

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Сахалинский государственный университет»

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение  
высшего образования

«Тамбовский государственный технический университет»

*На правах рукописи*



**Гальцев Алексей Андреевич**

**ПОВЫШЕНИЕ СТОЙКОСТИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА К ВОЗДЕЙСТВИЮ  
ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ С ПОМОЩЬЮ ГИДРОФОБНОЙ  
ДОБАВКИ**

2.1.5 – Строительные материалы и изделия

Диссертация на соискание ученой степени  
кандидата технических наук

Научный руководитель:



Доктор экономических наук,  
профессор,  
советник РААСН  
Строкин Константин Борисович

Южно-Сахалинск – 2025

## ОГЛАВЛЕНИЕ

|                                                                                        |    |
|----------------------------------------------------------------------------------------|----|
| ВВЕДЕНИЕ.....                                                                          | 5  |
| ГЛАВА 1. ОСНОВЫ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ.....             | 15 |
| 1.1. Механизм коррозии стальной арматуры в бетоне.....                                 | 17 |
| 1.2. Коррозия бетона под воздействием микроорганизмов.....                             | 19 |
| 1.2.1. Микробиологическая коррозия: Трехэтапный процесс.....                           | 29 |
| 1.3. Снижение уровня микробиологической коррозии бетона.....                           | 31 |
| 1.4. Гидрофобизация бетона.....                                                        | 39 |
| 1.5. Постановка задач исследования.....                                                | 44 |
| ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ.....                        | 46 |
| 2.1. Используемые материалы.....                                                       | 46 |
| 2.2. Изготовление образцов.....                                                        | 50 |
| 2.3. Краткое описание применяемых экспериментальных методик.....                       | 52 |
| 2.3.1. Экспериментальные установки для воздействия на бетон эксплуатационных сред..... | 52 |
| 2.3.2. Определение прочности и трещиностойкости бетона.....                            | 53 |
| 2.3.3. Определение прочности сцепления стальной арматуры с бетоном.....                | 54 |
| 2.3.4. Определение характеристик бетона.....                                           | 55 |
| 2.3.5. Установление распределения пор в цементном камне по размеру.....                | 55 |
| 2.3.6. Дериваторафический анализ цементного камня.....                                 | 56 |
| 2.3.7. Рентгенографический анализ цементного камня.....                                | 56 |
| 2.3.8. Определение содержания ионов кальция в жидкой среде.....                        | 57 |
| 2.3.9. Методика снятия поляризационных диаграмм при коррозии металла.....              | 58 |
| 2.3.10. Определение электродного потенциала поверхности                                |    |

|                                                                                                                                                                                                   |     |
|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----|
| стальной арматуры.....                                                                                                                                                                            | 59  |
| 2.3.11. Методика снятия коррозионных диаграмм для металлов.....                                                                                                                                   | 61  |
| 2.4. Методика расчета степени повреждения цементного камня продуктами жизнедеятельности грибковых микроорганизмов.....                                                                            | 62  |
| ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ НА ГРИБКОВУЮ ДЕСТРУКЦИЮ БЕТОНА.....                                                                                                            | 64  |
| 3.1. Влияние добавки стеарата кальция на изменение характеристик бетона при грибковой коррозии.....                                                                                               | 65  |
| 3.2. Влияние добавки стеарата кальция на изменения в составе цементного камня бетона при грибковой деструкции.....                                                                                | 76  |
| 3.3. Влияние добавок стеарата кальция на степень повреждения бетона грибковыми микроорганизмами.....                                                                                              | 83  |
| 3.4. Математическая модель массопереноса целевого компонента в структуре гидрофобизированного стеаратом кальция цементного бетона при воздействии грибковых микроорганизмов.....                  | 95  |
| 3.5. Выводы по 3 главе.....                                                                                                                                                                       | 108 |
| ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ НА РАЗВИТИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ, ПОДВЕРЖЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ.....                         | 109 |
| 4.1. Коррозионное состояние стальной арматуры в бетоне с добавками стеарата кальция при грибковом воздействии. ....                                                                               | 109 |
| 4.2. Прогнозирование скорости развития повреждений на поверхности стальной арматуры в бетоне с добавками стеарата кальция при грибковой деструкции.....                                           | 115 |
| 4.3. Расчет экономической эффективности проведения работ по обеспечению защиты от обрастания бетона грибковыми микроорганизмами <i>Aspergillus niger</i> посредством объемной гидрофобизации..... | 124 |

|                             |     |
|-----------------------------|-----|
| 4.4. Выводы по 4 главе..... | 126 |
| ЗАКЛЮЧЕНИЕ.....             | 128 |
| СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ.....      | 132 |
| ПРИЛОЖЕНИЯ.....             | 170 |
| Приложение 1.....           | 171 |
| Приложение 2.....           | 172 |
| Приложение 3.....           | 173 |
| Приложение 4.....           | 174 |
| Приложение 5.....           | 175 |
| Приложение 6.....           | 176 |

## ВВЕДЕНИЕ

**Актуальность темы исследования.** Разрушения и повреждения от коррозии являются проблемой во всех областях промышленности, а для строительного сектора – одной из основных. Коррозия, вызванная микробиологическим воздействием, вызывает деструкцию зданий и сооружений повсеместно. Развитию этой формы коррозионной деградации материалов способствует наличие на поверхности микроорганизмов, их развитие и активность. Микробиологическая коррозия повысила спрос на экологически чистые и экономически эффективные строительные материалы на глобальном уровне.

Зачастую под микробиологической коррозией рассматриваются повреждения, вызванные сульфатредуцирующими и сероокисляющими бактериями в канализационных стоках [1-7]. Однако в окружающей среде присутствует значительно большее количество видов микроорганизмов, оказывающих особо неблагоприятное воздействие на каменные здания и сооружения и конструкции на цементной основе, такие как мосты, прибрежные и гидротехнические сооружения, фундаменты, стены складов и подвалов. Вид и распространение микробных сообществ на поверхности бетона зависит от pH, трофических свойств микроорганизмов (автотрофы, гетеротрофы) и доступности питательных веществ.

Несмотря на все исследования, проведенные на сегодняшний день, точный механизм микробиологического повреждения бетона и железобетона требует исследований ввиду большого разнообразия микроорганизмов, заселяющих поверхность, и условий эксплуатации изделий. Было предложено несколько математических моделей, описывающих поведение бетонных изделий в условиях биodeградации, недостатком которых является ограниченность геометрическими характеристиками структур и категориями микроорганизмов [8-12]. Из-за сложности понимания механизма протекания микробиологической коррозии возникают неточности в проведении лабораторных испытаний, имитации этого

типа воздействия. Проведение исследований может быть трудоемким, дорогим и неэффективным из-за использования неподходящих методов. Разнообразие микроорганизмов, колонизирующих поверхности материалов, обуславливает отсутствие общего подхода к описанию деструктивных процессов и повышению биостойкости материалов. Часто в исследованиях используются допущения и упрощенные методики, дающие нестабильные результаты.

Изучение массообмена в цементном камне на начальном этапе воздействия агрессивной среды необходимо для определения сроков установления равновесного состояния в системе, в течение которых концентрация кальция в бетоне будет снижаться до значений, соответствующих разложению ценных компонентов, ответственных за поддержание прочности.

**Степень разработанности темы.** Многие авторы рассматривали коррозию бетона в канализационных трубах, и биоповреждения в этих конструкциях были тщательно исследованы. Химическая коррозия бетона в водной среде хорошо изучена с точки зрения вымывания из структуры компонентов цементного камня.

Всесторонне рассмотрены аспекты колонизации микроорганизмами поверхностей строительных изделий и конструкций, и вызванные этим разрушения пораженных материалов. Анализируются возможности инициирования микробиологической коррозии с учетом физических (например, пористости) и биологических (например, наличия органических веществ, необходимых для надлежащего роста микроорганизмов) особенностей бетонов. Изучаются характеристики бактерий и грибов, ответственных за биологическое разрушение бетонных поверхностей, с учетом явления сукцессии микроорганизмов. Устанавливаются основные симптомы микробиологической коррозии, включая наиболее распространенные морфологические (например, изменение цвета или фибрилляции) и структурные (например, снижение прочности) изменения в корродирующих материалах.

Разрабатываются и совершенствуются методики и техники нейтрализации и удаления микробиологического загрязнения бетонных поверхностей, а также алгоритм работы для проверки эффективности профилактических решений.

Сложности в понимании и прогнозировании биоповреждений бетона микроорганизмами в водной среде и возможных взаимодействий между абиотической и микробиологической коррозией обуславливает необходимость в разработке эффективных, но простых и дешевых методов предотвращения этого.

Сахалинской научной школой проводились исследования стен подвалов жилых домов и зданий текстильных фабрик, в ходе которых на бетонной поверхности были обнаружены различные микроорганизмы, но большинство из них были грибами *Aspergillus niger*. Проведенные ранее исследования и анализ научной литературы показали целесообразность обеспечения первичной защиты бетона от биообрастания и биоповреждения. Представленная работа является продолжением исследований кинетики и динамики коррозионного массопереноса. Полученные представления об интенсивности коррозионных процессов в цементном камне коррелируют с результатами исследований других авторов и дополняют общую картину коррозионных явлений в бетоне. Установленные в работе показатели массопереноса могут быть использованы в существующих математических моделях для прогнозирования срока службы бетона или для разработки и проверки новых уравнений, описывающих процессы массопереноса.

**Научная гипотеза диссертационного исследования** заключается в том, подход к оценке степени повреждения грибковыми микроорганизмами железобетона на основе изучения коррозионного массопереноса дает научное обоснование рекомендациям по обеспечению защиты бетона от биообрастания с помощью гидрофобных добавок.

**Объектом исследования** является грибковая деструкция бетона и стальной арматуры в нем.

**Предметом исследования** являются эксплуатационные характеристики железобетона и коррозионные процессы, протекающие в композите при грибковом воздействии.

**Цель работы:** научно обосновать эффективность добавления сеарата кальция в цементную смесь при изготовлении бетона для предотвращения

обрастания и повреждения железобетона, эксплуатируемого при увлажнении, грибковыми микроорганизмами.

Для реализации поставленной цели необходимо выполнить следующие **задачи**:

1. Подобрать оптимальное количество стеарата кальция для введения в цементную смесь, обеспечивающее замедление развития грибковой деструкции железобетона при эксплуатации в условиях увлажнения.

2. Изучить влияние добавки стеарата кальция на эксплуатационные характеристики бетона и совместную работу бетона и стальной арматуры.

3. Установить степень повреждения бетона, содержащего стеарат кальция, грибковыми микроорганизмами.

4. Спрогнозировать срок службы железобетона, изготовленного с добавкой стеарата кальция, в условиях грибкового воздействия при увлажнении.

#### **Научная новизна работы:**

- обоснована целесообразность и показана эффективность введения в цементную смесь при изготовлении бетона стеарата кальция в количестве 0,5-1 % от массы цемента для предотвращения биообрастания поверхности и развития грибковой деструкции в условиях увлажнения. Концентрации гидрофобной добавки 0,5 масс. % достаточно для обеспечения биостойкости бетона внутренних помещений, в том числе эксплуатируемых в условиях увлажнения. Введение в цементную смесь добавки стеарата кальция в количестве 1 масс. % может быть рекомендовано для бетона наружных сооружений, также эксплуатируемых в условиях увлажнения;

- установлена связь изменений в структурообразовании при гидратации и твердении цементного камня бетона с гидрофобной добавкой, сохранения прочностных характеристики биodeградируемого железобетона и степени повреждения бетона грибами *Aspergillus niger* при увлажнении. Механизм влияния стеарата кальция заключается в запирании воды в структуре цементного камня при твердении, что обуславливает продлевание гидратационных процессов и образование большего количества кальцийсодержащих фаз, обеспечивающих повышение прочности бетона. Прогнозируемая глубина разрушения составляет



через 10 лет 1 см для обычного бетона и 2-2,5 мм для гидрофобного бетона, через 50 лет – 2 см и 5-5,5 мм, соответственно;

- на основании полученных данных об изменении электрохимического состояния стальной арматуры в бетоне, подвергаемом воздействию грибка *Aspergillus niger* в условиях увлажнения, рассчитаны показатели скорости коррозии и спрогнозированы сроки критического повреждения арматуры. Скорость коррозии стальной арматуры в среде биогенных органических кислот в 3-4 раза замедлена в гидрофобном бетоне, по сравнению с обычным. При распространении агрессивной среды по поверхности арматуры скорость коррозии составит 0,14 мм/год, что за 10 лет вызовет уменьшение диаметра на 1,5 мм;

- определены показатели массопереноса (плотность потока, коэффициенты массопроводности и массоотдачи) в бетоне при грибковой деструкции, характеризующие замедление массообменных процессов в бетоне, содержащем гидрофобную добавку, в 2,5-3 раза. Представлена математическая модель массопереноса целевого компонента в структуре гидрофобизированного стеаратом кальция цементного бетона при воздействии грибковых микроорганизмов, с помощью которой рассчитаны сроки достижения у поверхности арматуры необходимой для развития коррозии концентрации органических кислот, выделяемых грибами: в обычном бетоне – 4 года, в бетоне со стеаратом кальция – 12-16 лет. С учетом скорости коррозии стальной арматуры в растворе органических кислот критической концентрации прогнозируемый срок деструкции системы «бетон – стальная арматура» грибами *Aspergillus niger* в условиях увлажнения составляет 15-17 лет после биообрастания бетона без добавок; 25-30 лет – бетона с добавками стеарата кальция.

**Теоретическая и практическая значимость работы.** Получены представления о влиянии гидрофобной добавки стеарата кальция на эксплуатационные характеристики бетона и на совместную работу бетона со стальной арматурой, а также о степени повреждения бетона с гидрофобной добавкой грибковыми микроорганизмами.

Сформулирована математическая модель массопереноса целевого компонента в структуре гидрофобизированного стеаратом кальция цементного бетона при воздействии грибковых микроорганизмов. Спрогнозирован срок службы железобетона, изготовленного с добавкой стеарата кальция в бетонную смесь, в условиях эксплуатации при увлажнении и грибковом воздействии. Введение добавок стеарата кальция в цементную смесь при изготовлении бетона позволяет увеличить срок капитального ремонта железобетонных изделий, подвергаемых грибковой деструкции, до 30-35 лет.

Предложено оптимальное количество добавки стеарата кальция для предотвращения биообрастания и замедления развития грибковой деструкции бетона – 0,5 масс. %, а при эксплуатации бетонных изделий в условиях увлажнения – 1 масс. %.

Экспериментально установлено, что добавка стеарата кальция повышает стойкость бетона к повреждению грибами и улучшает его эксплуатационные характеристики, обеспечивает сохранность стальной арматуры в бетоне.

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры строительства ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет» при проведении лекционных и лабораторных занятий бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» и магистров направления 08.04.01 «Строительство» для обучения по дисциплинам «Строительные материалы, изделия и конструкции», «Тепломассоперенос в строительных материалах», «Обследование, испытание и реконструкция зданий и сооружений», «Железобетонные и каменные конструкции», «Климатология и гидрология», «Проектирование строительных конструкций» (акт о внедрении от 06.12.2024 г., СахГУ, г. Южно-Сахалинск (Приложение 1)).

Теоретические положения и экспериментальные результаты исследования используются в образовательном процессе кафедры «Конструкции зданий и сооружений» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» при подготовке обучающихся бакалавриата и магистратуры по

направлениям 08.03.01, 08.04.01 «Строительство» в рамках изучения курсов дисциплин «Строительные материалы» и «Надежность и долговечность строительных конструкций, зданий и сооружений» (акт о внедрении от 13.01.2025 г., ТГТУ, г. Тамбов (Приложение 2)).

**Методология и методы исследования.** Проведение экспериментальных исследований осуществлено с применением поверенного современного оборудования и методик, установленных действующими ГОСТами или иными нормативными документами. Аналитические методы экспериментальных исследований подразумевают выполнение измерений не менее 5 раз и до получения трех сходящихся результатов, не отличающихся более чем на 5 % значения.

Прогнозирование долговечности и расчет степени повреждения бетона основывались на полученных экспериментальных данных, результаты сравнивались с исследованиями других ученых. Расчеты и графические построения выполнены с помощью компьютерных программ MS Excel и MathCad.

**Достоверность и обоснованность полученных результатов** обоснована корреляцией экспериментальных и расчетных данных в рамках 5 %-ой погрешности. Теоретические положения работы подтверждены результатами экспериментов. Разработанные практические рекомендации прошли апробацию на предприятиях и в организациях строительной отрасли, что указано в актах внедрения от ООО «Сахалинстройинвест» (Приложение 3) и ООО «Трансстрой – Трест» (Приложение 4).

**Личный вклад автора** заключается в выборе тематики исследования, подборе методологических подходов к экспериментальным исследованиям эксплуатационных характеристик бетона и к установлению механизмов и скорости деструкции железобетона в условиях грибкового воздействия. Автор провел анализ литературы по изучаемой проблематике микробиологической коррозии бетона и стальной арматуры, определил направления для научно-практических исследований. Автор самостоятельно проводил лабораторные испытания, обрабатывал полученные результаты, выполнял корреляцию данных из разных источников. По результатам диссертационного исследования автор

подготовил научные публикации и выступил с докладами на научно-технических конференциях различного уровня.

**Положения, выносимые на защиту:**

- результаты исследования влияния добавки стеарата кальция в бетон на изменение его эксплуатационных характеристик при грибковой деструкции;
- результаты изучения влияния добавки стеарата кальция в бетон на степень грибкового повреждения системы «бетон – стальная арматура»;
- результаты исследования влияния добавки стеарата кальция в бетон на кинетику массообменных процессов, протекающих в бетоне под воздействием грибов *Aspergillus niger* в условиях увлажнения;
- результаты исследования развития коррозии стальной арматуры в гидрофобном бетоне, подвергаемом грибковой деструкции при увлажнении;
- установленные экспериментальным и расчетным методами сроки грибковой деструкции железобетона до состояния, требующего проведения ремонтно-восстановительных работ, с учетом обеспечения гидрофобности бетона.

Диссертационное исследование соответствует **паспорту специальности 2.1.5 – Строительные материалы и изделия в части направления исследований**: п. 1. Разработка и развитие теоретических и методологических основ получения строительных материалов неорганической и органической природы с заданным комплексом эксплуатационных свойств, в том числе специальных и экологически чистых; п. 4. Разработка и развитие теории формирования прочности и разрушения композиционных строительных материалов под действием различных эксплуатационных факторов; п. 10. Разработка новых и совершенствование существующих методов повышения стойкости строительных материалов, изделий и конструкций в условиях воздействия физических, химических и биологических агрессивных сред на всех этапах жизненного цикла.

**Апробация работы.** Основные положения диссертационного исследования опубликованы в журнале, входящем в международные базы цитирования Web of Science и Scopus: «Corrosion and Materials Degradation» Vol. 5, Issue 4, 2024;

в журнале, входящем в международную базу цитирования Scopus: «AIP Conference Proceedings» Vol. 3243, 2024;

в журналах, рецензируемых ВАК Министерства науки и высшего образования РФ: «Современные проблемы гражданской защиты» № 1 (50), 2024; «Строительные материалы» № 8, 2024; «Современные проблемы гражданской защиты» № 3 (52), 2024.

Результаты, полученные в ходе диссертационного исследования, доложены на IX-ой международной научно-практической конференции, посвященной памяти академика РААСН Чернышова Е.М «Устойчивое развитие региона: архитектура, строительство, транспорт», г. Тамбов, 2022; IV Всероссийской (национальной) научно-практической конференции «Современные проблемы материаловедения», г. Липецк, 2023; VIII Всероссийской научно-практической конференции «Актуальные вопросы естествознания», г. Иваново, 2023; национальной (с международным участием) молодёжной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК)», г. Иваново, 2023; VII Международной научно-практической конференции, посвященной 170-летию В.Г. Шухова «Наука и инновации в строительстве», г. Белгород, 2023; International University Scientific Forum «Practice Oriented Science: UAE – RUSSIA – INDIA», UAE, 2023; International Conference «Scientific research of the SCO countries: synergy and integration», Beijing, 2023; VI Международной конференции «Современные строительные материалы и технологии», г. Калининград, 2023; Международной научно-практической конференции «Качество жизни: архитектура, строительство, транспорт, образование», г. Иваново, 2023; Всероссийской научно-практической конференции с международным участием «Естественные науки и пожаробезопасность: проблемы и перспективы исследований», г. Иваново, 2024; национальной (с международным участием) молодёжной научно-технической конференции «Молодые ученые – развитию Национальной технологической инициативы (ПОИСК – 2024)», г. Иваново, 2024.

По материалам выполненных исследований опубликовано 17 научных трудов, в том числе: 4 статьи в журналах, входящих в перечень рецензируемых научных изданий, рекомендованных ВАК РФ; 1 статья в научном журнале, индексируемом в международных реферативных базах данных Web of Science и Scopus, 1 статья в научном журнале, индексируемом в международной реферативной базе данных Scopus.

**Структура и объем диссертационной работы.** Диссертация состоит из введения, четырех глав, заключения, библиографического списка и приложений. Основной текст работы изложен на 176 страницах, содержит 61 рисунок, 15 таблиц, 6 приложений. Список литературы включает 328 наименований.

## **ГЛАВА 1. ОСНОВЫ КОРРОЗИИ ЖЕЛЕЗОБЕТОНА ПРИ ВОЗДЕЙСТВИИ МИКРООРГАНИЗМОВ**

Становление бетона наиболее широко используемым строительным материалом можно объяснить тремя основными причинами. Одной из основных причин является водостойкость бетона, что делает его лучшим материалом, чем дерево или сталь для строительных целей. Вторая причина заключается в том, что из бетона можно легко формировать различные конструктивные элементы. Его легкая доступность и экономическая эффективность являются третьей и наиболее важной причиной популярности в строительстве.

Потребность в бетоне в строительстве привела к его сочетанию со стальными арматурными стержнями для обеспечения прочности на разрыв, недоступной неармированному бетону. Образование железобетонного композита позволило возводить более высокие здания, более длинные мосты, более экологически чистые и более сложные с архитектурной точки зрения сооружения.

Однако включение стали в состав стабильного и долговечного материала в 1849 году французским садовником по имени Джозеф Монье также создало проблему внутренней долговечности. Тот самый элемент, который обеспечил технические характеристики, требуемые инженерами и архитекторами, в итоге оказался тем же компонентом, который превратил неподвластный времени строительный материал в материал, срок службы которого измеряется десятилетиями, а не столетиями, причем, ограничивающим фактором долговечности композита является коррозия арматуры [13-16].

На самом деле бетон обеспечивает идеальные условия для сохранения стали благодаря своей естественной щелочности [14, 15, 17-21]. Гидратированный цемент создает щелочную среду, при которой pH бетона составляет около 12,6. Это способствует образованию на поверхности стали пассивного оксидного слоя, который эффективно изолирует арматуру от окружающей среды. Действительно, если толщина бетонного покрытия, выбор заполнителя, содержание цемента,

уплотнение и размещение рассчитаны и выполнены правильно, то обеспечивается требуемая долговечность железобетонного изделия.

Итак, если бетон является прочным материалом и обеспечивает идеальные условия для сохранения стальной арматуры, важно учитывать какие изменения в нем происходят, и что приводит к ограниченному проектному сроку службы, достижимому при современных методах строительства.

За исключением случаев, когда прямое разрушение бетона приводит к воздействию атмосферных процессов на арматуру, подавляющее большинство случаев повреждения можно отнести к действию одного из двух химических веществ: хлоридов [22-28], которые присутствуют в морской воде, многих антиобледенительных продуктах и исторически нашли применение в качестве ускорителя отверждения в свежем бетоне; диоксида углерода [29-35], являющегося распространенным веществом в атмосфере и, особенно, в крупных городах из-за выхлопных газов и выбросов крупных промышленных объектов в качестве побочного продукта производственных процессов.

Бетон, имеющий структуру с открытыми порами, обеспечивает проходы, которые могут позволить различным веществам получить доступ к внутренней структуре бетона и, в итоге, к арматуре [18, 36-39]. Коррозия стали в бетоне начинается, когда защитный пассивный слой на ее поверхности разрушается в результате действия агрессивных веществ [14, 15, 18, 40]. Пассивность стали также зависит от концентрации ионов  $\text{OH}^-$  в поровом растворе [13, 15, 41-45]. Механизм коррозии арматуры в бетоне из-за воздействия агрессивных веществ в основном представляет собой электрохимический процесс, при котором пассивирующий слой стали нарушается посредством образования микроэлементов на поверхности арматуры [13-15, 46, 47]. Влага, присутствующая в порах бетона, действует как электролит, и область, прилегающая к концентрации агрессивных частиц, становится катодом, тем самым запуская электрохимический процесс.

Коррозия стали в бетоне может быть локализованной или общей. Общая коррозия стали происходит из-за расширения ржавой стали, что очень



разрушительно. Коррозия стали в бетоне также возникает из-за воздействия сульфатов и высолов (выщелачивания), декальцинации, морской воды, бактериальной коррозии, термических и радиационных повреждений.

Коррозия стали в бетоне – это электрохимический процесс, который включает в себя образование ржавчины. Это приводит к образованию областей с различным электрическим потенциалом и протеканием тока внутри бетона. Когда арматура подвергается коррозии, образование ржавчины приводит к потере связи между сталью и бетоном и последующему расслоению и отслоению бетонного покрытия [48-52]. Если коррозионные процессы не остановить, целостность конструкции может быть нарушена. Уменьшение площади поперечного сечения стали снижает ее прочность. Это особенно негативно сказывается на эксплуатационных характеристиках натянутых прядей в предварительно напряженном бетоне.

### 1.1. Механизм коррозии стальной арматуры в бетоне

Коррозия стали в бетоне вызывается генерацией электрохимических потенциалов следующими способами [13-15, 53]:

1. Когда в бетоне присутствуют два разных металла, таких как стальная арматура, алюминиевые трубопроводы, или когда существуют значительные различия в характеристиках поверхности стали, может произойти образование композиционной ячейки.

2. Концентрационные ячейки могут образовываться вблизи арматурной стали из-за различий в концентрации растворенных ионов, таких как гидроксид- и хлорид-ионы (рис. 1.1).

На анодных и катодных участках поверхности стальной арматуры происходят следующие реакции:



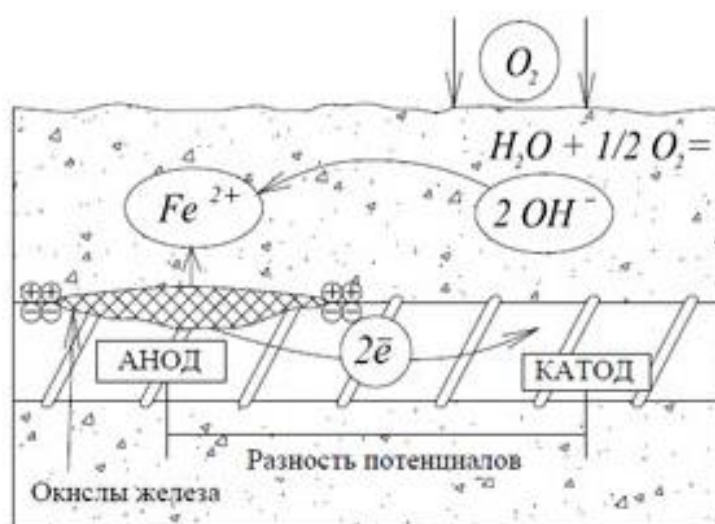


Рис. 1.1. Упрощенная модель электрохимического процесса коррозии стальной арматуры в бетоне

Для инициирования коррозии необходимо выполнение некоторых условий [13, 15, 54]. Присутствие кислорода и влажность (электролит) являются двумя важными параметрами, без которых коррозия невозможна. Скорость коррозии низкая, если количество воды или кислорода ограничено. Присутствие влаги, сырости и кислорода действует как катализатор для возникновения коррозии, образуя больше ионов  $\text{OH}^-$ , тем самым производя больше компонента ржавчины  $\text{Fe}(\text{OH})^-$ .

Следующие реакции описывают образование ржавчины после того, как происходит растворение железа на анодных участках поверхности арматуры (таблица 1.1):

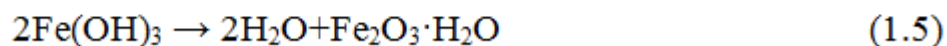
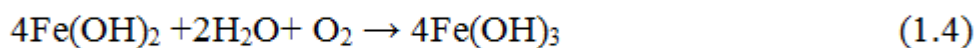


Таблица 1.1

## Изменение объема продуктов ржавчины

| Продукт коррозии                       | Цвет       | Объем в см <sup>3</sup> |
|----------------------------------------|------------|-------------------------|
| Fe                                     | Землистый  | 1,3                     |
| FeO                                    | Черный     | 1,9                     |
| Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>         | Черный     | 2,1                     |
| Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>         | Красный    | 2,5                     |
| Fe(OH) <sub>2</sub>                    | Белый      | 3,8                     |
| Fe(OH) <sub>3</sub>                    | Коричневый | 4,2                     |
| Fe(OH) <sub>3</sub> ·3H <sub>2</sub> O | Желтый     | 6,4                     |

**1.2. Коррозия бетона под воздействием микроорганизмов**

Микроорганизмы взаимодействуют с поверхностью материалов как химически, так и физически в зависимости от окружающих условий. Это взаимодействие приводит к коррозии материалов. Вызванная микробами коррозия приводит к ухудшению состояния инфраструктуры, а также к многочисленным заболеваниям. В таблице 1.2 показаны некоторые промышленные ситуации, в которых микробиологическая коррозия может оказывать свое действие, о чем сообщалось во многих литературных источниках [55-64].

Микробиологическая коррозия – это очень сложный процесс, и она приводит к тому, что материалы не оправдывают предполагаемый срок их эксплуатации. Микроорганизмы медленно прикрепляются к материалам, образуя таким образом биопленку, которая потенциально может вносить разнообразные изменения в уже существующий химический состав поверхности целевого субстрата [65-67].

Пористость является наиболее важным фактором биорецептивности бетонной поверхности. Более грубые текстурированные поверхности, такие как кирпичи и бетон, более уязвимы для микробной колонизации, поскольку они

представляют собой поверхностные ямы и углубления для размещения и защиты прилипших клеток [68-73].

Таблица 1.2

Микробиологическая коррозия в промышленных средах

| <b>Промышленность</b>     | <b>Область проявления</b>                                                      |
|---------------------------|--------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Химическая</b>         | Трубопроводы, резервуары, конденсаторы, соединения и стыки, теплообменники     |
| <b>Строительная</b>       | Бетон в морской, пресной воде и подземных условиях, здания                     |
| <b>Авиационная</b>        | Алюминиевые топливные баки                                                     |
| <b>Ядерная и тепловая</b> | Трубы систем водоохлаждения, подводные трубопроводы, изделия из медных сплавов |
| <b>Горнодобывающая</b>    | Подземная техника и инженерные материалы                                       |

Микроорганизмы, представляющие интерес с точки зрения повреждения бетона, включают различные классы бактерий, эукариот и архей, из которых роль сульфатредуцирующих бактерий до настоящего времени была тщательно изучена [2, 8, 74-79].

Первыми организмами, которые колонизируют поверхность камня для образования так называемых «субэпиральных биопленок», являются те, которые не требуют органических продуктов питания – фототрофные водоросли и цианобактерии [64, 73, 80-82]. Автотрофные бактерии используют неорганический азот или серу в качестве источников энергии и также могут колонизировать поверхность в это время. Затем эта новая поверхность может быть колонизирована гетеротрофными бактериями и грибами, которые способствуют образованию агрессивных кислот. Когда поверхность камня

разрушается, образуя «протопочву», она становится восприимчивой к отложению и росту спор и семян других, высших организмов.

Бактерии, вызывающие разрушение бетонов, в основном относятся к трем группам питательных веществ [64, 82-84]: фотоавтотрофы, хемолитоавтотрофы и хемоорганотрофы. Среди фототрофов и хемолитоавтотрофов в основном представлены цианобактерии, сероокисляющие и нитрифицирующие бактерии. Из-за их более простого питания (например, неорганические минералы, атмосферный аммиак и т.д.) и экологических потребностей (например, наличие света,  $\text{CO}_2$  и воды), эти бактерии легко развиваются на открытых сооружениях. Среди этих организмов цианобактерии обладают способностью выживать в условиях многократного высыхания и регидратации и защищать себя от вредного ультрафиолетового излучения, вырабатывая защитные пигменты. Колонизация этих фотосинтезирующих микроорганизмов на внешних поверхностях строительных сооружений связана с образованием биопленки и выделением агрессивных неорганических и органических кислот, что приводит к механическому разрушению (из-за чередующихся циклов усадки и набухания биопленки), нежелательному неэстетичному окрашиванию поверхностей (выделяемыми кислотами, пигментами и биопродуктами метаболизма), расширению пор (из-за проникновения гиф), изменения размера пор, распределения и водопроницаемости минералов (из-за отложения поверхностно-активных веществ) и выветривания (как последствия поглощения кальция, осаждения кальциевой соли и вторичного минералообразования) [85-90].

Обнаруженные бактерии – хемоорганотрофы и хемогетеротрофы, связанные с процессом разрушения бетона, в основном представляют собой сульфатредуцирующие бактерии и актиномицеты соответственно. Популяция этих гетеротрофных бактерий и актиномицетов преобладает в гипогейной (подземной) среде, характеризующейся стабильными микроклиматическими условиями (высокая относительная влажность  $< 90\%$ , постоянная температура в течение всего года и низкий приток света). Эти бактерии в основном

ответственны за необратимый ущерб внутри помещений и в меньшей степени участвуют в разрушении поверхностей на открытом воздухе [74, 91-93].

Лишайники растут в виде видимой пленки на поверхности камня и бетона, и из-за их макроскопической структуры их присутствие заметно. Лишайники представляют собой симбионты грибов (в основном аскомицетов) и водорослей (в основном зеленых водорослей) или грибов и цианобактерий (реже). Лишайники сравнительно более устойчивы к экстремальным температурам и высыханию, что позволяет им развиваться и расти в самых разнообразных средах обитания, некоторые из которых могут быть враждебны другим формам жизни. Лишайники являются одними из первых организмов, населяющих открытые каменные поверхности. Они вносят значительный вклад в биогеофизическое и биогеохимическое разрушение монументального камня и бетона. С помощью своих специализированных приспособлений, таких как гифы (ракообразные лишайники) и ризоиды (листовидные и фруктозные лишайники), лишайники прикрепляются и проникают в поры, трещины и щели камней, что приводит к структурным и физическим повреждениям. Их метаболическая активность часто связана с выработкой ароматических полифенольных соединений (таких как депсиды, депсидоны, депсоны и каротиноиды) и хелатирующих агентов (таких как норстиктовая, псоромная, изоусниновая и усниновая кислота). Считалось, что некоторые из этих веществ лишайника играют роль в извлечении питательных веществ из минеральной поверхности камня [94, 95].

Среди биодеструкторов камней и бетона наиболее опасными являются грибковые микроорганизмы, имеющие высокую активность [84, 93, 96-99]. Биологическое разрушение неорганического субстрата грибами полностью происходит по другому механизму. Будучи гетеротрофными, грибы не способны потреблять неорганический карбонатный субстрат для поддержания своего роста, но могут расти на отходах или мертвых клетках предыдущих сообществ и отложениях органических азотистых веществ. Присутствие грибов на каменных и бетонных поверхностях часто связано с процессом биологического разрушения. Их рост на поверхности камня может серьезно изменить ее, выделяя

неорганические и органические кислоты в результате их собственного метаболизма. Эти метаболически образующиеся органические кислоты (такие как щавелевая и лимонная) обладают хелатирующими свойствами, благодаря которым они ослабляют связь металл-кислород, повышают растворимость некоторых металлов и образуют комплексы с минеральными катионами, присутствующими на поверхностной матрице.

Известно, что проникновение грибковых гифов вдоль кристаллической плоскости некоторыми грибами дестабилизирует текстуру камня, что приводит к его механическому разрушению [64, 100]. Другой способ механического повреждения возникает в результате попеременного сокращения и расширения слоевища в условиях изменяющейся влажности окружающей среды. Некоторые эндолитические грибы в биохимическом смысле вызывают «изъязвление» поверхности камня, на которой, по-видимому, много маленьких отверстий. *Биопиттинг* – это разновидность эрозии камня, которая является результатом химического (действие кислот) и/или механического (проникновение в камень) воздействия микроорганизмов, в зависимости от вида штамма.

