

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ПОЛИТЕХНИЧЕСКИЙ
УНИВЕРСИТЕТ»

На правах рукописи

Красильников Игорь Викторович

**ИССЛЕДОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ
ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ С
УЧЕТОМ ДЕЙСТВИЯ ВНУТРЕННИХ ИСТОЧНИКОВ МАССЫ**

Специальность 05.02.13 - Машины, агрегаты и процессы (строительство)

Диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук

Научный руководитель:

Заслуженный деятель науки РФ,
Лауреат премии Правительства РФ
в области науки и техники,
академик РААСН,
доктор технических наук, профессор
Федосов Сергей Викторович

Иваново 2016

СОДЕРЖАНИЕ

ВВЕДЕНИЕ	5
ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА. МАТЕМАТИЧЕСКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ	14
1.1. История возникновения и развития научных представлений о коррозионных процессах в бетонах	14
1.2. Классификации процессов жидкостной коррозии в бетоне	17
1.2.1. Жидкостная коррозия бетона первого вида	21
1.2.2. Жидкостная коррозия бетона второго вида	27
1.2.3. Жидкостная коррозия бетона третьего вида	29
1.3. Способы защиты бетона и железобетона от жидкостной коррозии	31
1.4. Математические модели процессов жидкостной коррозии бетона	34
1.4.1. Эмпирические модели процессов коррозии бетона	34
1.4.2. Математические модели на основе феноменологических уравнений переноса	38
1.5. Постановка задач исследования	43
ГЛАВА 2. ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК МАССОПЕРЕНОСА	46
2.1. Обзор основных методов решения дифференциальных уравнений массопереноса	46
2.2. Применение методов теории подобия для решения задач массопереноса	48
2.3. Математический аппарат для определения характеристик массопереноса на основе полученных экспериментальных данных	51
2.3.1. Методы определения коэффициента массопроводности	53
2.3.2. Методы определения коэффициента массоотдачи	56

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕ- МЕНТНЫХ БЕТОНОВ В СИСТЕМЕ «ЖИДКОСТЬ-РЕЗЕРВУАР» ПРИ НАЛИЧИИ ВНУТРЕННЕГО ИСТОЧНИКА МАССЫ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ	59
3.1. Физико-математическая постановка задачи	59
3.2. Решение задачи массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов для замкнутой системы «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы методом интегрального преобразования Лапласа	63
3.3. Примеры расчетов динамики и кинетики массопереноса	78
ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕ- НОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ ПЕР- ВОГО ВИДА	86
4.1. Описание методики экспериментальных исследований динамики и кинетики массопереноса при жидкостной коррозии первого вида	86
4.2. Определение физических свойств образцов до начала испытаний	87
4.3. Исследование образцов методами дифференциально-термического анализа	88
4.4. Определение концентраций гидроксида кальция в жидкой среде ме- тодом комплексонометрии	92
ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОПИСАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕ- РИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИ- СТИК МАССОПЕРЕНОСА	95
5.1. Математическое описание динамики диффузионных процессов мас- сопереноса при коррозии бетона	95
5.1.1. Аналитическое описание профиля концентраций уравнением параболы	96

5.1.2. Аналитическое описание профиля концентраций уравнением косинусоиды	99
5.1.3. Аналитическое описание профиля концентраций уравнением показательной функции с основанием в виде экспоненты	108
5.1.4. Сравнение используемых уравнений, описывающих профиль концентраций «свободного гидроксида кальция»	111
5.2. Определение коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы из основного уравнения массопроводности	114
5.3. Определение модифицированного коэффициента массоотдачи, равновесной концентрации переносимого компонента на поверхности твердого тела и константы равновесия Генри	118
5.4. Проверка адекватности разработанной математической модели на основе экспериментально полученных характеристик массопереноса	121
5.5. Применение разработанной математической модели при расчете массообменных процессов в стенке промышленного резервуара	124
ЗАКЛЮЧЕНИЕ	128
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	131
Приложение 1	150
Приложение 2	151
Приложение 3	152
Приложение 4	153
Приложение 5	154
Приложение 6	155
Приложение 7	156
Приложение 8	157
Приложение 9	158

ВВЕДЕНИЕ

Актуальность избранной темы исследований. Бетон – основа основ строительства, так как является самым распространенным строительным материалом для изготовления конструктивных элементов зданий и сооружений. По данным Росстата за 2013 год в нашей стране объем производства сборных и монолитных бетонных и железобетонных конструкций составил 52 млн. м³, с общей стоимостью около 300 млрд. руб. Базируясь на приведенных статистических данных, с экономической точки зрения можно сформулировать актуальность исследований, направленных на обеспечение долговечности бетонных и железобетонных конструкций. Продление срока эксплуатации конструкций на 5 лет дает возможность экономии порядка 20 млрд. рублей ежегодно.

Прогнозирование долговечности конструкции – весьма сложный аналитический процесс, требующий многообразных системных знаний ряда наук: физической химии, электрохимии, термодинамики, теории и кинетики гетерогенных химических процессов, массопереноса в капиллярно-пористых телах [1].

За 150 лет исследований процессов коррозионной деструкции бетона учеными накоплен большой объем научных знаний о коррозионных процессах, протекающих в бетонах и железобетонах: установлены и исследованы принципиальные схемы химических реакций; даны математические описания некоторых коррозионных процессов; создана система нормативных документов по борьбе с коррозией в строительном комплексе.

Накопленный теоретический и практический материал дает возможность описывать процессы, происходящие при коррозии бетона в форме математических моделей, которые позволят с требуемой точностью рассчитывать долговечность бетонных и железобетонных конструкций.

Прогнозирование долговечности строительных конструкций невозможно без тщательного экспериментального анализа и контроля, а также теоретических разработок, направленных на создание математических моделей процессов, протекающих на стадиях изготовления и эксплуатации.

Потребность в разработке методов расчета долговечности обусловливается необходимостью увеличения сроков эксплуатации зданий и сооружений, а также снижения расходов по их содержанию [2].

Водная окружающая среда является достаточно распространенной эксплуатационной средой, которая порождает в цементном бетоне массообменные процессы. Для прогнозирования долговечности строительных конструкций, эксплуатирующихся в воде, необходима математическая модель, учитывающая как свойства цементного бетона, так и параметры жидкости.

При прогнозировании долговечности цементных бетонов традиционно опираются на значения концентраций растворенного гидроксида кальция в жидкости пор бетона [3], т.к. стабильное существование основных минералов цементного камня возможно только в насыщенных (или близких к ним) растворах гидроксида кальция. При этом, после затвердевания, в порах цементного бетона находится перенасыщенный раствор гидроксида кальция. Далее, после начала эксплуатации бетонной конструкции в жидкой среде, происходит постепенное понижение концентрации гидроксида кальция в порах бетона. При достижении определенных значений концентрации гидроксида кальция начинается процесс разложения высокоосновных соединений цементного камня с выделением гидроксида кальция, впоследствии приводящий к потере прочности и разрушению конструкции. Выделение гидроксида кальция, с физико-математической точки зрения, может быть представлено как возникновение внутреннего источника массы.

Разработка математической модели массопереноса при жидкостной коррозии первого вида с учетом влияния мощности внутреннего источника массы позволит более точно на любом временном этапе определять концентрацию «свободного гидроксида кальция» (по терминологии академика РААСН Федосова С.В.) в порах бетона, а следовательно, и фактическое изменение прочностных характеристик конструкции; прогнозировать сроки эксплуатации, рационально, с требуемой периодичностью проводить ремонтно-восстановительные работы, экономически

обоснованно назначать средства защиты от коррозии и устанавливать оптимальные сроки их применения.

Степень разработанности темы. Данная диссертационная работа выполнялась в рамках научного направления, связанного с теоретическими и экспериментальными исследованиями процессов массопереноса при коррозии бетона и железобетона, развиваемого в ИВГПУ под общим руководством академика РААСН Федосова С.В. К настоящему времени в рамках данной научной школы разработаны некоторые математические модели процессов коррозии бетона и железобетона в разных средах, предложены пути борьбы с коррозионной деструкцией. Однако исследований процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида с учетом внутреннего источника массы вещества 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.

Целью диссертационного исследования является изучение, систематизация и развитие теоретических представлений о процессах массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов первого вида. Определение основных параметров процесса (коэффициентов массопроводности, массоотдачи, мощности внутреннего источника массы и константы равновесия Генри), анализ динамики и кинетики исследуемого процесса. Моделирование процесса диффузии «свободного гидроксида кальция» в замкнутой системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы.

Задачи диссертационного исследования:

1. изучение современного уровня развития науки в области коррозии бетона и математического моделирования процессов массопереноса, что позволит проанализировать достижения науки в данной области и сформулировать

проблемы, решение которых внесет вклад в развитие инженерных методик расчета при коррозионном массопереносе;

2. разработка физико-математической модели массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов в системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе, при помощи которой можно рассчитывать профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной и железобетонной конструкции в любой момент времени, а также определять содержание растворенного гидроксида кальция в жидкой фазе, что в совокупности позволит осуществлять мониторинг процесса массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов;
3. постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния параметров процесса (коэффициентов массопроводности, массоотдачи, мощности внутреннего источника массы и константы равновесия Генри) на кинетику и динамику процесса;
4. разработка методики определения мощности внутреннего источника массы вещества в твердой фазе, коэффициентов массопроводности и массоотдачи;
5. постановка и проведение натурного эксперимента для проверки адекватности предлагаемой математической модели и разрабатываемого инженерного метода расчета;
6. разработка рекомендаций по рациональной эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций, подверженных воздействию водной среды.

Научная новизна:

- разработана физико-математическая модель массопереноса «свободного гидроксида кальция» в процессах коррозии бетона I вида в замкнутой системе «жидкость-резервуар» на уровне феноменологических уравнений, базирующаяся на записи краевой задачи нестационарной массопроводности с объемным источником массы вещества в твердой фазе;

- получены аналитические решения задачи массопереноса в процессах коррозии бетона I вида для системы «бетон - жидкость», позволяющие рассчитывать концентрации «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе и концентрацию растворенного гидроксида кальция в жидкой фазе, устанавливать продолжительность процесса коррозии бетона I вида;

- предложен метод аппроксимации полученных экспериментальных данных в математическую зависимость, описывающую изменение концентрации «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца;

- разработана новая методика определения характеристик твердой фазы системы, основанная на уравнении массопроводности, с помощью которой из результатов проведенных экспериментальных исследований определены коэффициент массопроводности и мощность внутреннего источника массы.

Теоретическая и практическая значимость. Представленная в диссертационном исследовании физико-математическая модель массопереноса «свободного гидроксида кальция» в процессах жидкостной коррозии бетона I вида в замкнутой системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы, позволяет рассчитывать динамику полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной конструкции, а также кинетику массопереноса в жидкой фазе, что в совокупности дает возможность в конечном итоге определить продолжительность процесса коррозии бетона I вида.

Разработанная методика определения параметров коррозионного массопереноса (коэффициентов массопроводности, массоотдачи, мощности внутреннего источника массы и константы равновесия Генри) позволила получить объективные численные значения этих параметров, а, следовательно, применять их при реальных расчетах бетонных и железобетонных конструкций.

Сравнение рассчитанных теоретически, и полученных экспериментально данных, показало адекватность разработанной математической модели реальному физическому процессу.

Методология и методы диссертационного исследования. В диссертационной работе проанализированы и систематизированы имеющиеся в российской и зарубежной научно-технической литературе сведения о процессах коррозии и математическом моделировании массообменных процессов. Опираясь на обобщенную информационную базу, был поставлен ряд научных задач, предложены пути их решения и проведена проверка достоверности полученных результатов.

Решение поставленной задачи моделирования процесса массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов для замкнутой системы «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы проводилось методом интегрального преобразования Лапласа.

Полученные численные значения параметров коррозионного массопереноса (коэффициентов массопроводности, массоотдачи, мощности внутреннего источника массы и константы равновесия Генри) – итог результатов длительного эксперимента, проводимого с использованием общепринятых физико-химических методов оценки свойств материалов, с применением стандартных методов и методик ГОСТ. Обработка экспериментальных данных осуществлялась методами математической аппроксимации.

Положения, выносимые на защиту:

- физико-математическая модель массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементного бетона I вида на уровне феноменологических уравнений;
- аналитические решения задачи массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов в замкнутой системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы вещества в твердой фазе;
- методика определения коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы вещества;
- результаты теоретических и экспериментальных исследований процессов жидкостной коррозии цементного бетона I вида.

Достоверность полученных результатов подтверждается использованием методов математического моделирования процессов, апробированных в теории

теплопереноса; совпадением экспериментальных и расчетных данных в пределах допустимой погрешности.

Апробация работы и публикации. Основные положения диссертационных исследований опубликованы в журналах, рецензируемых ВАК Министерства образования и науки РФ: Вестник гражданских инженеров. №2 (37) 2013, Известия КГАСУ №4 (26) 2013, Строительные материалы № 6 2013, Academia. Архитектура и строительство №1 2014, Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология Т. 58. № 1 2015, Приволжский научный журнал № 3 (35) 2015. Доложены на XVI, XIX, XXI, XXII Международной научно-технической конференции «Информационная среда вуза» г. Иваново, 2009-2015 гг.; III Международном семинаре-конкурсе молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей г. Москва, 2012 г.; Международной научно-технической конференции «Архитектура. Строительство. Образование» г. Магнитогорск, 2013г.; II Международной научной конференции «Задачи и методы компьютерного моделирования конструкций и сооружений» («Золотовские чтения») г. Москва, 2013г.; XVI Международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых «Строительство — формирование среды жизнедеятельности» г. Москва, 2013г.; на заседании Круглого стола, посвященного научной школе академика РААСН, д.т.н., профессора С.В. Федосова «Разработка машин и агрегатов, исследование теплообменных процессов в технологиях производства и эксплуатации строительных материалов и изделий», Иваново, 2013; VI Всероссийской научно-технической конференции «Актуальные вопросы строительства» г. Новосибирск, 2013г.; V Межвузовском научном семинаре «Актуальные вопросы общей и специальной химии» г. Иваново, 2013 г.; Международной научно-практической конференция «Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов» г. Йошкар-Ола, 2013 г.; научно-техническом форуме «Перспективные задачи инженерной науки» г. Барселоны, 2013г.; Международной научной конференции V Академические чтения,

посвященные памяти академика РААСН Осипова Г.Л. «Актуальные вопросы строительной физики. Энергосбережение. Надежность строительных конструкций и экологическая безопасность» г. Москва, 2013г.; Международной межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов «Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК - 2014)» г. Иваново, 2014 г.; Международной научно-технической конференции «Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК» г. Иваново, 2014 г.; XVIII Международном научно-практическом форуме «Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX)» г. Иваново, 2015 г.; I Международных Лыковских научных чтениях, посвящённых 105-летию академика А.В. Лыкова «Актуальные проблемы сушки и термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе».

Внедрение результатов исследований. Основные результаты исследований применялись при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкциях, а также при проектировании новых зданий и сооружений, проводимых ЗАО «Творческая мастерская «Ивремстрой» (акт о внедрении от 28.11.2015, г. Иваново); практические рекомендации по мониторингу и повышению коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций, а также технических устройств и материалов, были использованы при проведении промышленной экспертизы строительных конструкций и сооружений, на производственных объектах 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); внедрены в учебный процесс кафедры «Химия, экология и микробиология» ФГБОУ ВО

ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам «Защита от коррозии» и «Физико-химические основы коррозии» (акт о внедрении от 05.04.2015, г. Иваново).

Личный вклад автора. Автор, совместно с научными руководителем и консультантом, сформулировал цели и задачи, выбрал объекты, методологию и методы исследований, разработал комплекс теоретических и экспериментальных изысканий; лично осуществлял постановку и решение краевой задачи массопроводности целевого компонента в массиве железобетонной конструкции; обработал и проанализировал 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 Федосовым С.В., советником РААСН, доктором технических наук, доцентом Румянцевой В.Е., кандидатом химических наук, профессором Федосовой Н.Л., кандидатами технических наук Хруновым В.А., Касьяненко Н.С., соискателями Шестеркиным М.Е. и Манохиной Ю.В. автор лично участвовал в проведении теоретических и экспериментальных исследований и их обсуждении.

Публикации. По материалам выполненных исследований опубликовано 23 работы, в том числе в изданиях, включенных в перечень ВАК Минобрнауки РФ, опубликовано 7 работ.

Объем и структура работы. Диссертационная работа состоит из введения, 5 глав, заключения, списка литературы и приложений; изложена на 162 страницах машинописного текста, содержит 27 рисунков, 12 таблиц и список литературы из 190 наименований.

ГЛАВА 1. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ АСПЕКТЫ ПРОЦЕССОВ МАССОПЕ- РЕНОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ БЕТОНА. МАТЕМАТИЧЕ- СКОЕ МОДЕЛИРОВАНИЕ ПРОЦЕССОВ

1.1. История возникновения и развития научных представлений о кор- розионных процессах в бетонах

Бетон - один из древнейших строительных материалов. Известное, наиболее раннее применение бетона относится к 5600 г. до н.э. Бетон из гравия и извести был найден археологами на берегу Дуная в одной из хижин древнего поселения каменного века, где из него был сделан пол толщиной 25 см. Широкое распространение бетон получил в античное время - так, из бетона были построены многие сооружения Древнего Рима. Из бетона на известковом вяжущем возведены галереи египетского лабиринта (3600 лет до н.э.), часть Великой Китайской стены (III век до н.э.), ряд сооружений на территории Индии и в других местах [2].

Основным вяжущим, использовавшимся при возведении этих сооружений, длительное время оставалась известь с добавлением природных гидравлически активных веществ, способных давать с гидроксидом кальция нерастворимые или малорастворимые в воде соединения [3].

В 1857 г. опубликовано первое научное исследование процессов коррозии бетона на гидравлических вяжущих - работа Л.Ж. Вика (L.I. Vicat) «Исследования химических причин разрушения гидравлических составов морской водой и способов определения их сопротивляемости этому воздействию» [184]. В 40-х г.г. XIX века Л.Ж. Вика изучал свойства гидравлических известей и растворов на их основе для установления причин разрушения морской водой Тулонского корабельного дока. Исследовав разрушенные и сохранившиеся части раствора из кладки дока, Л.Ж. Вика установил, что содержание извести (гидроксида кальция) в наружных частях несущих конструкций дока уменьшилось с 31,3 до 19,3 %, а количество магнезии (гидроксида магния) увеличилось с 1,9 до 10,4 % [4]. Из этого Л.Ж. Вика сделал вывод, что соли магния, содержащиеся в морской воде, вступают

в химическую реакцию с кремнекислыми солями извести и свободной известью и образуют гидроксид магния [3].

После получения и организации промышленного выпуска портландцемента во второй половине XIX в., началось широкое применение бетона и железобетона для массового строительства зданий и сооружений промышленного и гражданского строительства, в том числе гидротехнических и санитарно-технических объектов, эксплуатируемых в самых различных условиях [3].

Коррозионную стойкость бетонов на портландцементе начали исследовать одновременно с анализом процессов твердения этого вяжущего. По мере улучшения качества цемента, углубления знаний о процессах, происходящих в системе цемент-вода, появилась необходимость изучить коррозионные процессы и устойчивость соединений цементного камня к различным воздействиям [5].

Первыми исследователями коррозионных процессов в России были Шуляченко А.Р., Чарномский В.И. и Байков А.А. В 1902-1904 годах ученые обследовали ряд сооружений отечественных и иностранных портов и установили причины и формы разрушения бетона в морской воде [6-12].

Чарномский В.И. и Шуляченко А.Р. летом 1902 г. проводили обследования заграничных морских портовых сооружений, построенных гораздо раньше, чем в России. В результате наблюдений и испытаний ими был сделан вывод, что разрушение растворов происходит от следующих основных факторов: механического действия воды, разностей давления, а также в результате химического разложения морской водой.

Для уменьшения влияния химического воздействия морской воды необходимо проводить ремонт и восстановление разрушенных частей, тщательный мониторинг швов, особенно в пределах переменного горизонта, а также применять жирные и плотные растворы, плотный кварцевый песок с меньшим количеством пустот, использовать цемент крупного помола [8].

В СССР исследования коррозии бетона в различных средах проводились НИИЖБ, НИИПромстрой, МАДИ, Харьковским ВНИИВодгео, Ростовским (на

Дону) и Донецким Промстройниипроектами и многими другими научно-исследовательскими организациями, а также вузами.

Научные исследования процессов коррозии бетонов первой половины прошлого столетия отражены в работах советских ученых Будникова П.П. [13], Бута Ю.М. [14,15], Кинда В.А. [16,17], Скрамтаева Б.Г. [18,19], Шестоперова С.В. [2,20], Юнга В.Н. [21].

Под руководством профессора Москвина В.М. в 50 – 60-х годах прошлого века в нашей стране сложилась научная школа специалистов в области коррозии и защиты бетона и железобетона [2,22-26]. В монографии [22] Москвин В.М. впервые предложил классификацию видов коррозионного разрушения бетона под влиянием водной среды и изложил сущность основных процессов коррозии бетона каждого вида.

Исследования профессора Москвина в дальнейшем были развиты его учениками: Степановой В.Ф. [1], Полаком А.Ф. [27-29], Ратиновым В.Б. [30-32], Ивановым Ф.М. [33-36] и другими учеными.

К настоящему времени в России проведена большая работа по разработке теории коррозионных процессов при действии на бетон различных агрессивных сред и методов прогнозирования долговечности конструкций. Большая роль в этих исследованиях принадлежит Баженову Ю.М. [37,38], Алексееву А.Ф. [39], Мощанскому Н.А. [40], Мчедлову-Петросяну О.П. [41,42], Степановой В.Ф. [1,43-49], Гусеву Б.В. [48,49], Волженскому А.В. [50-52], Комохову П.Г. [53,54], Рояку Г.С. [55,56], Соломатову В.И. [57,58], Розенталю Н.К. [59-61], Шейкину А.Е. [62,63], Ферронской А.В. [64], Михальчуку П.А. [65], Подвальному А.М. [66], Красильникову К.Г. [67], Рубецкой Т.В. [68], Яковлеву В.В. [69] и многим другим.

За рубежом большие успехи в исследовании коррозионной стойкости бетонных и железобетонных конструкций достигнуты Немецким комитетом по железобетону (Германия), Американским институтом бетона (США), Лабораторией мостов и дорог (Франция) и др. Большую известность по всему миру

получили исследования проведенные следующими учеными: Дж. Бенстедом (J. Bensted) [185,186], Х. Тейлором (H. Taylor) [70], Й. Штарком (J. Stark) [71,72], Р. Оберхольстером (R. Oberholster) [73], Дж. Ван-Аардом (J. Van Aardt) [187,188] и Х. Ючикавой (H. Uchikawa) [189].

Таким образом, благодаря труду российских и зарубежных ученых накоплена большая теоретическая и экспериментальная база данных, позволяющая разрабатывать математические модели коррозии бетона различных видов и на их основе инженерные методики расчета, а также рекомендации по повышению долговечности и надежности строительных конструкций.

1.2. Классификации процессов коррозии в бетоне

В процессе эксплуатации любая конструкция подвержена воздействию окружающей среды, которая порождает различные коррозионные процессы в бетоне. Коррозию и разрушение бетона могут вызвать [14]:

- вода (речная, морская, промышленные и бытовые стоки);
- периодически и многократно повторяющиеся колебания температур (годовые и дневные), попеременное замерзание и оттаивание, нагрев и охлаждение;
- процессы увлажнения и высыхания (колебания атмосферной влажности, специфические условия службы);
- механические воздействия - удары волн, выветривание, истирание;
- биологически вредные воздействия бактерий.

Однако коррозию бетона инициирует не только окружающая среда, могут быть и внутренние причины, вызывающие повреждение бетона, например, высокая водопроницаемость, взаимодействие щелочей цемента с кремнеземом заполнителя, изменение объема из-за различия температурного расширения цемента и заполнителя и др.

Внутренние причины, вызывающие коррозию бетона, можно не допустить в процессе проектирования и изготовления конструкции, а воздействие внешней среды можно лишь ограничить с помощью различных методов антикоррозионной

защиты. Для того чтобы смоделировать процессы коррозии, вызванные внешней средой, необходимо ввести классификацию степени влияния среды. На сегодняшний день существует несколько видов классификации процессов коррозии, приведем лишь самые распространенные.

Действующий нормативный документ, регламентирующий защиту бетонных и железобетонных конструкций от коррозии - СП 28.13330.2012 "Защита строительных конструкций от коррозии" (Приложение 1), согласно которому бетон и цементный камень, как его матричная часть, эксплуатируются в различных агрессивных средах: газообразной, в виде воздуха с загрязняющими его веществами; твердой, в виде пыли и осажденных на поверхности конструкций загрязняющих взвешенных веществ; жидкой, в виде природных или загрязненных техническими продуктами и отходами поверхностных и грунтовых вод; биологически активных в виде микроорганизмов.

В большинстве случаев на конструкции действует многофазная среда. Так, например, воздух промышленных предприятий часто содержит взвешенную жидкую фазу в виде тумана, и твердую - в виде пыли, дыма [74].

Каждой среде дается оценка степени агрессивности в зависимости от концентрации агрессивных веществ среды и характеристик бетона по водонепроницаемости и вида цемента. Однако в оценке степени агрессивности среды не регламентированы продолжительность воздействия среды, характер и степень повреждений, глубина коррозионного поражения и другие факторы. Среда, в зависимости от содержания и концентрации компонентов, по степени агрессивности подразделяются на неагрессивные, слабо-, средне- и сильноагрессивные. При этом они различны для бетона и железобетона [59].

По общепринятой международной классификации, предложенной профессором Москвиным В.М. [22], коррозионное воздействие любых сред на бетоны подразделяют на три основных вида:

- к коррозии 1-го вида относят процессы, возникающие в бетоне при воздействии на него вод с малой жесткостью, когда составные части цементного камня растворяются, вымываются и уносятся перемещающейся водной средой;

- к коррозии 2-го вида относят процессы, которые развиваются в бетоне при воздействии на него жидких сред, содержащих химические вещества, вступающие в обменные реакции с составными частями цементного камня, с образованием продуктов легко растворимых водой, либо аморфных, не обладающих вяжущей способностью масс в зоне реакции;

- к коррозии 3-го вида относят все процессы коррозии бетона, под действием жидких агрессивных сред, при развитии которых в порах, капиллярах и других пустотах бетона происходит накопление малорастворимых солей, кристаллизация которых вызывает возникновение значительных усилий в стенках структуры цементного камня, ограничивающих рост кристаллических образований.

Влияние газовой среды оценивается группой газов по классификации, предложенной профессором Алексеевым С.Н. [5]:

1. газы, образующие при взаимодействии с гидроксидом кальция практически нерастворимые и малорастворимые соли, кристаллизующиеся с небольшим изменением объема твердой фазы;
2. газы, образующие слаборастворимые кальциевые соли, которые при кристаллизации присоединяют значительное количество воды;
3. газы, которые, реагируя с гидроксидом кальция, образуют хорошо растворимые соли, обладающие высокой гигроскопичностью:
 - а) не вызывающие коррозии стали в щелочной среде бетона;
 - б) вызывающие коррозию стали в щелочной среде бетона.

Существует метод оценки степени воздействия среды по внешнему виду бетонных образцов. За критерий стойкости принимают продолжительность до появления признаков визуально оцениваемых разрушений бетона. Так, Мощанский Н.Л. [40] предлагает использовать пятибалльную систему, где баллом «5» характеризуется

отличное состояние образцов, без изменения внешнего вида; баллом «1» — полное разрушение.

Кинд В.В. [75] дает следующую классификацию основных видов коррозии цементного камня под действием природных вод:

1. коррозия выщелачивания;
2. кислотная коррозия - результат действия любых кислот при значениях показателя рН менее 7;
3. углекислотная коррозия, обусловленная действием на цементный камень углекислоты, и являющаяся частным случаем кислотной коррозии;
4. сульфатная коррозия, подразделяемая:
 - а) на сульфатоалюминатную коррозию, вызываемую действием на цемент анионов SO_4^{2-} при их концентрации от 250-300 до 1000 мг/л;
 - б) на сульфатоалюминатно-гипсовую коррозию, также возникающую главным образом под действием сульфатных анионов SO_4^{2-} , но при концентрации их в растворе более 1000 мг/л;
 - в) на гипсовую коррозию, которая происходит под действием воды, содержащей большое количество Na_2SO_4 или K_2SO_4 ;
5. магниезальная коррозия, подразделяемая:
 - а) на собственно магниезальную коррозию, вызываемую действием катионов Mg^{2+} при отсутствии в воде анионов SO_4^{2-} ;
 - б) сульфатно-магниезальную коррозию, происходящую в цементном камне при совместном действии на него ионов Mg^{2+} и SO_4^{2-} .

Следует заметить, что в естественных условиях редко встречается коррозия того или иного вида обособленно от остальных, обычно наблюдается преобладание какого-либо одного вида и всегда можно выявить, и учесть роль второстепенных, для данного случая, видов коррозии.

1.2.1. Жидкостная коррозия бетона первого вида

К первому виду жидкостной коррозии бетона могут быть отнесены процессы, которые возникают в бетоне при действии жидких сред (водных растворов), способных растворять компоненты цементного камня. Составные части цементного камня растворяются и выносятся из структуры бетона. Особенно интенсивно эти процессы могут протекать при фильтрации воды через толщу бетона. Если в воде содержатся соли, не реагирующие непосредственно с составными частями цементного камня, они могут повысить растворимость гидратированных минералов цементного камня вследствие повышения ионной силы раствора [37].

Растворимость минералов цементного камня в воде (см. таблицу 1.1) обуславливает возможность жидкостной коррозии цементного камня в бетонах и растворах за счет растворения и выноса соединений, определяющих прочность кристаллизационных контактов в цементном камне [76].

Таблица 1.1. Растворимость некоторых компонентов цементного камня в воде при температуре 20°C

Вещество	Растворимость, моль/л
Полугидрат сульфата кальция, полуводный гипс ($CaSO_4 \cdot 0,5H_2O$)	0,0600
Двухводный сульфат кальция, двухводный гипс ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$)	0,0153
Трехкальциевый алюминат ($3CaO \cdot Al_2O_3$)	0,0071
Трехкальциевый силикат, алит ($3CaO \cdot SiO_2 \cdot 3H_2O$)	0,0015
Двухкальциевый силикат, белит ($2CaO \cdot SiO_2 \cdot 2H_2O$)	0,0011
Гиллебрандит ($2CaO \cdot SiO_2$ вод.)	0,0011
Ксонотлит ($CaO \cdot SiO_2$ вод.)	0,0002
Тоберморит ($5CaO \cdot 6SiO_2$ вод.)	0,0002

Так как наиболее растворимый компонент цементного камня на вяжущем из портландцемента - гидроксид кальция, то процесс коррозии определяется обычно как процесс «выщелачивания» извести. Это разрушение, обусловленное растворением извести, вытекает из природы самого портландцемента, и должно начаться с момента погружения цементного изделия в воду [38].

Процесс «выщелачивания» можно разделить на два этапа:

- на первом этапе происходит постепенное «выщелачивание» гидроксида кальция из цементного камня, в раствор переходит «свободный гидроксид кальция»;
- на втором этапе, после удаления значительной части гидроксида кальция, начинается гидролиз кальциевых высокоосновных соединений с выделением гидроксида кальция [77].

Гидроксид кальция хорошо растворяется в нормальных условиях, он способен растворяться даже в дистиллированной воде при температуре 20°C [78], однако при повышении температуры, в виду разрушения стабилизирующих сольватных оболочек молекул гидроксида кальция, его растворимость падает (таблица 1.2) [79].

Таблица 1.2. Изменение растворимости гидроксида кальция от температуры

Температура, °С	0	15	20	25	30	40	50	60	70
Растворимость $Ca(OH)_2$, мг/л (в пересчете на CaO)	1310	1290	1290	1190	1130	1040	960	860	750

На растворимость гидроксида кальция влияет присутствие солей в растворе. Так, например, содержание в растворе ионов Ca^{2+} или OH^- снижает растворимость, а присутствие других ионов, например, ионов SO_4^{2-} , Cl^- , Na^+ , Mg^{2+} повышает растворимость гидроксида кальция [27]. Таким образом, соли, оказывая влияние на растворимость гидроксида кальция, влияют на скорость развития деструктивных процессов и скорость разрушения бетона.

Все минералы цементного камня поддерживают стабильное существование только в растворах гидроксида кальция определенной концентрации [22]. Концентрации гидроксида кальция, способные поддерживать стабильное существование минералов цементного камня на вяжущем из простого портландцемента приведены в таблице 1.3.

Как видно из таблицы 1.3, вначале гидролизу и разрушению подвергаются высокоосновные соединения, получаемые на основе трехкальциевого и двухкальциевого силикатов, составляющие большую часть цементного камня. Выход из устойчивого положения структуры цементного камня начинается уже при

малейшем снижении концентрации «свободного гидроксида кальция» в растворе пор бетона, так как самый не устойчивый из гидросиликатов, образующихся при гидратации цемента – белит, существование которого возможно только в насыщенном растворе гидроксида кальция [22].

Таблица 1.3. Минимальные концентрации гидроксида кальция, способные поддерживать стабильное существование минералов цементного камня

Минерал цементного камня	Химическая формула	Содержание, %	Пороговая концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$, г/л (в пересчете на CaO)
Трёхкальциевый силикат (алит)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 3\text{H}_2\text{O}$	37 ... 60	1,10
Двухкальциевый силикат (белит)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	15 ... 37	1,29
Однокальциевый силикат	$\text{CaO}\cdot 2\text{SiO}_2\cdot \text{H}_2\text{O}$	2 ... 5	0,05
Четырёхкальциевый алюминат	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 12\text{H}_2\text{O}$	0,1 ... 4	1,08
Трёхкальциевый алюминат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 6\text{H}_2\text{O}$	7 ... 15	0,56
Двухкальциевый алюминат	$2\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 7\text{H}_2\text{O}$	0,1 ... 4	0,36
Четырёхкальциевый гидроферрит	$4\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$	1 ... 8	1,06
Гидроферриты	$\text{CaO}\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot \text{H}_2\text{O}$	0,5 ... 6	0,64

По мере постепенного снижения концентрации гидроксида кальция в растворе, соприкасающемся с цементным камнем, происходит разрушение (гидролиз) гидросиликатов. В результате гидролиза гидросиликатов, в раствор, находящийся в порах бетона, выделяется гидроксид кальция [25].

Таким образом, при дальнейшем снижении концентрации гидроксида кальция в растворе пор бетона, силикаты полностью разрушаются. Однако, задолго до этого цементный камень, а, значит и бетон теряют значительную часть механической прочности и разрушатся [59].

По данным профессора Москвина В.М., после удаления 20% CaO из цемента от его общего содержания происходит потеря прочности на 20%, а при потере 30 % CaO , механическая прочность снизится уже до 33% от исходной, что скорее всего приведет к полному разрушению конструкции. Изменение безразмерной прочности цементного камня от безразмерной концентрации гидроксида кальция при выщелачивании показано на рисунке 1.1. [22].

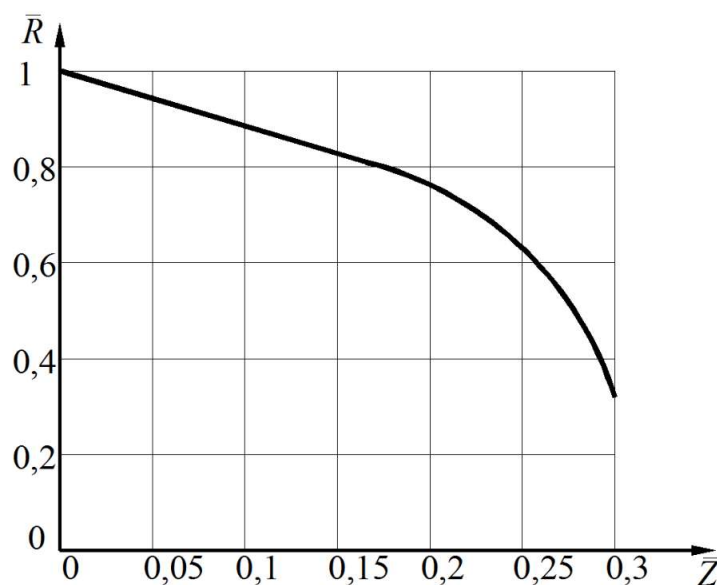


Рисунок 1.1. Изменение безразмерной прочности бетона $\bar{R} = R/R_0$ от безразмерной концентрации гидроксида кальция $\bar{Z} = (C_0 - C)/C_0$

C_0 – начальная концентрация гидроксида кальция, г/л; C – концентрация гидроксида кальция, г/л; R_0 – прочность бетона до начала выщелачивания, МПа; R – прочность бетона, соответствующая концентрации C , МПа

Жидкостная коррозия I вида протекает по двум основным схемам взаимодействия конструкции с жидкой средой (рисунок 1.2) [3]: вода фильтруется через толщу конструкции; вода обтекает поверхность конструкции.

При взаимодействии бетона и жидкой среды по первой схеме (рисунок 1.2), вода, вначале проникнув в поверхностные слои конструкции, растворяет компоненты цементного камня (гидроксид кальция и щелочи), а затем насыщенный раствор перемещается в теле бетона без изменения концентрации. Выходя из бетона, насыщенный водный раствор выносит растворенные в нем вещества. Постоянная фильтрация воды постепенно снижает концентрацию гидроксида

кальция в порах бетона и увеличивает его пористость в зоне растворения. Эти процессы обуславливают распад кристаллогидратных минералов цементного камня, изменение строения молекул модифицированной жидкости и переход ее в «свободное» состояние.

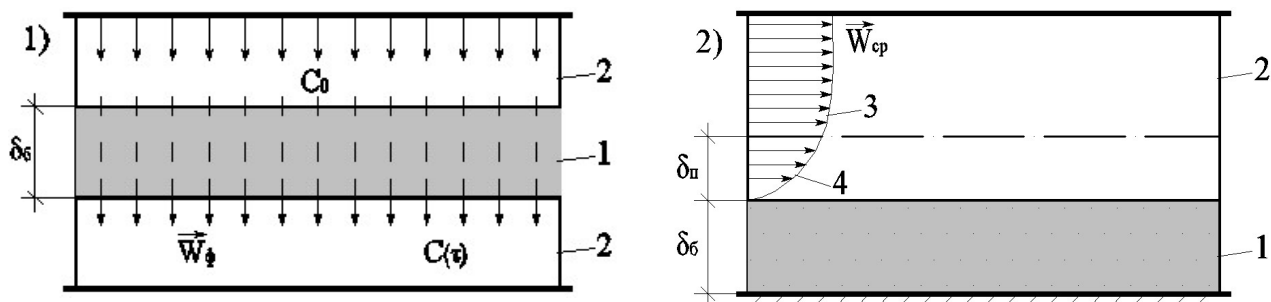


Рисунок 1.2. Схемы воздействия на конструкцию жидкой среды: 1) фильтрация жидкости через толщину конструкцию; 2) обтекание жидкостью поверхности конструкции;

1-бетон; 2-среда; 3-ядро потока; 4-пограничный слой; W_f - скорость фильтрации жидкой среды через бетон; W_{cp} - профиль скорости потока жидкости; δ_n - толщина пограничного слоя; δ_b - толщина слоя бетона; C_0 - концентрация гидроксида кальция в потоке; $C(\tau)$ - концентрация гидроксида кальция в фильтрате (потоке, прошедшем толщину бетона)

При взаимодействии бетона и жидкой среды по второй схеме (рисунок 1.2), сначала растворяются и уносятся водой компоненты цементного камня с открытой поверхности, при этом на ней остаются малорастворимые и не обладающие вяжущими свойствами продукты: гель кремниевой кислоты, гидроксиды алюминия и железа. В соответствии с описанной схемой, последовательность протекания процессов совпадает с общим случаем жидкостной коррозии первого вида: сначала растворяется «свободный гидроксид кальция» и из бетона выносятся хорошо растворимые щелочи и сульфаты; далее, с течением времени, после достижения концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе бетона определенного уровня (см. таблицу 1.3) начинается разложение высокоосновных соединений, приводящее к увеличению пористости и уменьшению прочностных характеристик бетона [80].

