

Министерство образования и науки РФ
Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Ивановский государственный политехнический университет»

На правах рукописи

Шестеркин Максим Евгеньевич

МАССООБМЕННЫЕ ПРОЦЕССЫ ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ
ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ
С УЧЕТОМ ВЛИЯНИЯ СВОЙСТВ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА

Специальность 05.02.13 - «Машины, агрегаты и процессы (строительство)»

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:



Доктор технических наук, доцент
советник РААСН
Румянцева Варвара Евгеньевна

Научный консультант:



Кандидат химических наук,
профессор
Федосова Нина Львовна

Иваново 2015

ОГЛАВЛЕНИЕ

Введение	5
Глава 1. Развитие теории коррозии бетона. Меры предупреждения и устранения коррозионной деструкции	14
1.1. Классическое представление о процессах коррозии бетона	16
1.1.1. Коррозия первого вида.....	16
1.1.2. Коррозия второго вида.....	23
1.1.3. Коррозия третьего вида.....	25
1.2. Современное развитие теории коррозии бетона.....	27
1.3. Физико-химические аспекты коррозионной стойкости бетонов..	30
1.3.1. Микро- и макроструктура цементного камня	30
1.3.2. Структурообразование при твердении цементного камня...	32
1.3.3. Влияние вида цемента на стойкость к коррозионной деструкции	34
1.4. Краткий обзор методов антикоррозионной защиты	36
1.5. Равновесие в системе «жидкость - твердое».....	40
1.5.1. Закон Генри.....	41
1.5.2. Изотерма Ленгмюра.....	42
1.5.3. Теория Брунауэра – Эммета – Тейлора (БЭТ).....	44
1.6. Математические модели процессов жидкостной коррозии бетона.....	45
1.6.1. Эмпирические модели процессов коррозии бетона.....	48
1.6.2. Математические модели на основе феноменологических уравнений переноса.....	49
1.7. Постановка задач исследования.....	53
Глава 2. Материалы, приборы и методики экспериментальных исследований	56
2.1. Материалы, использованные в работе.....	56
2.1.1. Портландцемент.....	56

2.1.2. Вода.....	58
2.2. Краткое описание применяемых экспериментальных методик...	59
2.2.1. Количественный анализ по методу комплексонометрии.....	59
2.2.2. Электрометрический метод определения водородного показателя рН	62
2.2.3. Дифференциально-термический анализ.....	63
2.2.4. Метод инфракрасной Фурье-спектроскопии.....	65
2.2.5. Определение плотности, водопоглощения и пористости.....	67
2.2.6. Определение коррозионной стойкости цементных бетонов.....	69
2.3. Математический аппарат для теоретических исследований.....	72
2.3.1. Определение коэффициента массопроводности.....	72
2.3.1. Определение коэффициента массоотдачи.....	76
Глава 3. Разработка математической модели массопереноса в процессах коррозии бетона первого вида в замкнутой системе «резервуар-жидкость».....	78
3.1. Разработка физической модели, математическая формулировка задачи, краевых условий.....	81
3.2. Решение задачи массопереноса в системе «бетон-жидкость» в условиях ограниченного объема жидкости. Изображение по Лапласу.....	84
3.3. Примеры расчетов по разработанной математической модели.....	94
Глава 4. Экспериментальное изучение процесса жидкостной коррозии бетона первого вида.....	99
4.1. Результаты экспериментальных исследований.....	99
Глава 5. Определение коэффициентов массопереноса. Проверка адекватности математической модели.....	116
5.1. Определение коэффициентов массопереноса.....	116

5.2. Интерпретация результатов обследования резервуара воды для пожаротушения.....	121
Заключение.....	130
Список литературы	132
Приложения	170
Приложение 1. Список нормативной литературы.....	171
Приложение 2. Паспорт качества цемента марки ПЦ 400-ДО.....	173
Приложение 3. Паспорт качества цемента марки ПЦ 500-ДО.....	174
Приложение 4. Паспорт качества цемента марки ПЦ 550-ДО.....	175
Приложение 5. Диплом IV Ивановского инновационного салона.....	176
Приложение 6. Сертификат участника межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием «Молодые ученые развитию текстильно-промышленного кластера» («ПОИСК-2014»).....	177
Приложение 7. Грамота за активное участие в межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием «Молодые ученые развитию текстильно-промышленного кластера» («ПОИСК-2015»).....	178
Приложение 8. Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы.....	179
Приложение 9. Акт внедрения результатов научно-исследовательской работы.....	180
Приложение 10. Патент на изобретение РФ №2495962 от 20.10.2013.	181

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы. В наступившем XXI столетии среди строительных материалов, как и прежде, одно из основных мест будет занимать бетон. Создание высококачественного и долговечного бетона с высокими антикоррозионными свойствами является **актуальной** задачей строительного материаловедения.

Как известно, твердение бетона после затворения, характеризуется химическими реакциями гидратации алита и белита. В результате в твердеющем бетоне образуется «свободный гидроксид кальция» (по терминологии академика РААСН С.В. Федосова), содержание которого достигает 10-15 % и который может вымываться из конструкции под воздействием окружающей среды (дождевых вод, конденсатов, вод обратного водоснабжения и т.п.) [1].

Очень большая группа таких сооружений эксплуатируется в безнапорном режиме. Массоперенос вещества в бетоне в этом случае осуществляется капиллярными силами и диффузией, определяя временные интервалы и механизмы коррозионной деструкции материала [2-5].

С другой стороны различные виды цементов характеризуются различной стойкостью против действия тех или иных агрессивных факторов, поэтому выбор цементов для бетонов различного назначения производится с учетом не только их прочностных показателей, но и стойкости против действия тех агрессивных сред, в которых должны работать бетонные конструкции.

Таким образом, проблема коррозионной деструкции объектов строительного комплекса, от решения которой во многом зависит безопасность современных городов, несмотря на существующие научные и инженерные разработки, становится все злободневнее. Поэтому, комплексное исследование массообменных процессов при жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом влияния свойств портландцемента и

разработка математических моделей с целью прогнозирования долговечности и надежности строительных конструкций, являются **актуальными** с научной и практической точек зрения.

Степень разработанности темы. Представленная работа является логическим продолжением научного направления, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса при коррозии бетона и железобетона, развиваемого в ИВГПУ под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова. К настоящему времени в рамках данной научной школы разработан комплекс математических моделей процессов коррозии в разных средах, предложены пути борьбы с коррозионной деструкцией. Однако исследований процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов, с учетом свойств портландцемента не проводилось. Все отмеченное и определило цель настоящей работы, которая выполнялась в соответствии с научным направлением, развиваемым на кафедрах «Строительное материаловедение, специальные технологии и технологические комплексы» и «Химия, экология и микробиология» в рамках плана НИР и ОКР ИВГПУ и при поддержке гранта Минобрнауки РФ шифр 91-21-2, 4-109 в области архитектуры и строительных наук.

Цели и задачи: развитие теоретических представлений о процессах жидкостной коррозии I вида с учетом влияния свойств портландцемента; установление и обобщение закономерностей процессов массопереноса при коррозионной деструкции. Определение основных параметров (коэффициентов массопроводности, массоотдачи) для различных марок портландцемента, изучение кинетики и динамики исследуемых процессов. Моделирование диффузии «свободного гидроксида кальция» в замкнутой гетерогенной системе «твердое тело – жидкая нейтральная среда». Проверка адекватности полученной математической модели реальным физико-химическим процессам. Разработка рекомендаций по повышению

долговечности и надежности строительных конструкций для роста уровня безопасности жизнедеятельности.

Исходя из указанной цели, основными **задачами** диссертационной работы являются:

1. Изучение современного уровня развития науки в области коррозии бетона.

2. Разработка физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе цементного бетона с учетом воздействия жидкой нейтральной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «цементный бетон - жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса, с учетом влияния свойств портландцемента.

3. Разработка методики расчета, базирующейся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри.

4. Постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния коэффициентов внутреннего (массопроводности) и внешнего (массоотдачи) массопереноса для различных марок портландцемента на кинетику и динамику процесса.

5. Постановка и проведение натурного эксперимента для проверки адекватности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета.

6. Разработка практических рекомендаций для более рациональной эксплуатации бетонных конструкций.

Научная новизна:

- разработана физико-математическая модель процесса диффузии целевого компонента («свободного гидроксида кальция») в твердой фазе бетона с учетом влияния свойств портландцемента и воздействия жидкой

нейтральной среды, в замкнутой системе «резервуар-жидкость», на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной массопроводности;

- разработанная математическая модель процесса массопереноса «свободного гидроксида кальция» с неравномерными начальными условиями, позволяет учитывать нелинейность процессов и зависимость коэффициентов переноса от массосодержания;

- получены аналитические решения задачи массопереноса в процессах коррозии бетона I вида, учитывающая влияние свойств портландцемента, для системы «твердое тело – жидкая нейтральная среда», в условиях ограниченного объема жидкой фазы, что дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса;

- разработана методика расчета, базирующаяся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри.

- определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для портландцемента различных марок.

Теоретическая и практическая значимость работы. Разработанная на базе математической модели инженерная методика расчета позволяет рассчитывать динамику полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной конструкции, в зависимости от свойств портландцемента, а также кинетику массопереноса в твердой и жидкой фазах, что дает возможность в конечном итоге определить продолжительность процесса коррозии I вида, с учетом марки портландцемента.

Разработка методики расчета, базирующейся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри.

Определены временные зависимости потоков переносимого целевого компонента для различных марок портландцемента, которые позволяют прогнозировать продолжительность процесса коррозии бетона I вида. Экспериментальные данные представлены так же в виде зависимостей параметров процесса от содержания «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе, учитывая влияние свойств портландцемента.

Проведенные исследования показали адекватность разработанной математической модели реальному физическому процессу, и дали возможность определить время и условия достижения концентрации вещества в твердой фазе, соответствующей завершению начального периода процесса коррозии бетона I вида, когда концентрация гидроксида кальция достигает значений начала разложения высокоосновных составляющих бетона, с учетом свойств портландцемента.

Методология и методы диссертационного исследования. В работе обобщены, систематизированы и проанализированы имеющиеся в отечественной и зарубежной научно-технической литературе данные по теме исследования. На основании этого сформулирована проблема, предложены пути ее решения и проведена проверка достоверности полученных результатов. Для этого использованы методы теоретического и эмпирического уровня исследований.

Полученные научные положения и выводы, приведенные в работе, основаны на результатах длительного эксперимента, выполненного с применением комплекса взаимодополняющих, высокоинформативных методов исследований, таких как электро- и комплексометрия, дифференциально-термический анализ, метод инфракрасной Фурье-спектроскопии и их статистической обработки, подтверждены сходимостью результатов вычислительных и натуральных данных, а так же их корреляцией с известными закономерностями.

Положения, выносимые на защиту:

- математическая модель массопереноса в процессах коррозии бетона I вида на уровне феноменологических уравнений, для замкнутой системы «резервуар-жидкость», отличающаяся учетом свойств портландцемента;

- аналитические решения задачи коррозионного массопереноса для системы «бетон – жидкая нейтральная среда», учитывающие влияние свойств портландцемента;

- методика расчета, базирующаяся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри.

- результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов коррозионного массопереноса по механизму I вида с использованием метода «микропроцессов», позволяющего учитывать нелинейность процесса и зависимость коэффициентов массопереноса от марки портландцемента, что в конечном итоге дает возможность одновременного расчета кинетики и динамики процесса.

Степень достоверности полученных результатов. Исследования проведены с использованием современных физических, физико-химических и химических методов анализа и математической обработки данных. Достоверность и обоснованность полученных результатов обусловлены соответствием разработанной математической модели и полученных экспериментальных данных физико-химическим представлениям о реальной картине процесса массопереноса при коррозионной деструкции и результатам ранее проведенных исследований других авторов.

Апробация результатов. Основные положения диссертации опубликованы в журналах, рецензируемых ВАК Министерства образования и науки РФ: «Строительство и реконструкция» №5 (37) 2011; Вестник гражданских инженеров №2 (31) 2012; «Строительные материалы» №3 2012; «Строительство и реконструкция» №1 (45) 2013; «Строительные материалы» №3 2015. Доложены на XXV студенческой

научно-технической конференции ИГАСУ, г. Иваново, 2009; на XVI, XVII, XVIII, XIX, XX, XXI Международных научно-технических конференциях «Информационная среда вуза» г. Иваново, 2009-2014; на XIII Международной научно-практической конференции «Современные технологии в машиностроении» г. Пенза, 2009; на 63 региональной научно-технической конференции студентов, аспирантов и магистрантов вузов с международным участием, г. Ярославль, 2010; на II, III, IV межвузовских научно-практических семинарах «Актуальные вопросы общей и специальной химии», г. Иваново, 2010, 2011, 2012; на научно-технической конференции к 100-летию со дня рождения профессора А.Ф. Полака «Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона», г. Уфа, 2012; на Международной научно-практической конференции «Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов», г. Йошкар-Ола, 2013; на заседании Круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий». Иваново, 2013; на межвузовских научно-технических конференциях с международным участием «Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера» (ПОИСК-2014, ПОИСК-2015) Иваново, 2014, 2015; на Международной научно-технической конференции «Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК (ПРЭТ-2014)», Иваново: ИГХТУ, 2014; на XVIII Международном научно - практическом форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы». SMARTEX – 2015, Иваново: ИВГПУ, 2015.

Внедрение результатов исследований. При проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, а также технических устройств и материалов, были использованы

практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математической модели коррозионного массопереноса, протекающего по механизму I вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции, учитывая свойства портландцемента; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем в зависимости от массосодержания. Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий технической экспертизы производственных объектов происходило на ОАО Череповецкий «Аммофос» и ООО «Балаковские минеральные удобрения», что позволило повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (акты о внедрении результатов научно-исследовательской работы: ООО «НИУИФ-Инжиниринг» от 12.09.2012, г. Москва; ООО «Балаковские минеральные удобрения» от 19.11.2012, Саратовская обл., г. Балаково). Экономический эффект достигается за счет экономии средств на ремонтные работы и составляет 18,7% от стоимости сметных работ.

Личный вклад автора. Автором, совместно с научным руководителем и консультантом, поставлены цели и задачи, выбраны объекты и методы исследований, разработана программа теоретических и экспериментальных изысканий; лично осуществлено решение краевой задачи; выполнены, обработаны и проанализированы основные результаты, практическая реализация которых так же проводилась при непосредственном участии автора. В совместных работах, выполненных в соавторстве с академиком РААСН, доктором технических наук, профессором С.В. Федосовым, доктором технических наук, доцентом В.Е. Румянцевой, кандидатом химических наук, профессором Н.Л. Федосовой,

кандидатами технических наук В.А. Хруновым, Н.С. Касьяненко, аспирантами Ю.В. Манохиной, И.В. Красильниковым и В.С. Коноваловой автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и их обсуждении.

Публикации. По материалам выполненных исследований опубликовано 26 работ, в том числе в изданиях, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ, опубликовано 5 работ; получен патент на изобретение РФ №2495962 от 20.10.2013.

ГЛАВА 1. РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ БЕТОНА. МЕРЫ ПРЕДУПРЕЖДЕНИЯ И УСТРАНЕНИЯ КОРРОЗИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Под коррозией бетона понимают необратимое ухудшение его свойств и характеристик в результате физического, химического, физико-химического или биологического воздействий коррозионной среды или внутренних процессов в бетоне [6].

Первоначально с появлением бетона было распространено представление о нем как о вечном материале, не требующем специальных мер защиты от воздействия окружающей среды [7]. Первые, научно-обоснованные данные о долговечности бетона в условиях воздействия агрессивных сред были получены в середине XIX века, когда впервые наблюдались разрушения конструкций под действием морской воды [325]. Этот временной интервал можно считать началом создания теории коррозии бетона, развитие которой не прекращается по настоящее время.

В России изучение коррозионных процессов было инициировано в начале XX века А.Р. Шуляченко, В.И. Чарномским, Н.Н. Ляминым, Н.А. Белелюбским [8-11].

Развитие трудов русских ученых получило в работах советских исследователей А.А. Байкова [14-16], П.П. Будникова [17], Ю.М. Бута [18,19], В.А. Кинда [20,21], В.Н. Юнга [22], Б.Г. Скрамтаева [23,24], С.В. Шестоперова [4,25-27].

На основании результатов изучения коррозионных процессов и характера разрушения эксплуатируемых конструкций в 30-е годы XX века В.А. Кинд выделил следующие основные виды коррозии [21]:

- коррозию выщелачивания, происходящую вследствие растворения гидроксида кальция, содержащегося в цементном камне и выносимого из него;

- общекислотную коррозию – в результате действия кислот при значении показателя $pH < 7$;
- углекислотную, вызываемой на бетон действием агрессивной углекислоты;
- сульфатную, которая подразделена на три вида: сульфоалюминатную, вызываемую действием анионов SO_4^{2-} при концентрации их менее 1000 мг/л ; сульфоалюминатногипсовую, происходящую при концентрации анионов SO_4^{2-} более 1000 мг/л ; гипсовую – под действием воды с большим содержанием Na_2SO_4 или K_2SO_4 ;
- магниальную коррозию, разделяемую на собственно магниальную, которая вызывается действием катионов Mg^{2+} при отсутствии в воде анионов SO_4^{2-} и магниальногипсовую или сульфатномагниальную, происходящей при совместном действии на бетон ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} .

Из большого числа разнообразных процессов коррозии профессор В.М. Москвин выделил три основных вида и описал их в монографии «Коррозия бетона», изданной в 1952 [28], которая на сегодняшний момент дает основополагающий, классический взгляд на проблему коррозии бетона в целом. Автором было показано, что коррозия бетона может рассматриваться как комплекс сложных гетерогенных физико-химических процессов.

В 1950 – 1960-х в СССР под руководством В. М. Москвина сложилась научная школа специалистов в области коррозии и защиты бетона и железобетона [29-34]. В эти и последующие годы работами О.П. Мчедлова-Петросяна, Ю.М. Баженова, Н.А. Мощанского, В.И. Бабушкина, Ф.М. Иванова, С.Н. Алексеева, А.Ф. Полака, Б.В. Гусева, А.В. Волженского, В.Б. Ратинова, Г.С. Рояка, В.Ф. Степановой, Н.К. Розенталя, П.Г. Комохова, А.Е. Шейкина, А.В. Ферронской, С.В. Федосова и других ученых [35-38,31,39,40,7,32,33,41-61,1,2,62-71] созданы общие

теоретические представления о механизме коррозионных процессов в бетоне. За рубежом значительные работы по оценке коррозионной стойкости бетона выполнены Американским институтом бетона (США), Лабораторией мостов и дорог (Франция), Немецким комитетом по железобетону (Германии) и др. Широкую известность получили исследования проведенные: Дж. Бенстедом (J. Bensted), Х. Тейлором (H. Taylor), Й. Штарком (J. Stark), Р. Оберхольстером (R. Oberholster), Дж. Ван-Аардом (J. Van Aardt) и Х. Ючикавой (H. Uchikawa) и другими зарубежными учеными [326,327,72-76,328-334].

Представление о решающей роли массопереноса агрессивных веществ в коррозионных процессах развивали В.М. Москвин, Н.А. Мощанский, Ф.М. Иванов, А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, С.В. Федосов и другие ученые [28,29,31,32,41,43,49,1,62-66,77,78].

За почти столетний период экспериментальных исследований коррозии бетона накоплен большой фактический материал, что создало предпосылки для разработки физико-химических и математических моделей коррозионных процессов, а на их основе инженерных методик расчета и рекомендаций по повышению долговечности и надежности строительных конструкций [2,44,45,62-66,79-107].

1.1. КЛАССИЧЕСКОЕ ПРЕДСТАВЛЕНИЕ О ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ БЕТОНА

1.1.1. КОРРОЗИЯ ПЕРВОГО ВИДА

Коррозия первого (I) вида (выщелачивания) – это коррозия бетона в результате растворения и вымывания (выщелачивания) из него растворимых составных частей [6]. В результате происходит увеличение проницаемости бетона и снижение его прочности.

Установлено, что наиболее растворимым компонентом цементного камня на основе портландцемента является гидроксид кальция. В этом случае коррозионный процесс определяется обычно как процесс «выщелачивания» извести [28].

Наличие солей в растворе оказывает значительное влияние на растворимость гидроксида кальция. Присутствие одноименных катионов - Ca^{2+} , OH снижает растворимость, а присутствие других ионов, как, например, анионы SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , K^+ повышает растворимость гидроксида кальция [43,48,108-112].

Процесс «выщелачивания» делят на два периода. Первый, когда при наличии условий для постепенного «выщелачивания» гидроксида кальция из цементного камня в раствор переходит свободный $Ca(OH)_2$. Второй – когда удаляется значительная его часть и начинается гидролиз высокоосновных соединений кальция с выделением гидроксида кальция [113-115].

При соприкосновении с водой минералов, составляющих цементный камень, в ней постепенно устанавливаются равновесные концентрации гидроксида кальция, характерные для наиболее растворимых соединений. Цементный камень не является однородным телом ни по структуре, ни по своим свойствам, к которым принадлежит и способность растворяться. В нем наряду с продуктами гидратации присутствуют и негидратированные зерна клинкера. Эта сложная система находится в состоянии неустойчивого равновесия, и в ней происходят непрерывные изменения [116].

Многочисленные исследования В.А. Кинда, В.Н. Юнга, В.М. Москвина [20-22,28,29,41] показывают, что минералы цементного камня могут длительно существовать в водной среде, только в тех случаях, когда концентрация гидроксида кальция в жидкой фазе становится ниже определенной равновесной концентрации для данного минерала. При

снижении концентрации гидроксида кальция ниже равновесной минералы распадаются, выделяя в раствор добавочное количество гидроксида кальция; количество которого тем больше, чем выше основность минерала.

Вначале гидролизу и разрушению подвергаются высокоосновные соединения, получаемые на основе трехкальциевого и двухкальциевого силикатов, а затем и низкоосновные составляющие.

Более устойчив к распаду однокальциевый гидросиликат, однако он вполне устойчив только в растворах $Ca(OH)_2$ при концентрации не ниже $0,05 \text{ г CaO}$ в 1 л ($pH=11$). Дальнейшее снижение концентрации ведет к полному разложению ксонотлита на $Ca(OH)_2$ и $SiO_2 \cdot n H_2O$. Другие минералы устойчивы в водной среде при значительно более высокой концентрации гидроксида кальция. Так, для гиллебрандита эта величина равна $1,3 \text{ г/л}$, для трехкальциевого гидроалюмината - $1,1 \text{ г/л}$ (в расчете на CaO) [117].

Дальнейшее уменьшение концентрации гидроксида кальция менее $0,56 \text{ г/л}$ (в расчете на CaO) и завершение гидролиза указанных соединений вызывают разложение C_3AH_{12} и C_3AH_6 и переход их в C_2AH_8 , который, в свою очередь гидролизуется при концентрациях гидроксида кальция ниже $0,36 \text{ г/л}$ (в расчете на CaO) [118].

Устойчивое состояние гидроферритов возможно лишь в растворах гидроксида кальция определенной концентрации. Четырехкальциевый гидроферрит $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 4H_2O$ может существовать только при концентрации гидроксида кальция не менее $1,06 \text{ г/л}$ (в расчете на CaO). При концентрации гидроксида кальция не ниже $0,64 \text{ г/л}$ (в расчете на CaO) стабильную фазу могут представлять лишь менее основные гидроферриты с общей формулой $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$. При концентрации гидроксида кальция ниже $0,64 \text{ г/л}$ (в расчете на CaO) гидролиз идет до полного распада гидроферритов с выделением гидроксида железа [28].

По данным профессора В.М. Москвина удаление даже 15-30% CaO из цемента от его общего содержания сопровождается потерей прочности на 40-50%, а при потере 33 % CaO наступает полное разрушение изделия [29,129] (рис.1.1).

Коррозия I вида лимитируется скоростью переноса растворенных компонентов цементного камня. В зависимости от условий эксплуатации конструкции ведущими процессами переноса являются фильтрация, капиллярный перенос, диффузия, тепломассообмен [2,78, 120-127].

На практике наиболее распространены два случая взаимодействия конструкции со средой (рис. 1.2): 1) вода фильтруется через толщу конструкции; 2) вода обтекает поверхность конструкции [2,28,56,119,128].

В соответствии с первым случаем, проникающая и перемещающаяся вглубь бетона вода, на начальном участке растворяет компоненты цементного камня, главным образом гидроксид кальция и щелочи, далее насыщенный раствор перемещается в теле бетона без изменения концентрации. На выходе из бетона вода выносит растворенные на начальном участке вещества. Постоянная фильтрация воды и вынос гидроксида кальция постепенно увеличивает пористость бетона в зоне растворения, на входе воды в бетон [129,130].

По мнению многочисленных исследователей, в первую очередь растворяется гидроксид кальция, одновременно выносятся из бетона хорошо растворимые щелочи и сульфаты. С течением времени, при понижении концентрации гидроксида кальция до критического значения 1,1 г/л (в расчете на CaO) в жидкой фазе бетона начинается разложение высокоосновных соединений, приводящее к увеличению пористости и потере прочности бетона [28,119,131].

Схема коррозионных процессов представлена на рисунке 1.3 [28]. Кривые, изображенные на нижней части рисунка пунктирными линиями,

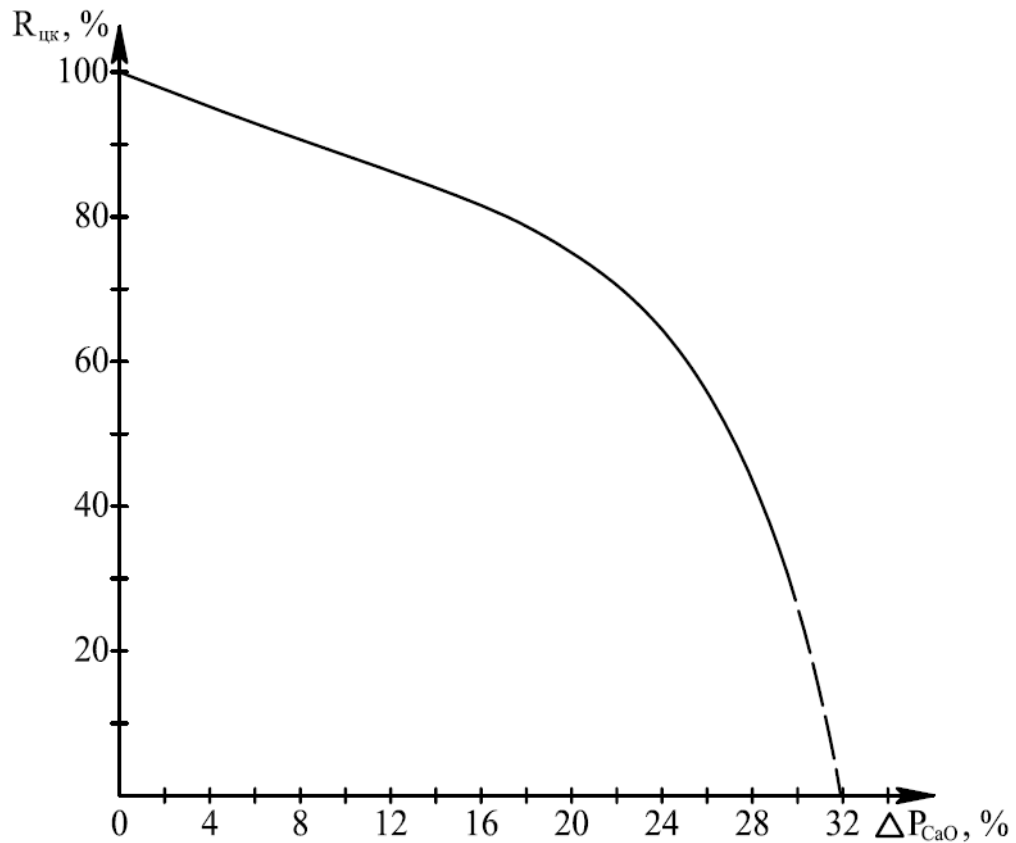


Рисунок 1.1. Снижение прочности цементного камня $R_{цк}$ при выщелачивании (ΔP_{CaO} – потеря CaO , %)

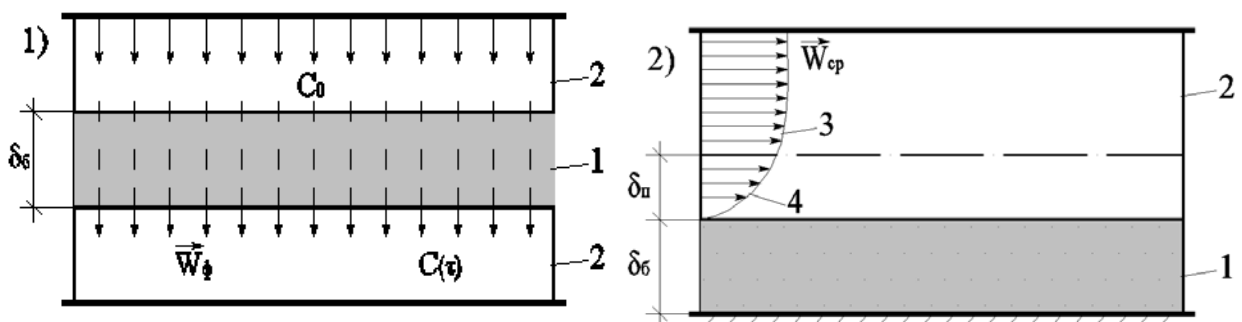


Рисунок 1.2. Схемы взаимодействия конструкций со средой: 1) фильтрация среды через конструкцию; 2) обтекание средой поверхности конструкции; 1-бетон; 2-среда; 3-ядро потока; 4-пограничный слой; $W_{ф}$ - скорость фильтрации среды через бетон; $W_{сп}$ - профиль скорости потока среды; $\delta_{п}$ - толщина пограничного слоя; $\delta_{б}$ - толщина слоя бетона; C_0 - концентрация CaO в потоке; $C(\tau)$ - концентрация CaO в фильтрате (потоке, прошедшем толщю бетона)

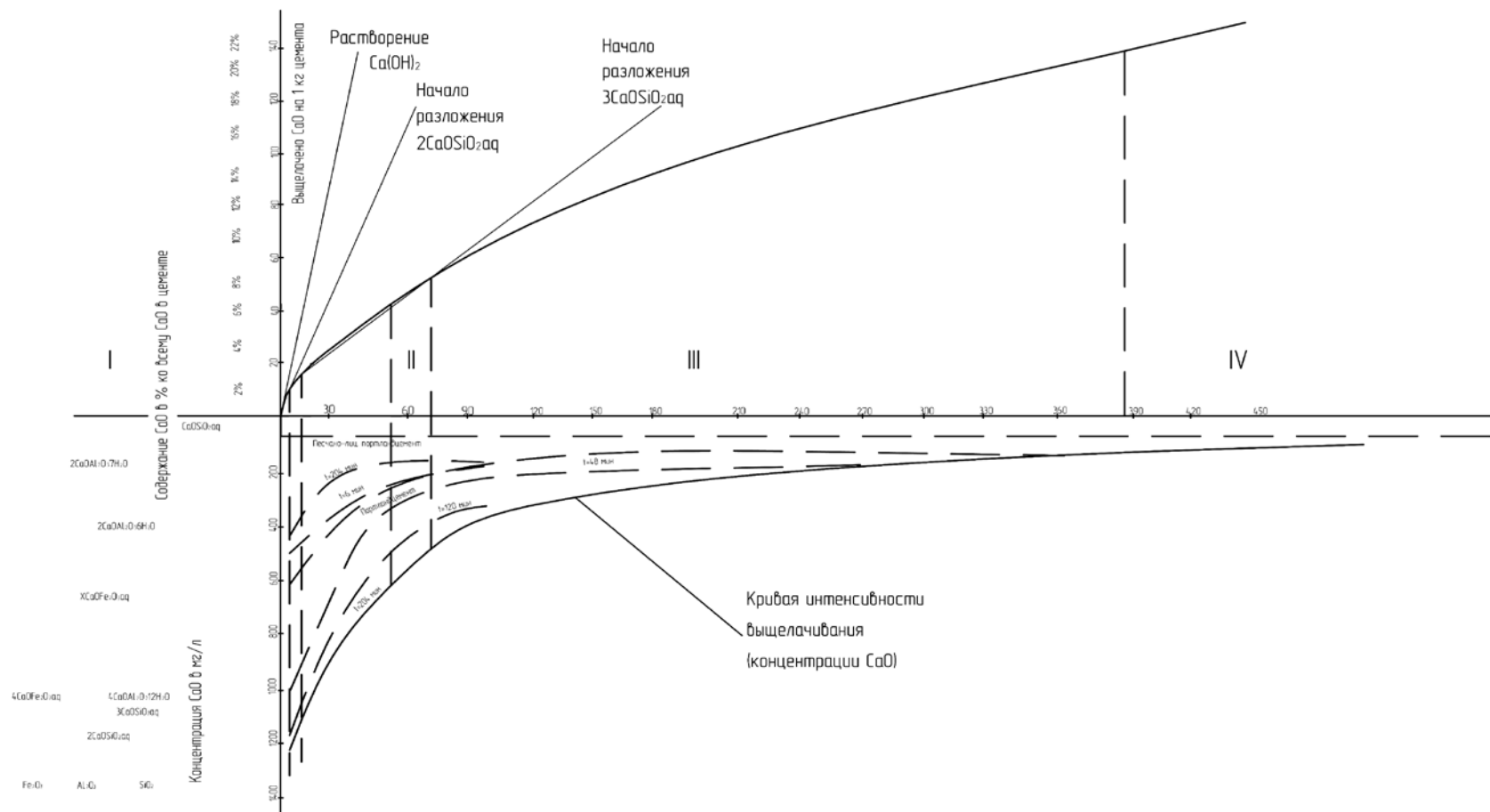


Рисунок 1.3. Схема развития процессов коррозии первого вида для случая фильтрации среды через конструкцию I – разложение $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$; $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$; $3CaO \cdot SiO_2 \cdot aq$ плюс гидролиз клинкера; II – начало разложения $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot aq$; $4CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 12H_2O$; $3CaO \cdot 2SiO_2 \cdot aq$ и других более основных соединений плюс гидролиз клинкера; III – разложение $3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 6H_2O$; $3CaO \cdot 2SiO_2$ и других более основных соединений плюс гидролиз клинкера; IV – разложение $2CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 7H_2O$, а так же оставшихся соединений $nCaO \cdot Fe_2O_3$ и других более основных соединений плюс гидролиз клинкера [28]

построены по экспериментальным данным. Самая нижняя кривая показывает изменение концентрации $Ca(OH)_2$ в фильтрате для портландцемента при очень малой скорости фильтрации. Средние кривые соответствуют изменению концентрации $Ca(OH)_2$ в фильтрате для портландцемента при большей скорости фильтрации. Верхняя кривая характеризует коррозию песчано-пуццоланового портландцемента при малой скорости фильтрации. В нижней части рисунка 1.3 приведены предельные концентрации, обеспечивающие существование различных гидросиликатов, ферритов и алюминатов. Концентрация $Ca(OH)_2$ в растворе поддерживается за счет разрушения гидратов и гидролиза зерен клинкера, обнажившихся вследствие разрушений гидратированной части. Кривые верхней части рис. 1.3 показывают зависимость между количеством профильтровавшейся воды (в л на 1 кг цемента) и между общим количеством растворенного и унесенного $Ca(OH)_2$.

Интенсивность проявления коррозии первого вида и связанную с ней долговечность бетона можно оценить путем определения скорости выщелачивания извести при допустимом коэффициенте фильтрации воды и прочности бетона, отвечающей несущей способности конструкции [132].

Но существующие методики расчета [128,133] не учитывают фактическую плотность кристаллогидратной структуры цементного камня, влияния вида цемента, содержания в нем дисперсных (пуцциоланизирующих) порошков, физико-механических свойств заполнителей и их содержания в бетоне.

В соответствии со вторым случаем (рис.1.2) имеет место подвод воды и обтекание поверхности бетона. В начале процесса растворяются и уносятся водой компоненты цементного камня с открытой поверхности, при этом на ней остаются малорастворимые и не обладающие вяжущими свойствами продукты: гидроксиды алюминия, железа, гель кремниевой кислоты [134].

Плотность цементного камня при этом непрерывно снижается, соответственно снижается и плотность бетона, повышается его проницаемость, что является причиной прогрессирующего развития процессов коррозии и как следствие снижения прочности материала. В итоге конструкция может полностью потерять свои эксплуатационные функции и потребовать замены [135-137].

Коррозионные процессы первого вида могут протекать с разной скоростью. Так в плотном массивном бетоне гидросооружений эти процессы идут медленно и могут сказаться не ранее, чем через несколько десятилетий. Однако в тонкостенных бетонных оболочках градирен вымывание гидроксида кальция и разложение составляющих цементного камня может происходить очень быстро. Разложение гидросиликатов кальция и отчасти гидроалюминатов кальция, содержащихся в цементном камне, ускоряется и тогда значительное количество $Ca(OH)_2$ выносится водой из бетона, который становится высокопористым, теряет прочность.

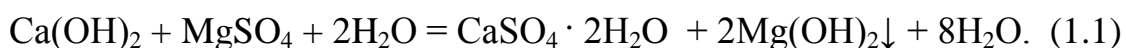
Коррозия первого вида широко распространена в гидротехнических и подземных сооружениях, конструкциях градирен и других бетонных элементах, подвергающихся непрерывному или попеременному воздействию пресных вод. Типичным примером конструкций, в которых на практике протекают коррозионные процессы по механизму I вида, могут являться обычные железобетонные сооружения, такие как резервуары для хранения жидкостей [2,3,94,97,107].

1.1.2. КОРРОЗИЯ ВТОРОГО ВИДА

Коррозия второго вида - это коррозия бетона, в результате которой в нем образуются продукты коррозии, не обладающие вяжущими свойствами [6]. Она включает процессы, при которых происходят химические взаимодействия – обменные реакции – между компонентами

цементного камня и агрессивной среды, образующиеся продукты реакции либо легко растворимы и выносятся из структуры в результате диффузии влаги, или отлагаются в виде аморфной массы [138].

Обменные реакции чаще всего протекают под действием сернокислых и хлористых солей, содержащихся в больших количествах в морской воде (до 15-18% от общего количества солей) [41,143-144]. Например, сернокислый магний взаимодействуют с гидроксидом кальция по схеме:

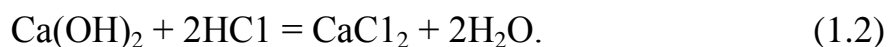


Образующийся трудно растворимый, аморфный продукт реакции – гидроксид магния, либо выпадает в осадок, тем самым, ингибируя процесс деструкции, либо «выщелачивается» из цементного камня. Экспериментальные данные показывают, что при концентрации солей до 5% стойкость портландцемента и пуцциланового портландцемента практически одинакова, при дальнейшем увеличении концентрации наиболее стойки бетоны на портландцементе [145-148].

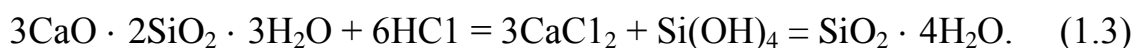
Грунтовые воды, особенно в районах промышленных предприятий, отличаются исключительным разнообразием по содержанию примесей, вредных для цементного камня. Так на территории химических заводов грунтовые воды загрязнены минеральными и органическими кислотами, под действием которых протекает, так называемая, общекислотная коррозия [40,149].

Установлено [150,151], что все виды портландцемента не являются стойкими к действию кислот. Отрицательное воздействие кислот начинает проявляться уже при $\text{pH} = 6$. В цементном камне в результате воздействия кислот происходят различные химические реакции. При этом образуются соли кальция, легко вымываемые водой [40,42].

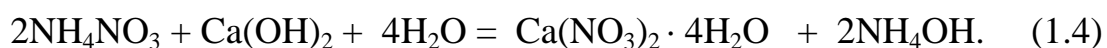
Например, при воздействии соляной кислоты образуется легкорастворимый продукт - хлористый кальций:



Кислоты воздействуют не только на гидроксид кальция, но и на минеральные компоненты портландцемента:



Коррозия по механизму второго вида возникает и под действием минеральных удобрений, особенно аммиачных (аммиачная селитра). Аммиачная селитра, состоящая в основном из NH_4NO_3 , действует на основной компонент цементного камня, разрушая его [74,152]:



К коррозии второго вида относится и щелочная коррозия [34,75,138]. Профессором В.М. Москвиным было установлено [34,41], что растворы щелочей низкой концентрации сами по себе не вызывают значительных разрушений бетона; лишь там, где в бетоне может происходить карбонизация щелочей при действии углекислого газа воздуха и накопление кристаллизующихся углекислых солей, возможно разрушение бетона. Щелочи также агрессивно действуют на алюминатную составляющую портландцемента, обуславливая образование растворимых алюминатов натрия и калия. Растворы щелочей по этой причине весьма агрессивны по отношению к бетону на глиноземистом цементе [34,151].

1.1.3. КОРРОЗИЯ ТРЕТЬЕГО ВИДА

Коррозия бетона, в результате которой в нем образуются и накапливаются малорастворимые соли, кристаллизующиеся с увеличением объема твердых фаз [6].

Кристаллизация солей и другие вторичные процессы, развивающиеся в бетоне, вызывают возникновение значительных усилий в стенках, ограничивающих рост кристаллических сростков, и, как следствие этих усилий, разрушение структурных элементов бетона [1,153].

Процессы коррозии бетона третьего вида подробно исследованы В.М. Москвиным, С.В. Шестоперовым, Ф.М. Ивановым, С.В. Федосовым [1,4, 26-30,32-34,154-162].

При коррозии третьего вида, так же как и при коррозии первого и второго видов скорость разрушения бетона определяется процессами массопереноса. При постоянных температурных условиях и полном погружении конструкции в жидкую агрессивную среду скорость коррозии будет определяться диффузией агрессивного компонента в бетон. Развитие этого процесса во времени будет зависеть от изменения в ходе коррозионного процесса структуры цементного камня, с одной стороны, а с другой - разуплотнения вследствие появления микро- и макротрещин [1,155].

Для III вида коррозии характерны следующие процессы [163]: проникание в бетон по механизму фильтрации, капиллярного всасывания или диффузии агрессивного раствора; химическое взаимодействие агрессивного вещества с компонентами цементного камня; кристаллизация новообразований; возникновение внутренних напряжений, растрескивание бетона и полная деструкция.

Наиболее распространенная разновидность коррозии третьего вида протекает под действием сульфатов (сульфатная коррозия) [1,153-167].

В реальной ситуации сульфатная коррозия встречается довольно часто. Ей подвержены морские сооружения типа волнорезов, причалов, стен, доков и многие другие объекты гидростроительства. Значительные проблемы технического характера связаны также с коррозионным

поражением бетона при отводе промышленных и бытовых сточных вод, содержащих SO_4^{2-} ; при эксплуатации очистных сооружений [1,41].

При рассмотрении различных механизмов коррозионного разрушения в гетерогенной системе «жидкость – бетон», следует помнить, что в чистом виде коррозия всех типов встречается редко: при действии агрессивной водной среды на бетон, в последнем, обычно происходят процессы разрушения, включающие элементы всех трех видов коррозии, но, не в равной степени. Коррозионное воздействие значительно усиливается при попеременном погружении конструкций в раствор соли и высушивании, а также при частичном погружении, т.к. к химическим процессам взаимодействия агрессивной среды и цементного камня в бетоне добавляются физические процессы кристаллизации продуктов коррозии или растворимых компонентов и усиливаются процессы массопереноса [155,163,168,169]. Усиливается возможность коррозионного воздействия также при изменении температуры в процессе эксплуатации сооружения. В особенности опасно совмещение процессов коррозии третьего вида и попеременного замораживания и оттаивания бетона [160,170,171].

1.2. СОВРЕМЕННОЕ РАЗВИТИЕ ТЕОРИИ КОРРОЗИИ БЕТОНА

Отрасль научного знания, посвященная коррозионной деструкции бетона и железобетона, не стоит на месте, а динамически развивается. Последователи научной школы профессора В.А. Москвина углубляют и расширяют теорию коррозии, применительно к строительным материалам.

В настоящее время экспериментально установлено [66,94,107], что при жидкостной коррозии бетона I и II видов, в качестве основополагающих факторов, особенно на начальном этапе, выступают процессы массопереноса.

Основным компонентом, отвечающим за процессы коррозии I и II вида, является гидроксид кальция [28,56]. Содержание его в свободном виде в бетоне до определенной концентрации обеспечивает сохранение требуемых свойств конструкции. И лишь достижение определенной «пороговой» концентрации Ca^{2+} в поровой жидкости бетона приводит к началу необратимого разложения высокоосновных соединений.

При погружении железобетонного изделия в жидкую агрессивную (неагрессивную) среду начинается процесс диффузии «свободного гидроксида кальция» из толщи конструкции в жидкую фазу. Полагается, что в начальный период времени происходит компенсация количества «свободного $Ca(OH)_2$ », уходящего в жидкую фазу за счет выделения его из твердой, при этом общая концентрация «целевого» компонента в толще бетона изменяется, а в поровом пространстве остается равной значению насыщения, которое составляет $1,29 \text{ кг/м}^3$. При снижении этой концентрации до значения $1,1 \text{ кг/м}^3$ начинается разложение высокоосновных соединений, приводящее к необратимым разрушениям защитного слоя бетона [28,58].