На поверхностях исторических каменных памятников по всему миру обнаружены различные виды грибков, многие из которых участвовали в биоразрушении сооружений, вызывая изменение цвета и деградацию поверхностей и приводя к нарушению целостности структуры. Самыми часто встречаемыми биодеструкторами являлись виды грибков *Alternaria*, *Aspergillus*, *Acremonium*, *Arthobotrys*, *Auerobasidium*, *Cladosporium*, *Curvularia*, *Drechslera*, *Fusarium*, *Helminthosporium*, *Mucor*, *Phoma*, *Penicillium*, *Rhizopus*, *Trichothecium* и *Trichoderma* [99, 101-108].

Абиотическое понижение pH бетонной поверхности является необходимым шагом для биообрастания, поскольку свежая бетонная поверхность является высокощелочной и, кроме того, имеет диапазон pH от 12,5 до 13,5. Кроме того, вопрос о том, в какой степени снижается начальное значение pH, все еще остается дискуссионным. Обычно карбонизации приписывается первоначальное снижение

значения pH. Колонизация поверхности бетона микроорганизмами начинается, только когда значение pH падает до 9 [73, 97, 109].

Еще одним важным параметром, вызывающим биоповреждение, является относительная влажность. При высоком уровне влажности воздуха, содержащего большое количество газов, происходит конденсация влаги с растворенными веществами, что приводит к повышению биологической активности в виду доступности воды и питательных веществ [81, 110].

Температура также оказывает влияние на скорость биоразрушения бетона, влияя на относительную влажность и кинетику различных абиотических и биотических реакций [111].

Например, биокоррозия бетона в градирнях и охлаждающих системах происходит ввиду создания благоприятных для биообрастания условий [112-115]: температура 27-60 °C, значения pH в интервале от 6 до 9, присутствуют растворенные в воде газы и твердые частицы в качестве питательных веществ. Биоразрушение бетона в таких системах обычно вызывается действием сероокисляющих и нитрифицирующих бактерий вследствие наличия в воде растворенного аммиака и серосодержащих веществ и может достигать 2 см за полгода воздействия [116, 117].

Водоцементное соотношение В/Ц также является важным параметром контроля подверженности коррозионному повреждению железобетонных изделий и сооружений. Низкие значения В/Ц (~ 0,45) обеспечивают бетонам низкую пористость и проницаемость, что ограничивает диффузию диоксида углерода, кислорода, влаги и агрессивных продуктов жизнедеятельности микроорганизмов [118-122]. Влияние пористости на кислотную стойкость бетона является неоднозначным. Предположено, что глубина, на которую ионы могут проникать в пористую структуру бетона, строго ограничивается реакцией с щелочными составляющими порового раствора [123, 124]. Таким образом, пористость гидратированного цемента имеет вторичное влияние на скорость разрушения бетона. В другом исследовании установлено, что потери массы бетонных образцов в условиях воздействия растворов серной кислоты с pH



меньше 1,5 возрастали с увеличением содержания цемента и повышением В/Ц от 0,25 до 0,5. Более того, на поверхности бетона с низким В/Ц образуется более плотный и менее проницаемый слой продуктов коррозии, следовательно скорость деградации бетона можно уменьшить ограничением диффузии кислот через прокорродировавший слой [125].

Ни один бетонный материал до настоящего времени не мог полностью противостоять действию биогенных кислот, вырабатываемых на его поверхности микроорганизмами, поскольку химический состав портландцемента делает его очень склонным к кислотному разложению. Объемный состав пасты из портландцемента приведен в таблице 1.3.

Таблица 1.3

Состав портландцемента

| CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | R <sub>2</sub> O | SO <sub>3</sub> |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|-----------------|
| 60-67 | 17-25            | 3-8                            | 0,5-6                          | 0,1-4 | 0,4-1,3          | 1-3             |

Производство неорганических и органических кислот грибами и бактериями играет значительную роль в процессах биодеструкции цементного камня [67, 69, 73, 96, 126-129]. Действительно, окисляющие серу и нитрифицирующие бактерии являются основными производителями серной и азотной кислот соответственно. Бактерии, окисляющие серу, обычно живут в виде сообществ биопленок на минеральных поверхностях. Многие микроорганизмы производят углекислый газ в качестве конечного продукта своего метаболизма, который способствует кислотной атаке и образованию CaCO<sub>3</sub>. Неорганическая кислота также способствуют образованию нитрата кальция и гипса. Рост кристаллов солей в пористых структурах камня приводит к повреждению материала из-за фазовых переходов. В результате ферментативных процессов большинство микроорганизмов выделяют органические соединения, в основном кислоты, образующие комплексы с ионами металлов и действующие на каменную поверхность, прямо или косвенно вызывая ее разрушение.

В результате метаболической активности грибковых микроорганизмов выделяются различные неорганические и органические кислоты, вступающие в химическое взаимодействие с минералами в составе камней, которое приводит к негативным структурным изменениям [73, 96, 129-133]. Некоторые из вырабатываемых грибами органических кислот обладают хелатирующей способностью и выводят кальций, кремний, магний, железо, марганец из состава камней. Ферменты грибов разрушают сложные соединения до легкорастворимых простых [74, 101].

Процессы разрушения, вызванные высвобождением неорганических и органических кислот, соответственно известны как ацидолиз и комплексолиз. Процесс ацидолиза связан с хемолитотрофными бактериями, такими как бактерии, продуцирующие азотную и серную кислоты. Помимо этого, выделение углекислого газа, образующегося при клеточном дыхании лишайниками и мхами, также является мощным коррозионным агентом. Образование органических кислот, таких как щавелевая кислота, лимонная кислота и т.д., некоторыми хемоорганотрофами и лишайниками обладает сильными коррозионными свойствами.

Биологическое разрушение связующего материала каменных и бетонных структур начинается с поглощения кальция, а затем это действие приводит к эрозии поверхности и подвергает ее воздействию воды и перепадов температуры [73, 127, 134-136].

Для изучения состава веществ с поверхностей каменных материалов, подвергаемых биодеструкции, применяется высокоэффективная жидкостная хроматография. С помощью этого метода установлены концентрации глюкозы, необходимые микроорганизмам для выработки органических соединений [137-139]. Росту грибов способствует наличие на каменных поверхностях различных неорганических и органических веществ. Щавелевая кислота считается одной из наиболее распространенных кислот, выделяемых грибами. В результате ее воздействия на камень образуется оксалат кальция, входящий в состав минералов уэвеллита и уэделлита, формирующихся в виде пленок на

поверхности [140-142]. Также щавелевая кислота может вступать в химическое взаимодействие с другими металлами, например, кадмием, медью, кобальтом, цинком, никелем, разрушая минералы, содержащие их в своем составе. В качестве продуктов разложения компонентов камней выделяемыми грибами веществами выделяют карбонаты, осаждающиеся на каменной поверхности в виде известковых образований.

Штаммами, продуцирующими наибольшее количество кислот на поверхности каменных и цементных изделий, являются *Aspergillus niger*, *Aspergillus flavus*, *Fusarium oxysporum*, *Mucor hiemalis*, *Penicillium frequentans*, *Penicillium chrysogenum*, *Trichoderma spp.* и *Rhizopus oryzae*. Наименьшее количество кислот вырабатывают грибки *Alternaria alternata*, *Cladosporium herbarum*, *Curvularia lunata* и *Cladosporium cladosporioides*. Наиболее распространенными кислотами, продуцируемыми штаммами грибов, являются лимонная кислота, щавелевая кислота, глюконовая кислота, янтарная кислота, фумаровая кислота и уксусная кислота [83, 96, 133, 143-146].

Воздействие кислоты приводит к декальцинации структуры бетона, что приводит к увеличению пористости и снижению механической прочности [147-150]. На это разрушение фактически влияет тип кислотного воздействия, которому подвергается поверхность. Более того, способность поверхности противостоять таким кислотным воздействиям в значительной степени зависит от пористости, степени нейтрализации кислоты и состава гидратированных продуктов. В условиях непрерывного продолжительного кислотного воздействия поровая жидкость бетона не может нейтрализовать кислоту своей щелочной составляющей. На рис. 1.2 изображен процесс воздействия непрерывно вырабатываемой микроорганизмами кислоты на поверхность канализационной трубы, т.е. активной кислотной атаки.

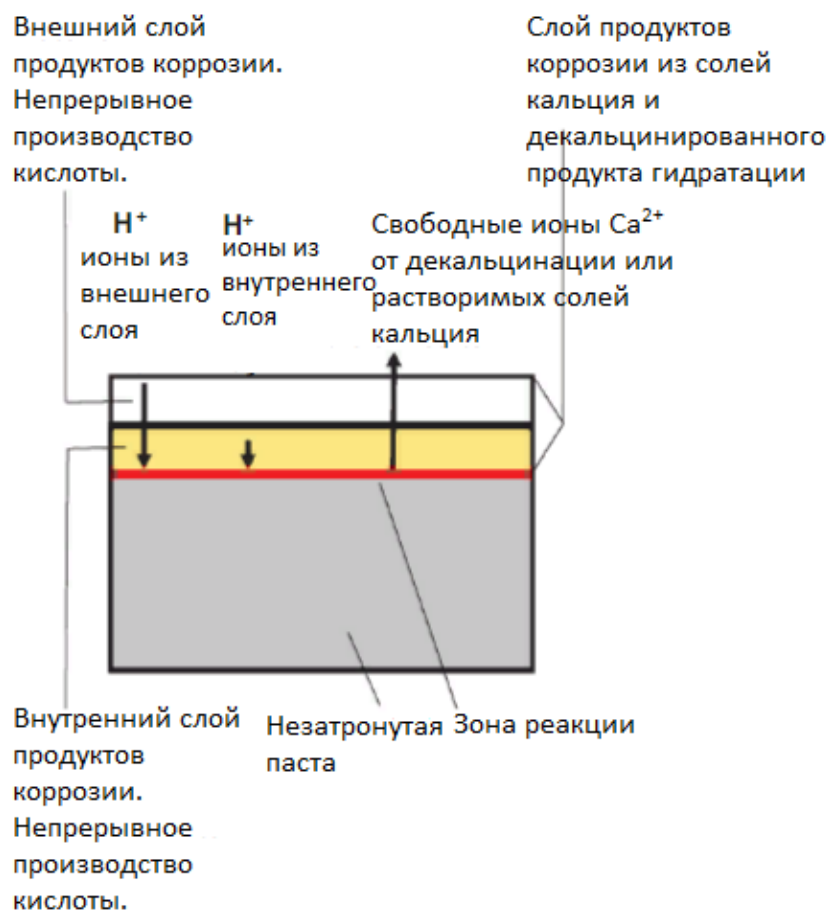


Рис. 1.2. Активная кислотная атака на цементный бетон [151]

К пассивным кислотным атакам относится воздействие на поверхность бетона ограниченного объема кислоты, носящее периодический характер. В этом случае скорость деструкции материала лимитируется слоем продуктов коррозии, который препятствует взаимодействию кислоты с неповрежденными участками поверхности [149, 152-154]. Схематически пассивная кислотная атака на бетон изображена на рис. 1.3.

Роль слоя продуктов коррозии изменяется при активных атаках. В то время как происходит нормальная диффузия кислоты в непрореагировавшую зону, существуют свидетельства роста микроорганизмов по толщине слоя. Сила кислоты также влияет на процесс микробиологической деструкции.

Слабые кислотосодержащие растворы вымывают из структуры бетона ионы кальция медленно и долго. В результате их действия происходит снижение механических характеристик бетона и нарушается целостность структуры.

Сильноагрессивные растворы кислот одновременно растворяют гидроксид кальция и вызывают декальцификацию бетона.

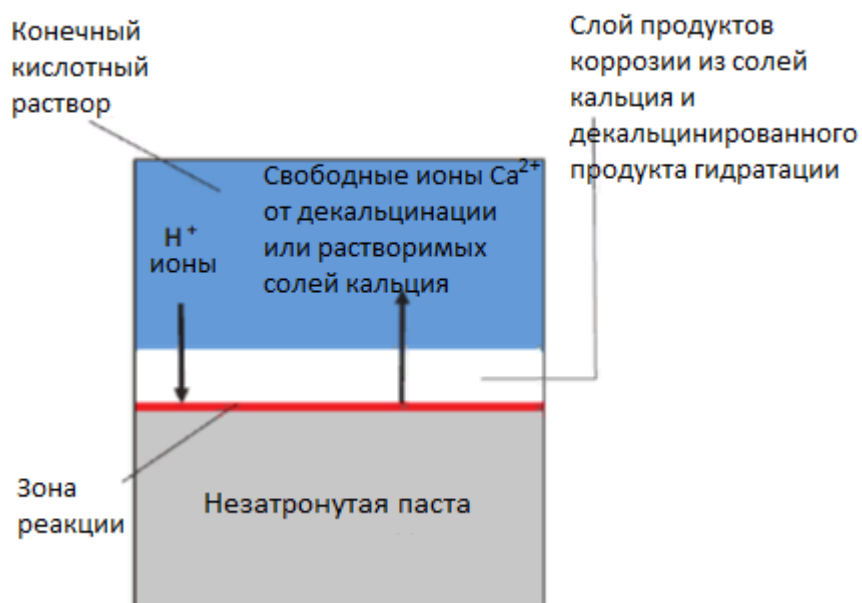


Рис. 1.3. Пассивная кислотная атака на цементный бетон [151]

Можно сделать вывод, что при действии на бетон слабых кислотных сред образуются в основном нерастворимые продукты коррозии, а при сильнокислотных воздействиях – растворимые соединения. В результате сернокислой деструкции бетона продуктами коррозии являются гипс и эттрингит. Их формирование в структуре цементного камня вызывает повышение внутреннего напряжения и, как следствие, растрескивание бетона [39, 155-158].

### 1.2.1. Микробиологическая коррозия: Трехэтапный процесс

Биодеструкция бетона происходит в три этапа, показанных на рис. 1.4. Такое разделение процесса микробиологической коррозии бетона является теоретической моделью [8, 151, 159]. На первом этапе микробиологического воздействия абиотически понижается pH поверхности бетона в результате карбонизации и влияния биогенных кислот. При этом еще не происходит разрушения материала поверхности. Снижение pH продолжается и на втором этапе воздействия микроорганизмов. В основном это происходит из-за

прикрепления и роста биопленки на поверхности. Третья стадия относится к состоянию, при котором снижение уровня pH поверхности достигает таких минимумов, что бетон может подвергнуться кислотному воздействию. Это стадия, на которой происходит массовая потеря материала со скоростью коррозии более 10 мм в год [160].

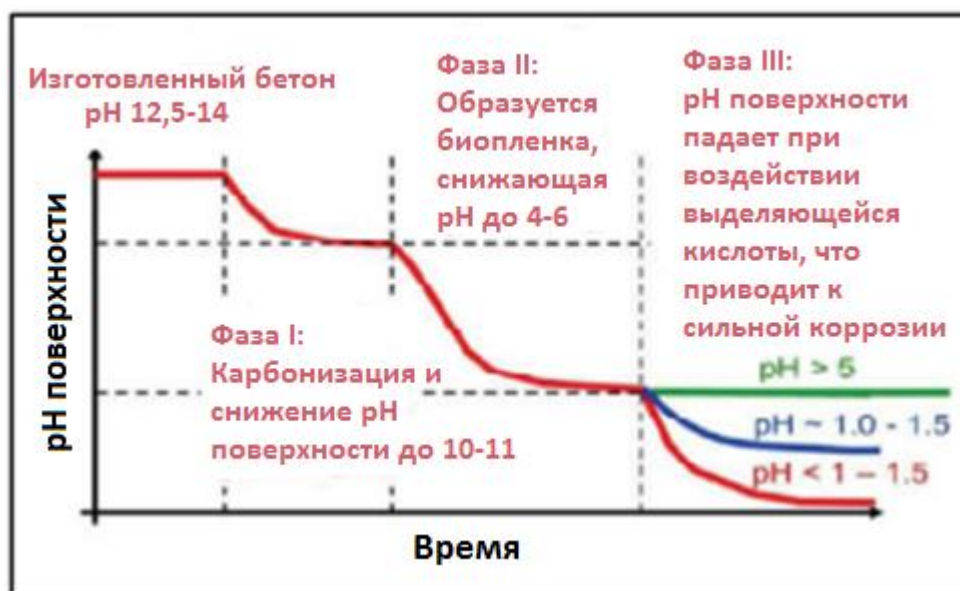


Рис. 1.4. Трехэтапный процесс микробиологической коррозии бетона [151]

Под воздействием продуктов жизнедеятельности микроорганизмов происходят изменения прочностных характеристик бетона [80, 85, 86, 161, 162]. Моделирование действия биогенных кислот показало, что снижение прочности на сжатие бетона в молочной кислоте было более значительным, чем в случае воздействия биосернистой кислоты [163-165]. Из этого можно полагать, что грибковые микроорганизмы, вырабатывающие органические кислоты, наносят больший вред цементным бетонам по сравнению с бактериями [73, 80, 85, 166-168].

Физическое проникновение и проникновение бактериальных и грибковых гифов в зазоры, поры, трещины и границы камней также представляет большую угрозу для биофизического и биомеханического повреждения. Физическое проникновение гиф вдоль кристаллической плоскости дестабилизирует текстуру камня и увеличивает пористость, что вызывает биомеханическое разрушение камней [64, 100].

### 1.3. Снижение уровня микробиологической коррозии бетона

Известны различные техники и методики для уменьшения или контроля процесса МИК, такие как:

- Физические методы,
- Электрохимические методы,
- Химические методы,
- Другие методы.

**Физические методы** включают удаление биопленок с использованием механических усилий. Это может не привести к полному разрушению основания МИК [169].

**Ультразвуковая обработка.** Под воздействием ультразвука разрушаются мембраны клеток, формирующих микроорганизмы, вследствие чего они погибают. Также эта обработка препятствует росту биопленки и ее распространению по поверхности [170, 171]. Метод основан на применении к поверхности материала акустического давления и формировании пузырька со значительной емкостью. Недостаток включает повреждение самой поверхности.

**Химические методы.** Используются биоциды (таблица 1.4), уничтожающие микроорганизмы на поверхности двух типов: окисляющие и неокисляющие [172-181]. Примером окисляющего биоцидного вещества является хлор, а неокисляющими являются альдегиды. Они обладают способностью проникать в клетки микробов и убивать их. Эти составы могут быть дорогостоящими и могут вызвать коррозию самой поверхности.

В качестве ингибиторов разрабатываются добавки на основе антимикробного волокна, цеолитов серебра и меди [199-202]. Бетон, содержащий более 3 масс. % цеолитов, приобретает значительный бактерицидный эффект. Антимикробные свойства показывает фибробетон, содержащий соединения на фенольной основе [207-209]. Цементные образцы с добавкой  $\text{TiO}_2$  не подвергаются обрастанию водорослями [204-206].

## Применение химических соединений для разработки биостойкого бетона

| Придаваемое бетону свойство | Вещество                                                                        | Описание действия                                                                                                                                                                                      |
|-----------------------------|---------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Кислотостойкость            | Микрокремнезем, метакраолин, низкокальциевая летучая зола                       | Повышается кислотостойкость цементных изделий при добавлении смеси в количестве 0-10 % от массы цемента [182, 183]                                                                                     |
|                             | Летучая зола                                                                    | Повышается кислотостойкость при добавлении к портландцементу вместе с микрокремнеземом [184-186]                                                                                                       |
|                             | Сополимер стирола и эфира акриловой кислоты                                     | Снижается скорость вымывания ионов $\text{Ca}^{2+}$ , и уменьшаются потери массы [187, 188]                                                                                                            |
|                             | Стирол акриловый эфир, акриловая кислота, бутадиен-стирол, виниловые сополимеры | Вымывание ионов $\text{Ca}^{2+}$ в бетоне с добавкой стирол акрилового эфира или акриловой кислоты при воздействии сероокисляющих бактерий ниже, по сравнению с добавками бутадиен-стирола и виниловых |



|                 |                                            |                                                                                                                                                                                                                                                               |
|-----------------|--------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|                 |                                            | сополимеров [189-191]                                                                                                                                                                                                                                         |
|                 | Полиэтилентерефталат                       | Уменьшение потерь массы модифицированного полимером бетона (на 15 %) после 60 дней воздействия 5 %-ого раствора серной кислоты [192-194]                                                                                                                      |
| Антимикробность | Формиат кальция                            | Полное подавление роста тионовых бактерий после добавления 10 ммоль/л формиата кальция в питательную среду [114]                                                                                                                                              |
|                 | Изотиазолин/кабапат и нитрофуран           | В зависимости от введенного количества модифицированные изотиазолином/кабапатом цементные смеси проявляют антимикробные свойства к плесневым грибкам [195, 196]<br>Нитрофуран не проявляет ингибирующий эффект даже при добавлении более 5 масс. % [195, 196] |
|                 | Металлический никель, вольфраматат кальция | Значительно сокращаются потери массы цементных образцов с добавкой 0,075 % металлического никеля и 0,0755 % вольфраматата                                                                                                                                     |

|  |                                                                                            |                                                                                                                                                                                                                              |
|--|--------------------------------------------------------------------------------------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |                                                                                            | кальция после двух лет воздействия атмосферы с содержанием 28 промилле $H_2S$ [196-198]                                                                                                                                      |
|  | Цеолиты, содержащие ион серебра и меди                                                     | Подавление тиобактерий при оптимальном количестве добавки 1 масс. % в бетоне [199-202]                                                                                                                                       |
|  | Серебряные/медные цеолиты, коммерческое антимикробное волокно                              | Лучшие антимикробные свойства у серебряных/медных цеолитов, чем у антимикробного волокна, для подавления кишечной палочки, кишечной сальмонеллы, бактерий <i>Listeria monocytogenes</i> , золотистого стафилококка [199-201] |
|  | ZnO, медный шлак, хлорид аммония, бромид натрия, цетилтриметиламмония хлорид, летучая зола | Оптимальное подавление водорослей обнаружено лабораторными скрининговыми исследованиями на образцах с добавкой 20 масс. % оксида цинка и 20 масс. % бромида натрия. Наивысший ингибирующий эффект достигнут при              |

|  |                |                                                                                                                        |
|--|----------------|------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|  |                | натурных испытаниях на образцах с содержанием 20 масс. % бромид натрия и 10 масс. % цетилтриметиламмония хлорида [203] |
|  | Диоксид титана | Добавка диоксида титана в цементную смесь предотвращает рост водорослей на поверхности цементного камня [204-206]      |

Повышен интерес к разработке наноразмерных добавок для ингибирования роста и развития микроорганизмов на поверхности бетона. В этой области широко изучены антимикробные действия наносеребра и наночастиц  $\text{TiO}_2$  для защиты таких строительных материалов, как мрамор, известняк, глиняный кирпич, гипс [205, 210-215]. Для предотвращения биообрастания бетона находят применения добавки цеолитов меди, цинка и серебра. Показано, что обработка поверхности бетонных труб раствором, содержащим наночастицы  $\text{Cu}_2\text{O}$ , способствовала значительному замедлению роста тиобактерий [216].

Со структурной точки зрения, уменьшение размера частиц до наномасштаба значительно увеличивает отношение площади поверхности к объему и обеспечивает лучшее взаимодействие с микроорганизмами и вырабатываемыми ими агрессивными веществами. Антимикробные свойства наноматериалов связаны с разрушением клеточной мембраны при ее непосредственном контакте с наночастицами, а также фотокаталитическим вырабатыванием активного кислорода, прекращением перемещения электронов, окислением белка, модификацией зарядов мембраны и пр.

**Электрохимические методы.** Один из наиболее распространенных методов предотвращения коррозии сплавов и различных металлов. Материал

конструкции выполнен в виде отрицательной клеммы, т.е. катодной защиты. Согласно электростатической химической теории, на поверхность металла прикладывается отрицательный потенциал, который отталкивает входящие отрицательно заряженные бактерии. Наряду с этим высвобождение гидроксильного иона в раствор в результате катодной реакции увеличивает щелочность системы, ингибируя рост микроорганизмов [177, 217].

**Биологическая обработка.** На самом деле это недавно разработанная методика, направленная на уменьшение вызванной микробиологией коррозии. Предлагаемые механизмы действия сосредоточены на использовании других видов бактерий против первичных бактерий, участвующих в МИК. В некоторых исследованиях упоминалось использование нитратредуцирующих бактерий для устранения сульфатредуцирующих бактерий [177, 218-220].

**Противомикробные средства.** Использование противомикробных средств для уменьшения эффекта МИК было хорошо задокументировано в различных исследовательских работах. В последнее время антимикробные агенты используются исключительно в коммерческих бетонах для повышения долговечности и устойчивости к росту сорняков. Наиболее широко используемые подходы включают использование тяжелых металлов [151, 174, 221, 222], таких как Co, W, Al, Fe, Mn, Mo, Zn, Cu, V, Cr, в качестве противомикробных агентов из-за их ингибирующей эффективности, средства к сере и взаимодействия с микроорганизмами, присутствующими на поверхности материала. Тяжелые металлы вступают в реакцию с клеточной стенкой бактерий, которая на самом деле заряжена отрицательно. Это приводит к образованию сложных соединений внутри бактериальной мембраны. Такие реакции снижают чувствительность ферментов, ответственных за микробный рост, и в результате разрывают периферию, приводя к утечке внутриклеточного матрикса.

Применение цеолитов с обменом катионов показало многообещающие результаты для бетонов, подверженных воздействию агрессивной среды сточных вод. Бинарная система, состоящая из Cu/Zn, обладает большей эффективностью

для усиления антимикробной активности материалов, подвергающихся воздействию микроорганизмов [223, 224].

В таблице 1.5 показано эффективное использование тяжелых металлов в качестве противомикробных средств и их применение в этой области. Различные исследования привели к общему мнению о том, что следует уделять больше внимания контролю роста сероокисляющих бактерий, поскольку они в большей степени ответственны за заметное снижение pH поверхности бетона с 9,5 примерно до 4 во время размножения [79, 116].

Таблица 1.5

## Использование металлов в качестве антимикробных средств

| Обрабатываемый материал | Добавляемый металл | Эффект                                                                                              |
|-------------------------|--------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Обычный портландцемент  | Ni                 | Значительный ингибирующий эффект по отношению к различным штаммам нейтрофильных бактерий [225, 226] |
| Цеолиты                 | Ag, Zn, Cu         | Бинарная система Cu/Zn обладает схожей с Ag бактерицидной эффективностью [227]                      |
| Геополимер              | Ag                 | Уничтожение 99 % бактерий [228, 229]                                                                |

**Покрывтия.** Каждый трубопровод, проложенный под землей для канализации или других целей, покрыт каким-либо защитным слоем. Когда эти покрытия разрушаются по многочисленным причинам, например, из-за физического истирания, высокая текучесть приводит к возникновению коррозии. Последние разработки, направленные на то, чтобы сделать эти покрытия более эффективными и стойкими, включают использование адгезивного, непрерывного

и механически прочного полимерного материала. Некоторыми примерами высокостабильных полимеров являются полистирол, эпоксидная смола, полиэтилен [230-233].

**Состав цементной смеси.** Введение дополнительных цементирующих материалов и минеральных добавок, таких как микрокремнезем, летучая зола, известняк, доменной шлак, способствует повышению кислотостойкости бетона и улучшению его эксплуатационных характеристик [234-238]. В частности, добавление в портландцементную смесь метаксаолина, микрокремнезема и низкокальциевой летучей золы приводит к повышению стойкости бетона к действию таких сильноагрессивных сред, как серная кислота (1 и 5 %), соляная кислота (1 %), азотная кислота (1 %), уксусная кислота (1 %), фосфорная кислота (5 %), смесь сульфатов натрия и магния [182]. Положительное действие летучей золы на стойкость бетона к кислотам связано с реакцией между летучей золой и гидроксидом кальция, приводящей к образованию дополнительных цементирующих соединений [239-241].

Модификация цементной смеси полимерами, например, полиэтилен терефталатом, стирол-акриловым эфиром, акриловым полимером, приводит к снижению проницаемости за счет перекрывания микротрещин, уменьшения размера и блокировки пор, что также увеличивает сопротивление бетона к агрессивным средам, таким как молочная, уксусная и серная кислоты [242-246]. Однако совместимость полимера с ингредиентами бетонной смеси может негативно изменять поведение бетона. Замедленная гидратация цемента и снижение прочности на сжатие модифицированного бетона наблюдается при высоких соотношениях полимера и цемента [247, 248]. Более того, значительное улучшение свойств бетона достигается при соотношениях полимер/цемент в интервале от 3 до 20 % [243, 245, 249], что сказывается на повышении стоимости бетона и таким образом ограничивает его применение.

### 1.4. Гидрофобизация бетона

Особенностью строительных растворов, бетона и цементных композитов в целом является пористая структура с широким распределением размеров от нескольких нанометров до сотен микрометров. Капиллярные поры особенно участвуют в переносе воды и имеют радиус от 0,1 мкм до 10 мкм.

Когда водный раствор вступает в контакт с пористым ненасыщенным материалом, он может поглощаться в результате разрежения/давления  $P_c$ , которое образуется в результате капиллярного действия (или взаимодействия) между жидкостью и поверхностью пор в материале.  $P_c$  становится выше по мере уменьшения размера пор и увеличения угла контакта с водой. В гидрофильном материале, с  $\theta < 90^\circ$ ,  $P_c$  является положительным и функционирует как углубление, которое втягивает воду в поры (рис. 1.5-а); в гидрофобном материале с  $\theta > 90^\circ$ ,  $P_c$  является отрицательным и указывает на давление, которое имеет тенденцию вытеснять воду из пор (рис. 1.5-б).

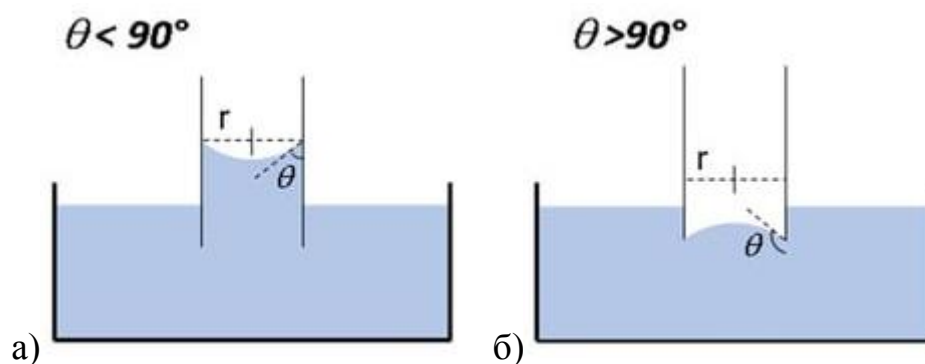


Рис. 1.5. (а) Капиллярное действие с гидрофильным материалом; (б) гидрофобная капиллярная поверхность

Первый случай обычно имеет место в цементных композитах, которые являются пористыми и гидрофильными материалами, и водопоглощение происходит легко. Цементирующая матрица, действительно, состоит из гидратированных оксидов металлов и полуметаллов (Ca, Si, Fe), а заполнителями (65-75 % от общего объема) обычно являются природные кремнистые или известняковые пески. Все эти компоненты способствуют выраженному

гидрофильному характеру всего цементного композита. Более того, типичная высокая щелочность бетона способствует его высокой гидрофильности, поскольку взаимодействие с водой в этом случае также происходит посредством кислотно-щелочных реакций [17, 250, 251].

Часто для предотвращения поглощения воды и агрессивных веществ бетоном применяется гидрофобная обработка поверхности специальными покрытиями или пропитками (таблица 1.6).

Таблица 1.6

Краткое описание основных составов, используемых для гидрофобной обработки поверхности бетона

| <b>Вид гидрофобной обработки поверхности</b> | <b>Состав и исполнение</b>                                                                                  |
|----------------------------------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| Покрытие                                     | Силан/силоксановый полимер, разбавленный этанолом 1:7 [252-254]                                             |
|                                              | Загрязнение силоксаном из микротекстурированной полидиметилсилоксановой плесени [255, 256]                  |
|                                              | Смесь изомеров октилтриэтоксисиланов с изо-октилтриэтоксисиланом в качестве основного компонента [257, 258] |
|                                              | Полимер на акриловой основе, смешанный с цементом [259, 260]                                                |
|                                              | Гидродисперсное покрытие из акрилового полимера [261, 262]                                                  |
|                                              | Полимер на акриловой основе, смешанный с песком [263]                                                       |
|                                              | Краска на основе акриловой смолы в водной дисперсии [264-266]                                               |
|                                              | Полиуретан [267, 268]                                                                                       |



|               |                                                                                                                    |
|---------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
|               | Хлорированный каучук [254, 269, 270]                                                                               |
|               | Эпоксидная смола [271, 272]                                                                                        |
|               | Акриловая силиконовая смесь в качестве внешнего слоя и металлосиликаты в качестве внутренних слоев [252, 273, 274] |
|               | Полиметилгидроксисилан в эмульсии с диоксидом кремния и поливиниловым спиртом [274, 275]                           |
|               | 1h,1h,2h,2h-перфтордецилтриэтоксисилан с наночастицами $TiO_2$ и $SiO_2$ [276, 277]                                |
| Закупорка пор | Силикат натрия [278-280]                                                                                           |
|               | Акриловый силикат натрия (силикат + акриловая смола) [254]                                                         |
| Пропитка      | На основе силана (триэтоксисилан, алкилалкоксисилан) [273, 282]                                                    |
|               | Силан/силоксан, диспергированный в воде [254, 273]                                                                 |
|               | Силан/силоксан, диспергированный в растворителе [253, 254, 273]                                                    |
|               | Акрил, диспергированный в растворителе [259, 266]                                                                  |
|               | Полиуретан [268]                                                                                                   |
|               | Изооктилтриэтоксисилан/изобутилтриэтоксисилан [254, 283]                                                           |
|               | Силоксан/олигосилоксан [254, 273]                                                                                  |
|               | Силаны (алкилалкоксисиланы) [284-286]                                                                              |
|               | Тетраэтоксисилан [287-289]                                                                                         |

В качестве альтернативы гидрофобной обработке поверхности часто предлагается добавление гидрофобизатора во время смешивания компонентов бетона. Это называется объемной гидрофобизацией. В этом случае бетон по всему объему приобретает определенную устойчивость к воздействию водных сред.

Цементную смесь для получения гидрофобного бетона готовят посредством измельчения клинкера с веществом, формирующим гидрофобную пленку при структурообразовании композита. К таким веществам относятся олеиновая и стеариновая кислоты. Такие цементные смеси могут длительное время храниться в неблагоприятных условиях без ухудшения эксплуатационных характеристик [290, 291].

При исследовании эффективности, обеспечиваемой кристаллизирующимся водным и цементирующим гидрофобным минералом, добавляемым к бетонным компонентам на стадии смешивания при трех различных процентных соотношениях (1, 2 и 8 %) водоотталкивающего материала, установлено, что оптимальную производительность обеспечивают смеси с 2 %-ной добавкой также и с точки зрения проницаемости [292].

В некоторых случаях соединения, обычно используемые для обработки поверхности, такие как силаны и силоксаны, также тестируются в качестве сыпучих добавок [293-296]. Обнаружено, что комплексная обработка силаном повышает долговечность бетона из переработанного заполнителя, но может привести к снижению прочности на сжатие [297, 298]; вместо этого обработка поверхности силаном, по-видимому, улучшает устойчивость к капиллярному водопоглощению, карбонизации и проникновению хлоридов по сравнению с комплексной обработкой силаном [274, 298].

В качестве альтернативы кремнийорганическим соединениям используется в качестве добавки при смешивании растворов эмульсия стеариновой кислоты на водной основе (SAE) [299, 300]. При такой обработке как поверхностные, так и внутренние элементы бетонного изделия оказались гидрофобными и показали угол контакта с водой, превышающий  $130^\circ$  (сверхгидрофобность), даже после истирания, порезов и царапин. По сравнению с контрольными образцами бетона водопоглощение было очень низким, а коррозионная стойкость к ионам  $\text{Cl}^-$  значительно выше. Однако прочность модифицированного цементного раствора на сжатие и изгиб была на 16,2 % и 20,0 % ниже, чем у контрольных образцов, соответственно [301, 302].