Коррозия I вида лимитируется скоростью переноса растворенных компонентов цементного камня. В зависимости от условий эксплуатации

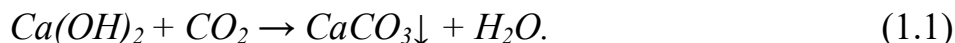
конструкции, ведущими процессами переноса являются фильтрация, капиллярный перенос, диффузия или тепломассообмен [81].

Жидкостная коррозия первого вида широко распространена в гидротехнических и подземных сооружениях, конструкциях градирен и других бетонных и железобетонных конструкциях, подвергающихся постоянному или переменному воздействию пресных вод. В первую очередь, при коррозии первого вида происходит изменение внешних признаков конструкции. Если конструкция подвержена периодическому воздействию пресной воды, то вначале на ее поверхности появляется белый известковый налет, затем в местах капельного стекания воды образуются известковые наросты в виде природных сталактитов [82,83]. Пример результата воздействия коррозии бетона первого вида на железобетонные опоры моста показан на рисунке 1.3.



Рисунок 1.3. Разрушение железобетонных опор моста под действием вод пресного водоема - обтекание средой поверхности конструкции

Следует отметить, что уменьшению скорости коррозионного процесса способствует карбонизация поверхности бетона, т.е. гидроксид кальция поверхностных пор реагирует с углекислым газом воздуха, образуя малорастворимый карбонат кальция, приводящий к уменьшению ионной силы и проницаемости раствора в бетон [84]:



Интенсивность коррозии бетона первого вида, а значит и срок службы конструкции можно оценить, определив скорость выщелачивания извести из пор бетона, установив допустимый коэффициент фильтрации воды и минимальную прочность бетона, удовлетворяющую требуемой несущей способности конструкции. Такая методика расчета не учитывает ряд факторов, например фактическую плотность кристаллогидратной структуры цементного камня, содержания в бетоне дисперсных минеральных (пуццоланизирующих) добавок, а также физико-механические свойства заполнителей и их количество в бетоне [84].

1.2.2. Жидкостная коррозия бетона второго вида

Ко второму виду жидкостной коррозии бетона относят процессы, при которых между компонентами цементного камня и агрессивной средой происходят химические реакции, а образующиеся продукты реакции или легко растворимы, и могут выноситься из структуры бетона в результате диффузии влаги, или отлагаются в виде аморфной массы в порах бетона [37].

Интенсивность процесса коррозии бетона при этом зависит от скорости протекающих реакций взаимодействия и растворимости новообразований [3]. К этому виду коррозии относят процессы, возникающие в бетоне при действии на него растворов некоторых солей и кислот.

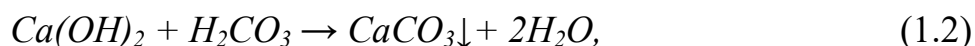
При коррозии второго вида в поверхностных слоях бетона, соприкасающихся с внешней агрессивной средой, идет разрушение минералов гидратированного цементного камня, при этом процесс разрушения поверхностных слоев развивается очень интенсивно, а прилегающие слои бетона еще долгое время остаются почти без изменения всех элементов цементного камня [22].

Продукты реакций не обладают вяжущими свойствами и имеют не большую плотность, поэтому не могут воспрепятствовать дальнейшему прониканию агрессивной среды. Новообразования растворяются или смываются механически и обнажают следующие слои бетона. Новый, открытый для агрессивной среды слой,

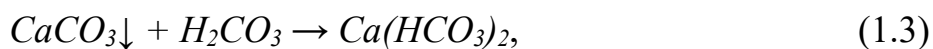
также разрушается. Таким образом, слой за слоем, протекает процесс коррозии, до полного разрушения всего бетона.

Разновидностью жидкостной коррозии второго вида является углекислотная коррозия. В грунтовых водах часто присутствует углекислота - H_2CO_3 , образующаяся в результате биохимических процессов. Углекислота в большем или меньшем количестве присутствует почти во всех природных водах. Лишь при $pH > 8,5$ ее количество в воде становится незначительным и практически неощутимым. С выделением CO_2 связаны микробиологические процессы при гниении растительных остатков, протекающие на разной глубине. Выделяется CO_2 и в результате процессов взаимодействия осадочных карбонатных пород с грунтовыми водами [85].

При углекислотной коррозии вначале происходит образование малорастворимого карбоната кальция [22]:



а затем

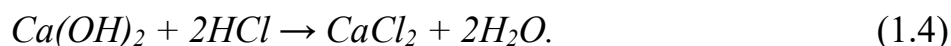


т.е. образуется легко растворимое вещество - бикарбонат кальция. При этом, чем больше содержание H_2CO_3 , тем выше кислотные свойства раствора и скорость коррозии.

Минералы цементного камня легко вступают в химические реакции с кислотами и кислыми солями. Кислоты в большом количестве содержатся в сточных и болотных водах [86].

Установлено, что бетоны на любом портландцементном вяжущем не способны сопротивляться действию кислот [87].

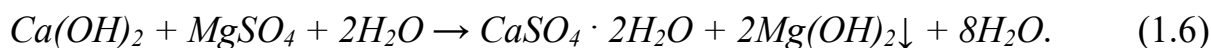
Наиболее сильное воздействие на портландцемент оказывают 1% растворы азотной, серной и соляной кислот, 5% раствор фосфорной кислоты, любые растворы органических кислот. Отрицательное воздействие кислот наблюдается уже при $pH = 6$ [87].



Аналогичные реакции происходят при диффузии в поры бетона азотной, уксусной и некоторых других кислот. При этом возникают соответственно гидро-нитро-, гидроацетоалюминаты кальция и подобные им соединения [83].

В практическом аспекте кислотная коррозия очень специфична и, как правило, характерна для промышленных зданий и сооружений, в которых производственный процесс связан с выпуском или применением кислот (например, травильные цехи, молочные и пивоваренные заводы и т.п.).

Очень распространено действие магниезальных солей на бетон [2,10]. Соли магния (хлористый магний и сернокислый магний) часто присутствуют в грунтовых водах, а также большое количество магниезальных солей содержится в морской воде. Основные реакции, протекающие между гидроксидом кальция пор бетона и хлоридом или сульфатом магния, могут быть выражены следующим образом [22]:



К коррозии второго вида относится и щелочная коррозия. Растворы щелочей низкой концентрации не вступают в реакцию с соединениями цементного камня, а значит не вызывают значительных разрушений бетона. Но если в бетоне, при действии углекислого газа воздуха, происходит карбонизация щелочей и накопление кристаллизующихся углекислых солей, возможно развитие коррозионных процессов по механизму второго вида [3]. Щелочи агрессивно действуют на кальциевые алюминаты цементного камня, тем самым при реакциях образуются растворимые алюминаты натрия и калия. Поэтому растворы щелочей весьма агрессивны к бетону на глиноземистом цементе [83].

1.2.3. Жидкостная коррозия бетона третьего вида

При коррозии бетона третьего вида происходит накопление и кристаллизация в порах бетона мало растворимых продуктов реакции и увеличивается объем твердой фазы [67,83,89,90].

Этот вид коррозии бетона сопровождается следующими процессами:

- 1) проникание агрессивного раствора в тело бетона путем фильтрации, капиллярного всасывания или диффузии;
- 2) химическое взаимодействие растворенных агрессивных веществ с компонентами цементного камня и последующая кристаллизация новообразований;
- 3) возникновение в местах новообразований растягивающих напряжений и, как следствие, образование трещин и полная деструкция материала [91,92].

При наличии в агрессивном растворе некоторых солей, процессы могут происходить следующим образом: растворы солей переносятся в капиллярно-пористой структуре цементного камня бетона; дойдя до микрокапилляра, способного пропускать только воду, растворенная соль остается в более крупных порах и капиллярах [93]. На начальных стадиях накопления солей в порах бетона, материал уплотняется, при этом, на какой-то период увеличивается прочность бетона. Поэтому не всегда удастся распознать начальные формы процесса коррозии III вида. Рост кристаллообразований вызывает значительные растягивающие напряжения стенок пор и капилляров, вследствие чего, происходит разрушение структурных элементов цементного камня бетона и снижение несущей способности конструкции.

Значительно усиливает коррозионные процессы попеременное погружение бетона в раствор соли и высушивание, либо частичное погружение, т.к. к химическим процессам взаимодействия агрессивной среды и цементного камня в бетоне, добавляются физические процессы кристаллизации продуктов коррозии или растворимых компонентов, и соответственно, интенсифицируются процессы массопереноса. 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 [94,95].

Как и при коррозии первого и второго видов, при коррозии третьего вида интенсивность разрушения бетона определяют процессы массопереноса. При

постоянной температуре и полном погружении конструкции в жидкую агрессивную среду, на скорость коррозии преимущественно влияет диффузия агрессивного компонента в бетон. На развитие этого процесса будут влиять изменения в структуре цементного камня и разуплотнения, вследствие появления микро- и макротрещин [83].

Если во время эксплуатации конструкции появляются условия при которых периодически попеременно высыхает и увлажняется бетон, то в результате действия капиллярных сил и массопереноса, начинается интенсивная миграция агрессивного компонента. Аналогичные явления происходят при частичном погружении бетонной или железобетонной конструкции в агрессивный раствор. Таким образом, коррозия третьего вида очень сложна, многообразна и сопровождается другими разрушительными процессами или совмещается с ними [83,95].

1.3. Способы защиты бетона и железобетона от жидкостной коррозии

В соответствии с опытом, накопленным в результате многолетних исследований и изложенным в СП 28.13330.2012 "Защита строительных конструкций от коррозии" (Приложение 1), защита от коррозии бетонных и железобетонных конструкций подразделяется на первичную и вторичную.

Первичная защита от коррозии заключается в выборе исходных компонентов, изменении состава или структуры бетона до изготовления или в процессе изготовления конструкции. Методы первичной защиты оправданы, в основном, для конструкций, предназначенных для работы в слабоагрессивных и некоторых среднеагрессивных средах, что составляет лишь около 30% от общего объема конструкций, работающих в агрессивных средах.

К ним относят требования по плотности и проницаемости бетона, выбору вяжущего и заполнителей, применению минеральных и химических добавок, выбору арматуры и толщине защитного слоя бетона для арматуры и др. [44].

Назначение мероприятий по обеспечению стойкости и долговечности бетона в сооружении должно соответствовать степени агрессивности внешней среды и проводиться на стадии проектирования объекта.

Проектирование первичной защиты начинается с определения степени агрессивности среды. Определяется интенсивность воздействия агрессивной среды - совокупность всех химических и иных сопутствующих воздействий с условиями их воздействия, а также постоянство сохранения этих агрессивных свойств [96]. Проектирование любых строительных конструкций зданий и сооружений, в том числе бетонных и железобетонных, начинается со сбора гидрогеологических и климатических сведений, определяющих условия строительной площадки, а также условий последующей эксплуатации здания [97, 98].

После определения интенсивности воздействия агрессивной среды 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 [3].

Наиболее распространенные и существенные мероприятия первичной защиты: ограничение содержания алита; химическое связывание гидроксида кальция, путем введения в цемент аморфных кремнеземистых добавок; повышение плотности бетона (достигается естественной или искусственной карбонизацией, добавлением поверхностно-активных добавок, добавки трасса, шлаковой или каменной муки в количестве до 20...30% от массы цемента); использование жестких бетонных смесей и придание бетону оптимальной структуры; применение гидрофобизаторов; зерновым подбором заполнителей (целесообразно ограничивать размер зерен заполнителя 10...20 мм или применять мелкозернистые бетоны); понижение водоцементного отношения бетонной смеси; тщательное укладывание и уплотнение бетонной смеси; обеспечение благоприятных условий твердения; высокотемпературная отделка наружной поверхности бетона [99,100,101].

Вторичная защита от коррозии осуществляется при эксплуатации конструкции в средне- и сильноагрессивных средах. Ко вторичной защите от коррозии бетонов и железобетонов относят широко используемые на практике способы: устройство антикоррозионных покрытий; применение пленочных или окрасочных составов; нанесение специальных штукатурок; гидрофобизация кремнийорганическими материалами поверхности бетона; облицовка коррозионностойкими материалами; применение композитов повышенной трещиностойкости и т.д. [2,22,44,102].

Для защиты от проникновения жидкостей в бетонные и железобетонные конструкции широко применяют оклеечную рулонную изоляцию [3]. В качестве материалов для такой изоляции применяют рулонные изоляционные материалы на органической или неорганической основе: полиэтиленовую пленку, линокром, гидроизол, бризол, изол, стеклорубероид.

Степанова В.Ф., проанализировав, новые отечественные и зарубежные материалы, не вошедшие в нормативную документацию по защите строительных конструкций от коррозии, в работе [44] условно разделяет их на 4 основные группы: пленочные традиционные лакокрасочные материалы; пропиточные полимерные системы; полимерные эластичные покрытия; интегральные капиллярные системы на минеральной основе.

Современным и перспективным методом повышения долговечности железобетонных конструкций является применение пропиточной полимерной изоляции с последующей полимеризацией ее в порах бетона. Композиции на основе полимерных и минеральных вяжущих позволяют обеспечить миграцию составляющих в поры бетона с последующей полимеризацией. Такое покрытие толщиной 4...5 мм обеспечивает надежную защиту бетона конструкций в агрессивных средах. Механизм их действия создает промежуточный буферный слой между подложкой и покрытием и регулирует температурно-влажностные и усадочные деформации слоев, что приводит к снижению концентрации напряжений в конкретной зоне изделий как в процессе их изготовления, так и в процессе эксплуатации [103].

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.

При выборе мероприятий должны быть учтены все организационно-технологические и экономические особенности. От того, насколько правильно будет решен вопрос о выборе мероприятий, т.е. будут они обеспечивать необходимую долговечность сооружений и не будут ли излишне сложными и дорогими, зависят технико-экономические показатели строительства.

1.4. Математические модели процессов жидкостной коррозии бетона

Математическое моделирование любого процесса - сложная аналитическая задача. К решению задачи о моделировании процесса коррозии бетона существует много подходов: энергетический, механический, физический, химический, реологический и др. Эти подходы рассматривают проблему деградации бетонных и железобетонных конструкций во времени с разных позиций и с различной вероятностью. Определение скорости коррозии бетона вызывает значительные трудности, в связи с тем, что на кинетику процесса воздействуют многочисленные факторы.

В настоящее время российскими учеными делаются попытки представления процессов коррозии в форме математических моделей [29,31,49,53], которые можно разделить на две основные группы: эмпирические и феноменологические. Преимуществом первой группы является учет наибольшего числа факторов, влияющих на кинетику процесса коррозии. Преимуществом второй группы является относительно простое и быстрое вычисление необходимых параметров – коэффициентов, характеризующих свойства бетона и среды.

1.4.1. Эмпирические модели процессов коррозии бетона

В основу построения таких моделей положены знания о закономерностях физико-химических и физико-механических процессов, происходящих при взаимо-

действии 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.

Для количественной оценки интенсивности коррозии первого вида и прогноза долговечности бетона могут быть выполнены расчеты скорости выщелачивания извести, или срока сохранения бетоном прочности при фильтрации воды через бетон, или при омывании ею поверхности бетона.

Один из первых исследователей, предложивший количественное описание закономерностей сульфатной коррозии бетона был Дементьев Г.К. Он на основе стехиометрических соотношений установил, что долговечность бетонного сооружения N (годы) прямо пропорциональна расходу цемента в бетоне p (кг) и обратно пропорциональна концентрации агрессивного раствора m (кг/м³) [104]:

$$N = k_{\phi} \frac{p}{m}. \quad (1.7)$$

На сегодняшний день многие исследователи разработали аналогичные по структуре формулы для расчета срока службы защитного слоя железобетонных конструкций T_{mt} в случае коррозии первого вида [105]:

$$T_{mt} = \frac{Q_{CaO}^{rel} \cdot h_d^2}{k_B \cdot D''}, \quad (1.8)$$

где: $Q_{CaO}^{rel} = 0,3$ - относительное количество вынесенного CaO , при котором происходит полная потеря прочности бетона; h_d - величина защитного слоя бетона, м; D'' - эффективный коэффициент диффузии, м²/с; k_B - коэффициент, зависящий от расхода цемента при изготовлении конструкции.

При проявлении коррозии второго вида глубина повреждения бетона x_{AC} может быть рассчитана по формуле [105]:

$$x_{AC} = \frac{\sum P'_{CaO}}{m_{cem} \cdot P_{CaO}}, \quad (1.9)$$

где: $\Sigma P'_{CaO}$ - количество прореагировавшего цементного камня в пересчете на CaO , отнесенное к единице площади реагирующей поверхности образцов, г/см²; m_{cem} - количество цемента (г) в 1 см³ исследуемых образцов; P_{CaO} - содержание CaO в цементе (%), определяемое по результатам химического анализа цемента.

Профессор Москвин В.М., предложил определять скорость «выщелачивания» извести из бетона по следующей формуле [22]:

$$v_k = \frac{m \cdot d^2 \cdot P \cdot F \cdot c}{16 \cdot \mu \cdot \beta^2 \cdot l}, \quad (1.10)$$

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

Эта формула верна для случаев, когда время фильтрации не превосходит времени диффузии.

В работе [106] для расчета глубины коррозионного поражения цементного камня используется формула:

$$\lambda = \frac{1}{\chi} \cdot \sqrt{\frac{d \cdot D}{K}}, \quad (1.11)$$

где: d - средний диаметр пор, м; χ - извилистость пор; D - коэффициент диффузии, м²/с; K - константа скорости реакции, 1/с.

Из формулы (1.11) видно, что глубина проникновения вещества в капиллярно-пористое тело будет расти с увеличением среднего диаметра пор и коэффициента диффузии, а также с уменьшением извилистости пор и константы скорости реакции. Анализ размерностей формулы (1.11) показывает, что глубина коррозионного поражения имеет размерность м^{3/2}, что явно не соответствует физики процесса.

В [2, 5] приведен простейший способ подсчета срока службы бетонных и железобетонных конструкций при действии воды под напором для оценки степени опасности этого вида коррозии:

$$\tau = q_{изв} / v_{об} \cdot C_{изв}, \quad (1.12)$$

где: $q_{изв}$ — количество извести в граммах, которое может быть удалено из единицы объема бетона без потери им основных технических свойств, г/см³; $U_{об}$ — количество воды, фильтрующейся в единицу времени через единицу объема бетона (объемная скорость воды), см³/(см³·с); $C_{изв}$ — средняя концентрация извести в воде за время службы конструкций, г/см³; τ — продолжительность действия воды до достижения выноса $q_{изв}$, равная сроку службы сооружения, в годах.

Для процессов коррозии, протекающих в диффузионной области, справедливо уравнение, полученное Ивановым Ф.М. [5] основывающееся на кинетики гетерогенной реакции:

$$\delta = A_{\delta} \sqrt{D^* \cdot C_0 \cdot \mathcal{E} \cdot \tau}, \quad (1.13)$$

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; \mathcal{E} - химический эквивалент, представляющий собой соотношение масс оксида кальция и агрессивного вещества, вступающих во взаимодействие; τ - время воздействия агрессивной среды на бетон, ч.

Минас А.И. оценивал коррозионную стойкость бетона путем применения показателя скорости коррозии [107]. Зависимость толщины корродированного слоя бетона δ_{τ} , от времени τ (для мало изменяющихся внешних условий) выражается уравнением вида:

$$\delta_{\tau} = k\tau^m, \quad (1.14)$$

где: $k = 0,1$ мм/год - показатель скорости коррозии, для неагрессивной среды; m - показатель степени, который может быть меньше, равен или больше единицы.

Приведенные формулы могут быть использованы для ориентировочных расчетов глубины повреждения бетона. Значения величин, входящих в формулы, известны для конкретных составов бетона. Эффективный коэффициент диффузии должен определяться экспериментально.

Необходимость использования экспериментальных данных для обоснования расчетов по «выщелачиванию» состоит в том, что большое число допущений и сложность процессов коррозии не позволяет достаточно надежно пользоваться функциональными зависимостями, основанными на использовании общих закономерностей диффузии и массопереноса.

1.4.2. Математические модели на основе феноменологических уравнений переноса

Феноменологический метод моделирования процесса переноса вещества не учитывает микроскопическую структуру вещества, а рассматривает его как сплошную среду. Феноменологические уравнения имеют весьма общий характер, а влияние среды на процесс учитывается коэффициентами, определяемыми из экспериментов [108]. В эту группу входят дифференциальные уравнения диффузии и массопереноса, позволяющие рассчитывать во времени изменяющиеся поля концентраций и выражать инженерные уравнения для расчетов потоков вещества.

Полак А.Ф. разработал обобщенную математическую модель коррозии бетона [27]. Он рассматривает элементарный объем бетона в виде прямоугольной призмы с поперечником 1×1 , вырезанной перпендикулярно к внешней поверхности конструкции. Элементарный объем автор делит на три однородные по структуре области, в каждой из которых протекают характерные процессы. В результате Полак А.Ф. предложил модель для определения изменения глубины поражения бетона L и коэффициента остаточной пористости ω во времени. Для определения глубины поражения $L(t)$ капиллярно-пористого тела при воздействии агрессивных жидких сред была получена формула:

$$L_j = \sqrt{2a_j L t + l^2} - l, \quad (1.15)$$

где: l – глубина агрессивного фронта, зависящая от скорости растворения исходной фазы, измеряемая экспериментально, мм; a_j – агрессивность внешней среды к данному пористому материалу, определяемая как скорость процесса коррозии 1-го вида в начальный момент времени, когда она максимальна, мм/с:

$$a_j = \left. \frac{dL}{dt} \right|_{t=0} = \frac{k_j}{2l}, \quad (1.16)$$

С погружением бетона в жидкую среду, компоненты цементного камня растворяются и уносятся. В растворенном виде они взаимодействуют с агрессивной средой. Скорость процесса коррозии определяется скоростью поступления к поверхности бетона агрессивной жидкой среды, т.е. внешней массопередачей:

$$L = K_u \cdot \tau, \quad (1.17)$$

$$K_u = \frac{\varepsilon \cdot v_2 \cdot C_{20}}{\mu \cdot m}, \quad (1.18)$$

где: K_u - константа скорости коррозии во внешнедиффузионной области, м/с; ε - коэффициент, характеризующий полноту нейтрализации агрессивного вещества, $\varepsilon \leq 1$; v_2 - скорость поступления агрессивного вещества к поверхности бетона, мг/с; C_{20} - концентрация агрессивного вещества мг/л; m - реакционная емкость бетона, мг/л; μ - стехиометрический коэффициент.

В результате дальнейшего развития процесса коррозии на поверхности бетона образуется прокорродированный слой. Далее процесс охватывает все более глубокие слои бетона, а диффузионное сопротивление буферного слоя возрастает и отток щелочи из бетона во внешнюю среду уменьшается.

$$L = \sqrt{K(\tau - 0,5\tau_k)}, \quad (1.19)$$

$$t_k = \frac{\mu \cdot m \cdot D_2^*}{C_{20} \cdot (\varepsilon \cdot v_2)^2} \cdot \left(1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.20)$$

$$K = \frac{2 \cdot D_2^* \cdot C_{20}}{\mu \cdot m} \cdot \left(1 + \mu \frac{D_1^* \cdot C_{1\infty}}{D_2^* \cdot C_{20}} \right), \quad (1.21)$$

где: τ_k - время до наступления диффузионного ограничения, с; K - константа скорости коррозии во внутридиффузионной области, м/с; $C_{1\infty}$ - растворимость цементного камня в поровой жидкости, мг/л; D_1^* , D_2^* - эффективные коэффициенты диффузии щелочи бетона и агрессивного вещества в прокорродированном слое, м²/с.

Из уравнений (1.20) и (1.21) следует, что для определения глубины разрушения бетона по теории профессора Полака А.Ф. необходимо установить только один

параметр, характеризующий процесс коррозии бетона - константу скорости коррозии во внутренней диффузионной области K , которую можно определить по экспериментальным данным и пользоваться ей для расчета долговечности конструкций в аналогичных условиях.

Авторы работы [109] предлагают учитывать одну очень важную особенность процесса коррозии - наличие фронта химических и фазовых переходов, которые характеризуются специальными условиями баланса веществ.

Скорость коррозии связана с основными количественными характеристиками процесса следующим выражением:

$$\left(m_0 + 2 \cdot \varepsilon_n \cdot C_1^0 + \frac{\varepsilon_0 \cdot C_2^0}{2} \right) \cdot \alpha^2 + \varepsilon_0 \cdot C_2^0 \cdot \sqrt{D_2} \cdot \alpha - 2 \cdot \varepsilon_n \cdot C_1^0 \cdot D_1 = 0, \quad (1.22)$$

где: m_0 - реакционная емкость бетона; ε_0 и ε_n - коэффициенты начальной и конечной (полной) пористости; C_1^0 - концентрация насыщения агрессивного компонента, г/м³; C_2^0 - концентрация насыщения нейтрализуемого компонента, г/м³; D_1 - коэффициент диффузии агрессивного компонента, м²/с; D_2 - коэффициент диффузии нейтрализуемого компонента, м²/с; α - показатель скорости коррозии, м/год.

По теории массопереноса академика Лыкова А.В. [81,110-113], в общем случае, для коррозии первого и второго видов, диффузия гидроксида кальция в пористой структуре бетона описывается нелинейным дифференциальным уравнением массопроводности второго порядка [114]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x, \tau) \text{grad} C(x, \tau)] + q_v(x, \tau) / \rho_{\text{бет}}, \quad (1.23)$$

где: $k(x, \tau)$ - коэффициент массопроводности (диффузии), м²/с; $C(x, \tau)$ - концентрация свободного CaO в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , кг CaO /кг бетона; $q_v(x, \tau)$ - мощность объемного источника массы вследствие химических реакций, кг CaO /(м³·с); $\rho_{\text{бет}}$ - плотность бетона, кг/м³.

Уравнение (1.23) дополняется начальными и граничными условиями. Начальные условия характеризуют значения полей концентраций в момент времени, принимаемый за начало отсчета. Для нестационарного поля концентраций начальные условия имеют вид:

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C(x, 0) = C_0(x), \quad (1.24)$$

где: $C(x, 0)$ – заданная функция концентрации в начальный момент времени.

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:

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0, \quad (1.25)$$

$$k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)]. \quad (1.26)$$

Здесь: k – коэффициент массопроводности в твёрдой фазе, м²/с; β – коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с; $C_p(\tau)$ – равновесная концентрация на поверхности твердого тела, кг СаО/кг бетона; δ – толщина стенки конструкции, м.

Выражение (1.26) является граничным условием третьего рода, и показывает, количество вещества, подводимого к поверхности тела изнутри за счет массопроводности, равно количеству вещества отводимого от поверхности тела во внешнюю фазу конвективной диффузией.

Отличительной особенностью равновесной концентрации C_p является ее зависимость от концентрации компонента в жидкой фазе $C_{ж}$. На начальном этапе процесса, до достижения «пороговой» концентрации в жидкости $C_{ж}^*$ равновесие подчиняется закону Генри:

$$C_p(\tau) = m C_{ж}(\tau), \quad (1.27)$$

где: m – константа Генри, кг жидкости/кг бетона; а после прохождения «пороговой» концентрации определяется выражением [115]:

$$C_p(\tau) = a + m^* C_{ж}(\tau). \quad (1.28)$$

Авторы [116-118], исследуя начальные этапы коррозии бетона первого вида, разработали математическую модель коррозионного массопереноса на уровне феноменологических уравнений, базирующуюся на записи краевой задачи нестационарной теплопроводности для области малых значений чисел Фурье ($Fo_m < 0,1$). При математическом моделировании решалась следующая система уравнений с начальными и граничными условиями, записанная в безразмерном виде:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad (1.29)$$

$$Z(\bar{x}, 0) = 0, \quad (1.30)$$

$$\frac{\partial Z(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad (1.31)$$

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = [Z_p(Fo_m) - Z(1, Fo_m)], \quad (1.32)$$

$$-\frac{\partial Z_{ж}(Fo_m)}{\partial Fo_m} = K_m \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}}, \quad (1.33)$$

где: $Fo_m = k\tau/\delta^2$ - массообменный критерий Фурье; $Bi_m = \beta\delta/k$ - массообменный критерий Био; $\bar{x} = x/\delta$ - безразмерная координата; $Z(\bar{x}, Fo_m)$ - безразмерная концентрация переносимого компонента по толщине бетона; $Z_p(Fo_m)$ - безразмерная равновесная концентрация на поверхности твердого тела; $Z_{ж}(Fo_m)$ - безразмерная концентрация переносимого компонента в жидкой фазе; K_m - коэффициент, учитывающий характеристики фаз.

Решив систему уравнений (1.29) - (1.33) для малых значений чисел Фурье, авторы получили следующие выражения:

$$\frac{Z(\bar{x}, Fo_m)}{Z_{ж}(0)} = -\frac{Bi_m}{\sqrt{Bi_m^2 - 4K_m}} \sum_{i=1}^2 (-1)^i \exp[-a_i(1-\bar{x}) + a_i^2 Fo_m] \times \\ \times \operatorname{erfc}\left(\frac{1-\bar{x}}{2\sqrt{Fo_m}} - a_i\sqrt{Fo_m}\right); \quad (1.34)$$

$$\frac{Z_{ж}(Fo_m)}{Z_{ж}(0)} = 1 - \frac{K_m Bi_m}{\sqrt{Bi_m^2 - 4K_m Bi_m}} \sum_{i=1}^2 (-1)^{i+1} \left\{ 2\sqrt{\frac{Fo_m}{\pi}} + \right. \\ \left. + a_i \int_0^{Fo_m} \exp(a_i^2 Fo_m) \operatorname{erfc}(-a_i\sqrt{Fo_m}) dFo_m \right\}. \quad (1.35)$$

Уравнения (1.33) и (1.34) позволяют рассчитать профиль безразмерных концентраций переносимого компонента по толщине бетона в произвольный момент времени и концентрацию перенесенного компонента в жидкой фазе на начальных этапах процесса коррозии первого вида.

Опираясь на теорию массопроводности академика Лыкова А.В., научной школой академика РААСН Федосова С.В., разработан ряд математических моделей, описывающих процесс жидкостной коррозии бетона первого и второго видов [116-130].

1.5. Постановка задач исследования

Анализ современного состояния проблемы моделирования и расчета массообменных процессов при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов показал, что в исследовании данной проблемы достигнуты большие успехи: сформулирована классификация процессов коррозии в бетоне, установлены принципиальные схемы жидкостной коррозии и ее этапы; разработаны способы первичной и вторичной защиты бетона и железобетона от коррозии; на базе эмпирических и феноменологических уравнений разработан ряд математических моделей, позволяющих прогнозировать долговечность конструкций; накоплена большая экспериментальная база, которая помогает понять физику происходящего процесса деструкции цементного бетона при воздействии на него агрессивной окружающей среды и дает возможность определять основные параметры процесса, необходимые для проведения математического моделирования.

Однако, в существующих математических моделях никак не учитывается дополнительное выделение «свободного гидроксида кальция» в раствор пор бетона, вызванное той особенностью, что в процессе твердения цементного бетона, раствор гидроксида кальция постепенно становится перенасыщенным [30]. Разработка математической модели массопереноса при жидкостной коррозии первого вида, с учетом влияния мощности внутреннего источника массы позволит более точно на любом временном этапе определять концентрацию «свободного гидроксида каль-

ция» в порах бетона, а следовательно и фактическое изменение прочностных характеристик конструкции, прогнозировать сроки эксплуатации, рационально, с требуемой периодичностью проводить ремонтно-восстановительные работы, экономически обоснованно назначать средства защиты от коррозии и устанавливать оптимальные сроки их применения.

С учетом выше изложенного, в диссертационной работе поставлены следующие задачи:

1. изучение современных методов решения дифференциальных уравнений позволит выбрать наиболее удобный и адекватный метод, который необходим для решения поставленной физико-математической задачи процесса массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы;

2. разработка физико-математической модели процесса диффузии целевого компонента («свободного гидроксида кальция») в твердой фазе бетона при воздействии жидкой среды, которая позволяла бы получить решения краевой задачи массопереноса в замкнутой системе «резервуар - жидкость» с учетом влияния мощности внутреннего источника массы «свободного гидроксида кальция» и давала бы возможность расчета одновременно кинетики и динамики массопереноса;

3. постановка и проведение численного эксперимента с целью изучения влияния параметров процесса (коэффициентов массопроводности, массоотдачи, мощности внутреннего источника массы и константы равновесия Генри) на кинетику и динамику процесса;

4. проверка адекватности разработанной математической модели имеющимся литературным данным и реальным процессам коррозионной деструкции;

5. систематизация и комплексный анализ накопленных экспериментальных данных с целью разработки математического описания динамики массопереноса и определения коэффициентов внутреннего (массопроводности) и внешнего (массоотдачи) массопереноса и мощности внутреннего источника массы;

В соответствии с поставленным задачам, во **второй главе** диссертации описаны применяемые методы решения дифференциальных уравнений массопереноса, содержатся сведения о существующих способах определения характеристик массопереноса.

В **третьей главе** излагаются результаты разработки математической модели массопереноса в процессах коррозии бетона первого вида в замкнутой системе «резервуар-жидкость» с учетом влияния мощности внутреннего источника массы – «свободного гидроксида кальция».

В **четвертой главе** представлены результаты физико-химических исследований твердой и жидких фаз, позволяющие судить об изменениях, произошедших в структуре цементного камня под воздействием реакционной среды.

В **пятой главе** разработаны системы уравнений, описывающие динамику коррозионного массопереноса, и методы определения коэффициентов массопереноса и мощности внутреннего источника массы; приведены результаты расчетов по разработанной математической модели массопереноса «свободного гидроксида кальция» в процессах коррозии бетона первого вида.

В **заключении** изложены основные результаты диссертационной работы, представляющие научную и практическую ценность.

ГЛАВА 2. ОБЗОР СУЩЕСТВУЮЩИХ МЕТОДОВ РЕШЕНИЯ ДИФФЕРЕНЦИАЛЬНЫХ УРАВНЕНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЯ ХАРАКТЕРИСТИК МАССОПЕРЕНОСА

2.1. Обзор основных методов решения дифференциальных уравнений массопереноса

Дифференциальное уравнение массопереноса вместе с начальными и граничными условиями является математической моделью реального процесса. Решение этой системы позволяет получить распределения концентраций в твердой и жидкой фазах в течении времени и дает анализ кинетики и динамики процесса. С этой точки зрения, аналитическое решение, как самое точное, не может сравниться с эмпирическими методами. Остановимся подробнее на основных аналитических методах решения дифференциальных уравнений массопереноса.

Сначала для решения уравнений теплопроводности использовались классические методы решения дифференциальных уравнений: метод разделения переменных, метод источников; методы, основанные на применении функций Грина, Дирака и другие. Более детально эти методы описаны в работе Тихонова А.Н. и Самарского А.А. [131].

Но классические методы не всегда эффективны для решения практических задач. Поэтому в 50-х годах XX в., под влиянием развития науки и техники, для изучения явлений переноса тепла и массы стали широко применяться операционные методы. Основные правила и теоремы операционного исчисления были получены профессором Ващенко-Захарченко М.Е. [132] и независимо от него Хевисайдом О. [190]. Строгое математическое обоснование операционные методы получили в работах Эфроса А.М. и Данилевского А.М. [133], Диткина В.А. [134,135], Детча Г. [136].

Если при заданных условиях, а они имеют место в реальной жизни, коэффициенты теплопроводности и теплоотдачи существенно не меняются в течение временных рамок процесса, что позволяет говорить о их постоянстве в определенном промежутке времени, и дает основание для вынесения их за знаки математических

операторов, то нелинейная краевая задача массопереноса становится линейной. Для решения линейных краевых задач тепломассопереноса используют следующие известные методы: интегральных преобразований в конечных и бесконечных пределах: методы Лапласа, Лапласа-Карсона, Фурье, Ханкеля; классические: метод разделения переменных (метод Фурье), метод функций источников (функций Грина) [137,138].

Для решения нелинейных задач, в свою очередь, применяют вариационные и численные методы. На практике часто используются такие инженерные методы решения задач нестационарного тепло- или массопереноса, как методы конечных разностей, методы экспериментальных аналогий и др. Описание наиболее распространенных методов можно найти в работах [112,138].

Решать задачи массопереноса в капиллярно-пористых телах позволяют следующие методы:

- проекционные: метод коллокаций, метод Бубнова-Галеркина, метод моментов;
- линеаризации: метод последовательных приближений, методы алгебраических или интегральных подстановок, метод возмущений или метод малого параметра;
- вариационные: Канторовича, Ритца, Лейбензона, Био;
- сведение краевой задачи к уравнениям и задачам других типов, например, метод сведения краевой задачи в частных производных к задаче, описываемой обыкновенными дифференциальными уравнениями.

В связи с бурным развитием вычислительной техники все большее применение получают численные методы, основанные на решении дифференциальных уравнений в частных производных с помощью ЭВМ. При рассмотрении систем дифференциальных уравнений с весьма общими краевыми условиями, точные методы решения наталкиваются на большие трудности, которые становятся непреодолимыми при решении нелинейных задач. В этих случаях приходится обращаться к численным методам решения. Наиболее распространенным методом приближенного решения уравнений тепло- и массопереноса является метод конечных разностей (метод сеток).

Использование современной компьютерных программ часто позволяет свести сложную нелинейную задачу к нескольким более простым линейным. На этом принципе Федосовым С.В. [139] и Рудобаштой С.П. [140] разработан зональный метод расчета, по которому весь процесс разделен на n элементарных микропроцессов, в пределах каждого из которых все параметры фаз могут считаться постоянными, и нелинейная задача тепломассопереноса сводится к совокупности n линейных задач. Зональный метод расчета позволяет применять комбинированный подход, заключающийся в том, что в начале каждого микропроцесса получают аналитическое решение, а затем весь процесс поэтапно просчитывается. Такой комбинированный подход часто оказывается более эффективным, чем непосредственное численное решение нелинейной задачи.

Необходимо отметить, что зональный метод дает хорошие результаты в случае, если получение численного решения осуществляется в совокупности с методом интегрального преобразования Лапласа. Это обусловлено тем, что в области больших чисел Фурье достаточно точные результаты получаются при использовании всего лишь нескольких первых членов ряда. С уменьшением числа Фурье (a , следовательно, и времени процесса) резко возрастает число членов ряда, которое надо учитывать для обеспечения заданной точности расчетов, но современные компьютеры в состоянии достаточно быстро справиться и с этой проблемой. Кроме того, преобразование Лапласа часто дает возможность получить решение в двух формах: при $Fo > 0,1$ и $Fo \ll 0,1$, в этом и заключается преимущество использования этого преобразования.

2.2. Применение методов теории подобия для решения задач массопереноса

При изучении явлений массопереноса, наряду с аналитическими подходами к решению вопроса, большое значение имеют обобщенные эмпирические закономерности. Система дифференциальных уравнений, описывающая тот или иной процесс массопереноса, часто бывает аналитически неразрешимой, но в то же

время включает в себя большое количество переменных, не все из которых существенны для данного явления.

Для уменьшения количества переменных была разработана теория подобия. Теория подобия также формулирует правила моделирования процессов и позволяет распространять результаты ограниченного числа экспериментов на группу подобных явлений. Теория подобия базируется на трех положениях теоремы Кирпичева-Гухмана [112, 113]:

1. подобные процессы должны иметь одинаковую физическую природу;
2. в модели и объекте моделирования должно выполняться подобие условий однозначности (геометрическое подобие, тепловое подобие и т.п.);
3. в модели и объекте моделирования определяющие критерии должны быть равны, тогда будут равны и определяемые критерии.

Критерий – безразмерный комплекс, характеризующий отношение физических эффектов, но не является этим отношением, т.е. критерий представляет собой меру отношения физических эффектов [111].

Все критерии принято разделять на две основные группы: определяемые и определяющие. Определяющими называются такие критерии, которые состоят из известных величин, заданных условиями однозначности, а определяемыми – такие, которые содержат в себе неизвестную величину, подлежащую определению. Определяемые критерии вычисляют из экспериментальных данных, а от определяющих критериев зависит итог эксперимента [141].

