



СТРОИТЕЛЬНЫЕ МАТЕРИАЛЫ И ИЗДЕЛИЯ CONSTRUCTION MATERIALS AND PRODUCTS

DOI: 10.22363/1815-5235-2023-19-4-392-409
EDN: WNUWLC
УДК 691.328.1

НАУЧНАЯ СТАТЬЯ / RESEARCH ARTICLE

Физические особенности проблем жидкостной коррозии железобетона с позиций теории тепломассопереноса

С.В. Федосов^{1,2}  , И.В. Красильников^{2,3}  , В.Е. Румянцева^{2,3,4} , И.А. Красильникова⁵ 


¹ Национальный исследовательский Московский государственный строительный университет, Москва, Российская Федерация

² Научно-исследовательский институт строительной физики РААСН, Москва, Российская Федерация

³ Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Российская Федерация

⁴ Ивановская пожарно-спасательная академия ГПС МЧС России, Иваново, Российская Федерация

⁵ Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Российская Федерация

 fedosov-academic53@mail.ru, korasb@mail.ru

История статьи

Поступила в редакцию: 14 апреля 2023 г.

Доработана: 23 июля 2023 г.

Принята к публикации: 6 августа 2023 г.

Для цитирования

Федосов С.В., Красильников И.В., Румянцева В.Е., Красильникова И.А. Физические особенности проблем жидкостной коррозии железобетона с позиций теории тепломассопереноса // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. 2023. Т. 19. № 4. С. 392–409. <http://doi.org/10.22363/1815-5235-2023-19-4-392-409>

Аннотация. Представлены результаты исследования неизотермических массообменных процессов, протекающих при жидкостной коррозии железобетона. Показана степень разработанности данного направления исследования: приведена классификация жидкостной коррозии бетонов, описано влияние «свободного гидроксида кальция» на устойчивость минералов цементного камня, показано относительное изменение прочности бетона в зависимости от безразмерной концентрации гидроксида кальция. Для бетонных и железобетонных конструкций, подверженных жидкостной коррозии, сформулирована краевая задача неизотермического массопереноса в системе «цементный бетон — жидкость» на основе нелинейного дифференциального уравнения массопроводности параболического типа с произвольным видом функции начального распределения концентраций и комбинированными граничными условиями первого, второго и третьего рода. Предложен комбинированный подход решения задачи неизотермического нестационарного массопереноса, основанный на разделении жизненного цикла строительной конструкции на «микропроцессы», с последующим выделением по толщине конструкции в рамках рассматриваемого небольшого временного интервала на концентрационные зоны. Получены аналитические решения задачи нестационарного массопереноса в процессах

Федосов Сергей Викторович, академик РААСН, доктор технических наук, профессор кафедры технологий и организации строительства, Московский государственный строительный университет, Москва, Российская Федерация; ORCID: 0000-0001-6117-7529; E-mail: fedosov-academic53@mail.ru

Красильников Игорь Викторович, кандидат технических наук, доцент кафедры строительства и инженерных систем, Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Российская Федерация; ORCID: 0000-0003-3694-5906; E-mail: korasb@mail.ru

Румянцева Варвара Евгеньевна, член-корреспондент РААСН, доктор технических наук, профессор, директор института информационных технологий, естественных и гуманитарных наук, Ивановский государственный политехнический университет, Иваново, Российская Федерация; ORCID: 0000-0001-7226-4580; E-mail: varrym@gmail.com

Красильникова Ирина Александровна, кандидат технических наук, доцент кафедры химии, Владимирский государственный университет имени Александра Григорьевича и Николая Григорьевича Столетовых, Владимир, Российская Федерация; ORCID: 0000-0002-4342-4255; E-mail: irinanebukina@rambler.ru

© Федосов С.В., Красильников И.В., Румянцева В.Е., Красильникова И.А., 2023

This work is licensed under a Creative Commons Attribution 4.0 International License
<https://creativecommons.org/licenses/by-nc/4.0/legalcode>

жидкостной коррозии бетона для каждой выделенной концентрационной зоны, позволяющие рассчитывать концентрации целевого компонента в твердой фазе и тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов цементных бетонов. Проведены обширные численные эксперименты, показывающие влияние параметров процесса на динамику и кинетику жидкостной коррозии железобетона.

Ключевые слова: жидкостная коррозия, долговечность, железобетон, нестационарный массоперенос, метод микропроцессов, безразмерные переменные

Physical features of the problems of liquid corrosion of reinforced concrete from the standpoint of the theory of heat and mass transfer

Sergey V. Fedosov^{1,2}  , Igor V. Krasilnikov^{2,3}  ,
Varvara E. Rumyantseva^{2,3,4} , Irina A. Krasilnikova⁵ 


¹ Moscow State University of Civil Engineering (National Research University), Moscow, Russian Federation

² Scientific Research Institute of Construction Physics RAASN, Moscow, Russian Federation

³ Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russian Federation

⁴ Ivanovo Fire Rescue Academy of State Firefighting Service of Ministry of Russian Federation for Civil Defense, Emergencies and Elimination of Consequences of Natural Disasters, Ivanovo, Russian Federation

⁵ Vladimir State University, Vladimir, Russian Federation

 fedosov-academic53@mail.ru, korasb@mail.ru

Article history

Received: April 14, 2023

Revised: July 23, 2023

Accepted: August 6, 2023

For citation

Fedosov S.V., Krasilnikov I.V., Rumyantseva V.E., Krasilnikova I.A. Physical features of the problems of liquid corrosion of reinforced concrete from the standpoint of the theory of heat and mass transfer. *Structural Mechanics of Engineering Constructions and Buildings*. 2023;19(4):392–409. (In Russ.) <http://doi.org/10.22363/1815-5235-2023-19-4-392-409>

Abstract. The results of the study of non-isothermal mass-exchange processes occurring during liquid corrosion of iron-concrete are presented. The degree of development of this direction of research is shown: the classification of liquid corrosion of concrete is given, the effect of “free calcium hydroxide” on the stability of cement stone minerals is described, the relative change in the strength of concrete depending on the dimensionless concentration of calcium hydroxide is shown. For concrete and reinforced concrete structures subjected to liquid corrosion, the boundary value problem of non-isothermal mass transfer in the “cement concrete — liquid” system is formulated on the basis of a nonlinear differential equation of mass conductivity of a parabolic type with an arbitrary form of the initial concentration distribution function and combined boundary conditions of the first, second and third kind. A combined approach to solving the problem of non-isothermal unsteady mass transfer is proposed, based on the division of the life cycle of a building structure into “micro-processes”, followed by the separation of the thickness of the structure within the considered small time interval into concentration zones. Analytical solutions to the problem of unsteady mass transfer in the processes of liquid corrosion of concrete for each selected concentration zone have been obtained, allowing to calculate the concentrations of the target component in the solid phase, thereby predicting the dynamics and kinetics of destructive processes of cement concretes. Extensive numerical experiments have been carried out showing the effect of process parameters on the dynamics and kinetics of liquid corrosion of reinforced concrete.

Keywords: liquid corrosion, durability, reinforced concrete, unsteady mass transfer, method of “micro-processes”, dimensionless variables

Sergey V. Fedosov, Academician of the RAASN, Doctor of Technical Sciences, Professor of the Department of Technologies and Organization of Construction, Moscow State University of Civil Engineering, Moscow, Russian Federation; ORCID: 0000-0001-6117-7529; E-mail: fedosov-academic53@mail.ru

Igor V. Krasilnikov, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Construction and Engineering Systems, Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russian Federation; ORCID: 0000-0003-3694-5906; E-mail: korasb@mail.ru

Varvara E. Rumyantseva, Corresponding Member of the RAASN, Doctor of Technical Sciences, Professor, Director of the Institute of Information Technologies, Natural Sciences and Humanities, Ivanovo State Polytechnic University, Ivanovo, Russian Federation; ORCID: 0000-0001-7226-4580; E-mail: varrym@gmail.com

Irina A. Krasilnikova, Candidate of Technical Sciences, Associate Professor of the Department of Chemistry, Vladimir State University named after Alexander Grigoryevich and Nikolai Grigoryevich Stoletov, Vladimir, Russian Federation; ORCID: 0000-0002-4342-4255; E-mail: irinanebukina@rambler.ru

1. Введение

Все большее распространение получает проектирование и строительство новых уникальных объектов, эксплуатируемых в экстремальных, в том числе агрессивных по отношению к железобетону, условиях: промышленные, энергетические, гидротехнические и морские сооружения. В связи с этим к железобетону предъявляются повышенные требования коррозионной стойкости и способности длительно защищать стальную арматуру от коррозии. Исследование и повышение коррозионной стойкости бетонов с целью применения бетонов в агрессивных условиях эксплуатации без дополнительной защиты является в настоящее время актуальной задачей [1].

Исследование физико-химических процессов при жидкостной коррозии железобетона представляет как научный, так и промышленный интерес. Данное обстоятельство продиктовано требованиями проектирования и строительства долговечных зданий и сооружений, а кроме этого, необходимостью интеграции математических моделей нестационарных процессов, протекающих при эксплуатации бетонных и железобетонных конструктивных элементов, в цифровые имитационные модели жизненного цикла строительного объекта.

В строительных нормах отсутствуют рекомендации по проектированию и расчету долговечности конструкций с учетом реальных условий эксплуатации в агрессивной окружающей среде. Прогнозирование срока службы бетонных и железобетонных конструкций, оценка остаточного ресурса их эксплуатации является актуальной задачей, решение которой возможно с применением теории массопереноса.