В работе [145], отмечается, что с физико-химической точки зрения коррозия первого вида включает в себя следующие процессы: физическое взаимодействие жидкой неагрессивной среды с растворенным в порах бетона «свободным гидроксидом кальция»; диффузию «свободного гидроксида кальция» через пористую структуру бетона к поверхности раздела фаз «жидкость-бетон» до момента достижения концентрации начала разложения высокоосновных соединений; массоперенос «свободного гидроксида кальция» в жидкую среду.

Однако существуют ситуации, когда в процессах коррозии первого вида концентрация переносимого компонента на поверхности изделия преобразуется в равновесную с его содержанием в жидкой среде, а в процессах коррозии второго вида вследствие химической реакции она

становится на поверхности равной нулю. В этих условиях процесс переходит во внутридиффузионную область [102].

Возможность протекания процессов по подобному механизму косвенно подтверждается и Н.К. Розенталем [56], который со ссылкой на работу [145] приводит сведения о динамике интенсивности плотности потока массы выносимого из образцов бетона «свободного гидроксида кальция» в дистиллированную воду (в пересчете на CaO): в начальный период времени (несколько часов, суток) – $(3,45 \div 5,75) \cdot 10^{-7} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$; через 150 суток – $1,16 \cdot 10^{-8} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$; через 1,5 года – $5,78 \cdot 10^{-9} \text{ кг/м}^2 \cdot \text{с}$.

В случаях с коррозией железобетона процессы деструкции усугубляются реакциями деградации арматуры [172].

В ИВГПУ, под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова проведены длительные эксперименты по исследованию коррозионных процессов в цементных бетонах и железобетонах. При сравнении результатов эксперимента по исследованию скорости кислотной коррозии арматурных сталей с данными, полученными при исследовании жидкостной коррозии бетонов был сделан вывод о том, что, несмотря на различие в природе материалов – бетона и арматурной стали; несмотря на различие в скоростях протекания коррозионной деструкции (скорости электрохимических процессов окисления арматурной стали значительно выше, скоростей коррозии в бетонах) рассчитанные экспериментально плотности диффузионных потоков массы вещества по характеру изменения идентичны как для металлов, так и для бетонов. Это касается неподвижного состояния жидкой среды [107,172-175].

Та же тенденция прослеживается и в случае напорного течения жидкости, описанного, в работах А.В. Ферронской [61,176].

Полученные результаты дают возможность применения общности методологического подхода к моделированию процессов массопереноса при коррозионной деструкции, протекающей как на границе раздела фаз:

«жидкая нейтральная (агрессивная) среда – бетон»; так и на границе раздела фаз: «жидкая агрессивная (нейтральная) среда - металл».

Анализ экспериментальных данных открывает перспективы развития теории пограничного слоя, применительно к коррозионным процессам, протекающим в строительных материалах.

1.3. ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ БЕТОНОВ

1.3.1. МИКРО- И МАКРОСТРУКТУРА ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Капиллярно-пористая структура цементного камня в бетоне - его высокоразвитая внутренняя поверхность, в значительной степени определяет интенсивность взаимодействия между внешней средой и бетоном [60].

Пористость – доля пор в общем объеме пористого тела [6] - характеристика первостепенной важности для коррозионной стойкости цементных материалов. Именно в поровом пространстве развиваются процессы коррозионной деструкции. Формы пор в структуре бетона многообразны, размеры их различаются в миллионы раз. Поведение жидкостей в таких порах неодинаково, что и следует учитывать при анализе коррозионных процессов [7].

Большое значение имеет взаимное расположение и абсолютные размеры открытых и закрытых капилляров и пор, однородность структуры материала. Крупные пустоты, сообщающиеся между собой и с поверхностью, служат путями для проникновения растворов внутрь тела бетона. Закрытые поры играют отрицательную роль, когда развивается осмотическое давление. Мелкие пустоты заполняются продуктами гидролиза и гидратации, в первую очередь гидроксидом кальция [131].

Различные по размерам поры по-разному участвуют в процессах массопереноса. Поры в новообразованиях и контракционные из-за малых размеров прочно удерживают воду. Вода в них не содержит растворенных веществ, а фильтрующиеся через такое капиллярно-пористое тело растворы, оставляют растворенные продукты в более крупных капиллярных порах [7].

А.В. Лыков на примере модельного тела установил, что капиллярное давление, возникающее при удалении жидкости из пор, может в *3 раза* превосходить давление, возникающее при насыщении. Капилляры, при определенных условиях, могут заполняться, вследствие конденсации жидкости из окружающего воздуха. При сквозном капилляре мениск образуется в результате срастания адсорбированных на стенках пленок. При этом, если радиус капилляра превышает *0,1 мкм*, то при конденсации в нем жидкости мениск не может образовываться, так как толщина самих пленок того же порядка. По этому признаку А.В. Лыков разделил капилляры на две группы – микрокапилляры радиусом менее *0,1 мкм* и макрокапилляры радиусом более *0,1 мкм* [177].

Т. Пауэрс [178] по характеру порового пространства подразделяет структуру цементного камня на три группы:

1. Структуры с преимущественным содержанием ультрапор (эффективный радиус пор < 5 нм). Этим порам соответствует надмолекулярный уровень дисперсности частиц твердой фазы в структуре цементного камня (*поры геля*);

2. Структуры с преимущественным содержанием пор радиусом *5-100 нм*. Им соответствует микроскопический уровень дисперсности частиц твердой фазы (*микропоры или микрокапилляры*);

3. Структуры с содержанием пор более крупных размеров > 100 нм (*макропоры или макрокапилляры*).

Одна из классификаций пор по размерам приведена в работе [335]. В ней авторы увязывают размеры пор с природой их образования.

Развитие и формирование капиллярно-пористой структуры цементного камня происходит при непосредственном участии процессов гидратобразования и фазовых превращений при взаимодействии вяжущего с водой.

1.3.2. СТРУКТУРООБРАЗОВАНИЕ ПРИ ТВЕРДЕНИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ

Формирование структуры цементного камня и ее взаимосвязь с процессами гидратации и фазообразования при взаимодействии цемента с водой изучалась многими исследователями [15,21-23,31,35,38,41,48,50,60,72,109,111,113,179-187].

Гидратация цемента - это химическое взаимодействие цемента с водой с образованием кристаллогидратов (цементного камня) [6].

Известно, что вода является инициатором начала химических реакций, в результате которых вяжущее (цемент) превращается в изделие (цементный бетон). Только после её добавления к сухим цементу и заполнителю, конгломерат получает структуру и свойства, присущие бетонной смеси [188]. Процессы структурообразования начинаются с момента контакта твердой и жидкой фаз. Цементные частицы в виде дробленых зерен окружает вода затворения, объём которой относительно велик (50—70 %). Этот объём заполняется новообразованиями, чтобы возникла прочная структура.

К настоящему времени сложились несколько взглядов на механизм гидратации цемента. Часть исследователей придерживаются так называемого растворного механизма – П.А. Ребиндер, В.Б. Ратинов, А.Ф. Полак

[189,210,183] – согласно которому, процессу гидратации предшествует растворение безводных соединений. По топохимическому механизму – И.П. Выродов, Д. Джеффри, Р. Кондо [190-192] – молекулы воды или ионы H^+ и OH^- присоединяются непосредственно к краям кристалла с образованием первичного гидратированного слоя определенной толщины с последующим переходом гидратированных ионов в раствор. По смешанному механизму – А.В. Волженский, О.П. Мчедлов-Петросян, М.М. Сычев, А.А. Пашенко [46-48,35,36,182,193-196] – гидратация происходит частично вследствие растворения, а частично – топохимически.

Второй и заключительный этап гидратации цемента - твердение. Процесс, когда цементное тесто теряет свою подвижность и постепенно переходит из тестообразного состояния в более твердое, с последующим образованием цементного камня называют процессом твердения цементов [197]. Процессы твердения портландцемента протекают сначала быстро, а потом замедляются. На *3-4 сутки* цемент имеет *30 – 50 %* марочной прочности; на *7-е сутки* – *60 – 70 %*, на *15-е* – *85 %* и на *28-е* – *100%*. В дальнейшем прочность продолжает нарастать и при благоприятных условиях за *2-3 года* достигает *200 – 300 %* марочной прочности. Тепловлажностная обработка (пропаривание) ускоряет процессы твердения портландцемента [198].

В процессе твердения цемента различают три этапа [48]: 1) растворение, когда растворимые продукты реакции переходят в раствор, обнажая следующие слои цементных зерен, в свою очередь реагирующие с водой. Так происходит до полного насыщения жидкой фазы продуктами реакции; 2) коллоидация, или схватывание, во время которого твердые продукты реакции не могут растворяться в насыщенной уже жидкой фазе и поэтому образуют коллоидную систему в форме геля или студня. При этом цементное тесто утрачивает свою подвижность и текучесть, т. е. схватывается; 3) кристаллизация, которая характеризуется тем, что образовавшиеся гели

преобразовываются в укрупненные, менее растворимые кристаллы, дающие так называемый кристаллический сросток. Тесным переплетением подобных кристаллов и объясняются высокие механические свойства затвердевшего цемента.

Исследования характера связей между новообразованиями на ранних стадиях процессов структурообразования позволили выделить три типа структур, образующихся в различных условиях твердения цементов: Этими структурами, согласно [199], являются коагуляционные (самые непрочные и пластичные), практически обратимые, с обязательными прослойками жидкой фазы (дисперсионной среды) между твердыми частицами; условно коагуляционные структуры механического зацепления с точечными атомными контактами; и наиболее прочные и хрупкие кристаллизационно-конденсационные структуры, образованные за счет фазовых контактов прямого срастания между гидратными новообразованиями (эти структуры необратимо разрушаются). На практике при твердении цементов реализуются все перечисленные виды структур. В целом же при твердении цемента процесс структурообразования продолжается в течение всего периода существования цементного камня и, опосредованно, через капиллярно-пористую структуру твердой фазы влияет на коррозионную стойкость бетонов.

1.3.3. ВЛИЯНИЕ ВИДА ЦЕМЕНТА НА СТОЙКОСТЬ БЕТОНА К КОРРОЗИОННОЙ ДЕСТРУКЦИИ

Для производства бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатирующихся в агрессивных средах необходимо применять следующие виды цементов [37]: портландцемент, портландцемент с

минеральными добавками, шлакопортландцемент; сульфатостойкие цементы; глиноземистые цементы; напрягающий цемент.

Глиноземистый (высокоалюминатный) цемент придает бетону специфические свойства, обуславливающие применение материала в конструкциях морских сооружений. Основным минерал цементного клинкера – однокальциевый алюминат, при гидратации образующий двухкальциевый гидроалюминат и гидрат глинозема. Цементный камень глиноземистого цемента плотен и отличается повышенной стойкостью в растворах различных солей (магнезиальных, сульфатных), кроме солей натрия и кальция. Процесс гидратации глиноземистого цемента отличен от процесса гидратации портландцемента. Он набирает прочность медленно, твердеет быстро, демонстрирует высокую стойкость к температурным перепадам, истиранию и коррозии [200-202]. Во избежание сульфатной коррозии используют сульфатостойкий цемент. Этот цемент отличается от портландцемента пониженным содержанием трехкальциевого алюмината (не более 5%). Коррозия III вида ограничивается наличием в этом специальном виде цемента большого количества ферритовой фазы по сравнению с алюминатной, и, может, является результатом взаимодействия между сульфатом кальция, гидратированным алюминатом кальция и моносульфатом в твердой структуре с образованием этtringита [1,202].

Если бетон будет эксплуатироваться в условиях коррозионного действия только мягкой воды, то выбирают пуццолановый портландцемент, в котором свободного гидроксида кальция в два раза меньше, чем в обычном портландцементе. Поэтому бетоны, изготовленные на пуццолановом портландцементе, более стойки в мягкой воде, чем бетоны на обычном портландцементе.

Самым распространенным вяжущим в практике современного строительства является портландцемент в связи с его экологической чистотой, низкой химической опасностью, пожаровзрывобезопасностью в сочетании с низкой стоимостью. Портландцементный клинкер примерно на 75% состоит из силикатов кальция и на 25% из минералов: трехкальциевого алюмината, четырехкальциевого алюмоферрита, алюмината и феррита кальция [48,203]. Кроме этого, в составе клинкера находятся незначительные количества оксида магния и соединений щелочных металлов. На различных по составу клинкерах могут быть получены одинаковые по прочностным характеристикам цементы, но в формировании коррозионной стойкости бетонов состав клинкеров имеет существенное значение (рис. 1.4) [204]. Основное влияние на свойства цементного камня, а значит и бетона с точки зрения коррозионной стойкости имеют содержание в клинкере трехкальциевого алюмината (C_3A), соотношение между C_3A и четырехкальциевым алюмоферритом (C_4AF), соотношение между алитом (C_3S) и белитом C_2S ; а также тонкость помола.

Портландцемент и различные его производные, а, следовательно, и бетоны на их основе характеризуются относительно высокой стойкостью против действия многих агрессивных факторов, наиболее часто встречающихся при эксплуатации зданий и сооружений. Тем не менее, при неблагоприятных условиях они могут быстро разрушаться, и необходимы мероприятия, защищающие бетонные и железобетонные конструкции от преждевременного износа.

1.4. КРАТКИЙ ОБЗОР МЕТОДОВ АНТИКОРРОЗИОННОЙ ЗАЩИТЫ

Защита от коррозии подразумевает под собой способы и средства, предотвращающие или уменьшающие коррозию бетонных или железобе-

тонных конструкций, арматуры и разделена на первичную и вторичную. Первичная защита от коррозии достигается по средствам выбора исходных компонентов, изменения состава или структуры строительного материала до изготовления или в процессе изготовления конструкции. Вторичная защита от коррозии достигается ограничением или исключением воздействия агрессивной среды путем окраски, пропитки, изоляции и другими мерами, после изготовления конструкции [6].

Правильный выбор средств и методов защиты применительно к тем или иным условиям позволяет продлить долговечность бетонных и железобетонных конструкций на десятки лет, а межремонтные сроки увеличивать в 2-3 раза [107].

На следующем этапе должны быть выбраны составные части бетона в соответствии с характеристикой внешней среды и маркой бетона. В первую очередь выбирается цемент, а затем остальные составные части [41]. Наиболее существенными мерами являются: ограничение содержания C_3S ; введение аморфных кремнеземистых добавок в цемент для химического связывания гидроксида кальция; повышение плотности с помощью поверхностно-активных добавок (ПАВ), естественной или искусственной карбонизации; использование, по возможности, жестких бетонных смесей и придание материалу оптимальной структуры; применение гидрофобизаторов; установка коррозионно-стойкой арматуры [29,41,49-51,55,168,169,204-229].

Исключительно большое влияние на стойкость и долговечность бетона оказывают его плотность и непроницаемость [230]. Высокая плотность и низкая пористость материала, в первую очередь, определяют развитие коррозии не только с поверхности, но и внутри материала [207,221]. Плотность бетона достигается зерновым подбором заполнителей, понижением водоцементного отношения и тщательной укладкой. Повышению плотности способствуют добавки трасса, шлаковой или каменной муки в

количестве до 20 – 30% от веса цемента [219,220,231]. Большое влияние на показатели долговечности оказывает заполнитель [59]. Считается целесообразным ограничивать размер зерен заполнителя 10 – 20 мм или применять мелкозернистые бетоны, так как крупный заполнитель уменьшает сопротивляемость бетона усталостному разрушению при воздействии различных факторов, вызывающих неоднородное поле внутренних напряжений, температурно-влажностные градиенты и др. [232].

К более сложным и дорогим средствам по защите поверхности бетона относятся высокотемпературные способы отделки железобетонных конструкций, которые стали интенсивно развиваться в последнее время. В настоящее время высокотемпературные способы отделки бетона и железобетона включают в себя плазменное оплавление поверхности, металлизацию бетонной поверхности с помощью плазмотронов, глазурирование поверхности бетона [233-236].

Научной школой под руководством академика РААСН С.В. Федосова разработан новый метод предотвращения коррозионной деструкции на стадии проектирования [237], касающийся строительства гидротехнических сооружений и заключающийся в закладке в стенку гидротехнического сооружения специальных капсул занимающих 0,1-10% от объема защитного слоя бетона, с растворяющимися оболочками, имеющими разную временную устойчивость к разложению и заполненными водными насыщенными растворами солей.

На рисунке 1.5 изображен фрагмент гидротехнического сооружения с капсулами в защитном слое стенки, контактирующей с водной средой.

Между «свободным гидроксидом кальция» и насыщенным раствором соли протекает реакция:



причем $PP_{Ca(OH)_2} = 5,5 \cdot 10^{-6} > PP_{CaCO_3} = 4,8 \cdot 10^{-9}$ [238].

Образующийся нерастворимый продукт реакции выпадает в осадок,

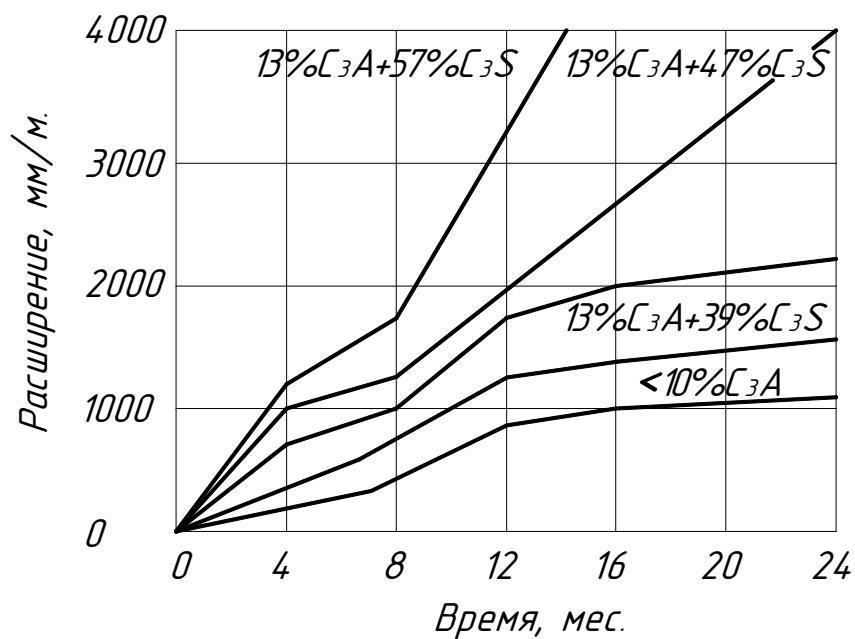


Рисунок 1.4. Кинетика развития линейных деформаций бетона в морской воде при разном содержании C_3A и C_3S в цементах

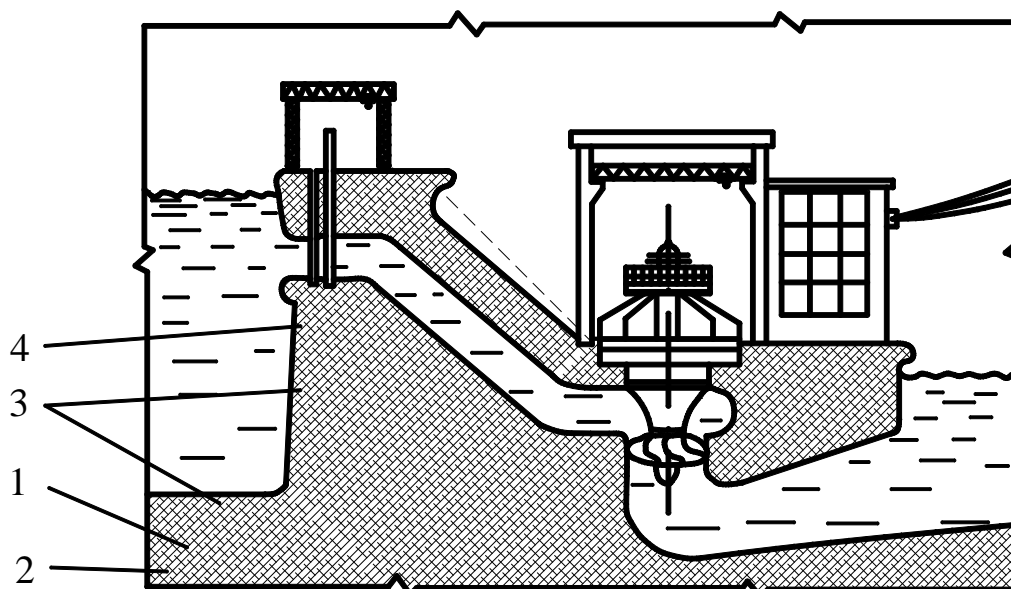


Рисунок 1.5. Стенка гидротехнического сооружения:
 1 — конструктивный слой бетона; 2 — арматура; 3 — защитный слой бетона; 4 — капсулы с насыщенными водными растворами солей

ингибируя процесс коррозии бетона. При этом повышается общая устойчивость гидротехнических сооружений к воздействию водных сред, увеличивается срок их службы. В основе изобретений, касающихся подготовки армирующего бетон волокнистого материала и крупного заполнителя (гравия, щебня), предназначенного для использования, при возведении гидротехнических сооружений так же лежит реакция (1.9) [239,240].

К вторичной защите от коррозии относят широко используемые на практике способы: применение антикоррозионных покрытий, нанесение пленочных и окрасочных составов, устройство специальных штукатурок, гидрофобизация, облицовка коррозионно-стойкими материалами, использование композитов повышенной трещиностойкости и т.д. [29,41,54,55,168,169,242-249].

Применение в совокупности рассмотренных выше технологических приемов, способов и методов защиты заметно повышает показатели бетона, его долговечность и коррозионную стойкость.

1.5. РАВНОВЕСИЕ В СИСТЕМЕ «ЖИДКОСТЬ – ТВЕРДОЕ»

Равновесие в системе «твердое - жидкость» характеризуется процессами адсорбции и десорбции. Адсорбция представляет собой процесс самопроизвольного перераспределения компонентов системы между поверхностным слоем и объемной фазой. Более плотную фазу, определяющую форму поверхности принято называть адсорбентом. Вещество, которое перераспределяется и поэтому находится в жидкой фазе, называют адсорбатом. Обратный процесс перехода вещества из поверхностного слоя в объемную фазу называют десорбцией [250]. Равновесие в системе «твердое - жидкость» изучается статикой процессов и описывается изотермами сорбции – десорбции [251].

С. Брунауэром [252] выделено пять основных типов изотерм сорбции-десорбции, которые представлены на рисунке 1.6. Тип 1 (кривая Ленгмюровского типа) характерен для микропористых адсорбентов, практически не содержащих мезопор.

Мезопоры, поры размером от 2 до 50 нм, по классификации IUPAC. Выделение этой области пор в отдельную группу основано на том, что именно в порах такого размера происходит и может быть измерена капиллярная конденсация (конденсация при парциальном давлении ниже давления насыщенного пара) [253].

Мезопоры могут содержать оксиды кремния, алюминия, алюмосиликаты и другие соединения, которые относят к высокоосновным составляющим цементных бетонов.

Начальные выпуклые участки изотермы типов 2 (S-образная кривая с линейным участком в области средних p , встречающаяся наиболее часто) и 4 (кривая типа 2, осложненная капиллярной конденсацией) так же связаны с микропорами, присутствующими в сорбентах преимущественно мезо- и микропористых. Начальные выгнутые участки изотерм типов 3 (кривая без перегибов с монотонным ростом) и 5 (кривая типа 3, осложненная капиллярной конденсацией), характерны для систем «сорбент - сорбат», когда взаимодействие молекул между фазами меньше межмолекулярного взаимодействия для молекул воды, например вызванного проявлением водородных связей [252].

1.5.1. ЗАКОН ГЕНРИ

Простейшей зависимостью, описывающей равновесие в системе «жидкость – твердое», которое наступает при равенстве скоростей в прямом (адсорбция) и обратном (десорбция) направлениях, является «закон Генри» [251]:

$$C_p = mC_{ж}, \quad (1.6)$$

где: C_p - равновесная концентрация в твердой фазе; $C_{жс}$ - равновесная концентрация в жидкой фазе; m - константа равновесия (Генри), не зависящая от концентрации, кг жидкости /кг бетона.

Уравнение (1.6) характеризует изотерму адсорбции (десорбции) вещества при низких концентрациях (рис. 1.7). В соответствии с этим закон Генри формулируется следующим образом [250]: величина адсорбции при малых концентрациях вещества в растворе прямо пропорциональна концентрации. При адсорбции (десорбции) на твердых адсорбентах область действия закона Генри мала из-за неоднородности поверхности. Профессор К.Н. Белоногов применил закон Генри и дал алгоритм решения задач, которым успешно пользовались ученые для моделирования процессов десорбции и экстрагирования.

На рисунке 1.7 кривая 1 показывает реальную кривую равновесия для системы «бетон - вода» (кривая десорбции), кривая 2 иллюстрирует закон Генри. Зона I – зона действия закона Генри (зона малых концентраций); зона II – зона, в которой закон Генри перестает действовать. Очевидно, что в замкнутой системе, чем дольше идет процесс, и жидкость все более насыщается переносимым компонентом, интенсивность массопереноса все более снижается, а расхождения между линиями все более вырастает. А, следовательно, будет увеличиваться и ошибка расчетов, основанных на законе Генри.

1.5.2. ИЗОТЕРМА ЛЕНГМЮРА

Отклонения от закона Генри не позволяют описать ход изотерм с увеличением концентрации адсорбата. Это возможно с помощью адсорбционной теории, разработанной И. Ленгмюром.

В основу ее положены следующие допущения: адсорбция локализована на отдельных адсорбционных центрах, каждый из которых взаимодействует с 1 молекулой адсорбата, образуя мономолекулярный

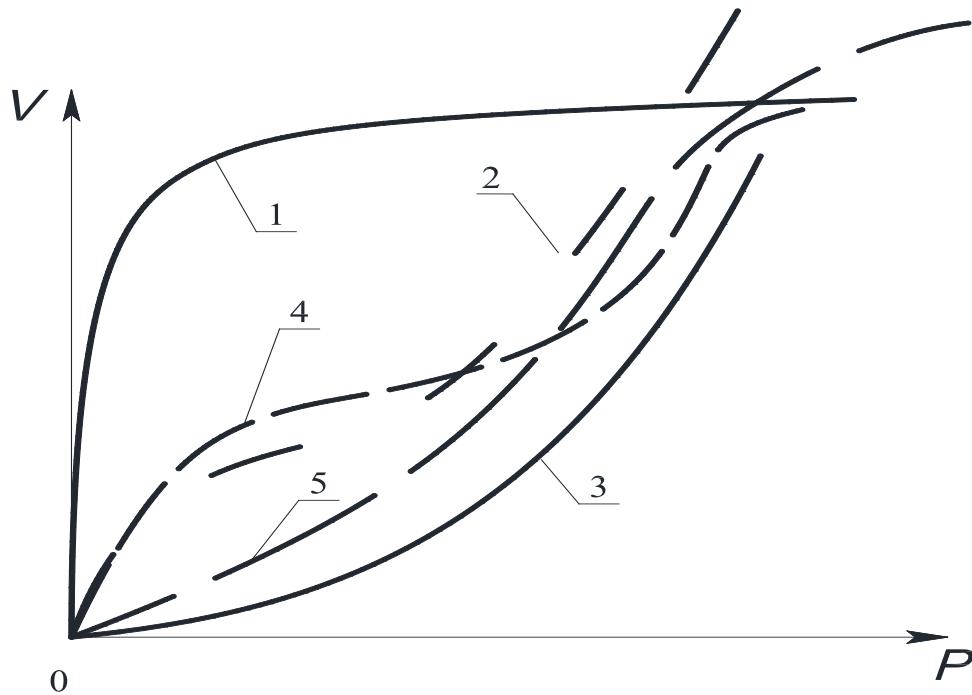


Рисунок 1.6. Основные типы изотерм сорбции-десорбции по С. Брунауэру: 1- кривая Ленгмюровского типа; 2 - S-образная кривая с линейным участком в области средних p ; 3 - кривая без перегибов с монотонным ростом; 4 - кривая типа 2, осложненная капиллярной конденсацией; 5 - кривая типа 3, осложненная капиллярной конденсацией [252]

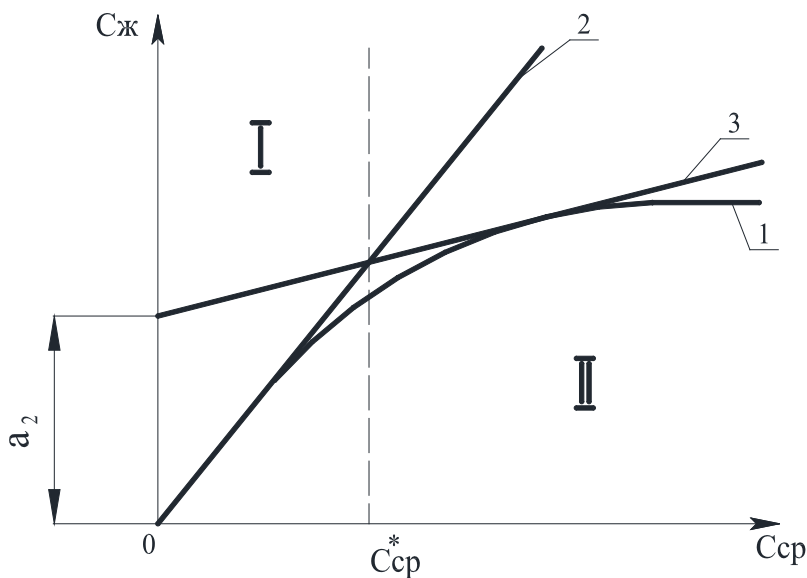


Рисунок 1.7. Равновесие в системе «бетон-вода»: 1- кривая десорбции, $a = 0$; 2 – кривая, иллюстрирующая закон Генри, $a_i = a_2$; 3 - аппроксимация линии равновесия в зоне II

слой; адсорбционные центры энергетически эквивалентны – поверхность адсорбента эквипотенциальна; адсорбированные молекулы не взаимодействуют друг с другом [250].

При адсорбции происходит квазихимическая реакция между адсорбционными центрами - $A_{ц}$ и распределяемым компонентом – В:



Константа адсорбционного равновесия равна:

$$K = \frac{C_{AB}}{(C_{A_{ц}} \cdot C_B)}, \quad (1.8)$$

где: C – концентрации продукта и реагентов реакции соответственно.

В этом соотношении:

$$C_{AB} = A, \quad C_{A_{ц}} = A_0 = A_{\infty} - A, \quad (1.9)$$

где: A – величина адсорбции; A_{∞} - емкость адсорбированного монослоя; A_0 – число свободных адсорбционных центров.

Подставив (1.9) в (1.8) окончательно имеем:

$$A = A_{\infty} \frac{KC}{1 + KC} \quad (1.10)$$

Выражение (1.10) – уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (рис. 1.6 – кривая 1). При малых концентрациях, когда $C \rightarrow 0$ выражение (1.10) примет вид:

$$A = A_{\infty} \cdot KC. \quad (1.11)$$

Выражение (1.11) соответствует закону Генри (1.6) – величина адсорбции растет линейно с увеличением концентрации. Таким образом, уравнение Ленгмюра является более общим, включающим и уравнение Генри.

1.5.3. ТЕОРИЯ БРУНАУЭРА-ЭММЕТА-ТЕЙЛОРА (БЭТ)

При физической адсорбции молекулы воды могут адсорбироваться, образуя несколько монослоев. Предполагая многослойную адсорбцию

Брунауэр, Эммет и Тейлор вывели уравнение изотермы адсорбции (БЭТ). В теории БЭТ дополнительным допущением к допущениям Ленгмюра является представление об образовании на поверхности адсорбента «последовательных комплексов» - адсорбционных центров с 1, 2, 3...n молекулами адсорбата [254].

Уравнение БЭТ имеет вид:

$$A = \frac{A_{\infty} C p / p_s}{(1 - p / p_s) [1 + (C - 1) p / p_s]}, \quad (1.12)$$

где: p – атмосферное давление; p_s – давление насыщенного пара.

Наиболее распространенный графический вид изотермы по теории БЭТ – рисунок 1.6, кривая 2.

С уменьшением давления (концентрации), при $p / p_s \ll 1$ уравнение БЭТ превращается в уравнение изотермы мономолекулярной адсорбции Ленгмюра (1.12); при дальнейшем уменьшении давления (концентрации) $p \rightarrow 0$ переходит в закон Генри (1.6); (1.11).

1.6. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА

Определение скорости коррозии бетона вызывает значительные трудности, в связи с тем, что на кинетику процесса воздействуют многочисленные факторы (свыше 10). При решении таких задач используют теорию математического моделирования, в результате чего получают безразмерные комплексы, выражающие химическую и физическую сущность явлений, позволяющие свести экспериментальные работы к изучению всего 2-3 комплексных факторов.

Существующие математические модели можно разделить на эмпирические и модели на основе феноменологических уравнений переноса. Преимуществом первой группы является учет наибольшего числа

факторов, влияющих на кинетику процессов коррозии. Преимуществом второй группы является относительно простое и быстрое вычисление необходимых параметров - подобранных коэффициентов пропорциональности [4,44,45,58,79-82,255-262]. Впервые обосновал возможность применения математического моделирования для описания закономерностей деструкции бетона профессор А.Ф. Полак [79,81,262-265] при этом процесс коррозии рассматривается как сложный, состоящий из совокупности элементарных, хорошо изученных процессов.

Из анализа предлагаемых им математических моделей процессов коррозии бетона глубину коррозионного поражения можно выразить обобщенной формулой [266]:

$$L = A + \sqrt{K \cdot \tau}, \quad (1.13)$$

где: A – параметр, характеризующий стойкость бетона в начальный период действия среды; K – константа скорости коррозионного процесса; τ – время воздействия агрессивной среды.

Согласно представлениям А.Ф. Полака, уравнение кинетики процесса коррозии бетона может быть представлено в дифференциальной форме:

$$(q_1)d \neq (m)d l, \quad (1.14)$$

где: q_1 – количество щелочи бетона, поступающей в зону реакции в единицу времени; m – реакционная емкость бетона.

При погружении бетона в жидкую среду из него выщелачиваются компоненты цементного камня. В растворенном виде они взаимодействуют с агрессивной средой. Скорость коррозии, в целом, определяется скоростью поступления к поверхности бетона агрессивной жидкости, т.е. внешней массопередачей [266]:

$$L = K_u \cdot \tau, \quad (1.15)$$

где: K_u – константа скорости коррозии во внешней диффузионной области;

$$K_u = \frac{\varepsilon \cdot v_2 \cdot C_{20}}{\mu \cdot m}, \quad (1.16)$$

где: ε – коэффициент, характеризующий полноту нейтрализации агрессивного вещества, $\varepsilon \leq 1$; v_2 – скорость поступления агрессивного вещества к поверхности бетона; C_{20} – концентрация агрессивного вещества; μ – стехиометрический коэффициент.

При дальнейшем развитии процессов коррозии на поверхности бетона образуется прокорродированный слой. По мере того, как процесс охватывает все более глубокие слои бетона, возрастает диффузионное сопротивление буферного слоя, а отток щелочи из бетона во внешнюю среду уменьшается:

$$L = \sqrt{K(\tau - 0,5\tau_k)}, \quad (1.17)$$

где: τ_k – время до наступления диффузионного ограничения; K – константа скорости коррозии во внутренней диффузионной области.

$$t_k = \frac{\mu \cdot m \cdot D_2^*}{C_2 \cdot (\varepsilon \cdot v_2)^2} \cdot \left(1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_2} \right)_c, \quad (1.18)$$

$$K = \frac{2 \cdot D_2^* \cdot C_2}{\mu \cdot m} \cdot \left(1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_2} \right)_0, \quad (1.19)$$

где: $C_{1\infty}$ – растворимость цементного камня в поровой жидкости; D_1^*, D_2^* – эффективные коэффициенты диффузии щелочи бетона и агрессивного вещества в прокорродированном слое.

Из приведенных уравнений следует, что для определения глубины разрушения бетона, по теории А.Ф. Полака необходимо установить только один параметр, характеризующий процесс коррозии бетона – константу скорости коррозии K . Константу скорости коррозии можно определить по экспериментальным данным и пользоваться ей для прогноза сроков службы конструкций в аналогичных условиях.

1.6.1. ЭМПИРИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ БЕТОНА

Эмпирическим называется метод описания процесса, в котором модель выводится в результате экспериментов и опытов, и используются только экспериментальные данные [77,78]. В основу построения таких моделей положены физико-химические и физико-механические процессы, происходящие при взаимодействии исходного материала с агрессивным веществом. То есть расчеты проводятся на основании функциональной зависимости глубины поражения от времени воздействия среды и комплекса параметров, учитывающих как свойства исходного материала, так и агрессивной среды.

По данным В.М. Москвина, скорость «выщелачивания» извести из бетона можно определить по следующей формуле [28].

$$v_{\kappa} = \frac{m \cdot d^2 \cdot P \cdot F \cdot c}{1 \cdot \mu \cdot \beta^2 \cdot l}, \quad (1.20)$$

где: m – пористость фильтрующего бетона; d – диаметр капилляра; P – падение давления в г/см² на пути длиной l ; F – поверхность, с которой идет диффузия, см²; c – концентрация СаО в фильтрате, г/см³; μ – вязкость жидкости в с/см²; β – коэффициент (равен 1,37).

Для процессов коррозии, находящихся в диффузионной области, справедливо уравнение, полученное Ф.М. Ивановым [200] на основе описания кинетики гетерогенной реакции:

$$\delta = A_{\delta} \sqrt{D^* \cdot C_0 \cdot \Theta \cdot \tau}, \quad (1.21)$$

где: δ – глубина коррозионного повреждения, см; A_{δ} – коэффициент, постоянный для данного состава бетона, м³/(кг^{1/2}); D^* – эффективный коэффициент диффузии агрессивного вещества через слой продуктов коррозии, см²/ч; C_0 – концентрация агрессивного вещества, кг/см³; Θ –

химический эквивалент представляющий собой соотношение масс оксида кальция и агрессивного вещества, вступающих во взаимодействие;

τ – время воздействия агрессивной среды на бетон, ч.

Приведенные формулы могут быть использованы для ориентировочных расчетов глубины повреждения бетона. Значения величин, входящих в формулы, известны для конкретных составов бетона и приведены в справочной литературе.

1.6.2. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ МОДЕЛИ НА ОСНОВЕ ФЕНОМЕНОЛОГИЧЕСКИХ УРАВНЕНИЙ ПЕРЕНОСА

Феноменологическим называется метод описания процесса, игнорирующий микроскопическую структуру вещества и рассматривающий его как сплошную среду. Феноменологические законы носят весьма общий характер, а роль среды учитывается коэффициентами, определяемыми из опыта [77,78].

Математическая модель, в общем случае, должна включать граничные условия, уравнения тепло- и массопереноса, диффузии, кинетики химических реакций и описываемых физических процессов, позволяющие в конечном итоге, рассчитывать изменяющиеся во времени поля концентраций и получать инженерные уравнения для расчетов потоков вещества.

Теория тепло- и массопереноса получила свое развитие благодаря работам А.В. Лыкова [177,267-270].

Явления переноса могут возникать только в неоднородных полях, в которых возникают потоки, характеризующиеся такой векторной величиной, как градиент – вектор. Возрастание концентрации в направлении нормали к изотермической поверхности характеризуется градиентом концентрации:

$$\text{grad}C = \nabla C = \frac{\partial C}{\partial x} \vec{i} + \frac{\partial C}{\partial y} \vec{j} + \frac{\partial C}{\partial z} \vec{k} \quad (1.22)$$

Для массообменных механизмов характерны два механизма переноса вещества из одной точки пространства в другую: молекулярная диффузия; конвекция (конвективный массоперенос). Плотность потока массы, передаваемой посредством молекулярной диффузии, пропорционально градиенту концентрации (первый закон Фика) [269]:

$$\vec{j}_{m.m.} = -D \text{grad}C, \quad (1.23)$$

где: $\vec{j}_{m.m.}$ – плотность потока массы, кг/(м²·с); D – коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; C – концентрация переносимого компонента, кг/м³.

С учетом вышеописанных свойств неоднородных полей концентраций автор [77,78] выводит уравнение нестационарной диффузии в частных производных, описывающее распространение вещества в некоторой среде с источниками или стоками вещества.

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = -\text{div} \vec{j}_{m.d.} + q_{v.m.}, \quad (1.24)$$

где: $q_{v.m.}$ – интенсивность источников или стоков вещества в неподвижной среде, кг/(м³·с).

Используя закон Фика (1.24), получено дифференциальное уравнение молекулярной диффузии [271]:

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = \text{div}(D \text{grad}C) + q_{v.m.} \quad (1.25)$$

Если допустить постоянство коэффициента диффузии и отсутствие источника массы, то получится классическая запись дифференциального уравнения молекулярной диффузии (второй закон Фика):

$$\frac{\partial C}{\partial \tau} = D \nabla^2 C \quad (1.26)$$

Дифференциальные уравнения массопереноса дополняются начальными и граничными условиями. Начальные условия характеризуют значения полей концентраций в момент времени, принимаемый за начало от-

счета. Для нестационарного поля концентраций начальные условия имеют вид:

$$C(x, y, z, \tau)|_{\tau=0} = C_0(x, y, z), \quad (1.27)$$

где: $C_0(x, y, z)$ – заданные функции координат.

Граничные условия характеризуют значения потенциалов переноса концентраций на границах рассматриваемой области в любой момент времени, а также отражают условия взаимодействия на границах рассматриваемой среды с другими средами.

Система дифференциальных уравнений переноса вместе с начальными и граничными условиями является математической моделью реального процесса. Решение этой системы позволяет получить полную картину распределения вещества в теле с течением времени и дать анализ кинетики и динамики процессов [77,78].

Первоначально для решения уравнений массопереноса использовались лишь классические методы: метод разделения переменных, метод источников, методы, основанные на применении функций Дирака [271].

Но классические методы не всегда эффективны для решения практических задач. Для решения линейных краевых задач массопереноса используют следующие известные методы: интегральных преобразований Лапласа и Фурье, метод разделения переменных (метод Фурье) [271,272].

Использование компьютерной техники часто позволяет свести нелинейную задачу к линейной. Если разделить весь процесс на n элементарных микропроцессов, в пределах каждого из которых все параметры могут считаться постоянными, то нелинейную задачу можно свести к совокупности n линейных задач. В этом случае может быть использован комбинированный подход, заключающийся в том, что в начале каждого микропроцесса получают аналитическое решение, а затем весь процесс поэтапно просчитывается на ЭВМ. Необходимо отметить, что

метод дает хорошие результаты в случае, если осуществляется в совокупности с методом интегрального преобразования Лапласа.

Под общим руководством академика РААСН С.В. Федосова специалистами его научной школы был разработан и апробирован ряд математических моделей жидкостной коррозии цементных бетонов. В работах [62-64,66,83-85,87,88,90-92,94,97,101,107], посвященных моделированию коррозионной деструкции, протекающей по механизму I вида в условиях ограниченного объема жидкой среды, показано, что математически эта задача может быть представлена уравнениями:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \cdot \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta. \quad (1.28)$$

$$\text{Начальные условия: } C(x, \tau)|_{\tau=0} = C(x, 0) = C_0. \quad (1.29)$$

$$\text{Граничные условия: } \frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0, k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)], \quad (1.30)$$

где: $C(x, \tau)$ – концентрация свободного СаО в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , кг СаО/кг бетона; C_0 – начальная концентрация свободного СаО, кг СаО/кг бетона; $C_p(\tau)$ – равновесная концентрация на поверхности твердого тела, кг СаО/кг бетона; β – коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с; k – коэффициент массопроводности, м²/с; δ – толщина стенки конструкции, м.

Окончательное решение краевой задачи (1.28) - (1.30), полученное методом интегрального преобразования Лапласа, имеет вид [63,94]:

$$\frac{Z(\bar{x}, Fo_m)}{Z_{ж}(0)} = - \frac{B_m}{\sqrt{B_m^2 - 4K_m}} \sum_{i=1}^2 (-1)^i e^{-[-a_i(1-x\bar{x}) + a_i^2 Fo_m]} \times e^{-\left(\frac{1-\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} - a_i \sqrt{Fo_m} \right)}, \quad (1.31)$$

здесь: $B_m = \beta \cdot \delta / k$ – массообменный критерий Био, K_m – коэффициент, учитывающий характеристики фаз, Fo_m – массообменный критерий Фурье.

Выражение для расчета кинетики изменения концентрации переносимого компонента в объеме жидкости, можно представить:

$$\frac{Z_{ж}(Fo_m)}{Z_{ж}(0)} = 1 - \frac{K_m B_m}{\sqrt{B_m^2 - 4K_m B_m}} \sum_{i=1}^2 (-1)^{i+1} \left\{ 2\sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} + a_i \int_0^{Fo_m} e^{-a_i^2 Fo_m} e^{-(-a_i \sqrt{Fo_m}) d o_m} \right\}. \quad (1.32)$$

Полученные выражения (1.31) - (1.32) позволяют определять значение концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине конструкции в любой момент времени и, кроме того, стали основой для расчета содержаний этого вещества в жидкой фазе и среднее по толщине и объему конструкции, т.е. расчета кинетики процесса по твердой и жидкой фазам.