Существует и группа независимых критериев или параметров, к которым следует отнести безразмерные координаты и безразмерное время.

Таким образом при экспериментальном методе исследования каждое конкретное явление служит самостоятельным объектом изучения, а теория подобия служит методом обобщения единичных опытов и является мощным средством для решения широкого спектра важных практических задач. Она позволяет значительно снизить число аргументов путем перехода к небольшому количеству обобщенных переменных и функций, специфических для целого класса задач (в нашем случае

это задачи переноса вещества в капиллярно-пористом теле), что упрощает вид и анализ математической модели, описывающей процессы.

Применение безразмерной формы записи дифференциальных уравнений и краевых условий позволяет исследовать и обрабатывать режимы сложных и дорогих процессов на основе изучения более простых и дешевых аналогов.

Подобные явления должны иметь равные значения критериев подобия в сходных точках подобных систем. Критерии подобия принято называть двумя первыми буквами фамилий ученых, которые внесли большой вклад в развитие теории массопереноса [112,113,141].

Массообменный критерий Фурье:

$$Fo_m = \frac{k \cdot \tau}{\delta^2}. \quad (2.1)$$

Здесь: k – коэффициент массопроводности в твёрдой фазе, м²/с; δ – толщина стенки конструкции, м; τ – время, с.

Критерий Фурье имеет смысл безразмерного времени и характеризует связь между скоростью изменения полей концентраций внутри рассматриваемой системы и ее физическими свойствами (размеры, коэффициент массопроводности).

Массообменный критерий Био:

$$Bi_m = \delta \frac{\beta}{k}, \quad (2.2)$$

где: k – коэффициент массопроводности в твёрдой фазе, м²/с; β – коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с; δ – определяющий размер, м.

Критерий Био есть мера соотношения внутри- и внешнедиффузионных сопротивлений при массопередаче с участием твердой фазы.

Модифицированный массообменный критерий Померанцева:

$$Po_m^* = \frac{q_v \cdot \delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_{бет}}. \quad (2.3)$$

Здесь: C_0 – концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в начальный момент времени, в пересчете на CaO , кг CaO /кг бетона; k – коэффициент массопроводности в твёрдой фазе, м²/с; δ – толщина стенки конструкции, м; q_v – мощность

объемного источника массы вследствие химических реакций, $\text{кг CaO}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; $\rho_{\text{бет}}$ – плотность бетона, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Модифицированный массообменный критерий Померанцева является мерой соотношения количества вещества, образующегося в теле бетона в результате фазовых и химических превращений, к количеству вещества, отводимому из материала к границе раздела фаз посредством массопроводности.

Все критерии по-разному влияют на ход процесса и воздействуют на характеристики массопереноса. Изменение условий взаимосвязи материала с окружающей средой, т.е. вида граничных условий, приводит к изменению применяемых критериев подобия при решении задачи. Общую совокупность критериев подобия в зависимости от их роли в процессе массопереноса можно подразделить на несколько групп: критерии поверхностного массообмена (критерии Био) и критерии взаимосвязи массопереноса (критерии Фурье).

Здесь перечислены лишь те критерии, которые используются в данной работе при описании процесса коррозии первого вида. Существует еще ряд критериев, не названных здесь, но часто применяемых для данного рода задач.

2.3. Математический аппарат для определения характеристик массопереноса на основе полученных экспериментальных данных

В расчетах процессов массопереноса применяются уравнения массопередачи и массоотдачи [142].

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

$$\begin{aligned} M &= k_x \cdot S \cdot (C_x^* - C_x), \\ M &= k_y \cdot S \cdot (C_y - C_y^*). \end{aligned} \quad (2.4)$$

где: M - количество вещества переходящее из одной фазы в другую за единицу времени, кг ; S - площадь поверхности раздела фаз, м^2 ; C_x^*, C_y^* - равновесные концентрации в данной фазе, соответствующие концентрациям распределяемого вещества в основной массе другой фазы, $\text{кг}/\text{кг}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Величины $(C_x^* - C_x)$ и $(C_y - C_y^*)$ представляют собой движущую силу процесса массопередачи.

Введя в систему уравнений массопередачи (2.4) величину средней движущей силы $\Delta C_{x,cp}$ и $\Delta C_{y,cp}$, получают:

$$\begin{aligned} M &= k_x \cdot S \cdot \Delta C_{x,cp}, \\ M &= k_y \cdot S \cdot \Delta C_{y,cp}. \end{aligned} \quad (2.5)$$

Уравнение массоотдачи показывает, какое количество вещества переносится к границе раздела фаз или в обратном направлении:

$$\begin{aligned} M &= \beta_x \cdot S \cdot (\bar{C}_x - \bar{C}_{x,zp}), \\ M &= \beta_y \cdot S \cdot (\bar{C}_y - \bar{C}_{y,zp}), \end{aligned} \quad (2.6)$$

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 основной массе 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, $\text{кг}/\text{кг}$ ($\text{кг}/\text{м}^3$).

Величины $(\bar{C}_x - \bar{C}_{x,zp})$ и $(\bar{C}_y - \bar{C}_{y,zp})$ представляют собой движущую силу процесса массоотдачи.

Чтобы установить связь между коэффициентами массопередачи и массоотдачи, принимают, что на границе раздела фаз достигается равновесие, подчиняющееся закону Генри.

При линейной зависимости между концентрациями в фазах, имеют:

$$C_y^* = m C_x, \quad (2.7)$$

где: m - константа равновесия (Генри).

Подставляя уравнение (2.7) в уравнения массопередачи (2.4) и массоотдачи (2.6) и выражая разности концентраций, получают:

$$C_{y,zp} - C_y^* = \frac{M \cdot m}{\beta_x \cdot S}, \quad (2.8)$$

$$C_y - C_{y,zp} = \frac{M}{\beta_y \cdot S}. \quad (2.9)$$

Складывая уравнения (2.8) и (2.9), находят:

$$C_y - C_y^* = \frac{M}{S} \cdot \left(\frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x} \right). \quad (2.10)$$

Из уравнения массопередачи (2.4) имеют:

$$\frac{M}{k_y \cdot S} = C_y - C_y^* \quad (2.11)$$

Сопоставляя уравнения (2.10) и (2.11), получаем выражения аддитивности фазовых сопротивлений:

$$\frac{1}{k_y} = \frac{1}{\beta_y} + \frac{m}{\beta_x}, \quad (2.12)$$

$$\frac{1}{k_x} = \frac{1}{\beta_x} + \frac{1}{\beta_y \cdot m}. \quad (2.13)$$

Левые части уравнений (2.12) и (2.13) представляют собой общее сопротивление переносу вещества из фазы в фазу (сопротивление массопередаче), правые - сумму сопротивлений массоотдаче.

2.3.1. Методы определения коэффициента массопроводности

Коэффициент массопроводности k по физическому смыслу, отражает количество вещества, способное перемещаться при градиенте концентрации, равном единице, через единицу поверхности в единицу времени. Он зависит от внутренней структуры капиллярно-пористого тела, концентрации переносимого вещества, температуры процесса и других факторов. Зависимость коэффициента массопроводности от перечисленных факторов устанавливают опытным путем. Для его определения могут быть использованы следующие методы [143]:

1. Метод двух полубесконечных тел.

Метод предложен академиком Лыковым А.В. [81, 111-113] и основан на решении задачи массопроводности при соприкосновении двух полубесконечных тел из одинакового материала, но с различными концентрациями распределяемого вещества в начальный момент времени $C_1 = \text{const}$ и $C_2 = \text{const}$.

Решение задачи для первого тела при условии, что вдали от плоскости соприкосновения концентрации еще не начали изменяться, представлено в виде:

$$C(x, \tau) = C_1 + \frac{C_2 - C_1}{2} \cdot \left[1 - \operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{k\tau}} \right) \right], \quad (2.14)$$

где: $C(x, \tau)$ - концентрация распределяемого вещества в плоскости, удаленной от плоскости контакта на расстояние x в момент времени τ , кг/кг твердой фазы.

Зная C_1 и C_2 и определив из опыта C при некоторых x и τ , из уравнения (2.14) вычисляют функцию ошибок:

$$\operatorname{erf} \left(\frac{x}{2 \cdot \sqrt{k\tau}} \right) = 1 - 2 \cdot \frac{C(x, \tau) - C_1}{C_2 - C_1}. \quad (2.15)$$

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

2. Метод Ермоленко-Журавлевой.

Метод основан на анализе задачи массопроводности применительно к неограниченной пластине и допущении, что распределение концентрации в теле следует параболическому закону [144].

Коэффициент массопроводности k в этом случае рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{6} \cdot \frac{d\bar{C}}{d\tau} \cdot \frac{R^2 - R_1^2}{\bar{C}(\tau) - \bar{C}_1(\tau)}, \quad (2.16)$$

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; $2R$ – толщина пластины, м.

Для расчета коэффициента массопроводности потребуются экспериментальное определение кинетической кривой всего образца и его центральной части.

3. Метод двух точек.

Метод предложен Луциком П.П., Страшкевичем Е.А. и Казанским М.Ф. [145] и основан на приближенном решении дифференциального уравнения массопроводности при граничных условиях второго рода для одномерного массопереноса.

Коэффициент массопроводности k рассчитывается по формуле:

$$k = \frac{1}{2} \cdot \frac{d\bar{C}}{d\tau} \cdot \frac{x_2^2 - x_1^2}{C(x_1, \tau) - C(x_2, \tau)}, \quad (2.17)$$

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.

4. Метод проницаемости.

Метод 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:

$$i \int_0^{2R} dx = \rho_0 \int_{C_1}^{C_2} k(C) dC, \quad (2.18)$$

или

$$2Ri = \rho_0 \int_{C_1}^{C_2} k(C) dC, \quad (2.19)$$

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 вещества вследствие химических реакций, кг/(м²·с); ρ_0 - плотность твердой фазы, кг/м³.

Дифференцированием уравнения (2.19) по C_2 при условии, что с одной стороны пластины концентрация $C_1 = \text{const}$, получено уравнение:

$$k(C) = \frac{2R}{\rho_0} \cdot \frac{di}{dC_2}. \quad (2.20)$$

Из опытов определяется зависимость $i = f(C_2)$, дифференцирование которой в соответствии с уравнением (2.20), 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.

5. Метод определения коэффициента массопроводности k из основного уравнения массопроводности.

Из опыта, проводимого в стационарном или нестационарном режиме, находят плотность потока массы для некоторого сечения образца, а также измерением 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.

Тогда коэффициент массопроводности k рассчитывается по формуле [146]:

$$k = \frac{i}{\rho_0 \frac{dC}{dx}}, \quad (2.21)$$

где: i – плотность потока массы вещества вследствие химических реакций, кг/(м²·с); ρ_0 – плотность твердой фазы, кг/м³.

Вычислив коэффициент массопроводности k при различных значениях концентрации C , можно получить 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 [147].

2.3.2. Методы определения коэффициента массоотдачи

Коэффициент массоотдачи β по физическому смыслу отражает количество вещества, переходящее от поверхности раздела фаз в ядро фазы (или в обратном направлении) при движущейся силе, равной единице через единицу поверхности в единицу времени. Его величина 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.

Коэффициент массоотдачи можно определить, применяя метод пленочной модели 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 применяют выражение [148]:

$$M = \frac{D}{\delta_{nl}} \cdot S \cdot (C_0 - C_{cp}), \quad (2.22)$$

где: δ_{nl} - толщина пленки, м; D - коэффициент молекулярной диффузии, м²/с; C_0 - средняя концентрация в ядре фазы, кг/кг (кг/м³); C_{cp} - средняя концентрация на границе раздела фаз, кг/кг (кг/м³).

Отсюда следует, что:

$$\beta = D / \delta_{nl}. \quad (2.23)$$

Для исследования массоотдачи в системах «твердая фаза - жидкость», применяют тела твердой фазы из сравнительно медленно растворяющихся в модельной жидкости материалов [148].

Уравнение массоотдачи для процессов извлечения из твердой фазы имеет вид:

$$i = \beta \cdot (C'_{c,n} - C'_c) = \beta_c \cdot \Delta C'_{c,cp}, \quad (2.24)$$

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:

$$\beta = \frac{i}{\Delta C_{c,cr}}. \quad (2.25)$$

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

Приведенные методы определения характеристик массопереноса позволили, на основе экспериментальных данных, численно рассчитать такие характеристики коррозионного массопереноса, как коэффициент массопроводности и коэффициент массоотдачи. Исследовав принципы и механизмы этих методов, автор, совместно с научным руководителем, разработал метод определения мощности внутреннего источника массы, представленный в 5 главе диссертационной работы.

ГЛАВА 3. РАЗРАБОТКА МАТЕМАТИЧЕСКОЙ МОДЕЛИ МАССОПЕРЕНОСА В ПРОЦЕССАХ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ В СИСТЕМЕ «ЖИДКОСТЬ-РЕЗЕРВУАР» ПРИ НАЛИЧИИ ВНУТРЕННЕГО ИСТОЧНИКА МАССЫ В ТВЕРДОЙ ФАЗЕ

3.1. Физико-математическая постановка задачи

Как отмечалось в главе 1, под коррозией первого вида бетона и железобетона, в соответствии с классификацией профессора Москвина В.М. [3], понимают выход «свободного гидроксида кальция», находящегося в порах бетона, в жидкую фазу. При этом, с точки зрения теории тепломассопереноса [108,111] перенос гидроксида кальция происходит в три этапа:

- массопроводность (диффузия) гидроксида кальция из внутренних слоев бетона к границе раздела фаз «бетон - жидкая среда»;
- массоперенос через границу раздела фаз;
- массоотдача от границы раздела фаз в объем жидкой среды.

Моделируемая система схематично представлена на рисунке 3.1, на котором также представлены характерные профили концентраций переносимого компонента в бетоне (динамика массопереноса в твердой фазе) и изменение концентрации компонента в жидкой фазе (кинетика массопереноса).

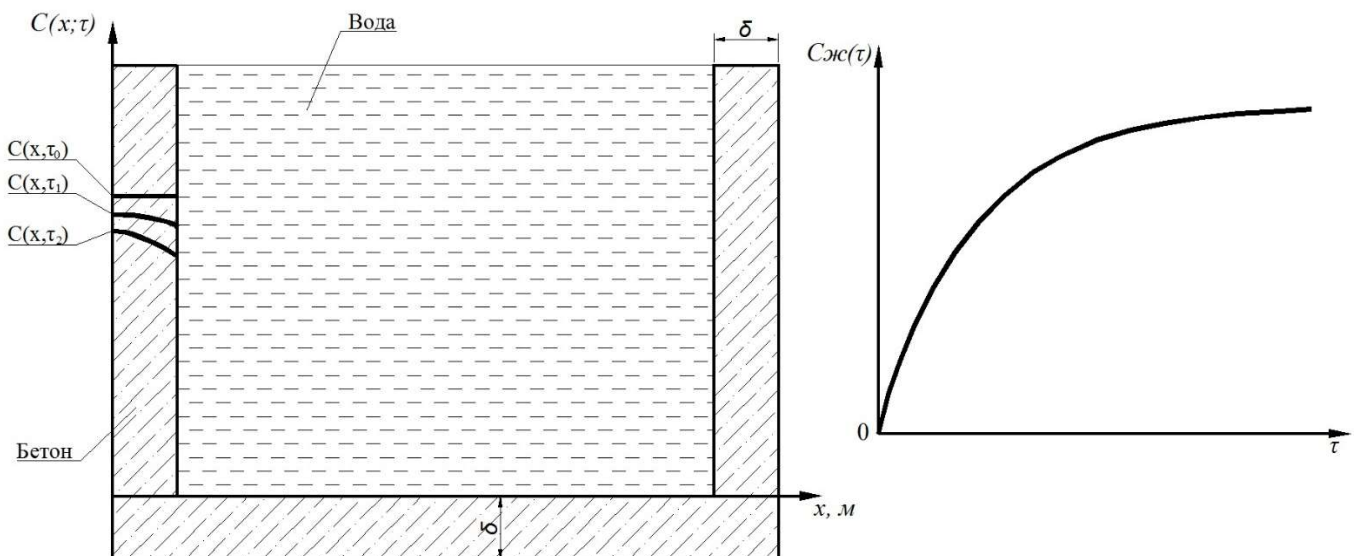


Рисунок 3.1. Схема резервуара для хранения жидкости с характерными профилями концентраций переносимого компонента в бетоне и в жидкой фазе

Известно, в частности [37,83], что гидроксид кальция находится в порах бетона в концентрации насыщения, зависящей от температуры (таблица 1.2). Причем, содержание катионов кальция Ca^{2+} в затвердевшем бетоне, входящих в состав прогидратировавших (и непрогидратировавших) клинкерных минералов весьма высоко, а после затвердевания бетона, в его порах находится перенасыщенный раствор гидроксида кальция, в котором имеются свободные кристаллы гидроксида кальция, осевшие на поверхности пор [30]. Затем, с началом массообменных процессов бетона и жидкой окружающей среды, концентрация растворенного гидроксида кальция в порах бетона начинает уменьшаться, вызывая тем самым, растворение свободных кристаллов гидроксида кальция, что на начальных этапах процесса массопереноса позволяет поддерживать концентрацию в порах бетона близкой к концентрации насыщения раствора. Далее при понижении концентрации «свободного гидроксида кальция» ниже определенных значений (таблица 1.3) начинается процесс разложения высокоосновных соединений, также сопровождающийся выделением «свободного гидроксида кальция» в раствор пор бетона, впоследствии приводящий к потере прочности и разрушению конструкции.

Выделение катионов Ca^{2+} с физико-математической точки зрения может быть представлено как возникновение внутреннего источника массы.

Математически задача массопереноса в системе «бетон-жидкость» с внутренним источником массы описывается нелинейным дифференциальным уравнением массопроводности второго порядка [81,114]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 C(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{бет}}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta. \quad (3.1)$$

Здесь: $C(x, \tau)$ – распределение концентрации «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени τ , в пересчете на CaO , кг CaO /кг бетона; k – коэффициент массопроводности в твёрдой фазе, m^2/c ; δ – толщина стенки конструкции, м; x – координата, м; τ – время, с; $q_v(x, \tau)$ – мощность объемного источника массы вследствие химических или фазовых превращений, кг CaO /($m^3 \cdot c$); $\rho_{бет}$ – плотность бетона, кг/ m^3 .

Ввиду того, что в настоящее время сложно определять распределение по толщине мощности внутреннего объемного источника массы вследствие химических или фазовых превращений, то для решения данной задачи его значение принимается постоянным.

Для получения корректного решения уравнения (3.1) его требуется дополнить начальными и граничными условиями.

Начальное распределение концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной стенки $C_0(x)$ принимаем равномерным:

$$C(x, \tau)|_{\tau=0} = C(x, 0) = C_0. \quad (3.2)$$

Учитывая то, что на левой границе бетонной стенки поток вещества отсутствует, запишем граничное условие в точке с координатой $x=0$:

$$\frac{\partial C(0, \tau)}{\partial x} = 0. \quad (3.3)$$

Для описания закономерности процесса взаимодействия бетона и жидкости на поверхности раздела фаз, т.е. на правой границе бетонной стенки, будем считать, что количество «свободного гидроксида кальция», подводимого из внутренних слоев бетона к его поверхности за счет массопроводности, равно количеству вещества, отводимого от поверхности тела во внешнюю фазу посредством конвективной диффузии:

$$\rho_{бет} k \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta_c [C_{нж}(\tau) - C_{ж}(\tau)] \rho_{ж}, \quad (3.4)$$

где: β_c - коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с; $C_{нж}(\tau)$, $C_{ж}(\tau)$ - концентрация гидроксида кальция в жидкости у поверхности раздела фаз и в ядре потока соответственно, в момент времени τ , в пересчете на CaO , кг CaO /кг жидкости; $\rho_{бет}$, $\rho_{ж}$ - плотности бетона и воды, кг/м³.

Выражение (3.4) является граничным условием третьего рода, его математическую запись можно видоизменить, приняв допущение о том, что концентрация гидроксида кальция в жидкости у поверхности раздела фаз, в ядре потока, а также

в теле бетона у границы раздела фаз изменяются пропорционально. Для этого применим подход, предложенный в работе [143]:

$$\rho_{бет} k \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta_c \rho_{бет} [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)] \rho_{ж} \frac{[C_{нж}(\tau) - C_{ж}(\tau)]}{\rho_{бет} [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)]}, \quad (3.4a)$$

обозначив:

$$\beta^* = \frac{\rho_{ж} [C_{нж}(\tau) - C_{ж}(\tau)]}{\rho_{бет} [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)]}, \quad (3.4б)$$

получаем видоизмененный вид граничного условия третьего рода:

$$k \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = \beta^* [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)], \quad (3.4в)$$

здесь: $C_p(\tau)$ - равновесная концентрация переносимого компонента на поверхности твердого тела, кг CaO/кг бетона; β^* - модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с.

Баланс массы переносимого компонента («свободного гидроксида кальция») между твердой и жидкой фазами определяется соотношением [147]:

$$-S \cdot \rho_{бет} \cdot k \cdot \frac{\partial C(\delta, \tau)}{\partial x} = V_{ж} \cdot \rho_{ж} \cdot \frac{\partial C_{ж}(\tau)}{\partial \tau}. \quad (3.5)$$

В этом уравнении левая часть - количество переносимого компонента через внутреннюю поверхность резервуара S , м² в единицу времени; правая часть - приращение массы компонента в объеме жидкости $V_{ж}$ резервуара, м³ за единицу времени; $C_{ж}(\tau)$ - концентрация гидроксида кальция в жидкости в момент времени τ , в пересчете на CaO, кг CaO/кг жидкости; $\rho_{бет}$, $\rho_{ж}$ - плотности бетона и жидкости, соответственно, кг/м³. Знак «-» указывает на уменьшение концентрации гидроксида кальция в бетоне.

Полагаем, что равновесие в системе подчиняется линейному закону [115]:

$$C_p(\tau) = a + m C_{ж}(\tau). \quad (3.6)$$

До концентрации в жидкости $C_{ж}^*$ равновесие подчиняется закону Генри ($a=0$), и только после прохождения «пороговой» концентрации определяется выражением

(3.6). Рассмотрим систему до достижения концентрации в жидкости $C_{ж}^*$, т.е. ту область, в которой равновесие подчиняется закону Генри:

$$C_p(\tau) = mC_{ж}(\tau), \quad (3.7)$$

где: m – константа равновесия Генри, кг жидкости/кг бетона.

Таким образом, сформулированная выше система дифференциальных уравнений массопереноса вместе с начальными и граничными условиями является математической моделью реального процесса массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов для замкнутой системы «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы. Решение этой системы позволяет получить полную картину распределения вещества с течением времени и проанализировать кинетику и динамику процесса.

3.2. Решение задачи массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов для замкнутой системы "жидкость-резервуар" при наличии внутреннего источника массы методом интегрального преобразования Лапласа

Суть метода решения краевых задач с помощью интегрального преобразования Лапласа заключается в отображении исходного дифференциального уравнения и краевых условий в комплексную область, в выполнении математических операций для получения решения в области изображений и последующего перевода изображения в область оригиналов.

Для упрощения решений введем безразмерные переменные и критерии подобия, удобные для качественного анализа процессов коррозии:

$$Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_0 - C(x, \tau)}{C_0}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta}, \quad Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}, \quad Po_m^* = \frac{q_v \cdot \delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_{бет}}. \quad (3.8)$$

Преобразуем уравнение (3.1) с учетом (3.8):

$$\frac{\partial C[C_0 - C(x, \tau)]}{\partial \tau \cdot C_0} = k \frac{\partial^2 C[C_0 - C(x, \tau)]}{\partial x^2 \cdot C_0} - \frac{q_v(x, \tau)}{C_0 \cdot \rho_{бет}}, \quad (3.9)$$

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \tau} = k \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial x^2} - \frac{q_v(x, \tau)}{C_0 \cdot \rho_{\text{бет}}}. \quad (3.10)$$

Умножим на δ^2 и поделим на k :

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m) \cdot \delta^2}{\partial \tau \cdot k} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m) \cdot \delta^2}{\partial x^2} - \frac{q_v \cdot \delta^2}{k \cdot C_0 \cdot \rho_{\text{бет}}}, \quad (3.11)$$

или

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \left(\frac{k\tau}{\delta^2}\right)} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \left(\frac{x}{\delta}\right)^2} - Po_m^*. \quad (3.12)$$

С учетом этих преобразований в безразмерных переменных уравнение (3.1) запишется в следующем виде:

$$\frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2} - Po_m^*, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1. \quad (3.13)$$

$$\text{Начальное условие: } C(x, 0) = C_0 \rightarrow \frac{C_0 - C(x, 0)}{C_0} = \frac{C_0 - C_0}{C_0} = 0, \quad (3.14)$$

$$\text{или } Z(\bar{x}, 0) = 0. \quad (3.15)$$

Преобразуем первое граничное условие (3.3):

$$\frac{\partial Z(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0. \quad (3.16)$$

Второе граничное условие (3.4в) перепишем следующим образом:

$$k \cdot \frac{\partial [-C(\delta, \tau)]}{\partial x} = \beta^* [-C_p(\tau) + C(\delta, \tau)], \quad (3.17)$$

$$k \cdot \frac{\partial [C_0 - C(\delta, \tau)]}{C_0 \cdot \partial x \cdot \frac{\delta}{\delta}} = \beta^* \frac{[C_0 - C_0 - C_p(\tau) + C(\delta, \tau)]}{C_0}, \quad (3.18)$$

$$k \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\delta \cdot \partial \bar{x}} = \beta^* \frac{[C_0 - C_p(\tau)] - [C_0 - C(\delta, \tau)]}{C_0}, \quad (3.19)$$

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = [Z_p(Fo_m) - Z(1, Fo_m)], \quad (3.20)$$

где: $Bi_m = \beta^* \cdot \delta/k$ - массообменный критерий Био.

Преобразуем в безразмерный вид уравнение (3.5) в соответствии с методикой [116]:

$$\frac{S}{V} \cdot \frac{\rho_{\delta}}{\rho_{ж}} \cdot \frac{k}{\delta} \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = - \frac{\partial Z[C_0 - mC_{ж}(\tau)]}{m \partial \left(\frac{\tau}{\delta^2} \right) \cdot C_0 \cdot \delta^2} = - \frac{\partial Z_{ж}(Fo_m)}{m \cdot \partial \left(\frac{\tau}{\delta^2} \right) \cdot \delta^2}. \quad (3.21)$$

Поделим на k :

$$\frac{S}{V} \cdot \frac{\rho_{\delta}}{\rho_{ж}} \cdot \frac{1}{\delta} \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = - \frac{\partial Z_{ж}(Fo_m)}{m \cdot \partial \left(\frac{k\tau}{\delta^2} \right) \cdot \delta^2}, \quad (3.22)$$

или

$$\frac{S}{V} \cdot \frac{\rho_{\delta}}{\rho_{ж}} \cdot \delta \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = - \frac{\partial Z_{ж}(Fo_m)}{m \cdot \partial Fo_m}. \quad (3.23)$$

Здесь обозначено:

$$Z_{ж}(Fo_m) = \frac{C_0 - m \cdot C_{ж}(\tau)}{C_0}, \quad (3.24)$$

$$K_m = \frac{m \cdot S \cdot \delta}{V_{ж}} \cdot \frac{\rho_{\delta}}{\rho_{ж}} = \frac{m \cdot G_{бет}}{G_{ж}}, \quad (3.25)$$

где: K_m - коэффициент, учитывающий характеристики фаз; $G_{бет}$ - масса бетонного резервуара, кг; $G_{ж}$ - масса жидкости в резервуаре, кг.

В принятых переменных уравнение (3.5) запишется так:

$$- \frac{\partial Z_{ж}(Fo_m)}{\partial Fo_m} = K_m \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}}. \quad (3.26)$$

Решение задачи (3.13), (3.15), (3.16), (3.20), (3.26) ведем методом преобразования Лапласа [136]. Применим к уравнениям (3.13), (3.16), (3.20) и (3.26) преобразования Лапласа по временной переменной:

$$L\left[\frac{dZ(\bar{x}, Fo_m)}{dFo_m}\right] = sZ(\bar{x}, s) - Z_0, \quad (3.27)$$

$$L\left[\frac{d^2 Z(\bar{x}, Fo_m)}{d\bar{x}^2}\right] = \frac{d^2 Z(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2}, \quad (3.28)$$

$$L[Po_m^*] = \frac{Po_m^*}{s}, \quad (3.29)$$

$$L\left[\frac{dZ_{\text{жс}}(Fo_m)}{dFo_m}\right] = s \cdot Z_{\text{жс}}(s) - Z_{\text{жс}}(0), \quad (3.30)$$

$$L\left[-K_m \frac{dZ(1, Fo_m)}{d\bar{x}}\right] = -K_m \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}}. \quad (3.31)$$

В области изображений по Лапласу решение уравнения (3.10) с учетом начального условия (3.12) запишется:

$$\frac{d^2 Z(\bar{x}, s)}{d\bar{x}^2} - sZ(\bar{x}, s) - \frac{Po_m^*}{s} = 0. \quad (3.32)$$

Граничные условия (3.13) и (3.17) преобразуются как:

$$\frac{dZ(0, s)}{d\bar{x}} = 0, \quad (3.33)$$

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = [Z_p(s) - Z(1, s)]. \quad (3.34)$$

Преобразуем уравнение (3.26):

$$s \cdot Z_{\text{жс}}(s) - Z_{\text{жс}}(0) = -K_m \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}}, \quad (3.35)$$

$$Z_{\text{жс}}(s) = \frac{Z_{\text{жс}}(0)}{s} - \frac{K_m}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}}. \quad (3.36)$$

Подставляя выражение (3.36) в (3.34) получаем:

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = \left[\frac{Z_{\text{жс}}(0)}{s} - \frac{K_m}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} \right] - Z(1, s). \quad (3.37)$$

Отсюда следует, что:

$$\frac{1}{Bi_m} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} + \frac{K_m}{s} \cdot \frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = \frac{Z_{\text{жс}}(0)}{s} - Z(1, s). \quad (3.38)$$

Решение уравнения (3.32) в области изображений по Лапласу имеет вид [108]:

$$Z(\bar{x}, s) = A \cdot ch(\sqrt{s}\bar{x}) + B \cdot sh(\sqrt{s}\bar{x}) + \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} sh\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi. \quad (3.39)$$

Дифференцируя полученное выражение по \bar{x} , получаем:

$$\frac{dZ(\bar{x}, s)}{d\bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}\bar{x}) + B \cdot \sqrt{s} \cdot ch(\sqrt{s}\bar{x}) + \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} ch\sqrt{s}(\bar{x} - \xi) d\xi. \quad (3.40)$$

Используя граничное условие (3.33) из выражения (3.40) определяем, что

$$B = 0. \quad (3.41)$$

Найдем для (3.39) и (3.40) выражения при $\bar{x} = 1$:

$$Z(1, s) = A \cdot ch(\sqrt{s}) + \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi, \quad (3.42)$$

$$\frac{dZ(1, s)}{d\bar{x}} = A \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}) + \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi. \quad (3.43)$$

Используем два этих выражения и (3.38) для определения константы А:

$$\left[\frac{1}{Bi_m} + \frac{K_m}{s} \right] \cdot \left[A \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}) + \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi \right] = \frac{Z_{\text{жс}}(0)}{s} -$$

$$- A \cdot ch(\sqrt{s}) - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi, \quad (3.44)$$

$$A \cdot \frac{(s + Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}) + \frac{(s + Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi =$$

$$= \frac{Z_{\text{жс}}(0)}{s} - A \cdot ch(\sqrt{s}) - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi, \quad (3.45)$$

$$A \cdot \left[\frac{(s + Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}) + ch(\sqrt{s}) \right] = \frac{Z_{\text{жс}}(0)}{s} -$$

$$- \frac{(s + Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi, \quad (3.46)$$

$$A \cdot \left[\frac{(s + Bi_m \cdot K_m) \cdot \sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}) + s \cdot Bi_m \cdot ch(\sqrt{s})}{s \cdot Bi_m} \right] = \frac{Z_{\text{жс}}(0)}{s} -$$

$$- \frac{(s + Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{s\sqrt{s}} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi - \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi. \quad (3.47)$$

Обозначим числитель в квадратной скобке вспомогательной функцией:

$$\psi(Bi_m, K_m) = (s + Bi_m \cdot K_m) \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + s \cdot Bi_m \cdot ch\sqrt{s}. \quad (3.48)$$

Сократим обе части уравнения (3.47) на s , и перепишем:

$$A \cdot \frac{\psi(Bi_m, K_m)}{Bi_m} = Z_{жс}(0) - \frac{(s + Bi_m \cdot K_m)}{s \cdot Bi_m} \cdot \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{\sqrt{s}} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi - \frac{Po_m^*}{\sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi. \quad (3.49)$$

Отсюда выражаем константу A :

$$A = \frac{1}{\psi(Bi_m, K_m)} Bi_m \cdot Z_{жс}(0) - \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s}}{\psi(Bi_m, K_m)} \cdot \frac{(s + Bi_m \cdot K_m)}{s\sqrt{s}} \cdot \int_0^1 ch\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi - \frac{Bi_m \cdot Po_m^*}{\psi(Bi_m, K_m) \cdot \sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1 - \xi) d\xi. \quad (3.50)$$

Уравнение $\psi(Bi_m, K_m) = 0$ есть характеристическое уравнение, позволяющее находить множество корней μ_m . Перейдем в выражении (3.48) от гиперболических функций к тригонометрическим по известному правилу:

$$ch\sqrt{s} \rightarrow \cos\mu_m, \quad sh\sqrt{s} \rightarrow \frac{1}{i} \sin\mu_m. \quad (3.51)$$

В результате характеристическое уравнение принимает следующий вид:

$$(s + Bi_m \cdot K_m) \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{i} \sin(i\sqrt{s}) + s \cdot Bi_m \cdot \cos(i\sqrt{s}) = 0. \quad (3.52)$$

Умножим обе части уравнения (3.52) на i^4 :

$$\left((i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot Bi_m \cdot K_m \right) \cdot (i\sqrt{s}) \sin(i\sqrt{s}) + (i\sqrt{s})^2 \cdot i^2 \cdot Bi_m \cdot \cos(i\sqrt{s}) = 0, \quad (3.53)$$

$$\mu_m = i\sqrt{s}, \quad i^2 = -1, \quad (3.54)$$

$$(\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m) \cdot \mu_m \cdot \sin\mu_m - (\mu_m)^2 \cdot Bi_m \cdot \cos\mu_m = 0. \quad (3.55)$$

В результате получаем трансцендентное характеристическое уравнение для поиска корней:

$$\operatorname{tg} \mu_m = \frac{\mu_m \cdot Bi_m}{\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m}. \quad (3.56)$$

Подставляем значение A в решение (3.39) с учетом, что из граничного условия (3.33) следует что $B = 0$:

$$\begin{aligned} Z(\bar{x}, s) = & \frac{Bi_m \cdot Z_{жс}(0) \cdot \cos(\mu_m \cdot \bar{x})}{\psi(Bi_m, K_m)} - \\ & - \frac{Po_m^* \cdot \sqrt{s} \cdot (s + Bi_m \cdot K_m) \cos(\mu_m \cdot \bar{x})}{s\sqrt{s} \cdot \psi(Bi_m, K_m)} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1-\xi) d\xi - \\ & - \frac{Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \cdot \bar{x})}{\psi(Bi_m, K_m) \cdot \sqrt{s}} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1-\xi) d\xi + \frac{Po_m^*}{s\sqrt{s}} \int_0^{\bar{x}} sh\sqrt{s}(\bar{x}-\xi) d\xi. \end{aligned} \quad (3.57)$$

Следующим шагом продифференцируем функцию знаменателя по s , учитывая что:

$$\left[\sqrt{s} \cdot \psi(Bi_m, K_m) \right]' = \underbrace{(\sqrt{s})'}_{=0} \cdot \psi(Bi_m, K_m) + \sqrt{s} \cdot [\psi(Bi_m, K_m)]'. \quad (3.58)$$

Производим процедуру дифференцирования выражения (3.48), предварительно переписав его в следующем виде:

$$\psi(Bi_m, K_m) = s \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + s \cdot Bi_m \cdot ch\sqrt{s}. \quad (3.59)$$

Отсюда:

$$\begin{aligned} \psi'(Bi_m, K_m) = & (s)' \cdot \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + s \cdot (\sqrt{s})' \cdot sh\sqrt{s} + s \cdot \sqrt{s} \cdot (sh\sqrt{s})' + \\ & + Bi_m \cdot K_m \cdot (\sqrt{s})' \cdot sh\sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} \cdot (sh\sqrt{s})' + (s)' \cdot Bi_m \cdot ch\sqrt{s} + \\ & + s \cdot Bi_m \cdot (ch\sqrt{s})' = \sqrt{s} \cdot sh\sqrt{s} + s \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot sh\sqrt{s} + s \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot ch\sqrt{s} + \\ & + Bi_m \cdot K_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot sh\sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot ch\sqrt{s} + Bi_m \cdot ch\sqrt{s} + \\ & + s \cdot Bi_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot sh\sqrt{s}. \end{aligned} \quad (3.60)$$

Сгруппируем подобные члены:

$$\begin{aligned} \psi'(Bi_m, K_m) = & \left(\sqrt{s} + s \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m \cdot K_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + s \cdot Bi_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \right) \cdot sh\sqrt{s} + \\ & + \left(s \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m \right) \cdot ch\sqrt{s}. \end{aligned} \quad (3.61)$$

Перепишем в следующем виде:

$$\begin{aligned} \psi'(Bi_m, K_m) = & \left(\frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot 2\sqrt{s} \cdot \sqrt{s} + s \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m \cdot K_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + s \cdot Bi_m \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \right) \cdot sh\sqrt{s} + \\ & + \left(s \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} + Bi_m \cdot 2\sqrt{s} \cdot \frac{1}{2\sqrt{s}} \right) \cdot ch\sqrt{s}. \end{aligned} \quad (3.62)$$

Вынеся за общую скобку $\frac{1}{2\sqrt{s}}$, получим:

$$\begin{aligned} \psi'(Bi_m, K_m) = & \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \left[(3s + Bi_m \cdot K_m + s \cdot Bi_m) \cdot sh\sqrt{s} + \right. \\ & \left. + (s \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot 2\sqrt{s}) \cdot ch\sqrt{s} \right] \end{aligned} \quad (3.63)$$

Последнее слагаемое в выражении (3.57) обращается в ноль, так как при умножении на $\psi(Bi_m, K_m)$ и числителя и знаменателя, числитель обернется в ноль в силу характеристического уравнения.