Многие исследования посвящены разработке методов расчета железобетонных конструкций, подверженных коррозионному разрушению, моделированию развития повреждений. В работе [2] выполнено моделирование развития коррозионных трещин в бетоне с учетом комбинированного воздействия зависящих от времени деформаций слоев и механических свойств продуктов коррозии с применением принципа равновесия сил и совместимости деформаций. В 2021 году мексиканские ученые представили подход [3], основанный на искусственном интеллекте, для классификации риска деструкции образцов, включающих различные смеси и добавки. Результат исследований коррозионного и механического поведения железобетонных конструкций с различным содержанием отходов углеродного волокна, подвергнутых длительной точечной нагрузке и воздействию 3,5 % раствора хлорида натрия [4], показал, что отходы углеволокна можно использовать в железобетонных конструкциях для снижения коррозионной активности.

В [5] представлен численный подход к моделированию коррозии бетона, основанный на разделении процесса коррозии по микро- и макроячейному уровням, принят метод усредненного по пространству моделирования. На основе результатов моделирования и экспериментов было достигнуто дальнейшее понимание воздействия на профили ионов с учетом трех преобладающих механизмов, включая поляризацию/химическую реакцию, ионизацию и миграцию, обусловленную хемозлектрическим полем.

Нестационарный массоперенос в процессах жидкостной коррозии бетона с учетом химического воздействия жидкой агрессивной среды на уровне феноменологических уравнений смоделирован в [6]. Полученное решение позволяет рассчитать концентрацию переносимого компонента («свободного гидроксида кальция») по толщине конструкции, его содержание в жидкой фазе и среднее по толщине и объему конструкции.

Растрескивание бетона, вызванное трехмерным коррозионным расширением заполнителей смоделировано с помощью численной модели мезомасштаба [7]. Заполнители в модели представлены спиральными нитями. Учет заполнителей в виде пространственной спиральной структуры нитями при моделировании может эффективно повысить точность прогнозирования растрескивания бетона.

Предложена [8] математическая модель процессов хлоридной и карбонатной коррозии, в которой учтен массоперенос кислотного реагента в капиллярах продольного направления с перетоком в поперечные, в которых протекает реакция нейтрализации с образованием подвижной границы фазового превращения.

На основе сравнительных исследований моделей коррозионного повреждения железобетона было замечено, что среднее время начала коррозии арматуры (т.е. время депассивации покрытия арматуры) варьируется в диапазоне 15–20 лет [9]. В исследовании [10] была использована простая нейронная сеть с прямым и обратным распространением, в которой моделируются проблемы, связанные с нелинейными переменными. Модель нейронной сети, обученная для прогнозирования критического времени разрушения конструкции, дала очень хорошие результаты, близкие к фактическим расчетным результатам.

Для повышения сходимости результатов прогнозирования хлоридной коррозии в бетоне в работе [11] предлагается сосредоточиться на изучении влияния локальных свойств границы раздела сталь — бетон. Многие характеристики, которые можно обнаружить на границе раздела сталь — бетон, обычно не учитываются должным образом и не сообщаются в традиционных исследованиях.

Поиск в литературных источниках показал, что все исследования выполнялись, как правило, при стандартной температуре 20–25 °С и неизотермические процессы массопереноса при коррозии бетона не рассматривались. Однако огромное количество строительных конструкций зданий и сооружений эксплуатируются в условиях воздействия изменяющихся климатических и технологических температур, при одновременном (постоянном или периодическом) контакте конструкции с жидкостью. К таким конструкциям можно отнести все фундаменты зданий в зимний период времени, в особенности при высоком уровне грунтовых вод; фундаменты и полы производственных зданий с избыточным выделением тепла и влаги, градирни, резервуары и т.д. Все железобетонные конструкции на водных объектах (дамбы, причалы, плотины, пирсы, порты и другие) эксплуатируются в водной среде, температура которой, особенно в климатических условиях России, значительно изменяется в течение года.

Параметры тепло- и массообменных процессов имеют существенно разные численные значения при разных температурах, влажностях, концентрациях различных веществ.

Цель настоящего исследования — разработка метода расчета динамики и кинетики массообменных процессов при жидкостной коррозии цементных бетонов с учетом изменений условий эксплуатации конструкций. Для достижения поставленной цели необходимо разработать физико-математическую модель нестационарного массопереноса целевого компонента (гидроксида кальция) при жидкостной коррозии бетона с учетом изменяющихся условий в процессе эксплуатации, которая позволит прогнозировать динамику (т.е. изменение профиля концентрации по толщине конструкции целевого компонента во времени) и кинетику процесса (т.е. изменение во времени общего количества переносимого вещества). Выполнить решение сформулированной задачи нестационарного массопереноса и провести численные эксперименты, показывающие влияние параметров процесса на динамику и кинетику жидкостной коррозии цементных бетонов.

2. Физико-химические особенности коррозии цементных бетонов

Коррозия представляет процесс разрушения конструкции или материала в результате воздействия химических или физических факторов [12]. При проектировании и моделировании по жизненному циклу объектов строительства актуальным становится необходимость учета действительных условий работы конструкции в окружающей ее среде. Необходимо принимать во внимание не только вид агрессивной среды и концентрацию агрессивных веществ в ней, но и колебания температуры, влажности, агрессивности и характеристики конструкции, которые на протяжении жизненного цикла будут претерпевать изменения. Это позволит правильно выбрать исходные материалы, назначить необходимую диффузионную непроницаемость конструкции, что, с одной стороны, обязательно обеспечит необходимую долговечность, а с другой — позволит оптимизировать параметры структуры, режимы изготовления и свойства бетона в конструкциях, материалах и изделиях.

Коррозию бетона, при воздействии на него жидкостей, следует разделить на три вида, по которым принципиально отличается причина разрушения материала:

– при коррозии бетона I вида он находится во взаимодействии с водой низкой жесткости, имеющиеся в ней количество солей настолько мало, что их возможным химическим взаимодействием с составляющими бетона можно пренебречь, деструкцию вызывают процессы: массоперенос свободного гидроксида кальция и последующий гидролиз клинкерных минералов цементного камня. После начала разложения высокоосновных соединений цементного камня изменяются механические характеристики бетона, в первую очередь прочность;

– при коррозии бетона II вида он находится во взаимодействии с водными растворами солей и кислот, которые диффундируют в его капиллярно-пористую структуру и вступают в химическое взаимодействие со свободным гидроксидом кальция, параллельно происходит массоперенос свободного гидроксида кальция в жидкость. Продукты реакций — легко растворимы водой, либо аморфные малорастворимые, не обладающие вяжущей способностью. Деструкция развивается так же ввиду начавшегося разложения высокоосновных соединений цементного камня;

– при коррозии бетона III вида он находится во взаимодействии с водными растворами солей и кислот (преимущественно сульфатов), которые диффундируют в его капиллярно-пористую структуру и вступают в химическое взаимодействие с составляющими цементного камня, параллельно происходит массоперенос свободного гидроксида кальция в жидкость. Продукты реакций — малорастворимые водой кристаллизующиеся соли. Кристаллы образующихся веществ превышают размеров пор бетона, что вызывает значительные внутренние напряжения в стенках структуры цементной матрицы.

Коррозия бетона почти всегда начинается с цементного камня, стойкость которого обычно меньше, чем каменных заполнителей. Цементный камень состоит из соединений, образовавшихся в процессе его твердения [13]. В нём содержатся также не гидратированные зёрна цемента, так как гидратация наиболее крупных частиц, развивающаяся от поверхности, вглубь этих частиц идёт медленно и практически может не закончиться даже через несколько лет или десятилетий. Кроме того, в цементном камне имеются открытые и закрытые поры и капиллярные ходы, заполненные воздухом или водой. Таким образом, затвердевший цемент представляет собой микроскопически неоднородную систему. В цементном камне всегда имеется в большем или меньшем количестве свободная известь, образующаяся главным образом при частичном гидролизе трехкальциевого силиката [12].

Все минералы цементного камня поддерживают стабильное существование только в растворах гидроксида кальция определённых концентраций [12; 14]. Концентрации гидроксида кальция, необходимые для поддержания стабильного существования минералов цементного камня на вяжущем из простого портландцемента, приведены в таблице.