На определенной стадии развития коррозии наступает момент, когда концентрация переносимого компонента на границе с агрессивной средой становится равной равновесному значению. При этом задача массопереноса из диффузионно-кинетической, контролируемой внешней, внутренней диффузиями и химической кинетикой, переходит в задачу массопереноса, контролируемого только внутренней диффузией.

Разработанные математические модели, с учетом полученных экспериментальных данных позволили определять продолжительность начального периода коррозии первого и второго видов по кинетике убывания «свободного гидроксида кальция».

1.7. ПОСТАНОВКА ЗАДАЧ ИССЛЕДОВАНИЯ

Таким образом, проведенный анализ литературных источников показал, что научной основой для оценки технического состояния объекта и прогнозирования его долговечности являются методы расчета конструкций с учетом массообменных и деградационных процессов. При этом основные параметры, используемые в расчетах прочности на заданный срок эксплуатации, определяются на основе математических моделей коррозионных процессов.

С учетом изложенного **основными задачами** диссертационной работы являются: разработка физико-математической модели процесса

диффузии целевого компонента «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе цементного бетона с учетом воздействия жидкой нейтральной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «цементный бетон - жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса, с учетом влияния свойств портландцемента; разработка методики расчета, базирующейся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри; постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния коэффициентов внутреннего (массопроводности) и внешнего (массоотдачи) массопереноса для различных марок портландцемента на кинетику и динамику процесса; постановка и проведение натурного эксперимента для проверки адекватности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета; разработка практических рекомендаций для более рациональной эксплуатации бетонных конструкций.

В соответствии с этим, во **второй главе** диссертации приведены характеристики используемых материалов, оборудования, содержатся сведения об используемых методах исследования коррозионных процессов и свойств цементных бетонов.

В **третьей главе** излагаются результаты разработки физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе цементного бетона с учетом воздействия жидкой нейтральной среды, которая позволяет получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «цементный бетон - жидкость» и дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса, с учетом влияния свойств портландцемента; разработана методика расчета, базирующаяся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри; приведены теоретические результаты расчетов по

разработанной математической модели процесса массопереноса «свободного гидроксида кальция».

В **четвертой главе** приведены результаты физико-химических исследований жидкой и твердой фаз, позволяющие судить об изменениях, происшедших в цементном камне, изготовленном с использованием разных марок портландцемента, вследствие воздействия нейтральной реакционной среды.

В **пятой главе** определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для портландцемента различных марок; определены временные зависимости потоков переносимого целевого компонента для различных марок портландцемента, которые позволяют прогнозировать продолжительность процесса коррозии бетона I вида; представлена интерпретация результатов проведения обследования резервуара воды для пожаротушения, с учетом марки портландцемента, применяемого для восстановительных работ.

В **заключении** изложены основные итоги выполненного исследования, рекомендации, перспективы дальнейшей разработки темы диссертационной работы.

ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ, ПРИБОРЫ И МЕТОДИКИ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.1. МАТЕРИАЛЫ, ИСПОЛЬЗОВАННЫЕ В РАБОТЕ

2.1.1. ПОРТЛАНДЦЕМЕНТ

При исследовании свойств материалов в качестве вяжущего использован портландцемент нормированного состава без минеральных добавок марок: ПЦ 400-Д-0 ОАО «Теплоозерский цементный завод» (Еврейская автономная область, Облученский район, п. Теплоозерск), ПЦ 500-Д-0, ПЦ 550-Д-0 ООО «Староцементный завод» (Свердловская обл., г. Сухой лог). Выбор данных марок портландцемента не случаен, так как, по мнению компетентных источников, они являются наиболее распространенными и востребованными на внутреннем рынке России [273,274]. Установленные паспортами качества (Приложения 2, 3, 4) химические составы портландцемента, выбранных марок, представлены в таблице 2.1.

Таблица 2.1

Химический состав портландцемента, %

SiO ₂	Al ₂ O ₃	Fe ₂ O ₃	CaO	MgO	SO ₃	СГ	CaO свободная
ПЦ 400-Д-0							
20,30-20,90	5,00-5,90	4,50-4,80	63,90-64,80	1,30-2,20	0,40-0,65	-	0,35-1,00
ПЦ 500-Д-0							
20,55-22,55	4,60-5,50	4,66-5,05	64,20-65,70	1,65-2,50	2,50-3,00	0,02	0,25-0,75
ПЦ 550-Д-0							
20,55-22,55	4,60-5,50	4,66-5,05	64,20-65,70	1,65-2,50	2,50-3,00	0,02	0,25-0,75

Минералогический состав портландцемента марок ПЦ 400-Д-0 ПЦ 500-Д-0, ПЦ 550-Д-0 приведен в таблице 2.2.

Строительно-технические свойства портландцементов определены методами, установленными ГОСТ 310.3-92 «Цементы. Методы

определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема» и ГОСТ 310.4-92 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии» и приведены в таблицах 2.3 и 2.4 (Приложение 1).

Таблица 2.2

Содержание основных минералов портландцемента, %

Марка портланд-цемента	C ₃ S	C ₂ S	C ₃ A	C ₄ AF
ПЦ 400-Д-0	59,0-63,0	10,0-14,0	5,0-7,0	13,0-14,0
ПЦ 500-Д-0	60,0-65,0	13,2-16,5	6,4-7,1	10,8-15,7
ПЦ 550-Д-0	62,0-66,0	13,2-16,5	6,4-7,1	10,8-15,7

Таблица 2.3

Физические свойства портландцемента

Марка портланд-цемента	Тонкость помола, %	Удельная поверхность, м ² /кг	Сроки схватывания, мин.		Нормальная густота, %
			начало	конец	
ПЦ 400-Д-0	85,0-90,0	380-400	120 - 170	210-300	24,5 – 30,5
ПЦ 500-Д-0	5,0-8,0	320-325	115 - 135	130 - 160	24,0 – 26,0
ПЦ 550-Д-0	4,0-5,0	370-390	105 - 120	120 - 170	26,0 – 27,0

Таблица 2.4

Пределы прочности, МПа

Марка портланд-цемента	При изгибе		При сжатии	
	в возрасте 28 суток	после пропаривания в возрасте 1 суток	в возрасте 28 суток	после пропаривания в возрасте 1 суток
ПЦ 400-Д-0	5,4 – 6,1	4,2 – 4,8	40,0 – 44,0	24,0 – 27,0
ПЦ 500-Д-0	8,1 – 8,4	5,0 – 5,8	51,0 – 54,5	33,5 – 37,5
ПЦ 550-Д-0	8,1 – 8,4	5,7 – 5,9	54,5 – 55,3	40,0 – 43,0

Применяемый портландцемент марок ПЦ 400-Д-0, ПЦ 500-Д-0, ПЦ 550-Д-0 соответствует требованиям ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия» (Приложение 1).

2.1.2. ВОДА

Использованная для приготовления бетона вода, соответствует требованиям ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия» (Приложение 1). Вода не содержит пленок нефтепродуктов, жиров, масел, водородный показатель воды - $\text{pH}=5,5$. Сведения о количестве примесей, содержащихся в воде для приготовления бетона, приведены в таблице 2.5.

Таблица 2.5

Содержание примесей в воде для приготовления бетона

Содержание примесей, мг/л, не более			
Растворимых солей	Анионов SO_4^{2-}	Анионов Cl^-	Взвешенных частиц
10000	2700	3500	300

Вода не содержит примесей в количествах, нарушающих сроки схватывания и твердения бетона, снижающих прочность и морозостойкость бетона.

В качестве агрессивной среды для лабораторных исследований коррозионной стойкости бетона используется дистиллированная вода, соответствующая требованиям ГОСТ 6709-72 «Вода дистиллированная. Технические условия» (Приложение 1). Сведения о количестве примесей, содержащихся в дистиллированной воде, приведены в таблице 2.6.

Водородный показатель дистиллированной воды - $\text{pH}=5,4-6,6$. Удельная электрическая проводимость при 20°C не более $5 \cdot 10^{-4}$ Ом·м.

Таблица 2.6

Содержание примесей в дистиллированной воде

Содержание примесей, мг/л, не более												
Сухой остаток после выпаривания	Сухой остаток после прокаливании	Аммиак и соли аммония	Нитраты	Хлориды	Сульфаты	Zn	Al	Fe	Ca	Cu	Pb	Вещества, окисляемые $KMnO_4$
5	1	0,02	0,20	0,02	0,50	0,20	0,05	0,05	0,80	0,02	0,05	0,08

2.2. КРАТКОЕ ОПИСАНИЕ ПРИМЕНЯЕМЫХ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ МЕТОДИК

Экспериментальные исследования проводились с целью изучения структуры и состава исследуемых материалов (твердой и жидкой фазы), до и после воздействия водной среды.

Для этой цели использовались методы химического и физико-химического анализа: количественный анализ по методу комплексонометрии; электрометрический метод для измерения водородного показателя pH; дифференциально-термический анализ; метод инфракрасной Фурье-спектрометрии; методика определения плотности, водопоглощения и пористости.

2.2.1. КОЛИЧЕСТВЕННЫЙ АНАЛИЗ ПО МЕТОДУ КОМПЛЕКСОНОМЕТРИИ

Для определения содержания катионов кальция в воде использован комплексометрический метод объемного анализа в соответствии с

требованиями ГОСТ 23268.5-78 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния» (Приложение 1). Метод основан на образовании устойчивых комплексных соединений при титровании растворов катионов металлов стандартными растворами комплексообразователей [275,276].

В качестве комплексообразователя применяется трилон Б - двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (ЭДТА). Трилон Б образует довольно прочные растворимые внутрикомплексные соли со многими металлами в соотношении 1:1.

В качестве индикатора применяются так называемые металлоиндикаторы. Это органические красители, образующие комплексные соединения с ионами металлов. В отличие от прочных, бесцветных комплексов металлов с трилоном Б эти комплексы окрашены и менее прочные. К таким индикаторам относится мурексид, дающий с ионами металлов растворимые комплексы сиренево-фиолетового цвета.

Ход определения: В две конические колбы для титрования отбираем по 100 мл анализируемого раствора, добавляем 5 мл буферного раствора (1 н раствор NaOH) и на кончике шпателя индикатора мурексида.

Окрасившийся в розовый цвет раствор титруем 0,1 н раствором трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски. Для лучшего улавливания конца титрования проводим сравнение окраски анализируемой пробы с эталонной (слегка перетитрованной) пробой.

Расчет содержания катионов кальция q_{Ca} (мг/л) проводим по формуле [275]:

$$q_{Ca} = \frac{CV_{mp} \mathcal{E}_{Ca} 1000}{V}, \quad (2.1)$$

где: C – концентрация раствора трилона Б, г-экв/л;

V_{mp} – объем 0,1 н раствора трилона Б, пошедший на титрование, см³;

V – объем пробы воды, взятый для титрования, см³;

E_{Ca} – эквивалентная масса кальция, г/г-экв;

1000 - коэффициент для перехода от граммов к миллиграммам.

Для определения содержания кальция в бетоне использован комплексометрический метод по ГОСТ 5382-91 «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа» (Приложение 1). Метод основан на реакции взаимодействия катионов кальция с трилоном Б с образованием малодиссоциированных соединений в присутствии металлоиндикаторов в щелочном растворе, образующих окрашенные комплексы.

Методика подготовки препаратов: образцы исследуемого бетона предварительно измельчаются до полного прохождения через сито с отверстиями 0,08 мм. Из этой фракции используется навеска массой 0,5 г. Навеска пробы тщательно перемешивается в платиновом тигле с двукратным количеством углекислого натрия, и предварительно до обработки соляной кислотой, спекается в муфельной печи при температуре 950-1000 °С в течение 1 ч. После охлаждения тигля плав растворяется 10-15 см³ соляной кислоты (1:3), которую приливают в тигель небольшими порциями. Раствор переносят в стакан вместимостью 50 см³.

Для отделения гидроксидов железа и алюминия используется водный раствор аммиака, который добавляется к анализируемому раствору до слабого запаха.

Полученный фильтрат используется для последующих определений массовой доли оксида кальция.

К фильтрату прибавляется две трети предполагаемого объема 0,05 М раствора трилона Б, 100 см³ раствора гидроксида калия, 0,04-0,05 г сухой смеси индикатора флуорексона. Раствором трилона Б фильтрат дотитровывается до перехода малиново-зеленой окраски в устойчивую малиновую.

Титр 0,05 М раствора трилона Б по оксиду кальция (T_{CaO}) в граммах на кубический сантиметр вычисляется по формуле:

$$T_{CaO} = \frac{2 \cdot 5 \cdot C_{CaO}}{V_{cp} \cdot 1000} \quad (2.2.)$$

- где: 20 – объем аликвотной части раствора стандартного образца, взятый для титрования, см³;
 5 – масса навески стандартного образца, г;
 C_{CaO} – массовая доля оксида кальция в стандартном образце, %;
 V_{cp} – среднее арифметическое значение объема 0,05 М раствора трилона Б, пошедшего на титрование, см³;
 1000 – объем раствора стандартного образца, см³.

Массовая доля оксида кальция (X_{CaO}) в процентах вычисляется по формуле:

$$X_{CaO} = \frac{T_{CaO} \cdot V \cdot 100}{m} \quad (2.3)$$

- где: V – объем 0,05 М раствора трилона Б, пошедший на титрование, см³;
 m – масса навески пробы, г.

2.2.2. ЭЛЕКТРОМЕТРИЧЕСКИЙ МЕТОД ИЗМЕРЕНИЯ ВОДОРОДНОГО ПОКАЗАТЕЛЯ pH

Водородным показателем pH называют величину, характеризующую концентрацию водородных ионов и численно равную отрицательному десятичному логарифму этой концентрации $pH = -\lg [H^+]$. Концентрацию ионов H^+ выражают в грамм-ионах на литр (г-ион/л). При 25 °С для нейтрального раствора $C_{H^+} = C_{OH^-} = 1,004 \cdot 10^{-7}$ г-ион/л; $pH = C_{H^+} = -\lg 1,004 \cdot 10^{-7} = 7$, для кислого – <7, для щелочного – >7.

Величина pH раствора оказывает существенное влияние на ход многих химических реакций. Она определяется константой диссоциации кислоты (соли) и концентрацией этих веществ в растворе [277].

Для измерения рН использован электрометрический метод с применением стеклянного электрода.

Ход определения: В две мерных колбы для титрования отбираем по *100 мл* анализируемого раствора. Собираем гальванический элемент, электроды подсоединяем к рН-метру (ЭВ-74) [278]. Его работа основана на компенсационном принципе. На электродах, погруженных в анализируемый раствор, в зависимости от концентрации ионов водорода возникает различная по величине электродвижущая сила, которая компенсируется противоположно направленной ЭДС и измеряется. Пределы измерения величины рН на приборе - от *0* до *14*. Включают в сеть переменного тока рН-метр и оставляют его на *5-10 мин* для стабилизации температурного режима, после чего измеряют рН каждого анализируемого раствора, пользуясь прилагаемой к прибору инструкции по эксплуатации.

2.2.3. ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНО-ТЕРМИЧЕСКИЙ АНАЛИЗ

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился по стандартной методике на дериватографе Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey». Дериватограф – это термоустановка, позволяющая одновременно определять температуру испытуемой пробы (температурную кривую Т), изменение массы (термогравиметрическую кривую ТГ), скорость изменения массы (дифференциальную кривую потери массы ДТГ) и изменение энтальпии (дифференциальную температурную кривую ДТА).

Методика подготовки препаратов [279,280]: затвердевший материал дробится до кусков размером *1-3 мм* в фарфоровой ступке. Навеска дробленого материала *1-2 г* переносится в бюкс, заливается *100 %* этиловым спиртом и оставляется на *10 ч*. Отделение спирта от материала производится путем фильтрации бумажным фильтром. Обезвоженный материал измельчается в ступке до порошка, проходящего через сито с

размером 4900 отв/см^2 . Затем от порошка отбирается навеска равная $0,5 \text{ г}$, которая помещается в тигль дериватографа. Фиксируются температурная кривая и кривая потери массы вещества.

Условия проведения анализа: скорость нагрева $5 \text{ }^\circ\text{C/мин}$, диапазон температур $20\text{-}1000 \text{ }^\circ\text{C}$, величина навесок $0,5\text{-}1,2 \text{ г}$.

Анализ полученных дериватограмм проводился с учетом данных [279]:

Гидроксид кальция ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) имеет один эндотермический эффект при $585 \text{ }^\circ\text{C}$.

Карбонат кальция (CaCO_3) характеризуется одним эндотермическим эффектом в интервале температур от 860 до $1010 \text{ }^\circ\text{C}$.

Гидроксид магния ($\text{Mg}(\text{OH})_2$). На кривой ДТА имеется один большой эндотермический эффект при $451 \text{ }^\circ\text{C}$. В некоторых случаях на кривой ДТА гидроксида магния имеются большие эндотермические эффекты при температурах $790 \text{ }^\circ\text{C}$ и $840 \text{ }^\circ\text{C}$, которые указывают на присутствие доломита.

Оксид кремния (SiO_2). В отдельном кристалле кварца модификационное превращение кварца имеет место при температуре около $573 \text{ }^\circ\text{C}$. По высоте эффекта с помощью ДТА можно определить количественное содержание кварца в смесях.

Гидроксид алюминия ($\text{Al}(\text{OH})_3$). Кривая ДТА имеет сильный эндотермический эффект ($320 - 330 \text{ }^\circ\text{C}$), соответствующий переходу в $x - \text{Al}_2\text{O}_3$. Почти всегда имеются так же небольшие эффекты при $250 - 300 \text{ }^\circ\text{C}$ и $520 \text{ }^\circ\text{C}$.

Двухкальциевый силикат $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$. Появление эндотермических пиков на кривой ДТА связано с переходом одной формы $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ в другую. Так, например, переход γ -формы в α' -форму сопровождается эндотермическим эффектом в интервале температур от 780 до $830 \text{ }^\circ\text{C}$, а эндотермический эффект на той же кривой при $1447 \text{ }^\circ\text{C}$ отвечает переходу α' -формы в α -форму.

Трехкальциевый силикат $3CaO \cdot SiO_2$. Первый эндотермический эффект на кривой нагревания отмечается при $620-640^\circ C$.

Однокальциевый алюминат ($CaO \cdot Al_2O_3$) на кривой ДТА имеет два эндотермических эффекта: $150-200^\circ C$ и $285-295^\circ C$. Оба эффекта характерны для гексагонального шестиводного гидроалюмината кальция.

Трехкальциевый алюминат ($3CaO \cdot Al_2O_3$) на кривой ДТА имеет три эндотермических эффекта с максимумами при 225 , 335 и $560^\circ C$. Первый эффект отвечает дегидратации гидроксида алюминия, второй и третий - ступенчатому процессу дегидратации гексагонального шестиводного гидроалюмината кальция.

Результаты расшифровки дериватограмм для подтверждения правильности проведенного анализа сопоставляют с данными, полученными с использованием других методов физико-химического анализа: ИК-спектральными исследованиями, комплексометрическим методом.

2.2.4. МЕТОД ИНФРАКРАСНОЙ ФУРЬЕ – СПЕКТРОСКОПИИ

Под спектральным анализом понимается физический метод анализа химического состава вещества, основанный на исследовании спектров испускания и поглощения атомов или молекул [279,281-283].

Спектральный анализ проводился по стандартной методике на ИК-Фурье спектрометре AVATAR 360 FT-IR E.S.P. Преимущества ИК – спектроскопии состоят в возможности непрерывного наблюдения за аморфными, плохо идентифицируемыми веществами. С помощью этого метода возможно одновременное определение несвязной воды, а также свободных и ассоциированных групп OH , что важно для веществ гидратационного твердения.

Метод Фурье – спектроскопии, в котором спектр получают в результате Фурье-преобразования так называемой интерферограммы исследуемого излучения. Интерферограмма зависит от оптической разности хода двух лучей и представляет собой Фурье-образ спектра, то есть функции распределения энергии излучения по частотам.

Основная часть прибора – интерферометр содержит два взаимно перпендикулярных зеркала – неподвижное и подвижное и полупрозрачную светоделительную пластину, расположенную в месте пересечения падающих пучков излучения и пучков, отраженных от обоих зеркал. Пучок излучения от источника, попадая на пластину, разделяется на два пучка. Один из них направляется на неподвижное зеркало, второй – на подвижное зеркало; затем оба пучка, отразившись от зеркал, выходят через светоделитель из интерферометра в одном и том же направлении. Далее излучение фокусируется на образце и поступает на детектор излучения. Два пучка отличаются друг от друга оптической разностью хода, величина которой меняется в зависимости от положения подвижного зеркала. В результате интерференции пучков интенсивность результирующего потока периодически меняется (модулируется). Частота модуляции зависит от частоты падающего излучения и смещения подвижного зеркала. В результирующей интерферограмме выделяется так называемая точка нулевой разности хода, или точка белого света. В этой точке для всех частот наблюдается максимум; от нее ведут отсчет смещения подвижного зеркала. При поглощении образцом излучения с какой-либо частотой наблюдается уменьшение интенсивности интерферограммы, соответствующей этой частоте. После проведения Фурье – преобразования в полученном спектре наблюдается полоса поглощения образца. Преобразование Фурье осуществляют на ЭВМ, так как требует большого объема вычислений.

Приготовление образцов твердых веществ заключается в совместном прессовании тонкого порошка пробы с безводным бромистым калием (*KBr*), в пропорции *1:100*.

Условия проведения анализа: *400-4000 см⁻¹*, спектральный диапазон, спектральное разрешение *4 см⁻¹*, время измерения *20 с*.

Математическая обработка спектров проводилась с использованием программ Omnic v.6.0a (производитель - Thermo Nicolet Corporation).

Программное обеспечение Omnic имеет широкие возможности при работе с базами данных ИК-спектров, включающих суммарно более 100 тысяч соединений. Сравнение ИК-спектра с полной базой данных занимает не более 1 минуты. Широкий выбор алгоритмов поиска позволяет добиваться максимально результативного сравнения ИК- спектра образца с базой данных.

2.2.5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ ПЛОТНОСТИ, ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ И ПОРИСТОСТИ

Методы определения плотности, водопоглощения и пористости соответствуют ГОСТ 12730.0-78* «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости» и европейским методам испытания бетона [284-286]. Плотность бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.1-78* «Бетоны. Методы определения плотности» (Приложение 1).

Плотность бетона ρ вычисляют с погрешностью до *1 кг/м³* по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V} 1000, \quad (2.4)$$

где: *m* - масса образца, г; *V* - объем образца, см³.

Объем образцов вычисляют по их геометрическим размерам. Размеры образцов определяют линейкой с погрешностью не более 1 мм. Массу образцов определяют взвешиванием с погрешностью до 1 г.

Истинную плотность бетона определяют путем измерения массы единицы объема измельченного высушенного образца.

Для определения истинной плотности бетона берут две навески по 10 г каждая, всыпают их в два чистых высушенных и предварительно взвешенных пикнометра, после чего каждый пикнометр с песком взвешивают. Затем оба пикнометра с навесками заливают на 2/3 их объема дистиллированной водой, перемешивают содержимое. После пикнометр освобождают от содержимого, промывают, наполняют до метки дистиллированной водой и снова взвешивают.

Истинную плотность бетона ρ_w вычисляют с погрешностью до 1 кг/м³ по формуле:

$$\rho_w = \frac{m\rho_e}{m + m_1 - m_2}, \quad (2.5)$$

где: m – масса навески, кг;

ρ_e – плотность воды, кг/м³;

m_1 – масса пикнометра с дистиллированной водой, кг;

m_2 – масса пикнометра с навеской и дистиллированной водой, кг.

Водопоглощение бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.3-78* «Бетоны. Методы определения водопоглощения» (Приложение 1). Водопоглощение определяют испытанием серии образцов с размерами 10x10x10 см.

Водопоглощение бетона отдельного образца W_m по массе в процентах с погрешностью до 0,1 % определяют по формуле:

$$W_m = \frac{m_c - m_e}{m_c} 100\%, \quad (2.6)$$

где: m_c – масса высушенного образца, г; m_e – масса водонасыщенного образца, г.

Пористость бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.4-78* «Бетоны. Методы определения показателей пористости» (Приложение 1).

Полный объем пор бетона P_n вычисляют в процентах определяют с погрешностью до 0,1 % по формуле:

$$P_n = \left(\frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) 100\%, \quad (2.7)$$

где: ρ_w - истинная плотность бетона, кг/м³;

ρ - плотность бетона, определенная по ГОСТ 12730.1-78*, кг/м³.

2.2.6. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

Метод испытаний на коррозионную стойкость бетона в агрессивных средах соответствует ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 1).

Сущность метода заключается в сравнении значений показателей, характеризующих коррозионную стойкость испытываемых образцов, помещенных в агрессивную среду, со значениями показателей контрольных образцов, не подвергавшихся действию агрессивной среды.

Для проведения испытаний разработан «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» [287].

Технический результат достигается тем, что в приборе для исследования процессов коррозии строительных материалов, содержащем сосуд для жидкости, элемент крепления исследуемого образца, запорное устройство, элемент крепления образца размещен в объеме сосуда и присоединен к его крышке (рис. 2.1).

Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов используют следующим образом.

Подготавливают сосуд 1, устанавливают в отверстия 5 запорные устройства 6 и 7 и термометр 8. Затем в сосуд заливают, используя мерную шкалу 9, жидкость, например, воду, в необходимом количестве. На сетчатую площадку *b* элемента крепления 3, присоединенную с помощью стержней *a* к крышке 2, укладывают образец строительного материала *A*, например, бетонный куб. После чего, крышку устанавливают (навинчивают) на сосуд, при этом по мерной шкале отмечают объем жидкости с учетом объема образца. Сосуд с образцом устанавливают на опорную поверхность подставки *B*. Крупная сетка опорной поверхности обеспечивает доступ воздуха к стенке сосуда 4 с примерно одинаковыми параметрами по температуре, влажности и подвижности. Температуру жидкости в сосуде контролируют термометром 8. После выдерживания образца в жидкости в течение времени, требуемого условиями эксперимента, жидкость из сосуда (в нужном количестве) сливают по шлангу *c* в емкость (не показана) для последующего титрования. Затем снимают крышку и извлекают образец.

С помощью прибора можно исследовать процессы коррозии разнообразных строительных материалов в том числе при различных параметрах окружающей среды, исключая минусовые температуры. Коррозионная стойкость исследовалась на образцах-кубах размером $3 \times 3 \times 3$ см (рис. 2.2). Исследуемая система составлялась из плотно подогнанных друг к другу пластин размером $1 \times 3 \times 3$ см. Боковые грани пластин, а также торцевая грань нижней пластины, покрывались слоем битумно-полимерной мастики холодного отверждения марки «Дорос-МБПХ».

Образцы изготавливались из растворов нормальной густоты. После 28-суточного предварительного твердения при нормальных условиях их погружают в агрессивный раствор. Размеры образцов и условия их твердения (температура 20 ± 2 °C и относительная влажность воздуха 50-

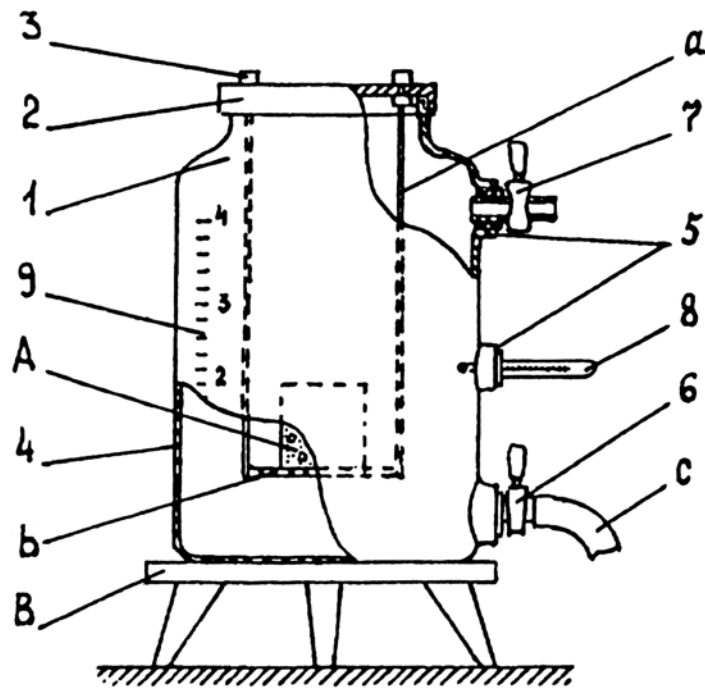


Рисунок 2.1. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов: 1 - сосуд; 2 - крышка; 3 - элемент крепления; 4 - стенка сосуда; 5 - отверстия; 6 и 7 – запорные устройства; 8 - термометр; 9 - мерная шкала; А - образец строительного материала; В - подставка; а - стержни; б - сетчатая площадка; с - сливной шланг

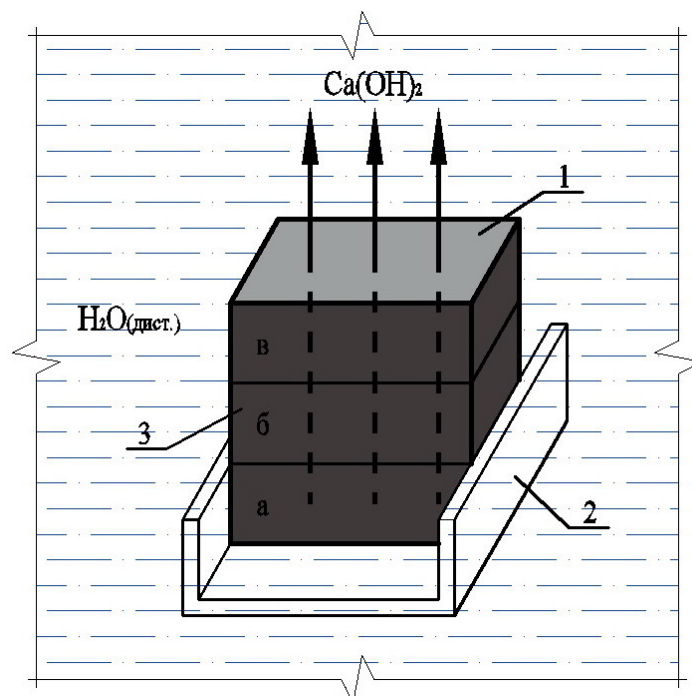


Рисунок 2.2. Схема образца для испытаний на коррозионную стойкость: 1 - образец-куб 3x3x3 см; 2 - подставка; 3 – гидроизоляция; 4- дистиллированная вода

70 %) соответствуют ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний» (Приложение 1). Образцы погружались в водную среду объемом 1000 см^3 с $\text{pH}=6,6$, откуда с периодичностью 14 суток отбирались пробы для титрования, объемом 100 см^3 .

Суждения о кинетике и степени развития процессов коррозии проводились на основании результатов химических анализов жидкой и твердой фаз, а также других исследований, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и жидкости в результате их взаимодействия. Относительная погрешность измерений составила от 3 до 5%.

2.3. МАТЕМАТИЧЕСКИЙ АППАРАТ ДЛЯ ТЕОРЕТИЧЕСКИХ ИССЛЕДОВАНИЙ

2.3.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПРОВОДНОСТИ

Коэффициент массопроводности k определяется с использованием следующих методов [288]:

МЕТОД ДВУХ ПОЛУБЕСКОНЕЧНЫХ ТЕЛ предложен А.В. Лыковым [177,267-270] и основан на решении задачи массопроводности для случая, когда в соприкосновение приведены два полубесконечных тела из одного и того же материала, имевших в начальный момент различные концентрации распределяемого вещества $C_1=\text{const}$ и $C_2=\text{const}$. Решение задачи для первого тела при условии, что концентрации в телах вдали от плоскости соприкосновения еще не начали изменяться, может быть представлено в виде:

$$C(x, \tau) = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{2} \left[1 - \text{erf} \left(\frac{x}{2\sqrt{k\tau}} \right) \right], \quad (2.8)$$

где: $C(x, \tau)$ – концентрация распределяемого вещества в плоскости, удаленной от плоскости контакта на расстояние x в момент

времени τ , кг/кг твердой фазы;

$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k\tau}}\right)$ – функция ошибок.

Зная C_1 и C_2 и определив из опыта C при некоторых x и τ вычисляем функцию ошибок:

$$\operatorname{erf}\left(\frac{x}{2\sqrt{k\tau}}\right) = 1 - 2 \frac{C(x, \tau) - C_1}{C_2 - C_1}, \quad (2.9)$$

Затем по таблицам находим значение аргумента $(x/2\sqrt{k\tau})$ и рассчитываем коэффициент массопроводности k , соответствующий измеренной величине C .

МЕТОД ЕРМОЛЕНКО-ЖУРАВЛЕВОЙ предложен В.Д. Ермоленко и В.П. Журавлевой [300] и основан на анализе задачи массопроводности применительно к неограниченной пластине и допущении, что распределение концентрации в теле следует параболическому закону.

Коэффициент массопроводности k в этом случае рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{6} \frac{d\bar{C}}{d\tau} \frac{R^2 - R_1^2}{\bar{C}(\tau) - \bar{C}_1(\tau)}, \quad (2.10)$$

где: $\bar{C}(\tau)$ – среднеобъемная концентрация в пластине в момент времени τ , кг/кг твердой фазы;

$\bar{C}_1(\tau)$ – среднеобъемная концентрация в центральной части пластины, толщиной $2R_1$, кг/кг твердой фазы;

$d\bar{C}/d\tau$ – скорость изменения среднеобъемной концентрации в рассматриваемый момент времени;

$2R$ – толщина пластины, м.

Для расчета коэффициента массопроводности по данному методу требуется экспериментальное определение кривой кинетики всего образца и его центральной части.

МЕТОД ДВУХ ТОЧЕК предложен П.П. Луциком, Е.А. Страшкевичем и М.Ф. Казанским [290] и основан на приближенном решении дифференциального уравнения массопроводности при граничных условиях второго рода для одномерного массопереноса.

Коэффициент массопроводности k рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{2} \frac{d\bar{C}}{d\tau} \frac{x_2^2 - x_1^2}{C(x_1, \tau) - C(x_2, \tau)}, \quad (2.11)$$

где: $C(x, \tau)$ – локальная концентрация в точке пластины с координатой x в момент времени τ , кг/кг твердой фазы.

Для расчета коэффициента массопроводности требуется определение локальных концентраций в двух точках тела.

МЕТОД ПРОНИЦАЕМОСТИ позволяет определять концентрационную зависимость коэффициента массопроводности k из опытов по проницаемости в стационарном режиме и основан на следующих теоретических предпосылках. Исходя из основного уравнения массопроводности, разделением переменных для плоскопараллельной пластины толщиной $2R$ и интегрированием получено уравнение:

$$i \int_0^{2R} d \approx \rho_0 \int_{C_1}^{C_2} k(C) d C, \quad (2.12)$$

или

$$2R \approx \rho_0 \int_{C_1}^{C_2} k(C) d C, \quad (2.13)$$

где: C_1, C_2 – концентрации распределяемого вещества в пластине около ее поверхности при $x=0$ и $x=2R$, кг/кг твердой фазы;

i – плотность потока массы вследствие химических реакций, кг/(м²·с);

ρ_0 – плотность твердой фазы, кг/м³.

Дифференцированием уравнения (2.10) по C_2 при условии, что с одной стороны пластины концентрация $C_1 = \text{const}$, получено уравнение:

$$k(C) = \frac{2R}{\rho_0} \frac{di}{dC_2} \quad (2.14)$$

Из опытов определяется зависимость $i=f(C_2)$, дифференцирование которой в соответствии с уравнением (2.11), дает концентрационную зависимость коэффициента массопроводности $k=k(C)$.

Для получения зависимости $i=f(C_2)$ проводится серия опытов при одной и той же концентрации C_1 по одну сторону пластины, но при разных ее значениях C_2 - по другую, в которой регистрируют плотности потоков массы через пластины в стационарном режиме.

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ КОЭФФИЦИЕНТА МАССОПРОВОДНОСТИ k ИЗ ОСНОВНОГО УРАВНЕНИЯ

МАССОПРОВОДНОСТИ. Из опыта, проводимого в стационарном или нестационарном режимах, находят для некоторого сечения образца плотность потока массы, а также замером локальных концентраций - функцию распределения ее по координате $C=C(x)$: для нестационарного режима - в некоторый фиксированный момент времени τ , для стационарного - после наступления стационарного режима.

Коэффициент массопроводности k в этом случае рассчитывается по формуле [291]:

$$k = \frac{i}{\rho_0 \frac{dC}{dx}}, \quad (2.15)$$

где: i – плотность потока массы вследствие химических реакций, кг/(м²·с);

ρ_0 – плотность твердой фазы, кг/м³.

Вычисляя коэффициент массопроводности k при различных значениях концентрации C , получаем функцию $k=f(C)$.

Определение коэффициента массопроводности не ограничивается чисто технологическими задачами, связанными с тем, что коэффициент массопроводности входит в расчетные уравнения процессов, а имеет

большое научное значение, т.к. позволяет изучить механизм процесса, влияние различных факторов на скорость переноса вещества [292].

2.3.3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТА МАССООТДАЧИ

Коэффициент массоотдачи β , в отличие от коэффициента массопередачи k , характеризует скорость переноса вещества внутри фазы и зависит от многих факторов (физических свойств фазы, скорости потока, геометрических размеров). Ввиду сложной зависимости от этих факторов определение коэффициента массоотдачи крайне затруднительно.

Вследствие взаимного влияния движения фаз, участвующих в процессе массопереноса, математическое описание скорости процесса чрезвычайно сложно. Поэтому решение дифференциальных уравнений переноса оказывается возможным лишь в простейших случаях, когда точно известна поверхность контакта фаз. В этом случае скорость процесса определяют совместным решением уравнений переноса в каждой из фаз.

ПЛЕНОЧНАЯ МОДЕЛЬ ЛЬЮИСА И УИТМЕНА. По этой модели с обеих сторон поверхности контакта фаз образуются неподвижные пленки, в которых перенос вещества осуществляется только молекулярной диффузией. Эти пленки отделяют поверхность контакта фаз от ядра потока, в котором концентрация практически постоянна. Все изменения концентрации вещества происходят в пленке.

В соответствии с пленочной моделью имеем выражение:

$$M = \frac{D}{\delta_{пл}} F (C_0 - C_{сп}), \quad (2.16)$$

где: $\delta_{пл}$ – толщина пленки;

D – коэффициент молекулярной диффузии;

C_0 – средняя концентрация в ядре фазы;

$C_{сп}$ – средняя концентрация на границе раздела фаз.

Отсюда следует, что:

$$\beta = D/\delta_{nl}. \quad (2.17)$$

Таким образом, коэффициент массоотдачи β линейно зависит от коэффициента диффузии и обратно пропорционален толщине пленки.

Для исследования массоотдачи в опытах, проводимых на системах «твердая фаза - жидкость», применяют тела из сравнительно медленно растворяющихся в модельной жидкости материалов [293].

Уравнение массоотдачи для процессов извлечения из твердой фазы имеет вид:

$$i = \beta(C'_{c,n} - C'_c) = \beta_c \Delta C'_{c,cp}, \quad (2.18)$$

где: i – плотность потока массы вследствие химических реакций, кг/(м²·с);

$\Delta C'_{c,cp}$ – средняя по поверхности массообмена разность концентраций, кг/м³.

Коэффициент массоотдачи β в этом случае рассчитывается по формуле:

$$\beta = \frac{i}{\Delta C'_{c,cp}} \quad (2.19)$$

Регистрацию величины i ведут по изменению массы и объема твердой фазы.

Таким образом, базируясь на методах, представленных в литературных источниках и полученных автором экспериментальных данных определены основные характеристики коррозионного процесса – коэффициенты массопереноса - массопроводности и массоотдачи, численные значения которых представлены в главе 5.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА В ЗАМКНУТОЙ СИСТЕМЕ «РЕЗЕРВУАР-ЖИДКОСТЬ»

Как было показано в 1 главе [1,28,56], гидроксид кальция является основным компонентом, определяющим массоперенос в системе «бетонная конструкция, ограждающая конструкция – жидкая среда». Причем, это взаимодействие характерно как для резервуаров хранения жидкостей, так и конструкций многочисленных гидротехнических сооружений (рис. 3.1).

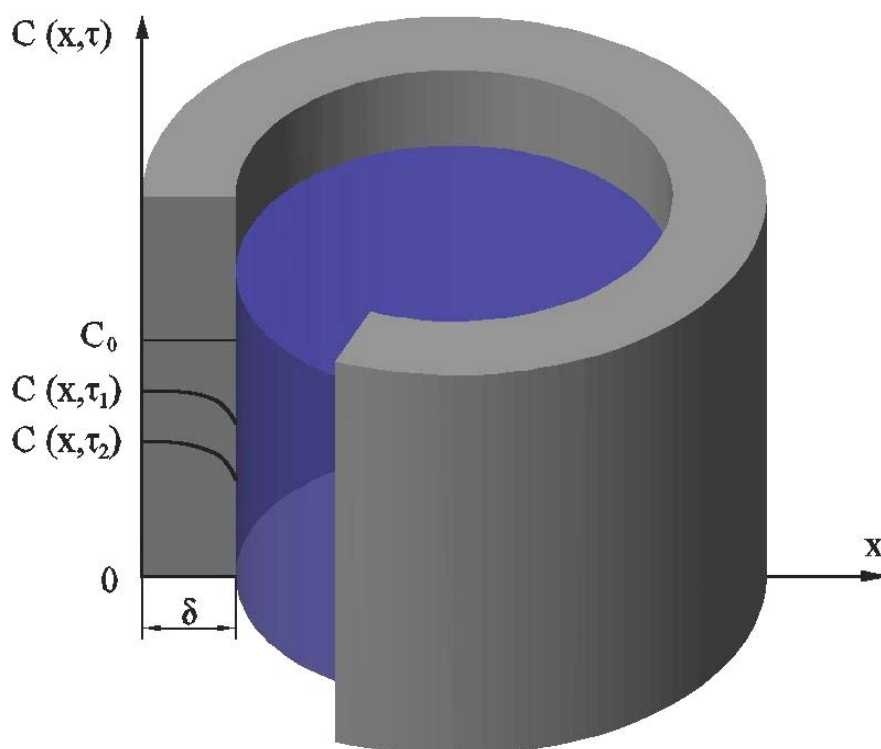


Рисунок 3.1. Схема резервуара для хранения жидкости

Уменьшение содержания гидроксида кальция в результате «вымывания» его из бетона жидкостью вызывает изменение фазового и термодинамического равновесия в системе, приводит к разложению основных составляющих цементного клинкера, таких как полугидрат

сульфата кальция, гипс, трехкальциевый алюминат, алит, белит, гиллебрандит, ксонотлит, тоберморит, что в свою очередь, в итоге, приводит к необратимой потере прочностных свойств бетона.

В настоящей главе диссертационного исследования представлена разработка и анализ модели массопереноса для процессов коррозии цементных бетонов, протекающих по механизму первого вида.

Основные положения математической модели и результаты экспериментальных исследований представлены в работах автора [294-320].

Известно, что при расчетах процессов массопереноса применяют уравнения массоотдачи и массопередачи [321].

Уравнение массопередачи показывает, какое количество целевого компонента переходит в единицу времени из одной фазы в другую:

$$\begin{aligned} M &= k_x \cdot F \cdot (C_x^* - C_x), \\ M &= k_y \cdot F \cdot (C_y - C_y^*), \end{aligned} \quad (3.1)$$

где: M – количество вещества переходящее из фазы в фазу в единицу времени, кг;

F – площадь поверхности раздела фаз, м²;

C_x^*, C_y^* – равновесные концентрации в данной фазе, соответствующие концентрациям распределяемого вещества в основной массе другой фазы, кг/кг (кг/м³);

k_x, k_y , – коэффициенты массопередачи, кг/[м²·с·(кг/кг)] (кг/[м²·с·(кг/м³)]).

Разности концентраций $(C_x^* - C_x)$ и $(C_y - C_y^*)$ - это движущая сила процесса массопередачи.