Рассмотрены гидрофобные свойства модифицированного порошка, полученного из золы макулатурного осадка (PSA), побочного продукта при производстве переработанной бумаги. Результаты показали, что поглощение, сорбционная способность и электропроводность бетона были снижены на 84 %, 86 % и 85 % соответственно в образцах с 12 % гидрофобного PSA, без отрицательного влияния на гидратацию, прочность и плотность [303, 304].

Исследованы смеси микрочастиц кремнезема, функционализированных органическими n-додецильными группами, с матрицами бетонных растворов в разных пропорциях. Даже в этом случае модификация гидрофобными микрочастицами кремнезема не повлияла на прочность при сжатии. Углы контакта с водой были измерены с точностью до  $122^\circ$ , что подтвердило гидрофобное поведение модифицированных материалов. В обоих последних случаях добавляемый материал подвергался поверхностной модификации (с помощью гидрофобных соединений) перед добавлением в смесь [305].

Изучено применение зерен от шин с истекшим сроком службы, без какой-либо предварительной обработки, в качестве заполнителя при полной или частичной замене природного песка. Гидрофобные свойства как на поверхности, так и в объеме получаемых цементных композитов были подтверждены как углом контакта с водой, так и водопоглощением [306-308].

Полностью экологичным подходом можно считать добавление водной эмульсии стеариновой кислоты во время смешивания компонентов цементного раствора [299-301, 309]; стеариновая кислота представляет собой органическую биологическую молекулу, которая легко разлагается и обладает гидрофобными свойствами, обусловленными длинной углеводородной цепью, присутствующей в молекулах.

Гидрофобный бетон используется для строительства зданий и сооружений, эксплуатирующихся в экстремально влажных условиях, в том числе подверженных воздействию дождевых луж (крыши, площади, парковки), туннелей, подземных и подводных сооружений, гидротехнических объектов, дренажных и канализационных систем, водоочистных сооружений, для ремонтно-

восстановительных работ, а также при изготовлении бетонных и железобетонных изделий для длительного хранения.

К преимуществам гидрофобного бетона относят: улучшенные прочностные и эксплуатационные характеристики, быстрая схватываемость и отверждение, повышенная коррозионная стойкость, долговечность в случае применения при ремонтных работах. Недостатками являются: плохая адгезия к замороженным бетонным поверхностям, неработоспособность при температурах ниже +5 °С, при работе с гидрофобным бетоном требуется соблюдать определенные климатические условия, соответственно, нужны квалифицированные рабочие, этот вид бетона не решает проблем конденсации влаги на поверхности изделий.

### **1.5. Постановка задач исследования**

Микробиологически вызванная коррозия представляет серьезную угрозу для инфраструктуры по всему миру. Бетонные, металлические и полимерные поверхности при воздействии сточных вод подвергаются коррозии из-за активности микроорганизмов. Воздействие биодеструкции можно отчетливо увидеть во многих отраслях промышленности и сферах деятельности, где инфраструктура регулярно подвергается воздействию агрессивных сред. Ни одна коммерчески доступная структура не является достаточно эффективной, чтобы полностью противостоять микробной деградации. Отсутствие надлежащих знаний о точном механизме биodeградации ограничило обновления целевых характеристик поверхности строительного материала. Новейшие методы восстановления материалов после биоповреждения также не в полной мере эффективны. Будущие исследования должны быть больше сосредоточены на понимании микробной деструкции и выведении методов уменьшения взаимодействия между бетоном и микроорганизмами.

В связи с этим исследования проводились в соответствии со следующими задачами:

1) Подобрать оптимальное количество стеарата кальция для введения в цементную смесь, обеспечивающее замедление развития грибковой деструкции железобетона при эксплуатации в условиях увлажнения.

2) Изучить влияние добавки стеарата кальция на эксплуатационные характеристики бетона и совместную работу бетона и стальной арматуры.

3) Установить степень повреждения бетона, содержащего стеарат кальция, грибковыми микроорганизмами.

4) Спрогнозировать срок службы железобетона, изготовленного с добавкой стеарата кальция, в условиях грибкового воздействия при увлажнении.

## ГЛАВА 2. МАТЕРИАЛЫ И МЕТОДЫ ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНЫХ ИССЛЕДОВАНИЙ

### 2.1. Используемые материалы

**Портландцемент.** Для изготовления образцов цементного камня в качестве вяжущего использован портландцемент с нормированным составом без минеральных добавок марки ЦЕМ I 42,5 Н, выпускаемый АО «Спасскцемент» (Приморский край, г. Спасск-Дальний) по ГОСТ 31108-2020 «Цементы общестроительные. Технические условия», химический и минералогический составы, установленные паспортом качества (Приложение 5), представлены на рис. 2.1 и рис. 2.2.

Строительно-технические свойства портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н (таблица 2.1) определены предприятием-производителем методами из ГОСТ 310.3-76 «Цементы. Методы определения нормальной густоты, сроков схватывания и равномерности изменения объема» и ГОСТ 310.4-81 «Цементы. Методы определения предела прочности при изгибе и сжатии».

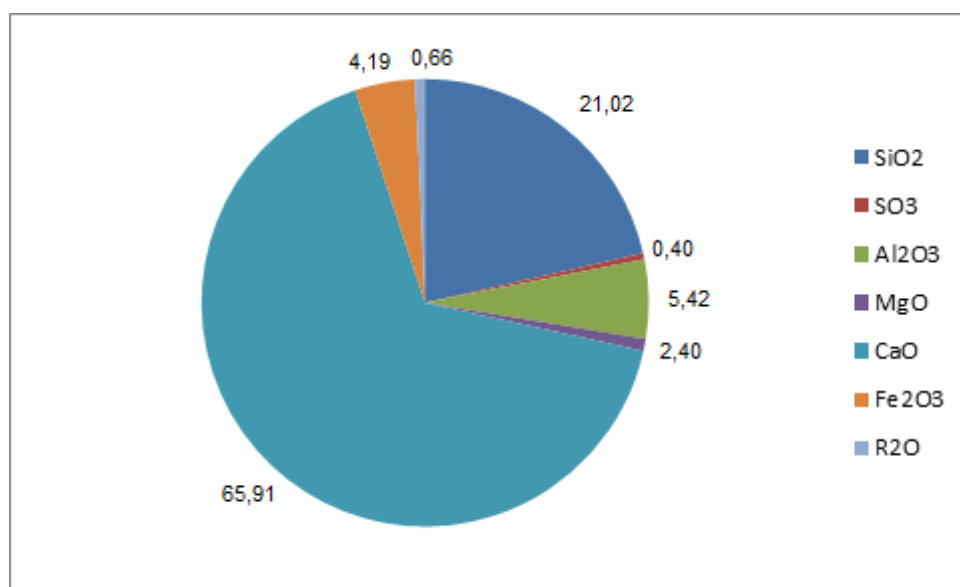


Рис. 2.1. Химический состав клинкера портландцемента ЦЕМ I 42,5 Н, %

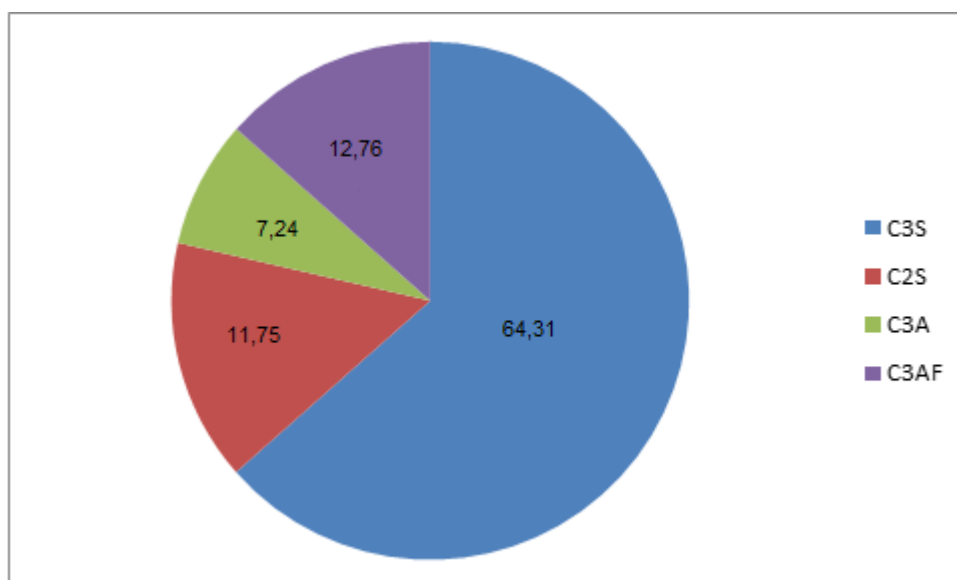


Рис. 2.2. Минералогический состав клинкера (расчетный) портландцемента  
ЦЕМ I 42,5 Н, %

Таблица 2.1

Технические характеристики используемого в работе портландцемента марки  
ЦЕМ I 42,5 Н

| Тонкость помола<br>(проход через сито 008), % | Сроки схватывания, мин |       | Нормальная густота цементного теста, % | Пределы прочности на сжатие, МПа |                     |                                  |
|-----------------------------------------------|------------------------|-------|----------------------------------------|----------------------------------|---------------------|----------------------------------|
|                                               | начало                 | конец |                                        | в возрасте 2 суток               | в возрасте 28 суток | после тепловлажностной обработки |
| 97,4                                          | 190                    | 310   | 27,25                                  | 16,5                             | 46,2                | 30,5                             |

**Стальная арматура.** Исследования проводились на прутках арматуры диаметром 10 мм из стали класса проката А500С, выпускаемой АО «МЗ Балаково» (Саратовская обл., с. Быков Отрог) по ГОСТ 34028-2016 «Прокат арматурный для железобетонных конструкций. Технические условия», паспорт

качества представлен в Приложении 6. Химический состав стальной арматуры и ее механические свойства указаны в таблице 2.2.

Таблица 2.2

Химический состав стали арматурной термомеханической упрочненной, класс проката А500С, %, не более

| C    | Si   | Mn   | P     | Fe    | S     | Cu   | N     |
|------|------|------|-------|-------|-------|------|-------|
| 0,24 | 0,95 | 1,70 | 0,055 | 96,64 | 0,055 | 0,35 | 0,013 |

Использовались арматурные стержни периодического профиля (рис. 2.3).



Рис. 2.3. Профиль стальной арматуры класса А500С, используемой в исследовании

**Вода.** Вода, использованная для изготовления исследуемых образцов, соответствует требованиями ГОСТ 23732-2011 «Вода для бетонов и строительных растворов. Технические условия». Водородный показатель воды  $pH = 5,5$ . Сведения о количестве содержащихся в воде примесей приведены на рис 2.4.

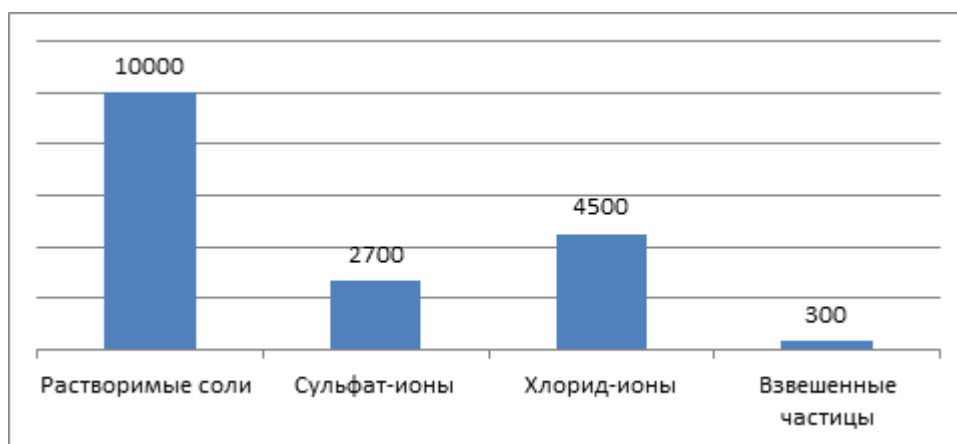


Рис. 2.4. Содержание примесей в воде (мг/л) для приготовления бетона

Для приготовления растворов, применяемых при проведении лабораторных испытаний, используется дистиллированная вода, соответствующая требованиями



ГОСТ Р 58144-2018 «Вода дистиллированная. Технические условия». Сведения о составе и количестве примесей в воде приведены в таблице 2.3.

Таблица 2.3

Содержание примесей в дистиллированной воде, мг/л, не более

| $\text{NH}_4^+$ | $\text{NO}_3^-$ | $\text{Cl}^-$ | $\text{SO}_4^{2-}$ | Zn  | Al   | Fe   | Ca  | Cu   | Pb   | Общий органический углерод |
|-----------------|-----------------|---------------|--------------------|-----|------|------|-----|------|------|----------------------------|
| 0,2             | 0,2             | 0,5           | 0,5                | 0,2 | 0,05 | 0,05 | 0,8 | 0,02 | 0,05 | 0,5                        |

Значения pH используемой воды находятся в интервале от 5 до 7.

**Химические реактивы.** Использовались реактивы марки «х.ч.». Приготовление растворов осуществлялось растворением химикатов в дистиллированной воде при температуре воздуха  $20 \pm 2$  °С. Хранение растворов осуществлялось при стандартных условиях.

Стеарат кальция представляет собой белый мелкокристаллический порошок и дополнительно не измельчался. Использовался реагент марки Имп. «ч.». Известно, что стеарат кальция не является токсичным веществом и не оказывает негативного воздействия на окружающую среду. Стеарат кальция используется в медицине, косметике и входит в состав пищевой добавки E470. Он считается экологически чистым ингибитором коррозионных процессов.

**Грибковые микроорганизмы.** Для заражения цементного камня и бетона использовались нитевидные грибы *Aspergillus niger van Tieghem*, известные как «черная плесень» (рис. 2.5). Этот вид грибковых микроорганизмов широко распространен в быту на поверхностях из всех материалов, а также на строениях и сооружениях из натурального и искусственного камня, древесины, металлов и других видах изделий. Черная плесень быстро заселяет и распространяется на поверхностях, обладает высокой выживаемостью.



Рис. 2.5. Грибки *Aspergillus niger* (черная плесень)

## 2.2. Изготовление образцов

Образцы цементного камня изготавливались из растворов нормальной густоты с водоцементным отношением В/Ц = 0,3. Испытания проводились после 28-суточного твердения образцов при нормальных условиях. Размеры образцов и условия их твердения (температура  $20 \pm 2$  °С, относительная влажность воздуха 50-70 %) соответствуют ГОСТ 5802-86 «Растворы строительные. Методы испытаний». Для изучения процессов массопереноса в цементном камне образцы изготавливались кубической формы с гранью 3 см.

Образцы бетона изготавливались из портландцемента марки ЦЕМ I 42,5 Н, песка и гравийного щебня фракцией 5-10 мм. Расход цемента составлял 450 кг, песка и щебня – по 900 кг каждого компонента на 1 м<sup>3</sup> бетона. На стадии замешивания цементного теста вводился стеарат кальция в количестве 0,5 и 1,0 масс. %. Равномерность распределения порошка стеарата кальция в цементном тесте достигается механическим перемешиванием в течение 5 минут. Выбор количества гидрофобной добавки обусловлен проведенными ранее

исследованиями [310, 311], в которых указанная добавка показала положительное влияние на стойкость цементного камня к хлоридной коррозии. Для этих исследований количество стеарата кальция было выбрано на основе анализа научных работ, посвященных разработке различных добавок для улучшения свойств бетона. Исследование поверхности бетона с помощью микроскопа показало, что при концентрации добавки выше 1 % частицы агрегируются, образуя кристаллы, встроенные в структуру цементного камня [310, 312].

Из бетонной смеси заливались кубы с гранью 10 см. Также в цилиндрической форме диаметром 10 см бетоном заливались прутки стальной арматуры диаметром 10 мм, предварительно зачищенные наждачной бумагой и промытые водой, глубина заделки составляла 10 см (рис. 2.6). Образцы отверждались на воздухе при нормальных условиях в течение 28 суток.

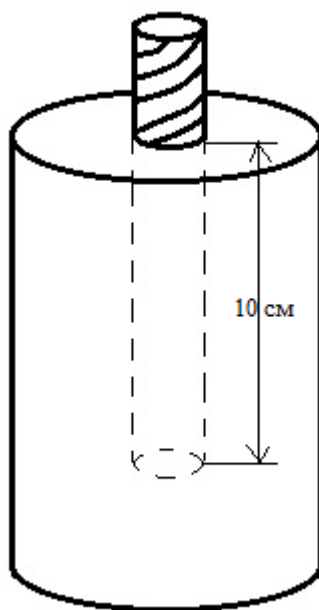


Рис. 2.6. Схема образца для исследования состояния стальной арматуры в бетоне

Заражение поверхности образцов цементного камня и бетона грибами *Aspergillus niger* проводилось согласно ГОСТ 9.048-89 «Единая система защиты от коррозии и старения. Изделия технические. Методы лабораторных испытаний на стойкость к воздействию плесневых грибов». На поверхность образцов распылялась суспензия грибов, приготовленная непосредственно перед заражением, после чего образцы выдерживались 28 суток в эксикаторе условиях,

необходимых для развития и роста микроорганизмов: влажность воздуха 90 %, температура воздуха 28-30 °С. Каждые 7 дней крышка эксикатора приподнималась на 3 минуты для поступления воздуха.

Группы образцов для каждого вида испытаний состояли из 10 штук без добавок и 10 штук с добавкой стеарата кальция. Результаты усреднялись по минимум 5 значениям, отличающимся друг от друга не более чем на 5 %.

## **2.3. Краткое описание применяемых экспериментальных методик**

### **2.3.1. Экспериментальные установки для воздействия на бетон эксплуатационных сред**

После заражения микроорганизмами образцы бетона подвергали воздействию капиллярной влаги в течение 12 месяцев. Для этого образцы помещали в контейнер на синтепоновой подкладке плотностью 200 г/м<sup>2</sup>, часть которой опускали в сосуд с водой для поддержания влажности на постоянном уровне (рис. 2.7).



Рис. 2.7. Емкость для создания условий воздействия на образцы капиллярного смачивания

Для проведения испытаний действия на цементный камень жидких сред использовался «Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов» (рис. 2.8), разработанный в рамках научной школы академика РААСН С.В. Федосова [313].

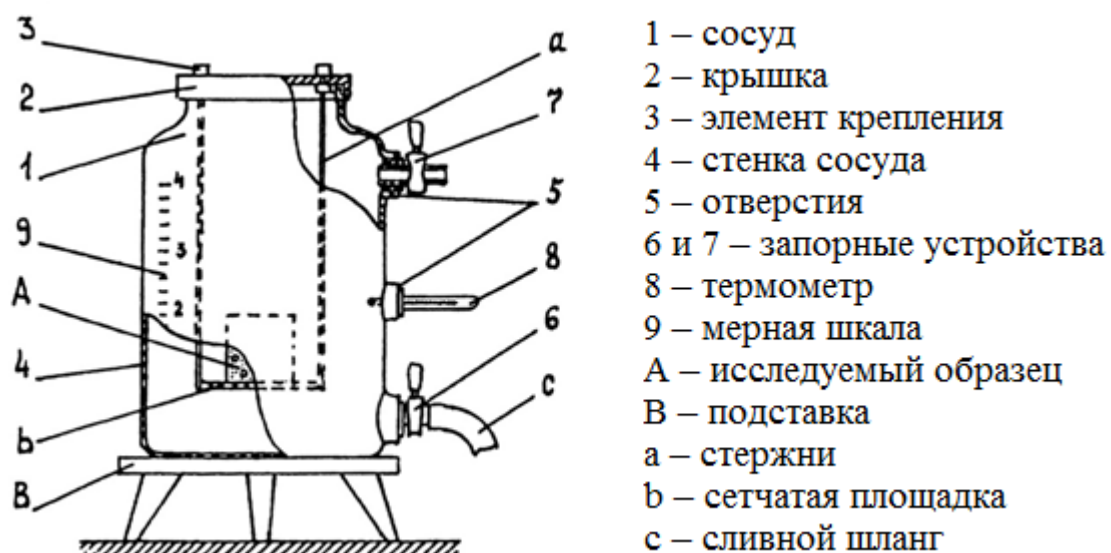


Рис. 2.8. Прибор для исследования коррозии строительных материалов

Образцы помещались в моделируемые среды, которые затем исследовались для установления состава и характеристик.

### 2.3.2. Определение прочности и трещиностойкости бетона

Прочность бетона определялась согласно ГОСТ 10180-2012 «Бетоны. Методы определения прочности по контрольным образцам» с помощью гидравлического пресса. Образец кубической формы с гранью 10 см устанавливался на плиту пресса по центру, затем проводилось совмещение образца с верхней плитой, после чего велось непрерывное нагружение образца до разрушения. Скорость увеличения нагрузки устанавливалась так, чтобы минимальное время разрушения бетона составляло более 30 секунд. По зафиксированному максимальному значению нагрузки рассчитывалась прочность на сжатие для каждого образца.

Определение трещиностойкости проводилось по ГОСТ 29167-2021 «Методы определения характеристик трещиностойкости (вязкости разрушения) при статическом нагружении» на кубических образцах (рис. 2.9). Характеристики трещиностойкости  $K^*_c$  по результатам неравновесных испытаний образцов бетона рассчитывали по выражению:

$$K_c^* = \frac{F_c^*}{b^{1/2}t} (1,83\lambda^{1/2} - 430\lambda^{3/2} + 3445\lambda^{5/2} - 11076\lambda^{7/2} + 12967\lambda^{9/2}), \quad (2.1)$$

где:  $F_c^*$  – разрушающая нагрузка, МН;  $b$  – ширина образца, м;  $t$  – высота образца, м;  $\lambda = \frac{a_0 + a_{0t}}{b}$  – относительная длина начального надреза;  $a_0, a_{0t}$  – длины начальных надрезов, м (принимаются равными 0,025 м).

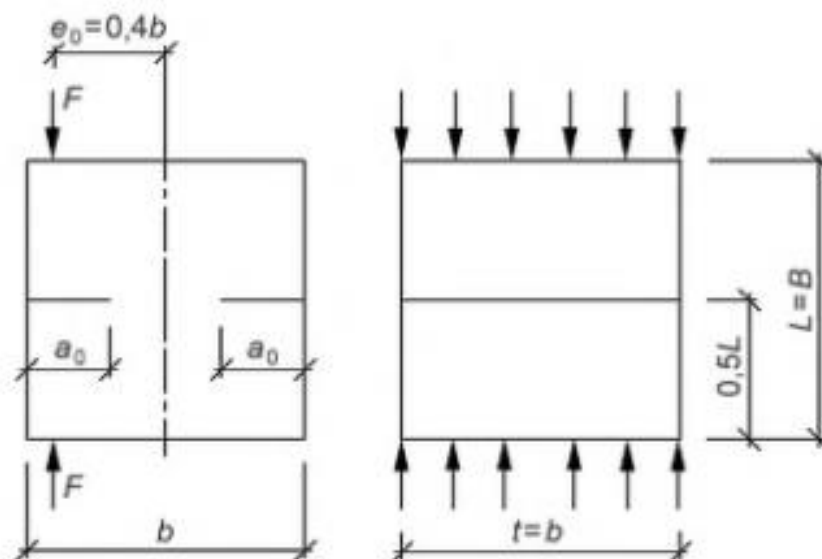


Рис. 2.9. Схема образца для испытаний на внецентренное сжатие

### 2.3.3. Определение прочности сцепления стальной арматуры с бетоном

Испытания по вырыванию арматуры из бетона проводились на образцах цилиндрической формы по ГОСТР 57357-2016/EN 10080:2005 «Сталь для армирования железобетонных конструкций. Технические условия». Принцип испытания следующий: к арматурному стержню, находящемуся в бетонном образце, прикладывают растягивающее усилие. Другой конец стержня остается без напряжения. Соотношение между силой растяжения и сдвигом (т.е. относительное смещение между арматурой и бетоном) измеряется до разрушения. Силу увеличивают до разрушения сцепления или непосредственно арматуры. Сила натяжения прикладывается к длинному концу образца. Сдвиг измеряется в начале и в конце каждого приращения нагружения.

### **2.3.4. Определение характеристик бетона**

Плотность бетона определялась по методике из ГОСТ 12730.1-2020 «Бетоны. Методы определения плотности» по измеренным массе и объему образцов.

Для определения водопоглощения бетона применяются требования, описанные в ГОСТ 12730.3-2020 «Бетоны. Методы определения водопоглощения». Образцы выдерживались в дистиллированной воде, измерение массы проводилось каждые 24 часа до тех пор, пока разница между двумя последовательными замерами не составила менее 0,1 %.

Пористость бетона определяется в соответствии с ГОСТ 12730.4-2020 «Бетоны. Методы определения показателей пористости» по значениям истинной плотности образцов и плотности высушенных образцов бетона.

Водонепроницаемость бетона устанавливалась по мокрому пятну в соответствии с методикой, описанной в ГОСТ 12730.5-2018 «Бетоны. Методы определения водонепроницаемости».

### **2.3.5. Установление распределения пор в цементном камне по размеру**

Для анализа размерного распределения пор в бетоне использовался автоматический анализатор удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e (рис. 2.10), принцип действия которого основан на методе низкотемпературной адсорбции и десорбции паров азота. Используя модель Баррета-Джойнера-Халенды, определяется распределение пор по размерам, основываясь на представлении поры в виде цилиндра и учитывая радиус поры как сумму радиуса Кельвина и толщины адсорбированной на стенке поры пленки [314]. Данный метод позволяет оценить размеры пор в образце цементного камня и их распределение.





Рис. 2.10. Автоматический анализатор удельной поверхности и размера пор NOVA Series 1200e

### 2.3.6. Дериватографический анализ цементного камня

Дериватографический анализ – это метод исследования химических и физико-химических процессов, которые происходят в условиях изменения температуры. Анализ проводился с использованием стандартной методики на дериватографе Q-1500D на измельченных до фракции 1-3 мм образцах цементного камня. При увеличении температуры со скоростью 10 °С/мин от 20 до 1000 °С были получены температурная кривая и кривая потерь массы вещества. Анализ полученных дериватограмм проводился по стандартной методике [315].

### 2.3.7. Рентгенографический анализ цементного камня

Рентгенографический анализ фазового состава цементного камня проводился на порошковом рентгеновском дифрактометре D8 Advance при длине волны рентгеновского излучения  $\lambda = 1,5405 \text{ \AA}$  после высушивания и измельчения образцов до порошкообразного состояния.



Идентификация фаз после получения рентгенограммы начинается с нахождения углов дифракции  $2\theta$  и расчете соответствующих им межплоскостных расстояний  $d$ , а также определении относительной интенсивности каждой линии. Высота самого интенсивного рефлекса принимается за 100 %, высоты всех остальных пиков рассчитываются по пропорции. Расшифровка рентгенограмм проводилась при использовании кристаллографической базы МИНКРИСТ [316], посредством сравнения рассчитанных значений межплоскостных расстояний с табличными значениями.

### 2.3.8. Определение содержания ионов кальция в жидкой среде

Комплексонометрический метод определения катионов кальция основан на прямом титровании исследуемого раствора стандартным раствором комплексона III при использовании индикатора кислотного хромоген темно-синего или мурексида [317]. Эти индикаторы формируют комплексное соединение с ионами кальция, что делает их красными. Во время титрования исследуемого раствора комплексом III в точке эквивалентности происходит изменение цвета с красного на цвет, характерный для свободного индикатора.

25 мл исследуемого раствора вносят в коническую колбу, после этого прибавляют 50 мл дистиллированной воды, постепенно вводят 25 мл 20 %-ного раствора гидроксида натрия и 2-3 капли выбранного индикатора. Далее по каплям при непрерывном перемешивании добавляют 0,1 н раствор трилона Б до момента изменения цвета раствора с красного на фиолетовый или синий.

Расчет содержания катионов кальция в растворе проводится по формуле:

$$g_A = \frac{\mathcal{E}_A \cdot N_B \cdot V_B}{1000}, \quad (2.2)$$

где:  $g_A$  – общее содержание катионов кальция в растворе, г;  $\mathcal{E}_A$  – грамм-эквивалент катионов кальция, равный 40;  $N_B$  – нормальность стандартного раствора трилона Б, г-экв/л;  $V_B$  – объем стандартного раствора трилона Б, затраченный на титрование, мл.

### 2.3.9. Методика снятия поляризационных диаграмм при коррозии металла

Поляризационные измерения проводились на трехэлектродной установке (рис. 2.11). Рабочим электродом была стальная арматура, электродом сравнения – насыщенный хлорсеребряный электрод. Фиксируемые значения потенциала ( $E$ ) и тока ( $I$ ) регистрировались на самозаписывающемся двухкоординатном потенциометре в виде анодной поляризационной кривой, общий вид которой представлен на рис. 2.12.

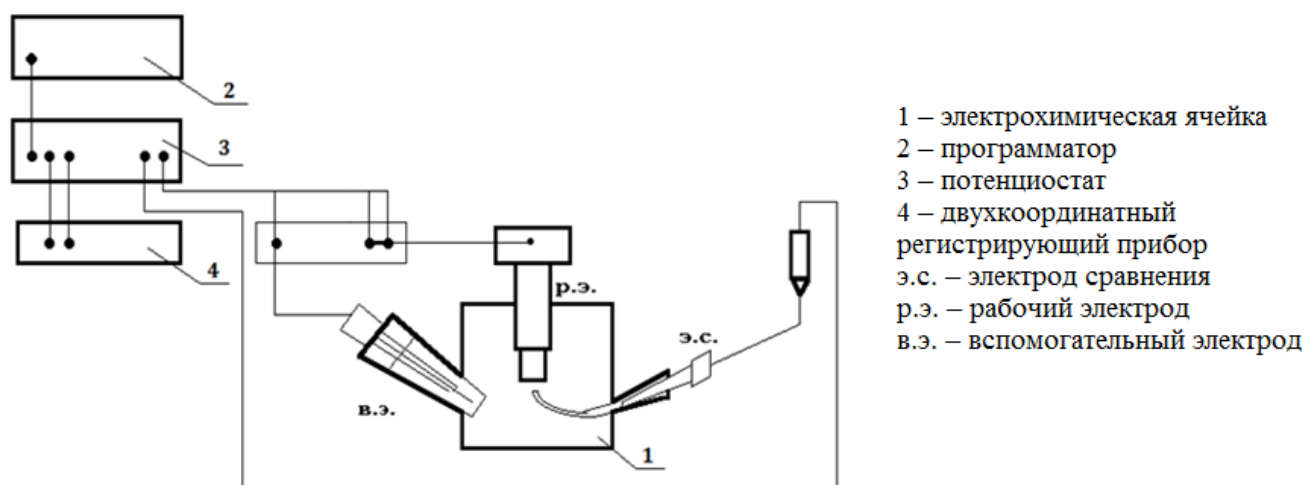


Рис. 2.11. Схема установки для проведения поляризационных измерений

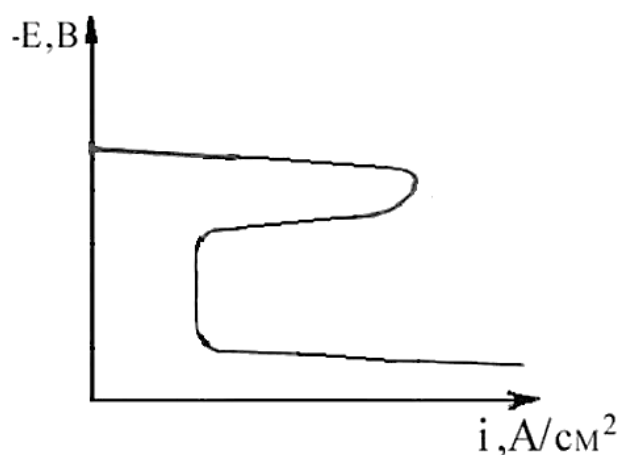


Рис. 2.12. Общий вид анодной поляризационной кривой металла

В соответствии со значением тока коррозии и с учетом площади корродируемой поверхности ( $S$ ) образца стальной арматуры рассчитывается плотность тока коррозии:

$$j = \frac{I}{S}, \text{А/см}^2. \quad (2.3)$$

Для установленных по поляризационным кривым значений плотности коррозионного тока проводится расчет показателей скорости коррозии:

$$K_m^- = \frac{j \cdot A}{z \cdot 26,8}, \quad (2.4)$$

$$K_h = K_m^- \frac{8,76}{\rho_{\text{ме}}}, \quad (2.5)$$

где:  $K_m^-$  – отрицательный показатель изменения массы образца, г/(м<sup>2</sup>·ч);  $j$  – плотность тока коррозии, А/м<sup>2</sup>;  $A$  – атомная масса корродирующего металла, г/моль;  $z$  – валентность иона металла, переходящего в раствор; 26,8 – постоянная Фарадея, А·ч/моль;  $K_h$  – глубинный показатель коррозии, мм/год;  $\rho_{\text{ме}}$  – плотность корродирующего металла, г/см<sup>3</sup>.

### **2.3.10. Определение электродного потенциала поверхности стальной арматуры**

Определение электродного потенциала поверхности стальной арматуры в бетоне проводилось неразрушающим методом измерения потенциалов полуэлемента с использованием одного электрода сравнения согласно методике, описанной в ОДМ 218.3.001-2010 «Рекомендации по диагностике активной коррозии арматуры в железобетонных конструкциях мостовых сооружений на автомобильных дорогах методом потенциалов полуэлемента».

Измерение выполняется путем установки электрода сравнения, подключенного к отрицательному полюсу вольтметра, на бетонную поверхность через увлажненную губку. Положительный полюс вольтметра при этом подключается к стальной арматуре. Схема измерения показана на рис. 2.13. Снятие показаний вольтметра выполняется после стабилизации показаний прибора. Показания считаются стабильными, если они остаются неизменными в течение не менее 15 секунд при измерениях в режиме работы прибора с дискретностью 1 мВ.

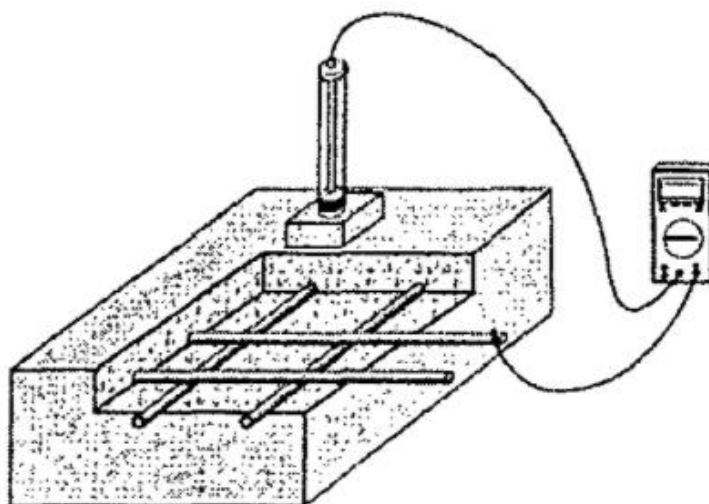


Рис. 2.13. Измерение потенциала поверхности арматуры в бетоне методом потенциалов полуэлемента с одним электродом сравнения

Измерения по данной методике проводились на приборе АРМКОР-1 (НПП «Интерприбор», Россия) (рис. 2.14), предназначенном для оперативного контроля степени коррозии арматуры в бетоне методом анализа потенциала микрогальванической пары (датчиком потенциала).



Рис. 2.14. Анализатор коррозии стальной арматуры АРМКОР-1

Контрольные измерения выполняются в 3-5 точках. Если разница между значениями потенциала в одних и тех же точках измеренными в начале и конце измерений не превышает  $\pm 10$  мВ, стабильность измерительной цепи считается удовлетворительной.