**Равновесные концентрации гидроксида кальция для растворов различных минералов цементного камня /
Equilibrium concentrations of calcium hydroxide, for solutions of various cement stone minerals**

Минерал цементного камня / Cement Stone Mineral	Химическая формула / Chemical formula	Содержание в цементном камне, % / Content in cement stone, %	Граничные значения равновесной концентрации Ca(OH) ₂ , мг/л (в пересчете на CaO) / Boundary values Equilibrium concentration Ca(OH) ₂ , mg/l (in terms of CaO)	
			от / from	до / to
Трёхкальциевый силикат / Tricalcium silicate	3CaO·SiO ₂ ·3H ₂ O	37–60	1100	1290
Двухкальциевый силикат / Bicalcium silicate	2CaO·SiO ₂ ·2H ₂ O	15–37	1290	1290
Однокальциевый силикат / Singlecalcium silicate	CaO·2SiO ₂ ·H ₂ O	2–5	310	520
Четырехкальциевый алюминат / Fourcalcium aluminate	4CaO·Al ₂ O ₃ ·12H ₂ O	0,1–4	1060	1080
Трёхкальциевый алюминат / Tricalcium aluminate	3CaO·Al ₂ O ₃ ·6H ₂ O	7–15	415	560
Двухкальциевый алюминат / Bicalcium aluminate	2CaO·Al ₂ O ₃ ·7H ₂ O	0,1–4	160	360
Четырехкальциевый гидроферрит / Tetracalcium hydro-ferrite	4CaO·Fe ₂ O ₃ ·13H ₂ O	1–8	1060	1290
Двухкальциевый гидроферрит / Bicalcium hydroferrite	2CaO·Fe ₂ O ₃ ·H ₂ O	0,5–6	640	1060
Гидросульфалюминат кальция / Calcium Hydrosulfoaluminate	3CaO·Al ₂ O ₃ · ×3CaSO ₄ ·30H ₂ O	0,1–2	45	1290

Внутренняя структура цементного камня выходит из состояния равновесия уже при незначительном изменении концентрации свободного гидроксида кальция. При снижении концентрации свободного гидроксида кальция ниже определенных пороговых значений (табл.) начинается диссоциация высокоосновных соединений цементного камня в следующей последовательности: двухкальциевый силикат (если раствор гидроксида кальция ненасыщенный); трёхкальциевый силикат (на 15 %); четырехкальциевый алюминат (на 16 %); четырехкальциевый гидроферрит (на 18 %); двухкальциевый гидроферрит; трехкальциевый алюминат; однокальциевый силикат; двухкальциевый алюминат; гидросульфалюминат кальция. Продуктами гидролиза высокоосновных составляющих цементного камня являются оксиды и основания кальция,

алюминия, кремния, железа. Диссоциация высокоосновных соединений неизбежно приведет к изменению физико-механических свойств бетона, в особенности снижению его прочностных характеристик [12], что в конечном итоге повлияет на напряжённо-деформируемое состояние строительных конструкций.

Как показывают результаты множественных исследований профессоров В.М. Москвина и Ф.М. Иванова [12; 15] снижение общего количества гидроксида кальция на 20 % от первоначального, после изготовления конструкции, снижает прочность цементного камня на 20...25 %, а дальнейшее уменьшение еще на 10 % (на 30 % от первоначального) резко уменьшает ее на 67 %.

Интенсивность растворения, фильтрации, капиллярного переноса, диффузии, химического взаимодействия с агрессивными компонентами гидроксида кальция из образцов цементного раствора и бетона, характеризует развитие коррозии бетона, а полученные количественные оценки выщелачивания гидроксида кальция могут быть использованы для ориентировочного прогнозного подсчета изменения прочностных свойств бетона. В основном исследователи картину изменения прочности бетона при воздействии на него агрессивных сред отражают в виде кинетических кривых, т.е. получают данные изменения прочности образцов во времени, варьируя при этом составом бетонных смесей, видами и концентрациями агрессивных веществ. В исследованиях не рассматривались структурные изменения в бетоне и не всегда выполнялась корреляция по размерам образцов.

Для удобства использования полученных данных можно провести их аппроксимацию любой математической функцией. Нами выполнено приближение двумя функциями: параболой и экспонентой, эмпирические зависимости безразмерной концентрации $Z = (C_0 - C) / C_0$ удаленного массообменными процессами из структуры бетона гидроксида кальция с относительной прочностью бетона:

$$r = \frac{R}{R_0} = -12,3\bar{Z}^2 + 1,47\bar{Z} + 1. \quad (1)$$

$$r = \frac{R}{R_0} = -0,032 + 1,032 \exp(-3,474Z). \quad (2)$$

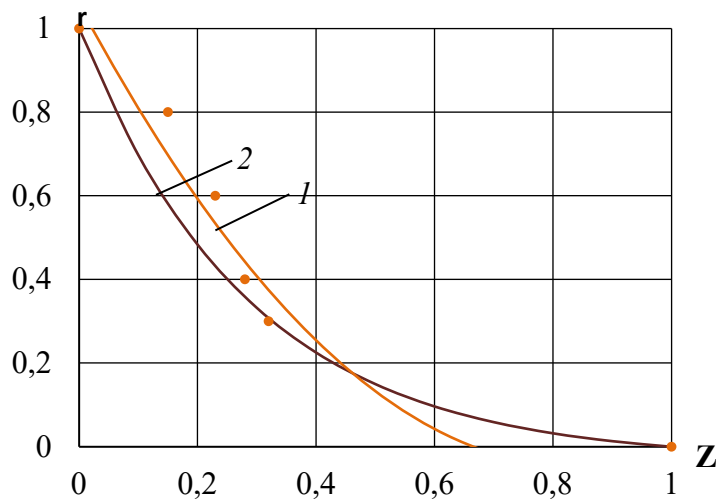


Рис. 1. Относительное изменение прочности бетона $r = R/R_0$ в зависимости от безразмерной концентрации гидроксида кальция $Z = (C_0 - C) / C_0$:

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;
 1 — уравнение параболы; 2 — уравнение экспоненты; точки — литературные данные [12; 15]

Figure 1. Relative change in concrete $r = R/R_0$ strength depending on the dimensionless concentration of calcium hydroxide $Z = (C_0 - C) / C_0$:

C_0 — initial concentration of calcium hydroxide, g / l; C — concentration of calcium hydroxide, g / l;
 R_0 — concrete strength before leaching, МПа; R — concrete strength corresponding to the concentration of C , МПа;
 1 — parabola equation (1); 2 — exponential equation (2); points — literature data [12; 15]

На рис. 1. графически показано изменение коэффициента стойкости от безразмерной концентрации гидроксида кальция. Полученные эмпирические уравнения (1) и (2) можно использовать в информационных моделях жизненного цикла объектов строительства для моделирования изменения прочности бетона по толщине конструктивных элементов при эксплуатации железобетонной конструкции в жидкой агрессивной среде [16].

Гидроксид кальция определяет равновесие в капиллярно-пористой структуре цементного камня, изменения содержания которого в теле бетона приводят к изменениям механических свойств бетона, а в конечном итоге — на напряжённо-деформируемое состояние строительных конструкций. Этот процесс обусловлен диффузией «свободного гидроксида кальция» из толщи бетона к его поверхности, граничащей со средой, переходом вещества через границу раздела фаз «твёрдое тело — жидкость» и распределением в жидкой среде. Особенно интенсивно массоперенос происходит в зоне контакта бетона с жидкостью, разрушая, в первую очередь, защитный слой арматуры, тем самым провоцируя деструктивных электрохимических реакций на поверхности стальной арматуры.

Огромное количество строительных конструкций эксплуатируется в неизотермических условиях, что вызвано колебаниями температур в течение суток, года и т.д. Кроме этого, на противоположных границах конструкции зачастую бывают различные температуры, что формирует температурные поля по толщине конструкции, а следовательно, и изменение параметров массопереноса, в первую очередь коэффициента массопроводности.

Моделирование неизотермического нестационарного массопереноса в системе цементный бетон — жидкость, параметры процесса которого зависят и от температуры, и от концентрации переносимого компонента можно осуществить, опираясь на теорию массопереноса, приняв расчетную схему модели в соответствии с рис. 2. Предварительно необходимо, с использованием алгебраических уравнений, выполнить переход от температурно-концентрационных зависимостей (C, t) коэффициентов массопроводности и массосотдачи к пространственно-временным (x, τ).

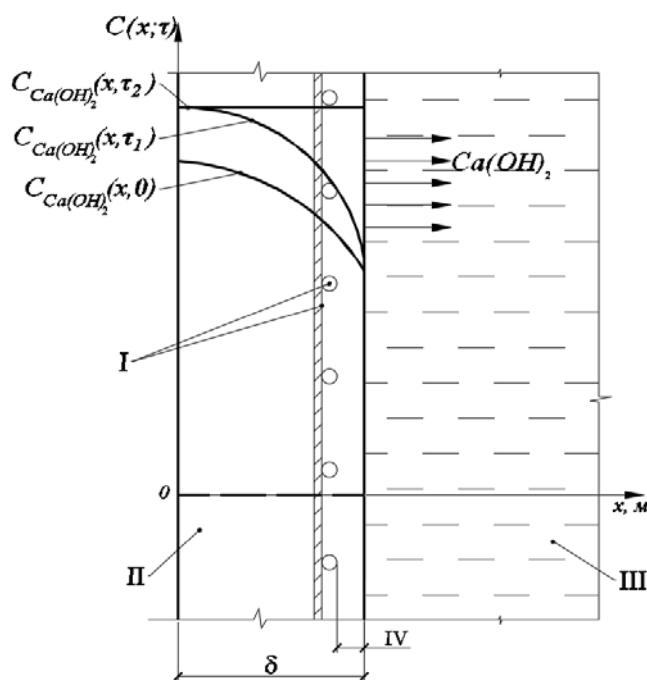


Рис. 2. Система «арматура — цементный бетон — жидкая среда»:

I — арматура; II — бетон; III — жидкая среда; IV — защитный слой

Figure 2. The system “reinforcement — cement concrete — liquid medium”:

I — reinforcement; II — concrete; III — liquid medium; IV — protective layer

Согласно теории массопереноса А.В. Лыкова в общем случае для коррозии первого и второго вида диффузия «свободного гидроксида кальция» в пористой структуре бетона описывается нелинейным дифференциальным уравнением массопроводности параболического типа с источником членом [18; 19]:

$$\frac{\partial C(x, \tau)}{\partial \tau} = \text{div}[k(x, \tau) \text{grad} C(x, \tau)] + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \quad (3)$$

где: $k(x, \tau)$ — коэффициент массопроводности (диффузии), изменяющийся по толщине стенки по заданному математическому закону от координаты и времени, $\text{м}^2/\text{с}$; $C(x, \tau)$ — распределение концентраций «свободного гидроксида кальция» в бетоне в момент времени τ в произвольной точке с координатой x , $\text{кг Са(ОН)}_2/\text{кг бетона}$; $q_v(x, \tau)$ — мощность объемного источника массы вследствие химических или фазовых превращений, $\text{кг Са(ОН)}_2/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$; $\rho_{\text{бет}}$ — плотность бетона, $\text{кг}/\text{м}^3$.