Согласно второй теореме разложения, возвращение в область оригиналов осуществляется по формуле:

$$[L(s)] \rightarrow Z(\bar{x}, Fo_m) = \frac{\varphi(0)}{\psi'(0)} + \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\varphi(s_m)}{\psi'(s_m)} \cdot \exp(s_m^2 Fo_m). \quad (3.64)$$

Проверим первое слагаемое в решении на наличие нулевого корня:

$$\begin{aligned} \varphi(0) = & Bi_m \cdot Z_{жс}(0) \cdot ch(\sqrt{s} \cdot \bar{x}) = \\ = & Bi_m \cdot Z_{жс}(0) \cdot \left[1 + \frac{s \cdot \bar{x}^2}{2!} + \frac{s \cdot \bar{x}^4}{4!} + \dots \right]_{s=0} = Bi_m \cdot Z_{жс}(0). \end{aligned} \quad (3.65)$$

Теперь рассмотрим (3.63), разлагая $sh\sqrt{s}$ и $ch\sqrt{s}$ в ряд:

$$\begin{aligned}
\psi'(Bi_m, K_m) &= \frac{1}{2\sqrt{s}} \cdot \left\{ [3s + Bi_m \cdot K_m + s \cdot Bi_m] \cdot \left[\sqrt{s} + \frac{(\sqrt{s})^3}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^5}{5!} + \dots \right] + \right. \\
&\quad \left. + (s \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot 2\sqrt{s}) \cdot \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] \right\} = \\
&= \left\{ \frac{1}{2} [3s + Bi_m \cdot K_m + s \cdot Bi_m] \cdot \left[1 + \frac{(\sqrt{s})^2}{3!} + \frac{(\sqrt{s})^4}{5!} + \dots \right] + \right. \\
&\quad \left. + \frac{1}{2} (s + Bi_m \cdot K_m + 2Bi_m) \cdot \left[1 + \frac{s^2}{2!} + \frac{s^4}{4!} + \dots \right] \right\} \Big|_{s=0} = \\
&= \frac{1}{2} Bi_m \cdot K_m + \frac{1}{2} Bi_m \cdot K_m + Bi_m = Bi_m \cdot K_m + Bi_m = Bi_m \cdot (K_m + 1).
\end{aligned} \tag{3.66}$$

Отсюда для нулевого корня имеем:

$$\frac{\varphi(0)}{\psi'(0)} = \frac{Bi_m \cdot Z_{\text{жс}}(0)}{Bi_m \cdot (K_m + 1)} = \frac{Z_{\text{жс}}(0)}{K_m + 1}. \tag{3.67}$$

Используя свойство линейности обратного преобразования Лапласа, возвращение в область оригиналов будем производить почленно. Определяем множество корней для первого слагаемого:

$$L^{-1}[I] = \frac{Bi_m \cdot Z_{\text{жс}}(0) \cdot \cos(\mu_n \bar{x}) \cdot 2\sqrt{s} \cdot \exp(s \cdot Fo_m)}{(3s + Bi_m \cdot K_m + s \cdot Bi_m) \cdot \frac{1}{i} \sin \mu_n + (s \cdot \sqrt{s} + Bi_m \cdot K_m \cdot \sqrt{s} + 2Bi_m \sqrt{s}) \cdot \cos \mu_n}. \tag{3.68}$$

Умножим числитель и знаменатель на i^3 :

$$\begin{aligned}
L^{-1}[I] &= \frac{Bi_m \cdot Z_{\text{жс}}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot 2(i\sqrt{s}) \cdot i^2 \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{\left(3(i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot Bi_m \cdot K_m + (i\sqrt{s})^2 \cdot Bi_m \right) \cdot \sin \mu_m +} \\
&\quad \frac{-\left((i\sqrt{s})^3 + i^2 \cdot Bi_m \cdot K_m \cdot (i\sqrt{s}) + i^2 \cdot 2Bi_m (i\sqrt{s}) \right) \cdot \cos \mu_m}{-2 \cdot \mu_m \cdot Bi_m \cdot Z_{\text{жс}}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m)} = \\
&= \frac{\left(3\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m + \mu_m^2 \cdot Bi_m \right) \cdot \sin \mu_m + \left(\mu_m^3 - Bi_m \cdot K_m \cdot \mu_m - 2Bi_m \mu_m \right) \cdot \cos \mu_m}{-2 \cdot \mu_m \cdot Bi_m \cdot Z_{\text{жс}}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m)}.
\end{aligned} \tag{3.69}$$

И, тогда, решение в области оригиналов для первого слагаемого будет:

$$[I] = \frac{Z_{жс}(0)}{K_m + 1} - \frac{2 \cdot \mu_m \cdot Bi_m \cdot Z_{жс}(0) \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m), \quad (3.70)$$

где:

$$\begin{aligned} \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m) = & [\mu_m^2(3 + Bi_m) - Bi_m \cdot K_m] \cdot \sin \mu_m + \\ & + \mu_m [\mu_m^2 - Bi_m(K_m + 2)] \cdot \cos \mu_m \end{aligned} \quad (3.71)$$

Рассмотрим интегралы в формуле (3.57), учитывая свойства гиперболических функций [149]:

$$\begin{aligned} \int_0^1 ch\sqrt{s}(1-\xi)d\xi &= \int_0^1 [ch\sqrt{s} \cdot ch(\sqrt{s}\xi) - sh\sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}\xi)]d\xi = \\ &= ch\sqrt{s} \int_0^1 ch(\sqrt{s}\xi)d\xi - sh\sqrt{s} \int_0^1 sh(\sqrt{s}\xi)d\xi, \end{aligned} \quad (3.72)$$

$$\begin{aligned} \int_0^1 sh\sqrt{s}(1-\xi)d\xi &= \int_0^1 [sh\sqrt{s} \cdot ch(\sqrt{s}\xi) - ch\sqrt{s} \cdot sh(\sqrt{s}\xi)]d\xi = \\ &= sh\sqrt{s} \int_0^1 ch(\sqrt{s}\xi)d\xi - ch\sqrt{s} \int_0^1 sh(\sqrt{s}\xi)d\xi. \end{aligned} \quad (3.73)$$

Выражения (3.72) и (3.73) позволяют заменить сложные интегралы во втором и третьем слагаемом выражения (3.57) на разность двух более простых интегралов, а значит разделить эти слагаемые на две части. Рассмотрим первую часть второго слагаемого (3.57) с учетом (3.63) и (3.71):

$$\begin{aligned} L^{-1}[IIa] &= -\frac{Po_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + Bi_m \cdot K_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{s \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot ch\sqrt{s} \int_0^1 ch(\sqrt{s}\xi)d\xi \cdot \exp(sFo_m) = \\ &= -\frac{Po_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + Bi_m \cdot K_m) \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{s \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \int_0^1 \cos(\mu_m \xi)d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \end{aligned} \quad (3.74)$$

Умножим числитель на i^5 , а знаменатель на i^2 , так как $\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)$ уже переведена в оригиналы умножением на i^3 :

$$\begin{aligned}
[IIa] &= -\frac{i^2 \cdot P_o_m^* \cdot 2(i\sqrt{s}) \cdot \left[(i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot Bi_m \cdot K_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{(i\sqrt{s})^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \times \\
&\times \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \frac{2P_o_m^* \cdot \mu_m \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \times \\
&\times \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.75}$$

Выражение (3.75) допускает интегрирование по правилу [150]:

$$\int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi = \frac{1}{\mu_m} \sin(\mu_m \xi) \Big|_0^1 = \frac{1}{\mu_m} \sin \mu_m. \tag{3.76}$$

И тогда:

$$\begin{aligned}
[IIa] &= \frac{2P_o_m^* \cdot \mu_m \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} \sin \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \\
&= \frac{2P_o_m^* \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.77}$$

Теперь рассмотрим вторую часть второго слагаемого (3.57):

$$\begin{aligned}
L^{-1}[II\delta] &= -\frac{P_o_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + Bi_m \cdot K_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{s \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \left(-sh\sqrt{s} \int_0^1 sh(\sqrt{s}\xi) d\xi \right) \cdot \exp(sFo_m) = \\
&= \frac{P_o_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot (s + Bi_m \cdot K_m) \cos(\mu_m \bar{x})}{s \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{i} \sin \mu_m \int_0^1 \frac{1}{i} \sin(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.78}$$

Как и для первой части этого слагаемого умножим числитель и знаменатель на i^5 , учитывая что $\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)$ уже переведена в оригиналы умножением на i^3 :

$$\begin{aligned}
[II\delta] &= \frac{P_o_m^* \cdot 2(i\sqrt{s}) \cdot \left[(i\sqrt{s})^2 + i^2 \cdot Bi_m \cdot K_m \right] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{(i\sqrt{s})^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \times \\
&\times \int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \frac{2P_o_m^* \cdot \mu_m \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \times \\
&\times \int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.79}$$

Выражение (3.79) так же допускает интегрирование по правилу [150]:

$$\int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi = -\frac{1}{\mu_m} \cos(\mu_m \xi) \Big|_0^1 = -\frac{1}{\mu_m} \cos \mu_m - \left(-\frac{1}{\mu_m} \right) = \frac{1}{\mu_m} (1 - \cos \mu_m). \quad (3.80)$$

И тогда:

$$\begin{aligned} [II\bar{6}] &= \frac{2Po_m^* \cdot \mu_m \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} (1 - \cos \mu_m) \times \\ &\times \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \\ &= \frac{2Po_m^* \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot (1 - \cos \mu_m) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \end{aligned} \quad (3.81)$$

Теперь суммируем обе части второго слагаемого:

$$\begin{aligned} [II] &= \frac{2Po_m^* \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\ &+ \frac{2Po_m^* \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot (1 - \cos \mu_m) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \\ &= [\cos \mu_m + (1 - \cos \mu_m)] \frac{2Po_m^* \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \times \\ &\times \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \frac{2Po_m^* \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \end{aligned} \quad (3.82)$$

Третье слагаемое выражения (3.57) переводим в оригиналы по аналогии со вторым:

$$\begin{aligned} L^{-1}[IIIa] &= -\frac{Bi_m \cdot Po_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m) \cdot \sqrt{s}} \cdot sh\sqrt{s} \int_0^1 ch(\sqrt{s}\xi) d\xi \cdot \exp(sFo_m) = \\ &= -\frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{i} \sin \mu_m \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \end{aligned} \quad (3.83)$$

Умножение на i^3 дает:

$$[IIIa] = \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \int_0^1 \cos(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \quad (3.84)$$

Или, с учетом (3.76):

$$\begin{aligned}
[IIIa] &= \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} \sin \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \\
&= \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin^2 \mu_m}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.85}$$

Теперь рассматриваем вторую часть третьего слагаемого:

$$\begin{aligned}
L^{-1}[IIIб] &= -\frac{Bi_m \cdot Po_m^* \cdot 2\sqrt{s} \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m) \cdot \sqrt{s}} \cdot \left(-ch\sqrt{s} \int_0^1 sh(\sqrt{s}\xi) d\xi \right) \cdot \exp(sFo_m) = \\
&= \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \cos \mu_m \int_0^1 \frac{1}{i} \sin(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.86}$$

Умножение на i^3 дает:

$$[IIIб] = -\frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \int_0^1 \sin(\mu_m \xi) d\xi \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \tag{3.87}$$

А с учетом (3.80) получим:

$$\begin{aligned}
[IIIб] &= -\frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \frac{1}{\mu_m} (1 - \cos \mu_m) \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \\
&= \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot (\cos \mu_m - 1)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.88}$$

Суммируя (3.85) и (3.88) получаем:

$$\begin{aligned}
[III] &= \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin^2 \mu_m}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\
&+ \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot (\cos \mu_m - 1)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \\
&= \left[\sin^2 \mu_m + \cos \mu_m \cdot (\cos \mu_m - 1) \right] \frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = \\
&= -\frac{2Bi_m \cdot Po_m^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot (\cos \mu_m - 1)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.89}$$

Суммирование выражений (3.82) и (3.89) дает:

$$\begin{aligned}
[II] + [III] &= \frac{2P_o^* \cdot [\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m] \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \sin \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) -}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} - \\
&\quad - \frac{2Bi_m \cdot P_o^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \cos \mu_m \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} = \\
&= \frac{2P_o^* \cdot \cos(\mu_m \bar{x}) \cdot [(\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m) \cdot \sin \mu_m - \mu_m \cdot Bi_m \cdot (\cos \mu_m - 1)]}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \times \\
&\quad \times \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.90}$$

Для упрощения дальнейших выкладок обозначим:

$$\varphi(Bi_m, K_m, \mu_m) = (\mu_m^2 - Bi_m \cdot K_m) \cdot \sin \mu_m - \mu_m \cdot Bi_m \cdot (\cos \mu_m - 1). \tag{3.91}$$

Окончательно, общее решение задачи массопроводности (в части ее, учитывающей наличие внутреннего источника массы) будет:

$$Z(\bar{x}, Fo_m)_{Po} = 2P_o^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m). \tag{3.92}$$

Суммирование выражений (3.70) и (3.92) даст искомое выражение, представляющее собой решение краевой задачи (3.10), (3.12), (3.13), (3.17), (3.26):

$$\begin{aligned}
Z(\bar{x}, Fo_m) &= \frac{Z_p(0)}{K_m + 1} - 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m \cdot \cos(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\
&\quad + 2P_o^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\cos(\mu_m \bar{x}) \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^2 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.93}$$

Чтобы получить выражение для расчета кинетики массопереноса в жидкой фазе, возвратимся к выражению (3.26). Анализируя его, можно обратить внимание на то, что при проведении математических процедур будем иметь дело с дифференцированием решения по \bar{x} и последующим интегрированием по Fo_m :

$$-\int_{Z_{ж}(0)}^{Z_{ж}} dZ_{ж}(Fo_m) = \int_0^{Fo_m} K_m \cdot \frac{\partial Z(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} dFo_m. \tag{3.94}$$

Дифференцируем (3.92) по \bar{x} и находим значение производной при $\bar{x} = 1$:

$$\begin{aligned}
\left. \frac{\partial Z(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}} \right|_{\bar{x}=1} &= \left\{ 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m^2 \cdot \sin(\mu_m \bar{x})}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - \right. \\
&\quad \left. - 2Po_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m \bar{x}) \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \right\} \Big|_{\bar{x}=1} = \\
&= 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\mu_m^2 \cdot \sin \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) - \\
&\quad - 2Po_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m).
\end{aligned} \tag{3.95}$$

Известно:

$$\int_0^{Fo_m} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) = -\frac{1}{\mu_m^2} \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \Big|_0^{Fo_m} = -\frac{1}{\mu_m^2} [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1]. \tag{3.96}$$

И в результате получаем выражение для расчета изменения концентрации переносимого компонента во времени массообменного процесса:

$$\begin{aligned}
Z_{\text{жс}}(Fo_m) &= Z_{\text{жс}}(0) + 2Bi_m \cdot K_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1] - \\
&\quad - 2Po_m^* \cdot K_m \cdot \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \mu_m \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^3 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot [\exp(-\mu_m^2 Fo_m) - 1].
\end{aligned} \tag{3.97}$$

В расчетах процесса массопереноса часто требуется уравнение для определения средней концентрации переносимого компонента в твердой фазе, которое определяется интегрированием:

$$\begin{aligned}
Z_{\text{ср}}(Fo_m) &= \int_0^1 Z(\bar{x}, Fo_m) d\bar{x} = \\
&= \frac{Z_p(0)}{K_m + 1} - 2Bi_m \cdot Z_p(0) \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m)}{\psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m) + \\
&\quad + 2Po_m^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin(\mu_m) \cdot \varphi(Bi_m, K_m, \mu_m)}{\mu_m^3 \cdot \psi'(Bi_m, K_m, \mu_m)} \cdot \exp(-\mu_m^2 Fo_m)
\end{aligned} \tag{3.98}$$

Таким образом, выражения (3.93) и (3.97) позволяют в совокупности производить расчеты динамики массопереноса целевого компонента («свободного гидроксида кальция») из внутренних слоев конструкции к границе раздела фаз; а также

определить кинетику перехода этого компонента через границу раздела фаз и переход от границы раздела в объем жидкости в резервуаре.

3.3. Примеры расчетов динамики и кинетики массопереноса

В качестве примера некоторые результаты расчетов по полученным выражениям приведены на рисунках 3.2 и 3.3.

Кривая 1 рисунка 3.2 иллюстрирует динамику безразмерных концентраций переносимого компонента в отсутствие источника, т.е. построена по 1 и 2 слагаемым выражения (3.93). Кривая 2 этого же рисунка показывает вклад в профиль концентраций внутреннего источника массы, т.е. построена по 3 слагаемому выражения (3.93), а кривая 3 показывает фактический профиль концентраций, т.е. является суммой кривых 1 и 2.

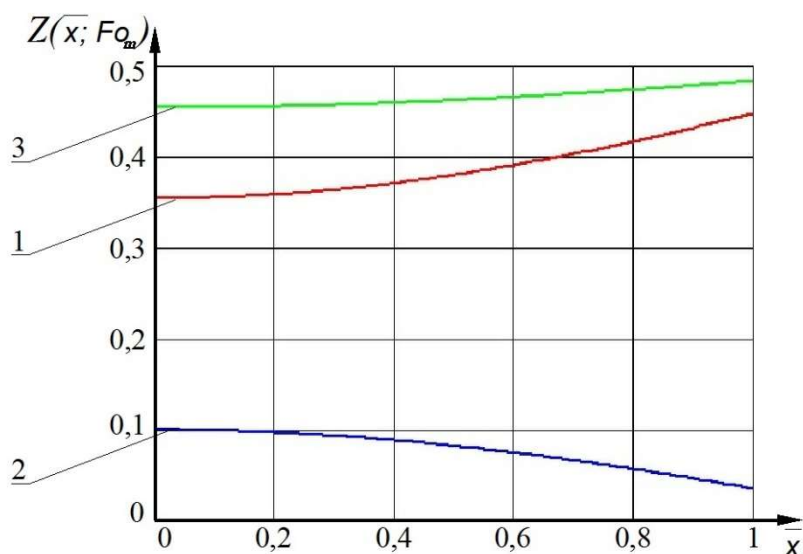


Рисунок 3.2. Профиль безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине стенки резервуара при $Bi_m = 1$, $K_m = 1$, $Po_m^* = 1$, $Fo_m = 1$, $Z_p(0) = 1$
 1 – без учета источника массы; 2 - влияние источника массы на распределение безразмерных концентраций (расчет по формуле (3.92)); 3 – рассчитанный профиль безразмерных концентраций, с учетом источника массы

Кривые рисунка 3.3 отражают кинетику изменения содержания компонента в объеме жидкой фазы в зависимости от массообменного критерия Фурье. Кривая 1 рисунка 3.3 иллюстрирует кинетику безразмерных концентраций переносимого

компонента в отсутствие источника, т.е. построена по 1 и 2 слагаемым выражения (3.97). Кривая 2 этого же рисунка показывает влияние внутреннего источника массы на кинетику процесса, т.е. построена по 3 слагаемому выражения (3.97), а кривая 3 - это общий результат расчета по выражению (3.97).

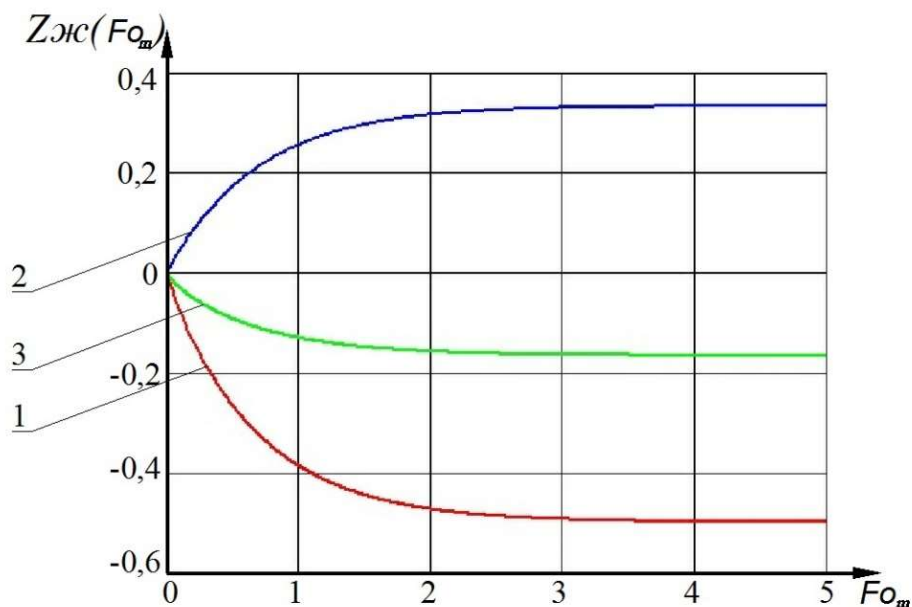


Рисунок 3.3. Профиль безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» в жидкой фазе при $Bi_m = 1$, $K_m = 1$, $Po_m^* = 1$, $Z_p(0) = 1$

- 1 – без учета источника массы; 2 - влияние источника массы на распределение безразмерных концентраций (расчет по последнему слагаемому формулы (3.93));
3 – рассчитанный профиль безразмерных концентраций, с учетом источника массы

На рисунке 3.4 показано влияние массообменного критерия Био, характеризующего интенсивность влияния на процесс коэффициента массоотдачи, на изменение средней концентрации «свободного гидроксида кальция» в твердой фазе и концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе. Анализ построенных зависимостей показывает, что при $Bi_m \leq 0,5$ изменение средней концентрации переносимого компонента в твердой фазе близко к линейному, а также то, что, изменение числа Био в 2-3 раза, при его малых значениях гораздо больше увеличивает градиент концентраций, чем такое же увеличение при больших значениях критерия Био.

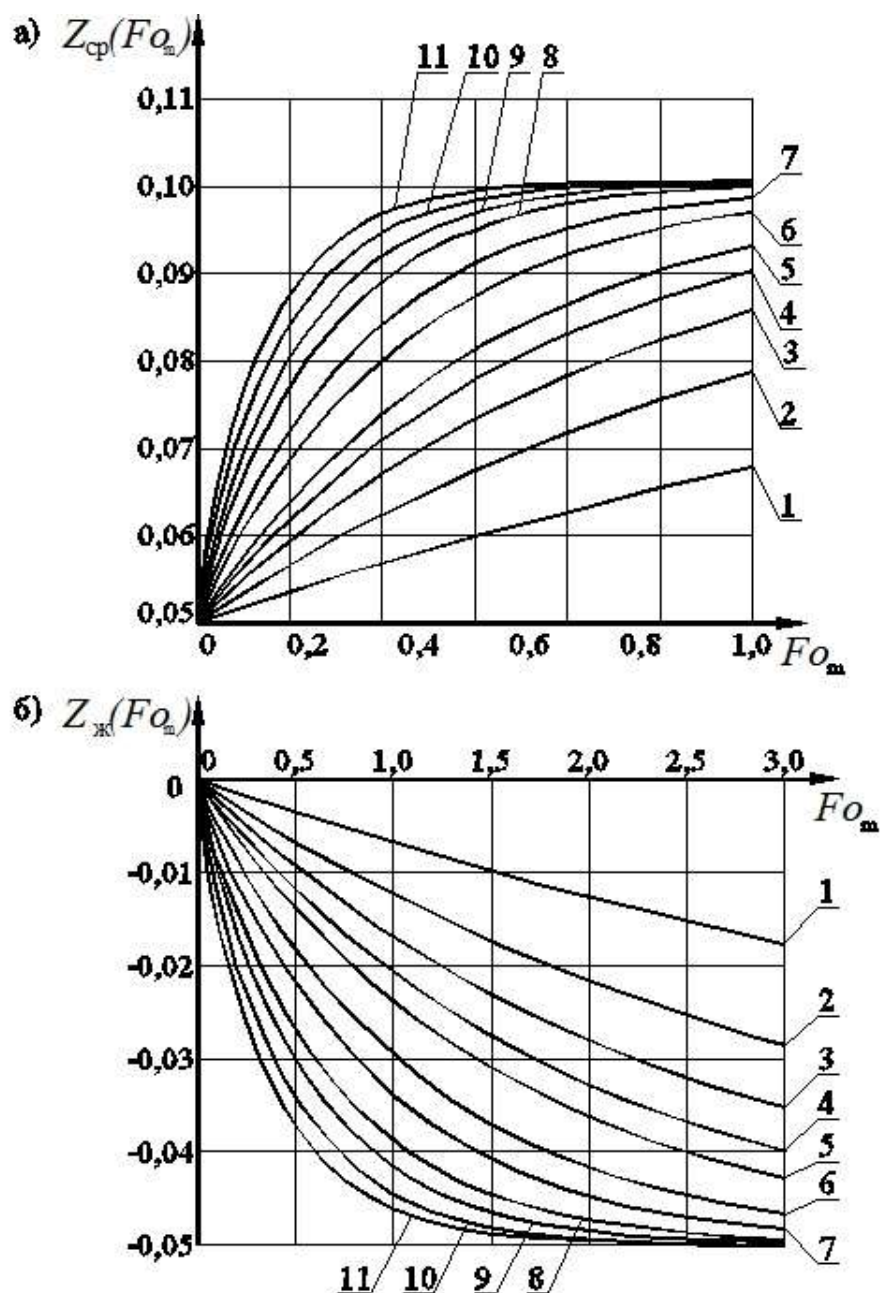


Рисунок 3.4. Изменение средней безразмерной концентраций «свободного гидроксида кальция» Z_{cp} (а) и концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе $Z_{ж}$ (б) от числа Фурье при $K_m = 0,5$; $Z_p(0) = 0,15$, с разными значениями числа Био Bi_m : 1-0,1; 2-0,2; 3-0,3; 4-0,4; 5-0,5; 6-0,75; 7-1; 8-1,5; 9-2; 10-3; 11-5

Рассмотрим как влияет на процесс коэффициент, учитывающий характеристики фаз K_m , зависящий от константы равновесия Генри m , а также от соотношения масс бетона и жидкости. На рисунке 3.5 продемонстрированы результаты расчета для различных чисел коэффициента K_m . Из рисунка 3.5 видно, что с увеличением K_m динамика и кинетика процесса интенсифицируются.

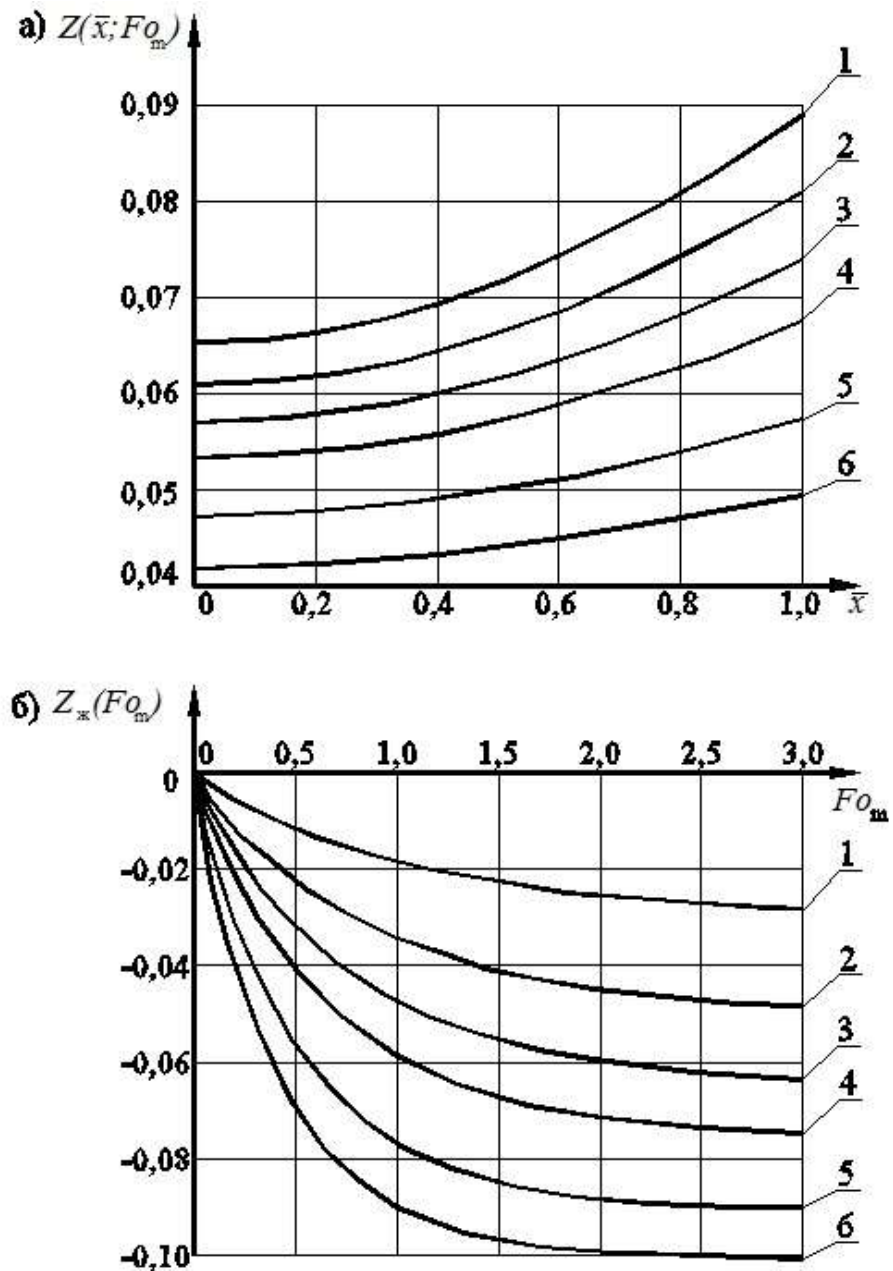


Рисунок 3.5. а) Профиль безразмерной концентраций «свободного гидроксида кальция» $Z(\bar{x}, Fo_m)$ при числе $Fo_m=1$; б) Изменение безразмерной концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе Z_x от числа Фурье при $Z_p(0)=0,15$, $Bi_m=1$; с разными значениями коэффициента, учитывающего характеристики фаз K_m : 1 – 0,25; 2 – 0,5; 3 – 0,75; 4 – 1; 5 – 1,5; 6 – 2

Для большей наглядности изменения динамики и кинетики процесса на рисунках 3.6 – 3.9 профили концентраций показаны в зависимости от двух переменных. В целях удобного рассмотрения рисунков 3.6 – 3.9 начала отсчета осей отличается от общепринятой.

Изменение динамики описываемого процесса при разных значениях модифицированного массообменного критерия Померанцева (т.е. при различной мощности внутреннего источника массы) при числе Фурье $Fo_m = 0,1$ наглядно отражает рисунок 3.6. Для демонстрации возможностей разработанной математической модели рассматриваются значения модифицированного массообменного критерия Померанцева как положительные (означающие выделение «свободного гидроксида кальция» в бетоне), так и отрицательные (означающие поглощение «свободного гидроксида кальция» в бетоне, хотя это не свойственно для жидкостной коррозии бетона первого вида).

Рисунок 3.7. отражает изменения в твердой фазе моделируемой системы при тех же параметрах, что и на рисунке 3.6., но большем числе Фурье $Fo_m = 1$ (т.е. на более поздней стадии процесса). Совместный анализ рисунков 3.6. и 3.7. позволяет сделать вывод о том, что модифицированный массообменный критерий Померанцева оказывает значительное влияние на динамику процесса при небольших числах Фурье (в начале процесса), а затем с течением времени, т.е. при увеличении числа Фурье степень его влияния на процесс уменьшается.

Рисунок 3.8. показывает изменение средней безразмерной концентрации в твердой фазе от чисел Фурье и Померанцева. Как и на предыдущих рисунках значения критерия Померанцева изменяются от -3 до 3. По рисунку 3.8 приближенно видно, что наиболее интенсивное изменение система претерпевает в интервале чисел Фурье от 0 до 1, далее изменение средней безразмерной концентрации становится незначительным.

Рисунок 3.9. иллюстрирует изменение безразмерной концентрации в жидкой фазе от чисел Фурье и Померанцева. Из рисунка видно, как при положительных числах Померанцева безразмерная концентрация гидроксида кальция уменьшается (т.е. в размерных величинах концентрация увеличивается), а при отрицательных числах Померанцева идет процесс поглощения бетоном гидроксида кальция из жидкости.

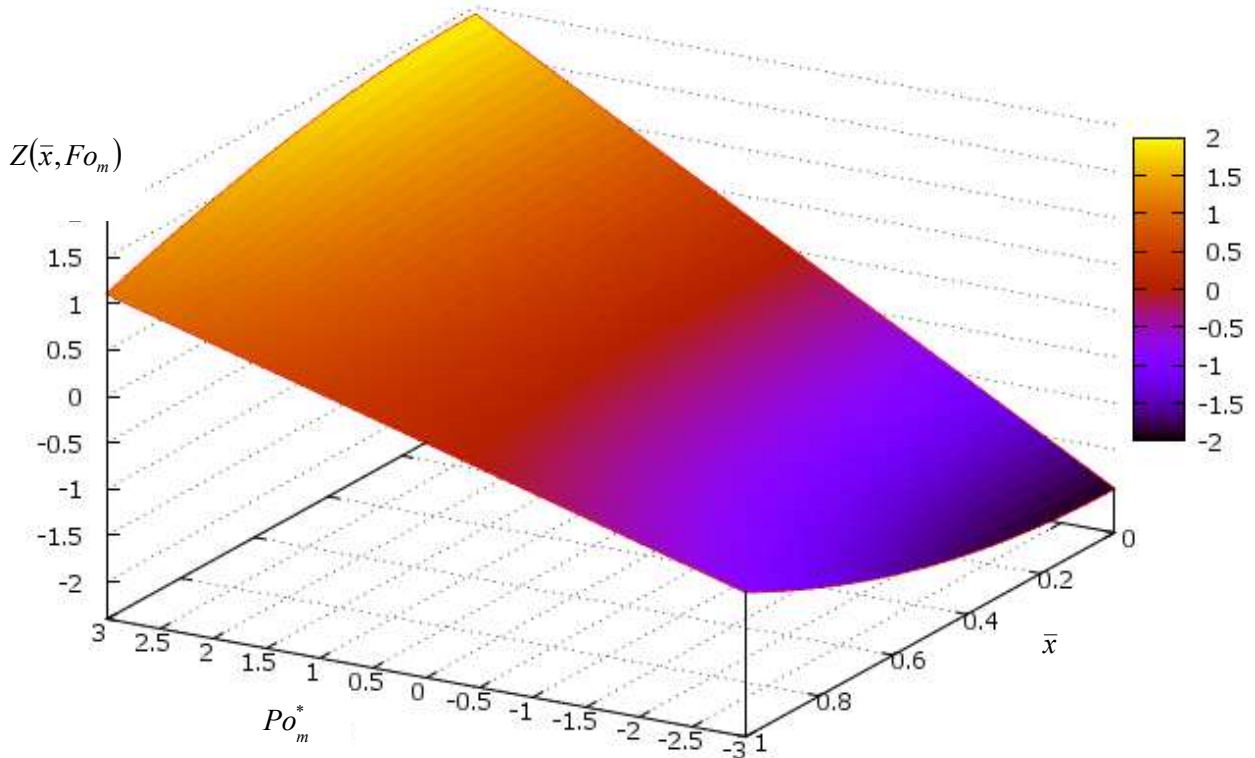


Рисунок 3.6. Профиль безразмерной концентраций «свободного гидроксида кальция» $Z(\bar{x}, Fo_m)$ от модифицированного массообменного критерия Померанцева при $Fo_m = 0,1$; $Bi_m = 1$; $K_m = 0,5$; $Z_p(0) = 0,5$

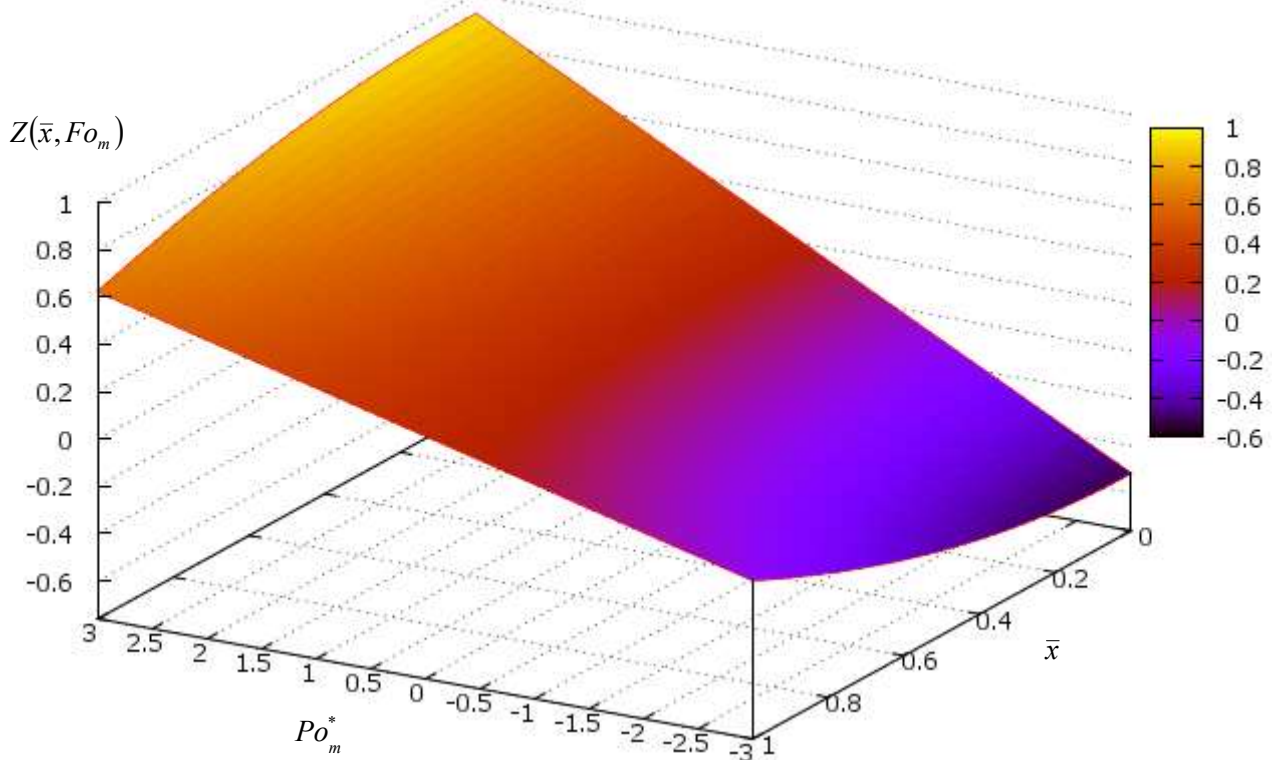


Рисунок 3.7. Профиль безразмерной концентраций «свободного гидроксида кальция» $Z(\bar{x}, Fo_m)$ от модифицированного массообменного критерия Померанцева при $Fo_m = 1$; $Bi_m = 1$; $K_m = 0,5$; $Z_p(0) = 0,5$

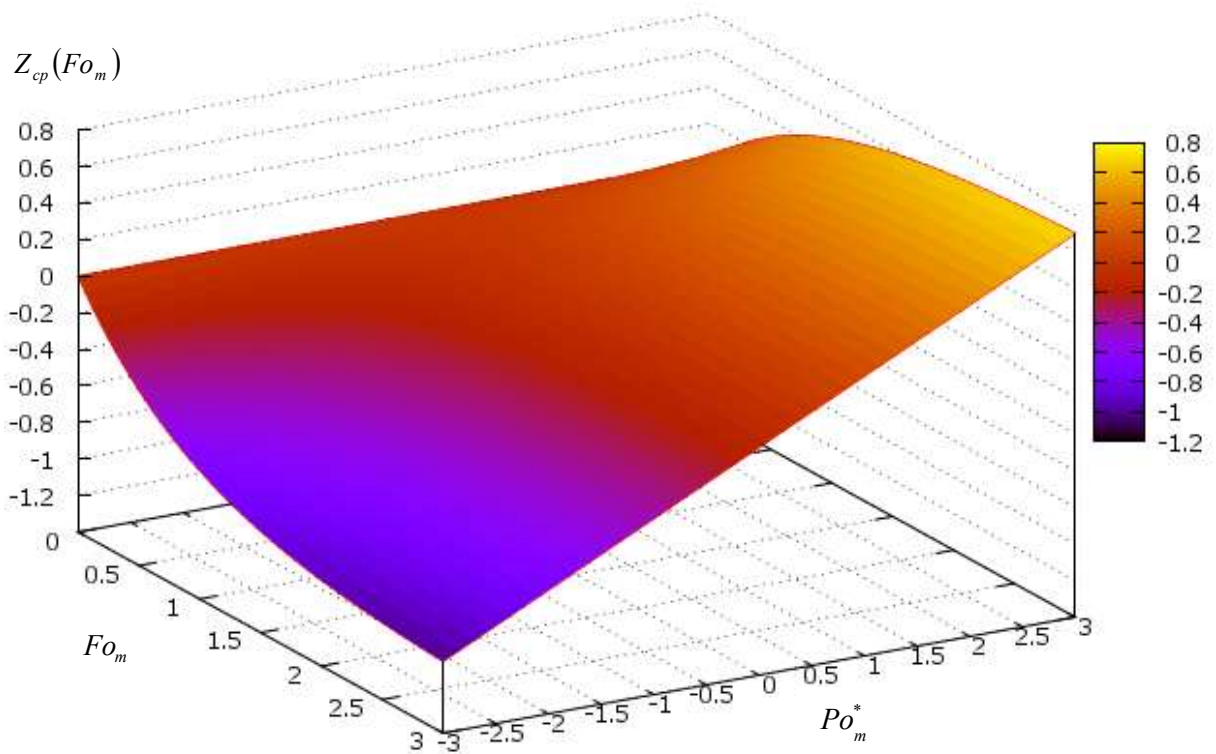


Рисунок 3.8. Изменение средней безразмерной концентрации «свободного гидроксида кальция» $Z_{cp}(Fo_m)$ от массообменных модифицированного критерия Померанцева и критерия Фурье при $Bi_m=1$; $K_m=0,5$; $Z_p(0)=0,5$

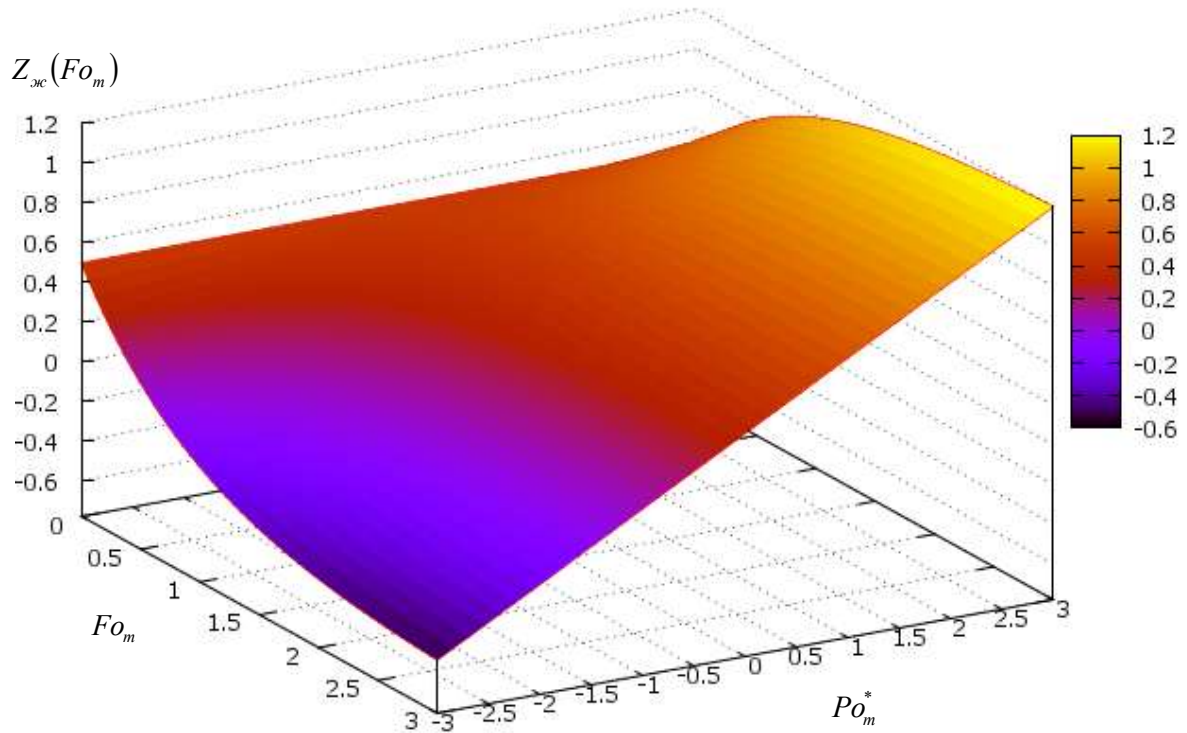


Рисунок 3.9. Изменение безразмерной концентрации гидроксида кальция в жидкой фазе от модифицированных массообменных критерия Померанцева и критерия Фурье при $Bi_m=1$; $K_m=0,5$; $Z_p(0)=0,5$

Рассчитанные в ходе численного эксперимента графические зависимости согласуются с физическими представлениями о процессе коррозионного массопереноса по механизму первого вида.