### 2.3.11. Методика снятия коррозионных диаграмм для металлов

Коррозионные диаграммы позволяют установить значения коррозионного тока и рассчитать показатели скорости коррозии металла. Модельный коррозионный элемент (рис. 2.15) составлялся из стальной арматуры класса проката А500С и графитового электрода, которые помещались в разные колена U-образного сосуда, сообщающиеся между собой. Величины потенциалов электродов измерялись относительно хлорсеребряного электрода сравнения.

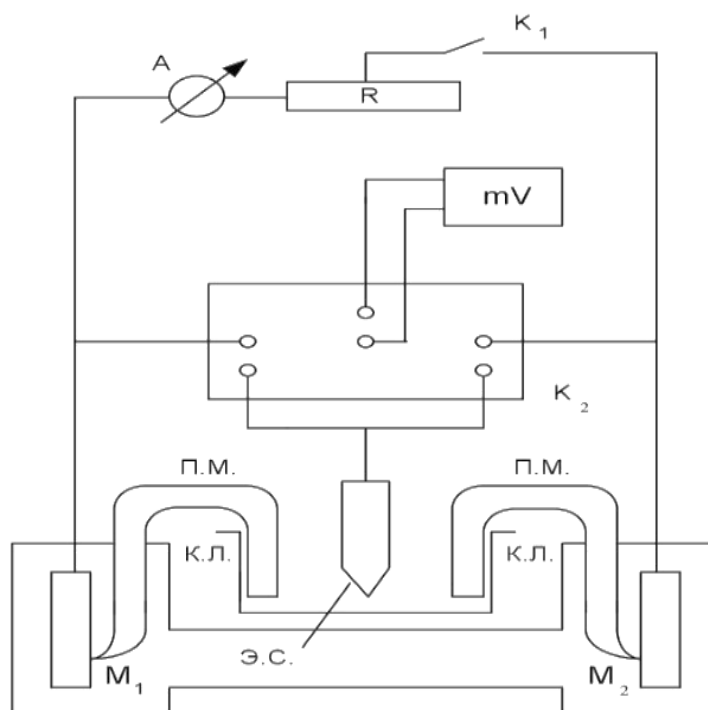


Рис. 2.15. Схема установки для изучения контактной коррозии металлов:

$M_1$  и  $M_2$  – контактирующие электроды; А – амперметр; R – магазин сопротивлений;  $K_1$ ,  $K_2$  – ключи; mV – цифровой вольтметр; к.л. – капилляр Лuggина; п.м. – переходной мостик; э.с. – электрод сравнения

При разных заданных внешних сопротивлениях фиксировались значения потенциалов электродов и тока, по которым строилась коррозионная диаграмма,

общий вид которой показан на рис. 2.16. Измерения проводились три раза, значения усреднялись. Для проведения расчета плотности тока измерялась площадь поверхности стальной арматуры, находящейся в растворе агрессивной среды.

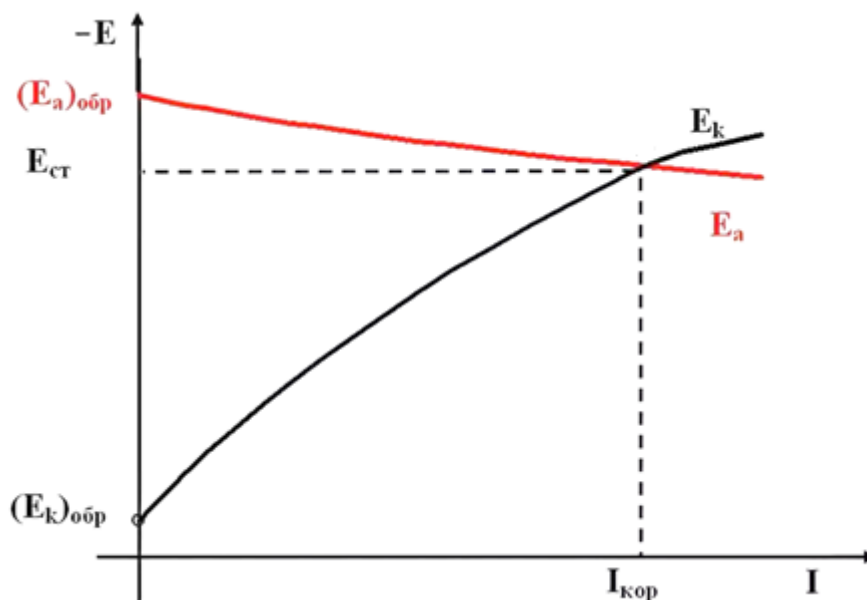


Рис. 2.16. Общий вид коррозионной диаграммы:  $E_k$  – потенциал катода;  $E_a$  – потенциал анода;  $(E_k)_{обр}$  – обратимый потенциал катода;  $(E_a)_{обр}$  – обратимый потенциал анода;  $E_{ст}$  – стационарный потенциал двухэлектродной системы;  $I_{кор}$  – ток коррозии

Расчет показателей скорости коррозии проводился для наибольшего значения плотности тока по формулам (2.4) и (2.5) соответственно.

#### 2.4. Методика расчета степени повреждения цементного камня продуктами жизнедеятельности грибковых микроорганизмов

Расчеты осуществляются в соответствии с ГОСТ 31383-2008 «Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний».

Количество цементного камня (в пересчете на  $CaO$ ), вступившего в химическую реакцию с раствором кислоты,  $P_{CaO}$  (г/см<sup>2</sup>), рассчитывается по следующей формуле:

$$P_{CaO} = \frac{q_1 \cdot M \cdot f_{\text{экв}}(CaO) \cdot 0,05608 \cdot Q}{S \cdot q_2}, \quad (2.6)$$

где:  $q_1$  – объем стандартного раствора с известной концентрацией химически активного вещества, пошедшего на титрование раствора после взаимодействия с бетоном, мл;  $M$  – концентрация раствора, моль/л;  $f_{\text{экв}}(CaO) = 1/2$ ; 0,05608 – молярная масса CaO, соответствующая 1 мл раствора кислоты концентрации 1 моль/л;  $Q$  – объем раствора кислоты, участвовавшей во взаимодействии с бетоном в каждый период времени между отдельными испытаниями, мл;  $S$  – площадь рабочей поверхности образцов, взаимодействовавшей с кислотой, см<sup>2</sup>;  $q_2$  – объем раствора, отобранного для титрования, мл.

Расчет глубины разрушения бетона,  $\Gamma_p$  (см), проводится по формуле:

$$\Gamma_p = \frac{P_{CaO}}{\text{Ц} \cdot \beta}, \quad (2.7)$$

где: Ц – количество цемента в 1 см<sup>3</sup> исследуемого образца, рассчитывают по фактическому составу бетона, г/см<sup>3</sup>;  $\beta$  – содержание CaO в цементе, определяемое по результатам химического анализа цемента до испытаний, %.

### ГЛАВА 3. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ НА ГРИБКОВУЮ ДЕСТРУКЦИЮ БЕТОНА

На рис. 3.1 показаны фотографии поверхности образцов бетона спустя 12 месяцев после заражения грибками *Aspergillus niger*. Очевидно, что добавка стеарата кальция хорошо препятствует развитию грибов на поверхности бетона.

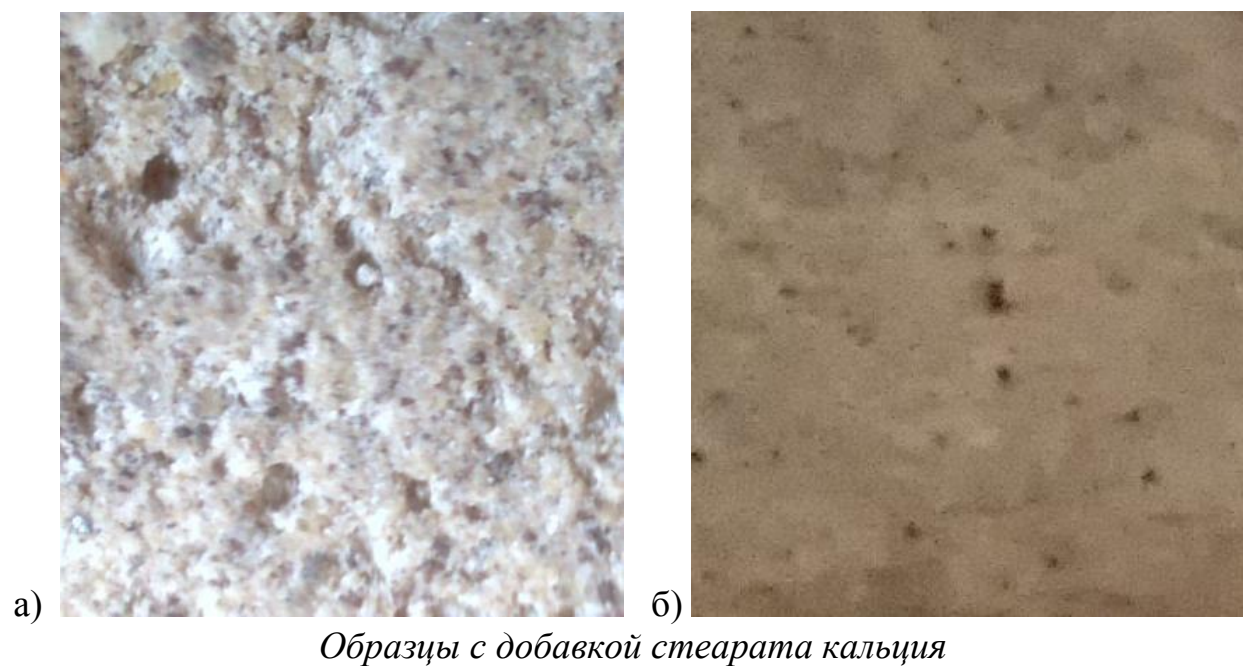
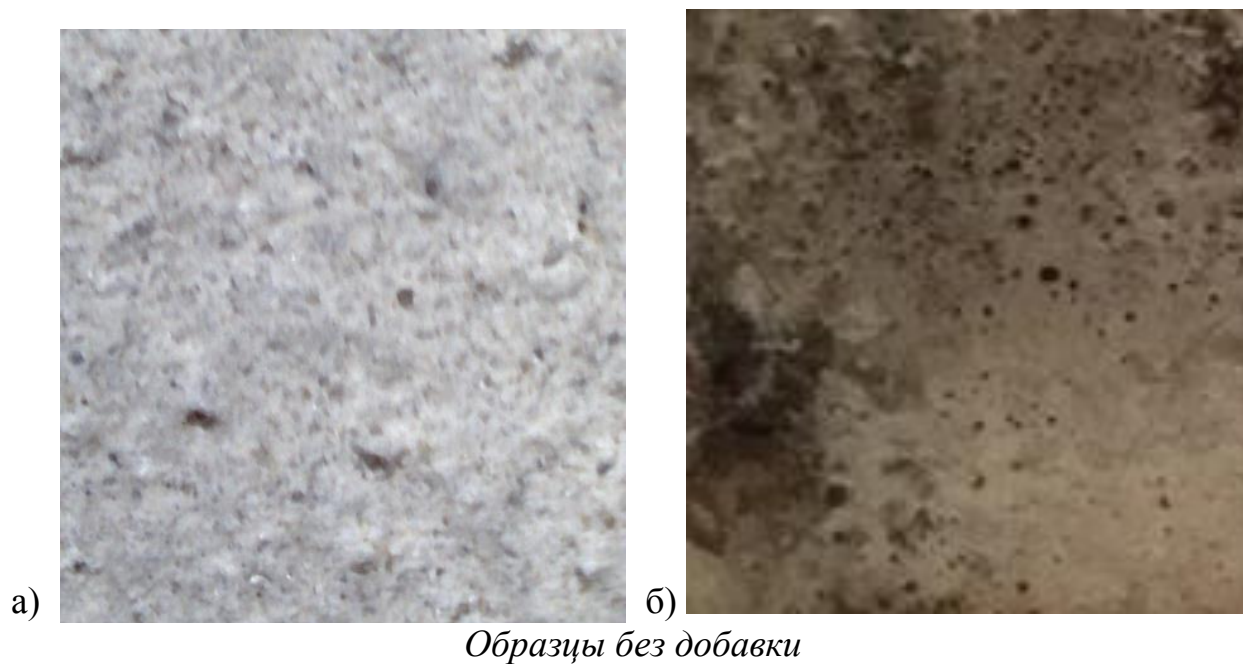


Рис. 3.1. Снимки поверхности бетона при увеличении в 10 раз до заражения (а) и спустя 12 месяцев после заражения грибками (б)



Однако все же происходит изменение цвета поверхности бетона с добавкой стеарат кальция, что говорит о закреплении в углублениях некоторого количества грибковых микроорганизмов и их воздействии на бетонную поверхность. Степень этого воздействия предполагается более низкой, по сравнению с бетоном без добавок, но ее следует принимать во внимание.

### 3.1. Влияние добавки стеарата кальция на изменение характеристик бетона при грибковой коррозии

Изменение плотности бетона после 12 месяцев воздействия грибов *Aspergillus niger* приведено на рис. 3.2, из которого видно незначительное понижение плотности, которое объясняется накоплением в порах массы грибкового мицелия, частично компенсирующего уменьшение массы образцов в результате грибкового воздействия.

Образцы бетона с добавкой стеарата кальция имеют более высокую плотность (рис. 3.2), что обусловлено формированием более высококристаллической структуры вследствие введения гидрофобизатора [318] и в кольматирующем действии стеарата кальция [152, 310].



Рис. 3.2. Изменение плотности бетона после 12 месяцев грибковой коррозии

Воздействие грибков *Aspergillus niger* на бетон в течение 6 месяцев привело к следующим изменениям его пористости (рис. 3.3): пористость образцов с добавками стеарата кальция не изменилась, в то же время, у образца без добавок пористость увеличилась на 30 %. В целом введение стеарата кальция изначально снижает пористость бетона на 40 %, что связано с кольтматацией пор и капилляров частицами добавки при твердении.

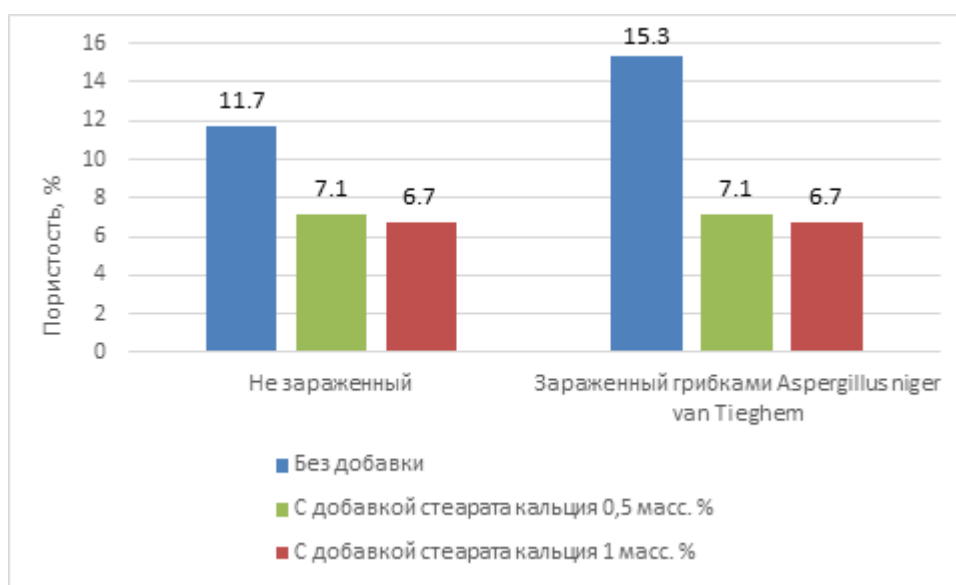


Рис. 3.3. Изменение пористости бетона после 12 месяцев грибковой коррозии

На рис. 3.4 показано изменение водопоглощения бетона после шести месяцев грибковой коррозии. В результате воздействия грибковых микроорганизмов, водопоглощение образцов с гидрофобной добавкой осталось неизменным, тогда как у образца без добавок оно увеличилось на 43 %. Повышение количества вводимого в цементную смесь стеарат кальция приводит к уменьшению водопоглощения, что обусловлено образованием меньшего числа пор в структуре.

Таким образом, добавление гидрофобизирующей добавки стеарата кальция в цементную смесь при изготовлении бетона позволяет не только снизить водопоглощение, но и обеспечить сохранность структуры бетона в условиях действия грибковых микроорганизмов.

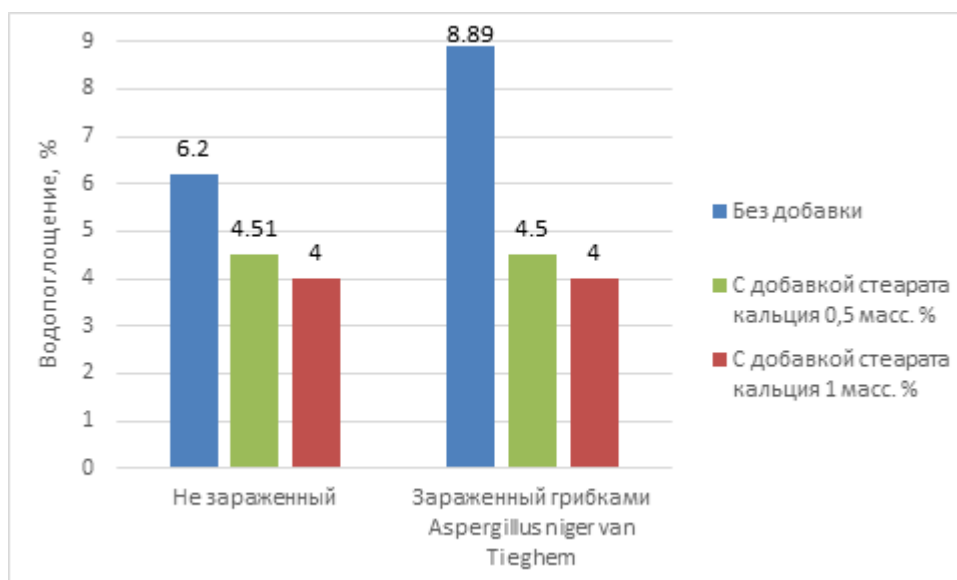


Рис. 3.4. Изменение водопоглощения бетона после 12 месяцев грибковой коррозии

Методом «мокрого пятна» установлено, что водонепроницаемость бетона с добавкой 0,5 % стеарата кальция от массы цемента соответствует классу W6, а с добавкой 1 % – классу W10.

Из рис. 3.5 видно, что поры обычного цементного камня в основном имеют размер 6-31 мкм, а у цементного камня с гидрофобной добавкой размер пор находится в интервале 6-21 мкм (рис. 3.6 и рис. 3.7). Вследствие введения в цементную смесь стеарата кальция при структурообразовании снижается число пор с радиусом более 61 мкм. При сравнении частоты проявления размеров пор на рис. 3.5, рис. 3.6 и рис. 3.7 видно, что крупных пор в цементном камне с добавкой стеарата кальция меньше, чем в образце без добавки, а количество малых пор значительно увеличилось, что обусловлено не только колюматизирующим действием гидрофобной добавки, но и влиянием стеарата кальция на структуру цементного камня при твердении. С повышением содержания стеарата кальция в структуре цементного камня характер распределения пор по размеру не меняется, общее число пор снизилось при одновременном увеличении количества мелких пор и уменьшения числа крупных пор.

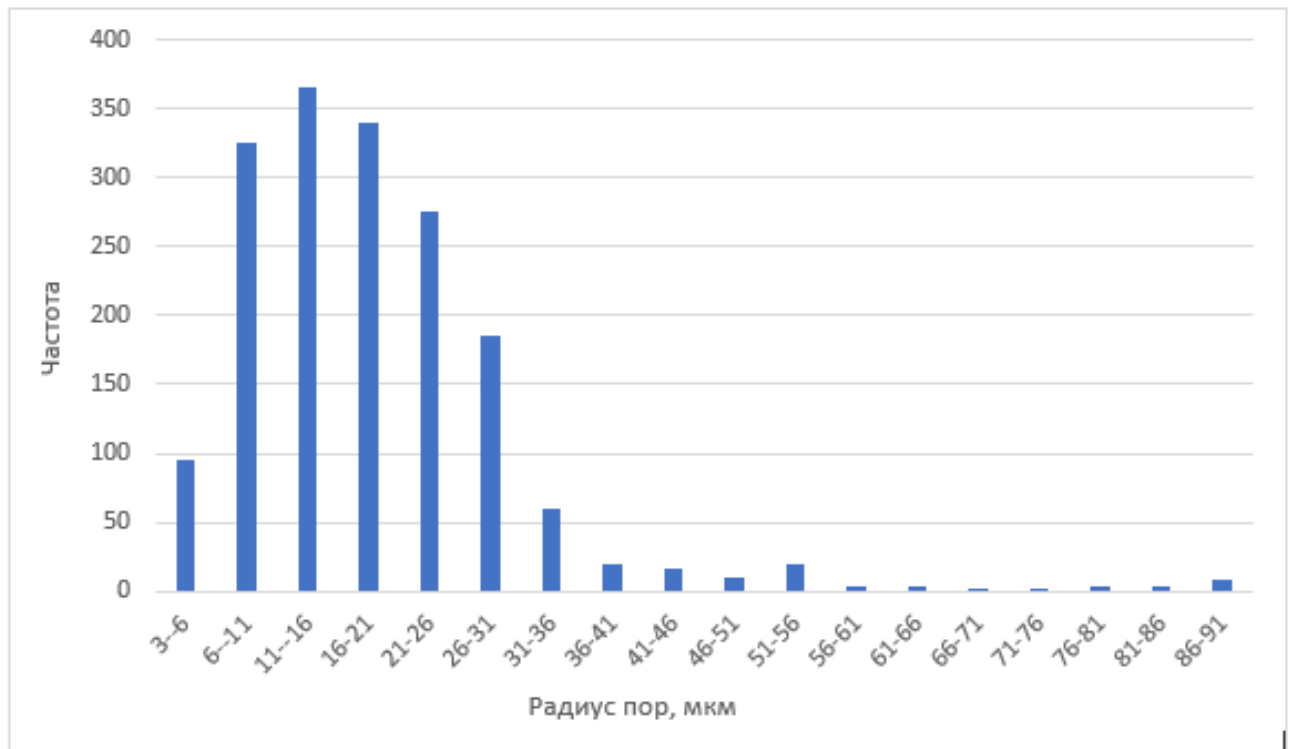


Рис. 3.5. Размеры пор в образце цементного камня без добавки

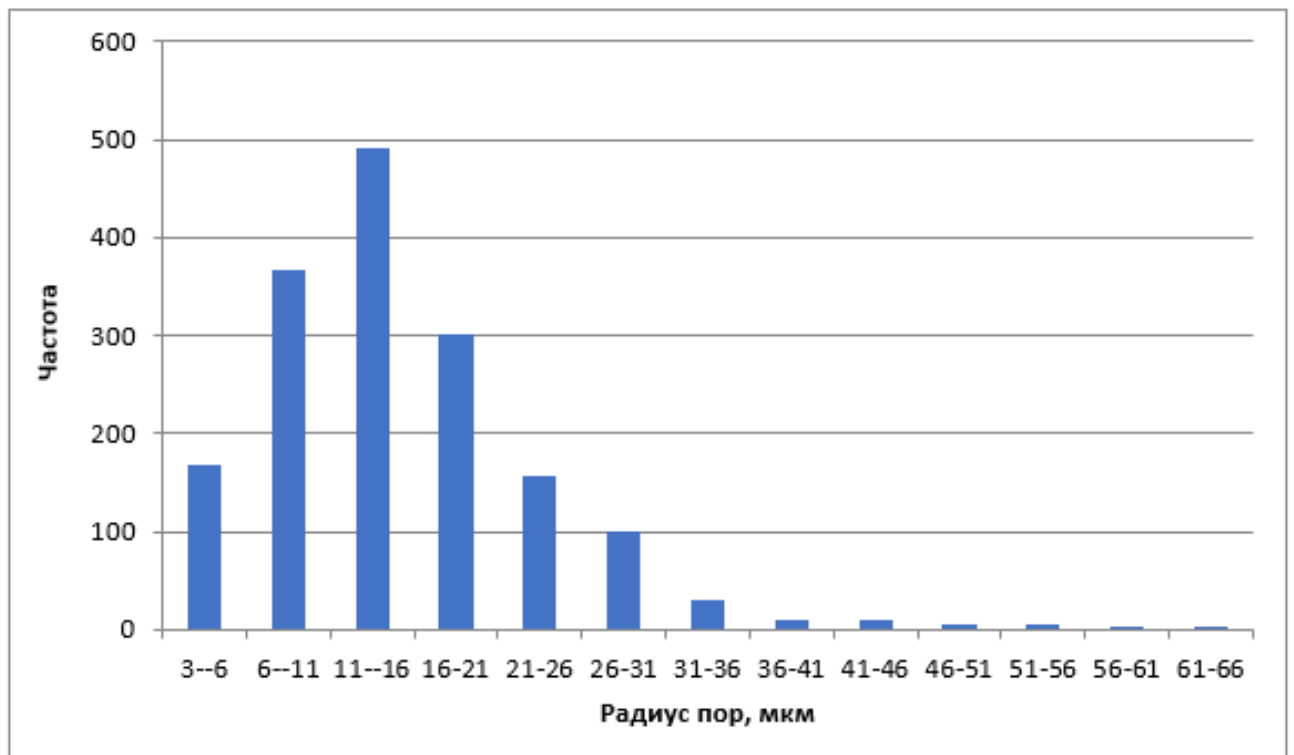


Рис. 3.6. Размеры пор в образце цементного камня с добавкой стеарата кальция  
0,5 масс. %

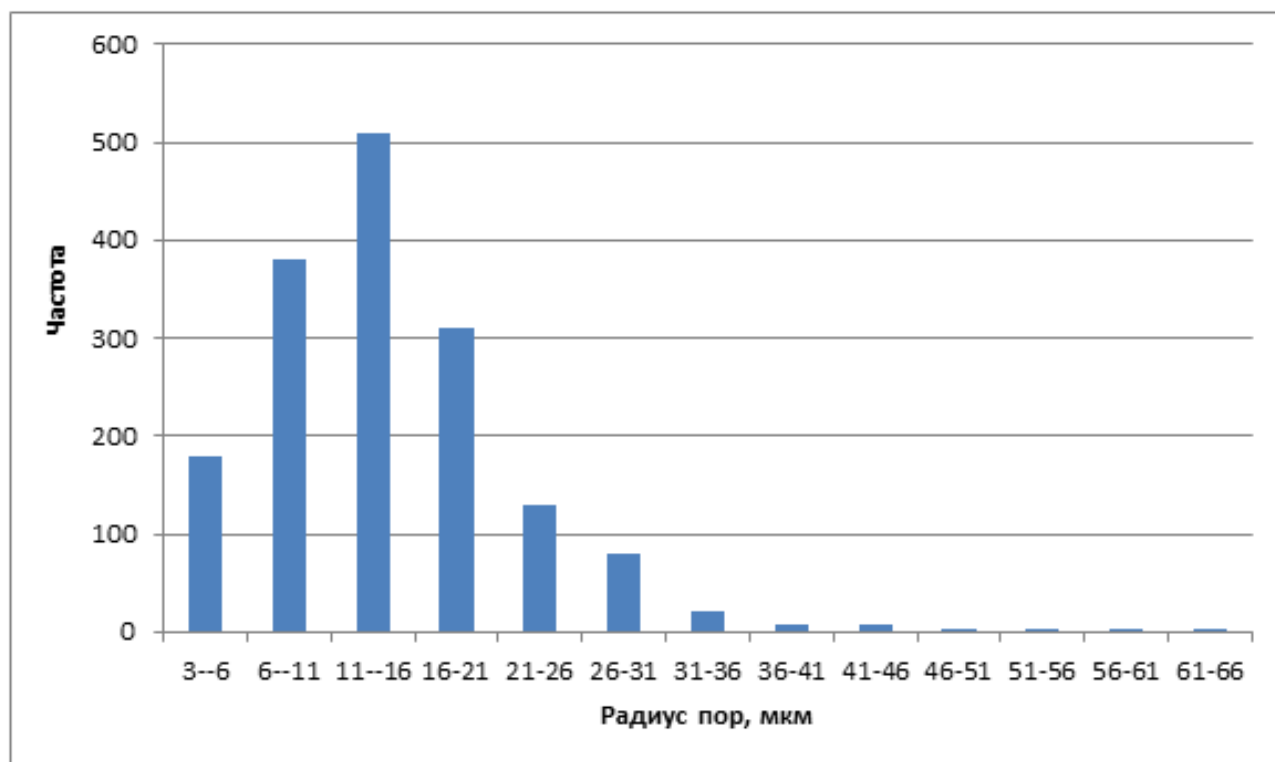


Рис. 3.7. Размеры пор в образце цементного камня с добавкой стеарата кальция 1 масс. %

Из рис. 3.5 и рис. 3.8, видно увеличение числа пор в цементном камне при грибковой коррозии. Радиус пор цементного камня без добавки после 12 месяцев воздействия грибов *Aspergillus niger* (рис. 3.8) составляет 11-41 мкм, что превышает показатели образца до воздействия микроорганизмов. Также установлено повышение размеров пор до размеров более 121 мкм в результате грибкового повреждения цементного камня.

Из рис. 3.6, рис. 3.7, рис. 3.9 и рис. 3.10 видно, что в целом пористость гидрофобизированных образцов незначительно подвержена изменениям при воздействии на них грибов. Радиус пор зараженных грибами образцов с добавкой стерата кацция в основном сосредоточен на размерах 6-21 мкм, что близко к изначальным показателями гидрофобизированного цементного камня.

В образце с большим содержанием стеарата кальция характер распределения пор по размеру не изменился, общее число пор изменилось в меньшей степени под воздействием грибковых микроорганизмов.

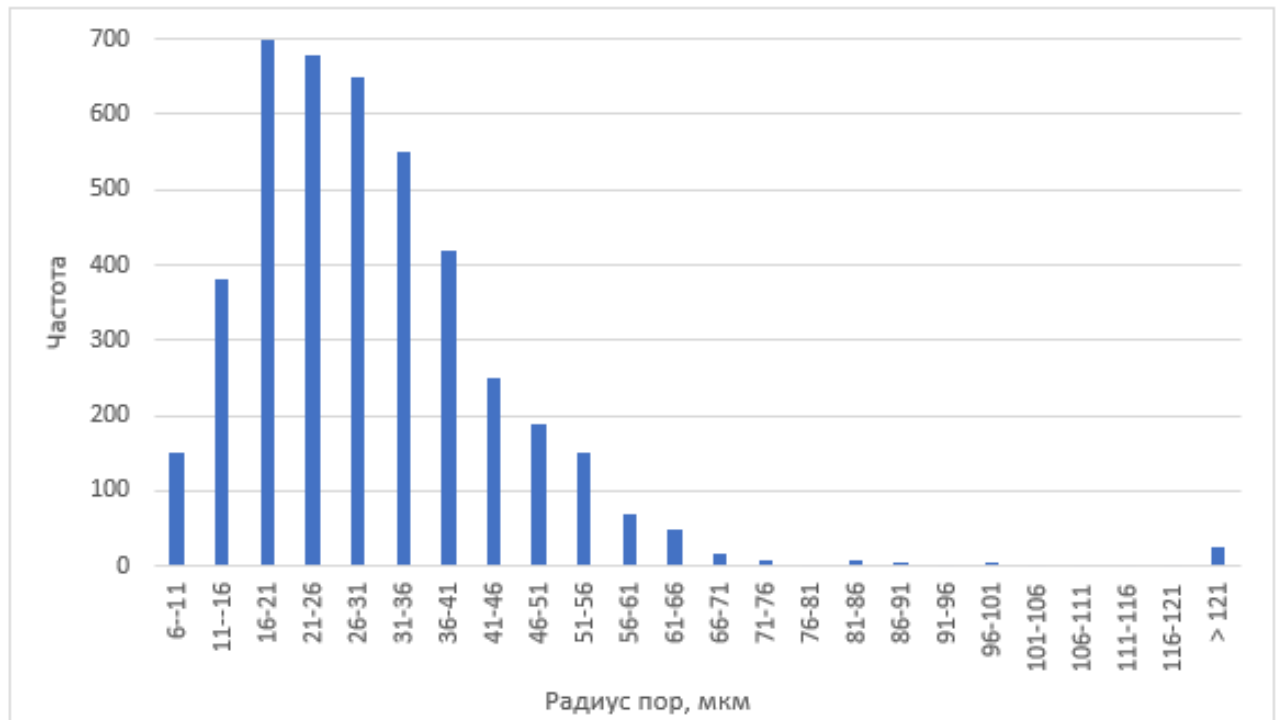


Рис. 3.8. Размеры пор образца цементного камня без добавки после 12 месяцев грибковой коррозии

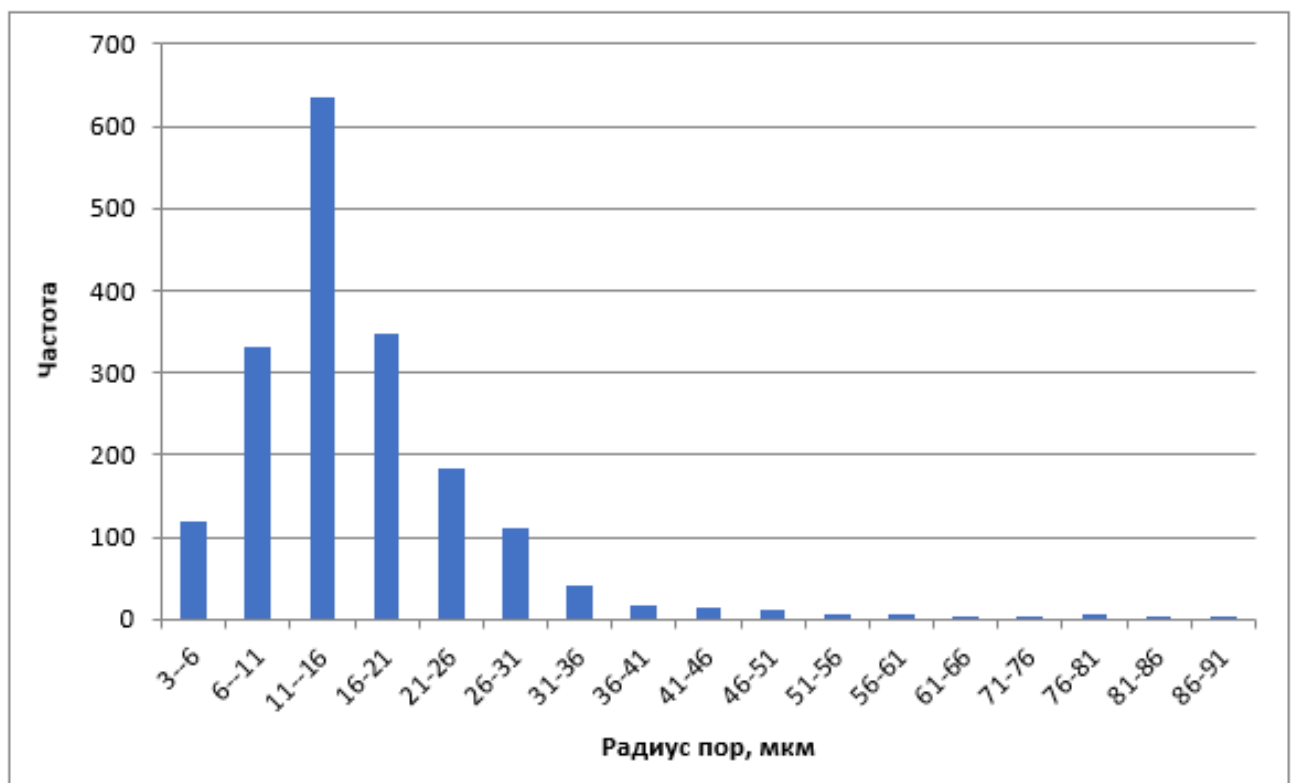


Рис. 3.9. Размеры пор образца цементного камня с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. % после 12 месяцев грибковой коррозии

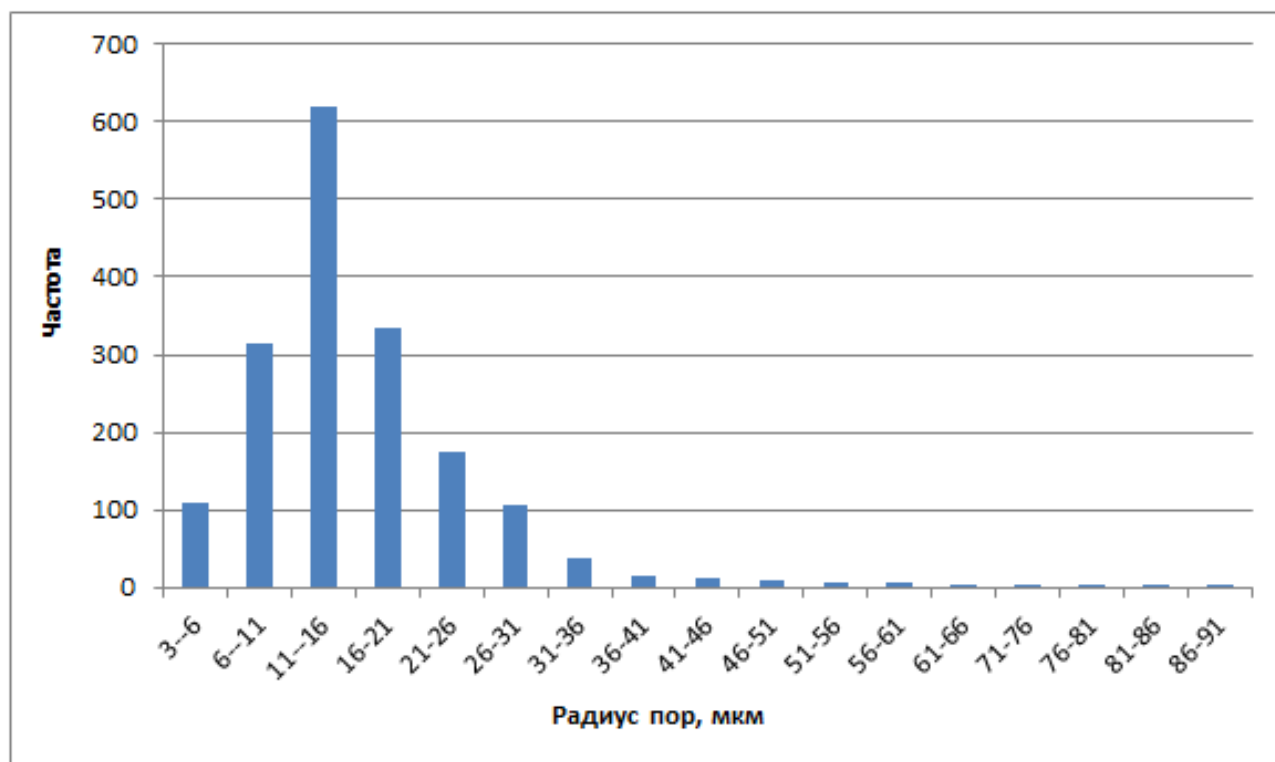


Рис. 3.10. Размеры пор образца цементного камня с добавкой стеарата кальция 1 масс. % после 12 месяцев грибковой коррозии

Влияние метаболизма микроорганизмов приводит к изменению структуры пор и ухудшению характеристик цементного камня. Стеарат кальция позволяет предотвратить негативное действие грибов на цементный камень и повысить качество бетона.