Уравнение массопроводности в виде (3) позволяет производить расчеты при изменяющихся по времени и координате параметров процесса: коэффициентов массопроводности и массоотдачи, мощности объемного источника массы вследствие фазовых и химических превращений, что очень важно для большинства практических расчетов физической картины процессов массопереноса и конечных результатов расчетов [20; 21]

3. Комбинированный численно-аналитический метод моделирования нестационарного массопереноса

Получить аналитическое решение нелинейного дифференциального уравнения крайне затруднительно (3), особенно в условиях изменения численного значения граничных условий и коэффициентов переноса по толщине конструкции. Решение описанной выше задачи нами предложено провести сочетанием методов численных и аналитических. Численными являются примененные одновременно методы микропроцессов [22–24] и зональный. При такой комбинации весь жизненный цикл конструкции разбивается на микропроцессы (временные интервалы). По толщине конструкции, ввиду изменения температуры и концентрации гидроксида кальция, будет изменяться и коэффициент массопроводности. В свою очередь, изменение коэффициента массопроводности будет влиять на искомые поля концентраций гидроксида кальция. Учесть данный факт при решении дифференциального уравнения принятым численно-аналитическим методом можно условно разбивая конструкцию по толщине на концентрационные зоны, в пределах которой значение коэффициента массопроводности в рамках рассматриваемого микропроцесса будет считаться постоянным. В результате этого для i -го микропроцесса задача по расчету распределения концентраций разложится на несколько упрощенных задач, распределенных по концентрационным зонам, показанным на рис. 3.

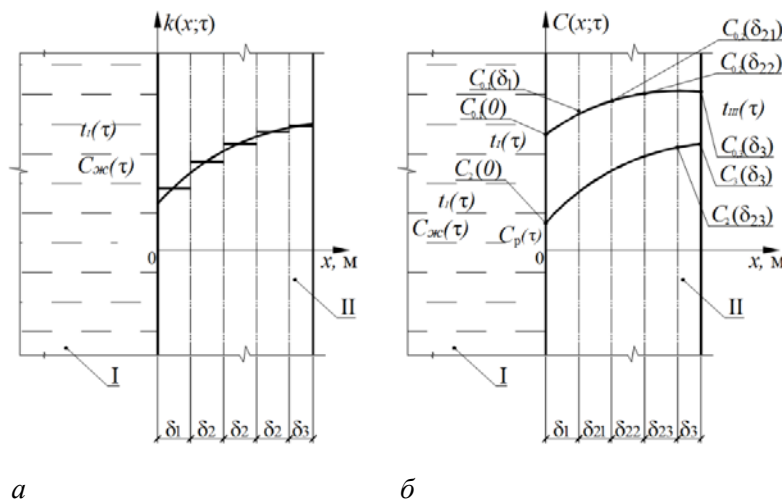


Рис. 3. Схема разделения конструкции на концентрационные зоны
Figure 3. Diagram of the structure division into concentration zones

Предварительно необходимо, с использованием алгебраических уравнений, выполнить переход от температурно-концентрационных зависимостей (C , t) коэффициентов массопроводности и массоотдачи к пространственно-временным (x , τ). По толщине конструкции, ввиду изменения температуры и концентрации гидроксида кальция, будет изменяться и коэффициент массопроводности (рис. 3, а).

Первая зона — слой бетона, находящийся рядом с границей раздела фаз (в дальнейших расчетах все математические выкладки для этой зоны будут с индексом «1»). На границе раздела фаз осуществляется конвективная массоотдача целевого компонента в жидкую фазу, что математически отражается в граничных условиях III рода, а на противоположной границе задействуются граничные условия первого рода. В случае образования на поверхности бетона биопленки, именно она в расчете будет принята за первую зону.

Промежуточные зоны — внутренние слои бетона не доступные из вне, (в дальнейших расчетах все математические выкладки для этой зоны будут с индексом «2»), количество промежуточных зон определяется в зависимости от изменения коэффициента массопроводности по толщине конструкции, с учетом требуемой точности расчета. У левой границы слоя, где устанавливаются более низкие концентрации, по сравнению с противоположной границей, за счет градиента концентраций действует поток массы, что математически отражается в граничных условиях II рода, а на противоположной границе задействуются граничные условия первого рода.

Крайняя зона — слой бетона, находящийся рядом с внешней не жидкой средой, считаемой не агрессивной, либо на него нанесен слой изоляции (в дальнейших расчетах все математические выкладки для этой зоны будут с индексом «3»). У левой границы слоя, где устанавливаются более низкие концентрации, по сравнению с противоположной границей, за счет градиента концентраций действует поток массы, что математически отражается в граничных условиях II рода, а на противоположной границе ввиду отсутствия массопотока через границу конструкции, контактирующей с окружающей средой применяется “условием непроницаемости”.

Выполненное разделение на три вида концентрационных зон позволяет заменить аналитическое решение сложной нелинейной задачи нестационарного массопереноса систем в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции на 3 типа более простых задачи с линейными дифференциальными уравнениями. Количество промежуточных слоев, в которых значения коэффициента массопроводности приняты постоянными по толщине условно выделяемого слоя, в первую очередь диктуется допустимой погрешностью и подбирается итерационным способом.

При сопряжении полученных распределений концентраций по отдельным зонам должны выполняться обязательные равенства: концентрации на левой границе зоны и на правой границе смежной зоны, т.е. значения, рассчитанные для одной и той же точки соседних концентрационных зон должны быть равны; плотности потоков массы на левой границе зоны и на правой границе смежной зоны, т.е. потоки массы в одной и той же точки, но на разных концентрационных зонах одинаковые.

Выполнив разделение толщины конструкции и периода ее эксплуатации по принципам изложенным выше, получить необходимые решения в пределах одного любого микропроцесса и концентрационной зоны несложно аналитически методом интегрального преобразования Лапласа.

4. Результаты и обсуждение

Расчет массопереноса по описанной выше схеме производится от границы раздела фаз, т.е. начиная с первой зоны. Отличительной особенностью этой зоны является то, что происходит переход переносимого компонента — «свободного гидроксида кальция» из твердой фазы в жидкую. Данный переход лимитируется внешней массоотдачей, а математически отражается в граничных условиях третьего рода.

На первой концентрационной зоне происходит перенос гидроксида кальция от правой границе к левой (подвод массы к границе раздела фаз) с последующим переходом переносимого компонента из капиллярно-пористой структуры цементного бетона во внешнюю жидкую среду [22]. Данный переход вещества описывается уравнением внешней конвективной массоотдачи, а математически отражается в граничных условиях третьего рода. Для первой зоны, задача нестационарного массопереноса в системе взаимодействия гидроксида кальция, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_1, \quad (4)$$

начальное условие: $C_1(x, \tau)|_{\tau=0} = C_1(x, \tau) = C_{0,1}(x), \quad (5)$

граничные условия: $C_1(\delta_1, \tau) = C_{\delta_1}, \beta[C_p(\tau) - C_1(0, \tau)] = k \frac{\partial C_1(0, \tau)}{\partial x}, \quad (6)$

где $C_{0,1}(x)$ — распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона в начале i -го микропроцесса по толщине первой концентрационной зоны, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона; $C_1(x)$ — распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине первой концентрационной зоны в конце i -го микропроцесса, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона; $C_p(\tau)$ — равновесная концентрация гидроксида кальция в жидкости на поверхности цементного бетона, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона; k_1 — коэффициент массопроводности, имеющий фиксированное значение по толщине первой концентрационной зоны, $\text{м}^2/\text{с}$; β — коэффициент массоотдачи в жидкой среде, $\text{м}/\text{с}$; δ_1 — толщина первой концентрационной зоны, м ; x — координата, м ; τ — время, с .

Начальное условие (5) показывает, что в момент времени, принимаемый за начало расчета i -го микропроцесса, концентрация переносимого компонента (гидроксида кальция) распределена по толщине конструкции неравномерно. При этом начальное распределение концентрации переносимого компонента в твердой фазе должно быть описано какой-либо математической функцией [25].

Поскольку на левой границе происходит взаимодействие по схеме «твердое тело — жидкость», то необходимо учитывать конвективный перенос вещества, т.е. применить граничные условия третьего рода, описанные уравнением (6).

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

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C(x, \tau) - C_p}{C_{\delta_1}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta_1}, \quad Fo_m = \frac{k\tau}{\delta_1^2}, \quad Bi_m = \frac{\beta\delta_1}{k_1}, \quad (7)$$

где $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$ — безразмерная концентрация гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине первой концентрационной зоны; \bar{x} — безразмерная координата; Fo_m — массообменный критерий подобия Фурье; Bi_m — массообменный критерий подобия Био.