Полученное решение позволяет производить расчеты профилей концентраций «свободного гидроксида кальция» в бетоне и находить условия, при которых эти концентрации достигают значений начала разложения высокоосновных соединений цементного бетона: алита, белита, трехкальциевого алюмината и четырехкальциевого алюмоферрита, а значит, и переходить к дальнейшим этапам изучения и моделирования коррозионных процессов. Причем широкое применение математических моделей позволит экономически обоснованно назначать средства защиты и устанавливать сроки их применения.

Однако, указанные расчеты не только качественных, но и количественных характеристик процессов возможны только при имеющейся информации о характеристиках массопереноса – коэффициентов массопроводности и массоотдачи, а также мощности внутреннего источника массы. Эти характеристики могут быть получены на базе экспериментальных исследований, описанных в 4 главе диссертационного исследования.

ГЛАВА 4. ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫЕ ИССЛЕДОВАНИЯ МАССОПЕРЕНОСА ПРИ ЖИДКОСТНОЙ КОРРОЗИИ ПЕРВОГО ВИДА ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ

4.1. Описание методики экспериментальных исследований динамики и кинетики массопереноса при жидкостной коррозии первого вида

Изучение процесса массопереноса проводилось в соответствии с ГОСТ 27677 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний» (Приложение 1). Суть метода заключается в сравнении значений показателей, характеризующих коррозионную стойкость образцов, помещенных в водную среду, со значениями показателей контрольных образцов, не подвергавшихся действию водной среды.

При проведении испытаний применялся «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов», разработанный в рамках научной школы академика РААСН Федосова С.В. [151].

Изучение массопереноса в процессах жидкостной коррозии цементных бетонов, по разработанной методике [152], проводится на образцах размером 3х3х3 см, которые состоят из плотно подогнанных друг к другу пластин размером 1х3х3 см. Боковые грани пластин, а также торцевая грань нижней пластины, покрываются слоем битумно-полимерной мастики холодного отверждения (рис. 4.1).

Изготовленные образцы, в возрасте не менее 28 суток, погружаются в жидкую среду объемом 1000 см³, откуда с периодичностью 14 суток отбираются пробы для титрования, объемом 10 см³ [152].

В качестве реакционной среды при изучении процесса коррозии первого вида используется дистиллированная вода.

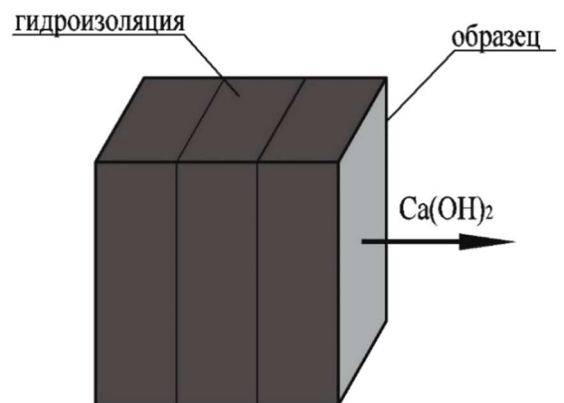


Рисунок 4.1. Схема образца для испытаний

Суждение о кинетике и степени развития процессов коррозии проводится 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 реакционной среды проводится методами дифференциально-термического анализа, инфракрасной Фурье-спектрометрии, комплексонометрии [153,154].

4.2. Определение физических свойств образцов до начала испытаний

Для проведения расчетов по определению характеристик массопереноса на базе выполненных экспериментальных исследований необходимо знать плотность, водопоглощение и пористость исследуемых образцов. Численные значения этих физических свойств определены по ГОСТ 12730.0 «Бетоны. Общие требования к методам определения плотности, влажности, водопоглощения, пористости и водонепроницаемости» (Приложение 1).

Плотность бетона ρ вычисляют по формуле:

$$\rho = \frac{m}{V}, \quad (4.1)$$

где: m - масса образца, кг; V - объем образца, м³.

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 необходимо две навески по 10 г, которые всыпают 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 определяют по формуле:

$$\rho_w = \frac{m_0 \cdot \rho_e}{m_0 + m_1 - m_2}, \quad (4.2)$$

где m_0 - 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 бетонных образцов определено по ГОСТ 12730.3 «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:

$$W_m = \frac{m_c - m_e}{m_c} \cdot 100\%, \quad (4.3)$$

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

Пористость бетона определена по ГОСТ 12730.4 «Бетоны. Методы определения показателей пористости» (Приложение 1). Полный объем пор бетона Π_n вычисляют в процентах по формуле:

$$\Pi_n = \left(\frac{\rho - \rho_w}{\rho} \right) \cdot 100\%. \quad (4.4)$$

В ходе лабораторных измерений определены следующие необходимые данные: $m=54$ г; $m_0=10$ г; $m_1=79,9$ г; $m_2=85,7$ г; $m_c=58$ г; $m_e=65,9$ г; $V=27$ см³. На их основе, по формулам (4.1) – (4.4) были рассчитаны физические свойства образцов:

$\rho = 2000$ кг/м³; $\rho_w = 2393$ кг/м³; $W_m = 13,6$ %; $\Pi_n = 16,4$ %.

4.3. Исследование образцов методом дифференциально-термического анализа

Дифференциально-термический анализ (ДТА) проводился на образцах до и после воздействия реакционной среды. Исследования проводились на дериватографе Q-1500D системы «Paylic-Paylic-Erdey».

Дериватограф представляет собой термоустановку, фиксирующую одновременно следующие показатели:

- температуру испытуемой пробы (простую температурную кривую Т);
- изменение массы (простую термогравиметрическую кривую ТГ);
- скорость изменения массы (дифференциальную кривую потери массы ДТГ);
- изменение энтальпии (дифференциальную температурную кривую ДТА).

Образцы перед исследованием на дериватографе подготавливались по следующей методике [153]: затвердевший бетон дробился в фарфоровой ступке до кусков размером до 5 мм, при этом для исследования на дериватографе отбирался кусок наиболее близкий к центру пластины, т.к. в дальнейших расчетах ему будет присвоена координата x соответствующая положению в центре пластины. Навеска дробленого материала заливается 100 % этиловым спиртом и оставляется на 10 ч. Затем спирт отделяется от бетона путем фильтрации бумажным фильтром. Обезвоженный образец измельчался в ступке до порошка, отбирается навеска массой 3...4 г, которая помещается в тигль дериватографа.

Анализ проводился при следующих условиях: скорость нагрева 5⁰С/мин, диапазон температур 20...1000 ⁰С.

Изучение полученных дериватограмм проводилось по данным [154].

Результаты термического анализа внутренних пластин образцов №1 и №6 до воздействия водной среды и после ее воздействия в течение 70 суток соответственно представлены на рисунке 4.2. Масса исследуемого навеска образца до погружения в жидкую среду составляла 3,458 г, а масса после погружения в жидкую среду составила 3,177 г.

Эндотермические и экзотермические эффекты, приведены в таблице 4.1.

По данным дифференциально-термического анализа во всех пробах зафиксировано уменьшение содержания «свободного гидроксида кальция» по эндоэффекту при температуре 430...480 ⁰С (таблица 4.2.).

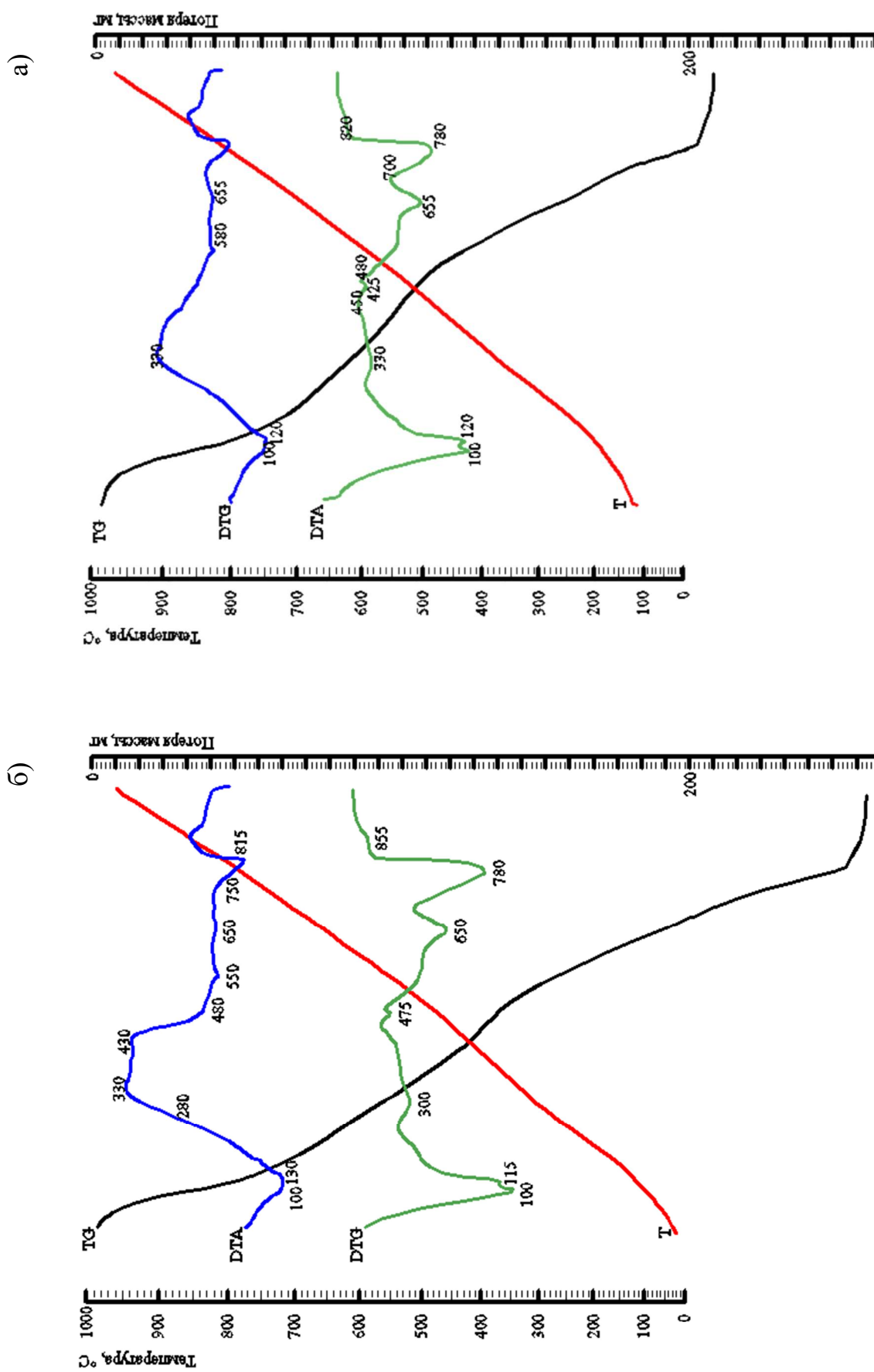


Рисунок 4.2. Дериватограмма образца из цементного бетона:

а) до внешнего воздействия дистиллированной воды; б) после 70 суток внешнего воздействия дистиллированной воды

Таблица 4.1. Изменение массы образцов при испытании на дериватографе

Температура, °С	Характер эффекта	Процесс, вызывающий эффект	Изменение массы, %	
			до внеш- него воздей- ствия	после воз- действия
100-130	Эндотермический	Удаление физически связанной воды	0,83	0,63
300-400	Экзотермический	Выгорание органиче- ских примесей	0,83	0,38
430-480	Эндотермический	Дегидратация гидрок- сида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{CaO} + \text{H}_2\text{O}$	0,41	0,39
550-650	Эндотермический	Полиморфные превращения кварца $\alpha\text{-SiO}_2 \rightarrow \beta\text{-SiO}_2$	0,32	1,07
750-815	Эндотермический	Переход двух- кальциевого силиката из одной формы в другую $\gamma\text{-C}_2\text{S} \rightarrow \alpha'\text{-C}_2\text{S}$	1,14	0,80
Общее изменение массы			6,22	5,86

Таблица 4.2. Процентное содержание гидроксида кальция в образцах

Время исследований	Содержание $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (в пересчете на CaO), %		
	внутренняя пластина	переходная пластина	внешняя пластина
Перед погружением в воду	2,01	2,01	2,01
14 сут.	2,00	1,91	1,66
28 сут.	1,71	1,67	1,52
42 сут.	1,52	1,52	1,4
56 сут.	1,42	1,41	1,33
70 сут.	1,37	1,36	1,27

Итогом проведенных исследований твердой фазы являются значения концентраций «свободного гидроксида кальция» в трех точках образца (кусочек бетона из центральной части исследуемого образца) для шести моментов времени. Полученные данные представлены в таблице 4.3.

Таблица 4.3. Изменение значений концентраций «свободного гидроксида кальция» в растворе пор образца от времени и координаты

Время		Концентрация, $\text{кг}_{\text{CaO}}/\text{кг}_{\text{бет}} \cdot 10^4$ в точке с координатой		
		$x=0,005$ м	$x=0,015$ м	$x=0,025$ м
τ_0	0 сут.	3,618	3,618	3,618
τ_1	14 сут.	3,6	3,438	2,998
τ_2	28 сут.	3,068	3,006	2,734
τ_3	42 сут.	2,736	2,716	2,542
τ_4	56 сут.	2,556	2,534	2,382
τ_5	70 сут.	2,477	2,438	2,285

Проведенные методом дифференциально-термического анализа исследования образцов из цементного бетона, позволившие определить значения концентраций «свободного гидроксида кальция» для трех координат образца необходимы для аналитического построения профилей концентраций, на основе которых можно определить значения коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы.

4.4. Определение концентраций гидроксида кальция в жидкой среде методом комплексонометрии

Определение количества катионов кальция в воде проводилось методом комплексонометрического объемного анализа в соответствии с ГОСТ 23268.5 «Воды минеральные питьевые лечебные, лечебно-столовые и природные столовые. Методы определения ионов кальция и магния» (Приложение 1). Этот метод основан на способности растворов катионов металлов образовывать устойчивые

комплексные соединения при их титровании стандартными растворами комплексообразователей [155, 156].

В качестве комплексообразователя применялась двузамещенная натриевая соль этилендиаминтетрауксусной кислоты (трилон Б), так как она образует прочные растворимые внутрикомплексные соли со многими катионами металлов в соотношении 1:1.

В качестве индикатора использовался мурексид - металлоиндикатор, представляющие собой органический краситель, которые образует комплексные соединения с катионами металлов. При соединении с катионами металлов, мурексид образует растворимые комплексы сиренево-фиолетового цвета.

Лабораторные исследования методом комплексонометрического анализа проводились в следующей последовательности: в две конические колбы для титрования отбиралось по 100 мл анализируемого раствора, затем в каждую добавлось по 5 мл 1н раствора гидроксида натрия и на кончике шпателя индикатора мурексида. Окрасившийся в розовый цвет раствор, титровался 0,1н раствором трилона Б до появления сине-фиолетовой окраски. Для установления момента завершения титрования проводилось сравнение окраски анализируемой пробы с эталонной пробой.

Концентрация катионов кальция в жидкости $C_{жс}$ (мг/л) определялась по формуле:

$$C_{жс} = \frac{C \cdot V_{тр} \cdot Э_{Ca} \cdot 1000}{V} \quad (4.5)$$

где: C - концентрация раствора трилона Б, г-экв/л; $V_{тр}$ - объем 0,1н раствора трилона Б, прошедшего титрование, см³; V - объем пробы воды, взятый для титрования, см³; $Э_{Ca}$ - эквивалентная масса кальция, г/г-экв; 1000 - учитывает переход от граммов к миллиграммам.

Результаты определения концентраций катионов кальция в жидкости на разных этапах проведения эксперимента приведены в таблице 4.4.

Таблица 4.4. Значения концентраций гидроксида кальция в жидкости

Время	0 сут.	14 сут.	28 сут.	42 сут.	56 сут.	70 сут.
Концентрация катионов кальция в жидкости $C_{ж}$, мг/л	0	30,0	33,2	36,3	36,9	37,4

Численные значения концентраций гидроксида кальция в жидкости в различных временных точках характеризуют кинетику процесса массопереноса. Анализируя кинетику процесса можно определять изменение плотности потока массы вещества из бетона в жидкую среду, а также, совместно с данными о динамике процесса, рассчитать такие характеристики массопереноса как коэффициент массоотдачи, равновесную концентрацию переносимого компонента на поверхности твердого тела и константу равновесия Генри.

ГЛАВА 5. МАТЕМАТИЧЕСКИЕ ОПИСАНИЯ РЕЗУЛЬТАТОВ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ХАРАКТЕРИСТИК МАССОПЕРЕНОСА

5.1. Математическое описание динамики диффузионных процессов массопереноса при коррозии бетона

В результате анализа экспериментальных данных получены значения концентраций «свободного гидроксида кальция» в середине каждой пластины в разные моменты времени. Однако, знание концентраций только в середине пластины не всегда достаточно для проверки адекватности разработанной математической модели, и для определения наиболее важных характеристик процесса массопереноса, таких как коэффициенты массопроводности и массоотдачи, мощность внутреннего источника массы.

В данной ситуации очень важно иметь информацию хотя бы о приближенном математическом описании профиля концентраций переносимого компонента по толщине образца. Для построения искомого профиля необходимо принять функцию распределения концентраций, которая удовлетворяла бы имеющимся экспериментальным данным.

Исходными данными для решения задачи о приближенном математическом описании профилей концентраций являются значения концентраций в трех точках по толщине образца в разные временные этапы, которые приведены ранее в таблице 4.3. Графическая постановка задачи показана на рисунке 5.1.

Функцию распределения концентраций, математически можно описать различными зависимостями [150]: многочлен n -ой степени (параболой), тригонометрической функцией (косинусоидой), показательной функцией (экспонентой). Рассмотрим применение каждой из возможных зависимостей для проведенного эксперимента, используя численные методы приближения функций [157].

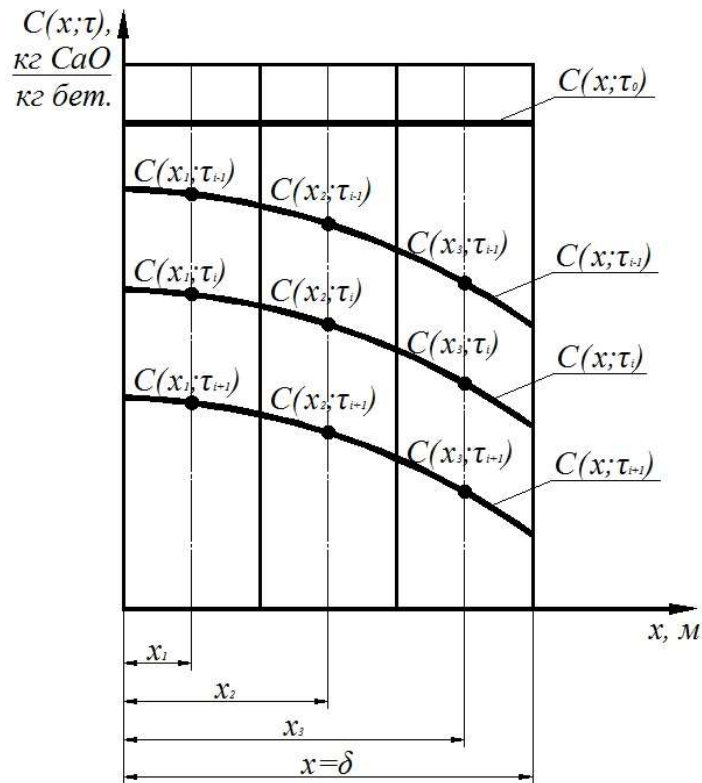


Рисунок 5.1. Теоретические профили концентраций «свободного гидроксида кальция» в порах бетона в разные временные интервалы

5.1.1. Аналитическое описание профиля концентраций уравнением параболы

Математическое описание зависимости концентраций $C(x, \tau_i)$ от координаты в виде параболы (многочлена второй степени) можно записать следующим образом [157]:

$$C(x, \tau_i) = a_{\tau_i} x^2 + b_{\tau_i} x + c_{\tau_i}. \quad (5.1)$$

Следовательно, для построения профиля концентраций переносимого компонента в момент времени τ_i в зависимости от координаты x , необходимо определить коэффициенты уравнения параболы a_{τ_i} , b_{τ_i} и c_{τ_i} .

Значение коэффициентов найдем из зависимости концентрации $C(x, \tau_i)$ от координаты, то есть непосредственно по выражению (5.1). Значения концентраций переносимого компонента в точках x_1 , x_2 , x_3 , в момент времени τ_i являются усредненными значениями концентраций «свободного гидроксида кальция» в каждой пластине. Математически это выглядит следующим образом:

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) = a_{\tau_i} x_1^2 + b_{\tau_i} x_1 + c_{\tau_i} \\ C(x_2, \tau_i) = a_{\tau_i} x_2^2 + b_{\tau_i} x_2 + c_{\tau_i} \\ C(x_3, \tau_i) = a_{\tau_i} x_3^2 + b_{\tau_i} x_3 + c_{\tau_i} \end{cases} \quad (5.2)$$

Уравнения (5.2), при численно известных значениях $C(x_1, \tau_i)$, $C(x_2, \tau_i)$, $C(x_3, \tau_i)$ и x_1, x_2, x_3 представляет собой систему, состоящую из трех линейных уравнений, с тремя неизвестными $(a_{\tau_i}, b_{\tau_i}, c_{\tau_i})$.

Исходя из системы уравнений (5.2), найдем значение коэффициентов входящих в уравнение параболы, для этого в системе уравнений (5.2) сначала избавимся от слагаемого c_{τ_i} , следующим образом:

$$\begin{aligned} C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i) &= a_{\tau_i} x_1^2 + b_{\tau_i} x_1 + c_{\tau_i} - a_{\tau_i} x_2^2 - b_{\tau_i} x_2 - c_{\tau_i} = \\ &= a_{\tau_i} (x_1^2 - x_2^2) + b_{\tau_i} (x_1 - x_2), \end{aligned} \quad (5.3)$$

$$\begin{aligned} C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i) &= a_{\tau_i} x_1^2 + b_{\tau_i} x_1 + c_{\tau_i} - a_{\tau_i} x_3^2 - b_{\tau_i} x_3 - c_{\tau_i} = \\ &= a_{\tau_i} (x_1^2 - x_3^2) + b_{\tau_i} (x_1 - x_3). \end{aligned} \quad (5.4)$$

Теперь из уравнений (5.3) и (5.4) выразим b_{τ_i} из каждого:

$$b_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i) - a_{\tau_i} (x_1^2 - x_2^2)}{(x_1 - x_2)}, \quad (5.5)$$

$$b_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i) - a_{\tau_i} (x_1^2 - x_3^2)}{(x_1 - x_3)}. \quad (5.6)$$

Приравняв правые части уравнений (5.5) и (5.6), получим уравнение с одной переменной a_{τ_i} :

$$\frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i) - a_{\tau_i} (x_1^2 - x_2^2)}{(x_1 - x_2)} = \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i) - a_{\tau_i} (x_1^2 - x_3^2)}{(x_1 - x_3)} \quad (5.7)$$

Воспользовавшись свойством разности квадратов, перепишем уравнение (5.7):

$$\begin{aligned} \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}{(x_1 - x_2)} - \frac{a_{\tau_i} (x_1 - x_2)(x_1 + x_2)}{(x_1 - x_2)} &= \\ = \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)}{(x_1 - x_3)} - \frac{a_{\tau_i} (x_1 - x_3)(x_1 + x_3)}{(x_1 - x_3)}. \end{aligned} \quad (5.8)$$

Произведя сокращения и перегруппировав слагаемые получаем:

$$-a_{\tau_i}(x_1 + x_2) + a_{\tau_i}(x_1 + x_3) = \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)}{(x_1 - x_3)} - \frac{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}{(x_1 - x_2)}, \quad (5.9)$$

$$\begin{aligned} & -a_{\tau_i}x_1 - a_{\tau_i}x_2 + a_{\tau_i}x_1 + a_{\tau_i}x_3 = \\ & = \frac{[C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)](x_1 - x_2) - [C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)](x_1 - x_3)}{(x_1 - x_3)(x_1 - x_2)}, \end{aligned} \quad (5.10)$$

$$\begin{aligned} & (-a_{\tau_i}x_2 + a_{\tau_i}x_3)(x_1 - x_3)(x_1 - x_2) = C(x_1, \tau_i) \cdot x_1 - C(x_1, \tau_i) \cdot x_2 - C(x_3, \tau_i) \cdot x_1 + \\ & + C(x_3, \tau_i) \cdot x_2 - C(x_1, \tau_i) \cdot x_1 + C(x_1, \tau_i) \cdot x_3 + C(x_2, \tau_i) \cdot x_1 - C(x_2, \tau_i) \cdot x_3 \end{aligned}, \quad (5.11)$$

$$\begin{aligned} & a_{\tau_i}(x_3 - x_2)(x_1 - x_3)(x_1 - x_2) = \\ & = C(x_1, \tau_i) \cdot (x_3 - x_2) + C(x_2, \tau_i) \cdot (x_1 - x_3) + C(x_3, \tau_i) \cdot (x_2 - x_1). \end{aligned} \quad (5.12)$$

Из (5.12) получаем выражение, позволяющее определять коэффициент a_{τ_i} :

$$a_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) \cdot (x_3 - x_2) + C(x_2, \tau_i) \cdot (x_1 - x_3) + C(x_3, \tau_i) \cdot (x_2 - x_1)}{(x_3 - x_2)(x_1 - x_3)(x_1 - x_2)}. \quad (5.13)$$

Коэффициент b_{τ_i} при построении профиля концентраций можно определять из полученных ранее выражений (5.5) или (5.6), а коэффициент c_{τ_i} выразим из первого уравнения системы (5.2):

$$c_{\tau_i} = C(x_1, \tau_i) - a_{\tau_i}x_1^2 - b_{\tau_i}x_1. \quad (5.14)$$

На рисунке 3 приведены примеры расчета реальных профилей концентраций, построенных по уравнению (5.1) в различные моменты времени.

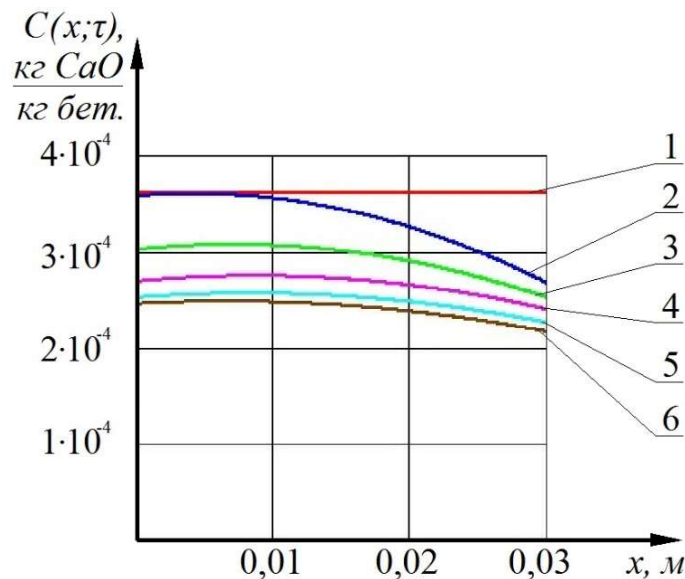


Рисунок 5.2. Профили концентраций «свободного гидроксида кальция», построенные по уравнению параболы на момент времени проведения эксперимента: 1 – 0 сут., 2- на 14 сут., 3 - на 28 сут., 4 - на 42 сут., 5 - на 56 сут., 6 - на 70 сут.

5.1.2. Аналитическое описание профиля концентраций уравнением косинусоиды

Для математического описания профиля концентраций по координате x в момент времени τ_i можно приближенно принять распределение концентрации в виде косинусоиды. Математически это запишется так:

$$C(x, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} + \gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x). \quad (5.15)$$

Для определения параметров уравнения $\alpha_{\tau_i}, \gamma_{\tau_i}, \lambda_{\tau_i}$ воспользуемся, как и для уравнения параболы, известными в точках x_1, x_2, x_3 значениями концентраций и, опираясь на выражение (5.15) запишем следующую систему уравнений:

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} + \gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_1), \\ C(x_2, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} + \gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_2), \\ C(x_3, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} + \gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_3). \end{cases} \quad (5.16)$$

Уравнения (5.16) представляет собой систему, состоящую из трех тригонометрических уравнений с тремя неизвестными ($\alpha_{\tau_i}, \gamma_{\tau_i}, \lambda_{\tau_i}$). Наибольшую сложность представляет нахождение параметра, стоящего под знаком косинуса - λ_{τ_i} , а параметры α_{τ_i} и γ_{τ_i} легко выразить из исходной системы уравнений. Перепишем систему уравнений (5.16) в следующем виде:

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) - \alpha_{\tau_i} = \gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_1), \\ C(x_2, \tau_i) - \alpha_{\tau_i} = \gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_2), \\ C(x_3, \tau_i) - \alpha_{\tau_i} = \gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_3). \end{cases} \quad (5.17)$$

Теперь поделим первое уравнение сначала на второе, а затем на третье, тогда система запишется так:

$$\begin{cases} \frac{C(x_1, \tau_i) - \alpha_{\tau_i}}{C(x_2, \tau_i) - \alpha_{\tau_i}} = \frac{\gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)}{\gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_2)}, \\ \frac{C(x_1, \tau_i) - \alpha_{\tau_i}}{C(x_3, \tau_i) - \alpha_{\tau_i}} = \frac{\gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)}{\gamma_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x_3)}. \end{cases} \quad (5.18)$$

Воспользовавшись свойством пропорций получаем:

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) = C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1), \\ C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) = C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1). \end{cases} \quad (5.19)$$

Сгруппируем слагаемые с множителем α_{τ_i} :

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) = \alpha_{\tau_i} \cdot [\cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)], \\ C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) = \alpha_{\tau_i} \cdot [\cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)]. \end{cases} \quad (5.20)$$

Теперь из каждого уравнения можно выразить значение параметра α_{τ_i} :

$$\begin{cases} \alpha_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)}{[\cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)]}, \\ \alpha_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)}{[\cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)]}. \end{cases} \quad (5.21)$$

Приравняем правые части уравнений:

$$\frac{C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)}{[\cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)]} = \frac{C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)}{[\cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)]}. \quad (5.22)$$

Теперь рассмотрим одно тригонометрическое уравнение с одним неизвестным. Упростим его, вновь воспользовавшись свойством пропорций:

$$\begin{aligned} & C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - \\ & - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_2, \tau_i) \cdot \cos^2(\lambda_{\tau_i} x_1) = \\ & C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - \\ & - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) + C(x_3, \tau_i) \cdot \cos^2(\lambda_{\tau_i} x_1). \end{aligned} \quad (5.23)$$

Переведя все слагаемые в одну сторону уравнения, и сгруппировав подобные получаем:

$$\begin{aligned} & -C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + \\ & + C(x_2, \tau_i) \cdot \cos^2(\lambda_{\tau_i} x_1) + C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + \\ & + C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos^2(\lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \end{aligned} \quad (5.24)$$

Вынося за скобки общий множитель $\cos(\lambda_{\tau_i} x_1)$ запишем:

$$\begin{aligned} & \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot [-C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) + \\ & + C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)] = 0. \end{aligned} \quad (5.25)$$

Очевидно, что для равенства нулю этого выражения, достаточно равенства нулю хотя бы одного из сомножителей. Поэтому теперь необходимо решить два уравнения. Решаем первое:

$$\cos(\lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \quad (5.26)$$

Решение этого уравнения известно [158]:

$$\lambda_{\tau_i} x_1 = \frac{\pi}{2} + \pi n, \quad n \in Z; \quad (5.27)$$

$$\lambda_{\tau_i} = \frac{\pi}{2x_1} + \frac{\pi n}{x_1}, \quad n \in Z. \quad (5.28)$$

Возвращаемся к уравнению (5.25) и находим корень уравнения от второго множителя:

$$\begin{aligned} & -C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) + \\ & + C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \end{aligned} \quad (5.29)$$

Для упрощения дальнейших выкладок, воспользуемся соотношениями между координатами центров пластин:

$$x_2 = 3x_1; \quad x_3 = 5x_1. \quad (5.30)$$

Перепишем выражение (5.28) с учетом зависимостей (5.29):

$$\begin{aligned} & \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \left[-C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_2, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) + \right. \\ & \left. + C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \right] = 0. \end{aligned} \quad (5.31)$$

Выносим за скобки общие множители:

$$\begin{aligned} & C(x_1, \tau_i) \cdot \left[\cos(5\lambda_{\tau_i} x_1) - \cos(3\lambda_{\tau_i} x_1) \right] - C(x_2, \tau_i) \cdot \left[\cos(5\lambda_{\tau_i} x_1) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \right] + \\ & + C(x_3, \tau_i) \cdot \left[\cos(3\lambda_{\tau_i} x_1) - \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \right] = 0. \end{aligned} \quad (5.32)$$

Воспользуемся известными формулами преобразования разности косинусов [158]. Тогда уравнение (5.32) переписется в следующем виде:

$$\begin{aligned} & -2C(x_1, \tau_i) \cdot \sin(4\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) + 2C(x_2, \tau_i) \cdot \sin(3\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) - \\ & - 2C(x_3, \tau_i) \cdot \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \end{aligned} \quad (5.33)$$

Применяем к выражению (5.33) формулы двойного и тройного угла [158]:

$$\begin{aligned} & -4C(x_1, \tau_i) \cdot \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \cos(2\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) + 2C(x_2, \tau_i) \cdot \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \times \\ & \times (3 - 4\sin^2(\lambda_{\tau_i} x_1)) \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) - 2C(x_3, \tau_i) \cdot \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) \cdot \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \end{aligned} \quad (5.34)$$

Выносим за скобки общие множители $\sin(2\lambda_{\tau_i} x_1)$ и $\sin(\lambda_{\tau_i} x_1)$:

$$\begin{aligned} & \sin(2\lambda x_1) \cdot \sin(\lambda x_1) \times \\ & \times \left[-4C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(2\lambda x_1) + 2C(x_2, \tau_i) \cdot (3 - 4\sin^2(\lambda x_1)) - 2C(x_3, \tau_i) \right] = 0. \end{aligned} \quad (5.35)$$

Очевидно, что данное уравнение распадается на три независимых уравнения:

$$\sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) = 0, \quad (5.36)$$

$$\sin(\lambda_{\tau_i} x_1) = 0, \quad (5.37)$$

$$-4C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(2\lambda x_1) + 2C(x_2, \tau_i) \cdot (3 - 4\sin^2(\lambda x_1)) - 2C(x_3, \tau_i) = 0. \quad (5.38)$$

Решение уравнения (5.35) имеет вид:

$$2\lambda_{\tau_i} x_1 = \pi n, \quad n \in Z; \quad (5.39)$$

$$\lambda_{\tau_i} = \frac{\pi n}{2x_1}, \quad n \in Z. \quad (5.40)$$

Решение уравнения (5.36), соответственно:

$$\lambda_{\tau_i} x_1 = \pi n, \quad n \in Z; \quad (5.41)$$

$$\lambda_{\tau_i} = \frac{\pi n}{x_1}, \quad n \in Z. \quad (5.42)$$

Для нахождения корней уравнения (5.37), воспользуемся формулой косинуса двойного угла [158]:

$$-4C(x_1, \tau_i) \cdot [1 - 2\sin^2(\lambda_{\tau_i} x_1)] + 2C(x_2, \tau_i) \cdot (3 - 4\sin^2(\lambda_{\tau_i} x_1)) - 2C(x_3, \tau_i) = 0. \quad (5.43)$$

Раскрываем скобки:

$$\begin{aligned} & -4C(x_1, \tau_i) + 8C(x_1, \tau_i) \cdot \sin^2(\lambda_{\tau_i} x_1) + 6C(x_2, \tau_i) - \\ & - 8C(x_2, \tau_i) \cdot \sin^2(\lambda_{\tau_i} x_1) - 2C(x_3, \tau_i) = 0. \end{aligned} \quad (5.44)$$

Выразим из уравнения (5.43) $\sin^2(\lambda_{\tau_i} x_1)$:

$$\sin^2(\lambda_{\tau_i} x_1) = \frac{1}{4} \cdot \frac{2C(x_1, \tau_i) - 3C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}, \quad (5.45)$$

$$\sin(\lambda_{\tau_i} x_1) = \pm \frac{1}{2} \sqrt{\frac{2C(x_1, \tau_i) - 3C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}}. \quad (5.46)$$

В соответствии с [158] решение уравнения (5.45) имеет следующий вид:

$$\lambda_{\tau_i} x_1 = \pm \arcsin \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2C(x_1, \tau_i) - 3C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}} \right) + \pi n, \quad n \in Z; \quad (5.47)$$

$$\lambda_{\tau_i} = \pm \frac{\arcsin \left(\frac{1}{2} \sqrt{\frac{2C(x_1, \tau_i) - 3C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}} \right)}{x_1} + \frac{\pi n}{x_1}, \quad n \in Z. \quad (5.48)$$

Выражения (5.28), (5.40), (5.42) и (5.48) позволяют определять различные значения коэффициента λ_{τ_i} для построения графиков по уравнению (5.15). Однако, только уравнение (5.48) дает значения коэффициента λ_{τ_i} , зависящие от концентраций, но все значения концентраций стоят под знаком арифметического квадратного корня, что накладывает на выражение, стоящее под знаком корня ограничение – значение этого выражения не должно быть отрицательным, иначе значение коэффициента λ_{τ_i} в действительных числах вычислить не получится. Для возможности применения выражения (5.48) при определении коэффициента λ_{τ_i} оценим получаемые значения подкоренной дроби. Полученные значения подкоренного выражения приведены в таблице 5.1.