Из данных рис. 3.11 видно, что в результате введения добавок на стадии изготовления образцов прочность при сжатии бетона повышается. При введении 0,5 масс. % стеарата кальция в цементную смесь прочность бетона повысилась на 17 %, а 1 масс. % – на 32 % относительно образца без добавки.

Под воздействием грибковых микроорганизмов в течение 12 месяцев прочность при сжатии образцов без добавки уменьшилась на 17 %, образцов с добавками – на 2 %. Введенные реагенты снижают степень коррозионного воздействия грибковых микроорганизмов благодаря гидрофобному действию стеарата кальция и формированию более плотной структуры бетона.

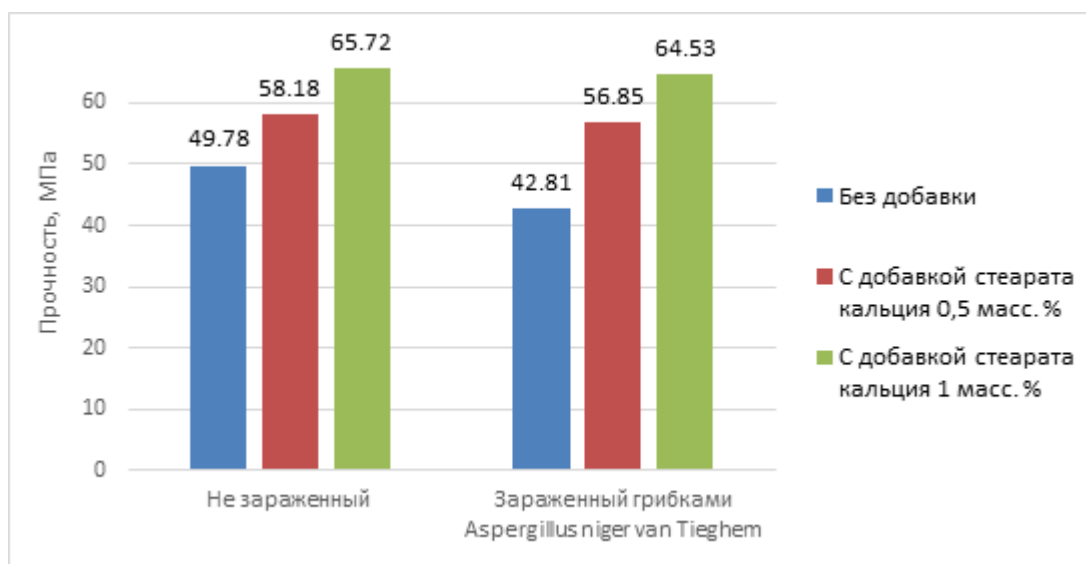


Рис. 3.11. Изменение прочности бетона при сжатии в результате грибковой деструкции в течение 12 месяцев

В таблице 3.1 приведены результаты испытаний по вырыванию прутков стальной арматуры из бетона. В результате введения добавки прочность сцепления повысилась примерно на 40 %. Прочность сцепления арматуры с бетоном после воздействия грибов *Aspergillus niger* снижается на 2 % у образца с добавками стеарата кальция. Для образцов без добавок прочность сцепления стальной арматуры с бетоном уменьшилась на 5,5 %. Небольшие изменения связаны с тем, что грибковые микроорганизмы успели повредить только верхний слой бетона и не проникли к поверхности арматурного стержня, соответственно нарушения адгезии не произошло.

Испытание образцов бетона на трещиностойкость показало, что введение стеарата кальция улучшает стойкость бетона к растрескиванию при нагрузках, также в меньшей степени снижается значение характеристики трещиностойкости под воздействием грибковых микроорганизмов (таблица 3.2).

Уменьшение трещинообразования связано не только с повышением прочностных характеристик бетона с добавками, но и с образованием более плотной структуры вследствие кольматации пор стеаратом кальция [312].



Таблица 3.1

Влияние добавки стеарата кальция на сцепление стальной арматуры с бетоном, МПа, в условиях воздействия грибков *Aspergillus niger*

| Образец без добавок |                                 | Образец с добавкой<br>стеарата кальция<br>0,5 масс. % |                                 | Образец с добавкой<br>стеарата кальция<br>1 масс. % |                                 |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
| До<br>заражения     | После<br>воздействия<br>грибков | До<br>заражения                                       | После<br>воздействия<br>грибков | До<br>заражения                                     | После<br>воздействия<br>грибков |
| 7,1                 | 6,7                             | 10,6                                                  | 10,4                            | 10,9                                                | 10,7                            |

Таблица 3.2

Влияние добавки на основе стеарата кальция на величину условного критического коэффициента интенсивности напряжений  $K^*_{с}$ , МПа·м<sup>0,5</sup>, при испытании бетона на трещиностойкость

| Образец без добавок |                                 | Образец с добавкой<br>стеарата кальция<br>0,5 масс. % |                                 | Образец с добавкой<br>стеарата кальция<br>1 масс. % |                                 |
|---------------------|---------------------------------|-------------------------------------------------------|---------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------------------|
| До<br>заражения     | После<br>воздействия<br>грибков | До<br>заражения                                       | После<br>воздействия<br>грибков | До<br>заражения                                     | После<br>воздействия<br>грибков |
| 0,53                | 0,47                            | 0,66                                                  | 0,64                            | 0,71                                                | 0,69                            |

На рис. 3.12 приведены кривые, характеризующие связь между напряжением и проскальзыванием при вырывании стальной арматуры из бетона. На начальном этапе наблюдается линейная упругая зависимость, здесь деформация бетона и стали одинакова. Прочность сцепления обусловлена химической адгезией, а скольжение – это измеренное смещение в верхней части арматурного стержня. Затем арматурный стержень отделяется, и только трение о поверхность раздела «сталь – бетон» способно передавать напряжения сдвига на

заключительной стадии. В случае профилированного стержня максимальное напряжение сцепления не достигается после начальной линейной стадии из-за наличия выступов. Эти выступы создают большие несущие нагрузки, вызванные сцеплением стали и бетона на следующем этапе, выраженном в максимуме на кривой; арматурный стержень в бетоне остается зажатым.

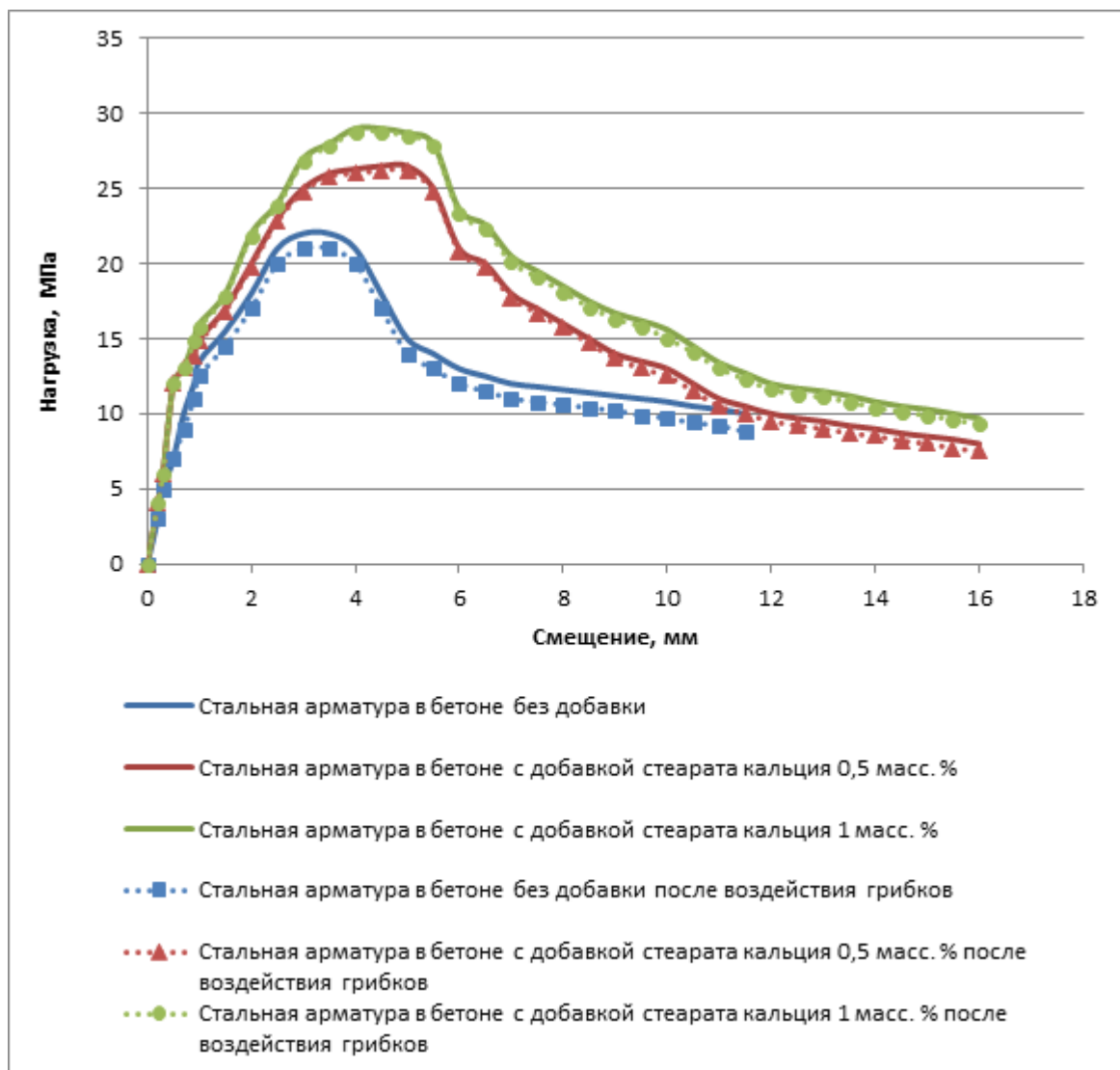


Рис. 3.12. Влияние добавки стеарата кальция на поведение прутков стальной арматуры в бетоне при вырывании

Вырывание арматурных стержней из бетона с гидрофобной добавкой происходит при больших усилиях, что, как было отмечено, связано с большей прочностью и более плотной структурой бетона. Ребра стальной арматуры дольше сцеплены с бетоном, и в образце со стеаратом кальция это состояние длится дольше, о чем свидетельствует плато на кривой. Для вырывания арматуры из

бетона без добавки требуются меньшие напряжения, нарушение целостности системы происходит быстрее.

На самом деле, при испытаниях на сцепление армированных цементных бетонов обычно получают только восходящую ветвь кривой (рис. 3.13). Разница в начальной жесткости, показанная на кривых скольжения, рассматривается как основное различие в характеристиках склеивания между обычным армированным бетоном и гидрофобизированным. Более высокая начальная жесткость означает большее усилие сцепления при данном уровне скольжения. Это обеспечивает лучшую передачу усилий между стержнем и бетоном, позволяя стержню более эффективно противостоять микротрещинам. При более высокой жесткости требуются меньшие проскальзывания для создания значительного напряжения сцепления. Это уменьшает ширину и распространение трещин, позволяя передавать нагрузку через трещины.

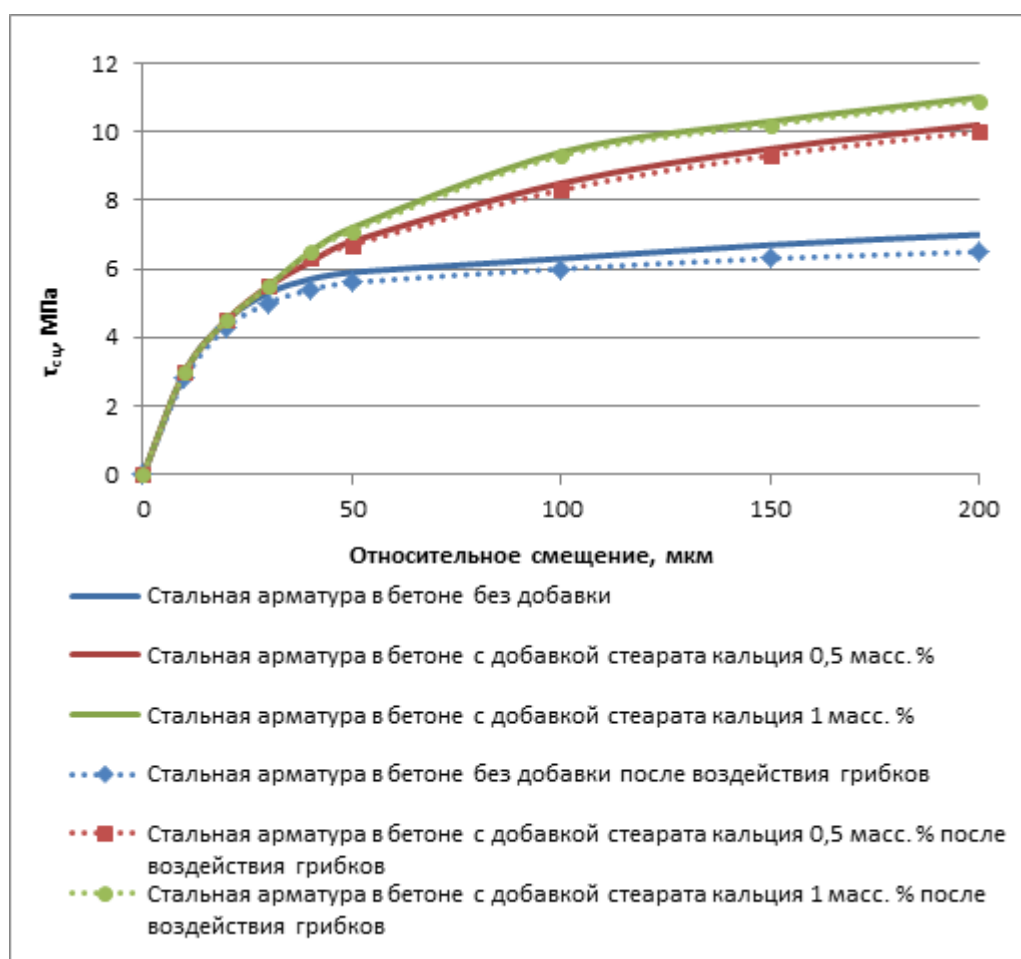


Рис. 3.13. Влияние объемной гидрофобизации на смещение стальной арматуры в бетоне, подвергнутом грибковому воздействию

Часто при изучении сцепления арматуры с бетоном рассматривают только первую стадию на кривых, характеризующую поведение системы до нарушения совместной работы. Восходящие ветви, соответствующие этому участку, на рис. 3.12 выглядят прямыми, но при изменении масштаба их вид изменяется, показывая постепенное затухание нарастания нагрузки при смещении арматуры в бетоне (рис. 3.13). На этом участке на сцепление арматуры с бетоном не оказывают влияние возникающие при вырывании напряжения. Поэтому может быть зафиксировано и оценено влияние на прочность сцепления накопленных при эксплуатации изделия повреждений или характеристик бетона, если испытание проводится сразу после изготовления изделия.

По разнице в усилиях вырывания на начальном этапе можно в общем судить о сцеплении арматуры с бетоном. Бетон с гидрофобной добавкой показывает большее усилие сцепления, и после воздействия грибковых микроорганизмов разница незначительна до нарушения связи между поверхностью арматуры с бетоном. Бетон с более высокой начальной прочностью будет менее подвержен трещинообразованию при смещении арматурного стержня, что замедлит передачу нагрузки через трещины.

Таким образом, добавка стеарата кальция в цементную смесь при изготовлении бетона улучшает прочностные характеристики бетона и сцепление арматурного стержня с ним. Это обеспечит сохранение целостности железобетонного изделия при нагрузках и коррозионных воздействиях.

### **3.2. Влияние добавки стеарата кальция на изменения в составе цементного камня бетона при грибковой деструкции**

Дифрактограммы цементного камня (рис. 3.14) после грибкового воздействия имеют меньшую интенсивность откликов, что соответствует снижению количества структурных фаз из-за биодеструкции. Высокоинтенсивные пики на дифрактограмах имеют узкий характер, что свидетельствует о структуре цементного камня бетона высокой степени кристалличности.

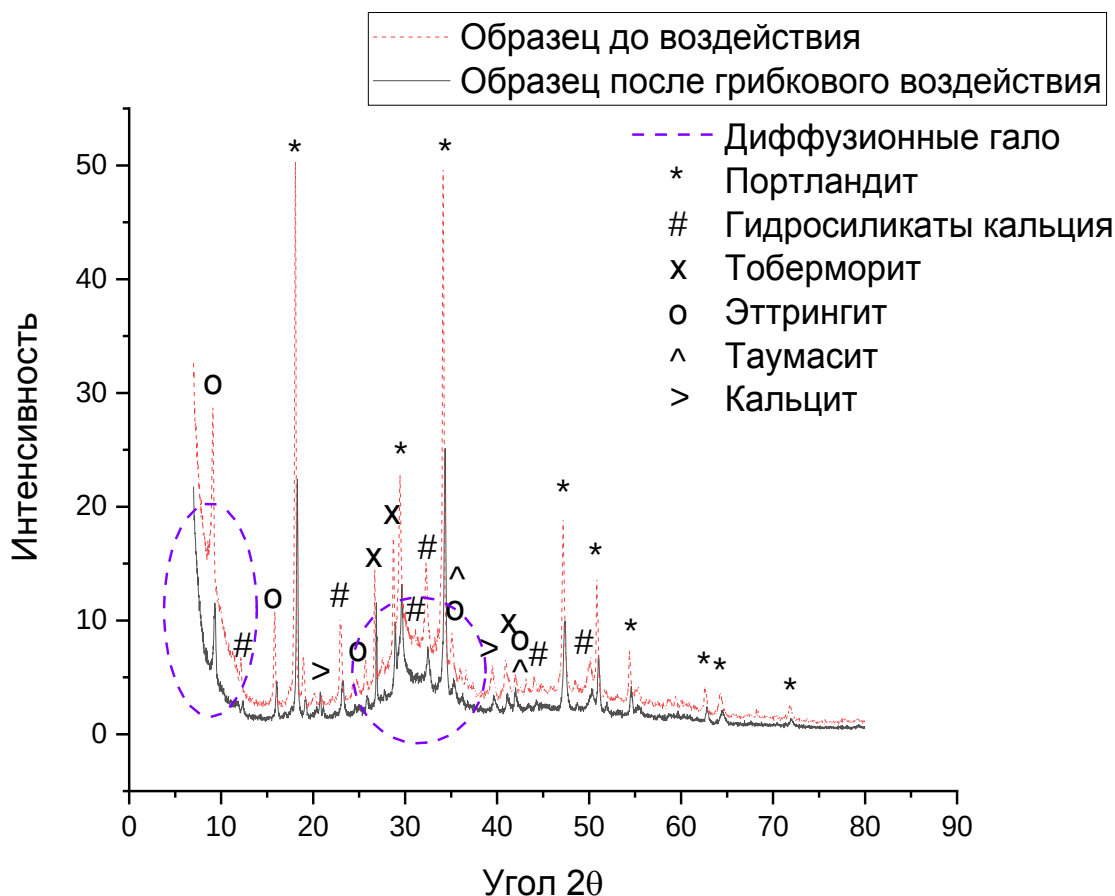


Рис. 3.14. Дифрактограммы цементного камня: (а) не зараженного микроорганизмами; (б) после 12 месяцев воздействия грибов *Aspergillus niger*

Два крупных диффузионных гало на дифрактограммах свидетельствуют о наличии в структуре фазы рентгеноаморфного характера, включающей тоберморитоподобный гель и гидросиликаты кальция. На дифрактограмме цементного камня после грибкового воздействия площади гало уменьшены, что характеризует снижение содержания этих фаз вследствие разложения их грибами. Уменьшение количества тоберморита ( $\text{Ca}_5\text{Si}_6\text{O}_{16}(\text{OH})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ) и гидросиликата кальция (C-S-H (I)) на этих участках составило 34 %.

В результате вымывания  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из структуры высокоосновные гидратные фазы дестабилизируются и разрушаются, о чем свидетельствует понижение интенсивности соответствующих откликов.

В целом действие грибов *Aspergillus niger* вызвало снижение всех фаз в бетоне, что нашло отражение в изменении прочностных характеристик.

Введение стеарата кальция в цементную смесь на стадии изготовления бетона приводит к формированию более высококристаллической структуры с малым содержанием рентгеноаморфной фазы (рис. 3.15). Образуется большее количество гидросиликатов кальция и смесь этtringита с таумаситом, способствующих набору прочности.

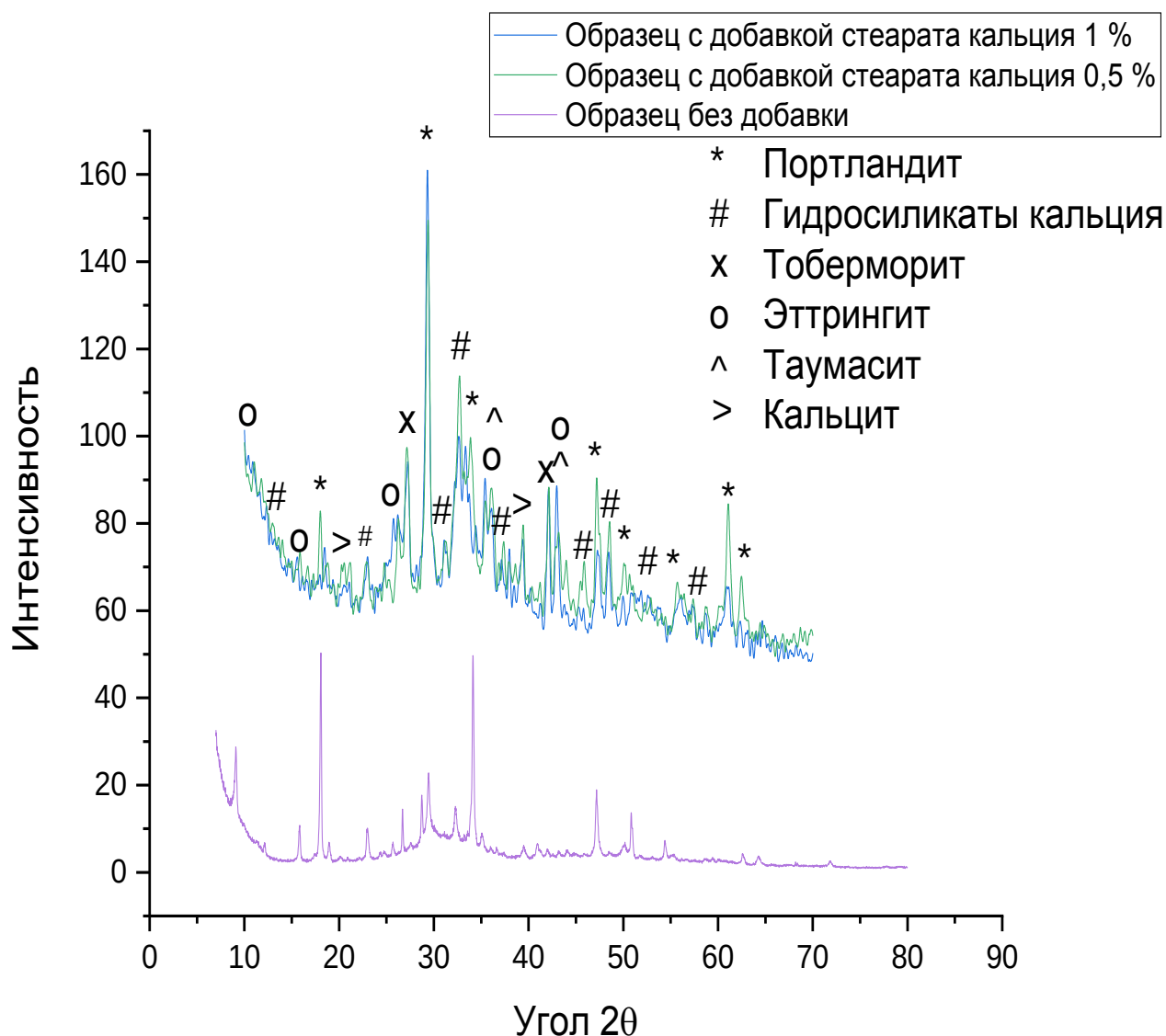


Рис. 3.15. Дифрактограммы образцов бетона с добавками стеарата кальция

После воздействия грибков *Aspergillus niger* на бетон с добавками стеарата кальция изменения в структуре незначительны (рис. 3.16): произошел небольшой сдвиг пиков по значениям угла  $2\theta$ , немного уменьшилась интенсивность пиков. Это коррелирует с установленными в п. 3.1 изменениями показателей прочностных характеристик бетона.

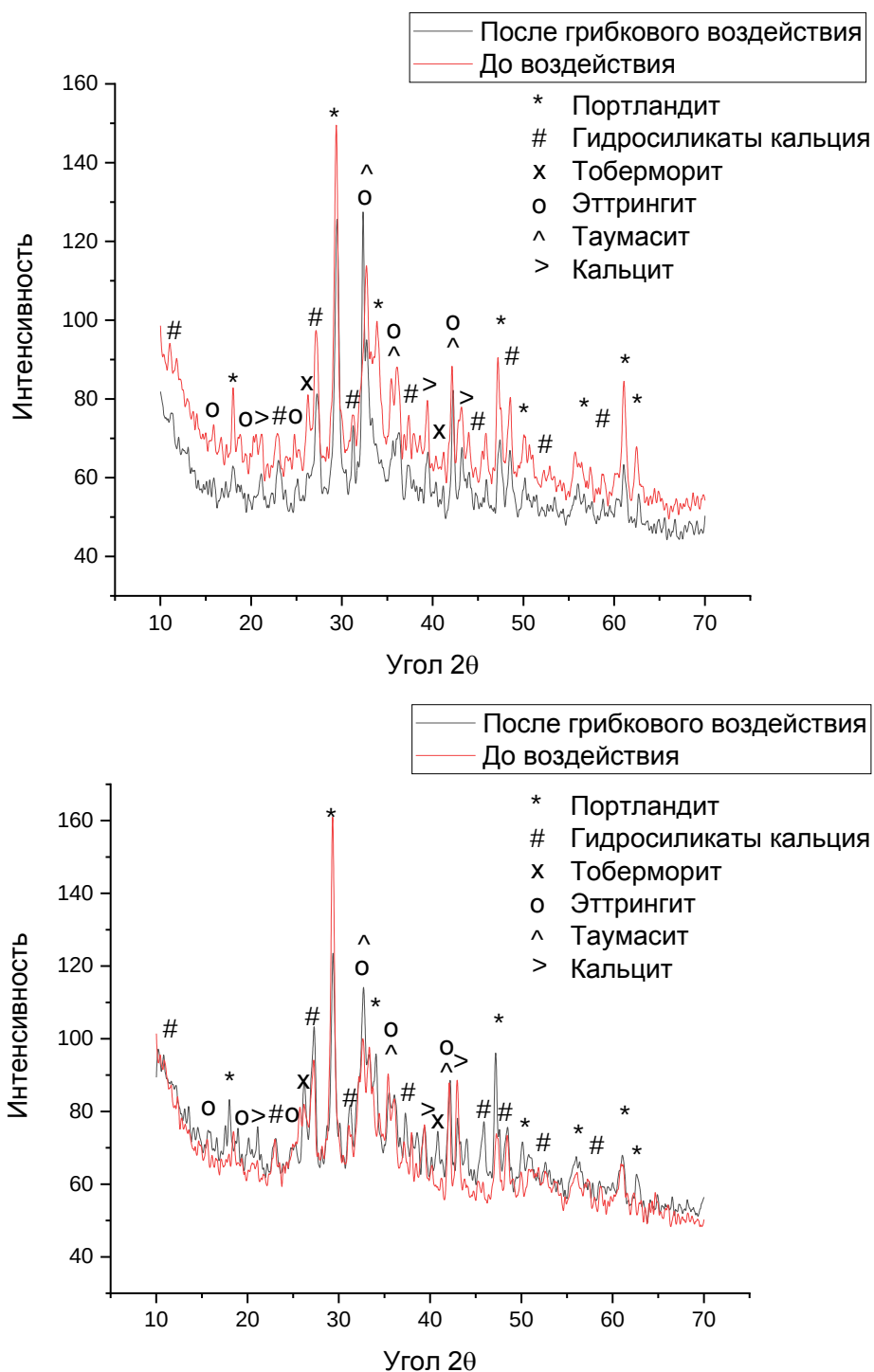


Рис. 3.16. Дифрактограммы образцов бетона с добавкой стеарата кальция:  
а) 0,5 масс. %; б) 1 масс. % после 12 месяцев воздействия грибов *Aspergillus niger*

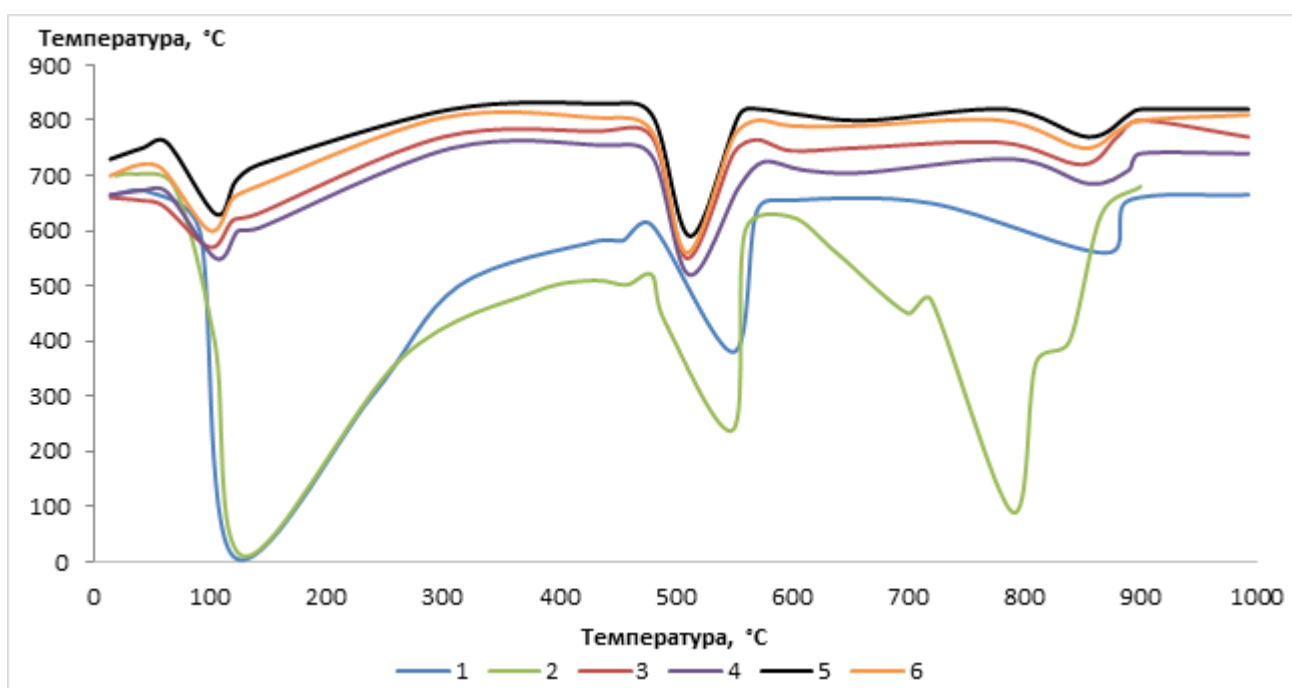
Широкие впадины на кривых ДТА образцов цементного камня (линия 1 на рис. 3.17-а) при температурах 100-300 °С соответствуют процессу удаления из структуры физически связанной воды и характеризуют большую дисперсию размеров пор. Кривые ДТА образцов после грибового воздействия имеют

некоторый сдвиг в направлении более высоких значений температур (линия 2 на рис. 3.17-а), связанный с изменением содержания структурных фаз гидросиликатов и гидроалюминатов кальция вследствие их разложения. Кривые образцов с добавками стеарата кальция (рис. 3.17-а, линии 3-6) не имеют значительного эффекта в этой области, что указывает на отсутствие адсорбированной влаги и связано с гидрофобностью поверхности пор. Вид кривых образцов бетона, содержащих стеарат кальция и подвергавшихся грибковому воздействию, не претерпел значимых изменений.