Введя в уравнение массопередачи (3.1) величину средней движущей силы $\Delta C_{x,cp}$ и $\Delta C_{y,cp}$, получаем:

$$\begin{aligned} M &= k_x \cdot F \cdot \Delta C_{x,c} , \\ M &= k_y \cdot F \cdot \Delta C_{y,c} . \end{aligned} \quad (3.2)$$

Уравнение массоотдачи показывает, какое количество вещества переносится к границе или от границы раздела фаз:

$$\begin{aligned} M &= \beta_x \cdot F \cdot (\bar{C}_x - \bar{C}_{x,zp}), \\ M &= \beta_y \cdot F \cdot (\bar{C}_y - \bar{C}_{y,zp}), \end{aligned} \quad (3.3)$$

где: β – коэффициенты массоотдачи, $\text{кг}/[\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot (\text{кг}/\text{кг})]$ ($\text{кг}/[\text{м}^2 \cdot \text{с} \cdot (\text{кг}/\text{м}^3)]$);

\bar{C}_x, \bar{C}_y – средние концентрации в каждой из фаз, $\text{кг}/\text{кг}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$);

$\bar{C}_{x,zp}, \bar{C}_{y,zp}$ – концентрации у границы соответствующей фазы, $\text{кг}/\text{кг}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Разности концентраций $(\bar{C}_x - \bar{C}_{x,zp})$ и $(\bar{C}_y - \bar{C}_{y,zp})$ – это движущая сила процесса массоотдачи.

В определенный момент времени на границе раздела фаз достигается равновесие, которое определяет взаимосвязь между коэффициентами массопередачи и массоотдачи

При линейной зависимости между концентрациями в фазах мы встречаемся с законом Генри (1.6).

Подставляя уравнение (1.6) в уравнения массопередачи (3.1) и массоотдачи (3.3) и выражая разности концентраций, получаем:

$$C_{y,zp} - C_y^* = \frac{M \cdot m}{\beta_x \cdot F}, \quad (3.4)$$

$$C_y - C_{y,zp} = \frac{M}{\beta_y \cdot F}. \quad (3.5)$$

Складывая уравнения (3.4) и (3.5), получаем:

$$C_y - C_y^* = \frac{M}{F} \cdot \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right). \quad (3.6)$$

Из уравнения массопередачи (3.1) имеем:

$$\frac{M}{k_y \cdot F} = C_y - C_y^*. \quad (3.7)$$

Сопоставляя уравнения (3.6) - (3.7), получим уравнения аддитивности фазовых сопротивлений:

$$\frac{1}{k_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}, \quad (3.8)$$

$$\frac{1}{k_x} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y \cdot m}. \quad (3.9)$$

Левые части уравнений (3.8) - (3.9) представляют собой общее сопротивление переносу вещества из фазы в фазу (сопротивление массопередаче), правые - сумму сопротивлений массоотдаче.

3.1. РАЗРАБОТКА ФИЗИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ, МАТЕМАТИЧЕСКАЯ ФОРМУЛИРОВКА ЗАДАЧИ, КРАЕВЫХ УСЛОВИЙ

В работах [63,64,98] академика РААСН С.В. Федосова было показано, что массоперенос в системе «резервуар - жидкость» определяется краевой задачей массопроводности вида (1.28) – (1.30).

Отличительной особенностью математической модели (1.28) - (1.30) от классической теории массопереноса [322] является не постоянство величины равновесной концентрации на поверхности твердого тела C_p , а ее зависимость от концентрации компонента в жидкой фазе:

$$C_p(\tau) = f[C_{жс}(\tau)]. \quad (3.10)$$

В качестве простейшей формы этой зависимости выступает закон Генри (1.6).

Согласно закону сохранения масс, поток массы вещества, выходящего с поверхности бетона, должен быть равен количеству вещества, прибывающему в жидкую фазу [62]:

$$-S\rho_B k \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = V_{жс} \rho_{жс} \frac{\partial C_{жс}(\tau)}{\partial \tau}. \quad (3.11)$$

Здесь: левая часть - количество переносимого компонента через внутреннюю поверхность резервуара S , м²; правая часть - приращение

массы компонента в объеме $V_{ж}$ резервуара, м³; $\rho_B, \rho_{ж}$ – плотности бетона и жидкости, соответственно, кг/м³.

Дифференциальное уравнение (3.11) представляет собой материальный баланс переносимого компонента, так как его левая часть отражает значение плотности потока массы вещества поступающего из внутренних слоев бетона к межфазной границе, а правая часть показывает количество вещества, поступающего в результате массопереноса в объем жидкости. Причем, знак «←» в левой части равенства указывает на уменьшение концентрации «свободного гидроксида кальция» в бетоне.

Впервые идея о возможности совместного рассмотрения массопереноса в замкнутой системе «твердое - жидкость» была высказана при исследовании процессов адсорбции профессором Ивановского химико–технологического института К.Н. Белоноговым в 60-х годах прошлого века и с его согласия опубликована профессором Львовского политехнического института Л.С. Аксельрудом в монографии [292].

В данном диссертационном исследовании, впервые в практике строительного материаловедения, этот подход адаптирован к расчетам коррозионного массопереноса для систем «ограждающая бетонная конструкция – жидкая среда».

Предположим, что равновесие в системе описывается линейной зависимостью:

$$C_p(\tau) = a + bC_{ж}(\tau). \quad (3.12)$$

Для упрощения расчетов и получения обобщенных решений, удобных для качественного анализа процессов коррозии введем в рассмотрение безразмерные переменные вида:

$$Z(\bar{x}, F_m) = \frac{C_0 - C(x, \tau)}{C_0}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad F_m = \frac{k\tau}{\delta^2}. \quad (3.13)$$

С учетом этого краевая задача (1.28) – (1.30) преобразуется к виду задачи массопроводности при нелинейной изотерме сорбции:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, F_m)}{\partial F_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, F_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad F_{O_m} > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad Z(\bar{x}, 0) = 0, \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial Z(0, F_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (3.15)$$

$$\frac{1}{B_m} \cdot \frac{\partial Z(1, F_m)}{\partial \bar{x}} = [Z_p(F_m) - Z(1, F_m)]. \quad (3.16)$$

Обратимся к формуле (3.11) и преобразуем её с учетом безразмерных переменных (3.13):

$$S\rho_B k \frac{\partial [C_0 - C(\delta, \tau)] \delta}{C_0 \partial x \delta} = V_{жс} \rho_{жс} \frac{\partial C_{жс}(\tau) \delta^2}{\partial \tau C_0 \delta^2}. \quad (3.17)$$

Равновесие в рассматриваемой системе «бетонная конструкция – жидкая среда», как и было, отмечено ранее, определяется линейной зависимостью (3.12), из которой мы выражаем значение концентрации переносимого компонента в жидкой фазе:

$$C_{жс}(\tau) = \frac{1}{b} [C_p(\tau) - a]. \quad (3.18)$$

Преобразуем выражение (3.17) с учетом (3.18):

$$\frac{S\rho_B}{V_{жс} \rho_{жс}} \cdot \frac{k}{\delta} \cdot \frac{\partial}{\partial \left(\frac{x}{\delta}\right)} \left[\frac{C_0 - C(\delta, \tau)}{C_0} \right] = \frac{\delta^2}{\delta^2} \cdot \frac{\partial}{C_0 \partial \tau} \left\{ \frac{1}{b} [C_p(\tau) - a] \right\}, \quad (3.19)$$

или

$$\frac{S\rho_B}{V_{жс} \rho_{жс}} \cdot \frac{k}{\delta} \cdot \frac{\partial Z(1, F_{O_m})}{\partial \bar{x}} = \frac{1}{\delta^2} \cdot \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial}{C_0 \partial \left(\frac{\tau}{\delta^2}\right)} \cdot [C_p(\tau) - a \cdot b]. \quad (3.20)$$

Поделим обе части равенства на k , умножим на δ^2 и сменим знак:

$$-\left(\frac{S\rho_B \delta}{V_{жс} \rho_{жс}} \cdot \frac{\partial Z(1, F_{O_m})}{\partial \bar{x}} \right) = \frac{1}{b} \cdot \frac{\partial}{\partial \left(\frac{k\tau}{\delta^2}\right)} \cdot \frac{[ab - C_p(\tau)]}{C_0}, \quad (3.21)$$

$$-\frac{G_B}{G_{жс}} \cdot b \cdot \frac{\partial Z(1, F_{O_m})}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial}{\partial F_{O_m}} \cdot \frac{[ab - C_0 + C_0 - C_p(\tau)]}{C_0}. \quad (3.22)$$

Так как, при дифференцировании, производная от константы обращается в ноль, отсюда следует:

$$-K_G \cdot b \cdot \frac{\partial Z(1, F_{O_m})}{\partial \bar{x}} = \frac{\partial Z_p(F_{O_m})}{\partial F_{O_m}}; \quad Z_p(F_{O_m}) = \frac{C_0 - C_p(\tau)}{C_0}, \quad (3.23)$$

где: $K_G = \frac{G_B}{G_{ж}}$ – коэффициент, учитывающий характеристики твердой и жидкой фазы; $G_B, G_{ж}$ – массы бетонного резервуара и жидкости в нем, соответственно, кг.

Итак, решению подлежит система:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, F_m)}{\partial F_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, F_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad F_{o_m} > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (3.24)$$

$$Z(\bar{x}, F_m) = Z_0(\bar{x}), \quad (3.25)$$

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, F_{o_m})}{\partial \bar{x}} \Big|_{\bar{x}=0} = 0, \quad (3.26)$$

$$\frac{1}{B_m} \cdot \frac{\partial Z(1, F_m)}{\partial x} = Z_p(F_m) - Z(1, F_m), \quad (3.27)$$

$$-K_G \cdot b \cdot \frac{\partial Z(1, F_m)}{\partial x} = \frac{\partial Z_p(F_m)}{\partial F_m}. \quad (3.28)$$

3.2. РЕШЕНИЕ ЗАДАЧИ МАССОПЕРЕНОСА В СИСТЕМЕ «БЕТОН-ЖИДКОСТЬ» В УСЛОВИЯХ ОГРАНИЧЕННОГО ОБЪЕМА ЖИДКОСТИ. ИЗОБРАЖЕНИЯ ПО ЛАПЛАСУ

С учетом начального условия (3.25) уравнение (3.24) в области изображений по Лапласу примет вид [78]:

$$\frac{d^2 Z(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} - sZ_0(\bar{x}, s) + Z_0(\bar{x}) = 0. \quad (3.29)$$

Граничные условия (3.26) и (3.27) преобразуются следующим образом:

$$\frac{dZ(0, s)}{d\bar{x}} = 0, \quad (3.30)$$

$$\frac{1}{B_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = Z_p(s) - Z(1, s). \quad (3.31)$$

Выражение (3.28) в результате преобразований примет вид:

$$-K_G \cdot b \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = sZ_p(s) - Z_p(0), \quad (3.32)$$

или:

$$Z_p(s) = -\frac{K_G \cdot b}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{dx} + \frac{1}{s} Z_p(0). \quad (3.33)$$

Подстановка (3.33) в граничное условие (3.31), дает:

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{dx} = \left\{ \left[-\frac{K_G b}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{dx} + \frac{1}{s} Z_p(0) \right] - Z(1, s) \right\}. \quad (3.34)$$

Проводим дальнейшие преобразования полученного выражения:

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{dx} + \frac{K_G b}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{dx} = \frac{1}{s} Z_p(0) - Z(1, s). \quad (3.35)$$

Далее:

$$\left[\frac{1}{Bi_m} + \frac{K_G b}{s} \right] \cdot \frac{dZ(1, s)}{dx} = -Z(1, s) + \frac{1}{s} Z_p(0). \quad (3.36)$$

Или:

$$\left[\frac{Bi_m K_G b + s}{s Bi_m} \right] \cdot \frac{dZ(1, s)}{dx} = -Z(1, s) + \frac{1}{s} Z_p(0). \quad (3.37)$$

Решение уравнения (3.29) в области изображений по Лапласу имеет вид [78]:

$$Z(\bar{x}, s) = A \cdot ch(\sqrt{s\bar{x}}) + B \cdot sh(\sqrt{s\bar{x}}) - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) \cdot sh\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi. \quad (3.38)$$

Продифференцируем полученное выражение (3.38) по \bar{x} , применяя к последнему слагаемому формулу Лейбница [323] для дифференцирования по параметру интеграла с переменными пределами:

$$\frac{dZ(\bar{x}, s)}{dx} = A\sqrt{s}sh(\sqrt{s\bar{x}}) + B\sqrt{s}ch(\sqrt{s\bar{x}}) - \int_0^{\bar{x}} z_0(\xi)ch\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi. \quad (3.39)$$

Рассматривая полученное выражение, отмечаем, что оно соответствует граничному условию (3.30) только в случае, когда $B = 0$.

С учетом этого подставляем выражения (3.38) и (3.39) в уравнение (3.37) при условии $\bar{x} = 1$:

$$\begin{aligned} & \frac{(Bi_m K_G b + s)}{s Bi_m} \cdot \left[A\sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} - \int_0^1 Z_0(\xi) ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi \right] = \\ & = -A ch\sqrt{s} + \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_0(\xi) sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi + \frac{1}{s} Z_p(0). \end{aligned} \quad (3.40)$$

Преобразовываем, группируя подобные члены:

$$A \frac{(Bi_m K_G b + s)}{s Bi_m} \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + Ach\sqrt{s} =$$

$$= \frac{1}{s} Z_p(0) + \frac{(Bi_m K_G b + s)}{s Bi_m} \int_0^1 Z_0(\xi) ch\sqrt{s}(1-\xi) d\xi + \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^1 Z_0(\xi) sh\sqrt{s}(1-\xi) d\xi. \quad (3.41)$$

И, в результате, получаем:

$$A \cdot \frac{1}{s Bi_m} \cdot \left[(Bi_m K_G b + s) \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + Bi_m \cdot s \cdot ch\sqrt{s} \right] =$$

$$= \frac{1}{s Bi_m} \cdot \left[(Bi_m K_G b + s) \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot ch\sqrt{s}(1-\xi) d\xi + Bi_m \cdot \sqrt{s} \int_0^1 Z_0(\xi) \cdot sh\sqrt{s}(1-\xi) d\xi \right] + \frac{1}{s} Z_p(0). \quad (3.42)$$

Введем обозначения:

$$\psi(s) = \left[(Bi_m K_G b + s) \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + Bi_m \cdot s \cdot ch\sqrt{s} \right], \quad (3.43)$$

$$\frac{1}{Bi_m} + \frac{K_G b}{s} = \frac{s + Bi_m K_G b}{Bi_m s} = M. \quad (3.44)$$

Выразим константу A из выражения (3.42), и с учетом (3.44) запишем:

$$A = \frac{M \sqrt{s}}{\sqrt{s}(M \sqrt{s} sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s})} \int_0^1 Z_0(\xi) ch\sqrt{s}(1-\xi) d\xi +$$

$$+ \frac{1}{\sqrt{s}(M \sqrt{s} sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s})} \int_0^1 Z_0(\xi) sh\sqrt{s}(1-\xi) d\xi + \frac{Z_p(0)}{s(M \sqrt{s} sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s})}. \quad (3.45)$$

Подставим значение A в формулу (3.38) и получим следующий результат:

$$Z(\bar{x}, s) = \frac{M \sqrt{s} ch(\sqrt{s} \bar{x})}{\sqrt{s}(M \sqrt{s} sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s})} \int_0^1 Z_0(\xi) ch\sqrt{s}(1-\xi) d\xi +$$

$$+ \frac{ch(\sqrt{s} \bar{x})}{\sqrt{s}(M \sqrt{s} sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s})} \int_0^1 Z_0(\xi) sh\sqrt{s}(1-\xi) d\xi - \frac{1}{\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} Z_0(\xi) sh\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi +$$

$$+ \frac{Z_p(0) ch\sqrt{s} \bar{x}}{s(M \sqrt{s} sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s})}. \quad (3.46)$$

Обозначим:

$$D = \left[(s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} sh\sqrt{s} + Bi_m sch\sqrt{s} \right]. \quad (3.47)$$

Итак, окончательное решение в области изображений по Лапласу будет:

$$Z(\bar{x}, s) = \frac{ch(\sqrt{s\bar{x}})}{\sqrt{s}\mathcal{D}} \left\{ (s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} ch\sqrt{s} + Bi_m ssh\sqrt{s} \right\} \int_0^1 Z_0(\xi) ch(\sqrt{s\xi}) d\xi - \frac{ch(\sqrt{s\bar{x}})}{\sqrt{s}\mathcal{D}} \left\{ (s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} sh\sqrt{s} + Bi_m sch\sqrt{s} \right\} \int_0^1 z_0(\xi) sh(\sqrt{s\xi}) d\xi + \frac{Z_p(0)(ch\sqrt{s\bar{x}})Bi_m}{\mathcal{D}}. \quad (3.48)$$

Второе слагаемое в (3.48) обращается в ноль в силу характеристического уравнения:

$$\mathcal{D} = 0 \quad (3.49)$$

Для возвращения в область оригиналов первого и третьего слагаемых продифференцируем знаменатель, обозначив его как $\psi'(s)$:

$$\begin{aligned} \psi'(s) &= (\sqrt{s})' \cdot \mathcal{D} + \sqrt{s} \cdot \mathcal{D}' = \sqrt{s} \cdot \left\{ (s + Bi_m K_G b)' \sqrt{s} sh\sqrt{s} + \right. \\ &+ Bi_m (s)' ch\sqrt{s} + (s + Bi_m K_G b) (\sqrt{s})' sh\sqrt{s} + Bi_m s (ch\sqrt{s})' + (s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} (sh\sqrt{s})' \left. \right\} = \\ &= \sqrt{s} \left\{ \sqrt{s} sh\sqrt{s} + Bi_m ch\sqrt{s} + (s + Bi_m K_G b) \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} sh\sqrt{s} + Bi_m s \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} sh\sqrt{s} + (s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} ch\sqrt{s} \right\} = \\ &= \sqrt{s} \left\{ \left[\sqrt{s} + (s + Bi_m K_G b) \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m s \frac{1}{2\sqrt{s}} \right] sh\sqrt{s} + \left[Bi_m + (s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} \frac{1}{2\sqrt{s}} \right] ch\sqrt{s} \right\} \quad (3.50) \end{aligned}$$

Вынесем за скобку $\frac{1}{2\sqrt{s}}$:

$$\begin{aligned} \psi'(s) &= \frac{\sqrt{s}}{2\sqrt{s}} \left\{ \left[2\sqrt{s}\sqrt{s} + s + Bi_m K_G b + Bi_m s \right] sh\sqrt{s} + \left[Bi_m 2\sqrt{s} + (s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} \right] ch\sqrt{s} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[3s + Bi_m (K_G b + s) \right] sh\sqrt{s} + \left[2\sqrt{s} Bi_m + s\sqrt{s} + Bi_m K_G b \sqrt{s} \right] ch\sqrt{s} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[3s + Bi_m (K_G b + s) \right] sh\sqrt{s} + \sqrt{s} \left[Bi_m (2 + K_G b) + s \right] ch\sqrt{s} \right\} \quad (3.51) \end{aligned}$$

Преобразуем (3.51) под тригонометрические функции:

$$\begin{aligned} \psi'(s) &= \frac{1}{2} \left\{ \left[3s + Bi_m (K_G b + s) \right] sh\sqrt{s} + \sqrt{s} \left[Bi_m (2 + K_G b) + s \right] ch\sqrt{s} \right\} = \\ &= \frac{1}{2} \left\{ \left[3s + Bi_m (K_G b + s) \right] \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) + \sqrt{s} \left[Bi_m (2 + K_G b) + s \right] \cos(i\sqrt{s}) \right\} \quad (3.52) \end{aligned}$$

Умножим на i^3 :

$$\begin{aligned}
 i^3 \psi'(s) &= \frac{1}{2} \left\{ \left[3si^2 + Bi_m (K_G b i^2 + si^2) \right] \frac{i}{i} \sin(i\sqrt{s}) + (i\sqrt{s}) \left[Bi_m (2 + K_G b) i^2 + si^2 \right] \cos(i\sqrt{s}) \right\} = \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \left[3(i\sqrt{s})^2 + Bi_m (-K_G b + (i\sqrt{s})^2) \right] \sin(i\sqrt{s}) + (i\sqrt{s}) \left[-Bi_m (2 + K_G b) + (i\sqrt{s})^2 \right] \cos(i\sqrt{s}) \right\} = \\
 &= \frac{1}{2} \left\{ \left[3\mu_m^2 + Bi_m (\mu_m^2 - K_G b) \right] \sin \mu_m + \mu_m \left[\mu_m^2 - Bi_m (2 + K_G b) \right] \cos \mu_m \right\} \quad (3.53)
 \end{aligned}$$

Проведя аналогичные преобразования с числителями первого и третьего слагаемых (3.46), получим окончательное решение в области оригиналов:

$$\begin{aligned}
 Z(\bar{x}, Fo_m) &= \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cos(\mu_m \bar{x}) \left[(\mu_m^2 - Bi_m K_G b) \mu_m \cos \mu_m + Bi_m \mu_m^2 \sin \mu_m \right]}{\sin \mu_m \left[3\mu_m^2 + Bi_m (\mu_m^2 - K_G b) \right] + \cos \mu_m \mu_m \left[\mu_m^2 - (Bi_m K_m + 2) \right]} \times \\
 &\quad \times \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 2Zp(0) Bi_m \times \\
 &\quad \times \frac{\mu_m \cos(\mu_m \bar{x}) \exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{\sin \mu_m \left[3\mu_m^2 + Bi_m (\mu_m^2 - K_m) \right] + \mu_m \cos \mu_m \left[\mu_m^2 - (Bi_m K_m + 2) \right]}. \quad (3.54)
 \end{aligned}$$

Возвращаемся к формуле (3.48) и в числителе первого слагаемого раскладываем гиперболические функции в ряд:

$$\begin{aligned}
 \varphi_1(s) &= \left[1 + \frac{(\sqrt{s\bar{x}})^2}{2!} + \dots \right] \left\{ (s + Bi_m K_G b) \left[1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{2!} + \dots \right] \sqrt{s} + \right. \\
 &\quad \left. + Bi_m s \left[(\sqrt{s}) + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right] \right\} \int_0^1 Z_0(\xi) \left[1 + \frac{(\sqrt{s\xi})^2}{2!} \right] d\xi \quad (3.55)
 \end{aligned}$$

Отсюда следует, что при $s \rightarrow 0$ $\varphi_1(s) \rightarrow 0$, т.е. нулевые решения отсутствуют.

Обращаемся к последнему слагаемому в (3.46) и преобразуем знаменатель:

$$\begin{aligned}\psi_2(s) &= s(M\sqrt{s}sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s}) = s \left[\frac{(s + Bi_m K_G b)}{Bi_m s} \sqrt{s} sh\sqrt{s} + ch\sqrt{s} \right] = \\ &= \frac{s}{Bi_m \cdot s} \left[(s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} sh\sqrt{s} + Bi_m sch\sqrt{s} \right] \quad (3.56)\end{aligned}$$

Раскладываем в ряд числитель и знаменатель последнего слагаемого в (3.48) и определяем их значение при $s=0$:

$$\varphi_2(s)|_{s=0} = Z_p(0)Bi_m \left[1 + \frac{(\sqrt{s\bar{x}})^2}{2!} + \dots \right]_{s=0} = Z_p(0)Bi_m \quad (3.57)$$

$$\begin{aligned}\psi_3(s) &= (s + Bi_m K_G b) \sqrt{s} \left(\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \dots \right) + Bi_m s \left(1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{2!} + \dots \right) = \\ &= (s + Bi_m K_G b) s \left(1 + \frac{s}{3!} + \dots \right) + Bi_m s \left(1 + \frac{s}{2!} + \dots \right) \quad (3.58)\end{aligned}$$

Продифференцируем $\varphi_3(s)$ по s и найдем значение производной при $s=0$.

$$\begin{aligned}\psi_3'(s) &= (s + Bi_m K_G b)' s \left(1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{3!} + \dots \right) + (s + Bi_m K_G b) (s)' \left(1 + \frac{s}{3!} \right) + \\ &+ (s + Bi_m K_G b) s \left(1 + \frac{s}{3} + \dots \right)' + Bi_m (s)' \left(1 + \frac{s}{2!} + \dots \right) + Bi_m s \left(1 + \frac{s}{2!} + \dots \right)' \quad (3.59)\end{aligned}$$

Первое слагаемое обращается в ноль. Из второго слагаемого получаем:

$$(2) = Bi_m K_G b \quad (3.60)$$

Третье слагаемое также обращается в ноль. Из четвертого получаем:

$$(4) = Bi_m \quad (3.61)$$

Пятое слагаемое – ноль.

Таким образом в итоге можем записать:

$$\psi_3'(s)|_{s=0} = Bi_m (1 + K_G b) \quad (3.62)$$

Из (3.57) и (3.62) получаем для нулевого корня:

$$\left. \frac{\varphi_2(s)}{\psi_3'(s)} \right|_{s=0} = \frac{Z_p(0)Bi_m}{Bi_m(1+K_Gb)} = \frac{Z_p(0)}{1+K_Gb} \quad (3.63)$$

Дополняем (3.63) к (3.54) и окончательно запишем решение искомой краевой задачи массопроводности в области оригиналов:

$$\begin{aligned} Z(\bar{x}, Fo_m) = & \frac{Z_p(0)}{1+K_Gb} + \sum_{n=1}^{\infty} \frac{2 \cos(\mu_n \bar{x}) \left[(\mu_n^2 - Bi_m K_G b) \mu_n \cos \mu_n + Bi_m \mu_n^2 \sin \mu_n \right]}{\sin \mu_n \left[3\mu_n^2 + Bi_m (\mu_n^2 - K_G b) \right] + \cos \mu_n \mu_n \left[\mu_n^2 - (Bi_m K_m + 2) \right]} \times \\ & \times \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_n \xi) d\xi \exp(-\mu_n^2 Fo_m) - 2Z_p(0)Bi_m \times \\ & \times \frac{\mu_n \cos(\mu_n \bar{x}) \exp(-\mu_n^2 Fo_m)}{\sin \mu_n \left[3\mu_n^2 + Bi_m (\mu_n^2 - K_m) \right] + \mu_n \cos \mu_n \left[\mu_n^2 - (Bi_m K_m + 2) \right]}. \end{aligned} \quad (3.64)$$

Формула (3.64) позволяет рассчитывать динамику массопереноса в бетонной конструкции и изменение полей концентраций переносимого компонента.

При этом характеристическое уравнение для поиска корней μ_n имеет вид:

$$tg \mu_n = \frac{\mu_n Bi_m}{\mu_n^2 - Bi_m K_G b}. \quad (3.65)$$

Введем обозначение:

$$\psi(\mu_n, Bi_m, K_G b) = \frac{(\mu_n^2 - Bi_m K_G b) \cos \mu_n + Bi_m \mu_n \sin \mu_n}{\sin \mu_n \left[3\mu_n^2 + Bi_m (\mu_n^2 - K_G b) \right] + \cos \mu_n \mu_n Bi_m \left[\mu_n^2 - (Bi_m K_G b + 2) \right]}, \quad (3.66)$$

в результате преобразования получим более компактную запись для двух последних слагаемых (3.64):

$$\frac{Z_p(0)}{1+K_Gb} - 2Bi_m Z_p(0) \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_n \bar{x})}{\psi'(\mu_n)} \exp(-\mu_n^2 Fo_m), \quad (3.67)$$

$$\text{где: } \psi'(\mu_n) = \sin \mu_n \left[3\mu_n^2 + Bi_m (\mu_n^2 - K_G b) \right] + \mu_n \cos \mu_n \left[\mu_n^2 - (Bi_m K_G b + 2) \right]. \quad (3.68)$$

В этом случае решение (3.64) приводится к более компактному виду:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{Z_p(0)}{1 + K_G b} - 2Bi_m Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\ + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \mu_m \cos(\mu_m \bar{x}) \psi(\mu_m, Bi_m, K_G) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \quad (3.69)$$

Среднее по толщине значение концентрации определяется интегрированием.

$$Z_{cp}(Fo_m) = \int_0^1 Z(\xi, Fo_m) d\xi \quad (3.70)$$

Интеграл от первого слагаемого (3.69) будет:

$$\int_0^1 \left[\frac{Z_p(0)}{1 + K_G b} \right] d\xi = \frac{Z_p(0)}{1 + K_G b} \quad (3.71)$$

Во втором и третьем слагаемых интегрируются $\cos(\mu_m \bar{x})$:

$$\int_0^1 \cos(\mu_m \bar{x}) d\bar{x} = \frac{1}{m} \sin(\mu_m \bar{x}) \Big|_0^1 = \frac{1}{m} \sin \mu_m \quad (3.72)$$

Подставляя результат интегрирования в (3.69), получаем следующее выражение для определения средней безразмерной концентрации:

$$Z_{cp}(Fo_m) = \frac{Z_p(0)}{1 + K_G b} - 2Bi_m Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m}{m \cdot \psi'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\ + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m}{m} \sin \mu_m \cdot \psi(\mu_m, Bi_m, K_G) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \quad (3.73)$$

Для того, чтобы получить зависимость для изменения концентрации в жидкой фазе, возвращаемся к уравнению (3.23). Дифференцируем (3.69) по \bar{x} и находим значение производной при $\bar{x} = 1$.

И снова дифференцируется только функция $\cos(\mu_m \bar{x})$:

$$\frac{d}{d\bar{x}} \left[\cos(\mu_m \bar{x}) \right] \Big|_{\bar{x}=1} = -\mu_m \sin(\mu_m \bar{x}) \Big|_{\bar{x}=1} = -\mu_m \sin \mu_m \quad (3.74)$$

И тогда, производная:

$$\frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 2Bi_m Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \sin \mu_m}{\psi'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) -$$

$$-2 \sum_{m=1}^{\infty} \mu_m^2 \sin \mu_m \cdot \psi(\mu_m, Bi_m, K_G) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \quad (3.75)$$

Подставляем в (3.23):

$$\begin{aligned} \frac{dZ_p(Fo_m)}{dFo_m} = & -2K_G b Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \sin \mu_m}{\psi'(\mu_m)} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\ & + 2K_G b \sum_{m=1}^{\infty} \mu_m^2 \sin \mu_m \cdot \psi(\mu_m, Bi_m, K_G) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \quad (3.76) \end{aligned}$$

Интегрируем в пределах от $Z_p(0)$ до $Z_p(Fo_m)$:

$$\begin{aligned} \int_{Z_p(0)}^{Z_p(Fo_m)} dZ_p(Fo_m) dFo_m = & -2K_G b Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \sin \mu_m}{\psi'(\mu_m)} \int_0^{Fo_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) dFo_m + \\ & + 2K_G b \sum_{m=1}^{\infty} \mu_m^2 \sin \mu_m \cdot \psi(\mu_m, Bi_m, K_G) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi \int_0^{Fo_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) dFo_m \quad (3.77) \end{aligned}$$

Интеграл в формуле (3.77) является табличным и легко вычисляется:

$$\int_0^{Fo_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) dFo_m = -\frac{1}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \Big|_0^{Fo_m} = -\frac{1}{\mu_m^2} [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1] \quad (3.78)$$

Подстановка в предыдущую формулу дает:

$$\begin{aligned} Z_p(Fo_m) = & Z_p(0) + 2K_G b Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m}{\psi'(\mu_m)} \cdot [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1] - \\ & - 2K_G b \sum_{m=1}^{\infty} \sin \mu_m \cdot \psi(\mu_m, Bi_m, K_G) \int_0^1 Z_0(\xi) \cos(\mu_m \xi) d\xi [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1] \quad (3.79) \end{aligned}$$

Возвратимся к формуле (3.23) и выразим физическое значение равновесной концентрации:

$$C_p(\tau) = C_0 [1 - Z_p(F_m)] \quad (3.80)$$

Подставляем (3.80) в (3.18):

$$C_{ж}(\tau) = \frac{1}{b} \{ C_0 [1 - Z_p(F_m)] - a \} \quad (3.81)$$

Для того, чтобы привести значение концентрации в жидкой фазе к безразмерным величинам, возвратимся к вопросу о равновесии в системе «твердое - жидкость».

Заимствуем из главы 1 рисунок 1.7 и нанесем на него асимптотическую линию $C_{жс} = c_m$, параллельную оси абсцисс.

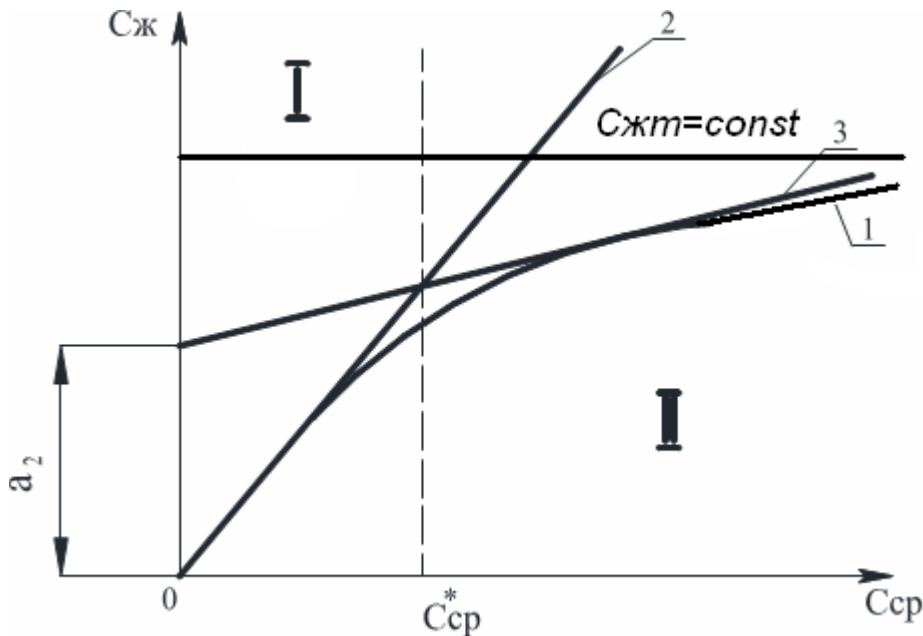


Рисунок 3.2. Равновесие в системе «бетон-вода»: 1- кривая десорбции, $a = 0$; 2 – кривая, иллюстрирующая закон Генри, $a_i = a_2$; 3 - аппроксимация линии равновесия в зоне II

По своему физическому смыслу $C_{жм}$ характеризует предельное (максимальное значение) растворимости гидроксида кальция в жидкости при данных условиях взаимодействия фаз.

Поделим левую и правую части уравнения (3.80) на $C_{жм}$:

$$\frac{C_{жс}(\tau)}{C_{жс}} = \frac{C_0}{bC_{жм}} [1 - Z_p(F_{o_m})] - \frac{a}{bC_{жс}} \theta. \quad (3.82)$$

Все слагаемые в выражении (3.80) имеют безразмерный вид. Поэтому, для упрощения расчетов можно записать:

$$Z_p(F_{o_m}) = K_A [1 - Z_p(F_{o_m})] - K_B, \quad (3.83)$$

здесь:

$$Z_p(F_{o_m}) = \frac{C_{жс}(\tau)}{C_{жм}}; \quad K_A = \frac{C_0}{bC_{жс}}; \quad K_B = \frac{a}{bC_{жс}}, \quad (3.84)$$

Величина $Z_p(Fo_m)$ определяется из выражения (3.79).

3.3. ПРИМЕТЫ РАСЧЕТОВ ПО РАЗРАБОТАННОЙ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

Нами проведены некоторые расчеты по представленным математическим моделям при следующих значениях основных величин:

$$\delta = 0,03 \text{ м}; S = 0,9 \cdot 10^{-3} \text{ м}^2; V = 2,7 \cdot 10^{-5} \text{ м}^3; \rho_6 = 2393 \text{ кг/м}^3; \tau = 70 \text{ сут.};$$

$$C_0 = 1,29 \text{ кг/м}^3; k = 4,5 \cdot 10^{-12} \text{ (м}^2/\text{с)}; \beta = 2,2 \cdot 10^{-8} \text{ (м/с)}.$$

Некоторые результаты расчетов показаны на рисунках 3.3 – 3.7. Рисунок 3.3 иллюстрирует данные вычислений профилей безразмерных концентраций в зависимости от массообменного критерия Био. Анализ профилей концентраций по толщине бетона при $Fo_m = 0,05$ показывает, что основной вклад процесса массопереноса сосредоточен в поверхностном слое на границе раздела «твердое - жидкость». При увеличении массообменного критерия Био появляются большие градиенты концентраций. Увеличение Био в шесть раз вызывает рост градиента концентраций в $3 \div 4,5$ раза.

На рисунке 3.5 показаны результаты расчетов изменения средней концентрации в бетоне, анализ которых показывает, что при значениях Био ≤ 3 средняя концентрация изменяется линейно.

Кривые рисунка 3.6 иллюстрирует динамику безразмерных концентраций переносимого компонента при различных значениях массообменного критерия Фурье. Кривая рисунка 3.7 отражает изменение равновесной концентрации на поверхности твердого тела от массообменного критерия Фурье. Характер кривых на рисунках четко соответствует физической картине массообменного процесса и имеющимся экспериментальным данным, приведенным в следующей главе

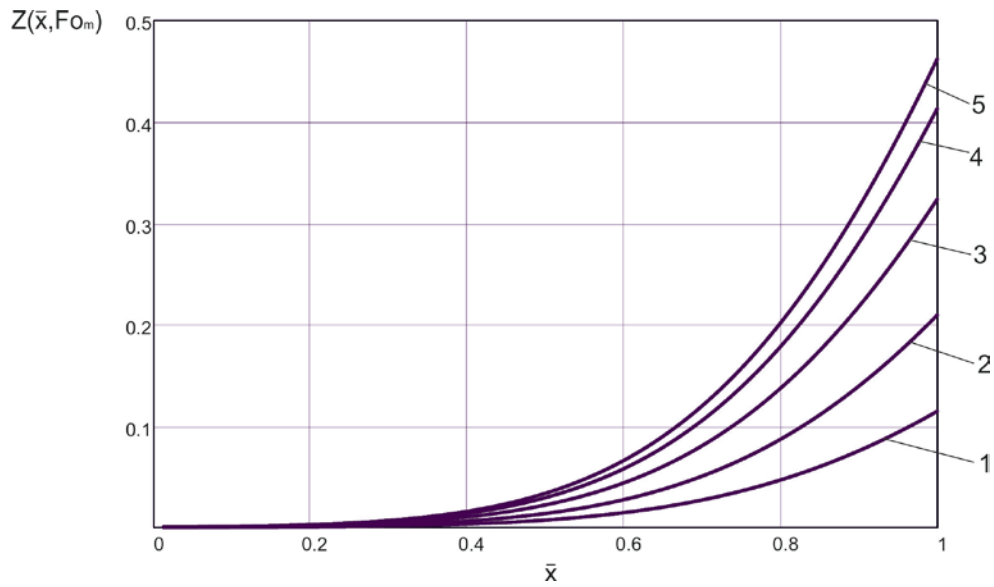


Рисунок 3.3. Профили безразмерных концентраций по толщине бетона при $Fo_m=0,05$ с различными значениями Bi_m :
1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 1,75; 4 - 2,5; 5 - 3

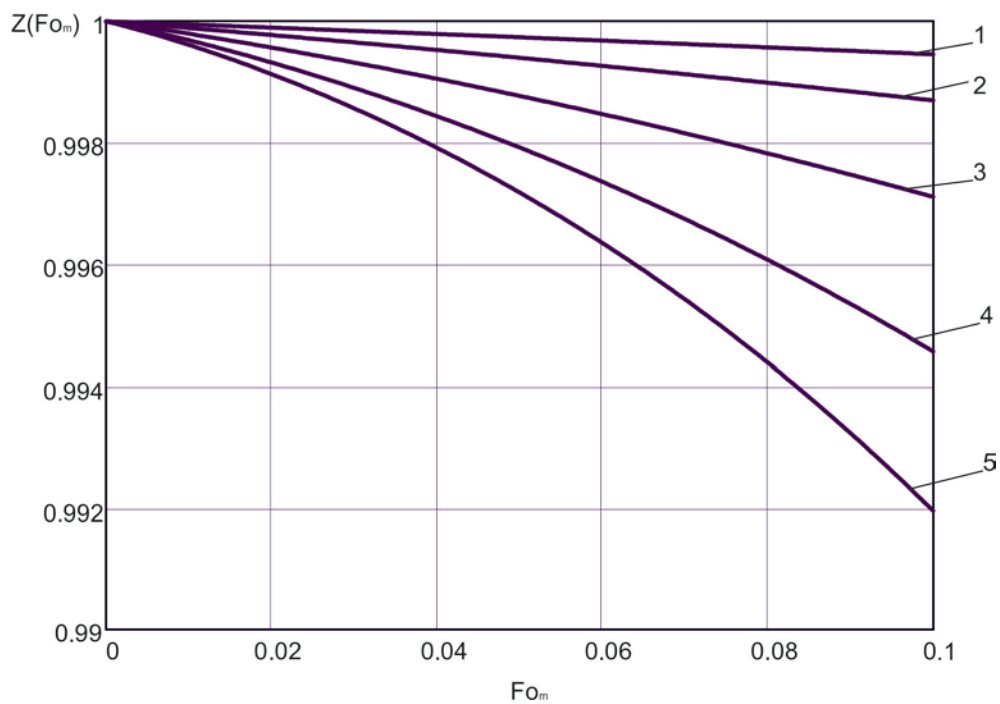


Рисунок 3.4. Кинетика изменения концентрации переносимого компонента в жидкой фазе при следующих значениях Bi_m :
1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 1,75; 4 - 2,5; 5 - 3

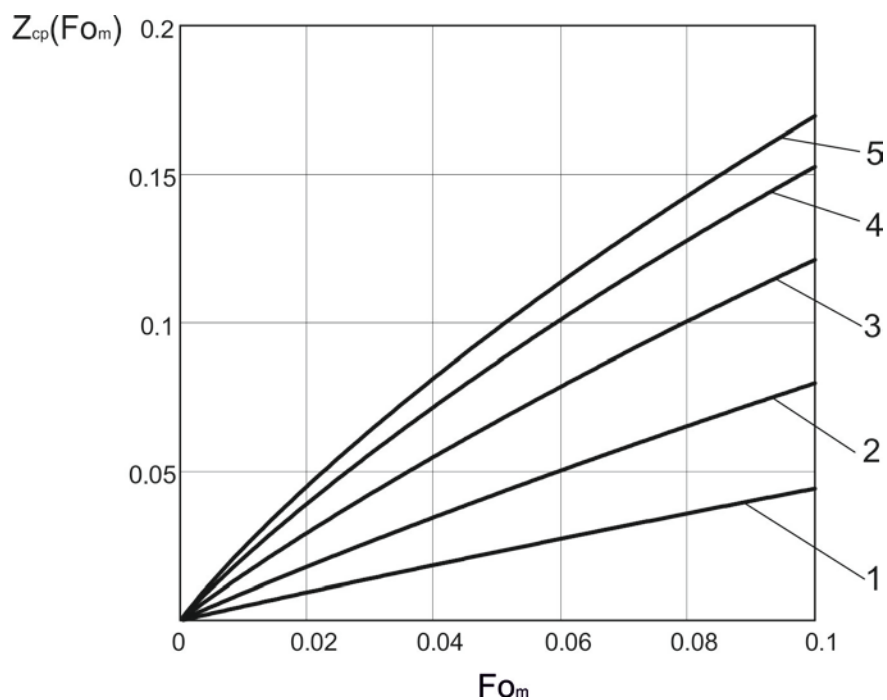


Рисунок 3.5. Кинетика изменения средней безразмерной концентрации в бетоне для области малых значений чисел Фурье при следующих значениях Bi_m : 1 - 0,5; 2 - 1; 3 - 1,75; 4 - 2,5; 5 - 3

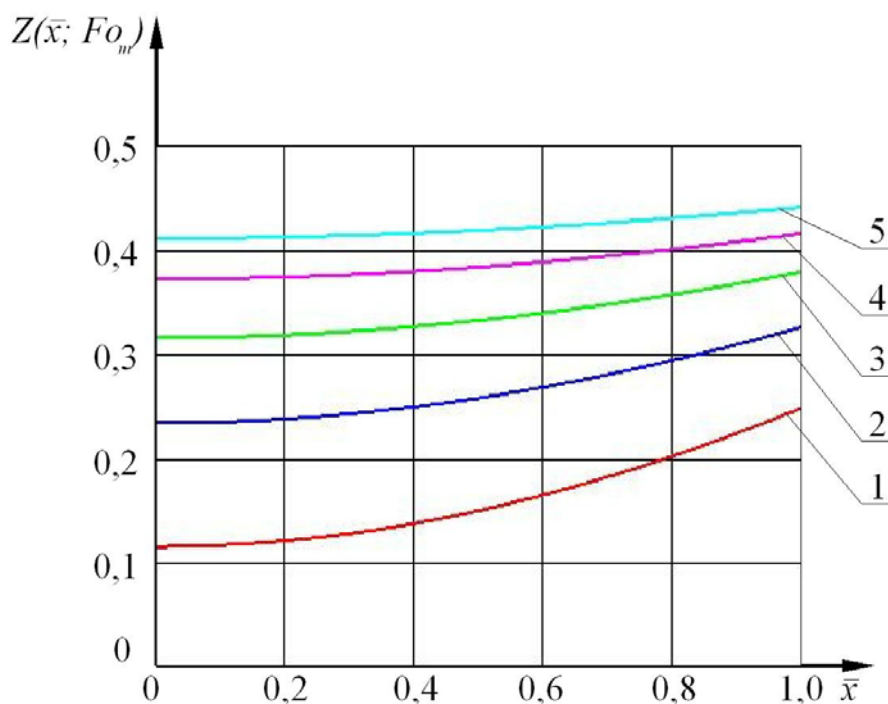


Рисунок 3.6. Профиль безразмерных концентраций гидроксида кальция по толщине стенки резервуара при $Bi_m=1$, $K_G=1$, $b=0,144$, $Z_p(0)=0,5$; с разными значениями Fo_m : 1-0,5; 2-1; 3-1,5; 4-2; 5-2,5

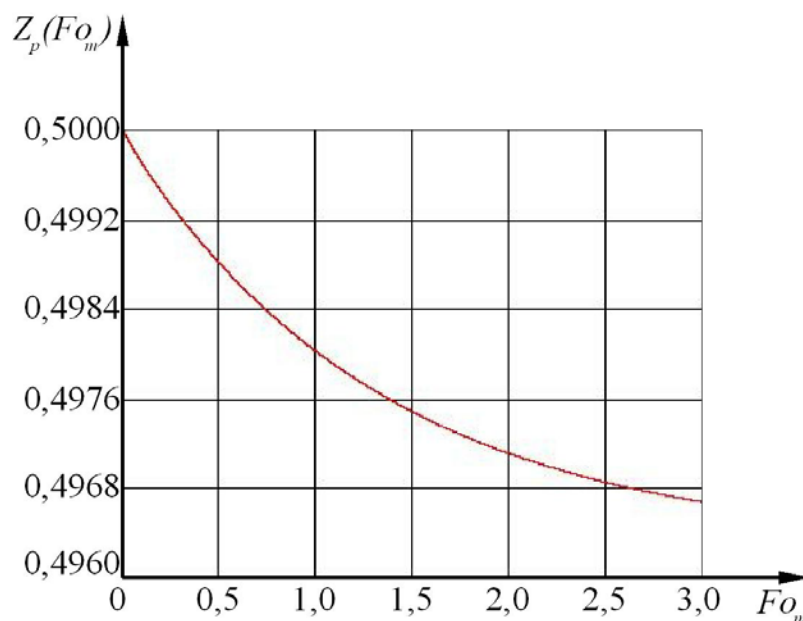


Рисунок 3.7. Изменение равновесной концентрации на поверхности твердого тела при $Bi_m=1$, $K_G=1$, $b=0,144$, $Z_p(0)=0,5$

диссертационного исследования.