Таблица 5.1. Значения подкоренного выражения

Время	$C(x_1, \tau_i)$	$C(x_2, \tau_i)$	$C(x_3, \tau_i)$	$\frac{2C(x_1, \tau_i) - 3C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}$
τ_0	3,618	3,618	3,618	-
τ_1	3,6	3,438	2,998	-0,716
τ_2	3,068	3,006	2,734	-2,387
τ_3	2,736	2,716	2,542	-6,700
τ_4	2,556	2,534	2,382	-4,909
τ_5	2,477	2,438	2,285	-1,923

Как видно из таблицы 5.1, для любого момента времени получается отрицательное значение числа, находящегося под квадратным корнем выражения (5.48), следовательно выражение (5.48) не дает нам ни одного решения в действительных

числах. Однако уравнение концентраций переносимого компонента $C(x, \tau_i)$ можно описать косинусоидой путем изменения вида уравнения:

$$C(x, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x + \gamma_{\tau_i}). \quad (5.49)$$

Коэффициенты косинусоиды α_{τ_i} , λ_{τ_i} и γ_{τ_i} определим по методике, применяемой при нахождении коэффициентов по уравнению (5.15), то есть исходя из следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_1 + \gamma_{\tau_i}), \\ C(x_2, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_2 + \gamma_{\tau_i}), \\ C(x_3, \tau_i) = \alpha_{\tau_i} \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} x_3 + \gamma_{\tau_i}). \end{cases} \quad (5.50)$$

Теперь выразим из каждого уравнения системы (5.50) выражение, определяющее коэффициент α_{τ_i} :

$$\alpha_{\tau_i} = \frac{C(x_1, \tau_i)}{\cos(\lambda_{\tau_i} x_1 + \gamma_{\tau_i})}, \quad (5.51)$$

$$\alpha_{\tau_i} = \frac{C(x_2, \tau_i)}{\cos(\lambda_{\tau_i} x_2 + \gamma_{\tau_i})}, \quad (5.52)$$

$$\alpha_{\tau_i} = \frac{C(x_3, \tau_i)}{\cos(\lambda_{\tau_i} x_3 + \gamma_{\tau_i})}. \quad (5.53)$$

Приравняв друг к другу правые части уравнений (5.51) и (5.52), получим:

$$\frac{C(x_1, \tau_i)}{\cos(\lambda_{\tau_i} x_1 + \gamma_{\tau_i})} = \frac{C(x_2, \tau_i)}{\cos(\lambda_{\tau_i} x_2 + \gamma_{\tau_i})}, \quad (5.54)$$

$$C(x_1, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2 + \gamma_{\tau_i}) = C(x_2, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1 + \gamma_{\tau_i}). \quad (5.55)$$

Воспользовавшись свойством косинуса суммы двух углов [158], перепишем выражение (5.55) в следующем виде:

$$\begin{aligned} C(x_1, \tau_i) [\cos(\lambda_{\tau_i} x_2) \cos \gamma_{\tau_i} - \sin(\lambda_{\tau_i} x_2) \sin \gamma_{\tau_i}] = \\ = C(x_2, \tau_i) [\cos(\lambda_{\tau_i} x_1) \cos \gamma_{\tau_i} - \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \sin \gamma_{\tau_i}]. \end{aligned} \quad (5.56)$$

Поделив обе части выражения (5.56) на $\cos \gamma_{\tau_i}$ получим:

$$C(x_1, \tau_i) [\cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - \sin(\lambda_{\tau_i} x_2) \operatorname{tgy}_{\tau_i}] = C(x_2, \tau_i) [\cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \operatorname{tgy}_{\tau_i}], \quad (5.57)$$

$$C(x_1, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - C(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_2) \operatorname{tgy}_{\tau_i} = \quad (5.58)$$

$$C(x_2, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_2, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \operatorname{tgy}_{\tau_i},$$

$$[C(x_2, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_2)] \operatorname{tgy}_{\tau_i} = \quad (5.59)$$

$$C(x_2, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2),$$

$$\operatorname{tgy}_{\tau_i} = \frac{C(x_2, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2)}{C(x_2, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_2)}. \quad (5.60)$$

Теперь, приравняв выражения (5.51) и (5.53), и выполнив процедуру аналогичную (5.55)-(5.60), получаем:

$$\operatorname{tgy}_{\tau_i} = \frac{C(x_3, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_3)}{C(x_3, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_3)}, \quad (5.61)$$

Приравняв друг к другу правые части уравнений (5.60) и (5.61), получим:

$$\frac{C(x_2, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2)}{C(x_2, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_2)} = \frac{C(x_3, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \cos(\lambda_{\tau_i} x_3)}{C(x_3, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_3)}, \quad (5.62)$$

$$\begin{aligned} & C(x_2, \tau_i) C(x_3, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) C(x_2, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_3) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - \\ & - C(x_1, \tau_i) C(x_3, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) + C^2(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_3) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) = \quad (5.63) \\ & = C(x_2, \tau_i) C(x_3, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) C(x_2, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - \\ & - C(x_1, \tau_i) C(x_3, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_2) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) + C^2(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_2) \cos(\lambda_{\tau_i} x_3). \end{aligned}$$

Приведя подобные слагаемые, и поделив все слагаемые выражения (5.63) на $C(x_1, \tau_i)$, сгруппируем члены этого выражения следующим образом:

$$\begin{aligned} & C(x_1, \tau_i) [\sin(\lambda_{\tau_i} x_3) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2) - \sin(\lambda_{\tau_i} x_2) \cos(\lambda_{\tau_i} x_3)] + \\ & + C(x_2, \tau_i) [\sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \cos(\lambda_{\tau_i} x_3) - \sin(\lambda_{\tau_i} x_3) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1)] + \quad (5.64) \\ & + C(x_3, \tau_i) [\sin(\lambda_{\tau_i} x_2) \cos(\lambda_{\tau_i} x_1) - \sin(\lambda_{\tau_i} x_1) \cos(\lambda_{\tau_i} x_2)] = 0. \end{aligned}$$

Следует заметить, что выражение, стоящее в скобках каждого слагаемого, равно синусу разности соответствующих аргументов [158], это позволяет переписать уравнение (5.64) в следующем виде:

$$C(x_1, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_3 - \lambda_{\tau_i} x_2) + C(x_2, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_1 - \lambda_{\tau_i} x_3) + C(x_3, \tau_i) \sin(\lambda_{\tau_i} x_2 - \lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \quad (5.65)$$

Для упрощения дальнейших выкладок, воспользуемся соотношениями между координатами центров пластин (5.30), и выполним упрощение выражения (5.65):

$$C(x_1, \tau_i) \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) + C(x_2, \tau_i) \sin(-4\lambda_{\tau_i} x_1) + C(x_3, \tau_i) \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \quad (5.66)$$

Теперь, для второго слагаемого воспользуемся свойством нечетной функции синуса и синусом двойного угла [158]:

$$C(x_1, \tau_i) \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) - 2C(x_2, \tau_i) \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) \cos(2\lambda_{\tau_i} x_1) + C(x_3, \tau_i) \sin(2\lambda_{\tau_i} x_1) = 0. \quad (5.67)$$

Поделив (5.67) на $\sin(2\lambda_{\tau_i} x_1)$ получим выражение, позволяющее определять значение коэффициента λ_{τ_i} :

$$C(x_1, \tau_i) - 2C(x_2, \tau_i) \cos(2\lambda_{\tau_i} x_1) + C(x_3, \tau_i) = 0, \quad (5.68)$$

$$\cos(2\lambda_{\tau_i} x_1) = \frac{C(x_1, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{2C(x_2, \tau_i)}, \quad (5.69)$$

$$\lambda_{\tau_i} = \pm \frac{1}{2x_1} \arccos\left(\frac{C(x_1, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{2C(x_2, \tau_i)}\right). \quad (5.70)$$

Выражение (5.70) позволяет рассчитывать значение коэффициента λ_{τ_i} в зависимости от значений концентраций в трех точках рассматриваемого образца. Однако оно работает только при выполнении условия:

$$\left| \frac{C(x_1, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{2C(x_2, \tau_i)} \right| \leq 1. \quad (5.71)$$

Проверим, выполняется ли условие (5.71) для значений концентраций, полученных при проведении эксперимента. Расчеты приведены в таблице 5.2.

Как видно из таблицы 5.2, для любого момента времени выполняется условие (5.71), а, следовательно, для значений концентраций, полученных при проведении эксперимента возможно рассчитывать значения коэффициента λ_{τ_i} по выражению (5.70). Значение коэффициента α_{τ_i} можно определять по любому из выражений (5.51)-(5.53).

Таблица 5.2. Значения выражения под знаком модуля в неравенстве (5.71)

Время	$C(x_1, \tau_i)$	$C(x_2, \tau_i)$	$C(x_3, \tau_i)$	$\frac{C(x_1, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)}{2C(x_2, \tau_i)}$
τ_0	3,618	3,618	3,618	1
τ_1	3,6	3,438	2,998	0,960
τ_2	3,068	3,006	2,734	0,965
τ_3	2,736	2,716	2,542	0,972
τ_4	2,556	2,534	2,382	0,974
τ_5	2,477	2,438	2,285	0,977

Выражение для определения коэффициента γ_{τ_i} выразим из (5.60):

$$\gamma_{\tau_i} = \arctg \left(\frac{C(x_3, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} \cdot x_1) - C(x_1, \tau_i) \cdot \cos(\lambda_{\tau_i} \cdot x_3)}{C(x_3, \tau_i) \cdot \sin(\lambda_{\tau_i} \cdot x_1) - C(x_1, \tau_i) \cdot \sin(\lambda_{\tau_i} \cdot x_3)} \right). \quad (5.72)$$

Таким образом, уравнение концентраций в форме косинусоиды можно описывать по двум уравнениям: (5.15) и (5.49). На каждое уравнение накладываются свои условия применения, которые ограничивают соотношения между концентрациями, т.е. делают невозможным применение уравнения при определенных соотношениях концентраций. Для концентраций, полученных в ходе проведения эксперимента, описанного в 4 главе, диссертационного исследования невозможно построить профиль концентраций по уравнению (5.15), но можно построить профиль концентраций по уравнению (5.49). Однако, уравнение (5.15) может найти свое применение для других экспериментальных исследований, выходящих за рамки данной диссертационной работы.

На рисунке 5.3 приведены примеры расчета реальных профилей концентраций, построенных по уравнению косинусоиды (5.49), с рассчитанными по выражениям (5.51), (5.70) и (5.72) значениями коэффициентов α_{τ_i} , λ_{τ_i} и γ_{τ_i} , в различные моменты времени.

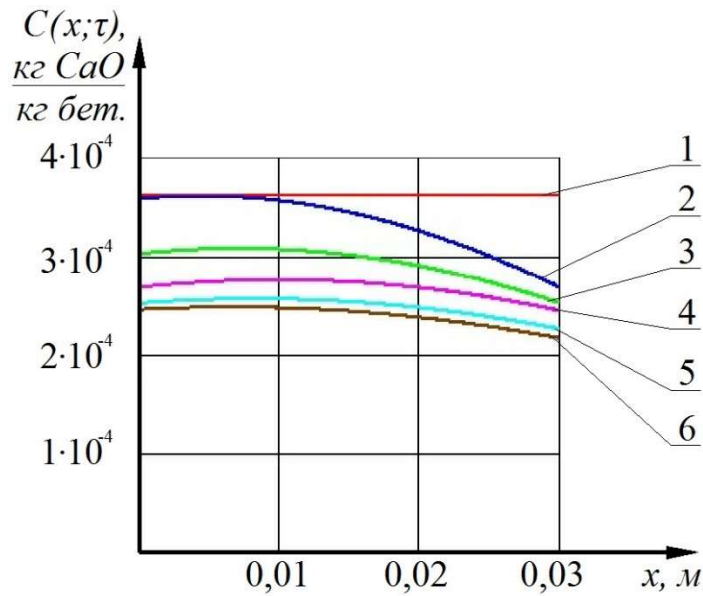


Рисунок 5.3. Профили концентраций «свободного гидроксида кальция», построенные по уравнению косинусоиды на момент времени проведения эксперимента: 1 – 0 сут., 2- на 14 сут., 3 - на 28 сут., 4 - на 42 сут., 5 - на 56 сут., 6 - на 70 сут.

5.1.3. Аналитическое описание профиля концентраций уравнением показательной функции с основанием в виде экспоненты

Для определения математической зависимости концентраций $C(x, \tau_i)$ от координаты в виде показательной функции с основанием экспоненты, воспользуемся следующим уравнением:

$$C(x, \tau_i) = h_{\tau_i} + m_{\tau_i} e^{n_{\tau_i} x} = h_{\tau_i} + m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x). \quad (5.73)$$

Коэффициенты экспоненциальной функции h_{τ_i} , m_{τ_i} и n_{τ_i} определим по методике, аналогичной применяемой, при нахождении коэффициентов параболы и косинусоиды, то есть исходя из следующей системы уравнений:

$$\begin{cases} C(x_1, \tau_i) = h_{\tau_i} + m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x_1), \\ C(x_2, \tau_i) = h_{\tau_i} + m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x_2), \\ C(x_3, \tau_i) = h_{\tau_i} + m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x_3). \end{cases} \quad (5.74)$$

Из каждого уравнения системы (5.74) можно выразить коэффициент h_{τ_i} :

$$h_{\tau_i} = C(x_1, \tau_i) - m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x_1), \quad (5.75)$$

$$h_{\tau_i} = C(x_2, \tau_i) - m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x_2), \quad (5.76)$$

$$h_{\tau_i} = C(x_3, \tau_i) - m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x_3). \quad (5.77)$$

Теперь, вычтя из уравнения (5.76) уравнение (5.75), получим выражение:

$$C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i) = m_{\tau_i} [\exp(n_{\tau_i} x_2) - \exp(n_{\tau_i} x_1)]. \quad (5.78)$$

Аналогично проведем вычитание между уравнениями (5.77) и (5.75):

$$C(x_3, \tau_i) - C(x_1, \tau_i) = m_{\tau_i} [\exp(n_{\tau_i} x_3) - \exp(n_{\tau_i} x_1)]. \quad (5.79)$$

Поделив выражение (5.78) на (5.79), получим:

$$\frac{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)}{C(x_3, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)} = \frac{\exp(n_{\tau_i} x_2) - \exp(n_{\tau_i} x_1)}{\exp(n_{\tau_i} x_3) - \exp(n_{\tau_i} x_1)}, \quad (5.80)$$

$$\frac{[C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)][\exp(n_{\tau_i} x_3) - \exp(n_{\tau_i} x_1)]}{[C(x_3, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)][\exp(n_{\tau_i} x_2) - \exp(n_{\tau_i} x_1)]} = \quad (5.81)$$

$$\begin{aligned} & C(x_2, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_3) - C(x_2, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_1) - C(x_1, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_3) + \\ & + C(x_1, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_1) = C(x_3, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_2) - C(x_3, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_1) - \\ & - C(x_1, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_2) + C(x_1, \tau_i) \exp(n_{\tau_i} x_1). \end{aligned} \quad (5.83)$$

Приведя подобные слагаемые, и выполнив группировку членов, перепишем выражение (5.83) в следующем виде:

$$\begin{aligned} & \exp(n_{\tau_i} x_1) [C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)] + \exp(n_{\tau_i} x_2) [C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)] + \\ & + \exp(n_{\tau_i} x_3) [C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)] = 0. \end{aligned} \quad (5.84)$$

Поделив выражение (5.84) на $\exp(n_{\tau_i} x_1)$, получим:

$$\begin{aligned} & C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i) + \exp(n_{\tau_i} x_2 - n_{\tau_i} x_1) [C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)] + \\ & + \exp(n_{\tau_i} x_3 - n_{\tau_i} x_1) [C(x_1, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)] = 0. \end{aligned} \quad (5.85)$$

Для упрощения дальнейших выкладок, воспользуемся соотношениями между координатами центров пластин (5.30), и выполним упрощение выражения (5.85):

$$\begin{aligned} & \exp(4n_{\tau_i} x_1) [C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)] + \exp(2n_{\tau_i} x_1) [C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)] + \\ & + C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i) = 0. \end{aligned} \quad (5.86)$$

В уравнении (5.86) сделаем подстановки $\exp(2n_{\tau_i} x_1) = \varphi$ и $\exp(4n_{\tau_i} x_1) = \varphi^2$, после чего это уравнение приобретет вид простого квадратного уравнения, относительно переменной φ :

$$[C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)]\varphi^2 + [C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)]\varphi + C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i) = 0. \quad (5.87)$$

Решение уравнения (5.87) проводим по классической методике [159], вначале определив дискриминант:

$$\begin{aligned}
 D &= [C(x_1, \tau_i) - C(x_3, \tau_i)]^2 - 4[C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)][C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)] = \\
 &= C^2(x_1, \tau_i) - 2C(x_1, \tau_i)C(x_3, \tau_i) + C^2(x_3, \tau_i) - 4C(x_2, \tau_i)C(x_3, \tau_i) + 4C^2(x_2, \tau_i) + \\
 &+ 4C(x_1, \tau_i)C(x_3, \tau_i) - 4C(x_1, \tau_i)C(x_2, \tau_i) = C^2(x_1, \tau_i) + 4C^2(x_2, \tau_i) + C^2(x_3, \tau_i) - \\
 &- 4C(x_1, \tau_i)C(x_2, \tau_i) + 2C(x_1, \tau_i)C(x_3, \tau_i) - 4C(x_2, \tau_i)C(x_3, \tau_i) = \\
 &= [C(x_1, \tau_i) - 2C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)]^2
 \end{aligned} \quad (5.88)$$

При выполнении условия:

$$C(x_1, \tau_i) - 2C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i) > 0, \quad (5.89)$$

квадратное уравнение (5.87) будет иметь следующие решения в области действительных чисел:

$$\begin{aligned}
 \varphi_1 &= \frac{-[C(x_1, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)] + \sqrt{[C(x_1, \tau_i) - 2C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)]^2}}{2[C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)]} = \\
 &= \frac{C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)},
 \end{aligned} \quad (5.90)$$

$$\varphi_2 = \frac{-[C(x_1, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)] - \sqrt{[C(x_1, \tau_i) - 2C(x_2, \tau_i) + C(x_3, \tau_i)]^2}}{2[C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)]} = 1. \quad (5.91)$$

Из двух полученных решений уравнения (5.87), для нас представляет интерес только первое, так как только оно зависит от концентраций переносимого компонента. Теперь, вспомнив про сделанную подстановку $\exp(2n_{\tau_i} x_1) = \varphi$, определяем коэффициент n_{τ_i} :

$$\exp(2n_{\tau_i} x_1) = \frac{C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)}, \quad (5.92)$$

$$n_{\tau_i} = \frac{1}{2x_1} \ln \left(\frac{C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)} \right). \quad (5.93)$$

Параметр m_{τ_i} определяем из уравнения (5.78):

$$m_{\tau_i} = \frac{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)}{\exp(n_{\tau_i} x_2) - \exp(n_{\tau_i} x_1)} = \frac{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)}{\left(\frac{C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)} \right)^{\frac{3}{2}} - \left(\frac{C(x_3, \tau_i) - C(x_2, \tau_i)}{C(x_2, \tau_i) - C(x_1, \tau_i)} \right)^{\frac{1}{2}}}. \quad (5.94)$$

Значение коэффициента h_{τ_i} можно определять по любому из выражений (5.75)-(5.77). После того как определены выражения для расчета коэффициентов уравнения (5.73), построим профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца, описанные уравнением показательной экспоненциальной функции в различные моменты времени (рис. 5.4).

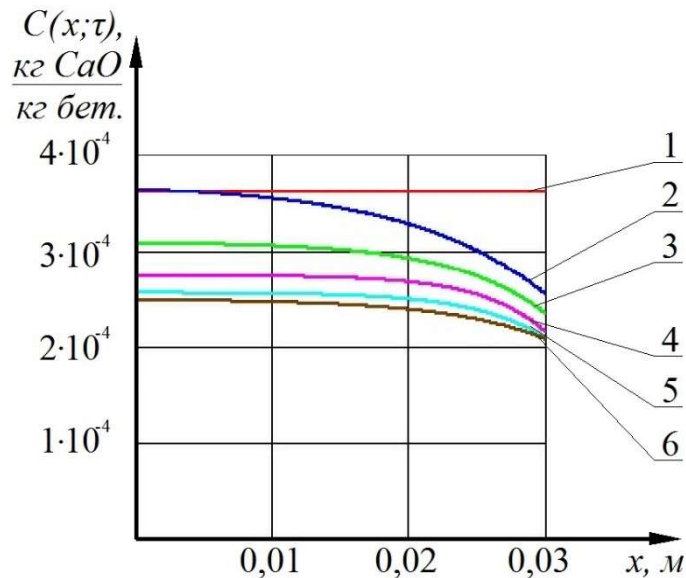


Рисунок 5.4. Профили концентраций «свободного гидроксида кальция», построенные по уравнению экспоненты на момент времени проведения эксперимента: 1 – 0 сут., 2- на 14 сут., 3 - на 28 сут., 4 - на 42 сут., 5 - на 56 сут., 6 - на 70 сут.

5.1.4. Сравнение используемых уравнений, описывающих профиль концентраций «свободного гидроксида кальция»

Полученные в п. 5.1.1-5.1.3. параметры позволяют аналитически описывать концентрацию «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца по уравнениям (5.1), (5.49) и (5.73). Для дальнейших расчетов по определению характеристик массопереноса, таких как коэффициент массопроводности и мощность внутреннего источника массы необходимо выбрать один вид уравнения, наиболее

адекватно описывающего динамику процесса и при этом, позволяющее делать наиболее простые вычисления.

Перед аналитическим сравнением, вернемся к уравнению массопроводности (3.1) и заметим, что в нем уравнение концентраций по координате x подвергается двойному дифференцированию, поэтому сравним аналитически функции по сложности их производной первого и второго порядка. Сравнение производных рассматриваемых функций приведено в таблице 5.3.

Таблица 5.3. Дифференцирование сравниваемых функций

Наименование функции	Математическая запись $C(x, \tau_i)$	Первая производная	Вторая производная
Парабола	$a_{\tau_i} x^2 + b_{\tau_i} x + c_{\tau_i}$	$2a_{\tau_i} x + b_{\tau_i}$	$2a_{\tau_i}$
Косинусоида	$\alpha_{\tau_i} \cos(\lambda_{\tau_i} x + \gamma_{\tau_i})$	$-\alpha_{\tau_i} \lambda_{\tau_i} \sin(\lambda_{\tau_i} x + \gamma_{\tau_i})$	$-\alpha_{\tau_i} \lambda_{\tau_i}^2 \cos(\lambda_{\tau_i} x + \gamma_{\tau_i})$
Экспонента	$h_{\tau_i} + m_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x)$	$m_{\tau_i} n_{\tau_i} \exp(n_{\tau_i} x)$	$m_{\tau_i} n_{\tau_i}^2 \exp(n_{\tau_i} x)$

Из таблицы 5.3, видно, что наиболее простой вид производной второго порядка у функции, описываемой уравнением параболы.

Теперь, сравним три варианта математического описания профилей концентраций, графически. Для этого на рисунке 5.5, полученные профили концентраций, наложены на один график. Как видно, профили концентраций незначительно отличаются друг от друга в толще образца, и имеют большие отличия на границах взаимодействия с окружающей средой.

Таким образом, для дальнейших исследований, в рамках уже проведенного эксперимента можно принять аналитическое описание концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца в виде уравнения параболы (5.1), так как оно имеет наиболее простой вид производной второго порядка и при этом профиль концентраций незначительно отличается от других профилей.

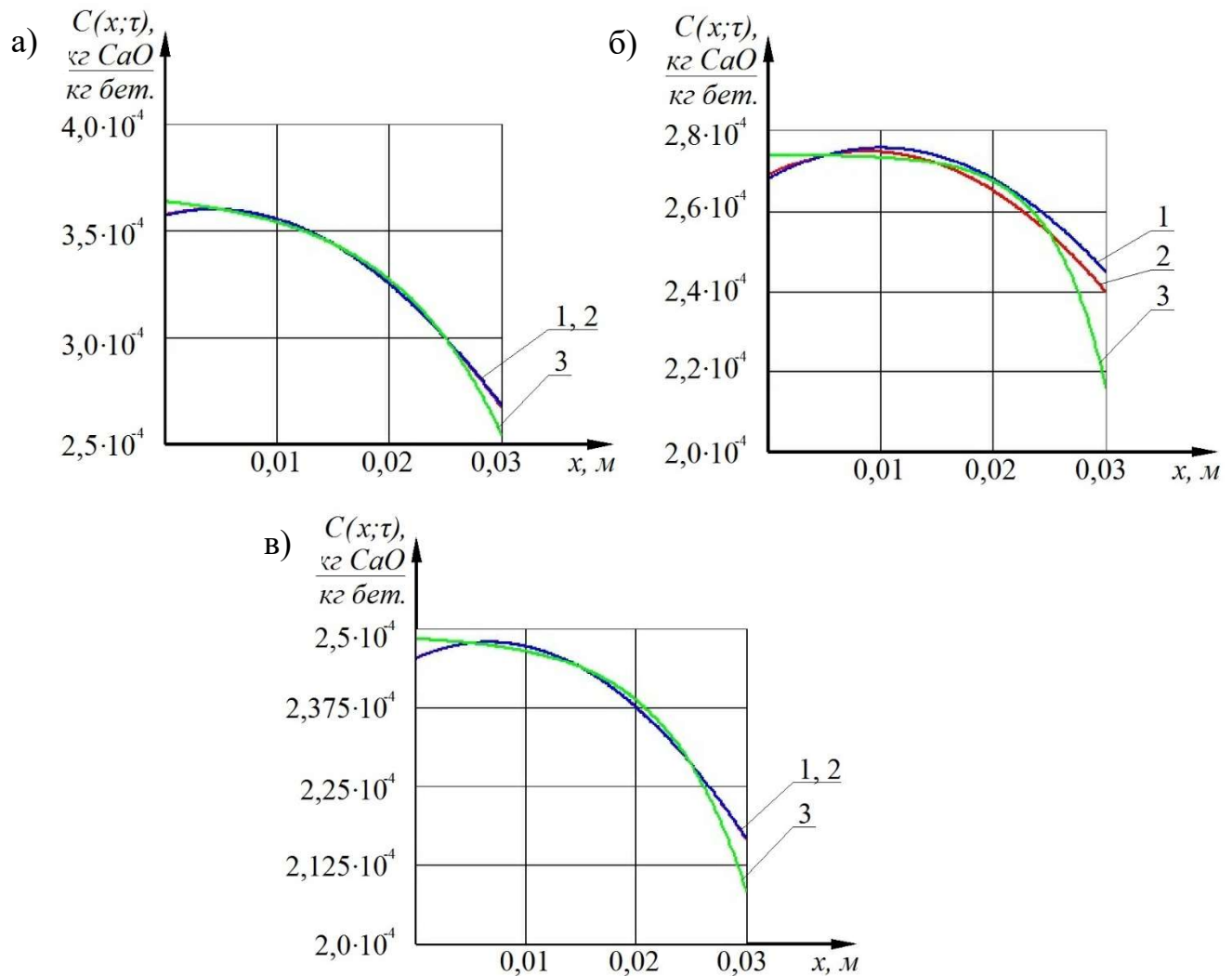


Рисунок 5.5. Профили концентраций «свободного гидроксида кальция» построенные а) на 14 сутки проведения эксперимента; б) на 42 сутки проведения эксперимента; в) на 70 сутки проведения эксперимента;

1- по уравнению параболы, 2- по уравнению косинусоиды,

3 - по уравнению экспоненты

Полученные выражения для построения профилей концентраций, в дальнейшем будут применены для определения основных характеристик массопереноса, таких как коэффициент массопроводности и мощность внутреннего источника массы. Однако они могут найти широкое применение не только для исследования массообменных процессов при жидкостной коррозии бетона первого и второго видов, но и при решении многих задач теории тепломассопереноса [108].

5.2. Определение коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы из уравнения массопроводности

По полученным на основе экспериментальных данных аналитических уравнений, описывающих изменение концентраций переносимого компонента, можно определить некоторые основные характеристики массопереноса, такие как коэффициент массопроводности и мощность внутреннего источника массы, опираясь на основное уравнение массопроводности, записанное в следующем виде:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \frac{\partial}{\partial x} \left[k(x, \tau) \cdot \frac{\partial C(x, \tau)}{\partial x} \right] + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бем}}}. \quad (5.95)$$

Значение коэффициента массопроводности и мощности внутреннего источника массы будем находить в каждый момент времени для каждой пластины отдельно. Учитывая, что слагаемое в левой части уравнения массопроводности представляет собой производную первого порядка концентрации переносимого компонента по времени, то приближенно ее можно заменить:

$$\frac{\partial C(x_j, \tau_i)}{\partial \tau} \approx \frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta \tau}, \quad (5.96)$$

где $j = 1, 2, 3$ (первая, вторая или третья пластина); а $i = 1, 2, 3, 4, 5$.

Замену первого слагаемого правой части исходного уравнения (5.95), производим приближенно, принимая в момент времени τ_i распределение концентрации по координате в виде параболы, т.е.:

$$\frac{\partial^2 C(x_j, \tau_i)}{\partial x^2} = 2a_{\tau_i}. \quad (5.97)$$

Тогда, уравнение (5.95) с учетом выражений (5.96) и (5.97) для моментов времени τ_i и τ_{i+1} запишется в таком виде:

$$\frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta \tau} = 2k(x_j, \tau_{i, i+1}) \cdot a_{\tau_i} + \frac{q_v(x_j, \tau_{i, i+1})}{\rho_{\text{бем}}}, \quad (5.98)$$

$$\frac{C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)}{\Delta\tau} = 2k(x_j, \tau_{i,i+1}) \cdot a_{\tau_{i+1}} + \frac{q_v(x_j, \tau_{i,i+1})}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (5.99)$$

где: $k(x_j, \tau_{i,i+1})$ и $q_v(x_j, \tau_{i,i+1})$ - коэффициент массопроводности, м²/с и мощность внутреннего источника массы, кгСаО/(м³ · с) соответственно, в промежуток времени от τ_i до τ_{i+1} .

Решим систему (5.98) и (5.99) относительно $k(x_j, \tau_{i,i+1})$ и $q_v(x_j, \tau_{i,i+1})$. Для этого сначала вычитаем из уравнения (5.98) уравнение (5.99), в результате получаем следующие выражения:

$$\frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta\tau} - \frac{C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)}{\Delta\tau} = 2k(x_j, \tau_{i,i+1}) \cdot a_{\tau_i} - 2k(x_j, \tau_{i,i+1}) \cdot a_{\tau_{i+1}}, \quad (5.100)$$

$$\frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_{i+1}) + C(x_j, \tau_i)}{\Delta\tau} = 2k(x_j, \tau_{i,i+1}) \cdot (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}}). \quad (5.101)$$

Отсюда получаем значение коэффициента массопроводности $k(x_j, \tau_{i,i+1})$ в промежуток времени от τ_i до τ_{i+1} :

$$k(x_j, \tau_{i,i+1}) = \frac{2C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_{i+1})}{2\Delta\tau(a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})}. \quad (5.102)$$

Выражение для определения мощности внутреннего источника массы $q_v(x_j, \tau_{i,i+1})$ можно получить из уравнения (5.98):

$$q_v(x_j, \tau_{i,i+1}) = \rho_{\text{бет}} \left[\frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta\tau} - 2k(x_j, \tau_{i,i+1}) \cdot a_{\tau_i} \right]. \quad (5.103)$$

Однако данное выражение может навести на мысль, что мощность внутреннего источника массы зависит от коэффициента массопроводности, чего нельзя утверждать, поэтому подставим в выражение (5.103) выражение (5.102), и выполним ряд преобразований:

$$\begin{aligned}
q_v(x_j, \tau_{i,i+1}) &= \rho_{\delta em} \left[\frac{C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})}{\Delta \tau} - 2 \cdot a_{\tau_i} \cdot \frac{2C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_{i+1})}{2\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})} \right] = \\
&= \rho_{\delta em} \cdot \left\{ \frac{[C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1})](a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}}) - a_{\tau_i} [2C(x_j, \tau_i) - C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_{i+1})]}{\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})} \right\} = \\
&= \rho_{\delta em} \cdot \frac{C(x_j, \tau_i) \cdot a_{\tau_i} - C(x_j, \tau_i) \cdot a_{\tau_{i+1}} - C(x_j, \tau_{i-1}) \cdot a_{\tau_i} + C(x_j, \tau_{i-1}) \cdot a_{\tau_{i+1}} -}{\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})} \\
&\quad \frac{-2C(x_j, \tau_i) \cdot a_{\tau_i} + C(x_j, \tau_{i-1}) \cdot a_{\tau_i} + C(x_j, \tau_{i+1}) \cdot a_{\tau_i}}{\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})} = \\
&= \rho_{\delta em} \cdot \frac{-C(x_j, \tau_i) \cdot a_{\tau_{i+1}} + C(x_j, \tau_{i-1}) \cdot a_{\tau_{i+1}} - C(x_j, \tau_i) \cdot a_{\tau_i} + C(x_j, \tau_{i+1}) \cdot a_{\tau_i}}{\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})}. \tag{5.104}
\end{aligned}$$

Вынося в числителе за скобки общие множители, получаем окончательное выражение для определения мощности внутреннего источника массы:

$$q_v(x_j, \tau_{i,i+1}) = \rho_{\delta em} \cdot \frac{a_{\tau_i} [C(x_j, \tau_{i+1}) - C(x_j, \tau_i)] + a_{\tau_{i+1}} [C(x_j, \tau_{i-1}) - C(x_j, \tau_i)]}{\Delta \tau (a_{\tau_i} - a_{\tau_{i+1}})}. \tag{5.105}$$

В итоге мы получили независимые друг от друга выражения (5.102) и (5.105), позволяющие определять по полученным экспериментальным путем значений концентраций, с принятым распределением концентрации по координате которых принято в виде параболы, коэффициент массопроводности и мощность внутреннего источника массы.

Результаты расчетов по формулам (5.102) и (5.105) представлены на рисунках 5.6 и 5.7.

Анализ графиков, показывает увеличение значений коэффициента массопереноса, k , и мощности объемного источника массы, q_v , что полностью согласуется с физическими представлениями о процессах, протекающих при коррозионном массопереносе по механизму первого вида в ограниченном объеме жидкой фазы.

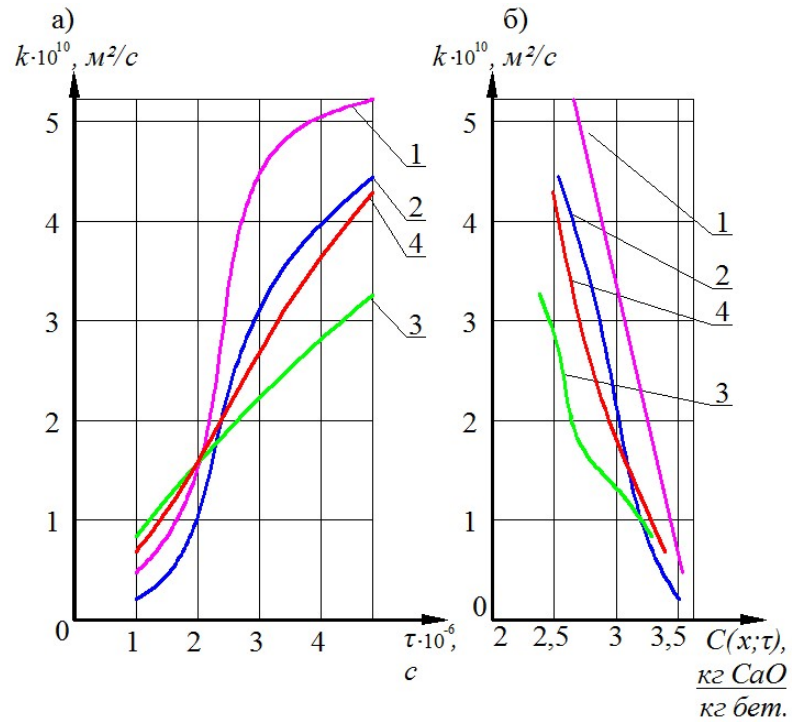


Рисунок 5.6. Изменение коэффициента массопроводности, k от
 а) времени, τ ; б) концентрации гидроксида кальция, C .
 (1, 2, 3- номера пластин; 4 - среднее значение концентрации)

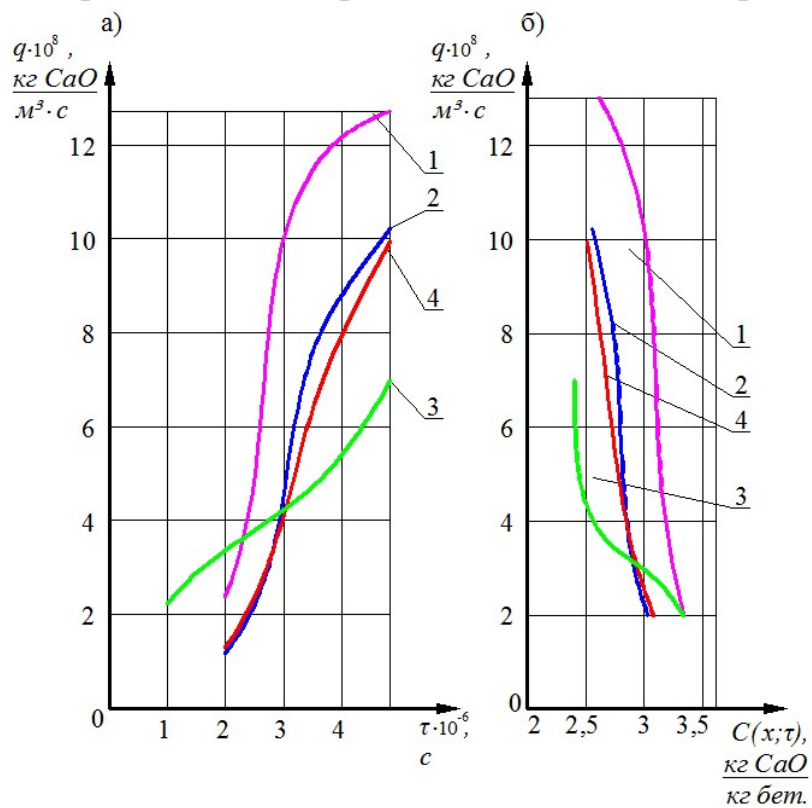


Рисунок 5.7. Изменение мощности источника массы, q_v от
 а) времени, τ ; б) концентрации гидроксида кальция, C .
 (1, 2, 3- номера пластин; 4 - среднее значение концентрации)

5.3. Определение модифицированного коэффициента массоотдачи, равновесной концентрации переносимого компонента на поверхности твердого тела и константы равновесия Генри

Модифицированный коэффициент массоотдачи, равновесная концентрация переносимого компонента на поверхности твердого тела и константа равновесия Генри при жидкостной коррозии бетона, характеризуют свойства жидкости в процессе массопереноса и связаны между собой следующими выражениями:

$$i = \rho_{\text{бет.}} \beta^* [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)], \quad (5.106)$$

$$C_p(\tau) = mC_{\text{ж.}}(\tau), \quad (5.107)$$

$$i = \frac{\Delta C_{\text{ж.}}}{\Delta \tau \cdot S}. \quad (5.108)$$

Из (5.106) - (5.107) видно, что исходными величинами для определения параметров жидкой фазы являются данные концентрации переносимого компонента на границе раздела фаз $C(\delta, \tau)$ в различные моменты времени и сведения об изменении концентрации переносимого компонента в жидкой фазе $C_{\text{ж.}}(\tau)$, а также значения площади контактной поверхности S , плотности бетона $\rho_{\text{бет.}}$ и временной интервал $\Delta \tau$, с учетом которого производились расчеты.