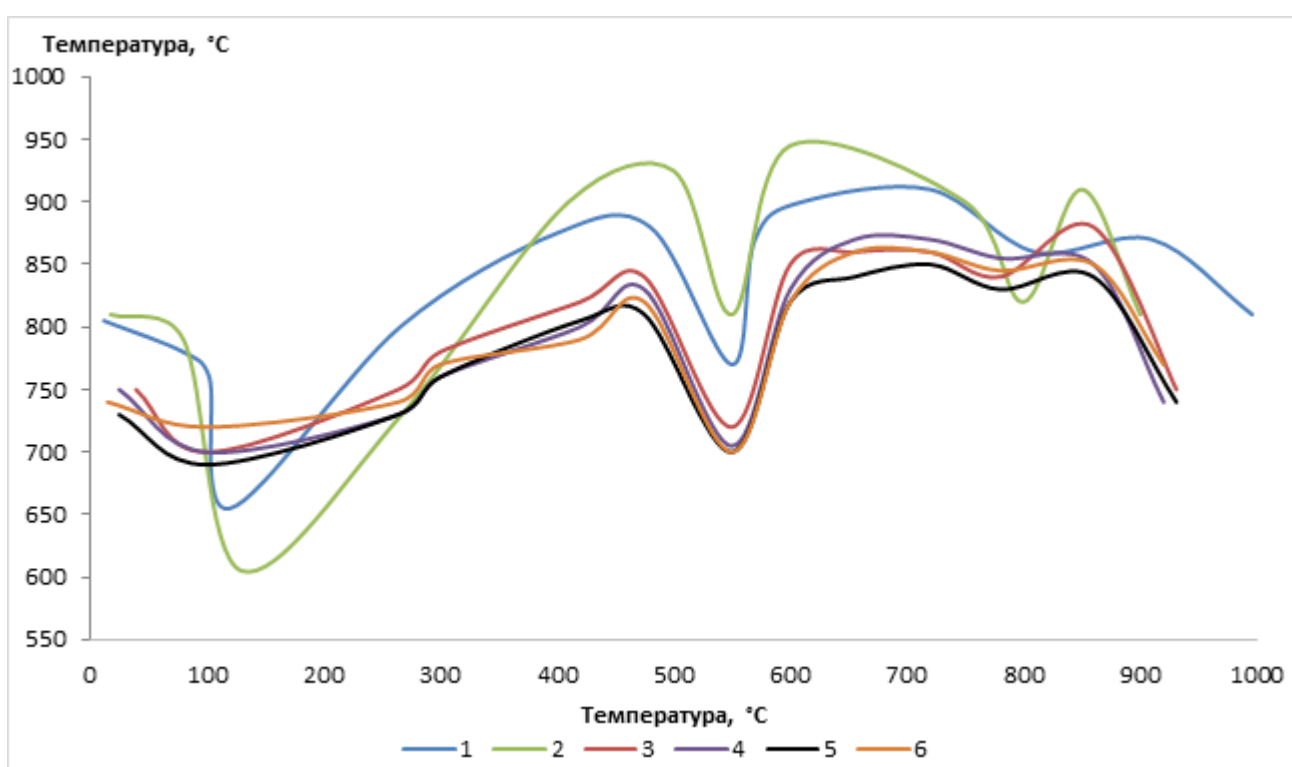
Эндоэффект в диапазоне температур 480-590 °С характеризует процесс дегидратации портландита. Пологие наклоны и большая степень глубины эффекта на кривых цементного камня после биодеструкции (линия 2 на рис. 3.17-а) соответствуют снижению размеров кристаллов гидроксида кальция в структуре. Меньшие площади эффектов обусловлены снижением количества портландита в структуре вследствие разрушения его выделяемыми грибами продуктами, что коррелирует с данными рентгеноструктурного анализа. На кривых ДТА цементного камня с добавкой стеарата кальция (линии 3-6 на рис. 3.17-а) пик удлинен. Это связано с повышенным содержанием в структуре фазы гидроксида кальция. В результате воздействия грибковых микроорганизмов количество гидроксида кальция почти не изменилось, как было показано рентгеноструктурным анализом цементного камня (рис. 3.15 и рис. 3.16), поэтому пики сохранили свой вид и площади.

В интервале температур 700-890 °С наблюдается третий эндоэффект, соответствующий отщеплению воды от силикатной фазы и термическому разложению карбоната кальция. На кривых образцов цементного камня, подвергнутых грибковой деструкции, он имеет большую выраженность и сдвинут к более низким значениям температур, из чего можно сделать вывод о меньшей степени кристалличности гидросиликатной фазы по сравнению с образцом до воздействия микроорганизмов.

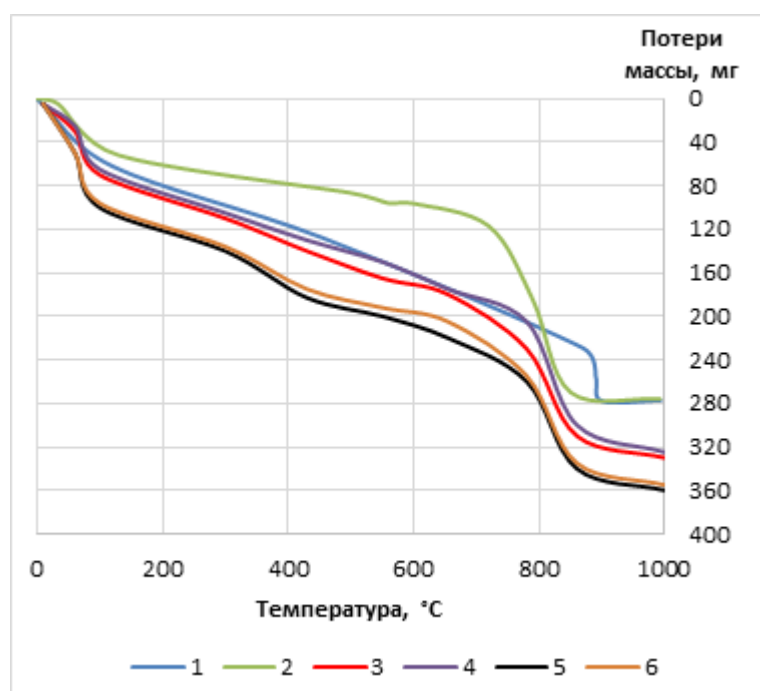




(a)



(б)



(в)

Рис. 3.17. Термогравиметрическая кривая (а), ДТГ кривая (б), ДТА кривая (в) бетона: 1 – незараженного микроорганизмами; 2 – после 12 месяцев воздействия грибов *Aspergillus niger*; 3 – с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. %; 4 – с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. % после воздействия грибов *Aspergillus niger*; 5 – с добавкой стеарата кальция 1 масс. %; 6 – с добавкой стеарата кальция 1 масс. % после воздействия грибов *Aspergillus niger*

На линии 2 рис. 3.17-а присутствуют два дополнительных отклика при температурах 700 °С и 810-840 °С, соответствующих дегидратации силикатов кальция. Третий эндоэффект на кривых ДТА образцов бетона с добавками стеарата кальция (рис. 3.17-а, линии 3-6) является менее выраженным вследствие высокой кристалличности гидросиликатной фазы, что также характеризуется отсутствием рентгеноаморфной фазы на дифрактограммах (рис. 3.15 и рис. 3.16).

На рис. 3.17-б видно, что кривые ДТГ содержат три эндоэффекта, отражающие потери массы во время соответствующих процессов. Форма кривых дифференциального термогравиметрического анализа характеризует скорость уменьшения массы образцов в результате нагрева. Грибковое повреждение цементного камня отражается в более узких пиках второго и третьего

эндоэффектов, что говорит о разрушении кристаллических структур гидроксида и карбоната кальция и разложении гидросиликатов кальция аморфной природы.

Из кривых ТГ следует, что на первом эндоэффекте образцы цементного камня с грибковым воздействием теряют меньше массы, что обусловлено меньшим количеством связанной воды в структуре, оставшимся после биodeградации. Цементный камень, подвергнутый грибковой деструкции, имеет меньшие массовые потери и при втором эндоэффекте, что связано с пониженным содержанием структурных фаз портландита и гидросиликатов. Поскольку в образцах, содержащих добавки стеарата кальция, образуется больше структурных фаз, а под воздействием грибковых микроорганизмов их количество меняется мало, потери массы интенсивнее (рис. 3.17-в, линии 3-6).

Объемная гидрофобизация бетона стеаратом кальция приводит к уменьшению пористости, увеличению количества кальцийсодержащих компонентов в структурно-фазовом составе и повышению прочности.

### **3.3. Влияние добавок стеарата кальция на степень повреждения бетона грибковыми микроорганизмами**

В таблице 3.3 приведены значения изменений массы образцов цементного камня, установленные в ходе термогравиметрического анализа. Меньшие потери массы у образца без добавок, что связано с разрушением кальцийсодержащих структурных фаз грибковыми микроорганизмами и их меньшим содержанием на момент исследования. В цементном камне, содержащем стеарат кальция, массовые потери вызваны дегидратацией структурных фаз при нагревании и соответствуют большим количествам гидроксида кальция и гидросиликатной фазы, как показал рентгено-структурный анализ (рис. 3.15 и рис. 3.16).

Таблица 3.3

Потери массы, %, при высокотемпературном нагреве образцов цементного камня

| Процесс,<br>вызывающий<br>эффект           | Образец без добавок |                                            | Образец с добавкой<br>стеарата кальция<br>0,5 масс. % |                                            | Образец с добавкой<br>стеарата кальция<br>1 масс. % |                                            |
|--------------------------------------------|---------------------|--------------------------------------------|-------------------------------------------------------|--------------------------------------------|-----------------------------------------------------|--------------------------------------------|
|                                            | До<br>заражения     | После 12<br>месяцев<br>действия<br>грибков | До<br>заражения                                       | После 12<br>месяцев<br>действия<br>грибков | До<br>заражения                                     | После 12<br>месяцев<br>действия<br>грибков |
| Удаление<br>физически<br>связанной<br>воды | 6,2                 | 4,05                                       | 3,5                                                   | 3,3                                        | 3,8                                                 | 3,6                                        |
| Дегидратация<br>$\text{Ca(OH)}_2$          | 2,8                 | 1,75                                       | 6,9                                                   | 6,6                                        | 7,6                                                 | 7,1                                        |
| Удаление<br>химически<br>связанной<br>воды | 7,9                 | 2,1                                        | 10,4                                                  | 9,7                                        | 11,1                                                | 10,6                                       |
| Разложение<br>карбоната<br>кальция         | 4,4                 | 2,2                                        | 6,2                                                   | 5,7                                        | 6,8                                                 | 6,2                                        |
| Общие потери<br>массы:                     | 21,3                | 10,1                                       | 27                                                    | 25,3                                       | 29,3                                                | 27,5                                       |

С помощью дериватографа установлено содержание кальция в цементном камне после биообрастания. Образцы разделялись на три части по 1 см толщиной, пробу для анализа отбирали из центра пластин. Данные представлены в таблице 3.4. За 12 месяцев грибковой коррозии содержание кальция в поверхностном слое обычного цементного камня уменьшилось в среднем на 9 %, цементного камня с

добавками стеарата кальция – на 1 %. В образцах без стеарата кальция действие выделяемых грибами продуктов жизнедеятельности коснулось и середины образца. Меньшее количество свободного кальция в гидрофобизированном цементном камне, связано с тем, что стеарат кальция «запирает» воду при твердении, что усиливает гидратацию компонентов цемента и приводит к образованию большего количества кальцийсодержащих фаз [30, 32].

Таблица 3.4

Изменение содержания кальция по толщине цементного камня через 12 месяцев после заражения поверхности грибами *Aspergillus niger*

| Место отбора пробы                                                | Образец без добавки |       | Образец с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. % |       | Образец с добавкой стеарата кальция 1 масс. % |       |
|-------------------------------------------------------------------|---------------------|-------|-------------------------------------------------|-------|-----------------------------------------------|-------|
|                                                                   | До                  | После | До                                              | После | До                                            | После |
| Внешняя пластина (зараженная грибами поверхность)                 | 3,55                | 3,23  | 3,20                                            | 3,17  | 3,09                                          | 3,06  |
| Средняя пластина                                                  | 3,55                | 3,45  | 3,20                                            | 3,20  | 3,09                                          | 3,09  |
| Внутренняя пластина (удаленная от зараженной грибами поверхности) | 3,55                | 3,55  | 3,20                                            | 3,20  | 3,09                                          | 3,09  |

Для установления степени влияния грибов на скорость вывода кальция из бетона образцы помещались в дистиллированную воду по одному образцу в емкость. Количественное определение содержания катионов кальция в жидких

средах основано на комплексонометрическом титровании. Присутствие на поверхности бетона грибков способствует выводу кальция из структуры цементного камня (рис. 3.18).

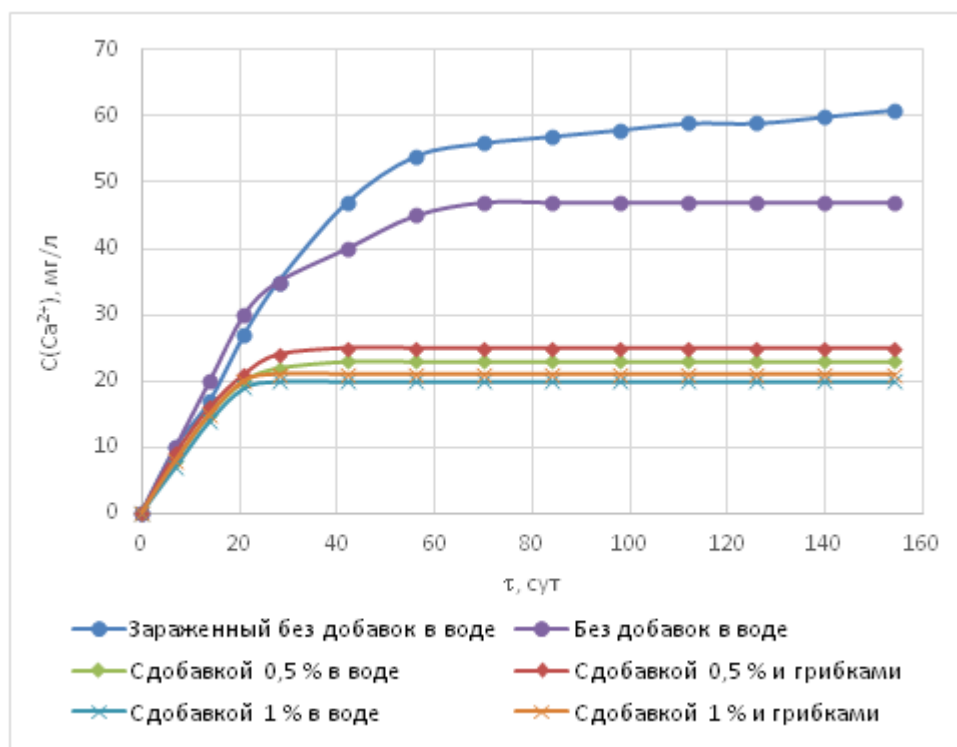
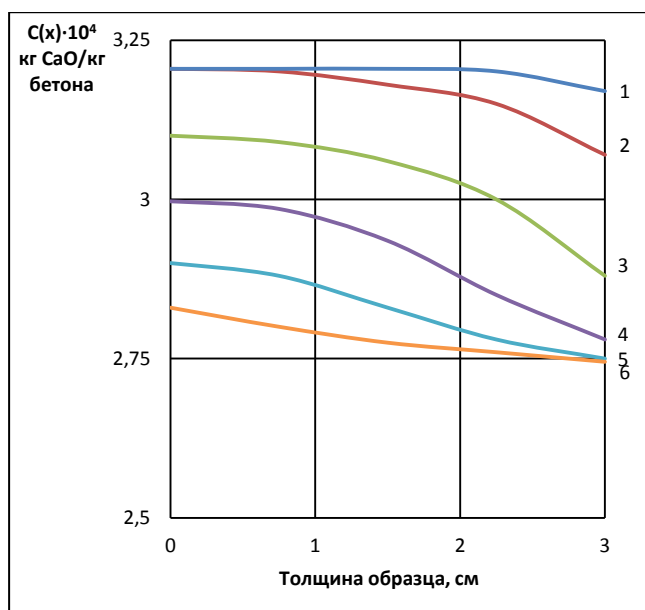


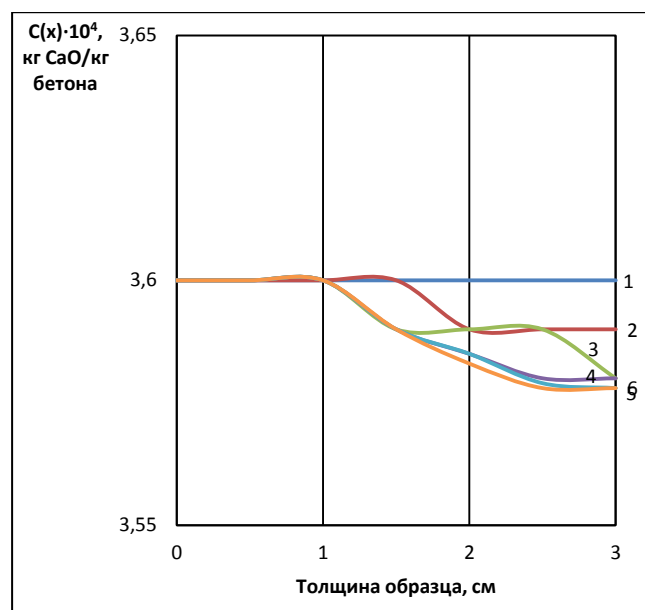
Рис. 3.18. Кинетика вымывания кальция из цементного камня водой

На рис. 3.18 показано, что после 70 дней выдержки цементного камня в воде концентрация ионов кальция в жидкой фазе не изменяется. Об этом свидетельствуют плато на кинетических кривых. Это состояние считается близким к равновесному, когда содержание кальция в цементном камне не изменяется. Из гидрофобного образца катионы кальция поступают в воду только с поверхности, поэтому их количество в воде меньше и равновесное состояние наступает раньше.

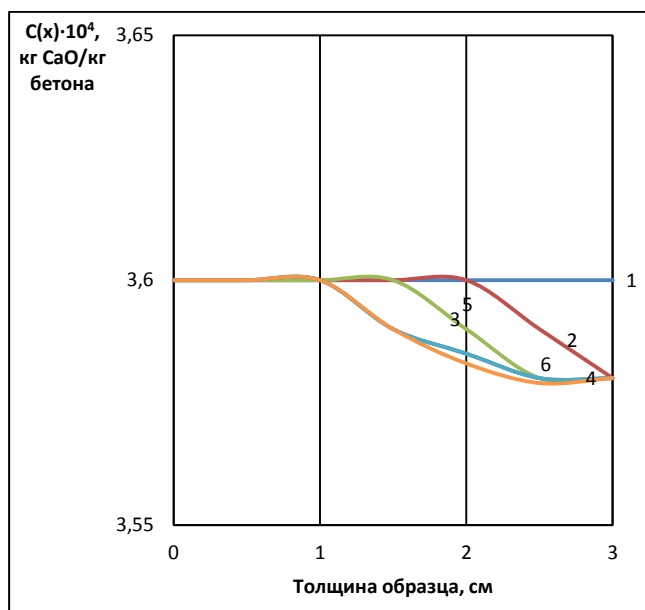
Так как при жидкостной коррозии цементного камня без добавок состояние, близкое к равновесному, устанавливается после 70 суток испытаний, для группы образцов в течение этого срока с помощью дериватографа определено содержание кальция по толщине. Результаты в виде профилей концентраций представлены на рис. 3.19. Профили концентраций четко показывают изменение интенсивности процессов массообмена в цементном камне с течением времени.



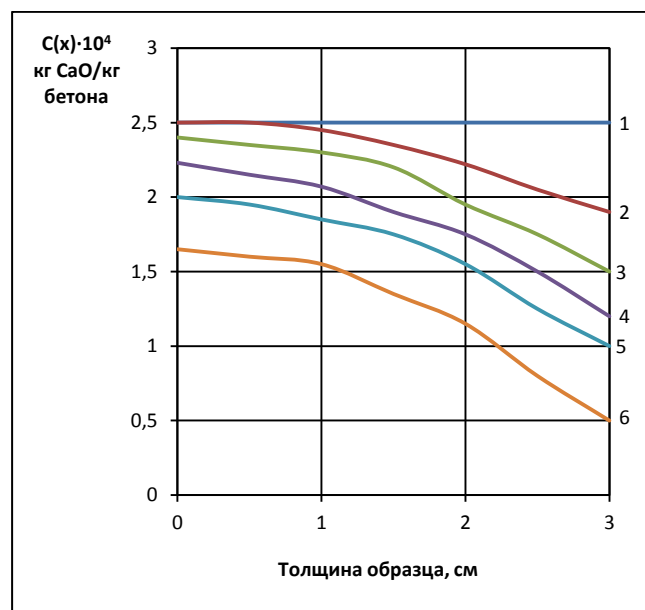
а) зараженный грибами *Aspergillus niger* образец без добавки



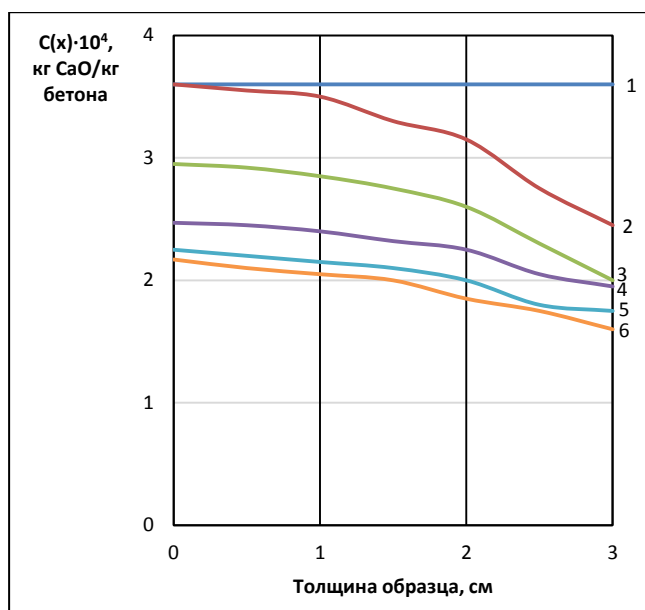
б) зараженный грибами *Aspergillus niger* образец с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. %



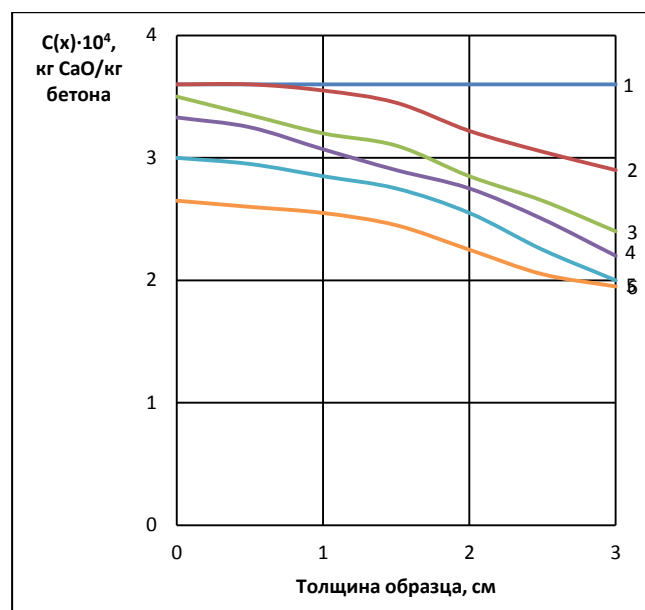
в) зараженный грибами *Aspergillus niger* образец с добавкой стеарата кальция 1 масс. %



г) находящийся в воде зараженный грибами *Aspergillus niger* образец без добавки



д) находящийся в воде зараженный грибами *Aspergillus niger* образец с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. %



е) находящийся в воде зараженный грибами *Aspergillus niger* образец с добавкой стеарата кальция 1 масс. %

Рис. 3.19. Профили концентраций  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  по толщине образцов цементного камня в разные моменты времени:

1 – 0 сут.; 2 – 14 сут.; 3 – 28 сут.; 4 – 42 сут.; 5 – 56 сут.; 6 – 70 сут.

С водой биогенные кислоты, выделяемые грибковыми микроорганизмами, поступают внутрь цементного камня, где вступают в химическое взаимодействие со свободным гидроксидом кальция в поровой жидкости и с кальцийсодержащими компонентами цементного камня. Вследствие этого уменьшается количество кальция в цементном камне (рис. 3.19).

На рис. 3.19-а показано изменение содержания кальция по толщине цементного камня в результате воздействия продуктов жизнедеятельности грибов *Aspergillus niger*. Поскольку образцы подвергались биологическому загрязнению в течение 28 дней, первоначальная концентрация кальция (линия 1) в поверхностном слое была снижена. Кривые на рисунке 3.19-а со временем приобретают более плавный вид, что соответствует снижению скорости разрушения кальцийсодержащих фаз. Кривые 5 и 6 сходятся в одной и той же точке на внешней поверхности цементного камня, что указывает на прекращение



химического взаимодействия кальцийсодержащих фаз в цементном камне с грибковыми веществами в поверхностном слое образцов.

Начальная концентрация кальция в образцах с добавками стеарата кальция (рис. 3.19-б и рис. 3.19-в) одинакова по толщине, что указывает на отсутствие воздействия грибов на цементный камень до их накопления в виде биопленки на поверхности. Исходная концентрация имеет большее значение, что связано с образованием большого количества кальцийсодержащих фаз в цементном камне в процессе гидратации и твердения, как было показано на рис. 3.15. Со временем наблюдается незначительное изменение концентрации кальция в поверхностном слое. Процессы на поверхности прекращаются через 28 дней, о чем свидетельствуют линии 3-6, сходящиеся в одной точке.

В образцах, находящихся в воде, выщелачивание кальция происходит более интенсивно. Кривые на рис. 3.19-д и рис. 3.19-е, полученные для цементного камня с добавками стеарата кальция, различаются по толщине, в отличие от рис. 3.19-б и 3.19-в, но имеют более плавный вид. После 28 дней воздействия жидкой среды линии сходятся в точке на поверхности цементного камня, следовательно, химическое взаимодействие в этой части образцов прекращается. Однако она не заканчивается полностью внутри цементного камня из-за того, что некоторые грибковые отходы проникли в структуру пор вместе с водой.

На рис. 3.19-б видно, что кривые 5 и 6 сходятся в одной точке, что соответствует установлению равновесия в системе с гидрофобизированным цементным камнем уже после 28 суток испытаний. В целом из этих образцов удалилось небольшое количество кальция, содержащееся в поровой жидкости. В цементном камне без добавки массообменные процессы протекали интенсивнее, с течением времени замедлились, но не остановились (рис. 3.19-а).

На рис. 3.19 видно, что добавки стеарата кальция способствуют установлению равновесия в структуре цементного камня и снижают вымывание из структуры гидроксида кальция микроорганизмами. В цементном камне с гидрофобизатором незначительное изменение содержания кальция наблюдается

только в поверхностном слое. Что коррелирует с кинетикой вымывания кальция, показанной на рис. 3.18.

Предложенная добавка стеарата кальция уже в количестве 0,5 % от массы цемента эффективно препятствует биообрастанию бетона и эффективно замедляет процессы массообмена в цементном камне бетона.

Профили концентрации используются для визуального отображения скорости изменения содержания кальция в цементном камне с течением времени, а также для количественной оценки интенсивности массопереноса в различные моменты времени. Градиенты концентраций, используемые в математических моделях для расчета срока службы бетона, определяются с использованием профилей концентраций переносимых компонентов. Такие математические модели основаны на уравнениях диффузии агрессивных веществ, таких как хлориды и углекислый газ, в бетоне. Они используются для расчета сроков достижения максимальных концентраций коррозионно-активных компонентов в бетоне. Именно так оцениваются периоды начала коррозионного повреждения стальной арматуры в бетоне.

Градиенты концентраций переносимого компонента определяются из полученных кривых для вычисления характеристик массопереноса (плотности потока массы гидроксида кальция  $q$ , коэффициентов массопроводности  $k$  и массоотдачи  $\beta$ ) по приведенным ниже выражениям.

$$q = \frac{\Delta C_{ж}}{S \cdot \tau}, \quad (3.1)$$

где:  $\Delta C_{ж}$  – масса вещества, перешедшего в жидкую среду из цементного камня, кг;  $S$  – площадь корродируемой поверхности бетона, м<sup>2</sup>;  $\tau$  – время процесса, с.

$$k = \frac{q}{\rho_0 \frac{dC}{dx}}, \quad (3.2)$$

где:  $q$  – плотность потока массы вследствие химических реакций, кг/(м<sup>2</sup>·с);  $\rho_0$  – плотность твердой фазы, кг/м<sup>3</sup>;  $\frac{dC}{dx}$  – градиент концентраций переносимого компонента по толщине образца, кг/м.

$$\beta = \frac{q}{\Delta C} \quad (3.3)$$

где:  $q$  – диффузионный поток,  $\text{кг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $\Delta C$  – разность концентраций,  $\text{кг}/\text{м}^3$ .

Биогенные кислоты, выделяемые грибами *Aspergillus niger*, усиливают вымывание  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  из структуры цементного камня, о чем свидетельствует экспоненциальное изменение значений коэффициента массопроводности и большой наклон кривой по сравнению с незараженным образцом (рис. 3.20-а). Коэффициент массоотдачи при биокоррозии цементного камня также изменяется более интенсивно (рис. 3.20-б).

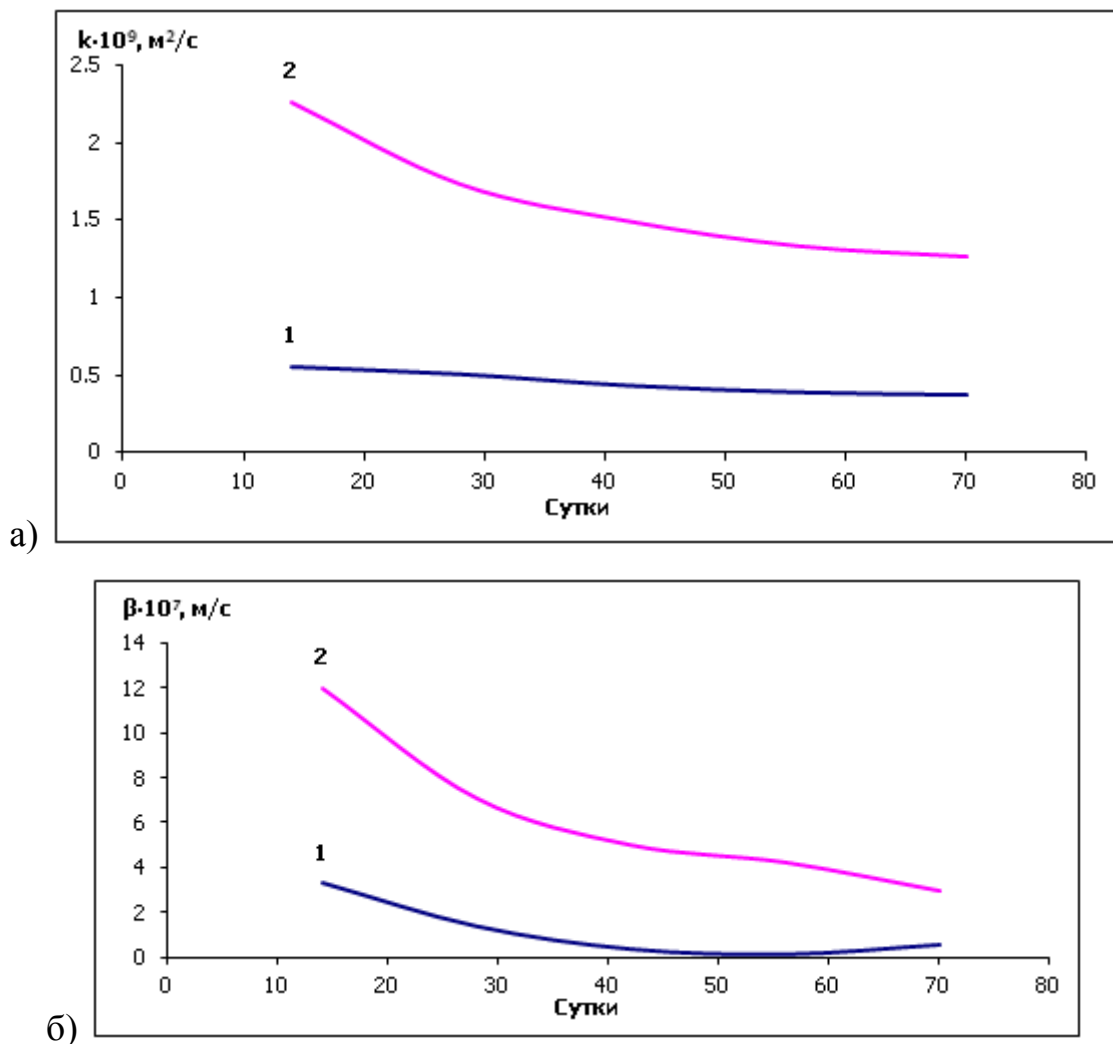


Рис. 3.20. Изменение значений коэффициентов массопроводности (а) и массоотдачи (б) при коррозии образцов цементного камня без добавок в воде:

1) не зараженного; 2) зараженного грибами

Кривые на рис. 3.21, показывающие изменение значений коэффициентов массопроводности и массоотдачи, рассчитанных для образцов цементного камня с добавками стеарата кальция, имеют более пологий характер, соответствующий значительной степени понижения интенсивности массопереноса. О существенном замедлении коррозионных процессов свидетельствуют также уменьшенные значения характеристик массопереноса.

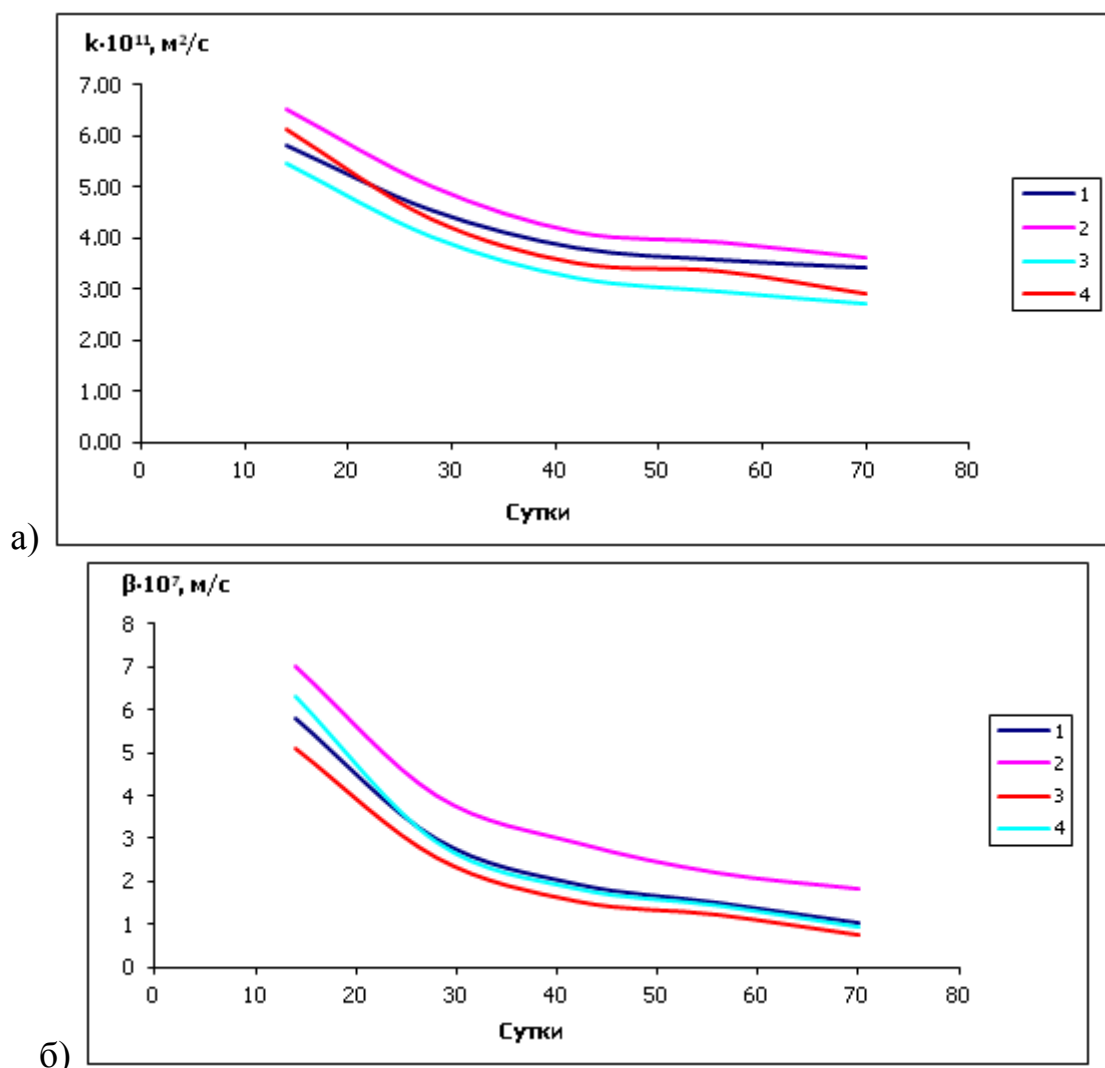


Рис. 3.21. Изменение значений коэффициентов массопроводности (а) и массоотдачи (б) при коррозии гидрофобизированных образцов цементного камня:

- 1) с добавкой стеарата кальция 0,5 % не зараженного грибками;
- 2) с добавкой стеарата кальция 0,5 % зараженного грибками;
- 3) с добавкой стеарата кальция 1 % не зараженного грибками;
- 4) с добавкой стеарата кальция 1 % зараженного грибками

Установленные в работе показатели массопереноса могут быть использованы в существующих математических моделях для прогнозирования срока службы бетона или для разработки и проверки новых уравнений, описывающих процессы массопереноса.

