

## КОРРОЗИЯ БЕТОНОВ НАДЗЕМНЫХ ПОРТОВЫХ СООРУЖЕНИЙ

Файвусович А.С., д.т.н., проф., Довгань И.В\*, д.х.н., проф., Гудкова Е.А., Конев Д.А. (ЛНАУ, г. Луганск; ОГАСА\*, г. Одесса)

Выполнена постановка и получено решение плоской задачи процессов коррозии бетона на вертикальной бетонной стене при сезонном действии осадков. Учитывается уравнения массопереноса гидроксида кальция в бетоне и наличие на поверхности бетона стекающей пленки влаги, в которой происходит реакция сорбции  $\text{CO}_2$  из воздушной среды. Показано, что в зависимости от характеристик и параметров возможна реализация различных схем протекания процесса.

### Введение

До последнего времени исследовались, как правило, одномерные процессы коррозии при постоянных воздействиях. На практике, однако, приходится сталкиваться с более сложными случаями, когда требуется учет процессов массопереноса в двух направлениях, а граничные условия могут изменяться таким образом, что может изменяться принципиальная схема протекания процесса. Поэтому важно установить критерии перехода от одной схемы к другой. В основу разработанной физико-математической модели положены результаты обследования бетонного причала в порту г. Одессы. В частности, было установлено, что в надводной части высотой 10,5 м в верхней зоне происходит выщелачивание, в нижней отложение продуктов коррозии в виде слоя карбонатов. Характерно, что подводная часть причала видимых повреждений не имеет. Физические и химические особенности процессов выщелачивания, углекислотной коррозии хорошо изучены и здесь не излагаются [1].

При разработке модели вводились уместные упрощения, но были учтены наиболее важные особенности процесса коррозии. Полученные решения могут быть использованы для описания процессов коррозии I и II вида при аналогичных схемах. В подобной постановке решение получено впервые.

## 1. Исходные предпосылки и допущения

На основании данных о температурно-влажностном режиме наружного воздуха в районе г. Одессы принято, что длительное увлажнение поверхности причала возможно в осенне-зимний период. Поверхностный слой бетона увлажняется на глубину, определяемую силами капиллярного всасывания. Способы ее определения известны [2,3]. Принимается, что на вертикальной поверхности образуется стекающая пленка жидкости, в которой происходит реакция сорбции углекислого газа из воздушной среды. Решение задачи гидромеханики установившегося процесса течения пленки воды по вертикальной или наклонной поверхности известно [4]. В расчеты вводится средняя по толщине пленки скорость течения.

Принимается, что скорость химической реакции взаимодействия угольной кислоты с гидроксидом кальция определяется только концентрацией угольной кислоты, т.е. она является реакцией первого порядка. Указанное связано с тем, что концентрация гидроксида кальция изменяется в данном случае в относительно узких пределах. Кристаллизация продуктов реакции происходит в зоне насыщения карбоната кальция. Кроме того, учитывается, что при превышении определенного значения скорости не происходит встраивание частичек карбонатов в кристаллическую решетку, и они выносятся за пределы зоны коррозии. В качестве исходного принимается вариант, когда химическая реакция протекает на бетонной поверхности. Для описания процессов массопереноса с учетом растворения гидроксида кальция в поверхностном слое бетона используется полученное ранее уравнение, включающее функцию источника  $q(t)$  [5-7]. Обобщение указанного уравнения на случай плоской задачи выполнено с учетом предположения об изотропности порового пространства бетона. Кроме того, учитывается, что капилляры в направлении обеих координатных осей соединяются между собой. Таким образом, в случае плоской задачи в отличие от одномерной значение функции источника удваивается.

Для упрощения решения процесс массопереноса в пленке стекающей воды рассматривается как одномерный, т.е. градиенты концентраций по толщине отсутствуют. Соответственно граничные условия на верхней и нижней поверхности пленки учитываются путем их введения в результирующее уравнение. Из условия баланса количества угольной кислоты следует, что переносимое через поперечное сечение пленки единичной ширины и толщины  $\delta$  ее количество равно поступающему через верхнюю и нижнюю поверхности единичной площади. Таким образом, учет

геометрических размеров слоя воды связан с учетом параметра  $\bar{d} = [L] / \delta$ , где  $[L]$  – размерность единицы длины. Учитывается также, что плотность диффузионного переноса много меньше переносимого течением слоя воды и им можно пренебречь.