Для удобства анализа физической картины представим графически (рис. 5.8) изменение по времени концентрации переносимого компонента на границе раздела фаз $C(\delta, \tau)$ и концентрации переносимого компонента в жидкой фазе $C_{\text{ж.}}(\tau)$, применив при этом, на временном отрезке кусочно-линейную аппроксимацию.

Анализ рисунка 5.8 показывает, что в рассматриваемой системе на 56 сутки устанавливается состояние близкое к равновесному, следовательно, изменение потока массы вещества переносимого компонента будет незначительным. Тогда, условно приняв равными потоки массы на 56-е и 70-е сутки, основываясь на выражениях (5.106) и (5.107), получим выражение, позволяющее численно определить константу равновесия Генри:

$$mC_{жс}(\tau_4) - C(\delta, \tau_4) = mC_{жс}(\tau_5) - C(\delta, \tau_5), \quad (5.109)$$

$$m = \frac{C(\delta, \tau_4) - C(\delta, \tau_5)}{C_{жс}(\tau_4) - C_{жс}(\tau_5)} = \frac{\Delta C(\delta, \tau)}{\Delta C_{жс}(\tau)}. \quad (5.110)$$

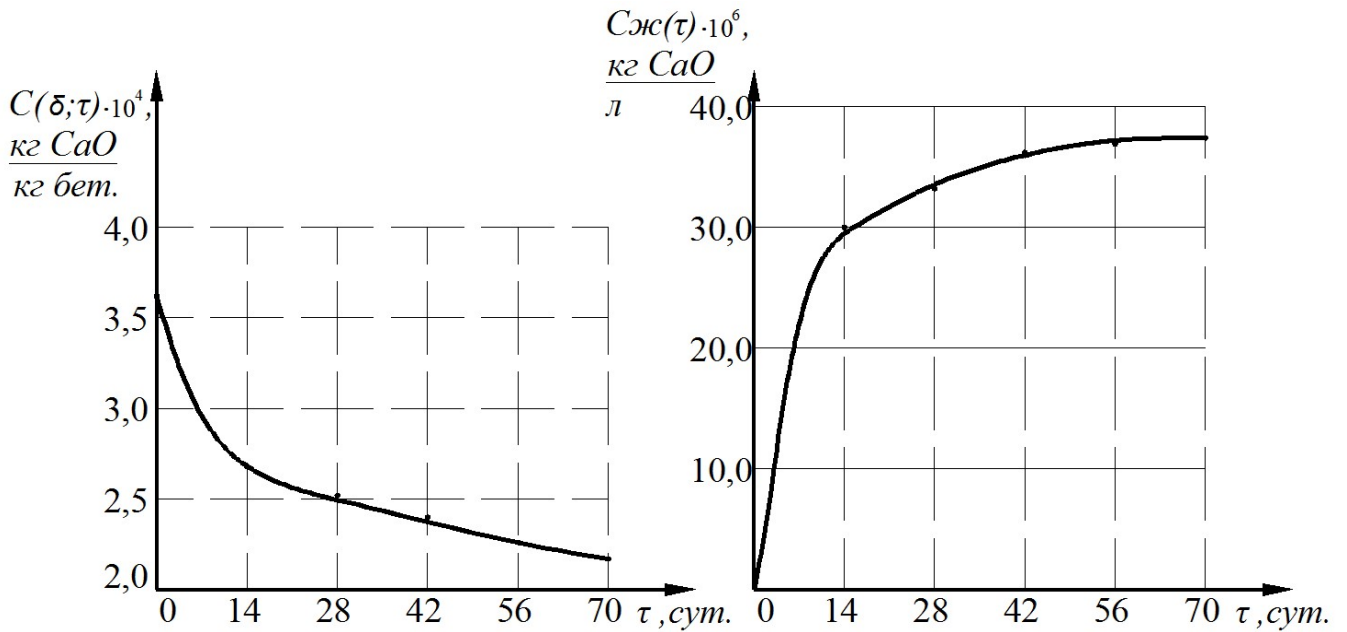


Рисунок 5.8. Концентрация переносимого компонента на границе раздела фаз $C(\delta, \tau)$ и концентрация переносимого компонента в жидкой фазе $C_{жс}(\tau)$

Подставив численные значения концентраций переносимого компонента в твердой и жидкой фазах для $\tau_4=56$ сут. и $\tau_5=70$ сут., получим значение константы равновесия Генри – $m = 18$ (кг жидкости / кг бетона).

По константе равновесия, основываясь на законе Генри (5.108), определяем значения равновесной концентрации переносимого компонента на поверхности твердого тела. Формулу для определения значений модифицированного коэффициента массоотдачи выразим из уравнения (5.107):

$$\beta^* = \frac{i}{\rho_{бет.} [C_p(\tau) - C(\delta, \tau)]}. \quad (5.111)$$

Полученные результаты расчетов сведены в таблицу 5.4.

Таблица 5.4. Экспериментально рассчитанные характеристики жидкой фазы массопереноса

№ п/п	Наименование показателя	τ , сут				
		14	28	42	56	70
1	Плотность потока массы вещества, кг/(м ² ·с)	$27,6 \cdot 10^{-9}$	$2,94 \cdot 10^{-9}$	$2,83 \cdot 10^{-9}$	$0,51 \cdot 10^{-9}$	$0,51 \cdot 10^{-9}$
2	Равновесная концентрация, кг _{CaO} /кг _{бет}	$5,4 \cdot 10^{-4}$	$5,98 \cdot 10^{-4}$	$6,53 \cdot 10^{-4}$	$6,64 \cdot 10^{-4}$	$6,75 \cdot 10^{-4}$
3	Модифицированный коэффициент массоотдачи, м/с	$42 \cdot 10^{-9}$	$3,6 \cdot 10^{-9}$	$2,9 \cdot 10^{-9}$	$0,53 \cdot 10^{-9}$	$0,5 \cdot 10^{-9}$
4	Константа равновесия Генри, кг _{воды} / кг _{бет.}	18				

Рассчитанные на основе экспериментальных данных главы 4 настоящего диссертационного исследования, значения модифицированного коэффициента массоотдачи, равновесной концентрации переносимого компонента на поверхности твердого тела и константы равновесия Генри, полностью согласуются с физическими представлениями о процессах, протекающих при коррозионном массопереносе и соответствуют данным литературных источников [160].

5.4. Проверка адекватности разработанной математической модели на основе экспериментально полученных характеристик массопереноса

Для проверки адекватности решений, полученных в 3 главе настоящего диссертационного исследования, описывающих динамику и кинетику процесса массопереноса при коррозии бетона первого вида, проведем расчеты по выражениям (3.93), (3.97) и (3.98) с учетом определенных в п.5.2. и 5.3. характеристик процесса массопереноса.

Параметры, принятые при расчете приведены в таблице 5.5.

Таблица 5.5. Исходные данные для расчета динамики и кинетики процесса

№ п/п	Наименование показателя	Исходное значение
1	Толщина стенки конструкции, м	0,03
2	Масса бетона, кг	0,054
3	Масса жидкости, кг	1
4	Концентрация «свободного гидроксида кальция» в бетоне в начальный момент времени, кг СаО/кг бетона	$3,62 \cdot 10^{-4}$
5	Плотность бетона, кг/м ³	2393
6	Коэффициент массопроводности в твёрдой фазе, м ² /с	$1,5 \cdot 10^{-10}$
7	Мощность объемного источника массы, кг СаО/(м ³ ·с)	$4 \cdot 10^{-8}$
8	Модифицированный коэффициент массоотдачи в жидкой среде, м/с	$4 \cdot 10^{-9}$
9	Константа равновесия Генри, кг воды / кг бет.	18
10	Массообменный критерий Био	0,8
11	Модифицированный массообменный критерий Померанцева	0,28
12	Коэффициент, учитывающий характеристики фаз	0,972

Определение концентраций «свободного гидроксида кальция» в бетоне и в жидкости провидим сначала в безразмерных переменных, а затем переводим в размерный вид, используя выражения:

$$C(x, \tau) = C_0 [1 - Z(\bar{x}, Fo_m)], \quad (5.112)$$

$$C_{ж}(\tau) = \frac{C_0 - C_0 Z_{ж}(Fo_m)}{m}. \quad (5.113)$$

Результаты расчетов приведены на рисунке 5.9.

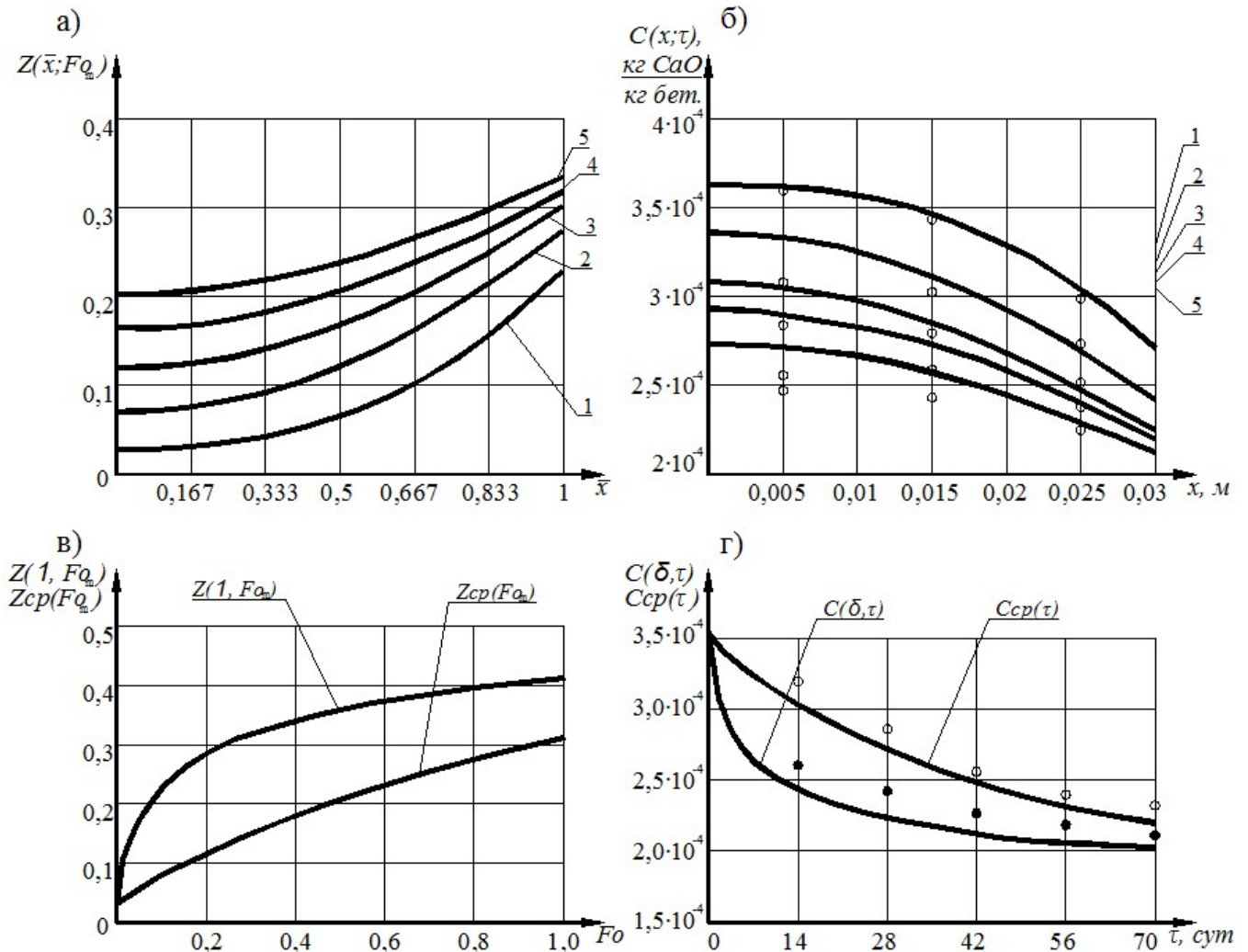


Рисунок 5.9. а) Профили безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца; б) профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца; в) изменение средней безразмерной концентрации гидроксида кальция $Z_{cp}(Fo_m)$ и безразмерной концентрации гидроксида кальция на границе раздела фаз $Z(1, Fo_m)$ от числа Фурье; г) изменение средней концентрации гидроксида кальция $C_{cp}(\tau)$ и концентрации гидроксида кальция на границе раздела фаз $C(\delta, \tau)$ от времени процесса; на момент времени:

1 - на 14 сут., 2 - на 28 сут., 3 - на 42 сут., 4 - на 56 сут., 5 - на 70 сут.

(линии – расчетные значения, точки – экспериментальные значения)

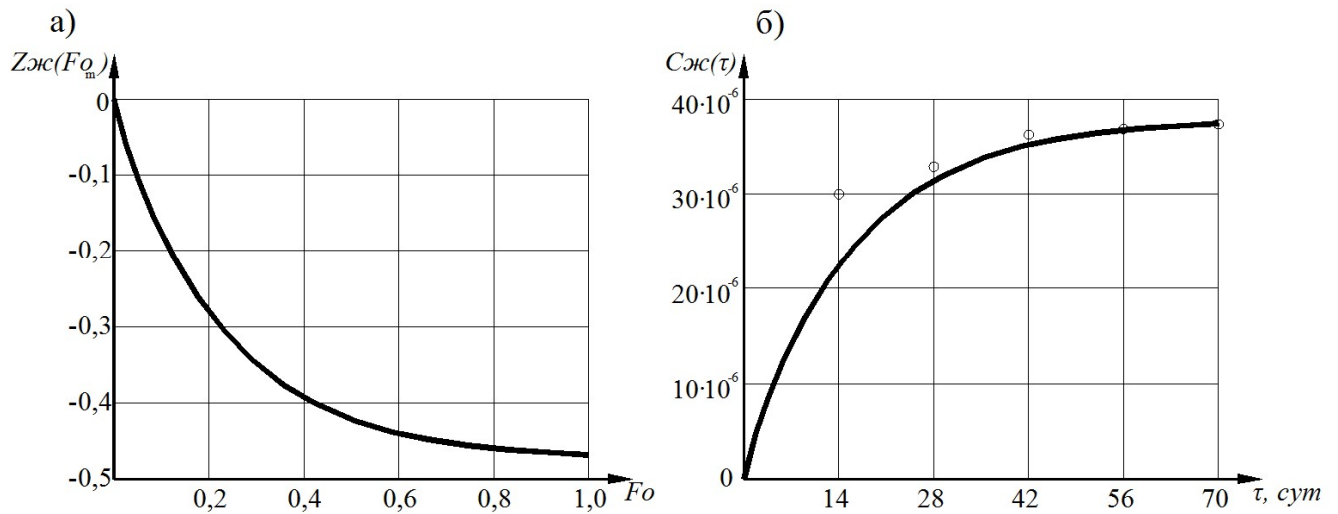


Рисунок 5.10.а) изменение безразмерных концентраций гидроксида кальция в жидкой фазе $Z_{ж}(Fo_m)$; б) изменение концентраций гидроксида кальция в жидкой фазе $C_{ж}(\tau)$ на момент времени:

1 - на 14 сут., 2 - на 28 сут., 3 - на 42 сут., 4 - на 56 сут., 5 - на 70 сут.

(линии – расчетные значения, точки – экспериментальные значения)

Совместный анализ результатов, полученных из эксперимента (рисунки 5.2, 5.3, 5.4 и 5.8) и результатов, полученных из расчетов по разработанной математической модели (рисунок 5.9) позволяет судить о сходимости полученных данных, что дает возможность применять разработанную в 3 главе настоящего диссертационного исследования математическую модель, для расчетов процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов для реальных объектов.

5.5. Применение разработанной математической модели при расчете массообменных процессов в стенке промышленного резервуара

Разработанная в 3 главе настоящего диссертационного исследования математическая модель применялась при определении изменения полей концентраций «свободного гидроксида кальция» в железобетонной стенке промышленного резервуара для пожаротушения объемом 200 м^3 , запроектированного ЗАО «Творческая мастерская «Ивремстрой».

Резервуар состоит из двух блоков по 100 м^3 каждый. Каждый блок резервуара имеет в плане прямоугольную форму с общими габаритными размерами $6,6 \times 6,4 \text{ м}$, общая высота резервуара – $3,8 \text{ м}$, а высота внутренней части – $3,2 \text{ м}$. Толщина стенки резервуара – $0,3 \text{ м}$. Весь резервуар выполняется из монолитного бетона кл. В25 и армируется арматурой класса А500С. Общая схема резервуара показана на рисунке 5.11, а подробно конструктивное решение представлено в приложении 9.

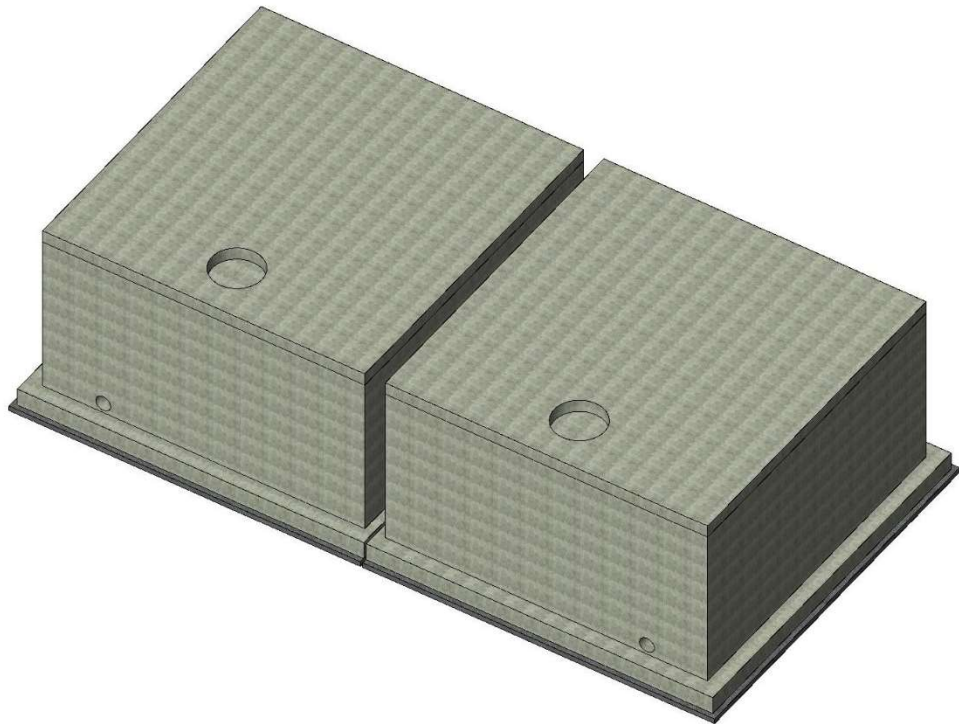


Рисунок 5.11. Общая схема резервуара

Для установления срока службы железобетонных стенок резервуара были выполнены расчеты по разработанной математической модели. При этом был произведен расчет полей концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине

стенки через 2, 4, 6, 8 и 10 лет эксплуатации. Кроме этого рассчитано изменение во времени концентрации «свободного гидроксида кальция» у границы раздела фаз и на границе защитного слоя, а также изменение средней концентрации. Результаты расчетов приведены на рисунке 5.12.

По результатам проведенных расчетов концентрация «свободного гидроксида кальция» на поверхности стенки достигнет значения, соответствующего началу разложения высокоосновных составляющих бетона через 2,4 года, а на границе защитного слоя через 6,1 года. Разрушение бетонного защитного слоя арматуры повлечет необратимые коррозионные процессы не только в бетоне, но и в арматуре, а, следовательно, приведет к полному разрушению резервуара. При этом следует отметить, что согласно 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.

Срок службы бетона стенки резервуара может быть увеличен за счет регулирования концентрации гидроксида кальция в воде.

Нами был проведен расчет по разработанной математической модели с начальным значением концентрации гидроксида кальция в жидкости $0,016 \text{ кг CaO/m}^3$ воды, что соответствует безразмерной равновесной концентрации на поверхности бетона $Z_p(0) = 0,8$.

Результаты расчетов приведены на рисунке 5.13.

С учетом результатов расчета полей концентраций «свободного гидроксида кальция» в стенке проектируемого резервуара, нами были разработаны рекомендации по эксплуатации конструкций резервуара, обеспечивающие его длительный срок службы.

Экономический эффект достигается увеличением промежутка времени между ремонтно-восстановительными работами. Соблюдение рекомендаций по эксплуатации конструкций резервуара позволяет увеличить период времени между капитальными ремонтами резервуара с 10 до 14 лет. Сметная стоимость строительно-

монтажных работ при проведении капитального ремонта резервуара в ценах 2 квартала 2015 года составляет 138240 рублей. Таким образом, экономический эффект от внедрения результатов исследований только на рассматриваемом резервуаре составляет 55300 рублей.

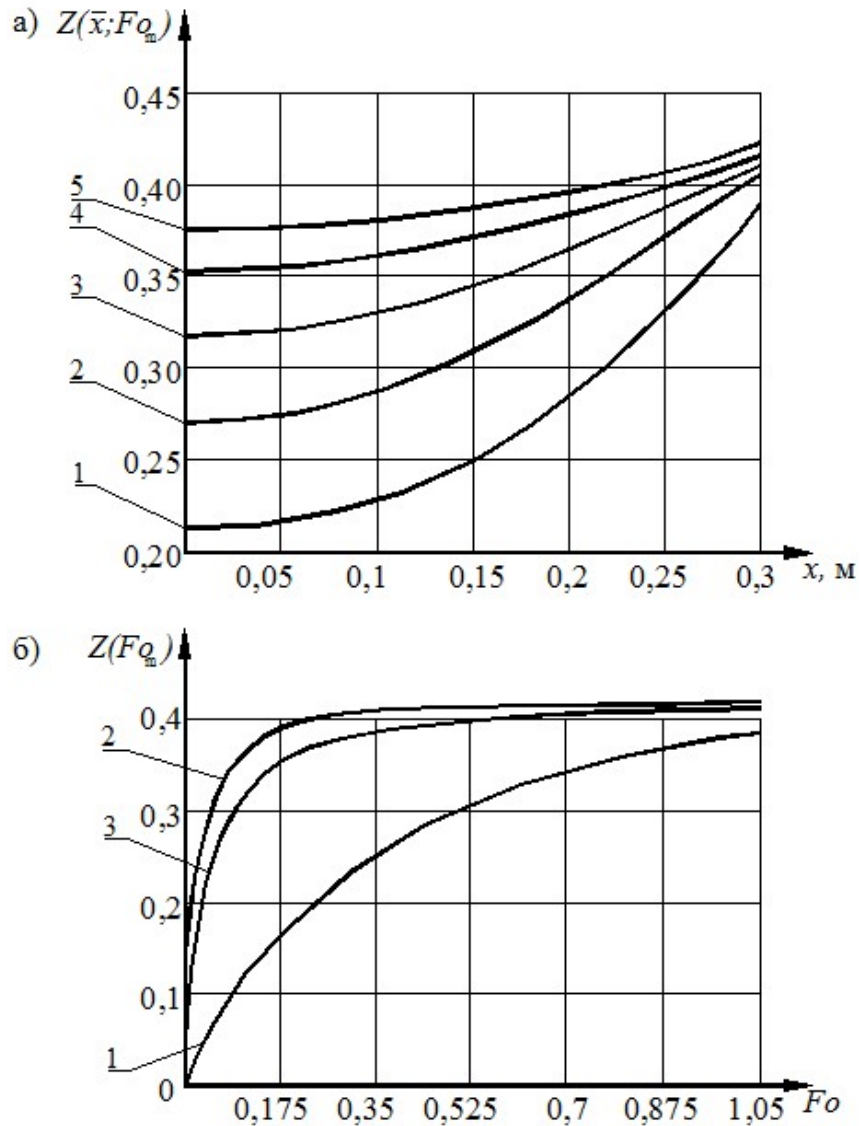


Рисунок 5.12. Поля концентраций в стенке проектируемого резервуара

а) Профили безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца при числе Фурье равном:

1-0,175; 2-0,35; 3- 0,525; 4-0,7; 5-0,875; что соответствует 2, 4, 6, 8 и 10 годам;

б) 1 - изменение средней безразмерной концентрации гидроксида кальция; 2 и 3 – изменение безразмерной концентрации гидроксида кальция на границе защитного слоя и у границы раздела фаз от числа Фурье

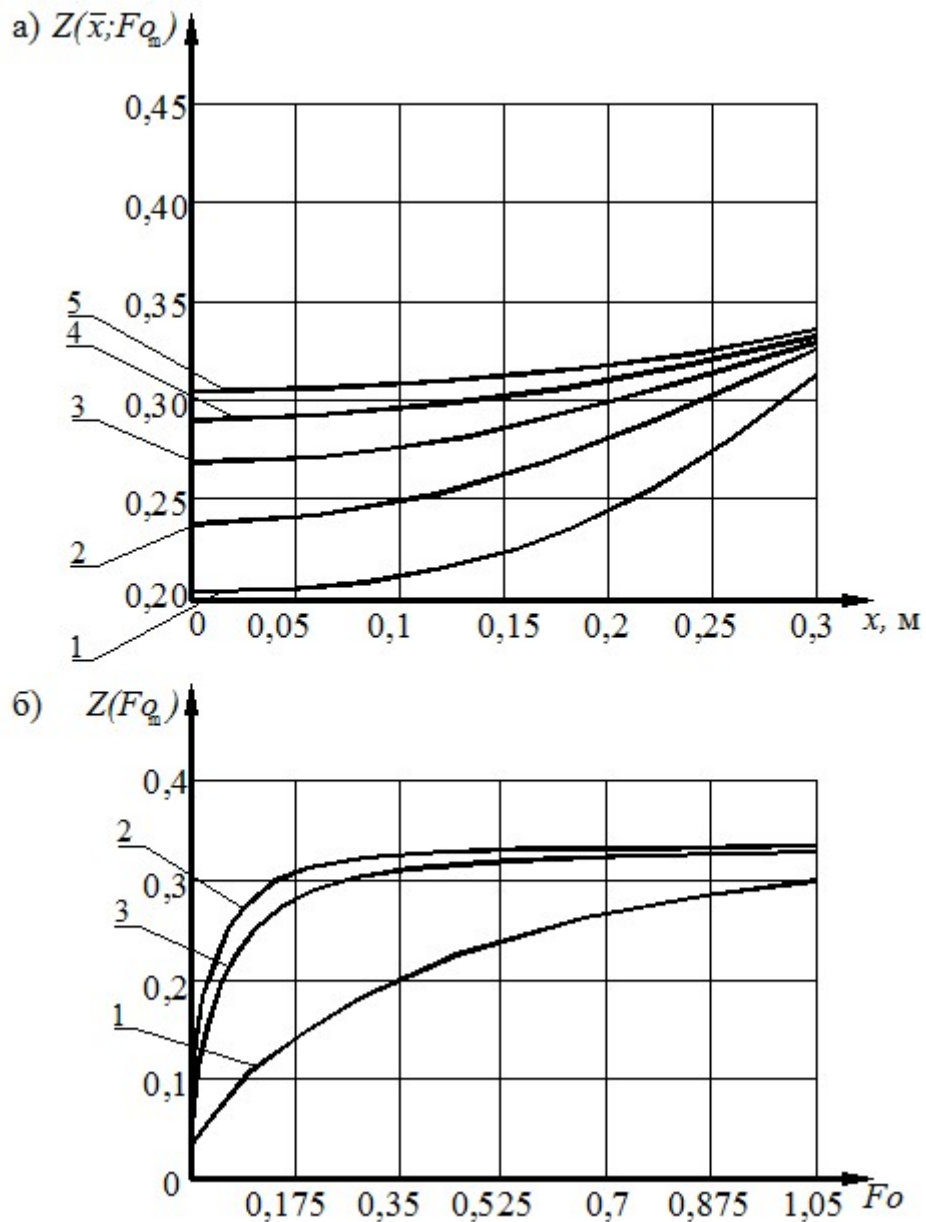


Рисунок 5.13. Поля концентраций в стенке проектируемого резервуара при значении безразмерной равновесной концентрации на поверхности бетона $Z_p(0) = 0,8$

а) Профили безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине образца при числе Фурье равном:

1-0,175; 2-0,35; 3- 0,525; 4-0,7; 5-0,875; что соответствует 2, 4, 6, 8 и 10 годам;

б) 1 - изменение средней безразмерной концентрации гидроксида кальция; 2 и 3 – изменение безразмерной концентрации гидроксида кальция на границе защитного слоя и у границы раздела фаз от числа Фурье

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

1. Проведенный анализ научных литературных источников показал, что в строительном материаловедении накоплен огромный теоретический и практический материал о коррозионных процессах, протекающих в бетонах: установлены и исследованы принципиальные схемы и этапы процессов, разработан ряд моделей, основанных на эмпирических или феноменологических уравнениях, дающих возможность рассчитывать процессы, происходящие при коррозии бетона. Однако исследований о влиянии источников массы гидроксида кальция на процесс массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов не проводилось.

2. Проведена физико-математическая постановка задачи, описывающей процесс коррозии бетона дифференциальным уравнением нестационарной массопроводности второго порядка при граничных условиях второго и третьего рода и нестационарных начальных условиях.

3. Разработана математическая модель массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов в замкнутой системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе на уровне феноменологических уравнений, позволяющая рассчитывать профили концентраций «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонной и железобетонной конструкции в любой момент времени, определять содержание растворенного гидроксида кальция в жидкой фазе, вычислять среднее по толщине и объему конструкции и на границе раздела фаз, что в совокупности позволит осуществлять мониторинг процесса массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов.

4. Проведен численный эксперимент, иллюстрирующий влияние критериев подобия (Фурье, Био, Померанцева) и коэффициента, учитывающего характеристики фаз, на интенсивность процесса коррозионного взаимодействия динамики и кинетики в широком диапазоне параметров процесса.

5. При анализе экспериментальных данных полученных методами дифференциально-термического анализа и комплексонометрии, определены фактические

значения концентраций «свободного гидроксида кальция» в порах бетона и растворенного гидроксида кальция в жидкости в различные моменты времени.

6. Получены математические зависимости, позволяющие аналитически аппроксимировать и описывать функциями изменение концентраций переносимого компонента «свободного гидроксида кальция» по толщине бетонного образца в различных временных интервалах.

7. Разработана методика определения характеристик твердой фазы бетона, основанная на уравнении массопроводности, с помощью которой из данных, полученных в ходе проведенного эксперимента, определены коэффициенты массопроводности и мощности внутреннего источника массы. Установлено, что для рассматриваемой системы значение коэффициента массопроводности находится в диапазоне $2,6 \cdot 10^{-9} \dots 5,1 \cdot 10^{-10} \text{ м}^2/\text{с}$, а мощность внутреннего источника массы (гидроксида кальция) колеблется в пределах $1,8 \cdot 10^{-8} \dots 12,7 \cdot 10^{-8} \text{ кг}_{\text{CaO}}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$.

8. Определены параметры процесса, характеризующие свойства жидкой фазы: модифицированный коэффициент массоотдачи, равновесная концентрация переносимого компонента на поверхности твердого тела и константа равновесия Генри. Установлено, что для рассматриваемой системы значение модифицированного коэффициента массоотдачи находится в диапазоне $5 \cdot 10^{-10} \dots 42 \cdot 10^{-9} \text{ м/с}$. Численно определена константа равновесия Генри, определяющая пропорциональную зависимость между равновесной концентрацией на поверхности бетона и концентрацией гидроксида кальция в жидкой фазе.

9. Проведенное сравнение результатов, полученных экспериментально и рассчитанных теоретически по разработанной математической модели, позволяет судить о сходимости полученных данных, что дает возможность применять математическую модель для расчетов процесса массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов для реальных объектов.

10. На основании выполненных научных исследований разработаны практические рекомендации, которые внедрены при проведении промышленной экспертизы 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). Основные результаты исследований применялись при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкциях, а также при проектировании новых зданий и сооружений, проводимых ЗАО «Творческая мастерская «Ивремстрой» (акт о внедрении от 28.11.2015, г. Иваново). Внедрены в учебный процесс кафедры «Химия, экология и микробиология» ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам «Защита от коррозии» и «Физико-химические основы коррозии» (акт о внедрении от 05.04.2015, г. Иваново).

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Степанова, В.Ф. Защита от коррозии в условиях дефицита финансирования науки / В.Ф. Степанова, Н.К. Розенталь // Строительная газета. - 2013. - №19(10238). С.1,3.
2. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона / С.В. Шестоперов. М.: Автотрансиздат, - 1955. - 480 с.
3. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев; Под общ. ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, -1980. - 536 с.
4. Значко-Яворский, И.Л. Очерки истории вяжущих веществ от древнейших времен до середины XIX века. М.-Л.: Издательство АН СССР, - 1963. - 500 с.
5. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссль. М.: Стройиздат, - 1990. - 320 с.
6. Алексей Романович Шуляченко (17.03.1841 - 29.05.1903) // Строит. материалы. Наука. - 2007. - №10. С.2-4.
7. Шуляченко, А.Р. Действие морской воды на цементы и влияние его на прочность морских сооружений / А.Р. Шуляченко. СПб.: Типография СПб Градоначальника, - 1902. - 44 с.
8. 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.
9. 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. - 118 с.
10. 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.
11. Байков, А.А. Схватывание и твердение цементов / А.А. Байков // Строит. промышленность. - 1925. - №9. С.617-619.

12. Байков, А.А. О влиянии минеральных вод на портландцемент и о способах его устранения / А.А. Байков // Строит. промышленность. - 1926. - №4. С.251-254.
13. Будников, П.П. Роль гидроалюмината в процессе твердения гидравлических цементов / П.П. Будников // Цемент. - 1949. - №3. С.3-6.
14. Бутт, Ю.М. Исследования коррозии цемента / Ю.М. Бутт // Труды МХТИ. - 1940. - №7. С.43-45.
15. Бутт, Ю.М. Практикум по технологии вяжущих веществ и изделий из них / Ю.М. Бутт. М.: Госстройиздат, - 1953. - 259 с.
16. Кинд, В.А. Специальные цементы / В.А. Кинд. М.-Л: Гос. научн.-техн. изд-во, - 1932. - 95 с.
17. Кинд, В.А. Строительные материалы, их получение, свойства и применение / В.А. Кинд, С.Д. Огороков. М.-Л: Госстройиздат, - 1934. - 116 с.
18. Скрамтаев, Б.Г. Строительные материалы и изделия / Б.Г. Скрамтаев. М.-Л.: ОНТИ, - 1935. - 69 с.
19. Скрамтаев, Б.Г. Крупнопористый бетон и его применение в строительстве / Б.Г. Скрамтаев. М.: Госстройиздат, - 1955. - 134 с.
20. Шестоперов, С.В. Повышение сульфатостойкости портландцемента / С.В. Шестоперов, Ф.М. Иванов // Цемент. - 1956. - №5. С.20-22.
21. Юнг, В.Н. Об агрессивном действии морской воды и о цементах для морских сооружений. Цемент. - 1947. - №10. С.26-29.
22. Москвин, В.М. Коррозия бетона / В.М. Москвин. М.: Госстройиздат, - 1952. - 342 с.
23. Коррозия бетона в агрессивных средах / Под ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, - 1971. - 219 с.
24. Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред / Под ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, - 1975. - 240 с.
25. Москвин, В.М. Долговечность бетона и теория коррозии // Гидротехническое строительство. - 1985. - №8. С.1-4.

26. Москвин, В.М. Влияние хлористых солей на образование сульфоалюмината кальция / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая // Цемент. - 1953. - № 6. С.3–8.
27. Полак А.Ф., Ратинов В.Б., Гельфман Г.Н. Коррозия железобетонных конструкций зданий нефтехимической промышленности. М.: Стройиздат, - 1971. - 176 с.
28. Полак А.Ф., Гельфман Г.Н., Яковлев В.В. Антикоррозионная защита строительных конструкций на химических и нефтехимических предприятиях. Уфа: Башкирское книжное издательство, - 1980. -80 с.
29. Полак, А.Ф. Физико-химические основы коррозии железобетона. Элементарные процессы коррозии. Уфа: Издательство Уфимского нефтяного института, - 1982. - 76 с.
30. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве.М.: Стройиздат, - 1977. - 220 с.
31. Ратинов В.Б., Добролюбов Г.В., Розенберг Т.И. Прогнозирование долговечности бетона с добавками. М.: Стройиздат, - 1981. - 213 с.
32. Ратинов В.Б., Розенберг Т.И. Добавки в бетон. М.: Стройиздат, - 1989. - 187 с.
33. Иванов, Ф.М. Цементный бетон. М.: Автотрансиздат, - 1957. - 50 с.
34. Иванов, Ф.М. Защита железобетонных конструкций транспортных сооружений от коррозии. М.: Транспорт, - 1968. - 175 с.
35. Защита строительных конструкций промышленных зданий от коррозии / Под ред. Иванова Ф.М. и Савиной Ю.А. М.: Стройиздат, - 1973. - 174 с.
36. Иванов, Ф.М. Коррозионные процессы и стойкость бетона в агрессивных средах: дисс. д-ра техн. наук / Ф.М. Иванов. М.: НИИЖБ, - 1968. - 420 с.
37. Баженов, Ю.М. Технология бетона. М.: Изд-во АСВ, - 2011. - 528 с.
38. Баженов, Ю.М. Технология бетонных и железобетонных изделий / Ю.М. Баженов, А.Г. Комар. М.: Высш. шк., - 1984. - 672 с.
39. Алексеев, С.Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь. М.: Стройиздат, - 1976. - 208 с.

40. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетона. М.: Стройиздат, - 1952. - 449 с.
41. Мчедлов-Петросян, О.П. Контроль твердения цементов и бетонов / О.П. Мчедлов-Петросян, Г.А. Салоп, Я.Й. Сидорович. М.: Стройиздат, - 1969. - 104 с.
42. Мчедлов-Петросян, О.П. Химия неорганических строительных материалов / О.П. Мчедлов-Петросян. М.: Стройиздат, - 1988. - 303 с.
43. Степанова, В.Ф. Проблемы долговечности бетонных и железобетонных конструкций в современном строительстве // Бетон на рубеже третьего тысячелетия: материалы 1-й всероссийской конференции по проблемам бетона и железобетона. М.: НИИЖБ, - 2001. - С.1403-1407.
44. Степанова, В.Ф. Защита от коррозии строительных конструкций - основа обеспечения долговечности зданий и сооружений // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века.- 2005. - №3. С.16-19
45. Степанова, В.Ф. Важнейшие условия долговечного сохранения основных фондов // Строительная газета. - 2007. - №6 (9926). С.2.
46. Степанова, В.Ф. Проблема долговечности зданий и сооружений (от конференции до конференции) // Проблемы долговечности зданий и сооружений в современном строительстве: материалы международной конференции. СПб.: Роза мира, - 2007. - С.12-15.
47. Степанова, В.Ф. Теория и практика обеспечения сохранности арматуры в железобетонных конструкциях / В.Ф. Степанова // Бетон и железобетон. - 2007. - № 5. С. 25 - 29.
48. 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.
49. 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.