Таким образом, объемная гидрофобизация бетона стеаратом кальция повышает коррозионную стойкость и срок службы бетонного изделия, эксплуатируемого в условиях, благоприятных для биообрастания поверхности грибковыми микроорганизмами.

Качественный состав выделяемых грибами кислот и соотношение их количества в поровой жидкости цементного камня установлен методом жидкостной хроматографии и показан на рис. 3.22 [321].

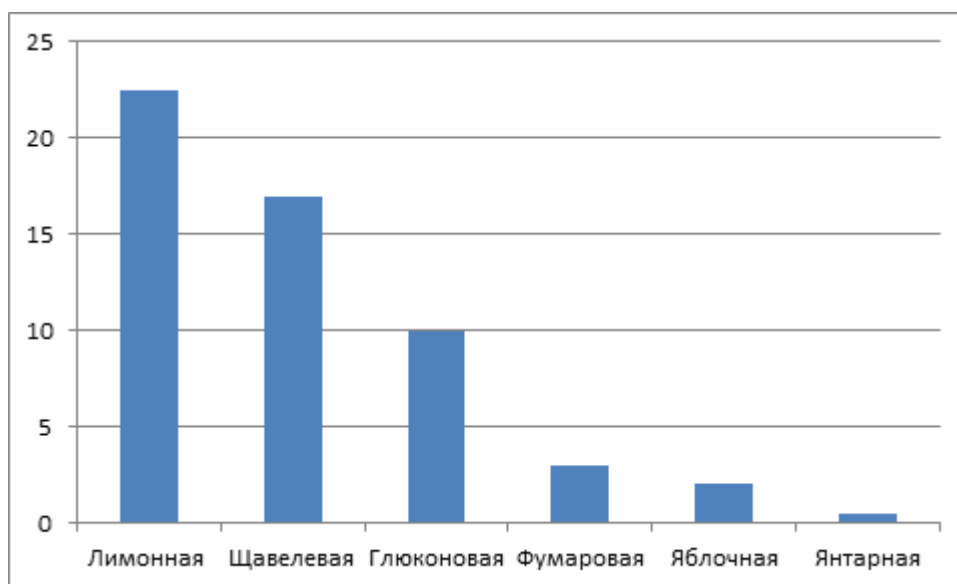


Рис. 3.22. Соотношение содержания кислот, масс. %, выделяемых грибковыми микроорганизмами, в поровом растворе цементного камня

Согласно СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии. Актуализированная редакция СНиП 2.03.11-85» глюконовая, фумаровая, яблочная и янтарная кислоты считаются сильноагрессивными по отношению к бетону, а лимонная и щавелевая кислоты относятся к категории сред средней агрессивности.

В соответствии с этим, был выполнен расчет показателей степени повреждения бетона грибами *Aspergillus niger* (рис. 3.23 и рис. 3.24) по методике

из п. 2.4. В образцах бетона с добавками стеарата кальция во взаимодействие с биогенными кислотами вступило в 2,75-3 раза меньше  $\text{CaO}$  по сравнению с образцом без добавок. Это коррелирует с данными о кинетике вымывания кальция из бетона, показанными на рис. 3.18.

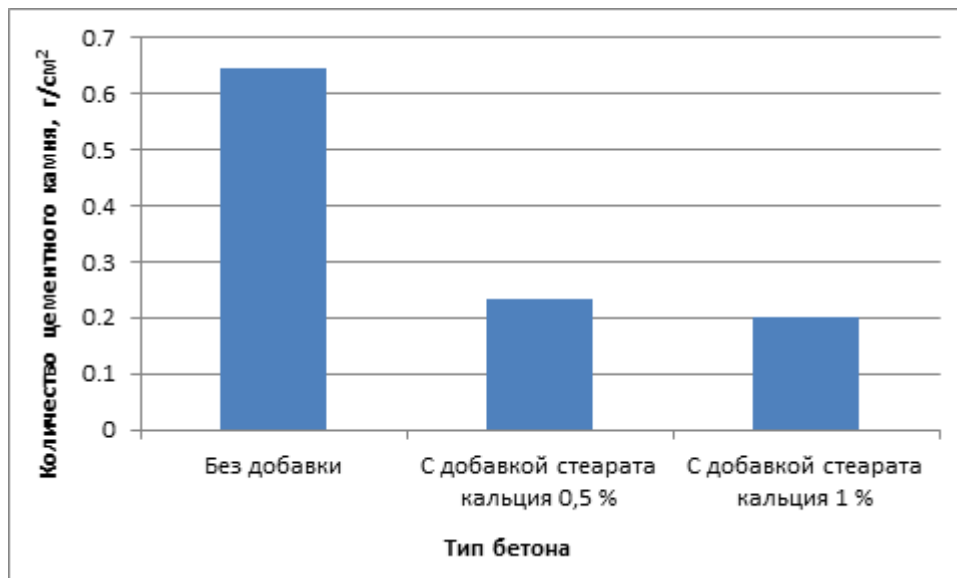


Рис. 3.23. Количество цементного камня (в пересчете на  $\text{CaO}$ ), вошедшего в химическое взаимодействие с органическими кислотами, выделяемыми грибами *Aspergillus niger*

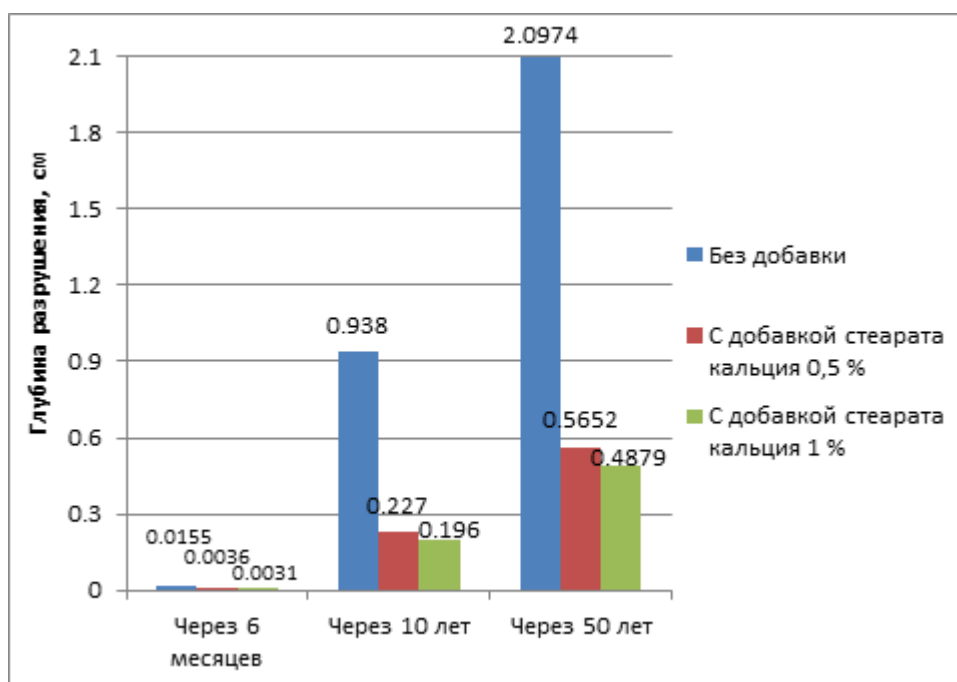


Рис. 3.24. Прогнозируемая глубина разрушения бетона в разные сроки эксплуатации изделия в условиях воздействия грибов *Aspergillus niger*

Спрогнозированное повреждение бетона без добавок от грибкового воздействия в условиях увлажнения составляет 1 см. Расчет на срок в 50 лет указывает на то, что около 2 см бетонного покрытия будет подвержено грибковой деструкции, которое может выражаться в наличии трещин и частичном обрушении слоев бетона.

Введение в цементную смесь при изготовлении бетона добавки стеарата кальция приводит к снижению степени повреждения бетона под воздействием грибковых микроорганизмов. За 10 лет повреждение цементного камня в бетоне распространится на глубину 2-2,5 мм, а за 50 лет – на 5-5,5 мм. Рассчитанные значения коррелируют с прогнозным моделированием содержания кальция в бетоне, показанным на рис. 3.22.

Добавка стеарата кальция может повысить устойчивость цементного бетона к грибковой деструкции в 3 раза, что позволит обеспечить требуемый срок эксплуатации бетонных изделий и сооружений при многофакторных воздействиях.

#### **3.4. Математическая модель массопереноса целевого компонента в структуре гидрофобизированного стеаратом кальция цементного бетона при воздействии грибковых микроорганизмов**

Результатами исследования влияния добавок стеарата кальция на степень повреждения бетона грибковыми микроорганизмами являются параметры коррозионного массопереноса, которые необходимы для моделирования динамики диффузии целевого компонента (гидроксида кальция) в структуре цементного бетона.

При математическом моделировании массопереноса целевого компонента в структуре гидрофобизированного стеаратом кальция цементного бетона, следует учитывать, что коэффициенты массопроводности у образцов бетона без добавки и со стеаратом кальция различаются на два порядка и имеют значения в интервалах  $0,5 \cdot 10^{-9} \text{ м}^2/\text{с}$  и  $3 \cdot 10^{-11} \text{ м}^2/\text{с}$ , соответственно. Диффузионные процессы в

структуре гидрофобизированного стеаратом кальция цементного бетона протекают с малой интенсивностью.

Массоперенос при жидкостной биологической коррозии развивается от границы раздела фаз, и постепенно продвигается вглубь. Интенсивность массопереноса на границе раздела фаз «цементный бетон – жидкая среда» определяет коэффициент массоотдачи. Результаты исследований в п. 3.3 показали, что в отсутствии добавки стеарата кальция, микроорганизмы оказывают существенное влияние на коэффициент массотдачи.

Наличие микроорганизмов не только определяет параметры массопереноса, но и вырабатываемые микроорганизмами кислоты вступают в химические реакции со свободным гидроксидом кальция, провоцируя активные и пассивные кислотные атаки [151].

При воздействии грибковых микроорганизмов на железобетонные элементы в условиях жидкостной коррозии, с точки зрения массопереноса, последовательно или параллельно происходят следующие физико-химические процессы: выделение грибковыми микроорганизмами в поровый раствор цементного камня органических кислот, диффузия кислот вглубь конструкции (по ее толщине); массоперенос целевого компонента бетона (гидроксида кальция) по толщине изделия к поверхности, контактирующей с жидкостью, с последующим переходом в жидкую фазу; гетерогенные химические реакции растворов органических кислот с целевым компонентом бетона – гидроксидом кальция; последующая коагуляция порового пространства, либо диффузия продуктов реакции по толщине конструкции, с возможным переходом во внешнюю жидкую среду [321, 324].

Результаты исследований в п. 3.3 показали, что рассматриваемый процесс жидкостной коррозии бетона, осложненный воздействием микроорганизмов, с точки зрения теории тепломассопереноса, следует рассматривать как нестационарный массоперенос в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса [325], поскольку на протяжении процесса изменяются коэффициенты массопроводности и массоотдачи, а также концентрации



продуктов жизнедеятельности грибковых микроорганизмов – органические кислоты.

Решение задачи по прогнозированию кинетики и динамики процесса нестационарного массопереноса в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса для систем «цементный бетон – биопленка – жидкость» научной школой академика РААСН С.В. Федосова предложено выполнить комбинацией следующих методов: микропроцессов, зонального и интегрального преобразования Лапласа, а также теории подобия [325].

При математическом моделировании массопереноса в условиях жидкостной коррозии бетона необходимо использовать следующие критерии подобия [326]:

- массообменный критерий Фурье:

$$Fo_m = \frac{k\tau}{\delta^2}; \quad (3.4)$$

- массообменный критерий Био:

$$Bi_m = \frac{\beta}{k} \delta; \quad (3.5)$$

- модифицированный массообменный критерий Померанцева:

$$Po_m^* = \frac{q_v \cdot \delta^2}{k\rho_{бет} C_0}; \quad (3.6)$$

- модифицированный массообменный критерий Кирпичева:

$$Ki_m^* = \frac{q_m \cdot \delta}{k\rho_{бет} C_0}. \quad (3.7)$$

где:  $k$  – коэффициент массопроводности гидроксида кальция в бетоне,  $\text{м}^2/\text{с}$ ;  $\beta$  – коэффициент массоотдачи гидроксида кальция в жидкой среде,  $\text{м}/\text{с}$ ;  $q_v$  – мощность объемного выделения (поглощения) гидроксида кальция вследствие фазовых и химических превращений,  $\text{кг СаО}/(\text{м}^3 \cdot \text{с})$ ;  $q_m$  – плотность потока массы свободного гидроксида кальция,  $\text{кг СаО}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$ ;  $C_0$  – начальное равномерно распределенное значение концентраций свободного гидроксида кальция в бетоне,  $\text{кг СаО}/\text{кг бетона}$ ;  $\delta$  – толщина конструкции,  $\text{м}$ ;  $\tau$  – время,  $\text{с}$ ;  $\rho_{бет}$  – плотность бетона,  $\text{кг}/\text{м}^3$ ;

Перед выбором граничных условий определим лимитирующие факторы диффузии. Соотношение внутри- и внешедиффузионных сопротивлений при массопередаче с участием твердой фазы определяет массообменный критерий Био [326]. Результаты его расчета для моделируемой системы при различных толщинах конструкций представлены в таблице 3.5.

Таблица 3.5

## Оценка лимитирующих факторов диффузии по критерию Био

| $Bi_m$ | Не зараженных грибками              |         |         | Зараженных грибками |         |         |
|--------|-------------------------------------|---------|---------|---------------------|---------|---------|
|        | Количество добавки стеарата кальция |         |         |                     |         |         |
|        | 0                                   | 0,5 %   | 1 %     | 0                   | 0,5 %   | 1 %     |
| 30     | 19,00                               | 302,61  | 251,61  | 15,65               | 327,69  | 349,09  |
| 50     | 31,67                               | 504,35  | 419,35  | 26,09               | 546,15  | 581,82  |
| 70     | 44,33                               | 706,09  | 587,10  | 36,52               | 764,62  | 814,55  |
| 100    | 63,33                               | 1008,70 | 838,71  | 52,17               | 1092,31 | 1163,64 |
| 150    | 95,00                               | 1513,04 | 1258,06 | 78,26               | 1638,46 | 1745,45 |
| 200    | 126,67                              | 2017,39 | 1677,42 | 104,35              | 2184,62 | 2327,27 |
| 250    | 158,33                              | 2521,74 | 2096,77 | 130,43              | 2730,77 | 2909,09 |
| 300    | 190,00                              | 3026,09 | 2516,13 | 156,52              | 3276,92 | 3490,91 |
| 400    | 253,33                              | 4034,78 | 3354,84 | 208,70              | 4369,23 | 4654,55 |
| 500    | 316,67                              | 5043,48 | 4193,55 | 260,87              | 5461,54 | 5818,18 |

Рассчитанные значения критерию Био показывают, что даже при небольших толщинах конструкций, его значения значительно больше единицы, следовательно, жидкостная коррозия бетона, осложненная воздействием микроорганизмов преимущественно лимитируется внутренней диффузией. В таком случае на границе раздела фаз допустимо применять граничные условия первого рода [327].

В соответствии с методологией расчета нестационарных массообменных процессов, при одновременной жидкостной и биологической коррозии, в среде с

переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции, расчет полей концентраций целевого компонента следует производить с разделением на две зоны:

- по толщине первой зоне происходит поглощение свободного гидроксида кальция в результате химических реакций с органическими кислотами, а на ее границе с жидкостью – массоотдача свободного гидроксида кальция;

- по толщине второй зоны происходит только диффузия гидроксида кальция к границе с первой зоной.

Математическое моделирование динамики нестационарного массопереноса при одновременной жидкостной и биологической коррозии, в среде с переменными потенциалами и коэффициентами переноса по толщине конструкции проводим методом микропроцессов, разбивая весь период эксплуатации на небольшие временные интервалы  $\Delta\tau = \tau_i - \tau_{i-1}$ . В каждом микропроцессе считаем параметры среды и коэффициент массопроводности постоянными. Две выделенные зоны между собой будут отличаться численными значениями граничных условий, коэффициента массопроводности и наличием в первой зоне мощности объемного поглощения гидроксида кальция, вследствие химических реакций с органическими кислотами. Расчетная схема массопереноса в условиях жидкостной и биологической коррозии бетона показана на рис. 3.25. В последующих расчетах и на рис. 3.25 обозначено:  $C_p$  – равновесная концентрация гидроксида кальция в жидкости у границы раздела фаз, кг СаО / кг бетона;  $C_{ж}$  – концентрация гидроксида кальция в объеме жидкой фазе,  $C(x, \tau)$  – распределение концентраций свободного гидроксида кальция в поровой структуре бетона в момент времени  $\tau$  в произвольной точке с координатой  $x$ , кг СаО/кг бетона;  $\delta$  – общая толщина рассчитываемого железобетонного элемента;  $\delta_1$  – толщина первой зоны, в которой происходит поглощение свободного гидроксида кальция в результате химических реакций с органическими кислотами и его массоперенос к границе раздела фаз;  $\delta_2$  – толщина второй зоны, в которой происходит только диффузия гидроксида кальция к границе первой зоны.

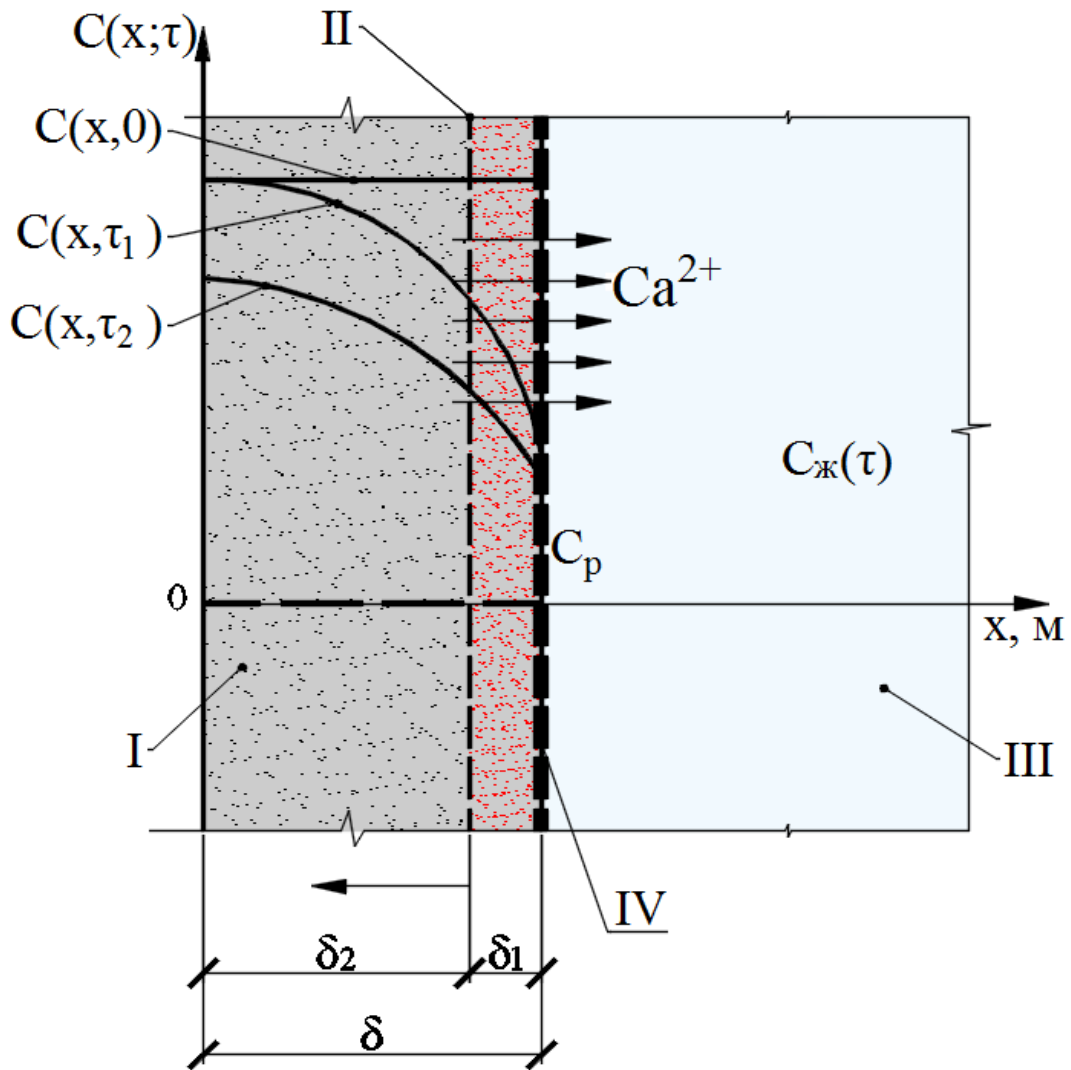


Рис. 3.25. Расчетная схема массопереноса в условиях жидкостной и биологической коррозии цементного бетона:

I – бетон; II – граница зоны химических реакций органических кислот;

III – жидкая среда; IV – биопленка на поверхности бетона

Отметим, что в начале процесса первая зона отсутствует:  $\tau = 0$  и  $\delta_1 = 0$ , а затем, по мере размножения микроорганизмов и выделения ими органических кислот, на поверхности элемента начинают происходить химические реакции. Граница между выделяемыми зонами массопереноса при одновременной жидкостной и биологической коррозии, ввиду нестационарной диффузии органических кислот от поверхности биопленки внутрь железобетонного элемента, перемещается (в соответствии с расчетной схемой рис. 3.25 справа на лево), т.е.  $\delta_1$  по течению процесса увеличивается, а  $\delta_2$  уменьшается. Изменение

соотношений между толщинами выделяемых зон можно выполнять на границах микропроцессов.

Рассмотрим физико-химические процессы выделяемых зон по толщине конструкции с точки зрения математического моделирования массопереноса. В первой зоне параллельно протекают массоперенос свободного гидроксида кальция от левой границы зоны к правой, посредством градиента концентраций, с последующим переходом переносимого компонента из капиллярно-пористой структуры цементного бетона во внешнюю жидкую среду, лимитируемый внутренней диффузией, и поглощение свободного гидроксида кальция в результате его химических реакций с продуктами жизнедеятельности бактерий. Для первой зоны  $i$ -го микропроцесса, задача нестационарного массопереноса, осложненная наличием внутреннего источника массы, расчетная схема которого – неограниченная пластина, запишется следующей системой уравнений [324, 325]:

$$\frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial \tau} = k_1 \frac{\partial^2 C_1(x, \tau)}{\partial x^2} + \frac{q_v(x, \tau)}{\rho_{\text{бет}}}, \tau > 0, \delta_2 \leq x \leq \delta_1, \quad (3.8)$$

$$C_1(x, \tau)|_{\tau=0} = C_1(x, \tau) = C_{0,1}(x), \quad (3.9)$$

$$C_1(\delta_1, \tau) = C_{\delta_1}, \quad (3.10)$$

$$C_1(\delta, \tau) = C_p. \quad (3.11)$$

Соотношения (3.9) – это начальное условие, по которому в начале рассматриваемого  $i$ -го микропроцесса описывается распределение концентраций свободного гидроксида кальция. При моделировании численные значения распределений концентраций могут быть аппроксимированы [328] некоторыми несложными для анализа математическими функциями. Граничное условие на левой границе первой зоны (3.10) определяет фиксированное значение концентрации на  $i$ -м микропроцессе, определяемое по расчету второй зоны. Одновременно, на правой границе устанавливается равновесное значение концентраций гидроксида кальция, описываемое граничным условием первого рода (3.11). Численные значения концентраций на границах первой зоны изменяются при переходе между микропроцессами.

В конце  $i$ -го микропроцесса на левой границе первой зоны можно определить значение плотности потока массы гидроксида кальция на границе между зонами:

$$\rho_{\text{бет}} k_1 \frac{\partial C_1(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta_2} = -q_{m1}. \quad (3.12)$$

Рассчитанное по формуле (3.12) значение плотности потока массы переходит для определения динамики массопереноса второй выделенной зоны, в которой, в соответствии с расчетной схемой рис. 3.25, протекает только массоперенос свободного гидроксида кальция от левой границы зоны к правой, посредством градиента концентраций, что описывается следующей системой уравнений:

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial \tau} = k_2 \frac{\partial^2 C_2(x, \tau)}{\partial x^2}, \quad \tau > 0, 0 \leq x \leq \delta_2, \quad (3.13)$$

$$C_2(x, \tau)|_{\tau=0} = C_2(x, \tau) = C_{0,2}(x), \quad (3.14)$$

$$\frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=0} = 0, \quad (3.15)$$

$$\rho_{\text{бет}} k_2 \frac{\partial C_2(x, \tau)}{\partial x} \Big|_{x=\delta_2} = -q_{m1}. \quad (3.16)$$

В соответствии с расчетной схемой, движение вещества спровоцировано на правой границы второй зоны, т.е. при решении линейного дифференциального уравнения (3.13) применяем граничное условие второго рода (3.16). Краевое условие на левой границе второй зоны – условие проляции (частный случай граничного условия второго рода), математически отражающее отсутствие потока свободного гидроксида кальция.

Решения систем дифференциальных уравнений получено в безразмерных переменных методом интегрального преобразования Лапласа научной школой академика РААСН С.В. Федосова [324-327]. Принимая во внимание, что при расчете полей концентраций в числах, с учетом разных методов перевода в безразмерные величины при решении систем уравнений первой и второй зоны, приведем аналитические уравнения распределения концентраций по зонам в виде натуральных величин:

$$\begin{aligned}
C_1(\bar{x}_1, Fo_{m1}) = & (C_{\delta_1} - C_p) \left[ (1 - \bar{x}_1) - \frac{2}{\pi} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \pi m \bar{x}_1}{m} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_{m1}) \right] + C_p \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \sin \pi m \bar{x}_1 \exp(-\pi^2 m^2 Fo_{m1}) \int_0^1 (C_{0,1}(\xi_1) - C_p) \sin(\pi m \xi_1) d\xi_1 \\
& + \bar{x} C_p \int_0^1 Po_m^*(\xi_1) (1 - \xi_1) d\xi_1 \\
& - \frac{2C_p}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{\sin \pi m \bar{x}_1}{m^2} \exp(-\pi^2 m^2 Fo_{m1}) \int_0^1 Po_m^*(\xi_1) \sin(\pi m \xi_1) d\xi_1,
\end{aligned} \tag{3.17}$$

$$\begin{aligned}
C_2(\bar{x}_2, Fo_{m2}) = & C_0 - \frac{Ki_m^*}{6} (6Fo_m + 3\bar{x}_2^2 - 1) C_0 + \int_0^1 (C_{0,2}(\xi_2) - C_0) d\xi_2 + \\
& + \frac{2C_0 Ki_m^*}{\pi^2} \sum_{m=1}^{\infty} \frac{(-1)^m}{m^2} \cos(\pi m \bar{x}_2) \exp(-\pi^2 m^2 Fo_{m2}) + \\
& + 2 \sum_{m=1}^{\infty} \cos \pi m \bar{x}_2 \exp(-\pi^2 m^2 Fo_{m2}) \int_0^1 (C_{0,2}(\xi_2) - C_0) \cos(\pi m \xi_2) d\xi_2,
\end{aligned} \tag{3.18}$$

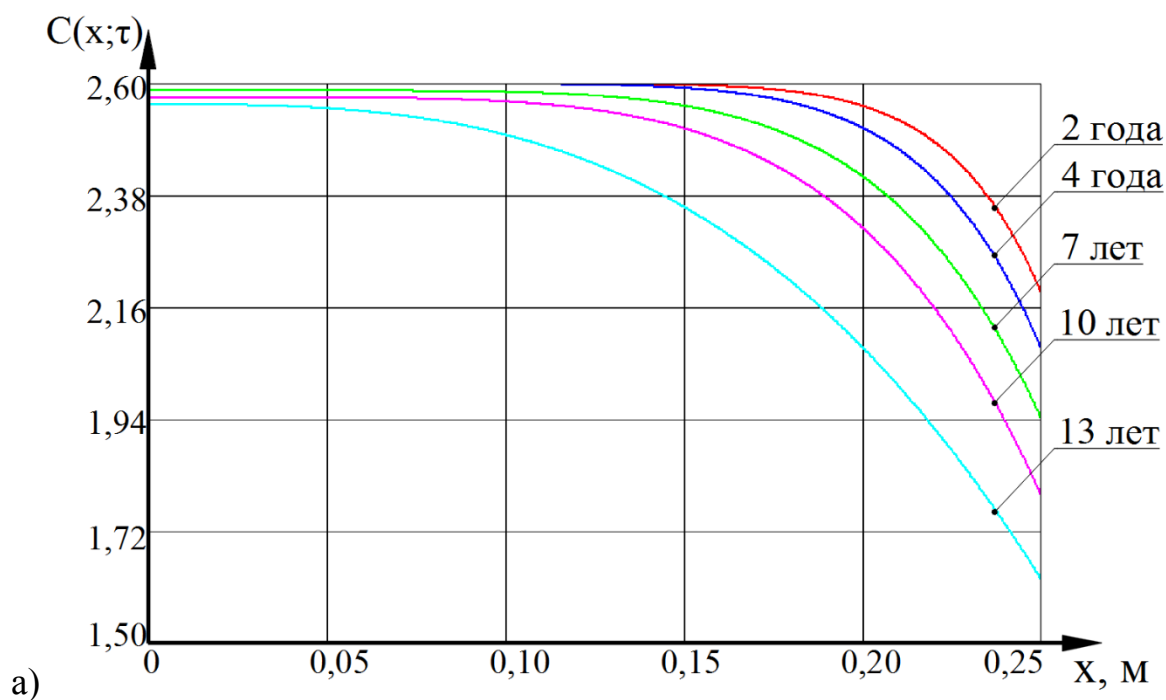
где  $\bar{x}_1, \bar{x}_2$ ;  $\xi_1, \xi_2$  – относительные безразмерные координаты в пределах рассматриваемой зоны и отнесённые к ее толщине на  $i$ -м микропроцессе;  $\xi$  – безразмерная координата абсцисс начального распределения концентраций или источника массы.

По приведенным выражениям (3.17) и (3.18), основываясь на принципах и допущениях метода микропроцессов, смоделирован массоперенос целевого компонента в структуре гидрофобизированного стеаратом кальция цементного бетона при воздействии грибковых микроорганизмов в условиях жидкостной коррозии на железобетонную стенку толщиной 250 мм.

Моделирование выполнено для различной интенсивности действия вырабатываемых микроорганизмами кислот: при активных и пассивных кислотных атаках [151]. Весь расчетный период эксплуатации в биологически

активной среде разделялся на микропроцессы продолжительностью 60 суток, на первом микропроцессе первая зона не выделялась. Между каждым микропроцессом корректировались граничные условия, значения коэффициента массопроводности и мощность источника поглощения гидроксида кальция при химическом взаимодействии с органическими кислотами. При моделировании пассивной кислотной атаки принималось, что действие кислот чередуется через 1 микропроцесс. Результаты моделирования показаны на рис. 3.26-3.28.

Прогноз на длительный срок показывает, что основные повреждения от грибкового воздействия будут сконцентрированы на поверхности бетона, но и по его толщине начнутся деструктивные процессы. В бетоне с добавками стеарата кальция наиболее интенсивное вымывание кальция из поверхностного слоя произойдет в течение 4 лет биоповреждения, затем процессы замедлятся, аналогично той картине, что была установлена экспериментально на начальном этапе коррозии (рис. 3.19).