Принимается, что граничные условия на поверхности бетона описываются условиями 3-го рода, которые включают коэффициент проницаемости, имеющий размерность скорости. При наличии проницаемой границы интенсивность процесса диффузии пропорциональна разности концентраций по обе стороны границы. Однако при наличии на одной из сторон границы химически активного раствора по отношению к диффундируемому концентрации суммируются с учетом стехиометрических коэффициентов. Принципиальная схема процессов коррозии показана на рис. 1.

## 2. Постановка задачи

Исходная система уравнений с учетом принятых допущений записывается в виде:

$$-V_0 \frac{\partial C_2}{\partial y} + \beta_c (U_0 - C_2 \gamma) - kC_2 = 0; \quad (1)$$

$$\frac{\partial C_1}{\partial t} = D_1 \left( \frac{\partial^2 C_1}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 C_1}{\partial y^2} \right) + 2q(t); \quad (2)$$

$$Q(y) = \beta_{кр} (C_3 - C_3^0); \quad (3)$$

$$t=0, \quad C_1 = C_H; \quad (4) \quad y=0, \quad D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} - \alpha(C_1 - C_0); \quad (5)$$

$$y=a, \quad D_1 \frac{\partial C_1}{\partial y} + \alpha(C_1 - C_0) = 0 \quad (6)$$

$$x=0, \quad \frac{\partial C_1}{\partial x} = 0; \quad (7) \quad D_1 \frac{\partial C_1}{\partial x} + \alpha(C_1 + \mu C_2) = 0; \quad (8)$$

$$y=0, \quad C_2 = 0; \quad (9)$$

$$q(t) = \frac{R\mu_0 m_0}{Rt + r_0^2}; \quad R = \frac{2D_1 (C_\infty - C_1^0) \epsilon_n}{\mu_0 m_0}; \quad \epsilon_n = \epsilon_H + \frac{m_0}{\gamma_0};$$

$$C_2 = \mu C_1;$$

$$\beta_c = d\beta_c^0; \quad k = k^0 d; \quad C_1 = f(x, y, t); \quad C_2 = f(y, t);$$

где  $C_1, C_2, C_3$  – концентрация в растворе гидроксида кальция, угольной кислоты, карбоната кальция;  $C_\infty, C_i^*$  – растворимость и усредненное значение концентрации гидроксида кальция;  $C_3^0$  – концентрация насыщения карбоната кальция;  $D_1, \alpha$  – коэффициент диффузии гидроксида кальция и коэффициент проницаемости;  $m_0, \gamma_0$  – концентрация и объемный вес CaO в цементном камне;  $U_0$  – концентрация CO<sub>2</sub> в воздушной среде;  $k_0$  – константа скорости химической реакции;  $1/\gamma$  – константа Генри;  $\beta_n^0, \beta_{\partial}$  – кинетический коэффициент реакции сорбции и массообменный коэффициент скорости кристаллизации;  $\mu_0, \mu$  – стехиометрические коэффициенты;  $l$  – глубина зоны капиллярного всасывания;  $\varepsilon_i, \varepsilon_n$  – начальное и конечное значение пористости бетона после выщелачивания;  $a$  – длина наклонного участка увлажняемой поверхности бетона.

Решение уравнения (1) при граничном условии (9) имеет вид:

$$C_2 = A[1 - \exp(-By)]; \quad (10)$$

$$A = \frac{U_0 \beta_c}{\beta_c \gamma + k}; \quad B = \frac{\beta_c \gamma + k}{V_0}.$$

Для приведения граничных условий (5,6) к однородным, производим замену:

$$\tilde{C} = C_1 + C_0; \quad (11)$$

С учетом (11) краевые условия (4-9) приводятся к виду:

$$t = 0, \quad \tilde{C} = C_H - C_0; \quad (4a)$$

$$y = 0, \quad D_1 \frac{\partial \tilde{C}}{\partial y} - \alpha \tilde{C} = 0; \quad (5a)$$

$$y = a, \quad D_1 \frac{\partial \tilde{C}}{\partial y} + \alpha \tilde{C} = 0; \quad (6a)$$

$$x = 0, \quad \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} = 0; \quad (7a)$$

$$x = l, \quad D \frac{\partial \tilde{C}}{\partial x} + \alpha (\tilde{C} - C_0 + \mu C_2) \quad (8a)$$