Рисунок 3.4 показывает соответствующие этому случаю кинетические кривые накопления вещества в жидкости.

Безусловным положительным моментом полученных зависимостей является возможность решения обратной задачи, когда имеющиеся экспериментальные данные с помощью данной модели позволят прогнозировать численное значение источника «свободного гидроксида кальция». Полученные выражения позволяют определять значение концентраций переносимого компонента - гидроксида кальция по толщине конструкции в любой момент времени и, кроме того, дают возможность расчета содержаний этого вещества в жидкой фазе и среднее по толщине и объему конструкции, т.е. расчета кинетики процесса по твердой и жидкой фазам, что в конечном итоге позволяет с минимальной погрешностью прогнозировать долговечность и надежность объектов строительного комплекса.

Необходимым при осуществлении вычислений является наличие информации о статических и кинетических характеристиках процесса, которая может быть получена только на базе проведенных экспериментальных исследований. К статическим характеристикам относится информация о равновесии в системе «бетон-жидкость» и определение коэффициентов a и b в уравнении (3.12); под кинетическими подразумевается информация о коэффициентах массопроводности и массоотдачи в жидкой среде и плотности потока массы переносимого компонента.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНОЕ ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССА ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА ПЕРВОГО ВИДА

4.1. РЕЗУЛЬТАТЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

Коррозионная стойкость исследовалась на образцах-кубах размером 3х3х3 см, изготовленных из портландцемента марок ПЦ 400-Д-0, ПЦ 500-Д-0, ПЦ 550-Д-0 с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Исследуемая система, для портландцемента каждой марки, составлялась из плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см. Боковые грани пластин, а также торцевая грань нижней пластины, покрывались слоем битумно-полимерной мастики холодного отверждения марки «Дорос-МБПХ» (рис. 4.1).

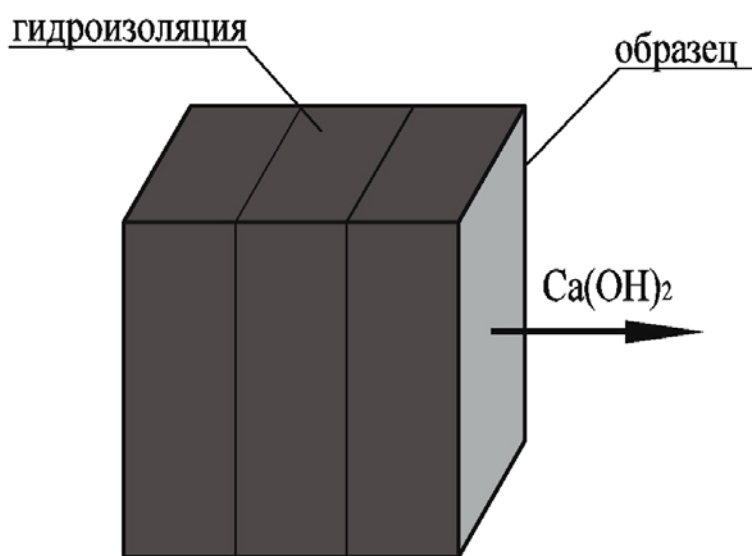


Рисунок 4.1. Схема образца для испытаний на коррозионную стойкость

Образцы погружались в водную среду объемом 1000 см³ с pH=6,6, откуда с периодичностью 14 суток отбирались пробы для титрования, объемом 100 см³. На момент погружения возраст образцов достиг 28 суток.

В качестве реакционной среды использовалась дистиллированная вода.

Суждение о кинетике и степени развития процессов коррозии проводилось на основании результатов химических анализов жидкой и твердой фаз, а также других исследований, позволяющих судить об изменениях, происшедших в цементном камне и жидкости в результате их взаимодействия.

Изучение состава образцов цементного камня после воздействия дистиллированной воды проведено методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии, комплексонометрии.

Результаты термического анализа образцов цементного камня, изготовленных из разных марок портландцемента, до воздействия на него водной среды и внутренних пластин образцов после воздействия водной среды в течение 70 суток представлены на рисунках 4.2 – 4.7.

В приведенных дериватограммах, массы исследуемых навесок образцов составляли следующие значения (таблица 4.1).

Таблица 4.1

Массы исследуемых навесок образцов цементного камня

№ п.п.	Марка портландцемента	Масса навески до коррозионного воздействия, г	Масса навески после коррозионного воздействия, г
1	ПЦ 400-Д-0	3,180	3,152
2	ПЦ 500-Д-0	3,199	3,192
3	ПЦ 550-Д-0	3,178	3,177

На кривых ДТА имеется четыре эндотермических эффекта и один экзотермический эффект (таблица 4.2).

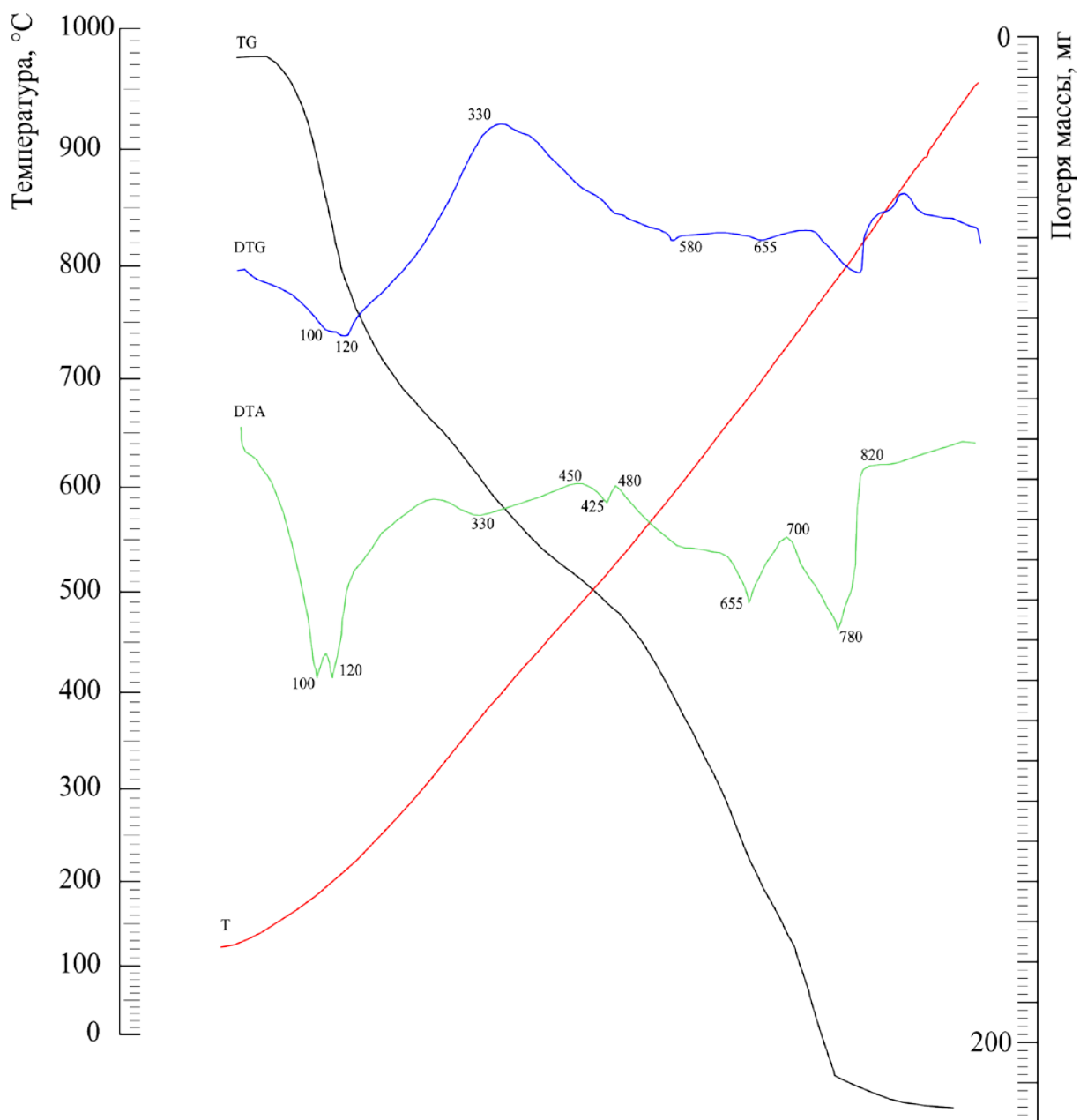


Рисунок 4.2. Дериватограмма образца цементного камня, изготовленного из портландцемента марки ПЦ 400-Д-0 до воздействия водной среды

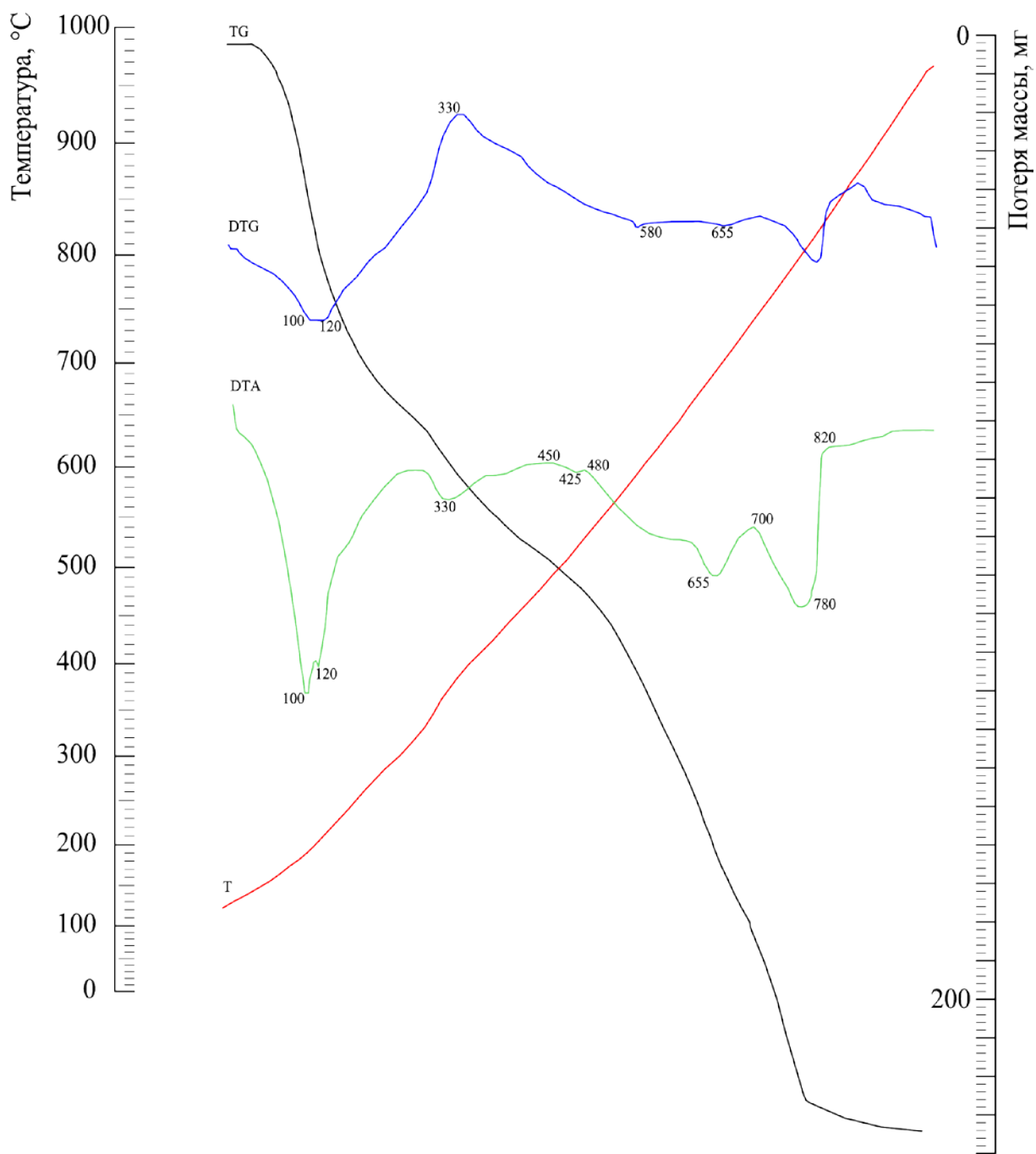


Рисунок 4.3. Дериватограмма образца цементного камня, изготовленного из портландцемента марки ПЦ 400-Д-0 после воздействия водной среды (70 суток)

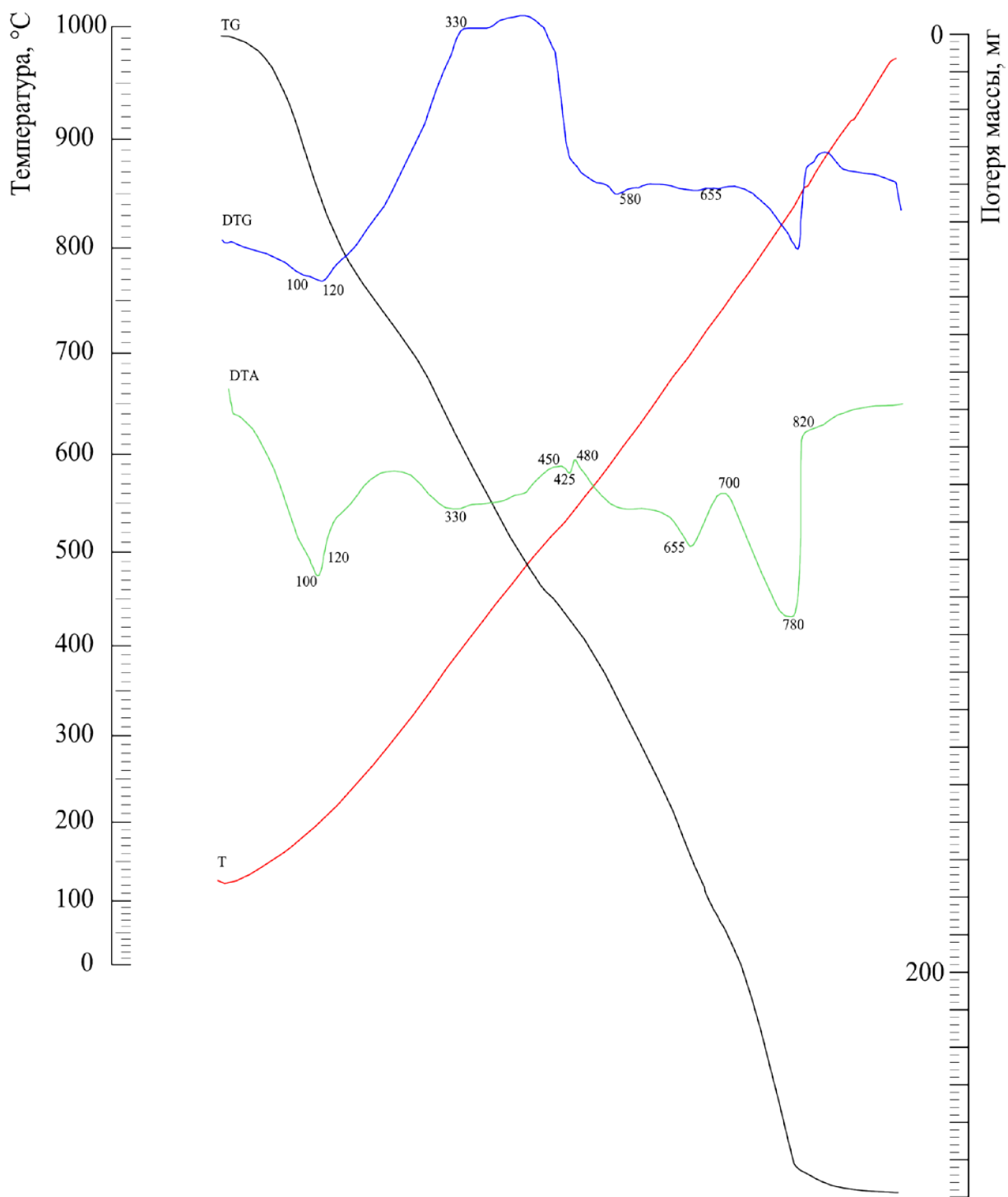


Рисунок 4.4. Дериватограмма образца цементного камня, изготовленного из портландцемента марки ПЦ 500-Д-0 до воздействия водной среды

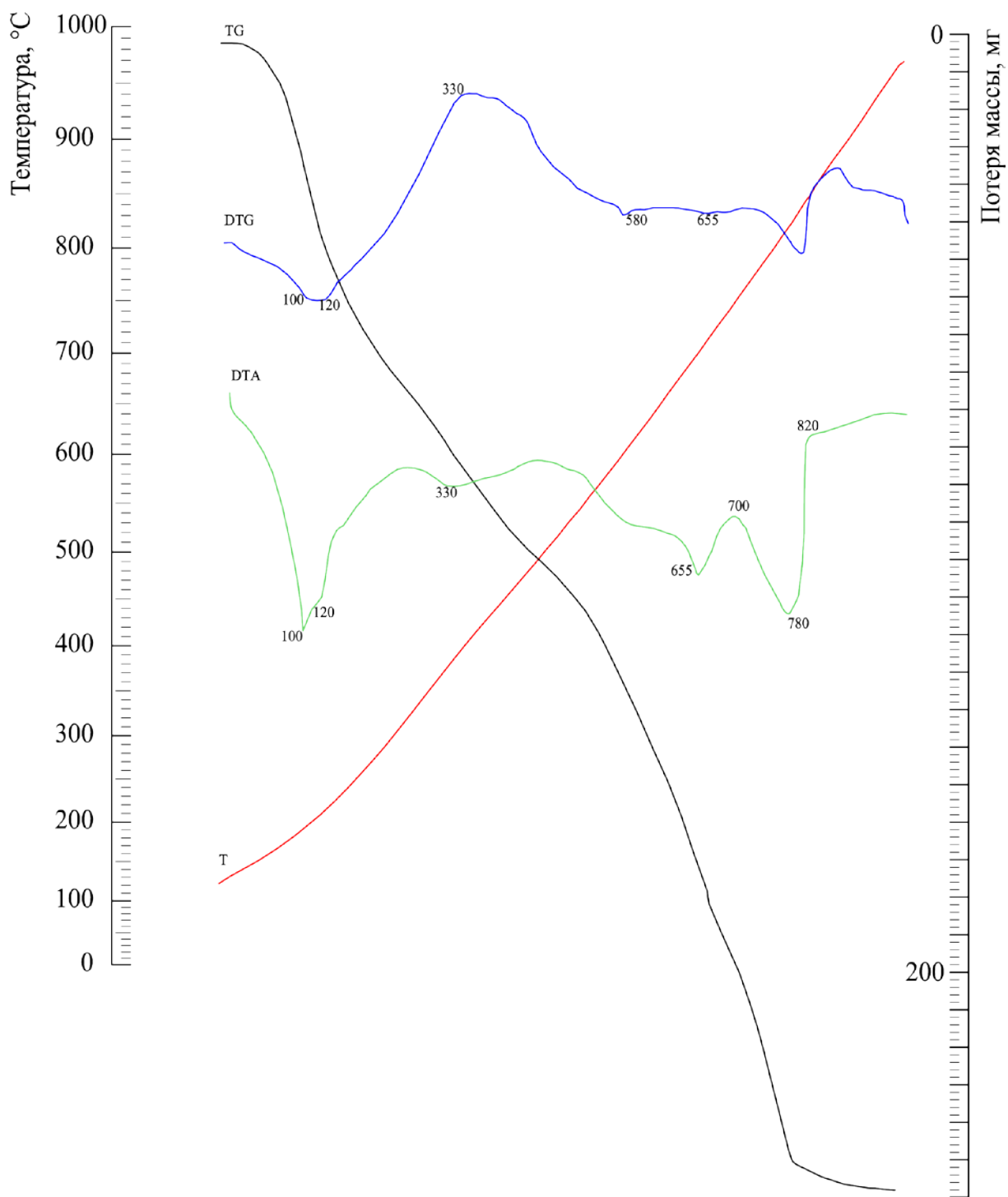


Рисунок 4.5. Дериватограмма образца цементного камня, изготовленного из портландцемента марки ПЦ 500-Д-0 после воздействия водной среды (70 суток)

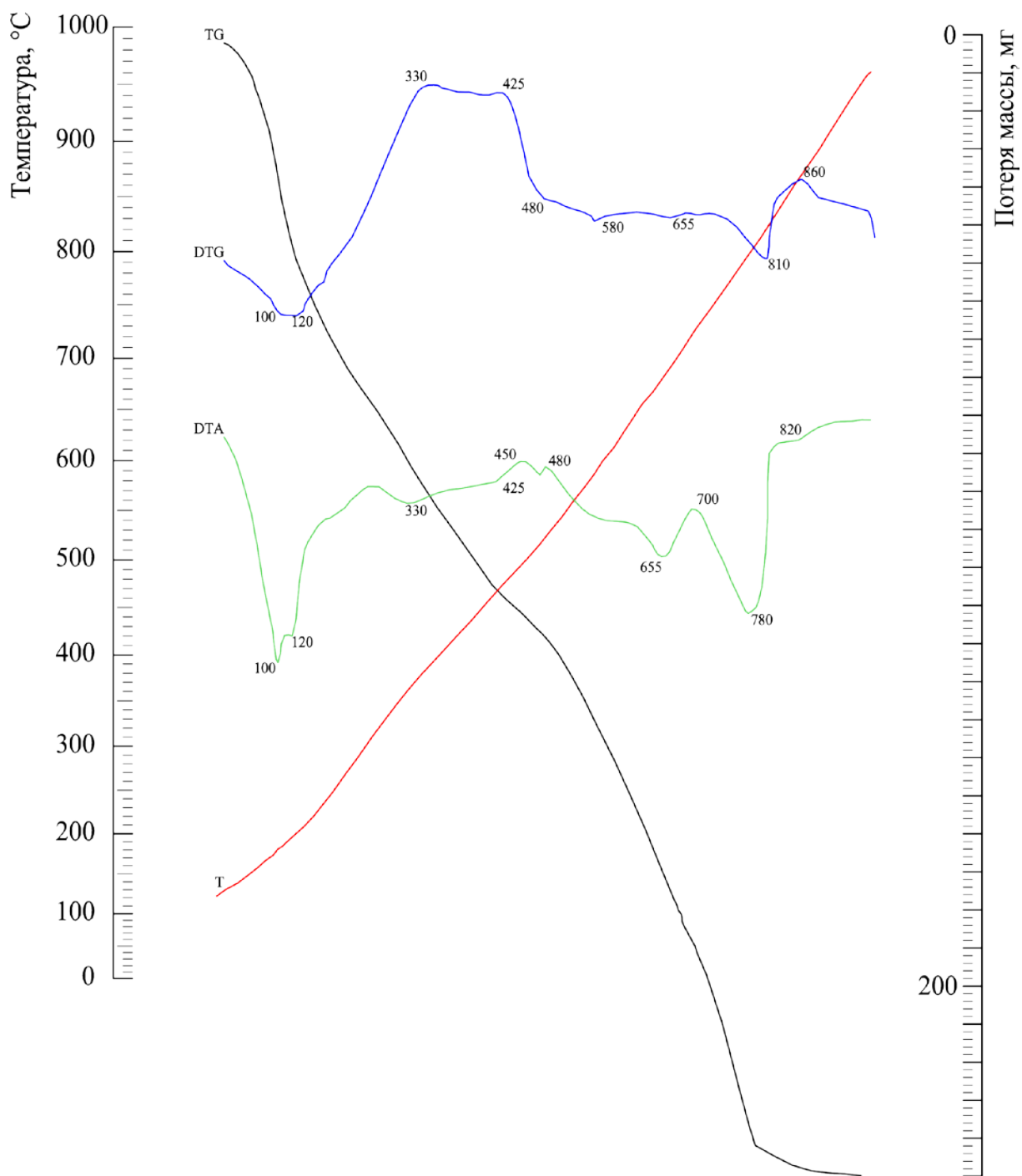


Рисунок 4.6. Дериватограмма образца цементного камня, изготовленного из портландцемента марки ПЦ 550-Д-0 до воздействия водной среды

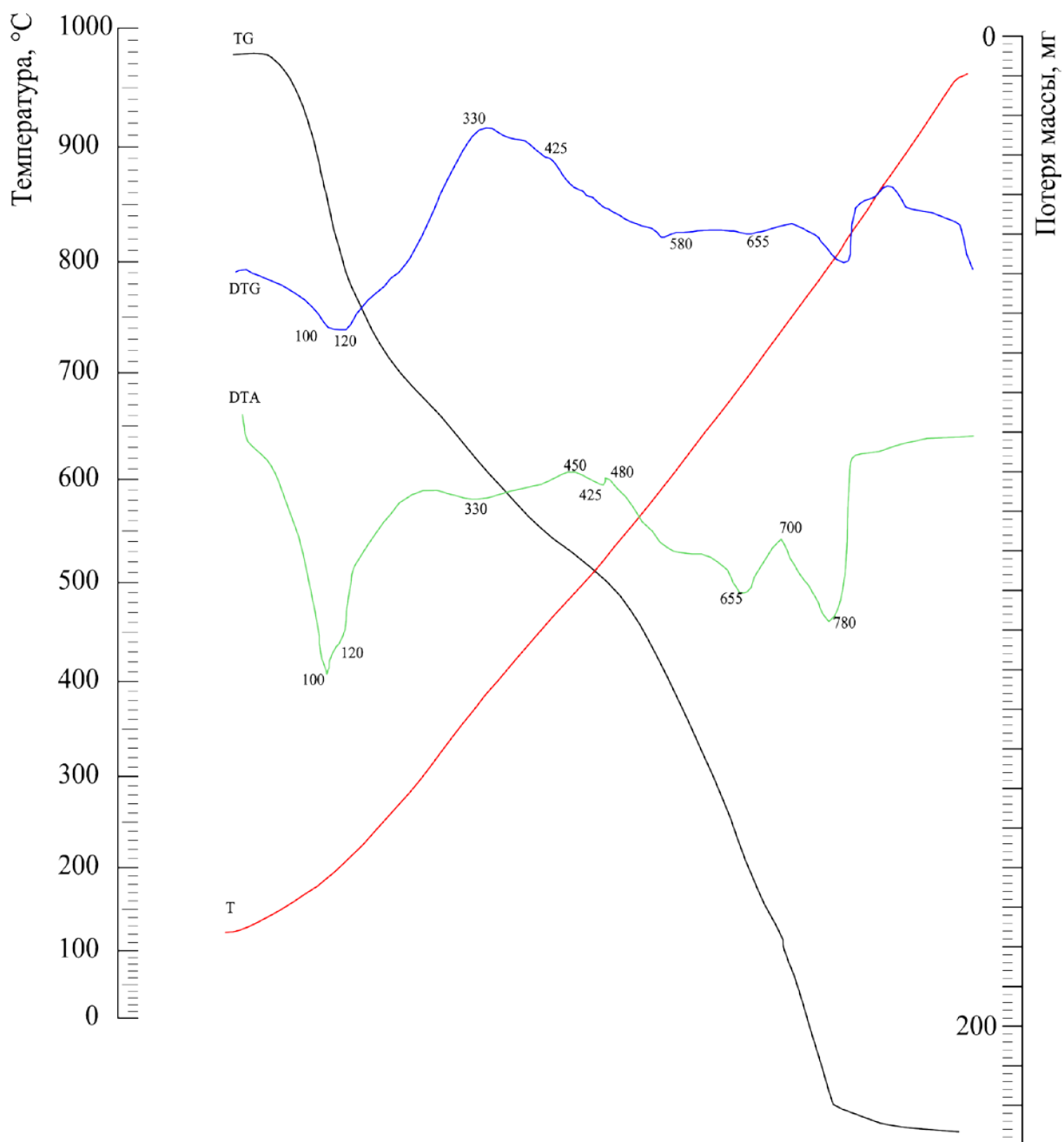


Рисунок 4.7. Дериватограмма образца цементного камня, изготовленного из портландцемента марки ПЦ 550-Д-0 после воздействия водной среды (70 суток)

Таблица 4.2

Изменение массы и энергии образцов при испытании на дериватографе

t, °C	Характер эффекта	Процесс, вызывающий эффект	Изменение массы, до воздействия водной среды	Изменение массы, после воздействия водной среды
Образцы цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0				
100-130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	8,30	3,56
300-400	Экзотермический	Выгорание органических примесей	1,68	0,74
430-480	Эндотермический	Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	1,97	0,78
550-650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	2,48	3,13
750-815	Эндотермический	Переход одной формы двух-кальциевого силиката в другую $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	5,08	3,31
Общее изменение массы составило			34,58	15,64
Образцы цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0				
100-130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	8,10	4,65
300-400	Экзотермический	Выгорание органических примесей	1,65	0,75
430-480	Эндотермический	Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	2,00	1,05
550-650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	2,50	3,15
750-815	Эндотермический	Переход одной формы двух-кальциевого силиката в другую $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	5,35	3,91
Общее изменение массы составило			35,50	17,20
Образцы цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0				
100-130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	7,90	3,97
300-400	Экзотермический	Выгорание органических Примесей	1,60	0,80
430-480	Эндотермический	Дегидратация гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	2,03	0,97
550-650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	2,60	3,20
750-815	Эндотермический	Переход одной формы двух-кальциевого силиката в другую $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	5,50	4,00
Общее изменение массы составило			36,03	18,11

По данным дифференциально-термического анализа во всех пробах зафиксировано резкое уменьшение содержания гидроксида кальция по эндоэффекту при температуре 430-480 °С (таблица 4.3).

Таблица 4.3

Содержание гидроксида кальция в порах образцов, после воздействия водной среды (в пересчете на CaO), %

Образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0	Содержание $Ca(OH)_2$, %					
	контр.	14 сут.	28 сут.	42 сут.	56 сут.	70 сут.
внешняя пластина	1,97	1,24	1,01	0,87	0,81	0,78
переходная пластина		1,77	1,62	1,49	1,26	1,18
внутренняя пластина		1,96	1,91	1,76	1,54	1,37
Образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0	Содержание $Ca(OH)_2$, %					
	контр.	14 сут.	28 сут.	42 сут.	56 сут.	70 сут.
внешняя пластина	1,99	1,41	1,18	1,11	1,03	0,97
переходная пластина		1,84	1,65	1,43	1,31	1,26
внутренняя пластина		1,98	1,81	1,64	1,48	1,39
Образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0	Содержание $Ca(OH)_2$, %					
	контр.	14 сут.	28 сут.	42 сут.	56 сут.	70 сут.
внешняя пластина	2,01	1,57	1,35	1,34	1,24	1,15
переходная пластина		1,91	1,67	1,37	1,35	1,33
внутренняя пластина		2,00	1,71	1,52	1,42	1,40

В результате получены профили концентраций гидроксида кальция по толщине образцов в водной среде (рис. 4.8 - 4.10).

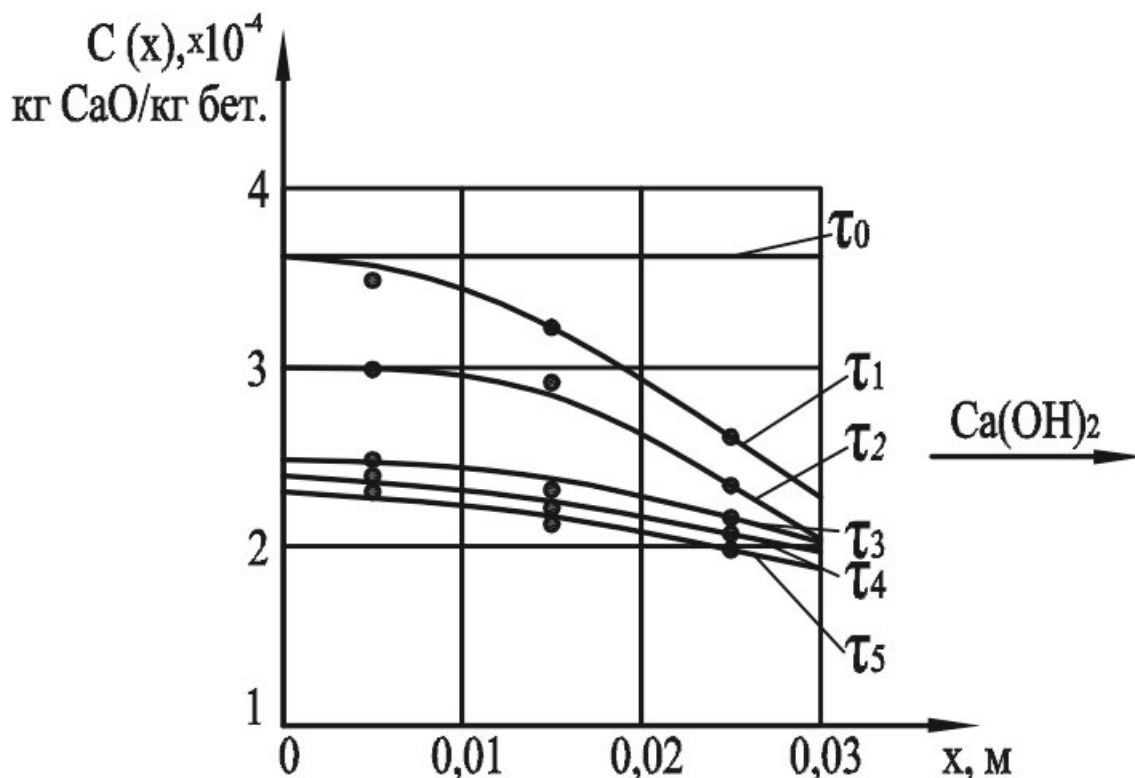


Рисунок 4.8. Профили концентраций $Ca(OH)_2$ по толщине образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0 в водной среде при τ : 1 - 14 сут; 2 - 28 сут; 3 - 42 сут; 4 - 56 сут; 5 - 70 сут

Для подтверждения данных ДТА в соответствии с методикой, изложенной в п. 2.2.4, были сняты ИК-спектры образцов (рис. 4.11- 4.16).

Кроме того, комплексометрическим методом объемного анализа (п. 2.2.1) проводился контроль содержания катионов кальция в растворах, результаты которого представлены на рисунке 4.17.

Параллельно с этим регистрировалось значение водородного показателя pH с помощью прибора ЭВ-74 согласно методике, изложенной в п. 2.2.2. Результаты наблюдений сведены в таблицу 4.4.

В условиях, когда бетонное изделие подвергается воздействию агрессивной среды, интенсивность коррозионных процессов зависит от

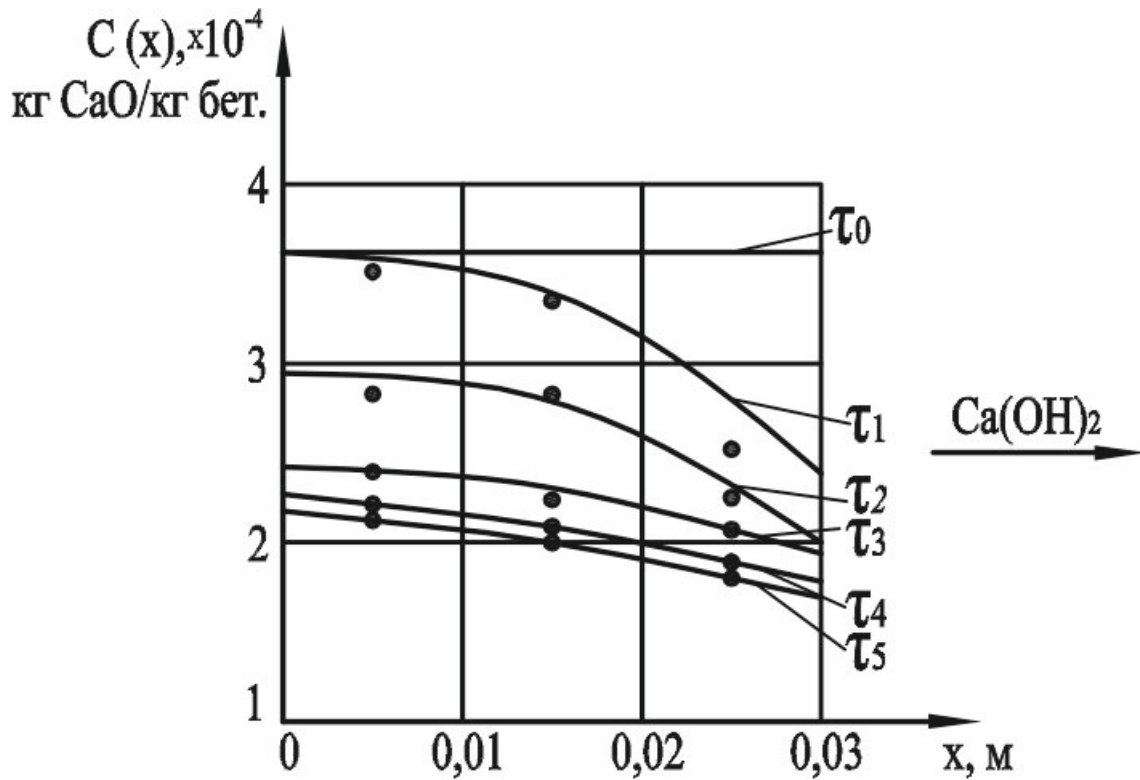


Рисунок 4.9. Профили концентраций $Ca(OH)_2$ по толщине образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0 в водной среде при τ : 1 - 14 сут; 2 - 28 сут; 3 - 42 сут; 4 - 56 сут; 5 - 70 сут

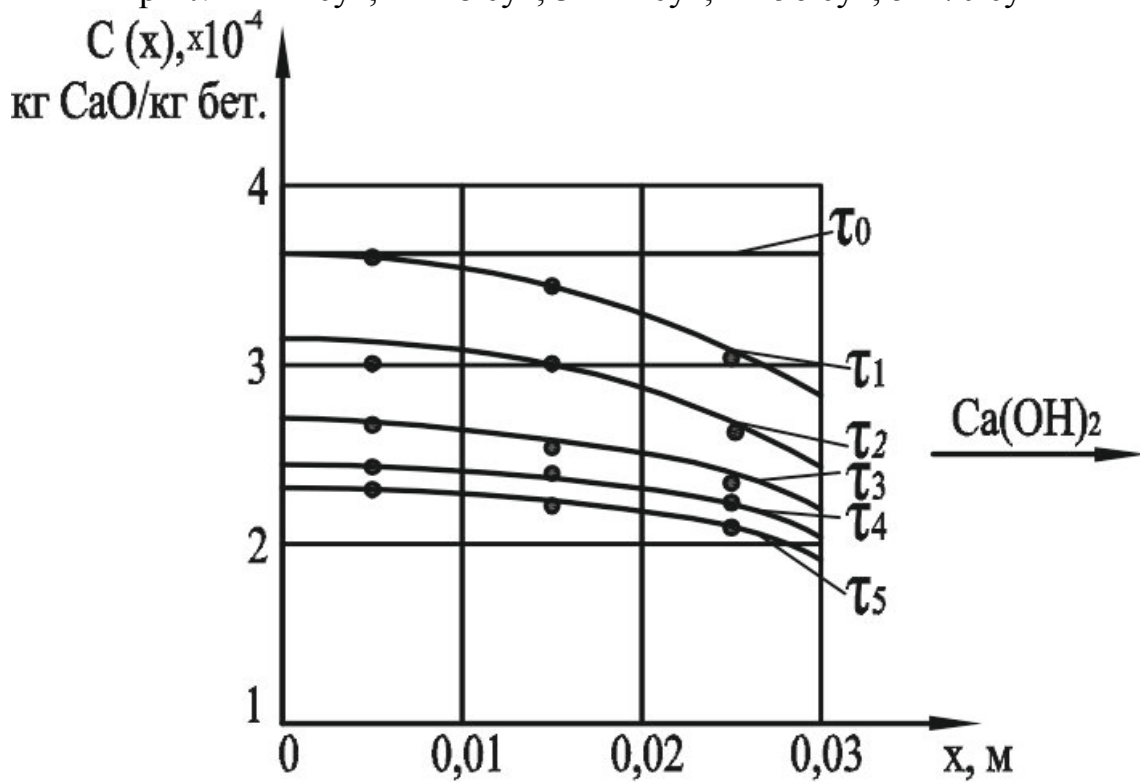


Рисунок 4.10. Профили концентраций $Ca(OH)_2$ по толщине образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0 в водной среде при τ : 1 - 14 сут; 2 - 28 сут; 3 - 42 сут; 4 - 56 сут; 5 - 70 сут

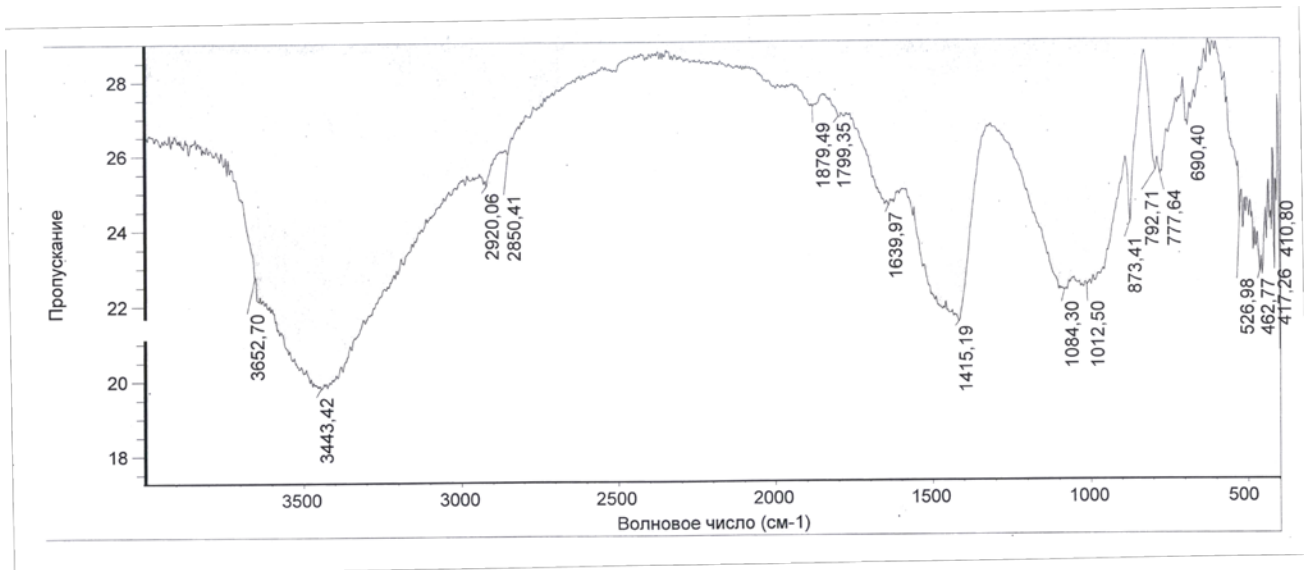


Рисунок 4.11. ИК- спектр образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0 до воздействия водной среды