50. Волженский, А.В. Гипсоцементно-пуццолановые вяжущие, бетоны и изделия / А.В. Волженский, В.И. Стамбулко, А.В. Ферронская. – М.: Стройиздат, 1971. - 318 с.
51. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества: (технология и свойства) / А.В. Волженский, Ю.С. Буров, В.С. Колокольников. М.: Стройиздат, - 1979. - 476 с.
52. Волженский, А.В. Минеральные вяжущие вещества / А.В. Волженский. М.: Стройиздат, - 1986. - 464 с.
53. Комохов, П.Г. Энергетические и кинетические аспекты механики разрушения бетона / П.Г. Комохов, В.П. Попов. Самара: РИА, - 1999. - 111 с.
54. 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.
55. Рояк, С.М. Специальные цементы / С.М. Рояк, Г.С. Рояк. М.: Стройиздат, - 1983. - 279 с.
56. 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.
57. Соломатов В.И., Селяев В.П. Химическое сопротивление композиционных строительных материалов. М.: Стройиздат, - 1987. - 259 с.
58. Соломатов В.И., Прошин А.П., Зимтинг В.Н. Мелкозернистые полимерные композиты. М.: Стройиздат, - 1991.- 144 с.
59. 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.
60. Розенталь, Н.К. Защита бетона от внутренней коррозии / Н.К. Розенталь // Столичное качество строительства. - 2008. - № 2. С. 56–59.

61. 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.
62. Шейкин, А.Е. Структура, прочность и трещиностойкость цементного камня / А.Е. Шейкин. М.: Стройиздат, - 1974. - 192 с.
63. Шейкин, А.Е. Структура и свойства цементных бетонов / А.Е.Шейкин, Ю.В. Чеховский, М.И. Бруссер. М.: Стройиздат, - 1979. - 344 с.
64. Ферронская, А.В. Долговечность конструкций из бетона и железобетона / А.В. Ферронская. М.: АСВ, - 2006. - 336 с.
65. Михальчук, П.А. Долговечность железобетонных конструкций и сооружений в агрессивных грунтовых средах. //Долговечность железобетонных конструкций и сооружений в агрессивных грунтовых средах Волгоград: - 1987. - С. 3-15.
66. Подвальный, А.М. Коррозия бетона при действии физических факторов внешней среды // Коррозия и стойкость железобетона в агрессивных средах. М. НИИЖБ. - 1980. - С.21-30.
67. Красильников, К.Г. Физикохимия собственных деформаций цементного камня. М.: Стройиздат, - 1980. - 255 с., ил.
68. Рубецкая Т.В., Любарская Г.В. Влияние вида заполнителей на скорость коррозионного процесса в бетоне при действии кислых агрессивных сред. //Сб. трудов НИИЖБ «Повышение стойкости бетона и железобетона при воздействии агрессивных сред». М.; - 1975. - С.108-116.
69. Яковлев В.В., Головачева Т.С., Щуркова Т. А. Исследование процесса выщелачивания цементного камня //Строительные материалы и конструкции: Труды НИИпромстроя. Уфа, - 1985. - С. 17-29.
70. 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.

71. Штарк, Й. Долговечность бетона / Й. Штарк, Б. Вихт. / Пер. с немецкого П.В. Кривенко. Киев: Оранта, - 2004. - 294 с.
72. Штарк, Й. Щелочная коррозия бетонов / Й. Штарк. Киев: Наукова думка, 2010. - 196 с.
73. Оберхольстер, Р.Е. Поровая структура, диффузия в твердеющем цементном тесте и бетоне. Состояние вопроса и перспективы / Р.Е. Оберхольстер // VIII Международный конгресс по химии цемента: материалы конгресса. Т4. М.: Стройиздат, - 1989. - С.3-30.
74. Защита строительных конструкций от коррозии / Горшков В.К., Разговоров П.Б., Ершова Т.В., Малбиев С.А. Иваново: Ивановский государственный химико-технологический университет, - 2003. - 192 с.
75. Кинд, В.В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях. М.-Л.: Госэнергоиздат, - 1955. - 320 с.
76. Кузнецова, Т.В. Физическая химия вяжущих материалов / Т.В. Кузнецова, И.В. Кудряшов, В.В. Тимашев. М.: Высш. шк., - 1989. - 382 с.
77. 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.
78. Мчедлов-Петросян, О.П. Термодинамика силикатов / О.П. Мчедлов-Петросян, В.И. Бабушкин, Г.М. Матвеев. М.: Стройиздат, - 1972. - 350 с.
79. Физико-химические основы формирования структуры цементного камня / Под ред. Л.Г. Шлыновой. Львов: Выща шк., - 1981. - 158 с.
80. 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.
81. Лыков, А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах / А.В. Лыков. М.: Гостехиздат, - 1954. - 296 с.

82. Пухонто, Л.М. Долговечность железобетонных конструкций инженерных сооружений: (силосов, бункеров, резервуаров, водонапорных башен, подпорных стен) / Л.М. Пухонто. М: АСВ, - 2004. - 424 с.
83. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. М.: АСВ, - 2003. - 192 с.
84. Розенталь, Н.К. Кинетика карбонизации бетона / Н.К. Розенталь, С.Н. Алексеев // Бетон и железобетон. - 1969. - № 4. С. 22 – 24.
85. Бабушкин, В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В.И. Бабушкин. М.: Стройиздат, - 1968. - 187 с.
86. Тимашев, В.В. Синтез и гидратация вяжущих материалов. Избранные труды / В.В. Тимашев. М.: Наука, - 1986. - 424 с.
87. Алексеев, С.Н. Об особенностях коррозионного воздействия кислых газов на железобетонные конструкции / С.Н. Алексеев, Н.К. Розенталь // Защита железобетонных конструкций от коррозии. М.: НИИЖБ, - 1972. - С. 18–23.
88. Курочка, П.Н. Физико-химические основы процессов коррозии бетона при воздействии органических веществ / П.Н. Курочка. Ростов н/Д: изд-во Северокавказского науч. центра Высшей школы. - 2001, - 160 с.
89. Шмитько, Е. И. Химия цемента и вяжущих веществ / Е.И. Шмитько, А.В. Крылова, В.В. Шаталова. Воронеж: ВГАСУ, - 2005. - 164 с.
90. Яковлев, В.В. Некоторые аспекты механизма сульфатной коррозии бетона / В.В. Яковлев В.М. Латыпов, В.Н. Шустов // Повышение долговечности строительных конструкций и материалов. Уфа: НИИпромстрой, - 1987. - С.38.
91. 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.
92. Красильников К.Г., Никитина Л.В., Скоблинская Н.Н. Физикохимия процессов твердения цемента // VI Международный конгресс по химии цемента. Т.2. Кн.2. М.: Стройиздат, - 1976. - С.220

93. Шалимо, М.А. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии / М.А. Шалимо. Минск: Высш. шк., - 1986. - 200 с.
94. Подвальный, А.М. Коррозионное разрушение бетона при циклических воздействиях среды / А.М. Подвальный // Бетон и железобетон. - 1982. - №9. С.9.
95. Промерзание влажных грунтов, оснований и фундаментов / С.В. Федосов, Р.М. Алоян, А.М. Ибрагимов и др. М.: АСВ, - 2005. - 277 с.
96. 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.
97. Справочник проектировщика промышленных, жилых и общественных зданий и сооружений. Расчетно-теоретический. в двух книгах. Кн.1. Под ред. А.А. Уманского. Изд.2-е, перераб. и доп. М., Стройиздат, - 1972. - 600 с.
98. Справочник проектировщика промышленных, жилых и общественных зданий и сооружений. Расчетно-теоретический. в двух книгах. Кн.2. Под ред. А.А. Уманского. Изд.2-е, перераб. и доп. М., Стройиздат, - 1973. - 416 с.
99. Лесовик, В.С. Управление структурообразованием строительных композитов / В.С. Лесовик, И.Л. Чулкова. Омск: СибАДИ, - 2011. - 462 с.
100. Калашников, В.И. Коррозионная стойкость цементно-песчаных растворов в агрессивной среде / В.И. Калашников, К.Н. Махамбетова // Строит. материалы. - №11. 2010. - С. 12-13.
101. Федосов, С.В. Плазменная металлизация бетонов / С.В. Федосов, М.В. Акулова. М.: АСВ, - 2003. - 120 с.
102. Прошин А.П. Защитные покрытия бетонных и железобетонных строительных конструкций / А.П. Прошин, В.И. Логанина, С.Н. Кислицына. – Пенза: ПГУАС, 2006. – 116 с.
103. Бабушкин, В.И. Осмотический эффект объемных изменений в структурирующихся системах / В. И. Бабушкин, Б.В. Гусев, Е.В. Кондращенко // Научный вестник строительства. Харьков, - 2001. Вып. 12. - С. 58-61.

104. Дементьев, Г.К. Условия устойчивости бетона в минерализованных водах // Нефтяное хозяйство. – 1929. - №9. С.11-14.
105. Рекомендации по обеспечению надежности и долговечности железобетонных конструкций промышленных зданий и сооружений при их реконструкции и восстановлении / Харьковский Промстройниипроект. М.: Стройиздат, - 1990. - 176с.
106. Москвин В.М., Рубецкая Т.В., Любарская Г.В. Коррозия бетона в кислых средах и методы ее исследования // Бетон и железобетон. - 1971, - №10. С. 10-12.
107. Минас, А.И. Границы безопасной скорости коррозии бетона железобетонных конструкций. Известия СКНЦ ВШ. Техн. науки. - 1974, - №4. С. 32–40.
108. Федосов, С.В. Тепломассоперенос в технологических процессах строительной индустрии. Иваново: ИПК ПресСто, - 2010. - 364 с.
109. Гусев Б.В., Файвусович А.С. Основы математической теории процессов коррозии бетона. М.: Научный мир, - 2006. - 40 с.
110. Лыков, А.В. Теоретические основы строительной теплофизики. Минск: Издательство АН БССР, - 1961. - 520 с.
111. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. М.-Л.: Госэнергоиздат, - 1963. - 536 с.
112. Лыков, А.В. Теория теплопроводности. М.: Высшая школа, - 1967. - 600 с.
113. Лыков, А.В. Тепломассобмен (Справочник). М.: Энергия, - 1971. - 560 с.
114. Федосов, С.В. О некоторых проблемах теории и математического моделирования процессов коррозии бетона // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. - 2005. - №5. С.20-21.
115. 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.
116. 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.
117. 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.
118. 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. рук. работы С.В. Федосов. Иваново: ИГАСУ, - 2011. - 441 с.
119. Федосов, С.В. О некоторых аспектах проблемы коррозии бетона и железобетона / Федосов С.В., Румянцева В.Е., Хрунов В.А. // Современные инновационные технологии и оборудование: сб. докл. Всерос. науч.-техн. конф. Тула: Изд-во ТулГУ, - 2006. - С. 111–113.
120. Касьяненко, Н.С. Об особенностях расчета процессов коррозии бетона II вида по диффузионной модели // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. Иваново: ИГАСУ, - 2007. - С.115.
121. Смельцов, В.Л. Решение задачи диффузии для процессов коррозии бетона первого вида. Частный случай – малое время процесса // V науч. конф. аспирантов и соискателей: материалы конф. Иваново: ИГАСУ, - 2007. - С.92-94.
122. 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.
123. Коррозия бетона - проблемы, пути решения (теория, эксперимент) / Румянцева В.Е., Федосов С.В., Хрунов В.А. и др. // Теоретические основы создания, оптимизации и управления энерго- и ресурсосберегающими процессами, и оборудованием: сб. тр. Междунар. науч. конф. Т. 1. Иваново: ИГХТУ, - 2007. - С. 343–350.

124. Проблемы коррозии бетона / Федосова Н.Л., Румянцева В.Е., Хрунов В.А. и др. // Вестн. Ярослав. регион. отд-ния РАЕН. - 2008. Т. 2. - № 1. С. 34–36.
125. Изучение коррозии цементного камня в водных нейтральных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов и др. // Ученые записки инженерно-строительного факультета. Иваново: ИГАСУ, - 2008. - С.8-15.
126. 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: ИГАСУ, - 2010. 156 с.
127. 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.
128. 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.
129. 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.
130. Массоперенос в системе «бетон - агрессивная жидкая фаза», осложненный химической реакцией на границе раздела / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, В.А. Хрунов // Вестн. отд-ния строит. наук. Вып. 15. М.; Орел; Курск, - 2011. - С. 216–219.
131. Тихонов А.Н., Самарский А.А. Уравнения математическй физики. Гостехиздат, - 1953. 680 с.
132. Ващенко-Захарченко М.Е. Символическое исчисление и приложение его к интегрированию нелинейных дифференциальных уравнений. Киев: 1862.
133. Эфрос А.М., Данилевский А.М. Операционные исчисления и контурный интеграл. – 1937. - 384 с.

134. Диткин В.А., Прудников А.П. Интегральные преобразования и операционное исчисление. Серия: Справочная Математическая Библиотека. М., Физматгиз - 1961г. - 524 с..
135. Диткин, В.А. Справочник по операционному исчислению / В.А. Диткин, А.П. Прудников. М.: Высш. шк., - 1965. - 468 с.
136. Деч, Г. Руководство к практическому применению преобразования Лапласа и Z-преобразования. М.: Наука, - 1971. - 288 с.
137. Коздоба, Л.А. Методы решения нелинейных задач теплопроводности. - М.: "Наука". - 1975. - 227 с.
138. Цой, П.В. Методы расчета отдельных задач тепломассопереноса. М.: "Энергия". - 1971. - 384 с.
139. Федосов, С.В. Применение методов теории теплопроводности для моделирования процессов конвективной сушки / С.В. Федосов, В.Н. Кисельников, Т.У. Шертаев. Алма-Ата: Гылым, - 1992. - 167 с.
140. Рудобашта С.П., Плановский А.Н., Очнев Э.Н. Зональный метод расчета непрерывно действующих массообменных аппаратов для систем с твердой фазой. // ТОХТ. - 1974. - Т.8. N 1. С. 22-29.
141. Михайлов, Ю.А. Влияние критериев подобия на тепло- и массообмен при конвективной сушке. Изв. АН Латв.ССР. - 1957. - N 6. 121 с.
142. Касаткин, А.Г. Основные процессы и аппараты химической технологии. М.: Химия, - 1971. - 758 с.
143. Рудобашта, С.П. Массоперенос в системах с твердой фазой. М.: Химия, - 1980. - 248 с.
144. Ермоленко, В.Д. Новый метод определения коэффициента диффузии влаги во влажных материалах // Инженерно-физический журнал. - 1962. Том 5. - № 10. С.70-72.
145. Луцик, П.П. Определение коэффициентов диффузии тепла и влаги пористого тела по кривым кинетики сушки / Луцик П.П., Страшкевич Е.А., Казанский М.Ф. // Инженерно-физический журнал. - 1972. Том 22. - № 4. С.635-639.

146. Рудобашта, С.П. Исследование массопроводности капиллярно-пористого тела сферической формы в условиях сушки / Рудобашта С.П., Плановский А.Н., Сви-нарев В.А. // Инженерно-физический журнал. - 1967. Том 13. - № 3 С.289-295.
147. Аксельруд Г.А., Лысянский В.М. Экстрагирование (система твердое тело-жид-кость). М.: Химия, - 1974. - 256 с.
148. Аксельруд Г.А., Молчанов А.Д. Растворение твердых веществ. М.: Химия, - 1977. - 272 с.
149. Двайт, Г.Б. Таблицы интегралов и другие математические формулы М.: "Наука", - 1973. - 228 с.
150. Корн Г., Корн Т. Справочник по математике для научных работников и инже-неров. М.: Наука, - 1970. - 720 с.
151. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов: пат. 71164 Рос. Федерация. № 2007140044/22; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6.
152. Федосова Н.Л., Румянцева В.Е., Смельцов В.Л., Хрунов В.А. Костерин А.Я. Экспериментальные исследования процессов массопереноса при жидкостной коррозии цементных бетонов // Приволжский научный журнал. - 2010. - № 1. С. 39-45.
153. Горшков, В.С. Методы физико-химического анализа вязущих веществ / В.С. Горшков, В.В. Тимашев, В.Г. Савельев. М.: Высш. шк., - 1981. - 335 с.
154. Кокурина, Г.Л. Методы исследования строительных материалов (дериватогра-фия) / Г.Л. Кокурина. Иваново: ИГАСА, - 1998. - 34 с.
155. Кокурина, Г.Л. Методы исследования и контроля строительных материалов / Г.Л. Кокурина. Иваново: ИИСИ, - 1988. - 46 с.
156. Копина, Г.И. Химия воды / Г.И. Копина, Л.И. Цветкова. Л.: ЛИСИ, -1981. -43 с.
157. Демидович Б.П., Марон И.А., Шувалова Э.З. Численные методы анализа. При-ближение функций, дифференциальные и интегральные уравнения: Учебное пособие. 5-е изд., стер. / Под ред. Б.П. Демидовича. СПб.: Издательство «Лань», - 2010. - 400 с.: ил.

158. Горбузов, В.Н. Тригонометрические системы. ч. 1, 2. Гродно: ГрГУ. - 1990. - 222с.
159. Математический энциклопедический словарь. / Гл. ред. Ю. В. Прохоров. М.: Сов. энциклопедия, - 1988. - 847 с.
160. Никитина, Л.М. Термодинамические параметры и коэффициенты массопереноса во влажных материалах / Л.М. Никитина. М.: Энергия, - 1968. - 490 с.
161. Федосов, С.В. Моделирование массопереноса в процессах коррозии первого вида цементных бетонов в системе «жидкость-резервуар» при наличии внутреннего источника массы в твердой фазе / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.С. Касьяненко // Вестн. гражданских инженеров. - 2013. - №2 (37). С.65-70.
162. Федосов, С.В. Математическое моделирование коррозионного массопереноса гетерогенной системы «жидкая агрессивная среда - цементный бетон». Частные случаи решения / Р.А. Каюмов, С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, В.А. Хрунов, Ю.В. Манохина, И.В. Красильников // Известия КГАСУ. - 2013. - №4 (26). С.343-348.
163. Федосов, С.В. Теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.С. Касьяненко // Строительные материалы. - 2013. - № 6. с. 44-47.
164. Федосов, С.В. Теоретические исследования влияния мощности внутреннего источника массы на процесс массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Academia. Архитектура и строительство. - 2014. - № 1. С. 102-105.
165. Федосов, С.В. Исследование диффузионных процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Н.Л. Федосова // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2015. - Т. 58. № 1. С. 99-104.

166. Федосов, С.В. Нестационарный массоперенос в процессах коррозии второго вида цементных бетонов. малые значения чисел Фурье, с внутренним источником массы / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.С. Касьяненко, И.В. Красильников // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. - 2015. - Т. 58. № 1. С. 97-99.
167. Румянцева, В.Е. Сравнительный анализ уравнений распределения температур по толщине железобетонной панели в процессах тепловлажностной обработки / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, С.С. Лавринович, Н.М. Виталова // Приволжский научный журнал. - 2015. - № 3 (35). С. 70-76.
168. Влага в наружных ограждающих конструкциях / А.В. Гуцин, И.В. Красильников, С.С. Лавринович // Сборник материалов XVI междунар. науч.-техн. конф. "Информационная среда вуза", ИГАСУ, Иваново, - 2009, - С. 98-100.
169. Особенности тепловлажностной обработки для сборного железобетонного домостроения / А.В. Гуцин, С.С. Лавринович, И.В. Красильников // Сборник материалов XVI междунар. науч.-техн. конф. "Информационная среда вуза", ИГАСУ, Иваново, - 2009, - С. 96-98.
170. Прогнозирование долговечности строительных материалов / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Сборник материалов XIX междунар. науч.-техн. конф. "Информационная среда вуза", ИГАСУ, Иваново, - 2012, - С. 779-788.
171. Классификации процессов коррозии в бетоне / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Сборник материалов XIX междунар. науч.-техн. конф. "Информационная среда вуза", ИГАСУ, Иваново, - 2012, - С. 852-856.
172. Частные случаи решения краевой задачи массопроводности в процессах коррозии цементных бетонов II вида / Н.Л. Федосова, В.Е. Румянцева, Ю.В. Манохина, М.Е. Шестеркин, И.В. Красильников // Сборник материалов XIX междунар. науч.-техн. конф. "Информационная среда вуза", ИГАСУ, Иваново, - 2012, - С. 775-779.

173. Научные основы математического моделирования коррозионного массопереноса цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина // Сборник докладов III международного семинара-конкурса молодых ученых и аспирантов, работающих в области вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей: сборник докладов. СПб: Издательство "АлитИнформ", - 2012. - С. 93-97.
174. Математическое моделирование начальных периодов коррозионного разрушения первого вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, Ю.В. Манохина, В.А. Хрунов // Архитектура. Строительство. Образование : материалы междунар. науч.-практ. конф., Магнитогорск: Изд-во Магнитогорск. гос. техн. ун-та им. Г. И. Носова, - 2013. - С. 210-221.
175. Красильников И.В., Построение приближенного профиля концентраций переносимого компонента по толщине образца в процессах коррозионного массопереноса на основе экспериментальных данных // 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. 114-117.
176. Красильников, И.В. Теоретическое исследование процесса коррозии первого вида цементных бетонов путем математического моделирования // Строительство — формирование среды жизнедеятельности: сборник докладов Шестнадцатой международной межвузовской научно-практической конференции студентов, магистрантов, аспирантов и молодых ученых (24-26 апреля 2013 г., Москва); М-во образования и науки Росс. Федерации, ФГБОУ ВПО «Моск. гос. строит. ун-т». Москва: МГСУ. – 2013 - С. 1079-1085.
177. Экспериментальное определение характеристик массопереноса диффузионных процессов при коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Кра-

- сильников, Н.С. Касьяненко // Актуальные проблемы строительного и дорожного комплексов. Материалы международной научно-практической конференции. Йошкар-Ола. - 2013. - С. 340-345.
178. Экспериментальные исследования изменения мощности внутреннего источника массы в процессе массопереноса при коррозии первого вида цементных бетонов / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК -2014): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. Ч. 2. – Иваново: Иванов. гос. политехн. ун-т, - 2014. - С. 218-219.
179. Теоретические исследования динамики и кинетики процесса массопереноса при коррозии бетона первого вида в замкнутой системе «жидкость-резервуар» с учетом нелинейности кривой равновесия / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, М.Е. Шестеркин // Международная научно-техническая конференция «Проблемы ресурсо- и энергосберегающих технологий в промышленности и АПК» (ПРЭТ-2014): сборник трудов (секционные доклады) / Иван. гос. хим.-технол. ун-т. Иваново, - 2014. - С. 149-154.
180. Математическое моделирование коррозионного массопереноса при наличии внутреннего источника массы / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Сборник материалов XXI междунар. науч.-техн. конф. “Информационная среда вуза”, ИВГПУ, Иваново, - 2014, - С. 775-779
181. Экспериментальные исследования динамики диффузионных процессов массопереноса при коррозии бетона / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Физика волокнистых материалов: структура, свойства, наукоемкие технологии и материалы (SMARTEX-2015): сборник материалов XVIII международного научно-практического форума. – Иваново: ИВГПУ, 2015. - С. 264-270.
182. Теоретические исследования влияния особенностей динамики и кинетики массопереноса на процессы жидкостной коррозии 1 вида цементных бетонов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Актуальные проблемы сушки и

- термовлажностной обработки материалов в различных отраслях промышленности и агропромышленном комплексе: сборник научных статей Первых Международных Лыковских научных чтений/ РГАУ-МСХА имени К.А. Тимирязева, ЗАО «Университетская книга», Курск, - 2015. - С. 275-277.
183. Исследования влияния коэффициента массоотдачи на процессы жидкостной коррозии I вида цементных бетонов / В.Е. Румянцева, И.В. Красильников // Сборник материалов XXII междунар. науч.-техн. конф. «Информационная среда вуза», ИВГПУ, Иваново, - 2015, - С. 736-740.
184. Vicat L.I. Recherches sur les causes chimiques de la destruction des composés hydrauliques par l'eau de mer et sur les moyens d'apprécier leur résistance à cette action. Grenoble et Paris, - 1857. - 154p.
185. Structure and performance of cements / J. Bensted, P. Barnes. Spon Press is an imprint of the Taylor & Francis Group, - 2002. - 584 p.
186. Bensted, J. The standardization of sulphate-resisting cements / J. Bensted // World cement. - 1995. - № 8. P.47.
187. 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.
188. Van Aardt J.H.P. Thaumasite formation: a cause of deterioration of portland cement and related substances in the presence of sulphates / Van Aardt J.H.P., Visser S. // Cement and concrete resistance. - 1975. - № 3. P.225-232.
189. 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.
190. Heaviside O. Operators in mathematical Physics; Proc. Roy. Soc. - 1893. - 504p.

СПИСОК НОРМАТИВНОЙ ЛИТЕРАТУРЫ

- ГОСТ 10178-85 «Портландцемент и шлакопортландцемент. Технические условия»
- ГОСТ 12730.1-78* «Бетоны. Методы определения плотности»
- ГОСТ 23732-93 «Вода для бетонов и растворов. Технические условия»
- ГОСТ 27677-88 «Защита от коррозии в строительстве. Бетоны. Общие требования к проведению испытаний».
- ГОСТ 28574-90 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции бетонные и железобетонные»
- ГОСТ 30515-97 «Цементы. Общие технические условия»
- ГОСТ 310.3-92 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема»
- ГОСТ 310.4-92 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии»
- ГОСТ 5802-89 «Растворы строительные. Методы испытаний»
- СП 28.13330.2012 «Защита строительных конструкций от коррозии»
- СТ СЭВ 4419-83 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Термины и определения»
- СТ СЭВ 4420-83 «Защита от коррозии в строительстве. Конструкции строительные. Общие положения»
- СТ СЭВ 4421-83 «Защита от коррозии в строительстве. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре. Электрохимический метод испытаний»
- Стандарт EN 206-1 «Бетон - Общие технические требования, производство и контроль качества» разработан техническим комитетом ТС 104, утвержден 12 мая 2000 г.

ООО «НИУИФ-ИНЖИНИРИНГ»

Ltd «NIUIF-ENGINIRING»

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 АГ»
генеральный директор
ООО «Балаковские минеральные
удобрения»



А.Б.Грибков



ЗАО «Творческая мастерская «Ивремстрой»
Свидетельство о допуске в области подготовки проектной документации №8703 от 19 декабря 2012 года (№СРО-П-145-04032010)
Свидетельство о допуске в области строительства №0647.02-2010-3702045350-С-038 от 30 июля 2010 года (№СРО-С-038-15092009)

153000, г. Иваново, ул. Бубнова, д.52, тел/факс: /4932/ 35-59-66; тел.: тел.: /4932/ 49-78-42
эл. почта: zao.tm.irs@gmail.com; сайт: www.ivremstroy.ru

УТВЕРЖДАЮ

Директор ЗАО «ТМ ИРС»

А.Ю. Егоров

«28» ноября 2015 г.



АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

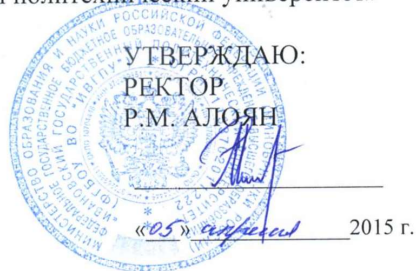
Настоящим актом подтверждается, что результаты исследований на тему «Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы» применялись при проведении обследований, капитальных ремонтов и реконструкциях, а также при проектировании новых зданий и сооружений.

Внедрение результатов исследований и разработок позволило определить причины снижения прочности несущих бетонных и железобетонных конструкций; смоделировать работу конструкций под воздействием на них воды; приближенно, опираясь на значения концентраций «свободного гидроксида кальция» в порах бетона, определять фактическую прочность бетона в любой момент эксплуатации конструкции; разработать эффективные мероприятия по обеспечению долговечности и защите бетонных и железобетонных конструкций от коррозии.

Разработчики: академик РААСН, д.т.н., профессор Федосов С.В.; советник РААСН, д.т.н., доцент Румянцева В.Е.; инженер Красильников И.В.

Главный инженер ЗАО «ТМ ИРС»  А.Н. Войтиков

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Ивановский государственный политехнический университет»



АКТ

О внедрении результатов диссертационной работы Красильникова Игоря Викторовича на тему «Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы» в учебный процесс

Комиссия ФГБОУ ВО Ивановского государственного политехнического университета в составе:

- проректор по учебной работе, к.э.н., доцент Шутенко В.В.;
- директор института социально-гуманитарных и естественных наук, советник РААСН, д.т.н., доцент Румянцева В.Е.;
- и.о. заведующего кафедрой «Химия, экология и микробиология», к.х.н., доцент Чеконова М.Д.,

составили настоящий акт о том, что результаты научных исследований, представленные в диссертационной работе Красильникова Игоря Викторовича на тему: «Исследование процессов массопереноса при жидкостной коррозии первого вида цементных бетонов с учетом действия внутренних источников массы» внедрены в учебный процесс кафедры химии, экологии и микробиологии ФГБОУ ВО ИВГПУ при проведении лекционных и лабораторных занятий по дисциплинам «Защита от коррозии» и «Физико-химические основы коррозии».

Проректор по учебной работе,
к.э.н., доцент

В.В. Шутенко

Директор ИСГЕН,
советник РААСН, д.т.н., доцент

В.Е. Румянцева

И.о. зав.кафедрой ХЭМ,
к.х.н., доцент

М.Д. Чеконова

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

сертификат

участника

№ 4

выдан Красильникову Г.В. - заведующему студолом
ЦДО и РП ЧУ и ОП 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

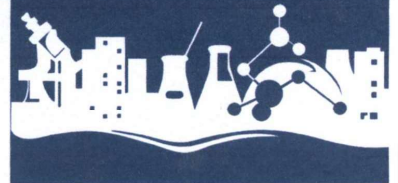
А.Б. Петрухин



г. Иваново, 25 апреля 2014 г.



• Иваново • ИВГПУ •





ДИПЛОМ

III Международный семинар-конкурс
молодых ученых и аспирантов,
работающих в области вяжущих веществ,
бетонов и сухих смесей

НАГРАЖДАЕТСЯ

Жрасильников Игорь Викторович

**за активное участие в Международном семинаре-конкурсе
молодых ученых и аспирантов, работающих в области
вяжущих веществ, бетонов и сухих смесей**

Руководитель проекта, главный редактор
Международного аналитического обозрения
«ALITinform: Бетон. Цемент. Сухие смеси»,
к.т.н. Э.Л. Большаков

Председатель научно-технического
комитета Конкурса, д.т.н., проф.,
Уральский федеральный университет
им. первого Президента России Б.Н. Ельцина
Ф.Л. Капустин

28 ноября 2012 г.
Москва, Экспоцентр



Возрождая традиции // Reviving traditions

ВЫСТАВКА «ALIT»
2012
ГОД



МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ
 ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ
 ВЫСШЕГО ПРОФЕССИОНАЛЬНОГО ОБРАЗОВАНИЯ

**ИВАНОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ЭНЕРГЕТИЧЕСКИЙ
 УНИВЕРСИТЕТ ИМЕНИ В.И.ЛЕНИНА**

ДИПЛОМ

награждается

участник конкурса инновационных проектов
 в рамках Международной научно-технической конференции
 студентов, аспирантов и молодых учёных «Энергия-2013»
 по программе «Участник молодежного научно-
 инновационного конкурса» (У.М.Н.И.К.- 2013)

Красильников Игорь Викторович

за активное участие в отборочном туре
 по направлению «Информационные технологии»

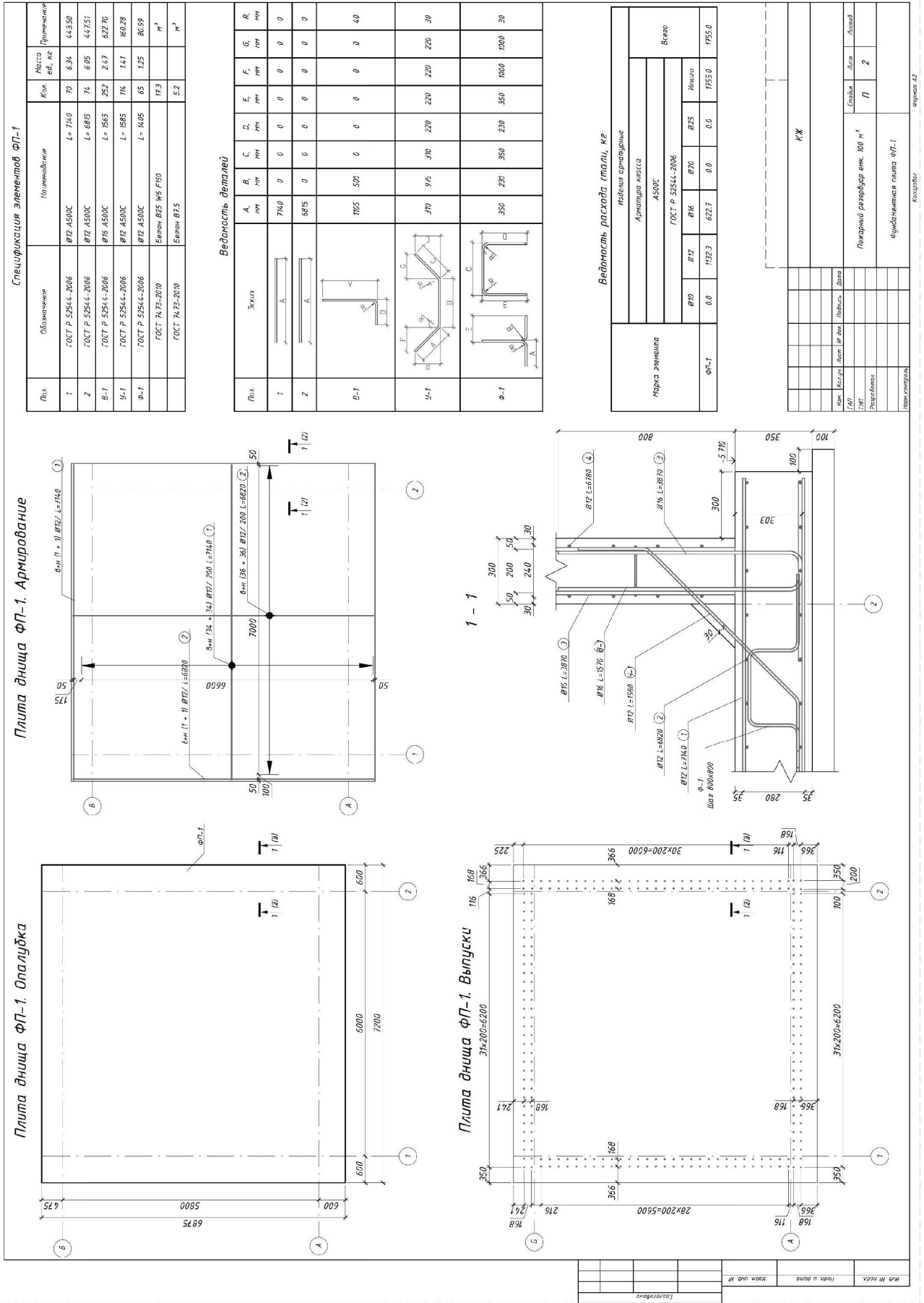
Ректор ИГЭУ



[Signature] С.В. Парарыкин

Апрель 2013 г.





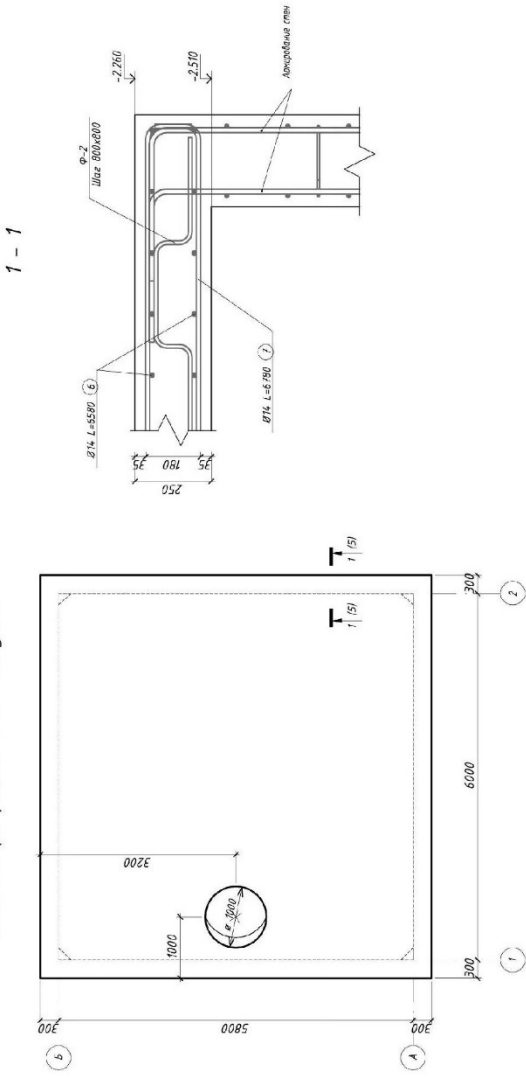
Спецификация элементов П-1

Поз.	Обозначение	Наименование	Кол.	Масса ед. ед.	Примечание
6	ГОСТ Р 52544-2006 Ø14 А500С L=6375	Ø14 А500С L=6375	68	7,94	54,009
7	ГОСТ Р 52544-2006 Ø14 А500С L=6735	Ø14 А500С L=6735	65	9,18	54,074
Ф-2	ГОСТ Р 52544-2006 Ø12 А500С L=1950	Ø12 А500С L=1950	64	1,05	67,48
	ГОСТ 8823-2010	Бетон В25 W5 F150	10,4		н ¹

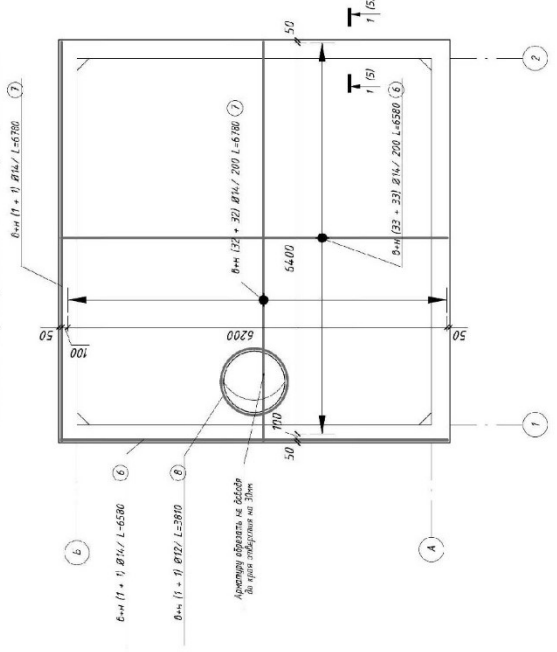
Ведомость деталей

№з.	Знаки	А, мм	В, мм	С, мм	Д, мм	Е, мм	Г, мм	Н, мм	Р, мм
6		150	6340	150	0	0	0	0	35
7		150	6540	150	0	0	0	0	35
Ф-2		350	195	350	350	350	1000	1000	30

Плита перекрытия П-1. Опалубка



Плита перекрытия П-1. Армирование



Ведомость расхода стали, кг

Марка элемента	Идентификация		Всего
	Арматура класса	Ø	
П-1	ГОСТ Р 52544-2006	Ø14	1067,7
	ГОСТ Р 52544-2006	Ø12	1067,7
	Ø10	Ø16	
	0,0	0,0	1067,7

Имя	Исполн.	Дата	Лист	Всего
			Лист	Лист
Плита перекрытия П-1				
К/Ж				