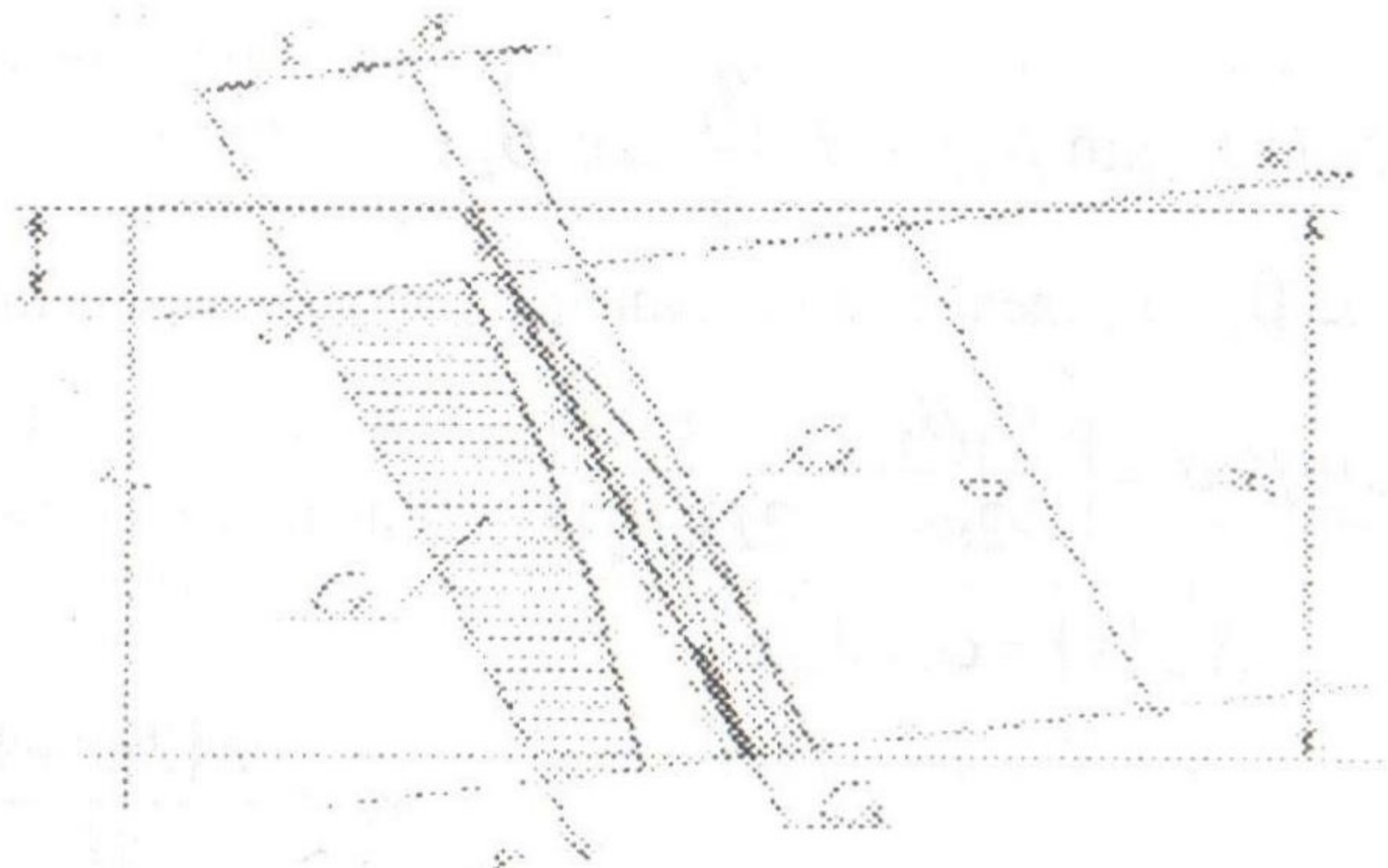


Рис. 1. Схема процессов коррозии надводной части причала  
С учетом (10) из (8а) следует:

$$\begin{aligned} \tilde{N}_0 - \mu \tilde{N}_2 &= N + M \exp(-By); \\ N &= C_0 - \mu A; \quad M = \mu A. \end{aligned} \quad (11)$$