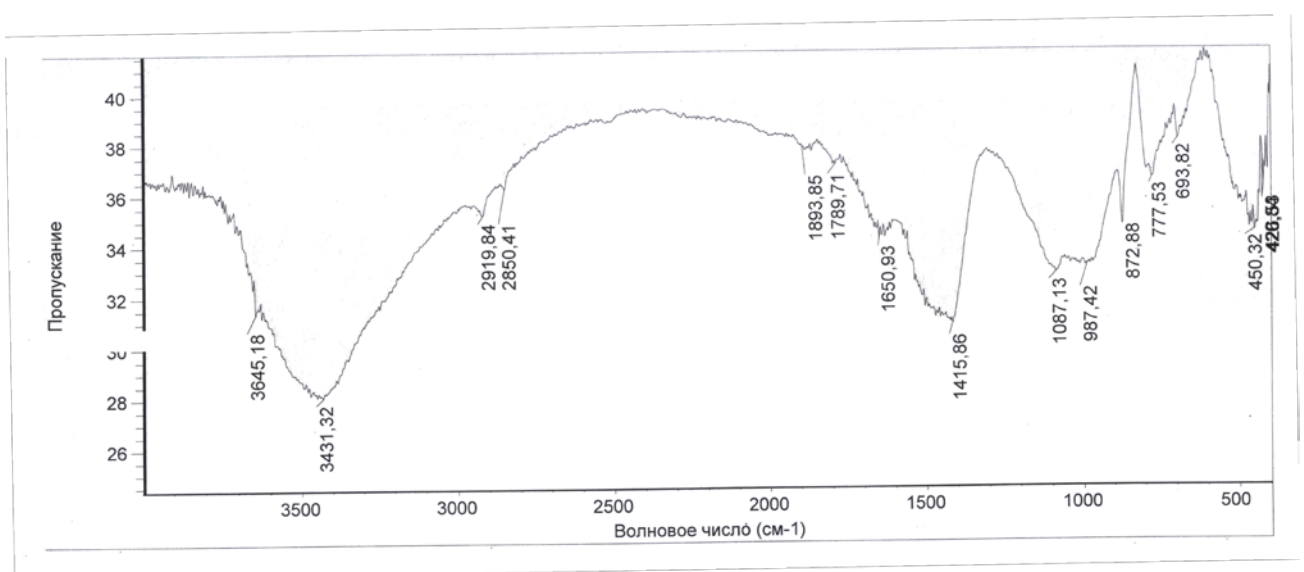


Рисунок 4.12. ИК- спектр образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0 после воздействия водной среды

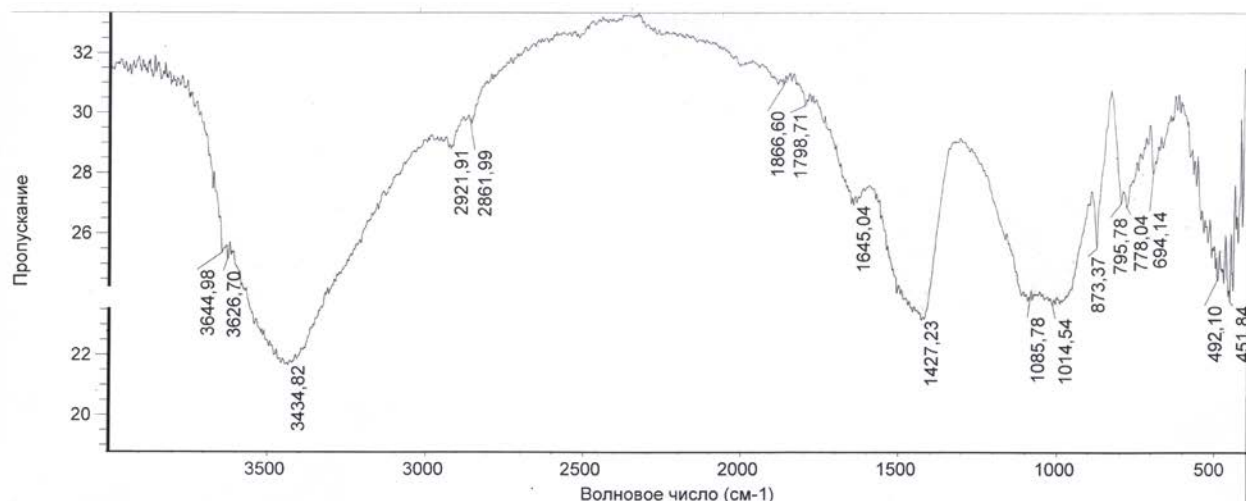


Рисунок 4.13. ИК- спектр образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0 до воздействия водной среды

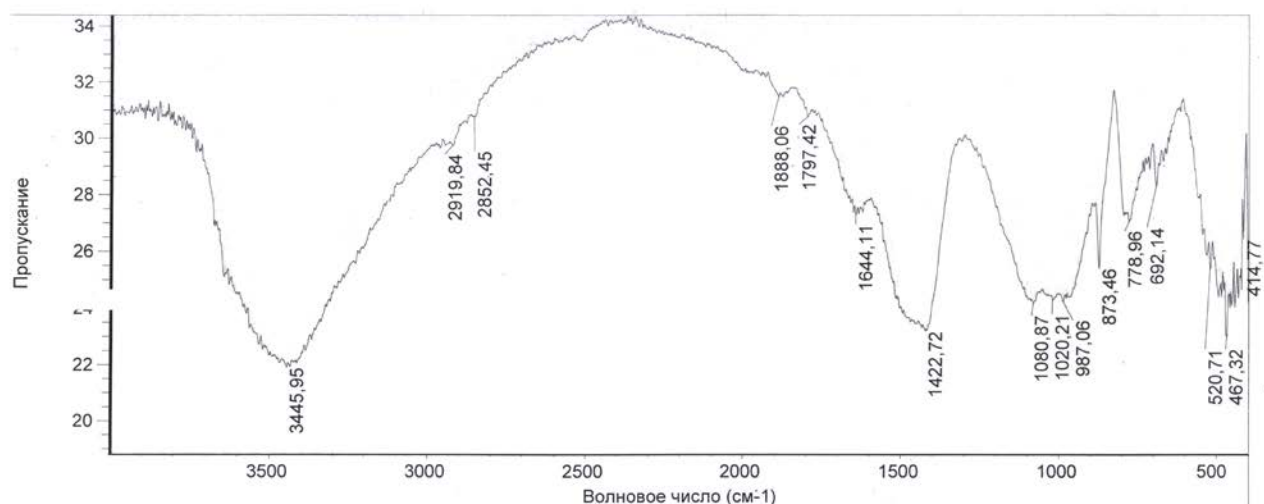


Рисунок 4.14. ИК- спектр образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0 после воздействия водной среды

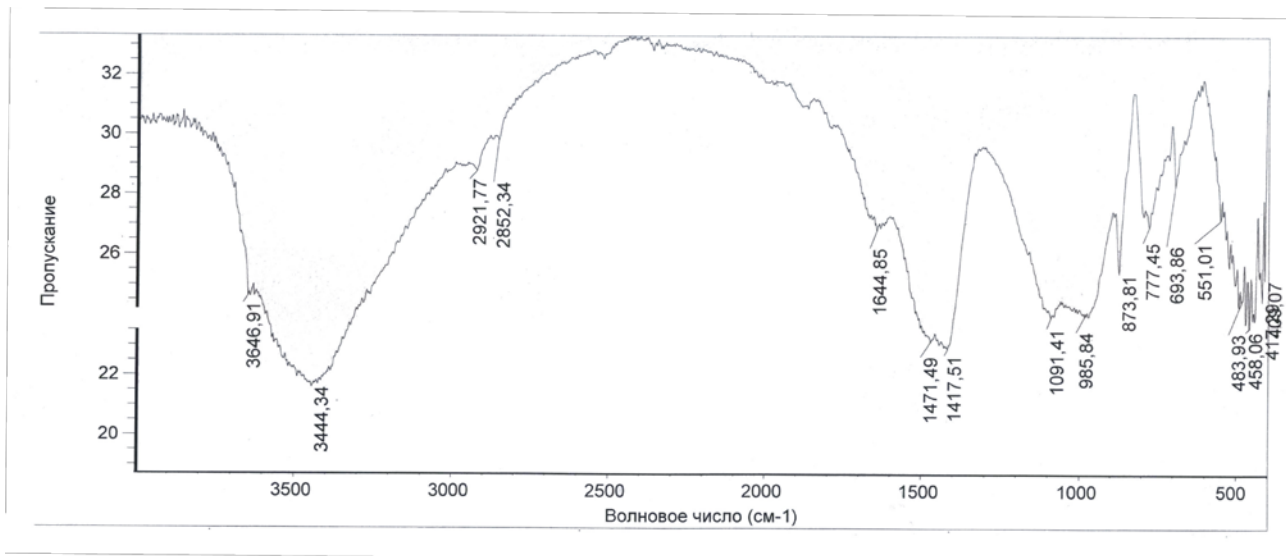


Рисунок 4.15. ИК- спектр образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0 до воздействия водной среды

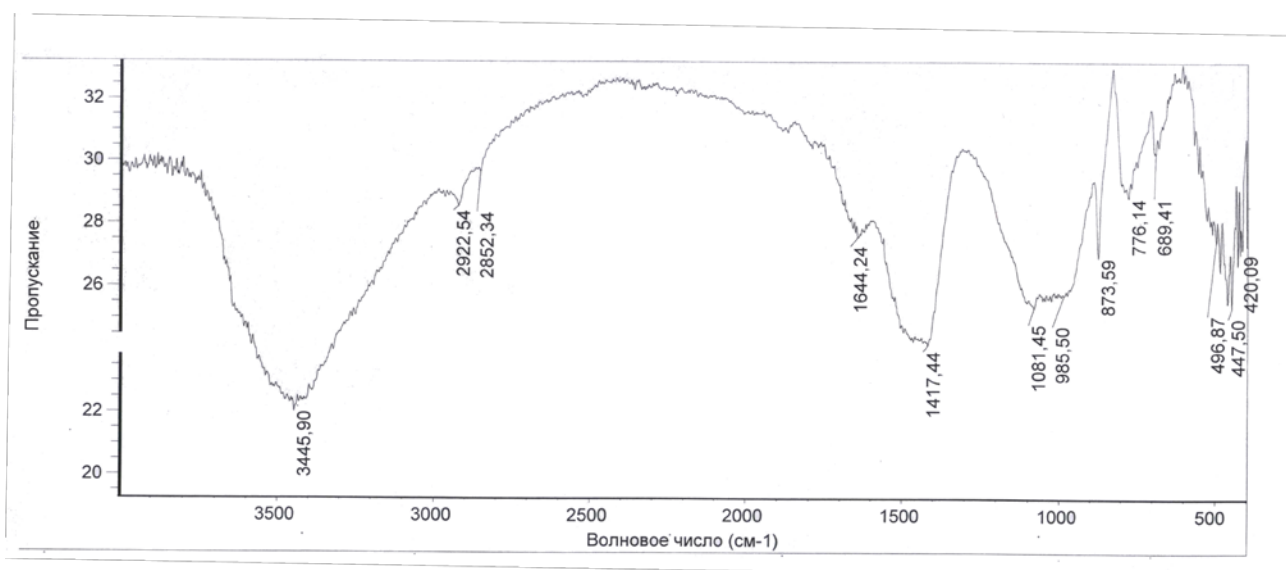


Рисунок 4.16. ИК- спектр образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0 после воздействия водной среды

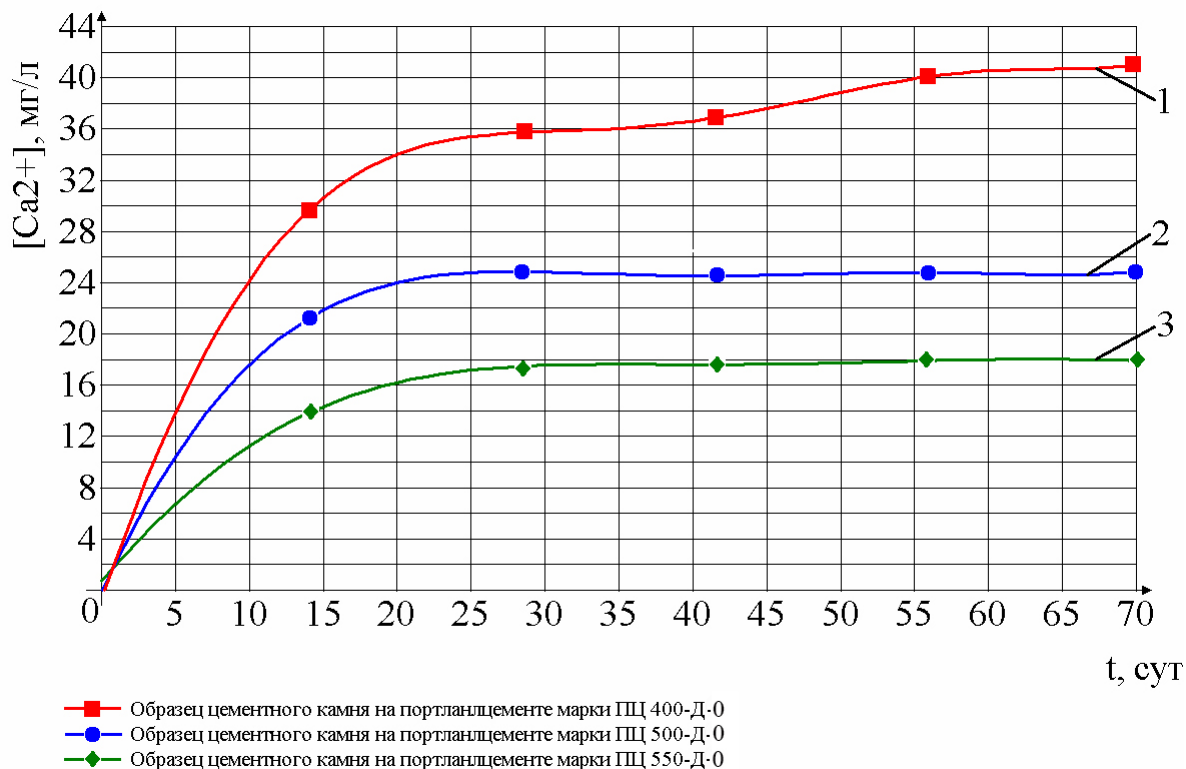


Рисунок 4.17. Изменение концентрации катионов Ca^{2+} в жидкой фазе:
 1- образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0;
 2- образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0;
 3- образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0.

Таблица 4.4.

Изменение pH среды

pH	τ , сут					
	исход.	14	28	42	56	70
pH	образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0					
	6,60	7,50	7,59	7,69	7,75	7,80
	образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0					
pH	6,60	7,30	7,57	7,65	7,70	7,74
	образец цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0					
pH	6,60	7,10	7,55	7,61	7,65	7,70

кинетики проникновения в него агрессивных компонентов, которая в значительной степени определяется структурными особенностями бетона. Для определения плотности в соответствии с методикой проведения

исследований, изложенной во второй главе п. 2.2.5., были изготовлены образцы-кубы размером $3 \times 3 \times 3$ см.

Плотность образцов ρ_w вычислена по формуле (2.4):

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 = \frac{56,88}{27} \cdot 1000 = 2107 \text{ (кг/м}^3\text{)} \text{ (марка портландцемента ПЦ 400-Д-0);}$$

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 = \frac{57,15}{27} \cdot 1000 = 2117 \text{ (кг/м}^3\text{)} \text{ (марка портландцемента ПЦ 500-Д-0);}$$

$$\rho_w = \frac{m}{V} \cdot 1000 = \frac{58}{27} \cdot 1000 = 2148 \text{ (кг/м}^3\text{)} \text{ (марка портландцемента ПЦ 550-Д-0).}$$

Истинная плотность образцов ρ вычислена по формуле (2.5):

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_e}{m + m_1 - m_2} = \frac{10 \cdot 1}{10 + 78,69 - 84,38} = 2320 \text{ (кг/м}^3\text{)} \text{ (марка портландцемента ПЦ 400-Д-0);}$$

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_e}{m + m_1 - m_2} = \frac{10 \cdot 1}{10 + 79,86 - 85,68} = 2393 \text{ (кг/м}^3\text{)} \text{ (марка портландцемента ПЦ 500-Д-0);}$$

$$\rho = \frac{m \cdot \rho_e}{m + m_1 - m_2} = \frac{10 \cdot 1}{10 + 79,89 - 85,88} = 2494 \text{ (кг/м}^3\text{)} \text{ (марка портландцемента ПЦ 550-Д-0).}$$

Водопоглощение бетона вычислено по формуле (2.7):

$$W_m = \frac{m_c - m_e}{m_c} \cdot 100\% = \frac{56,88 - 64,93}{56,88} \cdot 100\% = 14,16\% \text{ (марка портландцемента ПЦ 400-Д-0);}$$

$$W_m = \frac{m_c - m_e}{m_c} \cdot 100\% = \frac{57,15 - 65,12}{57,15} \cdot 100\% = 13,95\% \text{ (марка портландцемента ПЦ 500-Д-0);}$$

$$W_m = \frac{m_c - m_e}{m_c} \cdot 100\% = \frac{58 - 65,9}{58} \cdot 100\% = 13,62\% \text{ (марка портландцемента ПЦ 550-Д-0).}$$

Полный объем пор бетона Π_n вычислен по формуле (2.8):

$$\Pi_n = \left(\frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{2320 - 2107}{2320} \right) \cdot 100\% = 9,18\% \text{ (марка портландцемента ПЦ 400-Д-0);}$$

$$\Pi_n = \left(\frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{2393 - 2117}{2393} \right) \cdot 100\% = 11,54\% \text{ (марка портландцемента ПЦ 500-Д-0);}$$

$$\Pi_n = \left(\frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\% = \left(\frac{2494 - 2148}{2494} \right) \cdot 100\% = 13,88\% \text{ (марка портландцемента ПЦ 550-Д-0).}$$

Проведенные исследования являются отправной точкой глубокого изучения процессов коррозии первого вида. В настоящий момент определены данные о насыщении жидкости гидроксидом кальция в условиях ее ограниченного объема, необходимые для расчета коэффициентов массопереноса по разработанной модели, с учетом различных марок портландцемента.

ГЛАВА 5. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА. ПРОВЕРКА АДЕКВАТНОСТИ МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ

5.1. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КОЭФФИЦИЕНТОВ МАССОПЕРЕНОСА

Анализ результатов проведенных комплексных физико-химических исследований подтверждает принятые ранее модельные представления о характере массопереноса в рассматриваемой системе «твердое тело – жидкая нейтральная среда» в условиях ограниченного объема жидкой фазы, что позволяет рассчитать по разработанной математической модели характеристики массопереноса «свободного гидроксида кальция» при коррозии цементного бетона первого вида.

Проведем оценочные расчеты при значениях геометрических и физических величин, представленных в п. 3.3.

Плотность потока массы вещества i из бетона в жидкую среду определяется следующим образом:

$$i = \frac{\Delta C_{ж}}{S \cdot \tau} \quad (5.1)$$

$\Delta C_{ж}$ – масса вещества, перешедшего из бетона в жидкую среду, кг.

Анализируя профили концентраций гидроксида кальция по толщине бетона (рис. 4.8 – 4.10) для разных марок портландцемента, определяем градиенты концентраций на границе раздела фаз и по формуле (2.15) рассчитываем значение коэффициента массопроводности k .

Значение коэффициента массоотдачи β согласно модели Льюиса-Уитмена (согласно п. 2.3.3) рассчитывается по формуле (2.19).

Результаты расчетов сведены в таблицы 5.1. – 5.3

Таблица 5.1.

Экспериментально рассчитанные характеристики массопереноса для
образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 400-Д-0

№ п/п	Наименование показателя	τ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока массы вещества, кг/(м ² ·с)	$1,37 \cdot 10^{-8}$	$7,72 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-9}$	$1,11 \cdot 10^{-9}$	$8,27 \cdot 10^{-10}$
2	Коэффициент массопроводности, м ² /с	$8,95 \cdot 10^{-10}$	$5,55 \cdot 10^{-10}$	$1,11 \cdot 10^{-10}$	$1,05 \cdot 10^{-10}$	$1,02 \cdot 10^{-10}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$9,21 \cdot 10^{-7}$	$9,19 \cdot 10^{-7}$	$9,21 \cdot 10^{-7}$	$9,17 \cdot 10^{-7}$	$9,18 \cdot 10^{-7}$
4	Массообменный критерий Фурье	1,203	0,746	0,149	0,141	0,137

Таблица 5.2.

Экспериментально рассчитанные характеристики массопереноса для
образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 500-Д-0

№ п/п	Наименование показателя	τ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока массы вещества, кг/(м ² ·с)	$2,55 \cdot 10^{-8}$	$5,14 \cdot 10^{-9}$	$1,29 \cdot 10^{-10}$	$1,01 \cdot 10^{-10}$	$8,27 \cdot 10^{-11}$
2	Коэффициент массопроводности, м ² /с	$1,78 \cdot 10^{-9}$	$3,71 \cdot 10^{-10}$	$1,54 \cdot 10^{-11}$	$1,41 \cdot 10^{-11}$	$1,38 \cdot 10^{-11}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$9,19 \cdot 10^{-7}$	$9,18 \cdot 10^{-7}$	$9,21 \cdot 10^{-7}$	$9,18 \cdot 10^{-7}$	$9,19 \cdot 10^{-7}$
4	Массообменный критерий Фурье	2,392	0,499	0,207	0,19	0,186

Таблица 5.3.

Экспериментально рассчитанные характеристики массопереноса для
образца цементного камня на портландцементе марки ПЦ 550-Д-0

№ п/п	Наименование показателя	τ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока массы вещества, кг/(м ² ·с)	$3,53 \cdot 10^{-8}$	$4,51 \cdot 10^{-9}$	$3,86 \cdot 10^{-10}$	$2,57 \cdot 10^{-10}$	$1,29 \cdot 10^{-10}$
2	Коэффициент массопроводности, м ² /с	$2,36 \cdot 10^{-9}$	$3,61 \cdot 10^{-10}$	$4,42 \cdot 10^{-11}$	$3,44 \cdot 10^{-11}$	$2,07 \cdot 10^{-11}$
3	Коэффициент массоотдачи, м/с	$9,19 \cdot 10^{-7}$	$9,19 \cdot 10^{-7}$	$9,19 \cdot 10^{-7}$	$9,18 \cdot 10^{-7}$	$9,21 \cdot 10^{-7}$
4	Массообменный критерий Фурье	3,172	0,485	0,059	0,046	0,028

Расчеты показывают, что в начальный период времени поток массы вещества максимален, в дальнейшем резко снижается. Резкое изменение всех характеристик массопереноса сменяется вялотекущим процессом, выходящим на экспоненту.

Анализируя изменение потока массы вещества в зависимости от марки портландцемента, можно сделать вывод о том, что при повышении марки портландцемента происходит снижение интенсивности потока массы вещества; аналогичным образом ведут себя коэффициенты массопроводности и масоотдачи.

По данным физико-химических исследований можно предположить, что в рассматриваемой системе при $\tau = 70$ сут устанавливаются условия близкие к равновесным. Зная концентрации «свободного гидроксида кальция» в твердой и жидкой фазах в данный момент времени, согласно закону Генри (1.6) определяем значение константы равновесия – m . Отсюда, согласно уравнению (3.23) получаем значение коэффициента, учитывающего характеристики фаз - K_G . Результаты расчетов отражены в таблице 5.4.

Таблица 5.4.

Экспериментально рассчитанные значения m и K_m для образцов цементного камня на портландцементе разных марок

№ п.п.	Марка портландцемента	m , кг жидкости/кг бетона	K_G
1.	ПЦ 400-Д-0	$0,184 \cdot 10^3$	11,89
2.	ПЦ 500-Д-0	$0,213 \cdot 10^3$	13,75
3.	ПЦ 550-Д-0	$0,246 \cdot 10^3$	15,93

Экспериментально рассчитанные значения характеристик массопереноса соответствуют данным литературных источников [56, 324].

Проведем расчеты по выражениям (3.69), (3.73) и (3.79), применяя разработанную нами уточняющую методику (п. 3.2) для образцов цементного камня на портландцементе разных марок с учетом определенных ранее характеристик процесса массопереноса.

Результаты расчетов приведены на рисунках 5.1-5.3.

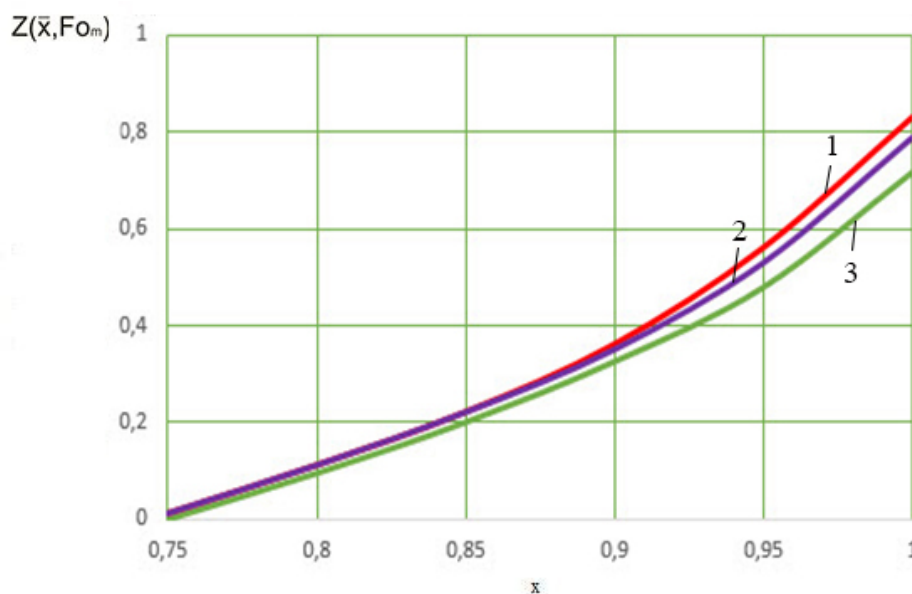


Рисунок 5.1. Профили безразмерных концентраций по толщине бетона с $Fo_m=0,2$: 1- для портландцемента марки ПЦ 400-Д-0 при $Bi_m=23,84$; 2 - для портландцемента марки ПЦ 500-Д-0 при $Bi_m=23,75$; 3 - для портландцемента марки ПЦ 550-Д-0 при $Bi_m=23,89$

Совместный анализ результатов численного (рисунки 3.3-3.5) и натурального (рисунки 5.1-5.3) экспериментов позволяет судить о сходимости полученных данных, что дает возможность использовать разработанную математическую модель и предложенный метод расчета процесса массопереноса при коррозии первого вида на реальных объектах, учитывая марку применяемого портландцемента.

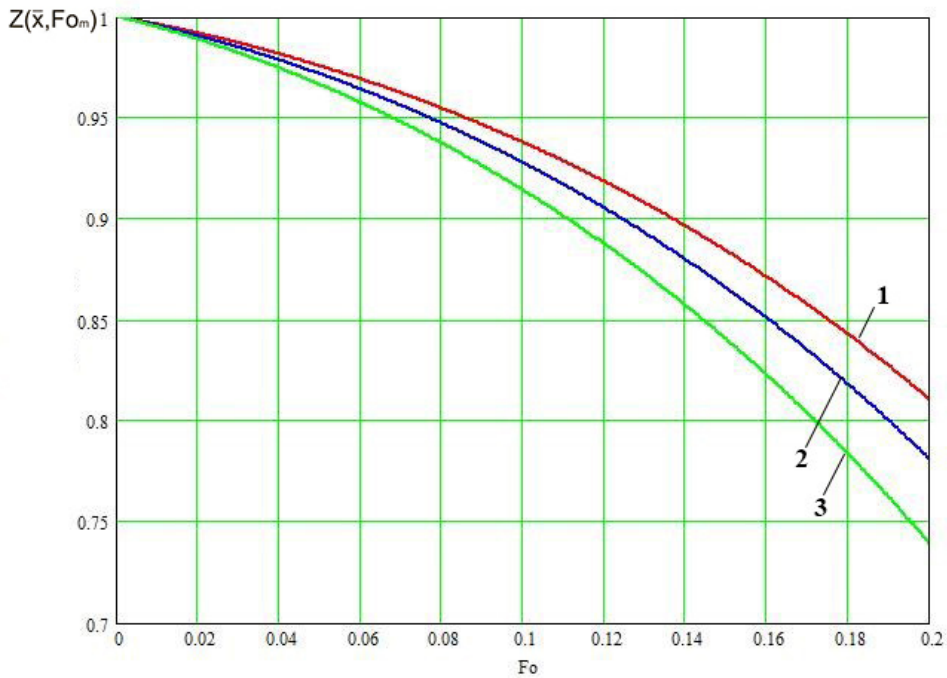


Рисунок 5.2. Кинетика изменения концентрации переносимого компонента в жидкой фазе: 1 - для портландцемента марки ПЦ 400-Д-0 при $Bi_m=23,84$; 2 - для портландцемента марки ПЦ 500-Д-0 при $Bi_m=23,75$; 3 - для портландцемента марки ПЦ 550-Д-0 при $Bi_m=23,89$

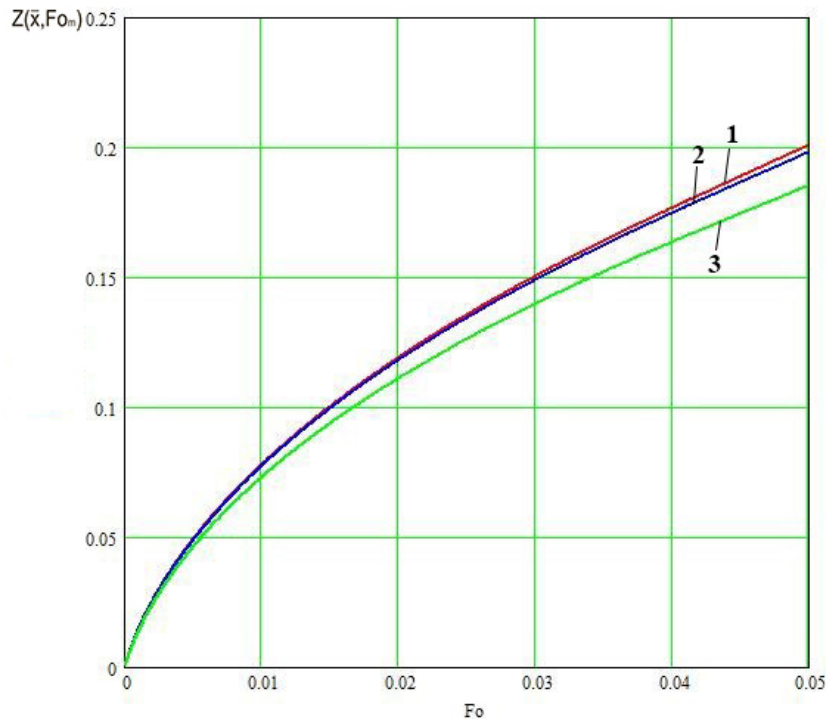


Рисунок 5.3. Кинетика изменения средней безразмерной концентрации в бетоне: 1- для портландцемента марки ПЦ 400-Д-0 при $Bi_m=23,84$; 2 - для портландцемента марки ПЦ 500-Д-0 при $Bi_m=23,75$; 3 - для портландцемента марки ПЦ 550-Д-0 при $Bi_m=23,89$

5.2. ИНТЕРПРЕТАЦИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ОБСЛЕДОВАНИЯ РЕЗЕРВУАРА ВОДЫ ДЛЯ ПОЖАРОТУШЕНИЯ

В работе [94] представлены результаты обследования резервуара воды для пожаротушения, расположенного на территории ООО «ЭГГЕР-Древпродукт» (Ивановская область, г. Шуя, Южное шоссе, 1).

Резервуар выполнен из сборного железобетона, имеет в плане прямоугольную форму с общими габаритными размерами $24,0 \times 24,0$ м. Отметка уровня днища резервуара - $3,4$ м от условной планировочной отметки земли. Высота надземной части $0,9...1,2$ м.

Каркас сооружения - сборный железобетонный. Состоит из колонн и ригелей, объединенных жестким диском покрытия из сборных ребристых железобетонных панелей размером $1,5 \times 6,0$ м. Стеновое ограждение - сборные железобетонные панели толщиной 400 мм.

Подробно объемно-планировочное и конструктивное решение обследованного сооружения представлено на рисунках 5.4.- 5.5.

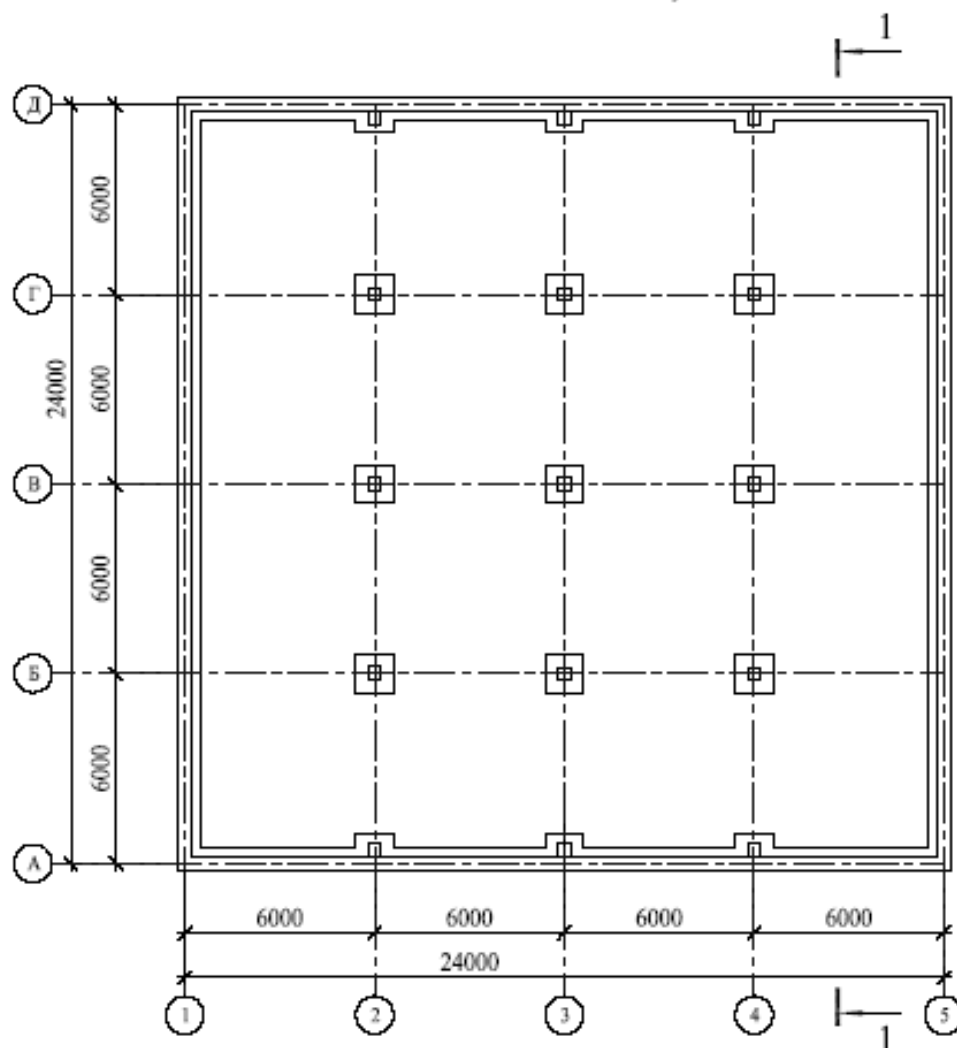
При проведении освидетельствования строительных конструкций резервуара были выявлены повреждения коррозионного характера: отсутствие защитного слоя бетона, коррозия арматуры, подтеки конденсата с признаками выщелачивания цементного камня (высолы).

По результатам обследования резервуара было установлено, что резерв защитной способности бетона по отношению к конструкционной арматуре практически исчерпан.

Единственным условием для продления срока службы резервуара является создание эффективного защитного слоя бетона.

Для практической оценки срока службы защитного слоя были выполнены расчеты по разработанной математической модели массопереноса для жидкостной коррозии цементных бетонов по механизму первого вида с учетом различных марок портландцемента по

План на отметке -3,400



1 - 1

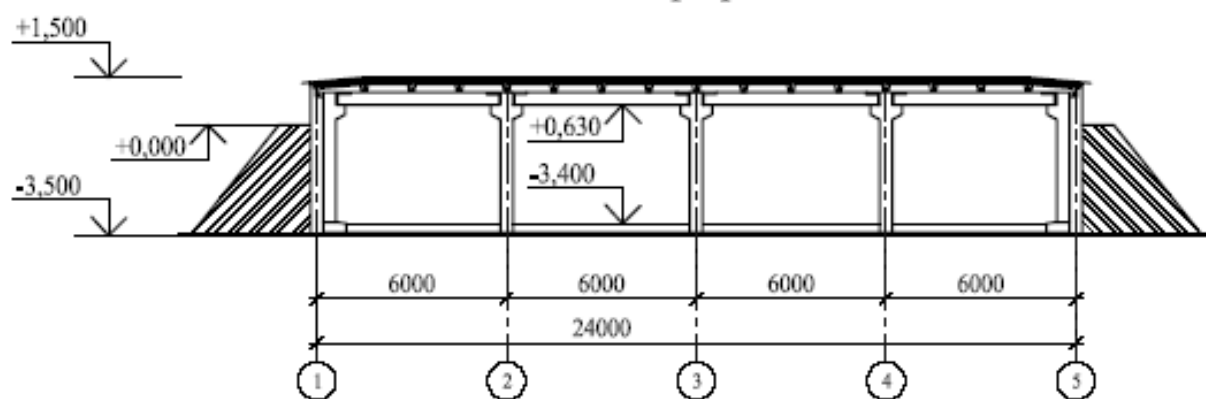


Рисунок 5.4. Конструктивное решение резервуара воды для пожаротушения завода ООО «ЭГГЕР-Дверпродукт»



Рисунок 5.5. Общий вид резервуара воды для пожаротушения завода ООО «ЭГГЕР-Древпродукт»

разработанной методики расчета, базирующейся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри, описанной в 3 главе диссертационного исследования.

Результаты расчетов приведены на рисунках 5.6.-5.11.

В расчетах были приняты следующие толщины защитного слоя δ : 15, 20, 25, 35, 40 мм.

Данные толщины защитного слоя соответствуют значениям массообменного критерия Bi_m : 30, 50, 70, 90 и 100 соответственно.

Согласно результатам проведенных расчетов (рис. 5.6 - 5.11), концентрации «свободного гидроксида кальция» на поверхности защитного слоя, изготовленного на основе разных марок портландцемента, достигнут величин, соответствующих началу разложения высокоосновных составляющих бетона, при значениях массообменного критерия Fo_m , а соответственно и временных интервалах, представленных в таблице 5.5.

Таблица 5.5.

№ п/п	Марка портландцемента	Fo_m				
		$\tau, лет$				
1	ПЦ 400-Д-0	0,0499	0,0196	0,0901	0,0713	0,0047
		$\tau, лет$				
		12	8	5	6	4,5
2	ПЦ 500-Д-0	Fo_m				
		0,0500	0,0201	0,0943	0,0740	0,0056
		$\tau, лет$				
		12,5	8,5	5,5	6,3	5
3	ПЦ 550-Д-0	Fo_m				
		0,0500	0,0225	0,0987	0,0786	0,0071
		$\tau, лет$				
		12,5	9	5,7	6,5	5,5

Анализ результатов расчетов позволяет сделать следующие выводы. Долговечность защитного слоя толщиной $50...100$ мм (не более 7,7 лет) недостаточна для обеспечения межремонтного срока службы резервуара, равного 10 годам согласно требованиям эксплуатационной организации. С другой стороны, срок защитного действия в 12 лет обеспечивается при толщине покрытия 30 мм, изготовленного на основе портландцементов марок 500-Д-0 и 550-Д-0. Необходимо отметить, что в течение этого срока будет отсутствовать необходимость в возобновлении или ремонте защитного слоя. Срок службы защитного слоя бетона может быть увеличен за счет регулирования концентрации гидроксида кальция в жидкой среде.