Краевая задача массопроводности в первой зоне (4)–(6) в критериях подобия и безразмерных координатах запишется в виде

$$\frac{\partial Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_1(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (8)$$

$$\text{начальное условие:} \quad Z_1(\bar{x}, 0) = Z_{0,1}(\bar{x}), \quad (9)$$

$$\text{граничные условия:} \quad Z_1(1, Fo_m) = Z_{\delta_1}, \quad \frac{\partial Z_1(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Bi_m Z_1(0, Fo_m). \quad (10)$$

Решение задачи (8)–(10) выполнено методом интегрального преобразования Лапласа. Проведя ряд сложных тригонометрических преобразований, получено окончательное решение искомой краевой задачи (8)–(10) в безразмерных переменных, позволяющее рассчитывать динамику полей концентраций целевого компонента в неограниченной пластине с массопереносом, лимитируемым внутренней диффузией и внешней массоотдачей:

$$Z_1(\bar{x}, Fo_m) = Z_{\delta_1} \frac{Bi_m \bar{x} + 1}{Bi_m + 1} + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \frac{Bi_m \sin(\mu_m \bar{x}) + \mu_m \cos(\mu_m \bar{x})}{(Bi_m + 1) \cos \mu_m - \mu_m \sin \mu_m} \times \\ \times \exp(-\mu_m^2 Fo_m) \left[\frac{Z_{\delta_1}}{\mu_m} - \int_0^1 Z_{0,1}(\xi) \sin[\mu_m(1 - \xi)] d\xi \right]. \quad (11)$$

Рассмотрим изменение распределения концентраций на различных временных этапах в первой зоне. В принятом нами критериальном подходе решения и анализа нестационарного массопереноса время отражается в массообменном критерии Фурье. Проведем численные эксперименты прогнозирования МССГК i -го микропроцесса первой зоны, непосредственно взаимодействующего с жидкой фазой, при различных

начениях массообменного числа Био, которое характеризует соотношение сил внешней и внутренней диффузии. На рис. 4. демонстрируются результаты расчета профилей безразмерных МССГК $Z_1(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине первого микроучастка, на левой границе которой происходит массоотдача свободного гидроксида кальция в жидкую среду. Отметим, что при $Bi_m < 1$ массоперенос преимущественно определяется внешней массоотдачей, а при $Bi_m > 1$ внутренней диффузией.

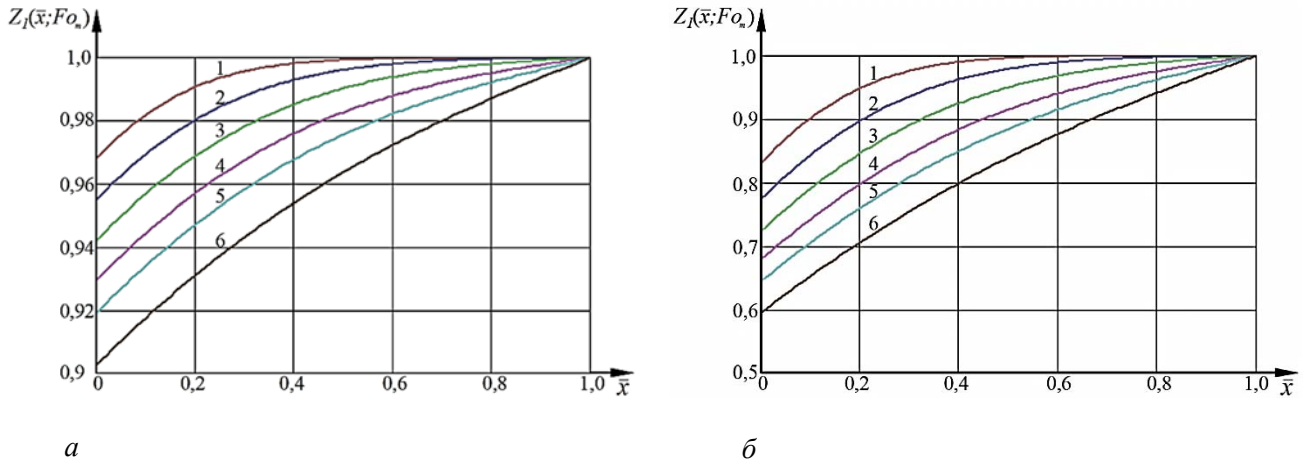


Рис. 4. Изменение безразмерных концентраций $Z_1(\bar{X}, Fo_m)$ по толщине бетонной конструкции в первой зоне, находящейся в контакте с жидкостью при числах Фурье: $Fo_m = 1 - 0,03; 2 - 0,06; 3 - 0,1; 4 - 0,15; 5 - 0,2; 6 - 3$; *a* — $Bi_m = 0,1$; *б* — $Bi_m = 1$

Figure 4. Change in dimensionless concentrations of $Z_1(\bar{X}, Fo_m)$ along the thickness of the concrete structure in the first zone in contact with the liquid at Fourier numbers : $Fo_m = 1 - 0.03; 2 - 0.06; 3 - 0.1; 4 - 0.15; 5 - 0.2; 6 - 3$; *a* — $Bi_m = 0.1$; *б* — $Bi_m = 1$

При исследовании кинетики массопереноса, лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей, определялись следующие параметры: изменение по времени безразмерной концентрации переносимого компонента на поверхности бетона, изменение по времени средней безразмерной концентрации переносимого компонента в первой зоне, изменение градиента безразмерных концентраций на границе первой и второй зоны. Результаты кинетических расчетов средних безразмерных концентраций первого условного слоя бетона и градиента безразмерных концентраций «свободного гидроксида кальция» на условной границе разделения первого и второго слоев при различных значениях массообменного числа Био приведены на рис. 4. Последовательный анализ кривых (см. рис. 4) показывает продвижение потока массы от левой границы зоны к правой. Проведенные расчеты при $Fo_m < 0,1$ показывают что за данный промежуток времени поток массы не достигает правой границы первой концентрационной зоны.

Под кинетикой массопереноса, в соответствии с заложенными в трудах А.В. Лыкова положениями теории тепломассопереноса, подразумевается изменение исследуемого параметра (температура, влажность, концентрация) во времени [18].

В рамках проводимого численного эксперимента, направленного на изучение нестационарного массопереноса в гетерогенной системе «железобетонная конструкция — жидкость», с учетом принятого разделения на концентрационные зоны целесообразно исследовать в кинетике параметры: изменения средней по первой концентрационной зоне концентраций гидроксида кальция; изменение градиента концентраций на границе первой и второй зон (рис. 5).

Поток массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных слоев определяется градиентом концентраций предшествующего условно выделенного слоя:

$$k_1 \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta_1} = k_1 \text{grad } C_1(\delta_1, \tau) = k_2 \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta_1} \quad (12)$$

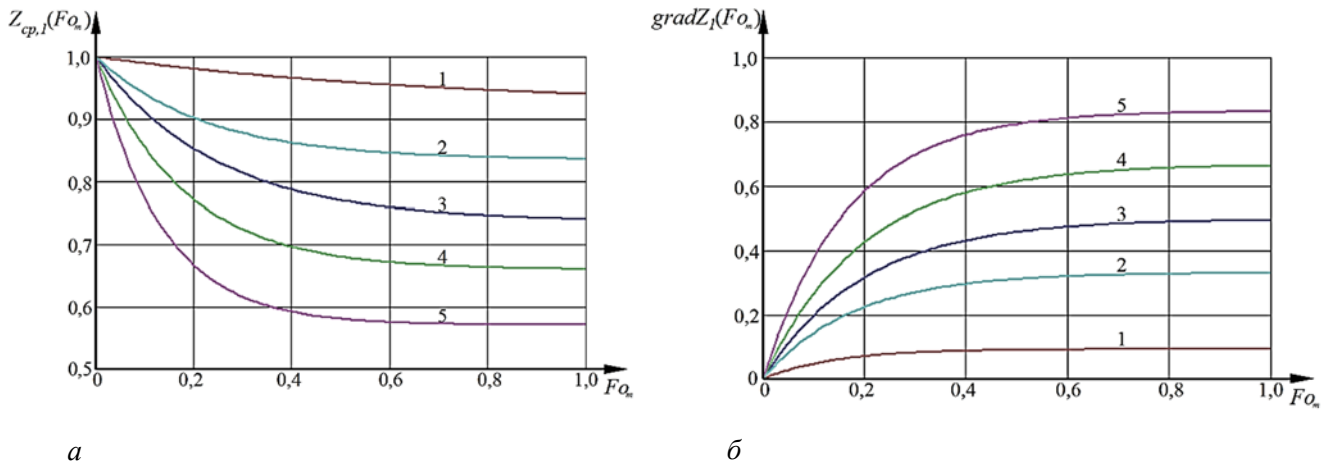


Рис. 5. Кинетический профиль средних безразмерных концентраций в первой зоне (а) и изменение градиента безразмерных концентраций на условной границе разделения первого и второго слоев (б) при $Bi_m = 1$ — 0.1; 2 — 0.5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 5

Figure 5. Kinetic profile of average dimensionless concentrations in the first zone (a) and the change in the gradient of dimensionless concentrations at the conditional boundary of separation of the first and second layers (b) at $Bi_m = 1$ — 0.1; 2 — 0.5; 3 — 1; 4 — 2; 5 — 5

Математически задача массопереноса в неограниченной пластине, при наличии с левой стороны пластины потока массы, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = k_2 \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2}, \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_2, \quad (13)$$

начальное условие: $C_2(x, \tau)|_{\tau=0} = C_2(x, \tau) = C_{0,2}(x), \quad (14)$

граничные условия: $C_2(\delta_2, \tau) = C_{\delta_2}, \quad \rho_{бет} k_2 \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta_1} = -q_{m1}. \quad (15)$

Здесь обозначено: $C_{0,2}(x)$ — распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона в начале i -го микропроцесса по толщине промежуточной концентрационной зоны, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона; $C_2(x)$ — распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине промежуточной концентрационной зоны в конце i -го микропроцесса, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона; q_{m1} — плотность потока массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных слоев, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; k_2 — коэффициент массопроводности, имеющий фиксированное значение по толщине промежуточной концентрационной зоны, $\text{м}^2/\text{с}$; δ_2 — толщина условно выделенной второй концентрационной зоны, м.