Решение (2) с учетом (11) при краевых условиях (4а-8а) ищем в виде суммы двух решений:

$$\tilde{N}(x, y, t) = \omega(x, y, t) + \nu(x, y). \quad (12)$$

Относительно  $\omega(x, y, t)$  задача формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial \omega}{\partial t} = D_1 \left( \frac{\partial^2 \omega}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 \omega}{\partial y^2} \right) + 2q(t); \quad (13)$$

$$t = 0, \quad \omega = C_H - C_0; \quad (14) \quad y = 0, \quad D_1 \frac{\partial \omega}{\partial y} - \alpha \omega = 0; \quad (15)$$

$$y = a, \quad D \frac{\partial \omega}{\partial y} + \alpha \omega = 0 \quad (16)$$

$$x = 0, \quad \frac{\partial \omega}{\partial y} = 0; \quad (17) \quad x = l, \quad D_1 \frac{\partial \omega}{\partial x} + \alpha \omega = 0 \quad (18)$$

Решение (13) при краевых условиях (14-18) ищем в виде:

$$\omega(x, y, t) = \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} Y_k(y) X_m(x) T_{km}(t) \quad (19)$$

$$k=1, 2, 3, \dots, m=1, 2, 3, \dots$$

С учетом граничных условий (15, 16) получаем:

$$Y_k(y) = \sin \beta_k y + D \frac{\beta_k}{\alpha} \cos \beta_k y, \quad (20)$$

где  $\beta_k$  определяется из трансцендентного уравнения:

$$\operatorname{ctg} \beta_k a = \left( \frac{D_1 \beta_k}{2\alpha} - \frac{\alpha}{2D_1 \beta_k} \right); \quad (21)$$

$$X_m(x) = \cos \lambda_m x; \quad (22)$$

$$\lambda_m = \frac{\pi(2m+1)}{2l}.$$

Решение неоднородного уравнения (13) ищем по методу Гринберга, для чего умножаем все члены уравнения на  $Y_k(y)$  и  $X_m(x)$ , и интегрируем в пределах от 0 до  $a$  и от 0 до  $l$ . В итоге получаем дифференциальное уравнение первого порядка относительно  $T_{km}(t)$ .

$$T'_{km}(t) + [D_1(\beta_k^2 + \lambda_m^2)]T_{km}(t) - K_{km}q(t) = 0 \quad (23)$$

После вычислений и преобразований получаем:

$$K_{km} = \frac{2B_k}{\lambda_m \cdot L_k \cdot l}; \quad (24)$$

$$B_k = \frac{D}{\alpha} \sin \beta_k a + \frac{1}{\beta_k} (1 - \cos \beta_k a);$$

$$L_k = \frac{a}{2} - \frac{1}{4\beta_k} \sin 2\beta_k a - \frac{D}{2\alpha} (\cos \beta_k a - 1) + \left( \frac{D\beta_k}{\alpha} \right)^2 \left( \frac{a}{2} + \frac{1}{4\beta_k} \sin 2\beta_k a \right);$$

Обозначим:

$$P_{km} = \beta_k^2 + \lambda_m^2;$$

Решение дифференциального уравнения (23) при начальном условии (14) записывается в виде:

$$T_{km}(t) = \int_0^t e^{-D_1 P_{km}(t-\tau)} 2q(\tau) d\tau + a_{km} e^{-D_1 P_{km} t} \quad (25)$$

С учетом (14) значение  $a_{km}$  равно:

$$a_{km} = k_{km} (C_H - C_O); \quad (26)$$

После приведения интеграла (25) к табличному виду и интегрирования получаем:

$$T_{km}(t) = K_{km} \left\{ (C_n - C_o) e^{-Dp_{km}t} + 2m_o \mu_o e^{-Dp_{km} \left( t + \frac{r_o^2}{R} \right)} \left[ E_i \left( D_1 p_{km} \left( t + \frac{r_o^2}{R} \right) \right) - E_i \left( D_1 p_{km} \frac{r_o^2}{R} \right) \right] \right\}; \quad (27)$$

где  $E_i(z)$  - интегральная показательная функция.