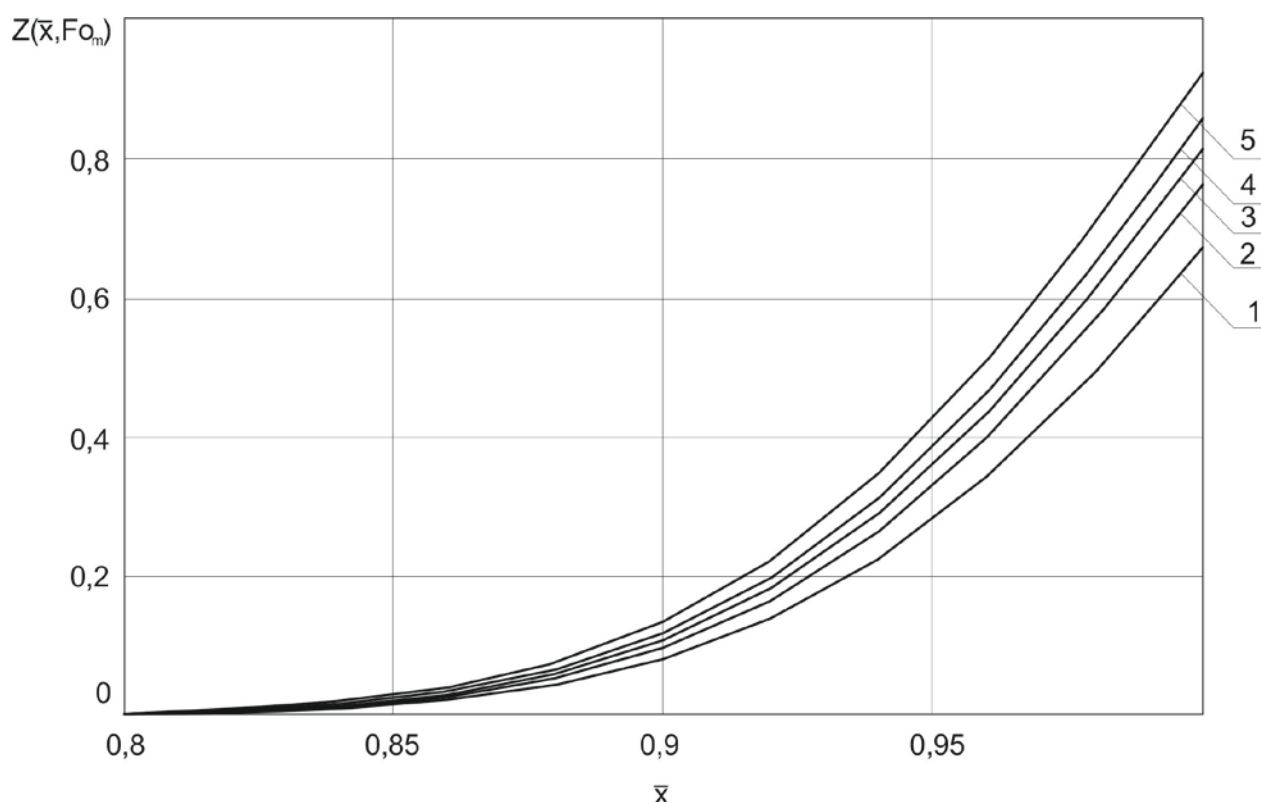


Рисунок 5.6. Профили безразмерных концентраций в бетоне защитного слоя толщиной, мм: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 35; 5 – 40 при использовании портландцемента марки 400-Д-0

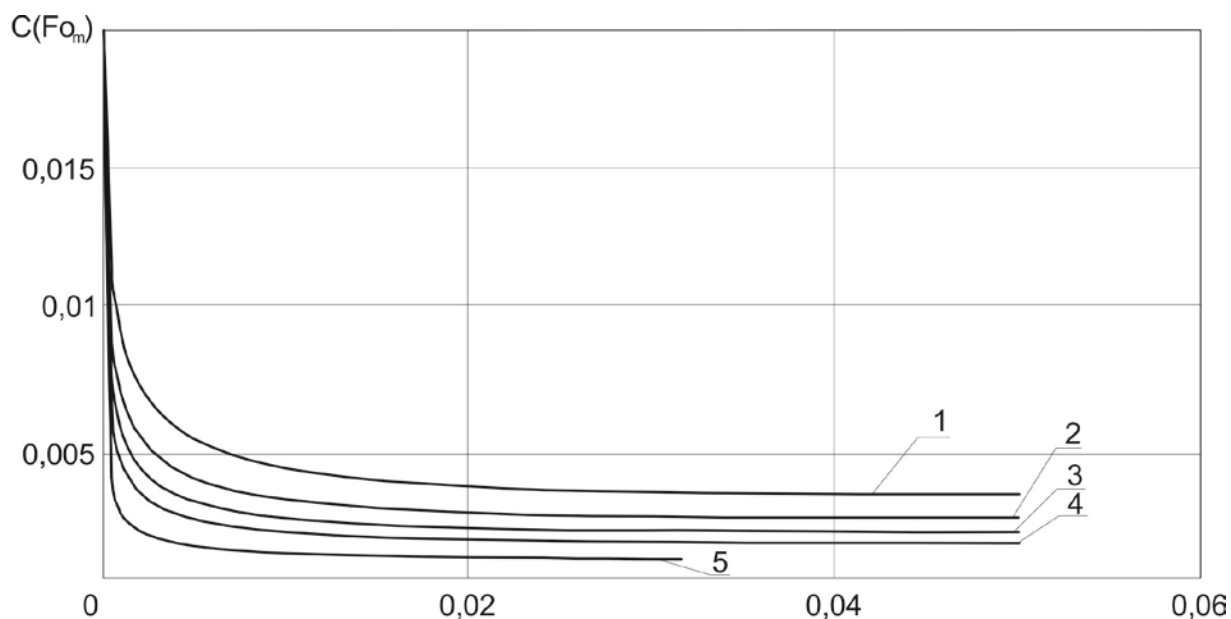


Рисунок 5.7. Изменение концентрации гидроксида кальция на поверхности защитного слоя толщиной, мм: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 35; 5 – 40 при использовании портландцемента марки 400-Д-0

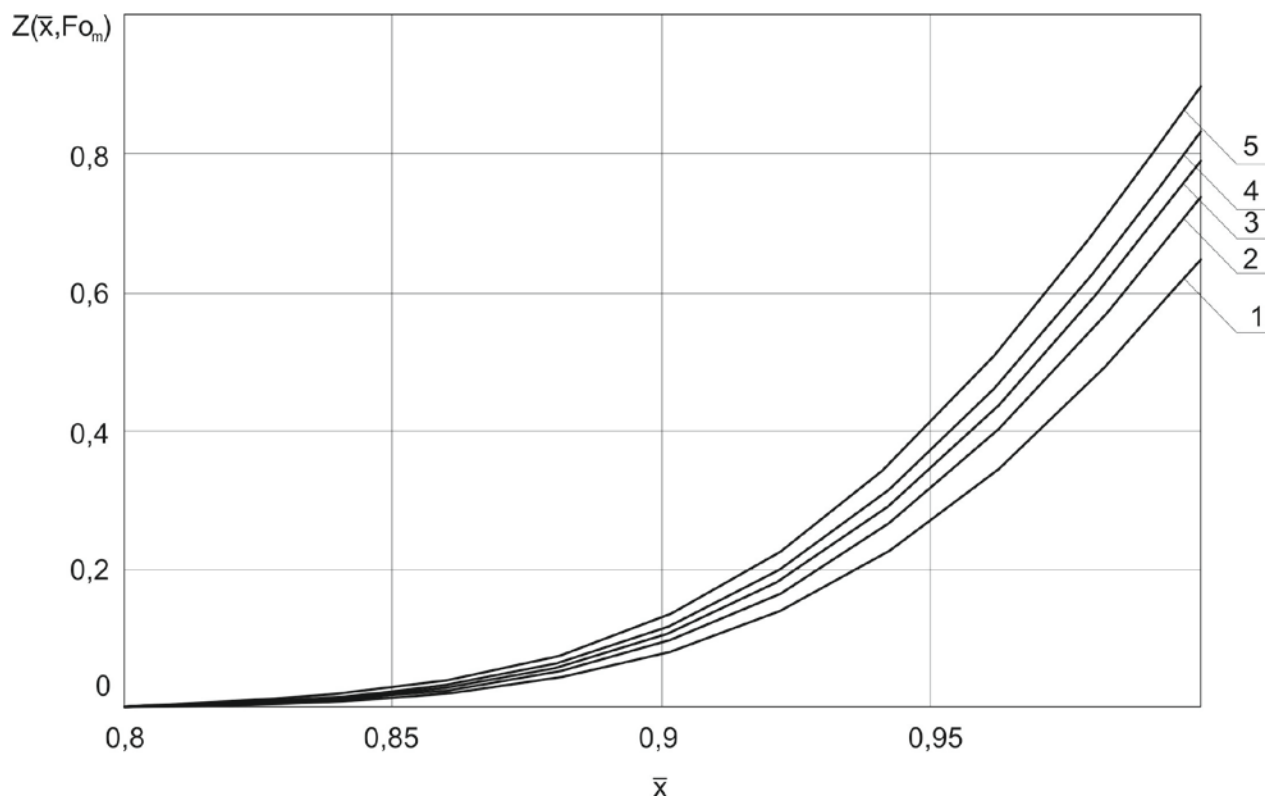


Рисунок 5.8. Профили безразмерных концентраций в бетоне защитного слоя толщиной, мм: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 35; 5 – 40 при использовании портландцемента марки 500-Д-0

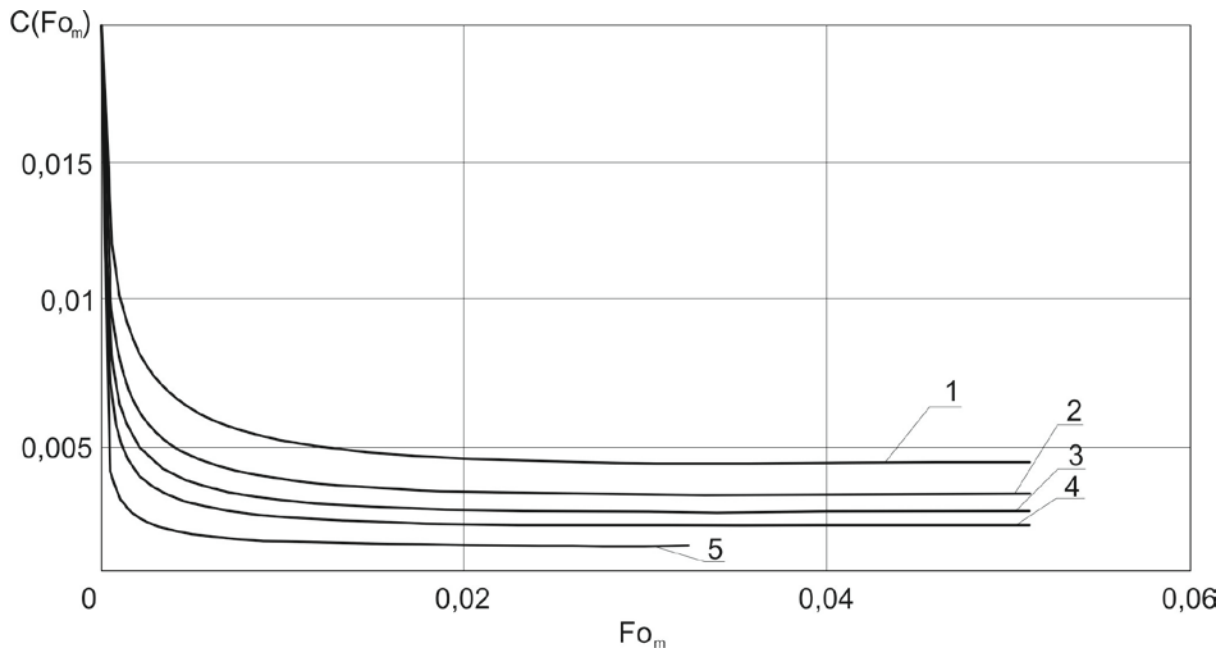


Рисунок 5.9. Изменение концентрации гидроксида кальция на поверхности защитного слоя толщиной, мм: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 35; 5 – 40 при использовании портландцемента марки 500-Д-0

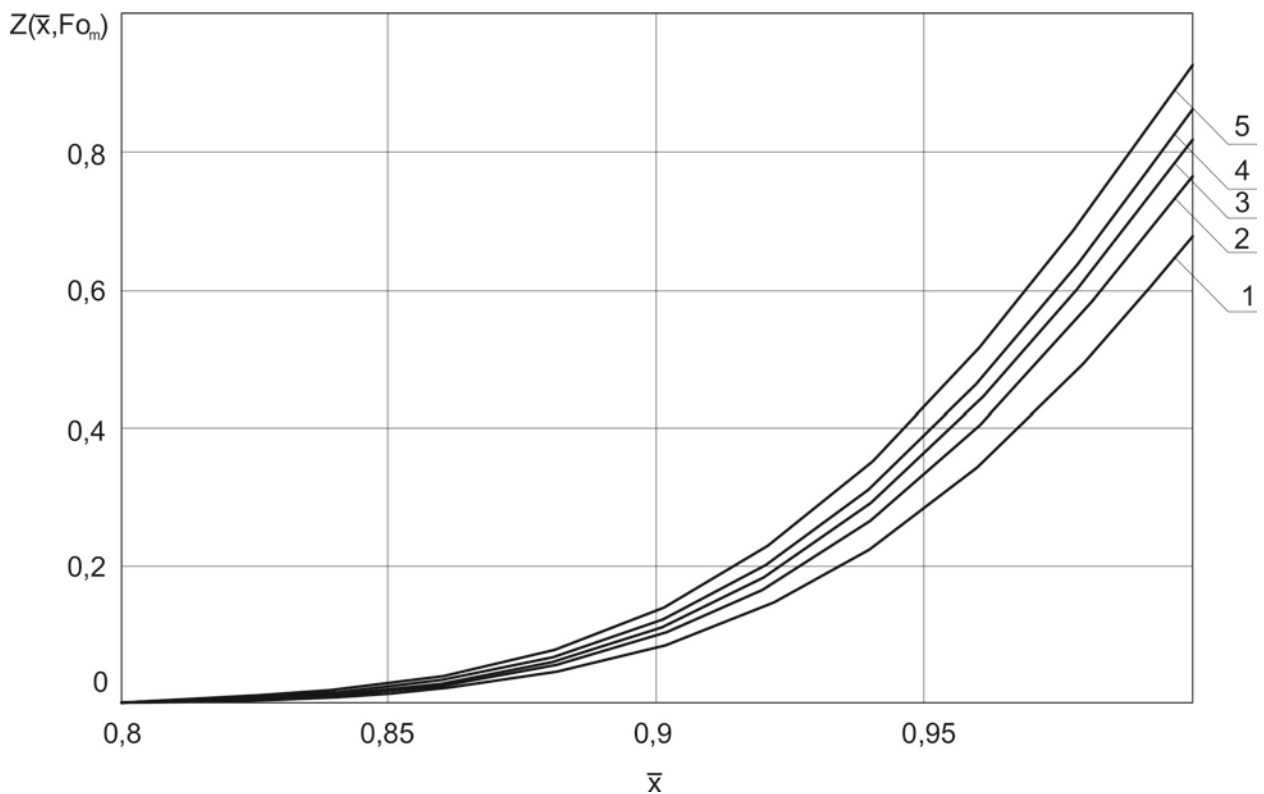


Рисунок 5.10. Профили безразмерных концентраций в бетоне защитного слоя толщиной, мм: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 35; 5 – 40 при использовании портландцемента марки 550-Д-0

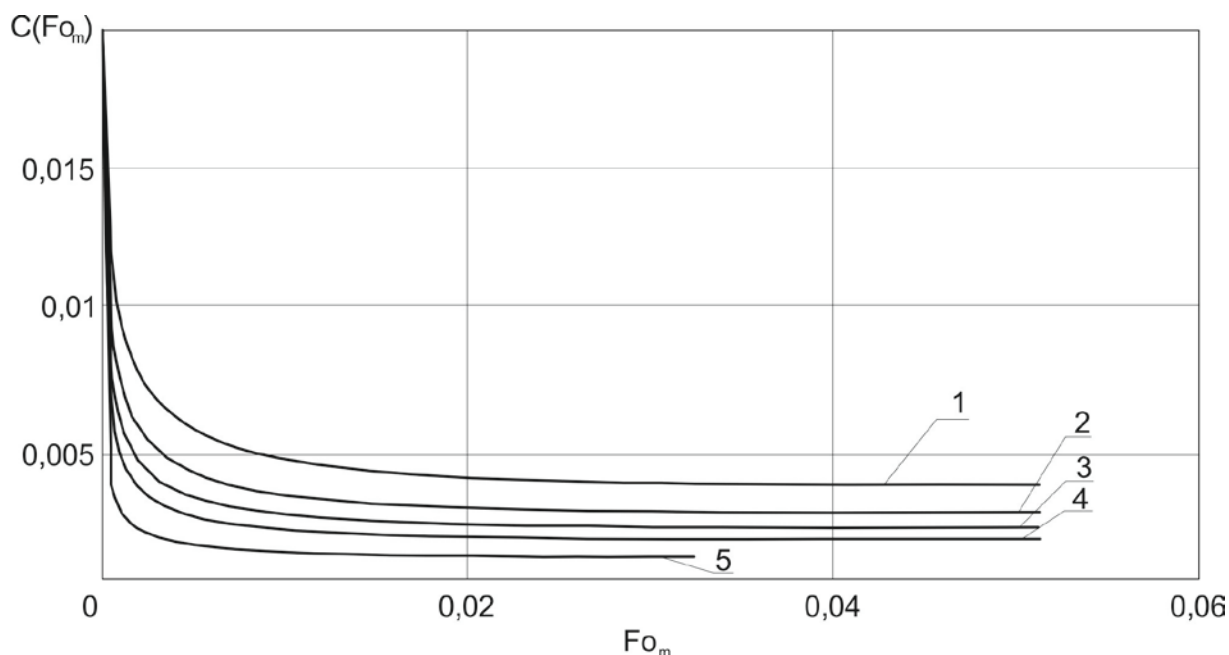


Рисунок 5.11. Изменение концентрации гидроксида кальция на поверхности защитного слоя толщиной, мм: 1 – 15; 2 – 20; 3 – 25; 4 – 35; 5 – 40 при использовании портландцемента марки 550-Д-0

Согласно СНиП 3.04.03-85. «Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии» и СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии» (Приложение 1) для такого типа резервуаров капитальный ремонт следует производить не реже чем один раз в 10 лет.

Выполнение предложенных нами мероприятий, согласно проведенным исследованиям увеличивает этот срок до 12 лет.

Экономическая эффективность от предполагаемого внедрения результатов исследований заключается в продлении ресурса пожарного резервуара (таблица 5.6).

Учитывая, что затраты на проведение ремонтно-восстановительных работ составляют 12 % от стоимости строительства нового резервуара, то расчет дает экономию в 5 % (107 606 руб. в ценах 2015 при использовании портландцемента марки 500-Д-0; 161409 руб. в ценах 2015 при использовании портландцемента марки 550-Д-0) от проведения плановых ремонтных мероприятий.

Таблица 5.6

Расчет экономической эффективности

№ п/п	Наименование показателя	Срок службы, лет	Затраты, руб.
1	Устройство защитного слоя бетона, на основе портландцемента марки 500-Д-0	12	53830
2	Устройство защитного слоя бетона, на основе портландцемента марки 550-Д-0	12	80745
3	Строительство нового резервуара	-	4 544 736

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Итоги выполненного исследования:

1. Проведенный анализ литературных источников показал, что к настоящему времени в строительном материаловедении накоплен большой объем научных данных о коррозионных процессах, протекающих в бетонах: установлены и исследованы принципиальные схемы химических реакций; даны математические описания некоторых коррозионных процессов; создана система нормативных документов по борьбе с коррозией бетона в строительстве. Однако методы математического моделирования на основе законов массопереноса при исследовании процессов коррозии бетона еще не достаточно широко применяются на практике, хотя их преимущества очевидны.

2. Разработана физико-математическая модель процесса диффузии целевого компонента «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе цементного бетона с неравномерными начальными условиями, с учетом воздействия жидкой нейтральной среды, на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной массопроводности, которая позволяет получить решения для замкнутой системы «цементный бетон - жидкость», учитывающие нелинейность процессов и зависимость коэффициентов переноса от массосодержания, а так же дает возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса.

3. Разработана методика расчета, базирующаяся на кусочно-линейной аппроксимации линий равновесия, за пределами зоны действия закона Генри.

4. Определены основные параметры массопереноса (коэффициенты массопроводности, массоотдачи) для портландцемента различных марок.

5. Выполнен численный эксперимент, показавший существенную зависимость коэффициента массопроводности от марки портландцемента:

при повышении марки портландцемента с ПЦ 400-Д-0 до ПЦ 550-Д-0, коэффициент массопроводности изменяется в пределах от $1,02 \cdot 10^{-10}$ ($\text{м}^2/\text{с}$) $2,07 \cdot 10^{-11}$ ($\text{м}^2/\text{с}$), что определяет перспективы дальнейших экспериментальных исследований, позволяющих уточнять расчетные методики.

б. Определены временные зависимости потоков переносимого целевого компонента для различных марок цемента, которые позволяют прогнозировать продолжительность процесса коррозии бетона I вида. Экспериментальные данные представлены так же в виде зависимостей параметров процесса от содержания «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе.

Рекомендации: на основании выполненных исследований разработаны практические рекомендации, которые внедрены на ОАО Череповецкий «Аммофос» и ООО «Балаковские минеральные удобрения», что позволило повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» (акты о внедрении результатов научно-исследовательской работы: ООО «НИУИФ-Инжиниринг» от 12.09.2012, г. Москва; ООО «Балаковские минеральные удобрения» от 19.11.2012, Саратовская обл., г. Балаково). Экономический эффект достигается за счет экономии средств на ремонтные работы и составляет 18,7% от стоимости сметных работ (Приложение 8, Приложение 9).

Перспективой дальнейшей разработки тематики: общность математического описания позволяет распространить разработанную математическую модель и предложенный метод расчета на другие виды бетонов с учетом, определяемых экспериментально зависимостей коэффициентов массопереноса от структуры и состава бетонов.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. М.: АСВ, 2003. 192 с.
2. Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического моделирования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – №5. С. 20-21.
3. Пухонто, Л.М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений: (силосов, бункеров, резервуаров, водонапорных башен, подпорных стен) / Л.М. Пухонто. М: АСВ, 2004. 424 с.
4. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона / С.В. Шестоперов. М.: Автотрансиздат, 1955. 480 с.
5. Большаков, В.И. Строительное материаловедение / В.И. Большаков, Л.И. Дворкин. Дніпропетровськ: РВА «Дніпро-VAL», 2004. 677 с.
6. Терминологический словарь по бетону и железобетону / Под общей редакцией К.В. Михайлова, Б.А. Крылова, А.М. Подвальнова и др. М.: ФГУП «НИЦ «Строительство», НИИЖБ им. А.А. Гвоздева, 2007. 111 с.
7. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. М.: Стройиздат, 1968. 187 с.
8. Алексей Романович Шуляченко (17.03.1841 - 29.05.1903) // Строит. материалы. Наука. – 2007. – №10. С.2-4.
9. Шуляченко, А.Р. Действие морской воды на цементы и влияние его на прочность морских сооружений / А.Р. Шуляченко. // Зодчий. 1902. № 8. 14 с.
10. Чарномский, В.И. Деятельность А.Р. Шуляченко по исследованию состояния бетонных сооружений в заграничных портах / В.И.

- Чарномский // Записки Императорского русского технического общества. – 1904. – №1. С.15-19.
11. Чарномский, В.И. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов в портах Западной Европы и в Южнорусских портах / В.И. Чарномский, А.А. Байков // Тр. отдела торговых портов. 1907. 58 с.
 12. Лямин, Н.Н. Основные свойства портландцемента и способы его применения / Н.Н. Лямин. СПб.: Типография СПб Градоначальника, 1903. 38 с.
 13. Белелюбский, Н.А. История развития железобетона / Н.А. Белелюбский // Цемент и его производство и применение. – 1903. – № 2. С. 20-26.
 14. Байков, А.А. О действии морской воды на сооружения из гидравлических растворов / А.А. Байков // Собрание трудов. М.: Изд. АН СССР. – 1948. Т.V. 210 с.
 15. Байков, А.А. Схватывание и твердение цементов / А.А. Байков // Строит. промышленность. – 1925. – №9. С. 617-619.
 16. Байков, А.А. О влиянии минеральных вод на портландцемент и о способах его устранения/ А.А. Байков // Строит. промышленность. – 1926. – №4. С.251-254.
 17. Будников, П.П. Роль гидроалюмината в процессе твердения гидравлических цементов / П.П. Будников // Цемент. 1949. №3. С.3-6.
 18. Бутт, Ю.М. Исследования коррозии цемента / Ю.М. Бутт // Труды МХТИ. – 1940. – №7. С.43-45.
 19. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них / Ю.М. Бутт. М.: Госстройиздат, 1953. 259 с.
 20. Кинд, В.А. Специальные цементы / В.А. Кинд. М.-Л: Гос. научн.-техн. изд-во, 1932. 95 с.

21. Кинд, В.А. Строительные материалы, их получение, свойства и применение / В.А. Кинд, С.Д. Окороков. М.-Л: Госстройиздат, 1934. 116 с.
22. Юнг, В.Н. Введение в технологию цемента / В.Н. Юнг. М.: Госстройиздат, 1938. 52 с.
23. Скрамтаев, Б.Г. Строительные материалы и изделия / Б.Г. Скрамтаев. М.-Л.: ОНТИ, 1935. 69 с.
24. Скрамтаев, Б.Г. Крупнопористый бетон и его применение в строительстве / Б.Г. Скрамтаев. М.: Госстройиздат, 1955. 134 с.
25. Шестоперов, С.В. Цементный бетон в дорожном строительстве / С.В. Шестоперов. М.: Дориздат, 1950. 199 с.
26. Шестопёров, С.В., Иванов Ф.М. Сульфатостойкость и содержание алюминатов в цементах / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент. – 1950. – №4. С. 18-19.
27. Шестоперов, С.В. Повышение сульфатостойкости портландцемента / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент. – 1956. – №5. С.20-22.
28. Москвин, В.М. Коррозия бетона / В.М. Москвин. М.: Госстройиздат, 1952. 342 с.
29. Коррозия, методы защиты и повышения долговечности бетона и железобетона / Под ред. В.М. Москвина и В.М. Медведева. М.: Стройиздат, 1965. 176 с.
30. Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. – 1953. – № 6. С.3–8.
31. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетонов / Н.А. Мощанский. М.: Госстройиздат, 1951. 174 с.
32. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. М.: НИИЖБ, 1968. 420 с.

33. Иванов, Ф. М. Исследование некоторых свойств растворов и бетонов с повышенными добавками хлористых солей / Ф.М. Иванов // Строительная промышленность. – 1954. – №9. С. 15-17.
34. Москвин, В. М. Влияние едкого натра на коррозию бетона в сульфатных средах / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая, Л.С. Бубнова // Защита от коррозии строительных конструкций и повышение их долговечности. М.: Стройиздат, – 1969. С.57-62.
35. Мчедлов-Петросян, О.П. Контроль твердения цементов и бетонов / О.П. Мчедлов-Петросян, Г.А. Салоп, Я.Й. Сидорович. М.: Стройиздат, 1969. 104 с.
36. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. М.: Стройиздат, 1988. 303 с.
37. Баженов, Ю.М. Технология бетона / Ю.М. Баженов. М.: АСВ, 2002. 500 с.
38. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. М.: Высш. шк., 1984. 672 с.
39. Мощанский, Н.А. Повышение стойкости строительных материалов и конструкций, работающих в условиях агрессивных сред / Н.А. Мощанский. М.: Госстройиздат, 1962. 89 с.
40. Мощанский, Н.А. Стойкость растворов и бетонов при действии HF и HCl / Н.А. Мощанский, Е.Л. Пучнина // Тр. НИИЖБ. –1958. – Вып. 2. С. 122-118.
41. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев и др.; Под общ. ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
42. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. М.: Стройиздат, 1976. 205 с.

43. Полак, А.Ф. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности / А.Ф. Полак, В.Б. Ратинов, Г.Н. Гельфман. М.: Стройиздат, 1971. 176 с.
44. Разработка и первичная идентификация математической модели коррозии бетонов в жидких агрессивных средах / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова и др. // Промышленное и гражданское строительство. – 1999. – №4. С. 16 - 17.
45. Математическая модель процессов коррозии в жидких средах / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова и др. // Изв. вузов. Строительство. – 1998. – №4. С. 56 – 60.
46. Волженский, А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. М.: Стройиздат, 1971. 318 с.
47. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. М.: Стройиздат, 1979. 476 с.
48. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. М.: Стройиздат, 1986. 464 с.
49. Ратинов, В.Б. Прогнозирование долговечности бетона с добавками / В.Б. Ратинов, Г.В. Добролюбов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1981. 213 с.
50. Рояк, С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. М.: Стройиздат, 1983. 279 с.
51. Рояк, Г.С. Предотвращение щелочной коррозии бетона активными минеральными добавками / Г.С. Рояк, И.В. Грановская, Т.Л. Трактирникова // Бетон и железобетон. – 1986. – №7. С.16-17.
52. Степанова, В.Ф. Важнейшие условия долговечного сохранения основных фондов / В.Ф. Степанова // Строительная газета. – 9 февраля 2007. – №6. С. 48.

53. Степанова, В.Ф. Проблема долговечности зданий и сооружений (от конференции до конференции) / В.Ф. Степанова // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: материалы Междунар. конф. СПб.: Роза мира, – 2007. С.12-15.
54. Степанова, В.Ф. Проблемы долговечности бетонных и железобетонных конструкций в современном строительстве / В.Ф. Степанова // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: материалы 1-й Всерос. конф. по проблемам бетона и железобетона. М.: НИИЖБ. – 2001. С.1403-1407.
55. Степанова, В.Ф. Защита от коррозии строительных конструкций - основа обеспечения долговечности зданий и сооружений / В.Ф. Степанова // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2005. – №3. С.16-19.
56. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости / Н.К. Розенталь. М.: Федеральное гос. унитарное предприятие «Центр проектной продукции в строительстве» (ФГУП ЦПП), 2006. 520 с.
57. Комохов, П.Г. Энергетические и кинетические аспекты механики разрушения бетона / П.Г. Комохов, В.П. Попов. Самара: РИА, 1999. 111 с.
58. Долговечность бетона и железобетона (приложения методов математического моделирования с учетом ингибирующих свойств цементной матрицы) / П.Г. Комохов, В.М. Латыпов, Т.В. Латыпова и др. Уфа: изд-во Белая река, 1998. 216 с.
59. Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня / А.Е. Шейкин. М.: Стройиздат, 1974. 192 с.
60. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е.Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. М.: Стройиздат, 1979. 344 с.

61. Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. М.: АСВ, 2006. 336 с.
62. Моделирование массопереноса в процессах жидкостной коррозии бетона I вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова и др. // Строит. материалы. – 2005. – № 7. С. 60-62.
63. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетонов первого вида (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов и др. // Строительные материалы. – 2007. – №5. С. 70-71.
64. Массоперенос между неограниченной пластиной и ограниченным объемом жидкости / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова и др.// Бетон и железобетон в третьем тысячелетии: материалы IV Междунар. науч.-практ. конф. Т. 2. Ростов н/Д: РГСУ, – 2006. С.511-515.
65. Математическое моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строит. материалы. – 2008. – № 7. С. 35 – 39.
66. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование массопереноса, лимитированного внутренней диффузией в процессах коррозии бетона первого и второго видов / В.Е. Румянцева // Строит. материалы. – 2009. – №2. С.22-25.
67. Соломатов, В.И. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов / В.И. Соломатов, В.П. Селяев. М.: Стройиздат, 1987. 259 с.
68. Соломатов, В.И. Мелкозернистые полимерные композиты / В.И. Соломатов, А.П. Прошин, В.Н. Зимтинг. М.: Стройиздат, 1991. 144 с.
69. Петров, В.В. Расчет элементов конструкций, взаимодействующих с агрессивной средой / В.В. Петров, И.Г. Овчинников, Ю.М. Шихов. Саратов: изд-во Саратовского ун-та, 1987. 288 с.

70. Овчинников, И.Г. Расчет элементов конструкций с наведенной неоднородностью при различных схемах воздействия хлорид содержащих сред / И.Г. Овчинников, Н.С. Дядькин. Саратов: изд-во Саратовского гос. технич. ун-та, 2003. 220 с.
71. Овчинников, И.Г. Напряженно-деформированное состояние армированных элементов конструкций при воздействии радиационных полей / И.Г. Овчинников, А.В. Матора, Г.А. Наумова. Саратов: изд-во Саратовского гос. технич. ун-та, 2004. 204 с.
72. Тэйлор, Х. Кристаллизация продуктов гидратации портландцемента / Х. Тэйлор // VI Междунар. конгресс по химии цемента: материалы конгресса. Т 2. Кн.1. М.: Стройиздат, 1976. С.35.
73. Штарк, Й. Вяжущие - тенденции при изготовлении и влияние на долговечность бетона / Й. Штарк // Наука и технология силикатных материалов - настоящее и будущее: тр. Междунар. науч.-практ. конф. Т.1. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, – 2003. С.26-40.
74. Штарк, Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, Б. Вихт. / Пер. с немец. П.В. Кривенко. Киев: Оранта, 2004. 294 с.
75. Штарк, Й. Щелочная коррозия бетонов / Й. Штарк. Киев: Наукова думка, 2010. 196 с.
76. Оберхольстер, Р.Е. Поровая структура, диффузия в твердеющем цементном тесте и бетоне. Состояние вопроса и перспективы / Р.Е. Оберхольстер // VIII Междунар. конгресс по химии цемента: материалы конгресса. Т.4. М.: Стройиздат, – 1989. С.3-30.
77. Федосов, С.В. Тепломассобмен / С.В. Федосов, Н.К. Анисимова. Иваново: ИГАСА, 2004. 104 с.
78. Федосов, С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной инустрии / С.В. Федосов. Иваново: ИПК ПресСто, 2010. 364 с.

79. Полак, А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности / А.Ф. Полак // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. Т.12. М.: ВИНТИ, 1986. С.35.
80. Иванов, Ф.М. О моделировании процесса коррозии бетона / Ф.М. Иванов // Бетон и железобетон. – 1982. – №7. С.45-46.
81. Обобщенная математическая модель коррозии бетона в агрессивных жидких средах / А.Ф. Полак, Р.Г. Хабибуллин, В.В. Яковлев и др. // Бетон и железобетон. – 1981. – №9. С. 44-45.
82. Гусев, Б.В. Построение математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Строит. материалы. – 2008. – №3. С. 38-41.
83. Моделирование процессов коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова и др. // Информационные системы и модели в научных исследованиях, промышленности, экологии: докл. V Всерос. науч.-техн. конф. Тула: изд-во ТулГУ, – 2006. С. 152–155.
84. Математическое моделирование процессов коррозии бетонов первого вида / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева и др. // Информационная среда вуза: сб. материалов XIII Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2006. С.477-484.
85. Хрунов, В.А. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона I вида по диффузионной модели / В.А. Хрунов // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. Иваново: ИГАСУ, – 2007. С.101-103.
86. Касьяненко, Н.С. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона II вида по диффузионной модели / Н.С. Касьяненко // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. Иваново: ИГАСУ, 2007. С.115.

87. Смельцов, В.Л. Решение задачи диффузии для процессов коррозии бетона первого вида. Частный случай – малое время процесса / В.Л. Смельцов // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. Иваново: ИГАСУ, – 2007. С.92-94.
88. Федосов, С.В. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов // Состояние и перспективы развития энерготехнологии (XIV Бенардосовские чтения): материалы Междунар. науч.-техн. конф. Т. 1. Иваново: ИГЭУ, 2007. С. 108.
89. Массоперенос гидроксида кальция в процессах коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко и др. // Ученые записки инженерно-строительного факультета. Иваново: ИГАСУ, – 2008. С.28-32.
90. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии бетона первого вида при неравномерном распределении потенциалов / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева // Межрегиональные проблемы экологической безопасности: сб. материалов Междунар. симпозиума. Украина, Одесса: ОГАСА, 2007. С. 58.
91. Некоторые проблемы математического моделирования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов и др. // Вестн. центр. регион. отд-ния РААСН. Вып. 7. Воронеж; Липецк: ЛГТУ, – 2008. С. 171–177.
92. Румянцева, В.Е. Проблемы коррозии бетона и железобетона с позиции математического моделирования / В.Е. Румянцева, С.В. Федосов, В.А. Хрунов // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2008. С. 302–307.
93. Федосов, С.В. Применение методов математической физики для моделирования массо- и энергопереноса в строительной индустрии /

- Федосов С.В., Ибрагимов А.М., Гущин А.В. // Строит. материалы. – 2008. – № 4. С. 65-68.
94. Хрунов, В.А. Исследование массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 – (Машины, агрегаты и процессы (строительство)) / В.А. Хрунов; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИГАСУ, 2008. 140 с.
95. Федосов, С.В. Математическое моделирование процессов коррозии бетона второго вида в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2008. С. 796-801.
96. Федосов, С.В. О некоторых проблемах математического моделирования жидкостной коррозии бетона второго вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Вестн. отд-ния строит. наук. Вып. 13. М.; Орел, – 2009. С. 93–101.
97. Прогнозирование долговечности конструкций типа «резервуар» с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона первого вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Надежность и долговечность строительных материалов, конструкций и оснований фундаментов: материалы V Междунар. конф. Волгоград: ВолгГАСУ, – 2009. С. 92–99.
98. Прогнозирование долговечности строительных конструкций с позиций расчетного и экспериментального исследования процессов коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко и др. // Вестник ВолгГАСУ. Серия «Строительство и архитектура», раздел «Строительные материалы и изделия». Вып.14 (33). Волгоград: ВолгГАСУ, – 2009. С. 117-122.

99. О некоторых проблемах математического моделирования массообменных процессов жидкостной коррозии бетонов второго вида / Румянцева В.Е., С.В. Федосов, Н.С. Касьяненко и др. // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2009. С.432-436.
100. Применение математического моделирования при изучении коррозионных процессов цементных бетонов II вида / В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Н.Л. Федосова и др. // Информационная среда вуза: сб. материалов XVII Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2010. С. 533-538.
101. Этапы математического моделирования процессов массопереноса при коррозии I и II видов / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева и др. // I Акад. чт. «Актуальные проблемы бетона и железобетона. Материалы и конструкции. Расчет и проектирование»: материалы науч.-практ. конф. Ростов н/Д: РГСУ, – 2010. С. 69–71.
102. Касьяненко, Н.С. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов: дисс. к-та техн. наук (05.02.13 - «Машины, агрегаты и процессы (строительство))). / Н.С. Касьяненко; науч. рук. работы С.В. Федосов. Иваново, 2010. 156 с.
103. Федосов, С.В. О некоторых проблемах долговечности железобетонных конструкций при жидкостной коррозии / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева // Вестн. гражданских инженеров. – 2010. – № 4 (25). С. 130–135.
104. Федосов, С.В. Массоперенос в процессах жидкостной коррозии второго вида цементных бетонов контролируемый диффузионно-кинетическим сопротивлением / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко // Строит. материалы. – 2011. – № 1. С. 50-53.
105. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов (малые значения числа Фурье) / С.В. Федосов,

- В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко и др. // Вест. гражданских инженеров. – 2011. – №1 (26). С. 104-107.
106. Массоперенос в системе «бетон - агрессивная жидкая фаза», осложненный химической реакцией на границе раздела / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко и др. // Вестн. отд-ния строит. наук. Вып. 15. М.; Орел; Курск, – 2011. С. 216–219.
107. Румянцева, В. Е. Научные основы закономерностей массопереноса в процессах жидкостной коррозии строительных материалов: дисс. д-ра техн. наук (05.02.13 - «Машины, агрегаты и процессы (строительство)). / В.Е. Румянцева; науч. консультант работы С.В. Федосов. Иваново, 2011. 444 с.
108. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. М.: Высш. шк., 1989. 382 с.
109. Бутт, Ю.М. Портландцемент (минералогический и гранулометрический составы, процессы модифицирования и гидратации) / Ю.М. Бутт, В.В. Тимашев. М.: Стройиздат, 1974. 328 с.
110. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г. Шлыновой. Львов: Выща шк., 1981. 158 с.
111. Ратинов, В.Б. Химия в строительстве / В.Б. Ратинов, Ф.М. Иванов. М.: Стройиздат, 1977. 220 с.
112. Иванов, Ф.М. Защита железобетонных конструкций транспортных сооружений от коррозии / Ф.М. Иванов. М.: Транспорт, 1968. 175 с.
113. Астреева, О.М. Изучение процессов гидратации цемента / О.М. Астреева. М.: Центр. ин-т научн. информации по строительству и архитектуре АСИА СССР, 1960. 64 с.
114. Бойкова, А.И. Твердые растворы цементных минералов / А.И. Бойкова. Л.: Наука, 1974. 100 с.

115. Бутт, Ю.М. Твердение вяжущих при повышенных температурах / Ю.М. Бутт, Л.Н. Рашкович. М.: Стройиздат, 1965. 223 с.
116. Бобрышев, А.Н. Явления самоорганизации в твердеющих цементных системах / А.Н. Бобрышев, Н.И. Макридин, В.И. Соломатов. Пенза: Инж.-стр. ин-т, 1989. 34 с.
117. Ларионова, З.М. Формирование структуры цементного камня и бетона / З.М. Ларионова. М.: Стройиздат, 1971. 161 с.
118. Грановский, И.Г. Структурообразование в минеральных вяжущих системах / И.Г. Грановский. Киев: Наук. думка, 1984. 299 с.
119. Москвин, В.М. Бетон для морских гидротехнических сооружений / В.М. Москвин. М.: Машстройиздат, 1949. 102 с.
120. О диффузионной проницаемости цементного камня / В.М. Москвин, Т.Ю. Якуб, Т.А. Васильева и др. // Бетон и железобетон. – 1969. – № 4. С. 11-13.
121. Исследование диффузии солей в цементных растворах / Ф.М. Иванов, В.Л. Солнцева и др. // Журнал прикладной химии. – 1971. – №12. С. 272-274.
122. Измайлова, Е.В. Повышение стойкости бетонов в условиях капиллярного всасывания растворов солей и испарения: автореф. дис. канд. техн. наук / Е.В. Измайлова. М.: НИИЖБ. 1993, 19 с.
123. Исследование диффузии хлоридов из грунта в бетон железобетонных труб / Ф. М. Курбанов, С. Н. Алексеев, Т. Г. Кравченко и др. // Коррозионная стойкость бетона, арматуры и железобетона в агрессивных средах. М.: НИИЖБ, – 1988. С. 10-15.
124. Франк-Каменецкий, Д. А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике / Д.А. Франк-Каменецкий. М.: Наука, – 1967. 367 с.
125. Читайшвили, Т. Г. Защита бетонной отделки от коррозии при капиллярном переносе / Т.Г. Читайшвили, М.Г. Джалагония // Транспортное строительство. – 1988. – №1. С.23-24.

126. К вопросу механизма переноса солевых растворов в бетоне / И.Б. Заседателев, Ф.П. Досужих, В.П. Поддубенко и др. // Сб. материалов «Специальные бетоны и защита строительных конструкций от коррозии». М.: ВНИПИ Теплопроект, – 1977. С. 50-58.
127. Шьюмон, П. Диффузия в твёрдых телах / П. Шьюмон. М.: Металлургия, 1966. 195 с.
128. Рекомендации по методам определения коррозионной стойкости бетона / Г.В. Любарская, Ф.М. Иванов, Н.К. Розенталь. М.: НИИЖБ, 1988. 26 с.
129. Савина Ю.А. О процессе фильтрации воды и газа через бетон разной плотности / Ю.А. Савина // Сб. НИИЖБ «Стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах». М.: Стройиздат, – 1977. С. 106-117.
130. Элбакидзе, М.Г. Фильтрация воды через бетон и бетонные гидротехнические сооружения / М.Г. Элбакидзе. М.: Энергоатомиздат, 1988. 103 с.
131. Колокольникова, Е.И. Долговечность строительных материалов (бетон и железобетон) / Е.И. Колокольникова. М.: Высш. шк., 1975. 159 с.
132. Розенталь, Н.К. Защита бетона от внутренней коррозии / Н.К. Розенталь // Столичное качество строительства. – 2008. – №2. С. 56-59.
133. Руководство по определению скорости коррозии цементного камня, раствора и бетона. М.: НИИЖБ, 1975, 28с.
134. Скорость коррозии I вида в ненапорных конструкциях / Т.В. Рубецкая, Л.С. Бубнова, В. Г. Федорченко и др. // Сб. «Коррозия бетона в агрессивных средах». М.: Стройиздат, – 1971. С. 30-35.

135. Долговечность гидротехнических железобетонных сооружений на побережье Дальнего Востока / Под ред. П.П. Ступаченко. Владивосток: ДВПИ, 1987. 79 с.
136. Латыпов, В.М. Долговечность бетона и железобетона в природных эксплуатационных средах: автореф. дисс. д-ра техн. наук / В.М. Латыпов. С. Петербург: СПбГАСУ, 1998. 32 с.
137. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях / В.В. Кинд. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1955. 320 с.
138. Москвин, В.М. Коррозия бетона при действии щелочей цемента на кремнезем заполнителя / В.М. Москвин, Г.С. Рояк. М.: Госстройиздат, 1962. 247с.
139. Иванов, Ф.М. Исследование цементных растворов, подвергавшихся в течение 60 лет действию морской воды / Ф.М. Иванов // Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред. М.: НИИЖБ, – 1975. С.119-129.
140. Иванов, Ф.М. О защите стальной арматуры в бетоне морских гидротехнических сооружений / Ф.М. Иванов, Н.К. Розенталь // Тр. НИИЖБ. Вып. 19. «Повышение коррозионной стойкости бетона и железобетонных конструкций». М.: Стройиздат, – 1975. С. 123-126.
141. Мишутин, В.А. Долговечность судостроительных бетонов и корпусов плавучих железобетонных доков, эксплуатируемых в морях с различными климатическими условиями / В.А. Мишутин. М.: ЦНИИ «Румб», 1986. 123 с.
142. Печко, Э.Н. Учёт влияния морской среды при проектировании причальных сооружений из железобетона в южных морях / Э.Н. Печко // Строительная климатология: тез. докл. симпозиума: М., – 1982. С.271-277.
143. Розенталь, Н.К. Коррозия бетона в магниезиальных средах / Н.К. Розенталь, О.А. Тягунова // Кавказ-92: материалы 25 Междунар.

- конф. по бетону и железобетону: Научно-техническое бюро «БЕТЭКМО», – 1992. С. 160-161.
144. Рубецкая, Т.В. Скорость коррозии бетона при действии на него растворов солей магния / Т.В. Рубецкая, В.Г. Федорченко // Защита железобетонных конструкций от коррозии. Вып. 6. М.: НИИЖБ, – 1972. С. 52-57.
145. Иванов, Ф.М. Исследование стойкости новых видов цементов в агрессивных средах / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний // Бетоны на новых видах цементов. М.: НИИЖБ, – 1987. С. 116-123.
146. Кардумян, Г.С. Коррозионная стойкость бетонов на основе напрягающих цементов в многокомпонентных жидких агрессивных средах: автореф. дисс. канд. технич. наук / Г.С. Кардумян. М.: НИИЖБ, 1989. 23 с.
147. Рубецкая, Т.В. Скорость коррозии II вида цементного камня, раствора и бетона / Т.В. Рубецкая, Г.В. Любарская // Исследования в области защиты бетона и железобетона от коррозии в агрессивных средах: тр. НИИЖБ. М.: Стройиздат, – 1984. С.87-91.
148. Чехний, Г.В. Бетоны на портландцементе, стойкие в агрессивных сульфатных средах с различной бикарбонатной щёлочностью: автореф. дис. канд. техн. наук / Г.В. Чехний. М.: НИИЖБ, 1985. 21 с.
149. Шмитько, Е.И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. Воронеж.: Воронеж. гос. арх.-строит. ун-т., 2005. 164 с.
150. Курбанов, Ф.М. Исследование диффузии хлоридов из грунта в бетон железобетонных труб / Ф.М. Курбанов, С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь и др. // Коррозионная стойкость бетона, арматуры и железобетона в агрессивных средах. М.: Стройиздат, – 1988. С. 124-128.