Граничное условие (15) показывает наличие потока массы вещества на границе двух слоев. Величина потока определяется по градиенту предшествующего слоя.

Решение поставленной задачи (13)–(15) проводим в безразмерных переменных, с интеграцией в дифференциальные уравнения критериев подобия, что упростит качественную оценку и анализ процесса массопереноса при коррозии бетона:

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) = \frac{C_2(x, \tau) - C_{\delta_2}}{C_{\delta_2}}, \quad \bar{x} = \frac{x}{\delta_2}, \quad Fo_m = \frac{k_2 \tau}{\delta_2^2}, \quad Ki_{m1}^* = \frac{q_{m1} \delta_2}{k_2 C_{\delta_2} \rho_{бет}}, \quad (16)$$

$Z_2(\bar{x}, Fo_m)$ — безразмерная концентрация гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине условно выделенных промежуточных концентрационных зон; \bar{x} — безразмерная координата, Fo_m —

массообменный критерий подобия Фурье; Ki_{m1}^* — модифицированный массообменный критерий подобия Кирпичева.

Краевая задача массопроводности в промежуточной зоне (13)–(15) в критериях подобия и безразмерных координатах запишется в виде

$$\frac{\partial Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_2(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (17)$$

начальное условие: $Z_2(\bar{x}, 0) = Z_{0,2}(\bar{x}), \quad (18)$

граничные условия: $Z_2(1, Fo_m) = Z_{\delta 2}, \quad -\frac{\partial Z_2(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Ki_{m1}^*. \quad (19)$

Решение дифференциального уравнения (17) с неравномерным начальным (18) и граничными условиями (19) следующее:

$$Z_2(\bar{x}, Fo_m) = Ki_{m1}^*(\bar{x} - 1) + 2 \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) d\xi + \frac{8}{\pi^2} Ki_{m1}^* \sum_{m=1}^{\infty} \frac{1}{(2m-1)^2} \cos\left[\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}(2m-1)^2 Fo_m\right] + \\ + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos\left[\frac{\pi}{2}(2m-1)\bar{x}\right] \cdot \exp\left[-\frac{\pi^2}{4}(2m-1)^2 Fo_m\right] \int_0^1 Z_{0,2}(\xi) \cos\left[\frac{\pi}{2}(2m-1)\xi\right] d\xi. \quad (20)$$

Выражение (20) позволяет рассчитать динамику полей концентраций целевого компонента в неограниченной пластине при наличии потока массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных слоев. Рассмотрим динамику полей концентраций на различных временных этапах, рассчитанную по выражению (20) (рис. 6). На левой границе действует поток массы вещества, сформировавшийся от градиента концентраций предшествующего слоя, продвигающийся, с течением времени, к правой границе рассматриваемого слоя. Продвижение фронта потока массы вглубь промежуточной зоны по времени наглядно демонстрирует рис. 6. Распределение концентраций изменяется слева направо по градиенту предшествующего слоя. Так, например, следует отметить близость градиентов при массообменных критериях Фурье первого $Fo_{m1} = 0,1$ и второго $Fo_{m2} = 0,05$ слоев (см. рис. 4 и 6). Следует заметить, что в рамках принятого разделения на концентрационные зоны при одном и том же рассматриваемом временном интервале критерии Фурье соседних зон никогда не будут равны, в силу неравенства в них коэффициентов массопроводности. Изменение безразмерного градиента концентраций на правой границе любого промежуточного слоя для наиболее распространенного интервала значений модифицированного массообменного критерия Кирпичева при жидкостной коррозии бетона в графической форме приведено на рис. 7. Отмечаем, что на отрезке $0 \leq Fo_m \leq 0,1$ градиент крайне мал.

В крайнем слое задача массопереноса, при наличии с левой стороны пластины потока массы и отсутствия массопотока с правой стороны, запишется следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial \tau} = k_3 \frac{\partial^2 C_3(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad \tau > 0, \quad 0 \leq x \leq \delta_3, \quad (21)$$

начальное условие: $C_3(x, \tau)|_{\tau=0} = C_3(x, \tau) = C_{0,3}(x), \quad (22)$

граничные условия: $\frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=1} = 0, \quad \rho_{bem} k_3 \frac{\partial C_3(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta-\delta_3} = -q_{m3}. \quad (23)$

Здесь обозначено: $C_{0,3}(x)$ — распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона в начале i -го микропроцесса по толщине крайней концентрационной зоны, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона; $C_3(x)$ — распределение концентрации гидроксида кальция в поровой структуре бетона по толщине крайней концентрационной зоны в конце i -го микропроцесса, кг $\text{Ca}(\text{OH})_2/\text{кг}$ бетона; q_{m2} — плотность потока массы «свободного гидроксида кальция» на границе условно выделяемых промежуточных и крайнего слоев, $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$; k_3 — коэффициент массопроводности, имеющий фиксированное значение по толщине крайней концентрационной зоны, $\text{м}^2/\text{с}$; δ_3 — толщина условно выделенной крайней концентрационной зоны, м.

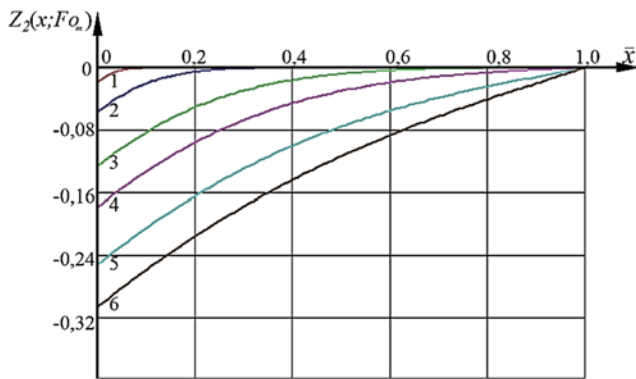


Рис. 6. Профиль безразмерных концентраций $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$ по толщине промежуточного слоя, при числе: $Ki_m^* = 0.5; Fo_m = 1 - 0.001$; 2 — 0.01; 3 — 0.05; 4 — 0.1; 5 — 0.2; 6 — 0.3

Figure 6. Profiles of dimensionless concentrations $Z_2(\bar{x}, Fo_m)$ by the thickness of the intermediate layer, for numbers: $Ki_m^* = 0.5; Fo_m = 1 - 0.001$; 2 — 0.01; 3 — 0.05; 4 — 0.1; 5 — 0.2; 6 — 0.3

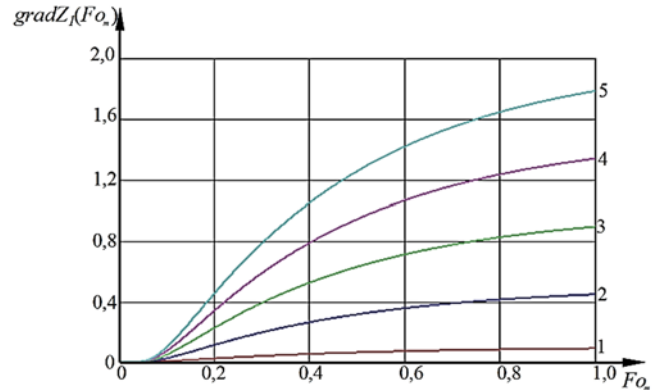


Рис. 7. Изменение градиента безразмерных концентраций на условной границе разделения второго и последующего слоев при числе: $Ki_m^* = 1 - 0.1$; 2 — 0.5; 3 — 1; 4 — 1.5; 5 — 2

Figure 7. Change in the gradient of dimensionless concentrations at the conditional boundary of the separation of the second and subsequent layers at the numbers: $Ki_m^* = 1 - 0.1$; 2 — 0.5; 3 — 1; 4 — 1.5; 5 — 2

Краевая задача массопроводности в крайней зоне (21)–(23) в критериях подобия и безразмерных координатах запишется в виде

$$\frac{\partial Z_3(\bar{x}, Fo_m)}{\partial Fo_m} = \frac{\partial^2 Z_3(\bar{x}, Fo_m)}{\partial \bar{x}^2}, \quad Fo_m > 0, \quad 0 \leq \bar{x} \leq 1, \quad (24)$$

начальное условие: $Z_3(\bar{x}, 0) = Z_{0,3}(\bar{x}), \quad (25)$

граничные условия: $\frac{\partial Z_3(1, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = 0, \quad -\frac{\partial Z_3(0, Fo_m)}{\partial \bar{x}} = Ki_{m2}^*. \quad (26)$

Решение дифференциального уравнения (24) с неравномерным начальным (25) и граничными условиями (26) следующее:

$$Z_3(\bar{x}, Fo_m) = -\frac{Ki_{m2}^*}{2} \left[(1-\bar{x})^2 - \frac{1}{3} + Fo_m \right] + \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) d\xi + \frac{2}{\pi^2} Ki_{m2}^* \sum_{n=1}^{\infty} \frac{\cos(\pi m \bar{x})}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos(\pi m \bar{x}) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_m) \int_0^1 Z_{0,3}(\xi) \cos(\pi m \xi) d\xi. \quad (27)$$

Проведем численные эксперименты прогнозирования концентраций целевого компонента в рамках i -го микропроцесса крайнего слоя, при различных значениях модифицированного массообменного критерия Кирпичева, которое характеризует интенсивность потока массы на левой граничной плоскости рассматриваемого микроучастка. Отметим удобство использования решения (27), так как характеристическое уравнение решено, а его корни уже внесены в переменные. Рассмотрим изменение распределения концентраций на различных временных этапах, что показано на рис. 8. Распределение целевого компонента изменится слева направо по градиенту предшествующего слоя. Так, например, следует отметить близость градиентов при массообменных критериях Фурье промежуточного $Fo_{m2} = 0,2$ и крайнего $Fo_{m3} = 0,1$ слоев (рис. 6 и 8). Результаты расчетов кинетики изменения среднего по крайнему слою безразмерных концентраций для наиболее распространённого интервала значений модифицированного массообменного критерия Кирпичева при жидкостной коррозии бетона в графической форме приведены на рис. 9.