Для малых значений аргумента, что соблюдается практически во всех случаях, учитывая реальные значения  $r_o$ , имеет место представление:

$$E_i(z) \approx \ln \bar{\gamma} z, \quad \text{где } \bar{\gamma} - \text{постоянная Эйлера.}$$

Тогда:

$$T_{km}(t) = K_{km} (C_n - C_o) e^{-Dp_{km}t} + 2m_o \mu_o e^{-Dp_{km} \left( t + \frac{r_o^2}{R} \right)} \ln \left( \frac{Rt}{r_o^2} + 1 \right); \quad (28)$$

Соответственно

$$\begin{aligned} \omega(x, y, t) = & \sum_{k=1}^{\infty} \sum_{m=1}^{\infty} K_{km} (C_H - C_o) e^{-D_1 p_{km}t} + 2m_o \mu_o e^{-D_1 p_{km} \left( t + \frac{r_o^2}{R} \right)} \ln \left( \frac{Rt}{r_o^2} + 1 \right) \times \\ & \times \left( \sin \beta_k y + \frac{D_1 \beta_k}{\alpha} \cos \beta_k y \right) \cos \lambda_m x \end{aligned} \quad (29)$$

Задача относительно  $v(x, y)$  формулируется следующим образом:

$$\frac{\partial^2 v}{\partial x^2} + \frac{\partial^2 v}{\partial y^2} = 0; \quad (30)$$

$$y = 0, \quad v = 0; \quad (31) \quad y = a, \quad v = 0; \quad (32)$$

$$x = 0, \quad v = 0; \quad (33) \quad x = l, \quad v = N + M \exp(-By).$$

(34)

Решение уравнения (30) ищем в виде:

$$v(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} F_n(y) \tilde{O}_n(x), \quad (35)$$

$n = 1, 2, 3, \dots$

$$\tilde{O}_n(x) = \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right); \quad \varphi_n = \left(\frac{n\pi}{l}\right);$$

где собственные значения и собственные функции соответствуют задаче с нулевыми граничными условиями  $X(0) = 0, X(l) = 0$ .

$$F_n(y) = \frac{\int_0^l v(x, y) \tilde{O}_n(x) dx}{|\tilde{O}_n(x)|^2} = \frac{2}{l} v_n(y). \quad (36)$$

Умножая (30) на  $\tilde{O}_n(x)$  и интегрируя в пределах от 0 до  $l$ , получаем:

$$\frac{d^2 v_n(y)}{dy^2} - \left(\frac{n\pi}{l}\right)^2 v_n(y) = \frac{\pi n}{l} (-1)^n f_e(y), \quad (37)$$

$f_e(y)$  - соответствует граничному условию (34).

Решение (37) имеет вид:

$$v_n(y) = A_n \operatorname{ch}\left(\frac{n\pi y}{l}\right) + B_n \operatorname{sh}\left(\frac{n\pi y}{l}\right) + v_n^*(y); \quad (38)$$

где  $v_n^*(y)$  частное решение (37)

$$v_n^*(y) = -\frac{l}{n\pi} (-1)^n \left[ \frac{N}{\varphi_n^2} + \frac{M \exp(-By)}{B^2 + \varphi_n^2} \right] \quad (39)$$

Из граничных условий (31,32) следует:

$$A_n = 0; \quad B_n = \frac{l}{n\pi} (-1)^n \frac{N(B^2 + \varphi_n^2) + M\varphi_n^2 \exp(-Ba)}{\varphi_n^2 (B^2 + \varphi_n^2)}; \quad (40)$$

Окончательно:

$$v(x, y) = \sum_{n=1}^{\infty} \frac{l(-1)^n}{\pi n} \left\{ B_n \frac{\operatorname{sh}\varphi_n y}{\operatorname{sh}\varphi_n a} \sin \frac{n\pi x}{l} + \frac{M \exp(-By)}{B^2 + \varphi_n^2} - \frac{N}{\varphi_n^2} \right\} \sin\left(\frac{n\pi x}{l}\right) \quad (41)$$

Таким образом, решение доведено до конца.