151. Рябчун, С.А. Долговечность железобетонных буронабивных свай в агрессивных природных средах: автореф. дис. канд. техн. наук / С.А. Рябчун. М.: НИИЖБ, 1988. 22 с.
152. Пичугин, А.И. Комплексная защита сельскохозяйственных объектов от коррозионного разрушения / А.И. Пичугин, В.И. Бариев. Строит. материалы. – 2011. – № 5. С. 24-26.
153. Глекель, Ф.Л. Линейные деформации при сульфатной коррозии пуццолановых портландцементов / Ф.Л. Глекель // Коррозия цементов и меры борьбы с ней. Ташкент: изд-во АН УзССР. – 1961. – Вып. 1. С. 138.
154. Москвин, В.М. Условия образования и существования сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин // Тр. конф. по коррозии бетона. М.: изд-во АН СССР, – 1937. С.31-58.
155. Москвин, В.М. О роли ионного и солевого состава раствора при сульфатной коррозии бетона / В.М. Москвин, Г.В. Любарская // Бетон и железобетон. – 1982. – №9. С.16-18.
156. Шестоперов, С.В. Сульфатостойкость и содержание алюминатов в цементах / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Бетон и железобетон. – 1963. – №8. С.16.
157. Иванов, Ф. М. Коррозия бетона в растворах сульфатов различной концентрации / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская // Коррозия бетона и повышение долговечности железобетонных конструкций: сб. материалов. Ростов н/Д: изд-во Ростов. ун-та, – 1985. С.34-41.
158. Иванов, Ф. М. Коррозионная стойкость бетона в водах с сульфатами и бикарбонатами / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская, Г.В. Чехний // Бетон и железобетон. – 1986. – № 3. С. 5-6.
159. Иванов, Ф.М. Исследование сульфатостойкости бетонов в сульфатно-бикарбонатных агрессивных средах / Ф.М. Иванов, Г.В. Любарская,

- Г.В. Чехний // Коррозионная стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах. М.: НИИЖБ, – 1984. С. 32-40.
160. Влияние температурных условий на развитие сульфатной коррозии бетона / С.В. Федосов, М.В. Акулова, С.М. Базанов и др. // Сб. трудов XI-го Российско-Польского семинара. Варшава. 2002. С.319.
161. Федосов, С.В. Оценка коррозионной стойкости бетона при образовании и росте кристаллов системы этtringит-таумасит / Федосов С.В., Базанов С.М. // Строит. материалы. Наука. – 2003. – №1. С.13.
162. Базанов, С.М. Исследование влияния системы этtringит-таумасит на свойства и коррозионную стойкость бетонов: дисс. канд. техн. наук / (05.23.05 – Строительные материалы и изделия) / С.М. Базанов; науч. рук. С.В. Федосов. Иваново: ИГАСА, 2002. 127 с.
163. Красильников, К.Г. Физико-химия собственных деформаций цементного камня / К.Г. Красильников, Л.В. Никитина, Н.Н. Скоблинская. М.: Стройиздат, 1980. 256 с.
164. Яковлев В.В. О прогнозировании глубины коррозионного поражения бетона в грунтах с сульфатной агрессией / В.В. Яковлев, А.В. Попов // Вопросы фундаментостроения. Вып. 24. Уфа: НИИпромстрой. – 1978. С. 127-130.
165. Ларионова, З.М. Устойчивость этtringита в цементных системах / З.М. Ларионова // Тр. VI Междунар. конгресса по химии цемента. Т. 11, кн. 1. М.: Стройиздат, – 1975. С. 321-324.
166. Ларионова, З.М. Поведение этtringита в процессе нагревания / З.М. Ларионова, Л.В. Никитина, А.И. Лапшина и др. // Физико-химические исследования бетонов и их составляющих: тр. НИИЖБ. Вып. 17. М.: Стройиздат, – 1975. С.30-38.
167. Никитина, Л.В. Фазовые превращения этtringита в расширяющихся системах / Л.В. Никитина, З.М. Ларионова, А.И. Лапшина и др. /

- Физико-химические исследования бетонов и их составляющих: тр. НИИЖБ. Вып. 17. М.: Стройиздат, – 1975. С. 39-55.
168. Шалимо, М.А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии / М.А. Шалимо. Минск: Высш. шк., 1986. 200 с.
169. Бабушкин, В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. Харьков: Вища шк., 1989. 163 с.
170. Промерзание влажных грунтов, оснований и фундаментов / С.В. Федосов, Р.М. Алоян, А.М. Ибрагимов и др. М.: АСВ, 2005. 277 с.
171. Подвальный, А.М. Коррозионное разрушение бетона при циклических воздействиях среды / А.М. Подвальный // Бетон и железобетон. – 1982. – №9. С.9.
172. Румянцева, В.Е. Модель динамики пограничного слоя в процессах массопереноса при коррозии строительных материалов и конструкций / В.Е. Румянцева, С.В. Федосов, К.Е. Румянцева // www.conf.viam.ru/?id_conf=5. 2011. №90.
173. Моделирование пограничного слоя в процессах массопереноса при жидкостной коррозии железобетонных конструкций / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева и др. // Изв. вузов. Химия и хим. технология. – 2011. – Т.54. – № 6. С. 96–100.
174. Федосов, С.В. Модель динамики пограничного слоя в процессах коррозионного массопереноса / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева // Строит. материалы. – 2011. – №5. С. 4-7.
175. Федосов, С.В. Модель динамики пограничного слоя в процессах массопереноса при коррозии строительных материалов и конструкций / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева // Фундаментальные аспекты коррозионного материаловедения и защиты металлов от коррозии: сб. тез. докл. Междунар. науч. конференции, посвящ. 100-летию Г.В. Акимова. М.: ИФХЭ РАН им. А.Н. Фрумкина, 2011. С. 137.

176. Ферронская, А.В. Лабораторный практикум по курсу «Технология бетонных и железобетонных изделий» / А.В. Ферронская, В.И. Стамбулко. М.: Высш. шк., 1988. 223 с.
177. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. М.: Гостехиздат, 1954. 296 с.
178. Пауэрс, Т. Физические свойства цементного камня и теста / Т. Пауэрс // IV Междунар. конгресс по химии цемента: сб. трудов. М.: Стройиздат, – 1964. С. 402-438.
179. Лесовик, В.С. Управление структурообразованием строительных композитов / В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова. Омск:СибАДИ, 2011. 462 с.
180. Баженов, Ю.М. Бетнополимеры / Ю.М. Баженов. М: Стройиздат, 1983. 472 с.
181. Кондо, Р. Фазовый состав затвердевшего цементного теста / Р. Кондо, М. Даймон // VI Междунар. конгресс по химии цемента: сб. трудов. М.: Стройиздат, – 1976. – Т.2. – Кн.1. С.244-257.
182. Мчедлов-Петросян, О.П. Термодинамика и термохимия цемента / О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин // VI Междунар. конгресс по химии цемента: сб. трудов. М.: Стройиздат, 1976. Т.2. Кн.1. С. 6-16.
183. Полак, А.Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ (вопросы теории) / А.Ф. Полак / Под ред. В.Б. Ратинова. М.: Стройиздат, 1966.208 с.
184. Сычев, М.М. Твердение вяжущих веществ / М.М. Сычев / Л.: Стройиздат, 1974. 80 с.
185. Торопов, Н.А. Химия цемента / Н.А. Торопов. М.: Промстройиздат, 1956. 270 с.
186. Комохов, П.Г. Физика и механика разрушения в процессах формирования прочности цементного камня / П.Г. Комохов // Цемент. – 1991. – №8. С. 4-10.

187. Волконский, Б.В. Справочник по химии цемента / Б.В. Волконский. Л.: Стройиздат, 1969. 389 с.
188. Рыбьев, И.А. Строительное материаловедение / И.А. Рыбьев. М.: Высш. шк., 2004. 701с.
189. Ребиндер, П.А. Поверхностные явления в дисперсных системах / П.А. Ребиндер. Т.1. Коллоидная химия. М.: Наука, 1978. 368 с.
190. Выродов, И.П. К вопросу о твердении магнезиальных цементов / И.П. Выродов, А.Г. Бергман // ЖПХ. – 1959. – Т.32. – № 4. С.716-723.
191. Выродов И.П. О структурообразовании магнезиальных цементов / И.П. Выродов // ЖПХ. – 1960. – Т.33. – №11. С. 2399-2404.
192. Кондо, Р. Исследование механизма гидратации клинкерных минералов / Р. Кондо, М. Даймон // VI Международ. конгресс по химии цемента: сб. трудов. М.: Стройиздат, – 1976. – Т.2. – Кн.2. С.104-121.
193. Сычѳв, М.М. Образование межзерновых контактов при твердении вяжущих систем / М.М. Сычев // Химия и технология вяжущих веществ: сб. трудов. Л.: Стройиздат, 1975. С.3.
194. Сычѳв, М.М. Закономерности проявления вяжущих свойств / М.М. Сычев // VI Международ. конгресс по химии цемента: сб. трудов. М.: Стройиздат, – 1976. – Т.2. – Кн.2. С.42-57.
195. Сычѳв, М.М. Современные представления о механизме гидратации цементов / М.М. Сычев. М.: ВНИИЭСМ, 1984. 50с.
196. Пащенко, А.А. Вяжущие материалы / А.А. Пащенко, В.П. Сербин, Е.А. Старчевская. Киев: Вища шк., 1985. 440 с.
197. Политехнический словарь / Под общей ред. академика И.И. Артоболевского. М.: Советская энциклопедия, 1977. 607 с.
198. Малинина, Л.А. Тепловлажностная обработка тяжелого бетона / Л.А. Малинина. М.: Стройиздат , 1977. 158 с.

199. Ратинов, В.Б. Процессы гидратационного твердения цементов / В.Б. Ратинов, З.М. Ларионова, И.И. Курбатова // Цемент. – 1989. – № 2. С. 12-13.
200. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры и др. М.: Стройиздат, 1990. 316 с.
201. Особокоррозионестойкий цемент для ремонтно-восстановительных работ / А.П. Осокин, З.Б. Энтин, Л.А. Феднер и др. // Цемент и его применение. – 2000. – №5. С. 35.
202. Полак, А.Ф. Кинетика структурообразования цементного камня / А.Ф. Полак // VI Междунар. конгресс по химии цемента: сб. трудов. М.: Стройиздат, – 1976. – Т.2. – Кн.1. С.64.
203. Будников, П.П. Химия и технология строительных материалов и керамики / П.П. Будников. М.: Стройиздат, 1965. 607 с.
204. Рамачандран, В.С. Добавки в бетон / В.С. Рамачандран. М.: Стройиздат, 1988. 575 с.
205. Фаликман, В.Р. Бетоны нового поколения: резервы обеспечения долговечности / В.Р. Фаликман // Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии: материалы Междунар. конф. М.: НИИЖБ. – 2002. С. 12– 20.
206. Фаликман, В.Р. Бетоны высоких технологий / В.Р. Фаликман // Промышленное и гражданское строительство. 2002. № 9. С. 20– 22.
207. Калашников, В.И. Коррозионная стойкость цементно-песчаных растворов в агрессивной среде / В.И. Калашников, К.Н. Махамбетова // Строит. материалы. – 2010. – № 11. С. 12-13.
208. Калашников, В.И. Пропариваемые песчаные бетоны нового поколения / В.И. Калашников, Д.М. Валиев, Е.В. Гуляева // Бетон и железобетон. – 2011. – № 5. С. 2-5.
209. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. М.: Стройиздат, 1989. 187 с.

210. Шейнфельд, А.В. Бетоны повышенной прочности и непроницаемости на портландцементе с добавками микрокремнезема различных ферросплавных производств: автореф. дисс. канд. техн. наук. / А.В. Шейнфельд. М., 1991. 18 с.
211. Степанова, В.Ф. Влияние добавок микрокремнезема на коррозионную стойкость арматурной стали в бетоне / В.Ф. Степанова, С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, Барыкин П.И. // Бетон и железобетон. – 1993. – № 5. С. 28-30.
212. Степанова, В.Ф. Бетон и железобетон для долговечных объектов / В.Ф. Степанова // Строительная газета. 5 октября 2007. №40.
213. Шаповалова, О. Демонстрационные проекты мостов из высокопрочного бетона / О. Шаповалова // Строительная газета. 24 мая 2002 г. № 21.
214. Каприелов, С.С. Научные основы модифицирования бетона ультрадисперсными материалами: автореф. дисс. д-ра техн. наук / С.С. Каприелов. М., 1995. 41 с.
215. Каприелов, С.С. Общие закономерности формирования структуры цементного камня и бетона с добавкой ультрадисперсных материалов / С.С. Каприелов // Бетон и железобетон. – 1995. – №4. С. 16-20.
216. Каприелов, С.С. Способы получения транспортабельных полуфабрикатов из микрокремнезема / С.С. Каприелов, С.П. Миусов, А.В. Шейнфельд // Бетоны с дисперсными минеральными добавками. М : НИИЖБ, – 1992. С. 90–99.
217. Каприелов, С.С. Микрокремнезем в бетоне: Обзорная информация / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд. М.: ВНИИТПИ, – 1993. С. 89-93.
218. Каприелов, С.С. Комплексный модификатор бетона марки МБ-01 / С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, В.Г. Батраков // Бетон и железобетон. – 1997. – №5. С.38-41.

219. Русина, В.В. Коррозионностойкие бетоны на основе жидкого стекла из микрокремнезема / В.В. Русина, Е.Н. Подвольская, Л.С. Згирская // Надежность и долговечность строительных материалов и конструкций: Материалы III Междунар. науч.-технич. конф. Ч. III. Волгоград: ВолгГАСА, – 2003. С. 197.
220. Русина, В.В. Коррозионная стойкость мелкозернистых бетонов на основе техногенного сырья / В.В. Русина, Г.В. Корда, С.А. Львова // Строит. материалы. – 2011. – №8. С. 29-31.
221. Никишкин, В.А. Микроструктура цементного камня как фактор, определяющий водонепроницаемость и прочность бетона / В.А. Никишкин // Промышленное и гражданское строительство. – 2010. – № 10. С. 41-44.
222. Максимович, Н.Г. Новые возможности защиты подземных конструкций от агрессивных сред / Н.Г. Максимович // Промышленное и гражданское строительство. – 2007. – № 10. С. 45-46.
223. Бадовска, Г. Антикоррозионная защита зданий / Г. Бадовска, В. Данилецкий, М. Мончинский. М.: Стройиздат, 1976. 128 с.
224. Несветаев, Г.В. Самоуплотняющиеся бетоны: прочность и проектирование состава / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строит. материалы. – 2009. – №5. С. 54-57.
225. Несветаев, Г.В. Влияние некоторых гиперпластификаторов на пористость, влажностные деформации и морозостойкость цементного камня / Г.В. Несветаев, А.Н. Давидюк // Строит. материалы. – 2010. – №1. С. 44-46.
226. Коротких, Д.А. О требованиях к наномодифицирующим добавкам для высокопрочных цементных бетонов / Д.А. Коротких, О.В. Артамонова, Е.М. Чернышов // Нанотехнологии в строительстве:

научный Интернет-журнал. – 2009. – №2. С. 42-49. URL:
<http://www.nanobuild.ru>.

227. Селяев, В.П. Эффективная добавка в портландцементные композиции / В.П. Селяев, А.И. Коротин, И.П. Терешкин // Материалы VI Академич. чт. РААСН. Современные проблемы строительного материаловедения. Иваново-Плес: АСВ, ИГАСА, – 2000. С. 114-119.
228. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин // Вестник гражданских инженеров. – 2012. – №2 (31). С. 79-83.
229. Степанова, В.Ф. Неметаллическая композитная арматура / В.Ф. Степанова // Материалы I Германо-Российской конференции «Инновационные технологии бетона». М.: МГСУ, – 2012. С. 18-19.
230. Хилемаер, Б. Принципы и инновационные подходы, обеспечивающие долговечность бетона / Б. Хилемаер // Материалы I Германо-Российской конференции «Инновационные технологии бетона». М.: МГСУ, – 2012. С. 4-6.
231. Панарина, Н.Я. Железобетонные конструкции / Н.Я. Панарина. М.: Высш. шк., 1971. 544 с.
232. Морозова, Н.Н. Внутренняя коррозия бетона на заполнителях речных месторождений Татарстана / Н.Н. Морозова, А.И. Матеюнас, В.Г. Хозин и др. // Строит. материалы. – 2005. – №11. С. 27-28.
233. Федосов, С.В. Плазменная металлизация бетонов / С.В. Федосов, М.В. Акулова. М.: АСВ, 2003. 120 с.
234. Баженов Ю.М. Высокотемпературная отделка бетона стекловидными покрытиями / Ю.М. Баженов, С.В. Федосов, Ю.А. Щепочкина и др. М.: АСВ, 2005. 128 с.

235. Федосов, С.В. Плазменное оплавление строительных композитов / С.В. Федосов, М.В. Акулова, Ю.А. Щепочкина и др. М., Иваново: АСВ, ИГАСУ, 2009. 228 с.
236. Щепочкина, Ю.А. Глазури для строительных материалов и изделий / Ю.А. Щепочкина. Минск: «Кнігазбор», 2010. 136 с.
237. Стенка гидротехнического сооружения: пат. 84864 Рос. Федерация. №2009111119/22; заявл. 26.03.09; опубл. 20.07.09, Бюл. № 20.
238. Лурье, Ю.Ю. Справочник аналитической химии / Ю.Ю. Лурье. Справ. изд. 6-е изд., перераб. и доп. М.: Химия, 1989. 448 с.
239. Способ подготовки армирующего бетон волокнистого материала: пат. Рос. Федерация. № 2439258; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. №1.
240. Способ подготовки крупного заполнителя (варианты): пат. Рос. Федерация. № 2439014; заявл. 19.07.2010; опубл. 10.01.2012, Бюл. № 1.
241. Черных, В.Ф. Стеновые и отделочные материалы / В.Ф. Черных. М.: Росагропромиздат, 1991. 188 с.
242. Никитченко, А.А. Составы и технология строительных материалов на основе олигомеров для коррозионной защиты сооружений: автореф. дисс. к-та. техн. наук / А.А. Никитченко. Воронеж.: ВорВАИУ, 2008. 19 с.
243. Основы технологии отделочных, тепло- и гидроизоляционных материалов / В.Д. Глуховский, Р.Ф. Рунова, Л.А. Шейнич и др. Киев: Высш. шк., 1986. 303 с.
244. Соколов, В.Л. Производство футеровочных, гуммировочных, фаолитовых и лакокрасочных работ / В. Л. Соколов, Е. И. Чекулаева. М.: Высш. шк., 1982. 144 с.
245. Розенталь, Н.К. Защитные материалы проникающего действия для повышения долговечности конструкций / Н.К. Розенталь, В.Ф.

- Степанова, Г.В. Чехний // Долговечность строительных конструкций. Теория и практика защиты от коррозии. М.: Центр экономики и маркетинга, – 2002. С. 75 – 79.
246. Шнейдерова В.В. Защита строительных конструкций полимерными покрытиями / В.В. Шнейдерова // Бетон и железобетон. – 1969. – №4. С. 10 – 11.
247. Защитные лакокрасочные покрытия для бетонных конструкций / В.В. Шнейдерова, Т.В. Рубецкая, Т.П. Прокофьева и др. // Бетон и железобетон. – 1969. – №4. С. 35 – 36.
248. Денисов, А.С. Повышение прочности стен полимерной пропиткой при устройстве навесных фасадов / А.С. Денисов, А.П. Пичугин, А.Ю. Кудряшов // Строит. материалы. – 2007. – № 3. С. 44-47.
249. Аверко-Антонович, Л.А. Полисульфидные олигомеры и герметики на их основе / Л.А. Аверко-Антонович, П.А. Кирпичников. Л.: Химия, 1983. 128 с.
250. Фролов, Ю.Г. Курс коллоидной химии. Поверхностные явления и дисперсные системы / Ю.Г. Фролов. М.: Химия, 1988. 464 с.
251. Кельцев, Н.В. Основы адсорбционной техники / Н.В. Кельцев. М.: Химия, 1984. 592 с.
252. Брунауэр, С. Адсорбция газов и паров / Брунауэр С. М.: Издательство, 1948. 781с.
253. Карнаухов, А.П. Адсорбция. Текстура дисперсных и пористых материалов / А.П. Карнаухов. Новосибирск: Наука. 1999. 470 с.
254. Даниэльс, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльс, Р. Альберти. М.: изд-во Высш. шк., 1967. 783 с.
255. Математические модели процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова, и др. М.: Информационно-издательский центр ТИМР, 1996. 104 с.

256. Гусев, Б.В. Основы математической теории процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. М.: Научный мир, 2006. 40 с.
257. Гусев, Б.В. Обобщенные уравнения коррозии бетона (атмосферная коррозия) / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. М.: Научный мир, 2011. 52 с.
258. Гусев, Б.В. Физико-математическая модель процессов коррозии арматуры железобетонных конструкций в агрессивных средах. Теория. / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович. М.: Научный мир, 2011. 56 с.
259. Полак, А.Ф. Математическая модель процесса коррозии бетона в жидких средах / А.Ф. Полак // Бетон и железобетон. – 1988. – №3. С.30-31.
260. Гусев Б.В. Тенденции развития науки о повышении коррозионной стойкости бетона и железобетона / Б.В. Гусев // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: материалы Междунар. конф. СПб.: РИФ Роза мира. – 2007. С. 8 - 11.
261. Межнякова, А.В. Вероятностный расчет железобетонных элементов конструкций с учетом воздействия хлоридсодержащих сред: дисс. к-та техн. наук (05.23.01 - «Строительные конструкции, здания и сооружения» / А.В. Межнякова; науч. рук. работы Овчинников И.Г. Пенза, 2011. 143 с.
262. Полак, А.Ф. Коррозия бетона и железобетона в кислых жидких и газовых средах / А.Ф. Полак // Тр. НИИ промышленного строительства. – 1971. С. 112-115.
263. Кинетика коррозии бетона в жидкой агрессивной среде / А.Ф. Полак, Г.Н. Гельфман, А.А. Оратовская и др. // Коллоидный журн. – 1971. – №3. С.429-432.
264. Полак, А.Ф. Математическая модель процесса коррозии бетона в жидких средах / А.Ф. Полак // Бетон и железобетон. – 1988. – №3. С.30-31.

265. Полак, А.Ф. Расчет долговечности железобетонных конструкций / А.Ф. Полак. Уфа: изд-во Уфимского нефтяного института, 1983. 116 с.
266. Яковлев, В.В. Прогнозирование коррозионной стойкости бетона в жидких кислых средах / В.В. Яковлев // Бетон и железобетон. – 1986. – №5. С. 15 – 16.
267. Лыков, А.В. Теоретические основы строительной теплофизики / А.В. Лыков. Минск: изд-во АН БССР, 1961. 520 с.
268. Лыков, А.В. Теория тепло- и массопереноса / А.В. Лыков, Ю.А. Михайлов. М.-Л.: Госэнергоиздат, 1963. 536 с.
269. Лыков, А.В. Теория теплопроводности / А.В. Лыков. М.: Высш. шк., 1967. 600 с.
270. Лыков, А.В. Тепломассобмен (Справочник) / А.В. Лыков. М.: Энергия, 1971. 560 с.
271. Тихонов, А.Н. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. М.: Гостехиздат, 1953. 680 с.
272. Беляев, Н.М. Методы теории теплопроводности / Н.М. Беляев, А.А. Рядно. М.: Высш. шк., 1982. 600 с.
273. Семенов, А.А. Ситуация на Российском рынке цемента: развитие производственной базы, перспективы, проблемы / А.А. Семенов // Строит. материалы. – 2011. – № 3. С. 60-62.
274. Для развития экономики России в условиях ВТО крайне нужна ускоренная модернизация цемзаводов / Д. Фежделюк, В. Кулабухов, Г. Василик и др. // Строительная газета. 5 октября 2012. № 40.
275. Кокурина Г.Л. Методы исследования и контроля строительных материалов / Г.Л. Кокурина. Иваново: ИИСИ, 1988. 46 с.
276. Копина, Г.И. Химия воды / Г.И. Копина, Л.И. Цветкова. Л.: ЛИСИ, 1981. 43 с.
277. Даниэльф, Ф. Физическая химия / Ф. Даниэльф, Р. Альберти. М.: Высш. шк., 1967. 784 с.

278. Лукомский, Ю.Я. Физико-химические основы электрохимии / Ю.Я. Лукомский, Ю.Д. Гамбург. Долгопрудный: Интеллект, 2008. 424 с.
279. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вяжущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. М.: Высш. шк., 1981. 335 с.
280. Кокурина Г.Л. Методы исследования строительных материалов (дериватография) / Г.Л. Кокурина. Иваново: ИГАСА, 1998. 34 с.
281. Методы спектрального анализа / А.А. Бабушкин, П.А. Бажулин, Ф.А. Королев и др.; Под общ. ред. А.А. Бабушкина. М.: МГУ, 1962. 509 с.
282. Белл, Р.Дж. Введение в Фурье-спектроскопию / Р.Дж. Белл. М.: Мир, 1975. 160 с.
283. Орешенкова, Е.Г. Спектральный анализ / Е.Г. Орешенкова М.: Высш. шк., 1982. 375 с.
284. Болотских, О. Европейские методы физико-механических испытаний бетона / О. Болотских. Харьков: ТОРНАДО, 2010. 144 с.
285. Попов, К.Н. Оценка качества строительных материалов / К.Н. Попов, М.Б. Каддо, А.В. Кульков. М.: Высш. шк., 2004. 288 с.
286. Попов, К.Н. Физико-механические испытания строительных материалов / К.Н. Попов, И.К. Шмурнов. М.: Высш. шк., 1989. 238 с.
287. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов: пат. 71164 Рос. Федерация. № 2007140044/22; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.
288. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой / С.П. Рудобашта. М.: Химия, 1980. 248 с.
289. Ермоленко, В.Д. Новый метод определения коэффициента диффузии влаги во влажных материалах / В.Д. Ермоленко // Инженерно-физический журн. – 1962. – Т.5. – № 10. С.70-72.

290. Луцик, П.П. Определение коэффициентов диффузии тепла и влаги пористого тела по кривым кинетики сушки / П.П. Луцик, Е.А. Страшкевич, М.Ф. Казанский // Инженерно-физический журн. – 1972. – Т. 22. – № 4. С.635-639.
291. Рудобашта, С.П. Исследование массопроводности капиллярно-пористого тела сферической формы в условиях сушки / С.П. Рудобашта, А.Н. Плановский, В.А. Свинарев // Инженерно-физический журн. – 1967. – Т. 13. – № 3. С.289-295.
292. Аксельруд, Г.А. Экстрагирование (система твердое тело-жидкость) / Г.А. Аксельруд, В.М. Лысянский. М.: Химия, 1974. 256 с.
293. Аксельруд, Г.А. Растворение твердых веществ / Г.А. Аксельруд, А.Д. Молчанов. М.: Химия, 1977. 272 с.
294. Шестеркин, М.Е. Факторы, влияющие на коррозию бетона / М.Е. Шестеркин // XXV студенческая науч.-техн. конф. ИГАСУ: сб. тезисов докл. конф. Иваново: ИГАСУ, 2009. С. 50.
295. Коррозия бетона. Актуальные вопросы, пути решения / В.Е. Румянцева, А.В. Игнатъев, В.Л. Смельцов, М.Е. Шестеркин, И.Ю. Соловьева // Информационная среда вуза: сб. материалов XV Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2009. С.487-490.
296. Коррозия цементных бетонов. Виды и методы исследования / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, А.В. Игнатъев, М.Е. Шестеркин // Современные технологии в машиностроении: сб. статей XIII Междунар. науч.-практ. конф. Пенза: Приволжский дом знаний. – 2009. С. 29-31.
297. Процессы массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов / А.В. Игнатъев, М.Е. Шестеркин, В.Е.Румянцева // 63 региональн. научн.-технич. конф. студент., аспирант. и магистр. вузов с междунар. участием: тезисы докладов. Том.1. Ярославль: ЯрГТУ, – 2010. С.383-384.

298. Румянцева В.Е., Шестеркин М.Е. Влияние вида вяжущего на коррозию цементных бетонов // Актуальные вопросы общей и специальной химии: Материалы II межвузовского науч.-практич. семинара. Иваново: ИИГПС, – 2010. С. 86-89.
299. Роль вяжущего в процессе коррозии бетона / В.Е. Румянцева, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина // Информационная среда вуза: сб. материалов XVII Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2010. С. 538-542.
300. Румянцева В.Е., Шестеркин М.Е. К вопросу о влиянии вида вяжущего на защитную способность бетона // Актуальные вопросы общей и специальной химии: материалы III межвуз. науч.-практич. семинара, посвященного 45-летию Ивановского института ГПС МЧС России. Иваново: ИИГПС, – 2011. С. 57-60.
301. Математическая модель жидкостной коррозии бетона, протекающей по механизму первого вида / С.В. Федосов, Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, М.Е. Шестеркин // Информационная среда вуза: сб. материалов XVIII Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2011. С. 131-135.
302. Исследование влияния вида вяжущего на кинетику коррозионных процессов I вида цементных композитов / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Шестеркин М.Е., М.В. Лосева // Проблемы прочности и долговечности бетона и железобетона: сб. материалов науч.-технич. конф., к 100-летию со дня рождения профессора А.Ф. Полака. Уфа: УГНТУ. – 2011. С.233-237.
303. Вопросы прогнозирования долговечности строительных конструкций / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, М.Е. Шестеркин // Строительство и реконструкция. – 2011. – №5 (37). С. 63-70.
304. Особенности математического моделирования массопереноса при коррозии бетона второго вида. Решение для малых чисел Фурье / С.В.

- Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, Ю.В. Манохина, М.Е. Шестеркин // Строит. материалы. – 2012. – №3. С. 11-14.
305. Коррозионный массоперенос в гетерогенной системе «жидкая нейтральная среда – цементный бетон» / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Шестеркин М.Е. // Актуальные вопросы строительной физики – энергосбережение, надежность, экологическая безопасность: сб. материалов IV Академ. чт., посвященных памяти академика РААСН Г.Л. Осипова, к 20-летию воссоздания РААСН, – 2012. С. 114-118.
306. Румянцева В.Е., Шестеркин М.Е. Прогнозирование коррозионной стойкости цементных бетонов в жидких нейтральных средах путем математического моделирования процессов массопереноса // Актуальные вопросы общей и специальной химии: материалы IV межвуз. науч.-практич. семинара, Иваново: ИИГПС, – 2012. С. 126-129.
307. Частные случаи решения краевой задачи массопроводности в процессах коррозии цементных бетонов II вида / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина, Шестеркин М.Е., И.В. Красильников // Информационная среда вуза: сб. материалов XIX Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2012. С. 775-779.
308. Процессы коррозионного массопереноса в гетерогенной системе «нейтральная среда – бетон» / В.Е. Румянцева В.А. Хрунов, Шестеркин М.Е. // Информационная среда вуза: сб. материалов XIX Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИГАСУ, – 2012. С. 288-292.
309. О некоторых особенностях моделирования массопереноса в процессах коррозии первого вида бетона в замкнутой системе «резервуар-жидкость» // Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина / Строительство и реконструкция.– 2013. – № 1 (45). С.86-94.

310. Шестеркин М.Е. Прогнозирование долговечности строительных конструкций путем математического моделирования процессов массопереноса // Разработка машин и агрегатов, исследование тепломассообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий: сб. научных трудов по материалам круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова. Иваново: ПресСто, – 2013. С. 134-137.
311. Прогнозирование кинетики коррозионной деструкции цементных бетонов // Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Шестеркин М.Е. / Информационная среда вуза: сб. материалов XX Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИВГПУ, – 2013. С. 767-773.
312. Основы теории диффузионных процессов при жидкостной коррозии бетонов / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, М.Е. Шестеркин, Н.С. Касьяненко // Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов: сб. трудов Междунар. науч.-практич. конф. Йошкар-Ола: ПГТУ, – 2013, С. 331-338.
313. Шестеркин М.Е. Теоретические исследования процессов массопереноса // Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера: сб. материалов межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов с международным участием (Поиск-2014). В 2-х томах. Иваново: ИВГПУ, – 2014. – Т.2. С. 207-209.
314. Коррозия бетона: причины, последствия, способы предотвращения / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин // Информационная среда вуза: сб. материалов XXI Междунар. науч.-техн. конф. Иваново: ИВГПУ, – 2014. С. 642-647.
315. Теоретические исследования массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов с учетом нелинейности кривой равновесия /

- В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, М.Е. Шестеркин // Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК (ПРЭТ-2014): сб. тр. (секционные доклады) Междунар. науч.-техн. конф. В 2-х томах. Иваново: ИГХТУ, – 2014. – Т.2. С. 149-155.
316. Особенности холодного фосфатирования арматурной стали / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, К.Е. Румянцева В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин // Вестник гражданских инженеров, – 2012. – №2 (31). С. 79-83.
317. Пат. 2495962 Российская Федерация, МПК С23С 22/13 (2006.01). Раствор для холодного фосфатирования стальной арматуры / В.Е. Румянцева, Ю.А. Щепочкина, К.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин, Ю.В. Манохина; заявитель и патентообладатель В.Е. Румянцева; заявл. 17.07.2012; опубл. 20.10.2013, Бюл. № 29.
318. О некоторых проблемах технологии безопасности и долговечности зданий, сооружений, и инженерной инфраструктуры / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, М.Е. Шестеркин // Строительные материалы. – 2015. – №3. С. 8-12.
319. Шестеркин М.Е. Экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов с учетом свойств портландцемента // Молодые ученые развитию промышленно-текстильного кластера: сб. материалов межвузовской научно-технической конференции студентов и аспирантов с международным участием (ПОИСК-2015). В 2-х томах. Иваново: ИВГПУ, – 2015. – Т.2. С. 302-303.
320. Особенности процессов коррозии бетона I вида / В.Е. Румянцева, В.С. Коновалова, М.Е. Шестеркин // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы. SMARTEX – 2015: сб. материалов XVIII Междунар. науч. - практич. форума. Иваново: ИВГПУ. С. 298-301.

321. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии / А.Г. Касаткин. М.: Химия, 1971. 758 с.
322. Романков, П.Г. Массообменные процессы химической технологии / П.Г. Романков, Н.Б. Рашковская, В.Ф. Фролов. Л.: Химия, 1974. 336 с.
323. Корн, Г. Справочник по математике для научных работников и инженеров / Г. Корн, Т. Корн. М.: Наука, 1970. 720 с.
324. Никитина, Л.М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах / Л.М. Никитина. М.: Энергия, 1968. 490 с.
325. Vicat, L.I. Recherches sur les causes chimiques de la destruction des composes hydrauliques par l'eau de mer et sur les mouyens d'apprécier leur resistance a cette action / L.I. Vicat. Grenoble et Paris, 1857. 104 p.
326. Structure and performance of cements / J. Bensted, P. Barnes. Spon Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, 2002. 584 p.
327. Bensted, J. The standardization of sulphate-resisting cements / J. Bensted // World cement. – 1995. – № 8. P.47.
328. Van Aardt, J.H.P. High alumina cement concrete / J.H.P. van Aardt, T.M. Nemeth, S. Visser. Pretoria: National building research institute, 1982. 573 p.
329. Van Aardt, J.H.P. Thaumasite formation: a cause of deterioration of portland cement and related substances in the presence of sulphates / J.H.P. Van Aardt, S. Visser // Cement and concrete resistance. – 1975. – № 3. P.225-232.
330. Uchikawa, H. The effect of the additives of ground granulated blast furnace slag and fly ash on diffusion of alkaline ions in hardened cement paste / H. Uchikawa // Cement and concrete. – 1985. – № 460. P.20-27.
331. Liang, Ming-Te Mathematical model and applications for concrete Carbonation / Ming-Te Liang, Lin Shien-Min // Journal of Marine Science and Technologic. Vol. 11. – №1, – 2003. P. 20-30.

332. Meier, S.A. Dynamics of the internal reaction layer during carbonation of concrete / S.A. Meier, M.A. Muntean, M. Rohm // Chem. Eng. Sci. Vol. 62, – 2007. P. 1125-1137.
333. Frederiksen, J.M. Fick's 2no1 law Completo solutions for chloride ingress into concrete. Report TVBM-3146, Lund. 2008. P. 112.
334. Castellote M. Modeling of the carbonation of concrete (UR-CORE) from fractionafconvession data obtained thorough in situ monitored neutron diffraction experiments / M. Castellote, C. Andrade // Revisto Ingenieria de Construction Vol. 24, – № 3, – Dicimbre de 2009. P 245-258.
335. Daimon, K. 33-ed Gen. Meet. Cem. Assoc. Jap.Techn. Sess. / K. Daimon, R. Kondo, D. M. Roy. Tokyo 1979 Synopses: Tokyo, 1979. P. 51.

ПРИЛОЖЕНИЯ

СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

ГОСТ 10178-85. «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия».

ГОСТ 12730.0-78*. «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости».

ГОСТ 12730.1-78*. «Бетоны. Методы определения плотности».

ГОСТ 12730.3-78*. «Бетоны. Методы определения водопоглощения».

ГОСТ 12730.4-78*. «Бетоны. Методы определения показателей пористости».

ГОСТ 30515-2013 «Цементы. Общие технические условия».

ГОСТ 31108-2003. «Цементы общестроительные. Технические условия».

ГОСТ 310.1-76. «Цементы. Методы испытаний. Общие положения».

ГОСТ Р 54194-2010. «Национальный стандарт Российской Федерации. Ресурсосбережение. Производство цемента. Наилучшие доступные технологии повышения энергоэффективности».

ГОСТ 310.2-76. «Цементы. Методы определения тонкости помола».

ГОСТ 310.3-76. «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема. Изменения объема».

ГОСТ 310.4-81. «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

ГОСТ 5382-91. «Цементы и материалы цементного производства. Методы химического анализа».

ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия»

ГОСТ 6709-72. «Вода дистиллированная. Технические условия».

ГОСТ 23268.5-78. «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния».

ГОСТ 27677-88. «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний».

ГОСТ 28574-2014. «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные. Методы испытаний адгезии защитных покрытий»

ГОСТ 5802-86. «Растворы строительные. Методы испытаний»

СНиП 3.04.03-85. «Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии».

ГОСТ 31384-2008. «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Общие технические требования»

СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии»



ОТКРЫТОЕ АКЦИОНЕРНОЕ ОБЩЕСТВО
«ТЕПЛООЗЕРСКИЙ ЦЕМЕНТНЫЙ ЗАВОД»
THE OPEN STOCK CORPORATION
«TEPLOOZERSKY CEMENT PLANT»



СЕРТИФИКАТ
CERTIFICATE

(сертификат соответствия № РОСС RU.СЛ21.Н00093)

Портландцемент с минеральными добавками марки ПЦ400-Д0 по ГОСТ 10178-85
Portland cement with mineral addition Grade 400 by state standard 10178-85

1. Тонкость помола (сито 008)	85,00-90,00 380-400	1. Apparent particle density, sg. m/kg
2. Нормальная плотность цем. теста (%)	24,50-30,50	2. Normal density of cement paste (%)
3. Ввод серного оксида SO ₃ (%)	1,00-3,00	3. Putting into SO ₃ (%)
4. Ввод активной добавки-туфа (%)	не>20	4. Putting into active additive tufa (%)
5. Сроки схватывания цем. теста (мин):		5. Setting time (min):
- начало	120-170	- initial
- конец	210-300	- end
6. Активность при пропаривании через 1 сутки (Мпа):		6. -
- изгиб	4,20-4,80	7. Activity after 3 days of the water keeping (MPa):
- сжатие	24,00-27,00	- bend
7. Активность через 3 суток водного хранения (Мпа):		- compression
- изгиб	3,40-4,20	7. Activity after 28 days of the water keeping (MPa):
- сжатие	20,00-24,50	- bend
8. Активность через 28 суток водного хранения (Мпа):		- compression
- изгиб	5,40-6,10	
- сжатие	40,00-44,00	
9. Значение удельной эффективной активности радионуклидов (Бк/кг)	131,09	
Химико-минералогический состав клинкера (%)	Показатели Indexes	Chemical-mineralogy composition of clinker (%)
-потери при прокаливании (п.п.п.)	0,20 - 1,50	-losses incandescence
-оксид кремния (SiO ₂)	20,30 - 20,90	-silicon oxide (SiO ₂)
-оксид алюминия (Al ₂ O ₃)	5,00 - 5,90	-aluminium oxide (Al ₂ O ₃)
-оксид железа (Fe ₂ O ₃)	4,50 - 4,80	-ferriferous oxide (Fe ₂ O ₃)
-оксид кальция (CaO)	63,90 - 64,80	-calcium oxide (CaO)
-оксид магния (MgO)	1,30 - 2,20	-magnesium oxide (MgO)
-оксид серы (SO ₃)	0,40 - 0,65	-sulphate (SO ₃)
-свободная окись кальция (CaO _{св})	0,35 - 1,00	-free lime
-содержание щелочей в перерасчете на Na ₂ O	0,70 - 1,00	-alkali(EQ Na ₂ O)
-трехкальциевый силикат (C ₃ S)	59,00-63,00	-three-calcium silicate (C ₃ S)
-двухкальциевый силикат (C ₂ S)	10,00-14,00	-two-calcium silicate (C ₂ S)
-трехкальциевый алюминат (C ₃ A)	5,00-7,00	-three-calcium aluminate (C ₃ A)
-четырекальциевый алюмоферрит (C ₄ AF)	13,00-14,00	-four-calcium alumoferrite (C ₄ AF)

Начальник ОТК и лаборатории
Head of a laboratory



Л.А. Тимошенко



ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ
"ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ"

сертификат участника

№ 8

выдан *Шестеркину М.Б. - ассистенту каф. ТСП*
Ивановского государственного политехнического
университета

за активное участие в межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием "Молодые ученые - развитию текстильно-промышленного кластера" ("ПОИСК - 2014") и публикацию доклада в сборнике материалов (секция: Технологические процессы и комплексы строительстве).

Председатель секции

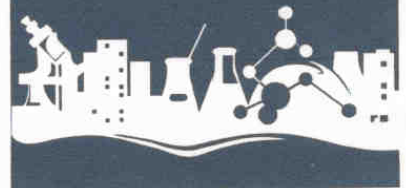
В.Е. Румянцева

Проректор по научной работе ИВГПУ

А.Б. Петрухин



г. Иваново, 25 апреля 2014 г.





ООО «НИУИФ-ИНЖИНИРИНГ»

Ltd «NIUIF-ENGINEERING»

119333, г. Москва, Ленинский проспект, д. 55/1, стр.1.
Тел. (495) 956-61-24, (495) 748-49-35, факс (495) 956-19-02

№ _____ от « 24 » сентября 2012
На № _____ от « _____ » _____ 2012

В диссертационный совет

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, а также технических устройств и материалов, были использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математических моделей коррозионного массопереноса, протекающего по механизму II вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем.

Исследование коррозионного массопереноса проведено на кафедрах «Строительное материаловедение и специальные технологии», «Химия и охрана окружающей среды» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный архитектурно - строительный университет» и ООО «Ивановский инженерный центр исследования прочности строительных конструкций «ИССЛЕДОВАТЕЛЬ».

Использование результатов научных исследований и предложенных мероприятий по экспертизе промышленной безопасности опасных производственных объектов происходила на ОАО Череповецкий «Аммофос», что позволяет повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов».

Экономический эффект достигается за счет снижения периодичности ремонтных работ и составляет 18,7% от стоимости сметных работ.

Разработчики: д.т.н., профессор, академик РААСН, С.В.Федосов, д.т.н., доцент В.Е.Румянцева, к.т.н., профессор В.М.Хадеев, аспирант Ю.В.Манохина, аспирант М.Е.Шестеркин, аспирант И.В.Красильников.

Генеральный директор
ООО «НИУИФ-Инжиниринг»



В.Г.Сорокин

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

19 ноября 2012 года

Настоящим подтверждается, что при проведении экспертизы промышленной безопасности зданий, сооружений и технических устройств опасных производственных объектов, были использованы практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, включающие в себя: разработку математических моделей коррозионного массопереноса, протекающего по механизму I вида и инженерной методики расчета, позволяющих прогнозировать продолжительность процессов коррозионной деструкции; определение коэффициентов массопроводности и массоотдачи для рассматриваемых систем.

Исследование коррозионного массопереноса проведено на кафедрах «Строительное материаловедение и специальные технологии», «Химия и охрана окружающей среды» Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего профессионального образования «Ивановский государственный архитектурно - строительный университет» и ООО «Ивановский инженерный центр исследования прочности строительных конструкций «ИССЛЕДОВАТЕЛЬ».

Внедрение результатов научных исследований и предложенных мероприятий по экспертизе промышленной безопасности опасных производственных объектов позволяет повысить уровень их безопасности в соответствии с Федеральным законом № 116-ФЗ от 21.07.1997 «О промышленной безопасности опасных производственных объектов» происходила на ООО «Балаковские минеральные удобрения».

Разработчики: д.т.н., профессор, академик РААСН, С.В.Федосов, д.т.н., доцент В.Е.Румянцева, к.т.н., профессор В.М.Хадеев, аспирант Ю.В.Манохина, аспирант М.Е.Шестеркин, аспирант И.В.Красильников.

Директор БФ ЗАО «ФосАгро-АТ»
генеральный директор
ООО «Балаковские минеральные
удобрения»



А.Б.Грибков

РОССИЙСКАЯ ФЕДЕРАЦИЯ



ПАТЕНТ

НА ИЗОБРЕТЕНИЕ

№ 2495962

**РАСТВОР ДЛЯ ХОЛОДНОГО ФОСФАТИРОВАНИЯ
СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ**

Патентообладатель(ли): *Румянцева Варвара Евгеньевна (RU)*

Автор(ы): *см. на обороте*

Заявка № 2012130567

Приоритет изобретения 17 июля 2012 г.

Зарегистрировано в Государственном реестре изобретений Российской Федерации 20 октября 2013 г.

Срок действия патента истекает 17 июля 2032 г.

Руководитель Федеральной службы
по интеллектуальной собственности

Б.П. Симонов