Полученные в рамках принятой расчетной схемы решения (11), (20) и (27), с учетом принятого разделения на концентрационные зоны, позволяют прогнозировать кинетику и динамику нестационарного массопереноса свободного гидроксида кальция и необходимы для определения времени достижения в определенных зонах конструкции критических концентраций гидроксида кальция, соответствующих началу диссоциации высокоосновных минералов цементного камня, либо депассивации стальной арматуры.

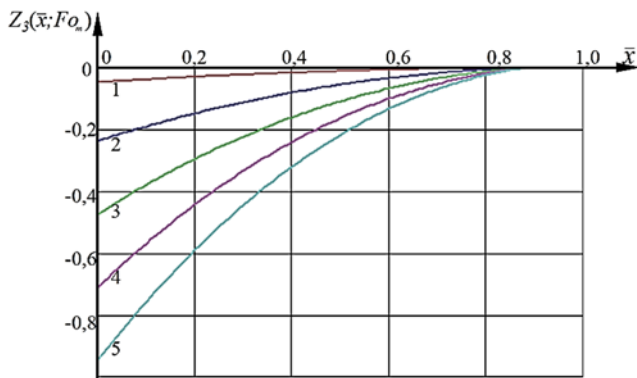


Рис. 8. Профиль безразмерных концентраций $Z_3(\bar{x}, Fo_m)$ крайнего слоя, при числах:

$Fo_m = 0,3$; $Ki_m^* = 1 - 0,1$; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 1,5; 5 — 2

Figure 8. Profiles of dimensionless concentrations $Z_3(\bar{x}, Fo_m)$ of the extreme layer, for numbers:

$Fo_m = 0,3$; $Ki_m^* = 1 - 0,1$; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 1,5; 5 — 2

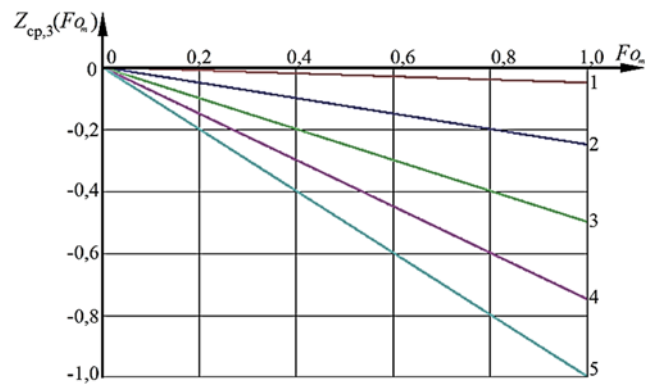


Рис. 9. Кинетический профиль средних безразмерных концентраций в крайнем слое при числах:

$Ki_m^* = 1 - 0,1$; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 1,5; 5 — 2

Figure 9. Kinetic profile of average dimensionless concentrations in the extreme layer at numbers:

$Ki_m^* = 1 - 0,1$; 2 — 0,5; 3 — 1; 4 — 1,5; 5 — 2

Полученные представления о процессах, жидкостной коррозии бетона по механизму первого вида и математическая модель неизотермического массопереноса могут быть использованы в цифровых имитационных моделях жизненного цикла на этапе эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций в агрессивных средах.

5. Заключение

1. Выполненный анализ научно-технической литературы по проблемам долговечности бетонных и железобетонных конструкций, эксплуатируемых в агрессивной среде, показал, что существуют несколько фундаментальных теорий, описывающих процессы коррозии бетона, имеется довольно обширный экспериментальный материал, характеризующий общие условия разрушения бетона в различных агрессивных средах. Но большинство исследований жидкостной коррозии проводилось, как правило, в изотермических условиях при температуре 20–25 °С, что не совпадает с реальными условиями эксплуатации, так как огромное количество строительных конструкций зданий и сооружений эксплуатируются в условиях воздействия изменяющихся климатических и технологических температур.

2. Объектом настоящего исследования являются процессы нестационарного массопереноса гидроксида кальция при жидкостной коррозии железобетонных конструкций. Гидроксид кальция определяет равновесие высокоосновных соединений структуры цементного камня и при взаимодействии конструкции с жидкостью в первую очередь начинается его диффузия.

3. Разработана методология синтеза и решения нелинейной краевой задачи нестационарного массопереноса гидроксида кальция из структуры бетона в жидкость при неизотермических условиях, путем разделения жизненного цикла конструкции на микропроцессы, а в рамках каждого микропроцесса выполняется расчетное разделение конструкции по толщине на концентрационные зоны, что позволяет свести решение нелинейной краевой задачи к системе последовательных линейных краевых задач с неравномерным начальным условием. Для каждой линейной задачи получены аналитические решения, позволяющие рассчитывать распределение концентраций гидроксида кальция по толщине конструкции, тем самым прогнозировать динамику и кинетику деструктивных процессов железобетонных конструкций.

4. Типизация и унификация решений достигнута внедрением критериев подобия в аналитические решения, а также безразмерным видом полученных решений.

5. Графически показано, как при небольших значениях массообменного числа Био $Bi_m < 1$ массоперенос преимущественно определяется внешней массоотдачей, а при $Bi_m > 1$ внутренней диффузией.

6. Проведенные расчеты показывают, что при значениях числа Фурье $Fo_m < 0,1$ поток массы не достигает противоположной границы любой концентрационной зоны. Таким данный интервал является минимальным для расчета по принятому комбинированному методу.

Список литературы

1. Erofeev V.T., Moiseev V.V., Makridin N.I., Maksimova I.N. Strength and deformability of cement stone, mortar and concrete during loading // Journal of Physics: Conference Series. "International Conference on Engineering Systems 2020". 2020. Article 012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1687/1/012032>
2. Tang B.H., Maekawa K., Tan K.-H. Analytical model of corrosion-induced cracks in concrete considering time-varying deformations of layers, mechanical properties of rust // Construction and Building Materials. 2021. Vol. 316. Article 125883. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125883>
3. Guzmán-Torres J.A., Domínguez-Mota F.J., Alonso-Guzmán E.M. A multi-layer approach to classify the risk of corrosion in concrete specimens that contain different additives // Case Studies in Construction Materials. 2021. Vol. 15. Article 00719. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00719>
4. Wei A., Tan M.Y., Koay Y.-C., Hu X., Al-Ameri R. Effect of carbon fiber waste on steel corrosion of reinforced concrete structures exposed to the marine environment // Journal of Cleaner Production. 2021. Vol. 316. Article 128356. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128356>
5. Wang Z., Maekawa K., Takeda H., Gong F. Numerical simulation and experiment on the coupled effects of macro-cell corrosion and multi-ion equilibrium with pseudo structural concrete // Cement and Concrete Composites. 2021. Vol. 123. Article 104181. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104181>
6. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Kononova V.S. Physical and mathematical modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. Materials Science and Engineering. 1–8 July 2018. Novosibirsk: Institute of Physics Publ., 2018. Vol. 456. Article 012039. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/456/1/012039>
7. Dai L., Long D., Wang L. Meso-scale modeling of concrete cracking induced by 3D corrosion expansion of helical strands // Computers & Structures. 2021. Vol. 254. Article 106615. <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2021.106615>
8. Гусев Б.В., Файбусович А.С. Расчетные зависимости для прогнозирования технического состояния железобетонных конструкций // Промышленное и гражданское строительство. 2021. № 6. С. 4–12. <https://doi.org/10.33622/0869-7019.2021.06.04-12>
9. Нгуен В.Чи., Као Н.Л., Донг В.К., Ле Х.К., Нонг К.К., Зяблов А.Н. Исследование коррозии конструкционной стали АН-36 в морской среде Вьетнама // Известия высших учебных заведений. Серия: Химия и химическая технология. 2021. Т. 64. № 10. С. 139–144. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216410.6496>
10. Dey A., Miyani G., Sil A. Application of artificial neural network (ANN) for estimating reliable service life of reinforced concrete (RC) structure bookkeeping factors responsible for deterioration mechanism // Soft Computing. 2019. Vol. 24 (3). P. 2109–2123. <https://doi.org/10.1007/s00500-019-04042-y>
11. Cao Y., Gehlen C., Angst U., Wang L., Wang Z., Yao Y. Critical chloride content in reinforced concrete — an updated review considering Chinese experience // Cement and Concrete Research. 2019. Vol. 117. P. 58–68. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.020>
12. Москвин В.М., Иванов Ф.М., Алексеев С.Н., Гузев Е.А. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / под общ. ред. В.М. Москвина. М.: Стройиздат, 1980. 536 с.
13. Yang Z., Li Q., Liu M., Xue N., Yu L., Xu Li., Wu K. Efflorescence inhibition and microstructure evolution of Portland cement-based artificial stone induced by mineral additives // Case Studies in Construction Materials. 2022. Vol. 17. Article e01509. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01509>