Проанализируем полученные решения. В них параметры процесса сгруппированы таким образом, что позволяют качественно оценить возможности реализации той или иной схем процесса коррозии. Основные безразмерные критерии процесса можно представить в виде:



$$\pi_1 = \frac{\beta_{\tilde{n}}\gamma + k}{V_0}; \quad \pi_2 = \frac{\alpha a}{lv_0}; \quad \pi_3 = \frac{\beta_c}{k}; \quad \pi_4 = \frac{a\beta_{кр}}{V_0}. \quad (42)$$

Из анализа критерия  $\pi_1$  следует, что снижением его величины (малая высота стены или высокая скорость стекания) в предельном случае возможен процесс чистого выщелачивания, а в промежуточном варианте выщелачивание на отдельном участке. При  $\pi_2 < 1$  процессы коррозии лимитируются диффузией через поверхность бетона, а при  $\pi_2 > 1$  - переносом углекислоты в пленке. При  $\pi_3 > 1$  происходит накопление углекислоты в водной пленке и протекание углекислотной коррозии, в противном случае процесс резко замедляется, и преобладают условия выщелачивания. Критерий  $\pi_4$  характеризует возможности процесса кристаллизации карбонатов. При  $\pi_4 > 1$  процесс кристаллизации возможен, но при соблюдении дополнительных условий, в частности требуется чтобы  $\tilde{N}_3 / \tilde{N}_3^0 > 1$ . Так как  $\tilde{N}_3 = \mu_1 \tilde{N}_2$  ( $\mu_1$  - стехиометрический коэффициент), то, очевидно, что указанное возможно при достижении определенного значения  $\tilde{N}'_2(y_0)$ , а кристаллизация возможна на участке  $(a-y_0)$ , где соблюдается условие  $C_2 > C'_2$ .

Более строгий анализ может быть выполнен на основе численного моделирования полученного решения. Однако и качественный анализ полученных решений позволяет сделать некоторые выводы:

- в зависимости от высоты стены, скорости течения, концентрации  $\text{CO}_2$  в воздухе, проницаемости бетона и др. может реализовываться одна из возможных схем коррозии, начиная от выщелачивания, до углекислотной коррозии с кристаллизацией карбонатов;
- полученное решение обладает достаточной универсальностью и может быть легко адаптировано на различные схемы коррозии, в т.ч. при наличии в воздушной среде других видов агрессивных газов;
- на основе полученных решений могут быть выполнены прогнозы долговечности, поскольку достаточно просто определяется количество выщелоченного  $\text{CaO}$  по глубине слоя в зависимости от продолжительности процесса.

### Литература.

1. Алексеев С.Н., Иванов Ф.М., Модры С., Шиссль П. Долговечность железобетона в агрессивных средах. – М.: Стройиздат. 1990. - 316 с.
2. Шейкин А.Е., Чеховский Ю.В., Бруссер М.И. Структура и свойства цементных бетонов. – М.: Стройиздат, 1979. – 343 с.
3. Лыков А. В. Тепломассообмен. Справочник. – М.: Энергия, 1972. – 560 с.
4. Кочин Н.Е., Кибель И.А., Розе Н.В. Теоретическая гидромеханика. Ч I, II. М., 1963.
5. Гусев Б.В., Файвусович А.С. Новые классы моделей процессов коррозии бетона. // The fifth International scientific forum. AIMS for future of Engineering science. Mai 2-8, 2004 – Paris. France. AFES 2004. – с.169-181
6. Файвусович А.С., Снисаренко В.И., Левадная С.И. Особенности коррозионных процессов в бетоне плотин ГЭС. // 36. ЛНАУ «Технічні науки». (Будівництво) № 40 (52). Видавництво ЛНАУ, Луганськ. – 2004. – С. 334-394.
7. Файвусович А.С., Гудкова Е.А. Физико-математическая модель процессов выщелачивания бетонов (статья в настоящем сборнике).