14. Zhang Y., Xu M., Song J., Wang Ch., Wang X., Hamad B.A. Study on the corrosion change law and prediction model of cement stone in oil wells with CO₂ corrosion in ultra-high-temperature acid gas wells // *Construction and Building Materials*. 2022. Vol. 323. Article 25879. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125879>
15. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Касьяненко Н.С., Красильников И.В. Теоретические и экспериментальные исследования процессов коррозии первого вида цементных бетонов при наличии внутреннего источника массы // *Строительные материалы*. 2013. № 6. С. 44–47.
16. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Логинова С.А. Исследование влияния процессов массопереноса на надежность и долговечность железобетонных конструкций, эксплуатируемых в жидких агрессивных средах // *Строительные материалы*. 2017. № 12. С. 52–57. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-755-12-52-57>
17. Smirnova N.N., Krasil'nikov I.V. An effect of the nature of immobilized components on the adsorption and mass transfer properties of ultrafiltration membranes based on sulfonate-containing copolyamide // *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019. Vol. 92. Is. 11. P. 1570–1580. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110144>
18. Лыков А.В. Явления переноса в капиллярно-пористых телах. М.: Гостехиздат, 1954. 296 с.
19. Лыков А.В., Михайлов Ю.А. Теория тепло- и массопереноса. М.; Л.: Госэнергоиздат, 1963. 536 с.
20. Dudin S.M., Zemenkov Y.D., Shabarov A.B. Modeling the Phase Composition of Gas Condensate in Pipelines // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016. Vol. 154 (1). Article 012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/154/1/012010>
21. Ерофеев В.Т., Аль Дулайми С.Д.С., Дергунова А.В. Повышение долговечности и экологичности зданий и сооружений текстильной промышленности путем применения материалов, модифицированных микробиологической добавкой // *Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности*. 2021. № 3 (393). С. 141–146. https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_3_141
22. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон — жидкая среда», лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей // *Строительные материалы*. 2022. № 1–2. С. 134–140. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-134-140>
23. Федосов С.В., Румянцева В.Е., Красильников И.В., Красильникова И.А. Математическое моделирование массопереноса в системе цементный бетон — жидкая среда, лимитируемого внутренней диффузией переносимого компонента при жидкостной коррозии первого вида // *Строительные материалы*. 2021. № 7. С. 4–9. <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-793-7-4-9>
24. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. Monitoring of the penetration of chloride ions to the reinforcement surface through a concrete coating during liquid corrosion // *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. Vladivostok, 2018. Vol. 463. Is. 4. Article 042048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/463/4/042048>
25. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion // *Magazine of Civil Engineering*. 2018. № 7 (83). С. 198–207. <https://doi.org/10.18720/MCE.83.18>

References

1. Erofeev V.T., Moiseev V.V., Makridin N.I., Maksimova I.N. Strength and deformability of cement stone, mortar and concrete during loading. *Journal of Physics: Conference Series*. “International Conference on Engineering Systems 2020”. 2020:012032. <https://doi.org/10.1088/1742-6596/1687/1/012032>
2. Tang B.H., Maekawa K., Tan K.-H. Analytical model of corrosion-induced cracks in concrete considering time-varying deformations of layers, mechanical properties of rust. *Construction and Building Materials*. 2021;316:125883. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125883>
3. Guzmán-Torres J.A., Domínguez-Mota F.J., Alonso-Guzmán E.M. A multi-layer approach to classify the risk of corrosion in concrete specimens that contain different additives. *Case Studies in Construction Materials*. 2021;15:00719. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2021.e00719>
4. Wei A., Tan M.Y., Koay Y.-C., Hu X., Al-Ameri R. Effect of carbon fiber waste on steel corrosion of reinforced concrete structures exposed to the marine environment. *Journal of Cleaner Production*. 2021;316:128356. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.128356>
5. Wang Z., Maekawa K., Takeda H., Gong F. Numerical simulation and experiment on the coupled effects of macro-cell corrosion and multi-ion equilibrium with pseudo structural concrete. *Cement and Concrete Composites*. 2021;123:104181. <https://doi.org/10.1016/j.cemconcomp.2021.104181>
6. Fedosov S.V., Roumyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S. Physical and mathematical modelling of the mass transfer process in heterogeneous systems under corrosion destruction of reinforced concrete structures. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 1–8 July 2018. Novosibirsk: Institute of Physics Publ.; 2018;456:012039. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/456/1/012039>

7. Dai L., Long D., Wang L. Meso-scale modeling of concrete cracking induced by 3D corrosion expansion of helical strands. *Computers & Structures*. 2021;254:106615. <https://doi.org/10.1016/j.compstruc.2021.106615>
8. Gusev B.V., Fayvusovich A.S. Calculated Dependencies for Predicting the Technical Condition of Reinforced Concrete Structures. *Industrial and Civil Engineering*. 2021;6:4–12. (In Russ.). <https://doi.org/10.33622/0869-7019.2021.06.04-12>
9. Chi N.V., Linh C.N., Kien D.V., Quan L.H., Quang N.Q., Zyablov A.N. Study on structural steel AH-36 corrosion in the marine environment of Vietnam. *ChemChemTech*. 2021;64(10):139–144. <https://doi.org/10.6060/ivkkt.20216410.6496>
10. Dey A., Miyani G., Sil, A. Application of artificial neural network (ANN) for estimating reliable service life of reinforced concrete (RC) structure bookkeeping factors responsible for deterioration mechanism. *Soft Computing*. 2019;24(3):2109–2123. <https://doi.org/10.1007/s00500-019-04042-y>
11. Cao Y., Gehlen C., Angst U., Wang L., Wang Z., Yao Y. Critical chloride content in reinforced concrete — an updated review considering Chinese experience. *Cement and Concrete Research*. 2019;117:58–68. <https://doi.org/10.1016/j.cemconres.2018.11.020>
12. Moskvina V.M., Ivanov F.M., Alekseev S.N., Guzeev E.A. *Corrosion of concrete and reinforced concrete, methods of their protection*. Moscow: Strojizdat Publ.; 1980. (In Russ.)
13. Yang Z., Li Q., Liu M., Xue N., Yu L., Xu Li., Wu K. Efflorescence inhibition and microstructure evolution of Portland cement-based artificial stone induced by mineral additives. *Case Studies in Construction Materials*. 2022;17:e01509. <https://doi.org/10.1016/j.cscm.2022.e01509>
14. Zhang Y., Xu M., Song J., Wang Ch., Wang X., Hamad B.A. Study on the corrosion change law and prediction model of cement stone in oil wells with CO₂ corrosion in ultra-high-temperature acid gas wells. *Construction and Building Materials*. 2022;323:125879. <https://doi.org/10.1016/j.conbuildmat.2021.125879>
15. Fedosov S.V., Rumjantseva V.E., Kas'janenko N.S., Krasil'nikov I.V. Theoretical and experimental studies of corrosion processes of the first type of cement concretes in the presence of an internal mass source. *Construction Materials*. 2013;6:44–47. (In Russ.)
16. Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Loginova S.A. Investigation of the influence of mass transfer processes on the reliability and durability of reinforced concrete structures operated in liquid aggressive media. *Construction Materials*. 2017;12:52–57. (In Russ.) <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2017-755-12-52-57>
17. Smirnova N.N., Krasil'nikov I.V. An effect of the nature of immobilized components on the adsorption and mass transfer properties of ultrafiltration membranes based on sulfonate-containing copolyamide. *Russian Journal of Applied Chemistry*. 2019;92(11):1570–1580. <https://doi.org/10.1134/S1070427219110144>
18. Lykov A.V. *Transport phenomena in capillary-porous bodies*. Moscow: Gostehizdat Publ.; 1954. (In Russ.)
19. Lykov A.V., Mikhailov Yu.A. *Theory of heat and mass transfer*. Moscow-Leningrad: Gosenergoizdat Publ.; 1963. (In Russ.)
20. Dudin S.M., Zemenkov Y.D., Shabarov A.B. Modeling the Phase Composition of Gas Condensate in Pipelines. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2016;154(1):012010. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/154/1/012010>
21. Erofeev V.T., Al Dulaimi S.D.S., Dergunova A.V. Improving the Durability and Environmental Friendliness of Buildings and Structures in the Textile Industry by Using Materials Modified With a Microbiological Additive // *Izvestiya Vysshikh Uchebnykh Zavedenii, Seriya Tekhnologiya Tekstil'noi Promyshlennosti*. 2021;3(393):141–146. (In Russ.) https://doi.org/10.47367/0021-3497_2021_3_141
22. Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Krasilnikova I.A. Mathematical modeling of unsteady mass transfer in the “cement concrete — liquid medium” system, limited by internal diffusion and external mass transfer. *Construction Materials*. 2022;1-2:134–140. (In Russ.) <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2022-799-1-2-134-140>
23. Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Krasilnikova I.A. Mathematical modeling of mass transfer in the cement concrete-liquid environment system, limited by internal diffusion of the transferred component during liquid corrosion of the first type. *Construction Materials*. 2021;7:4–9. (In Russ.) <https://doi.org/10.31659/0585-430X-2021-793-7-4-9>
24. Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. Monitoring of the penetration of chloride ions to the reinforcement surface through a concrete coating during liquid corrosion. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*. 2018;463(4):042048. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/463/4/042048>
25. Fedosov S.V., Rummyantseva V.E., Krasilnikov I.V., Konovalova V.S., Evsyakov A.S. Mathematical modeling of the colmatation of concrete pores during corrosion. *Magazine of Civil Engineering*. 2018;7(83):198–207. <https://doi.org/10.18720/MCE.83.18>