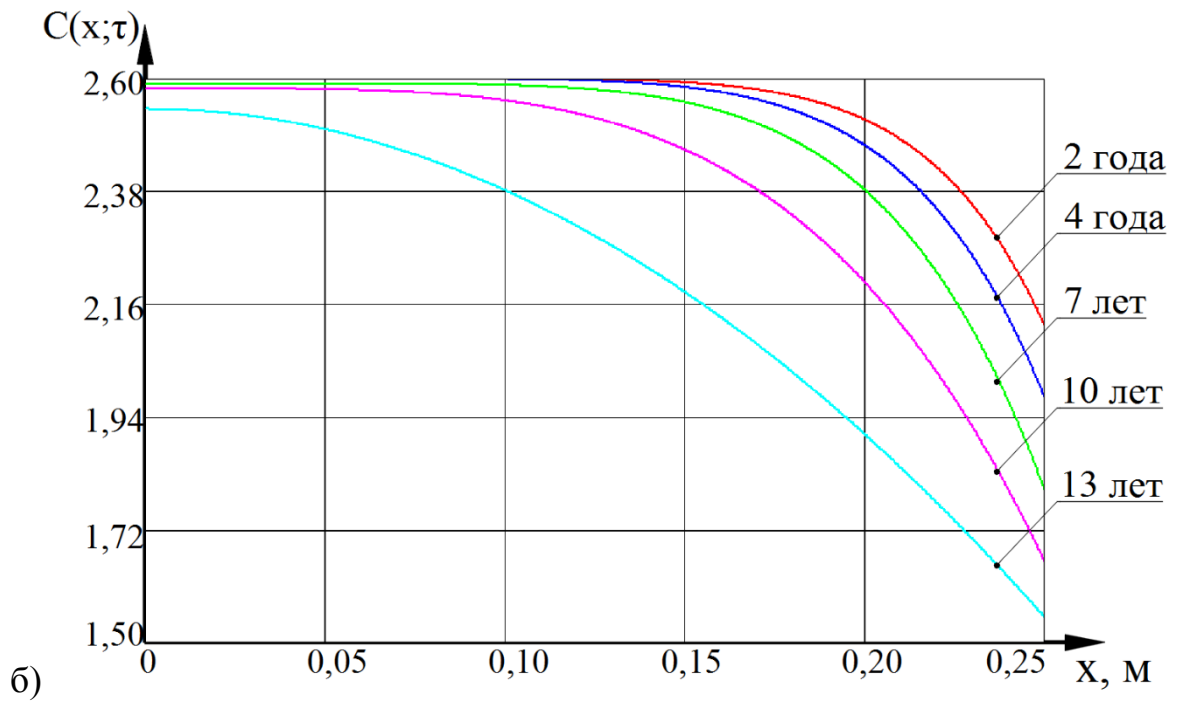
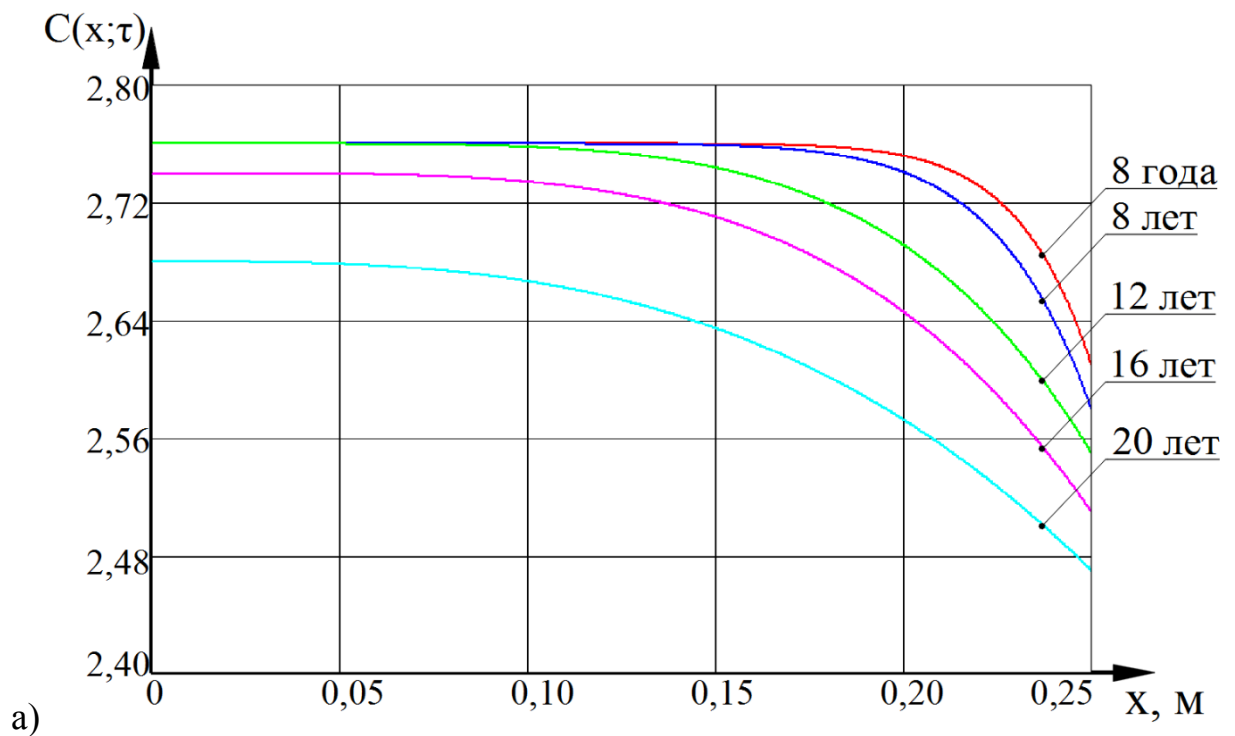


Рис. 3.26. Смоделированная динамика полей концентраций свободного гидроксида кальция по толщине железобетонной стенки, изготовленной без применения гидрофобизирующих добавок, на разных этапах эксплуатации при грибковой деструкции и увлажнении при пассивной (а) и активной (б) кислотных атаках



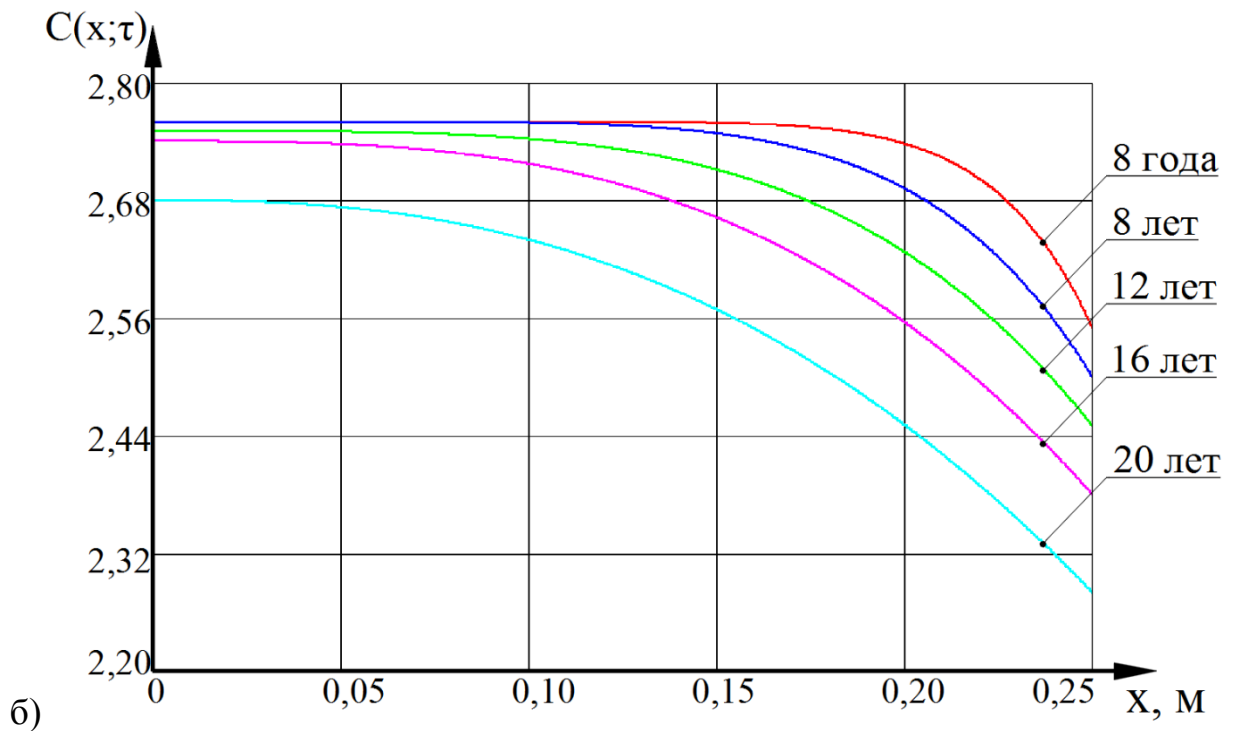
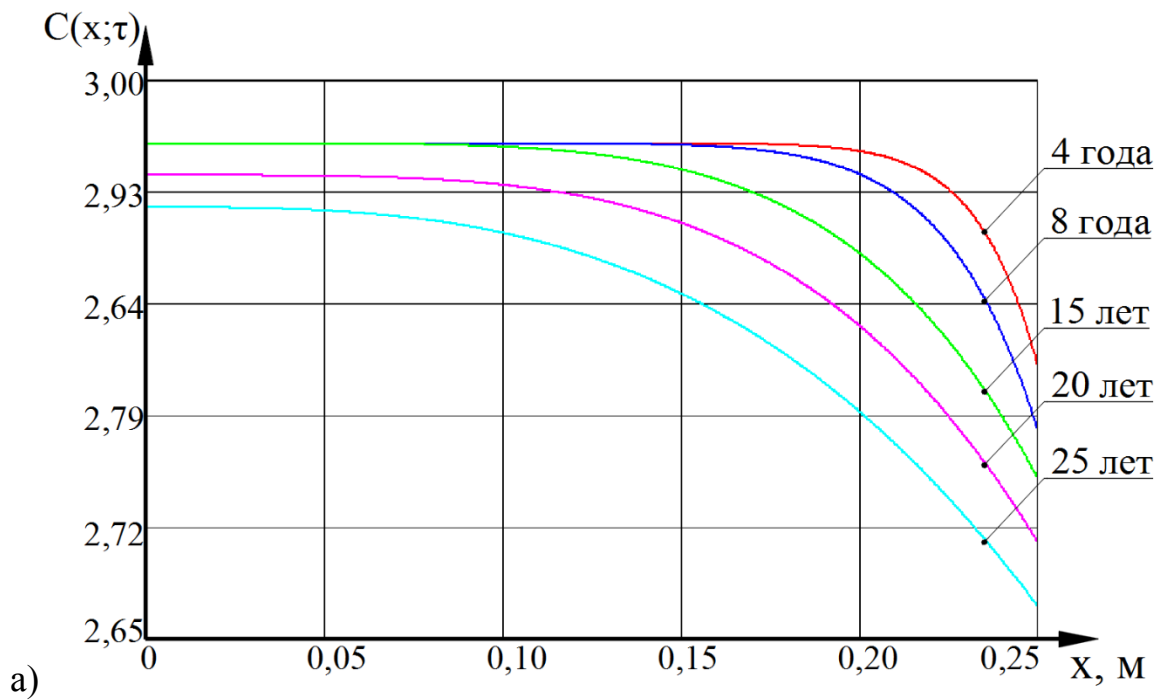


Рис. 3.27. Смоделированная динамика полей концентраций свободного гидроксида кальция по толщине железобетонной стенки, изготовленной с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. %, на разных этапах эксплуатации при грибковой деструкции и увлажнении при пассивной (а) и активной (б) кислотных атаках



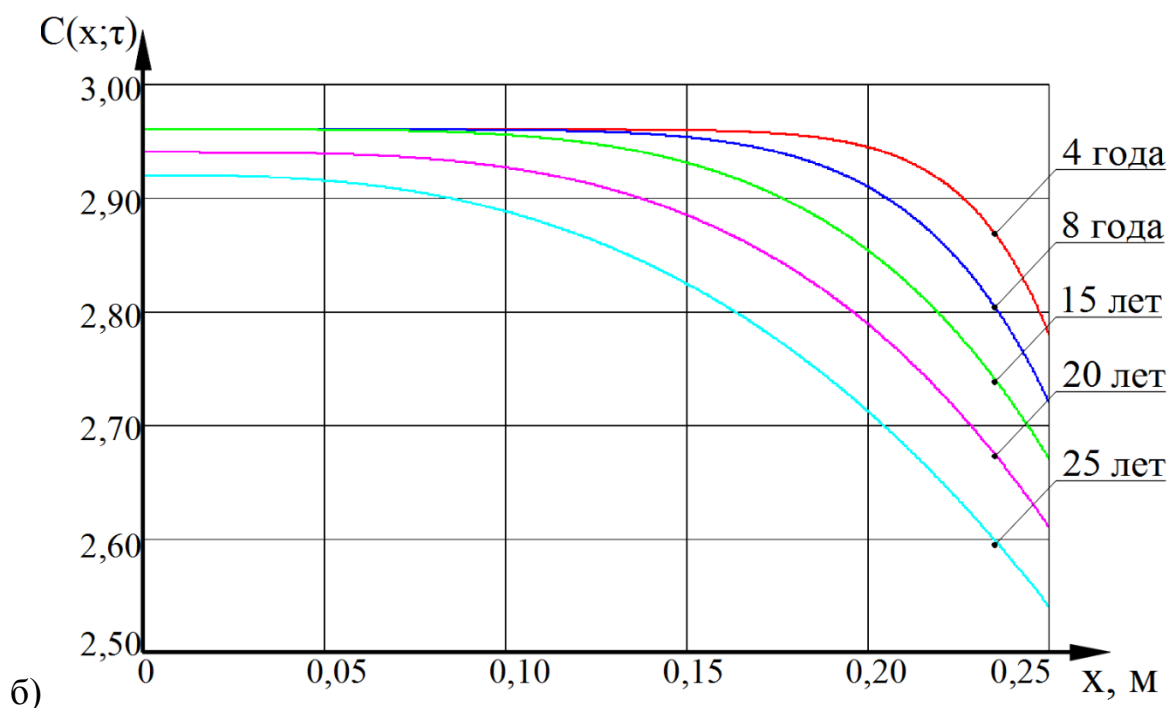


Рис. 3.28. Смоделированная динамика полей концентраций свободного гидроксида кальция по толщине железобетонной стенки, изготовленной с добавкой стеарата кальция 1 масс. %, на разных этапах эксплуатации при грибковой деструкции и увлажнении при пассивной (а) и активной (б) кислотных атаках

В бетоне без добавок разложение кальцийсодержащих фаз в поверхностном слое начнется после 4 лет грибковой деструкции при увлажнении и уже к 10 годам эксплуатации бетона в этих условиях распространится на всю толщину. Исходя из профилей на рис. 3.26, можно ожидать, что нарушение целостности структуры бетона вследствие разрушения связей между компонентами и потери прочности произойдет через 15 лет после биообрастания.

Сроки возникновения подобных состояний разрушения гидросиликатов кальция в бетоне с добавками стеарата кальция составляют 12-15 лет (рис. 3.27 и рис. 3.28). Можно считать, что за это время выделяемые грибами вещества проникнут через поровую структуру бетонного покрытия к поверхности арматуры. Развитие деструктивных процессов и снижение прочности бетона продлится и после 20-25 лет эксплуатации, и достигнет опасных значений через 30-35 лет, когда повреждения будут распространены по всему объему бетона.

### 3.5. Выводы по 3 главе

1. Введение стеарата кальция в количестве 0,5-1 масс. % в цементную смесь при изготовлении бетона эффективно препятствует обрастанию поверхности грибковыми микроорганизмами, улучшает характеристики бетона: общая пористость уменьшается на 40 %, снижается водопоглощение на 25-30 %, повышаются и сохраняются в условиях грибковой деструкции плотность и прочность, усиливается прочность сцепления арматуры с бетоном.

2. Добавка стеарата кальция способствует при твердении цементного камня образованию структуры высокой степени кристалличности с высоким содержанием гидросиликатной фазы, этtringита и портландита, а также препятствует разложению структурных составляющих грибковыми микроорганизмами.

3. Процессы коррозионного массопереноса при грибковой деструкции бетона, изготовленного со стеаратом кальция, протекают в 2,5-3 раза медленнее, что связано не только с гидрофобным действием добавки, но и с частичным перекрыванием пор ее кристаллами. Коэффициенты массопроводности у образцов бетона без добавки и со стеаратом кальция различаются на два порядка и имеют значения в интервалах  $0,5-2 \cdot 10^{-9}$  м<sup>2</sup>/с и  $3-7 \cdot 10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с, соответственно. С помощью математической модели биокоррозии бетона спрогнозировано, что деструктивные процессы в бетоне без добавок вызовут опасные состояния через 15 лет грибкового воздействия, в гидрофобном бетоне – через 25-30 лет.

4. Прогноз разрушения бетона от действия грибковых микроорганизмов на 10 лет показывает, что добавка стеарата кальция снижает глубину повреждения с 1 см до 2,5 мм; на 50 лет – с 2 см до 5,5 мм. Таким образом, степень деструкции бетона, подверженного действию грибов и водной среды, уменьшится в 3,5-4 раза.

## **ГЛАВА 4. ИЗУЧЕНИЕ ВЛИЯНИЯ ДОБАВКИ СТЕАРАТА КАЛЬЦИЯ НА РАЗВИТИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЫ В БЕТОНЕ, ПОДВЕРЖЕННОМ ВОЗДЕЙСТВИЮ ГРИБКОВЫХ МИКРООРГАНИЗМОВ**

### **4.1. Коррозионное состояние стальной арматуры в бетоне с добавками стеарата кальция при грибковом воздействии**

Оценка развития коррозионных повреждений на поверхности стальной арматуры в бетоне проводится по изменению значений ее электродного потенциала (рис. 4.1). Измерения проводились после заражения поверхности бетона грибковыми микроорганизмами. В бетоне, подвергающемся воздействию грибковых микроорганизмов, стальная арматура остается не тронутой в течение 3 месяцев, затем потенциал поверхности стали начинает изменяться вследствие поступления к ней вместе с водой некоторого количества выделяемых грибами органических кислот. В бетоне с добавкой стеарата кальция пассивное состояние арматуры сохраняется неизменным при более высоких значениях электродного потенциала, из чего можно сделать вывод о более длительном сроке отсутствия коррозионных повреждений.

Значения электродного потенциала у арматуры в бетоне с 1 масс. % стеарата кальция за этот период совпадают с величинами, полученными при измерении на образцах в бетоне с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. %. Формирования пленки черной плесени на образцах в течение 6 месяцев не произошло, как было показано ранее.

Однако в течение более длительного срока (24 месяцев) зафиксированы небольшие различия в анодном поведении стальной арматуры в бетоне с разным содержанием стеарата кальция (рис. 4.2). В образцах с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. % начинается смещение потенциала после года грибкового воздействия на бетон, следовательно, за это время к поверхности стальной арматуры поступило некоторое количество биогенных кислот, вызвавшее снижение рН порового раствора цементного камня, вероятнее всего, локально. Большее

количество добавки эффективнее препятствует проникновению веществ в структуру бетона, арматура дольше сохраняет пассивное состояние, которое начинает меняться после 24 месяцев грибковой деструкции бетона.

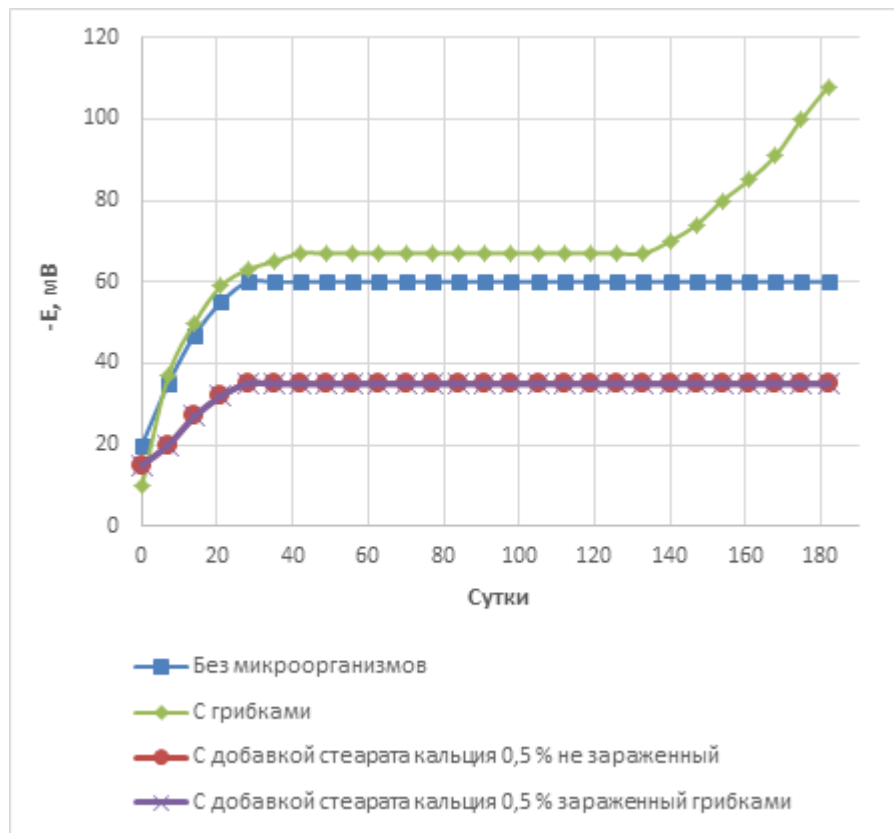


Рис. 4.1. Изменение потенциала стальной арматуры класса проката А500С в бетоне в условиях увлажнения в течение 6 месяцев

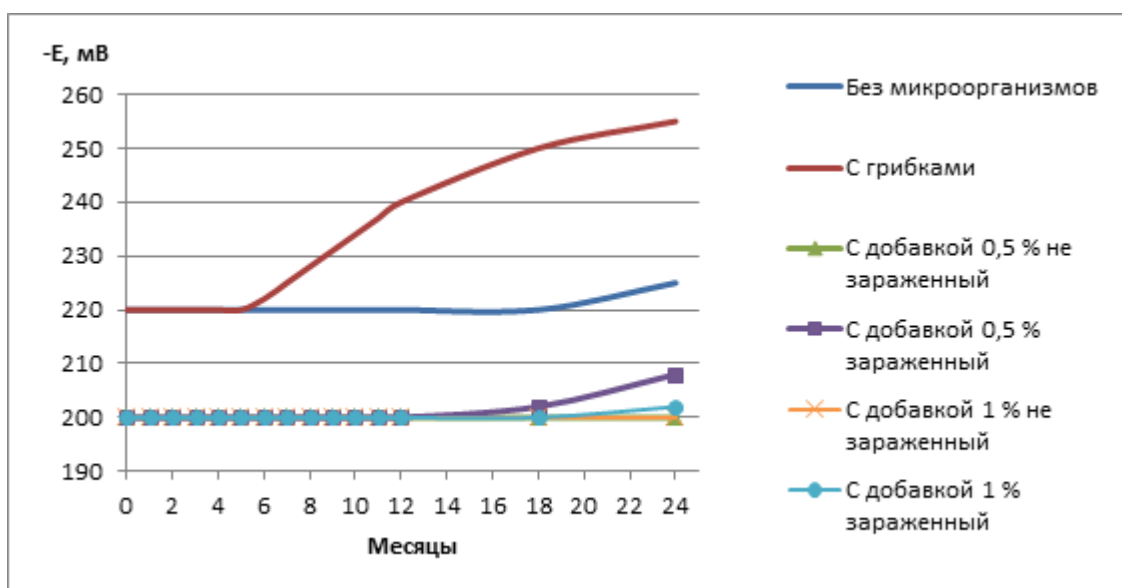


Рис. 4.2. Изменение потенциала стальной арматуры класса проката А500С в бетоне в условиях увлажнения в течение 24 месяцев

Установление степени повреждения стальной арматуры в бетоне при биодegradации в течение 24 месяцев проводилось с помощью анодных поляризационных кривых, представленных на рис. 4.3-4.5. Скорость коррозии арматуры оценивается по значениям плотностей тока при положительных величинах электродного потенциала. Пассивному состоянию соответствуют малые величины плотности тока в области положительных потенциалов [14, 74].

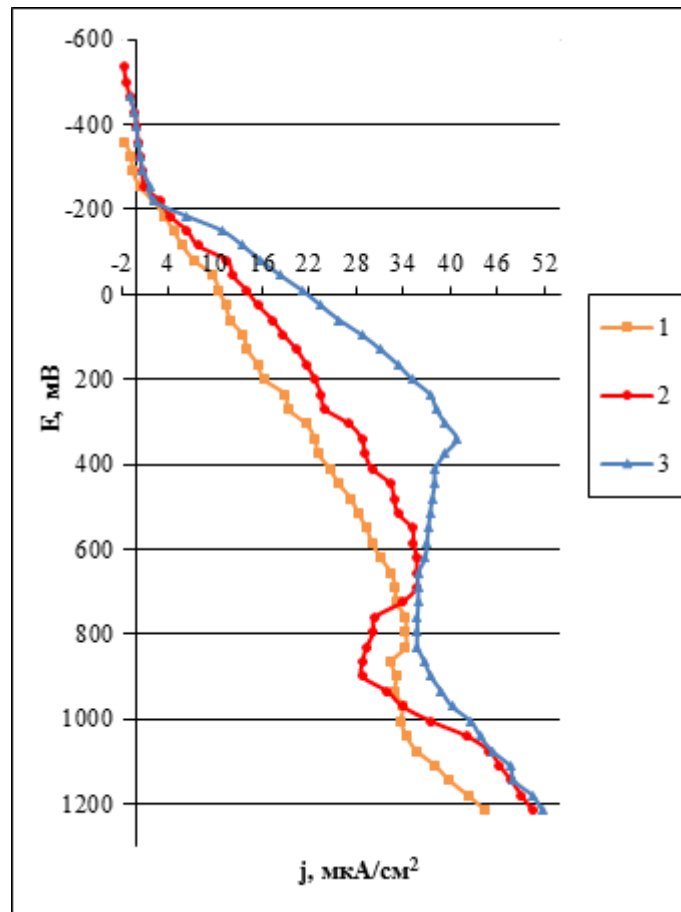


Рис. 4.3. Поляризационные кривые арматуры из стали класса проката А500С в бетоне: 1 – не зараженном микроорганизмами; 2 – зараженном грибами *Aspergillus niger*; 3 – зараженном грибами *Aspergillus niger* в условиях воздействия влаги

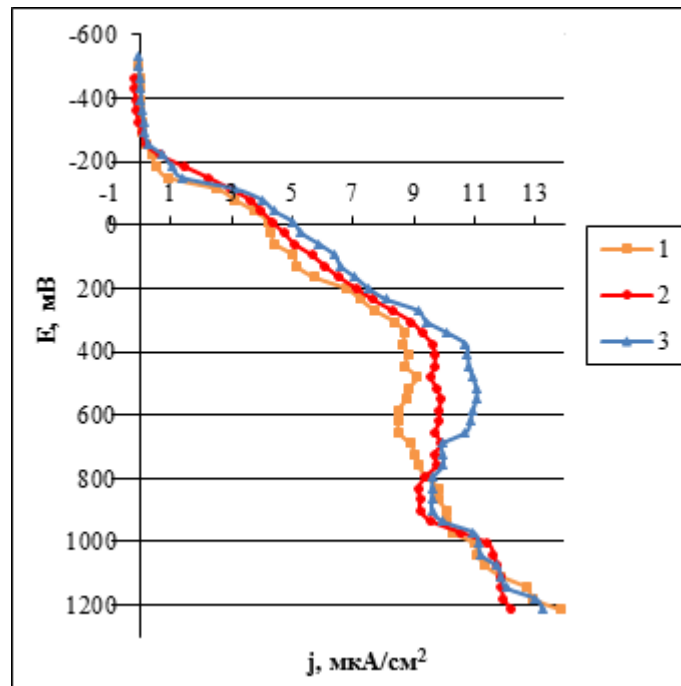


Рис. 4.4. Поляризационные кривые арматуры из стали класса проката А500С в бетоне с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. %: 1 – не зараженном микроорганизмами; 2 – зараженном грибами *Aspergillus niger*; 3 – зараженном грибами *Aspergillus niger* в условиях воздействия влаги

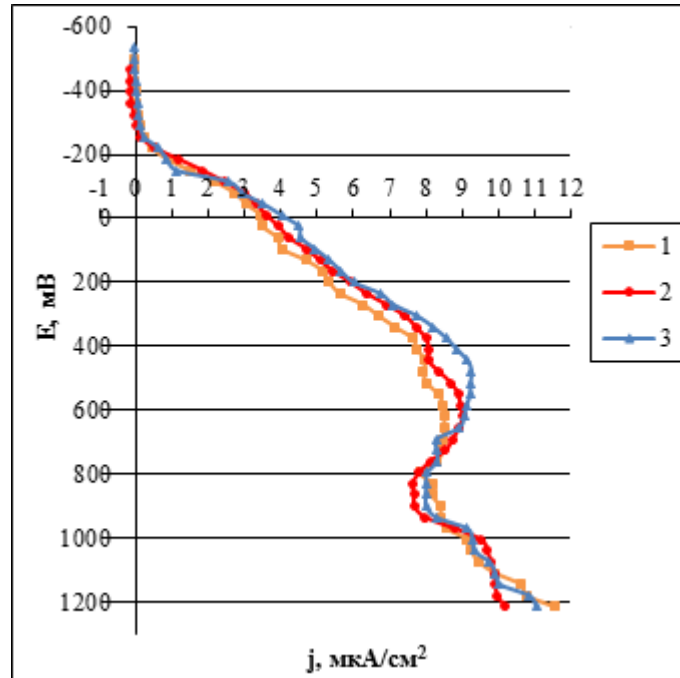


Рис. 4.5. Поляризационные кривые арматуры из стали класса проката А500С в бетоне с добавкой стеарата кальция 1 масс. %: 1 – не зараженном микроорганизмами; 2 – зараженном грибами *Aspergillus niger*; 3 – зараженном грибами *Aspergillus niger* в условиях воздействия влаги



Соответствие наибольшего значения плотности тока положительной величине потенциала характеризует пассивность поверхности стальной арматуры в небiodeградируемом бетоне. Локальные коррозионные процессы могут развиваться вследствие снижения рН, но протекают медленно, судя по малой изогнутости поляризационных кривых на рис. 4.3. В биodeградируемом бетоне интенсивность коррозии повышается, о чем свидетельствует превышение плотности тока величины  $25 \text{ мкА/см}^2$  в области значений потенциалов +300 мВ, а питтинговое разрушение поверхности арматуры характеризуется большими плотностями тока при потенциалах в области +940 мВ.

В гидрофобном бетоне арматура дольше сохраняет пассивность, о чем свидетельствует смещение высоких плотностей тока в интервал значений электродных потенциалов +585-615 мВ, как показано на рис. 4.4 и рис. 4.5. В гидрофобном бетоне в условиях грибкового воздействия коррозия арматуры будет слабо выраженной на локальных участках поверхности, что характеризуется низкими плотностями тока при потенциале +690 мВ, соответствующем возникновению питтинга. Развитию коррозии препятствует репассивация поверхности арматуры, о чем свидетельствует ступенчатый характер поляризационных кривых.

Исходя из показателей скорости коррозии стальной арматуры в бетоне (рис. 4.6), получается, что введением в бетон добавок стеарата кальция можно замедлить деструкцию арматуры продуктами жизнедеятельности грибов в 3-4 раза.

В результате грибкового воздействия на бетон стальная арматура корродирует на 9 % быстрее в обычном образце, и на 3,5-4,5 % быстрее в гидрофобных образцах. В условиях увлажнения коррозия арматуры усиливается на 21 % в бетоне без добавок по сравнению с неподвергаемом биodeструкции образцом, на 14 % относительно неувлажняемого бетона. Коррозия стальной арматуры в бидеградируемом бетоне с добавками стеарата кальция протекает на 5 % быстрее, чем в зараженных грибами образцах без увлажнения, и ускоряется на 10 % по сравнению с обычным бетоном.

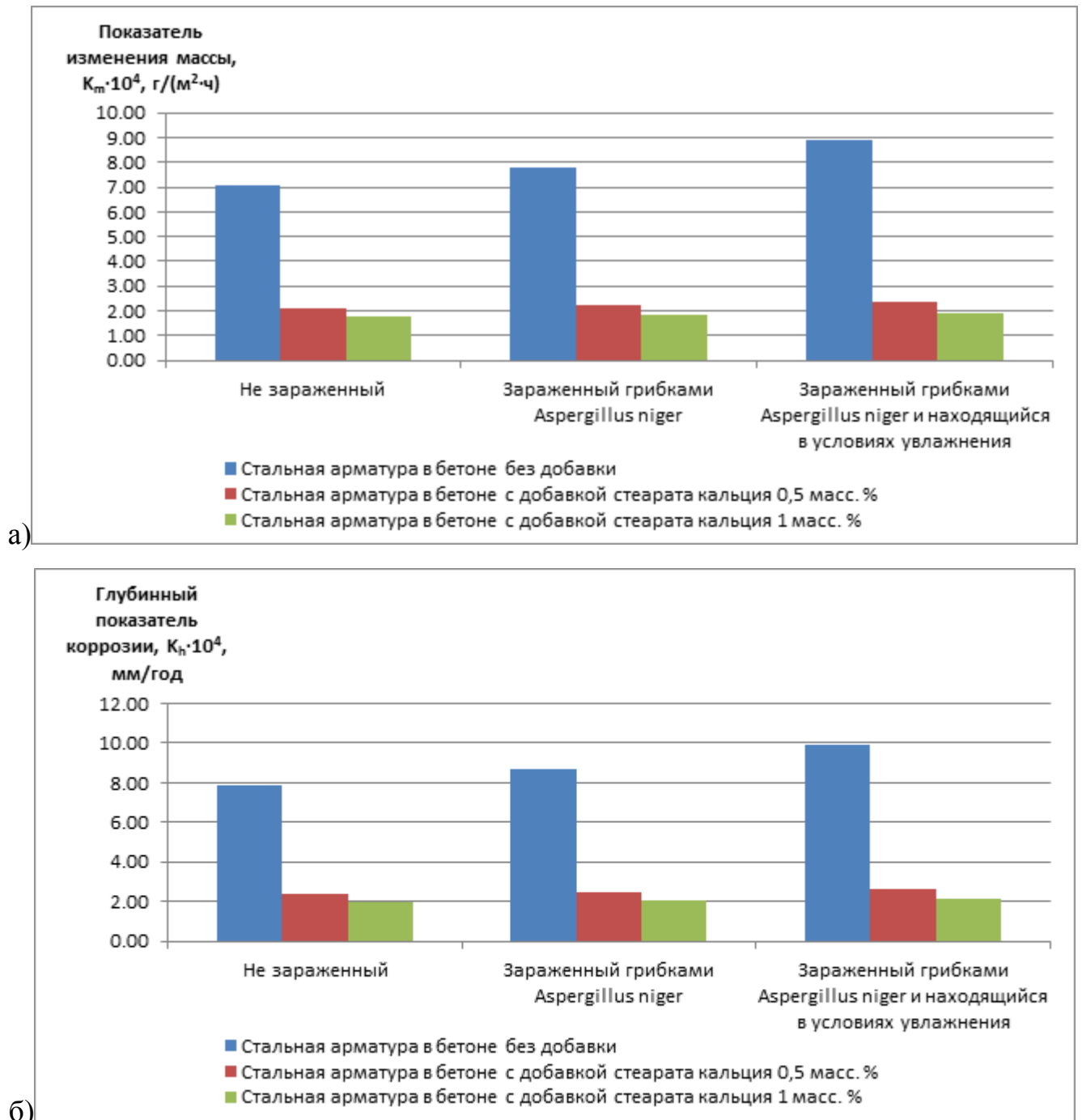


Рис. 4.6. Показатели скорости коррозии арматуры из стали класса проката А500С в бетоне после 24 месяцев грибковой коррозии: (а) показатель изменения массы образцов, г/(м<sup>2</sup>·ч); (б) глубинный показатель коррозии, мм/год

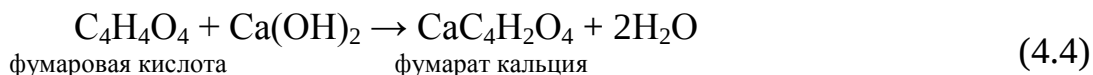
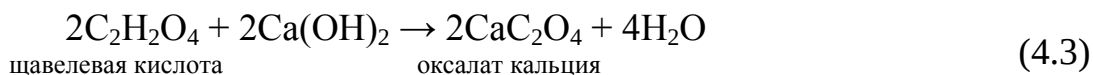
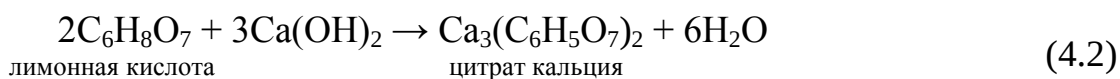
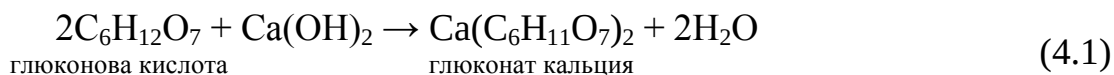
С течением времени у поверхности арматуры в бетоне накопятся вырабатываемые грибами органические кислоты в количестве, достаточном для развития точечной коррозии, которая будет дальше усиливаться. Вследствие накопления продуктов коррозии в пространстве между поверхностью

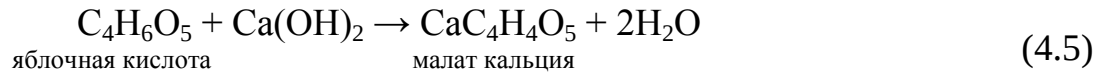
арматурного стержня и бетоном произойдет нарушение адгезии арматуры с бетоном и растрескивание бетонного покрытия из-за накопившихся внутренних напряжений.

Добавка стеарата кальция в бетон при его изготовлении вызывает снижение водопоглощения и предотвращает проникновение вырабатываемых грибами кислот и других агрессивных веществ с водой в структуру бетона и их поступление к поверхности стальной арматуры. Вследствие этого арматура дольше остается пассивной, и в случае выведения ее из этого состояния развитие коррозионных повреждений на активных участках поверхности происходит в 3-4 раза медленнее, чем в негидрофобном бетоне. Введение стеарата кальция 0,5 % от массы цемента в цементную смесь предотвращает развитие локальной коррозии арматуры в бетоне, подвергаемом грибковому обрастанию. При эксплуатации бетона в условиях увлажнения и воздействия грибков эффективным против развития коррозионных процессов будет количество добавки стеарата кальция 1 % от массы цемента.

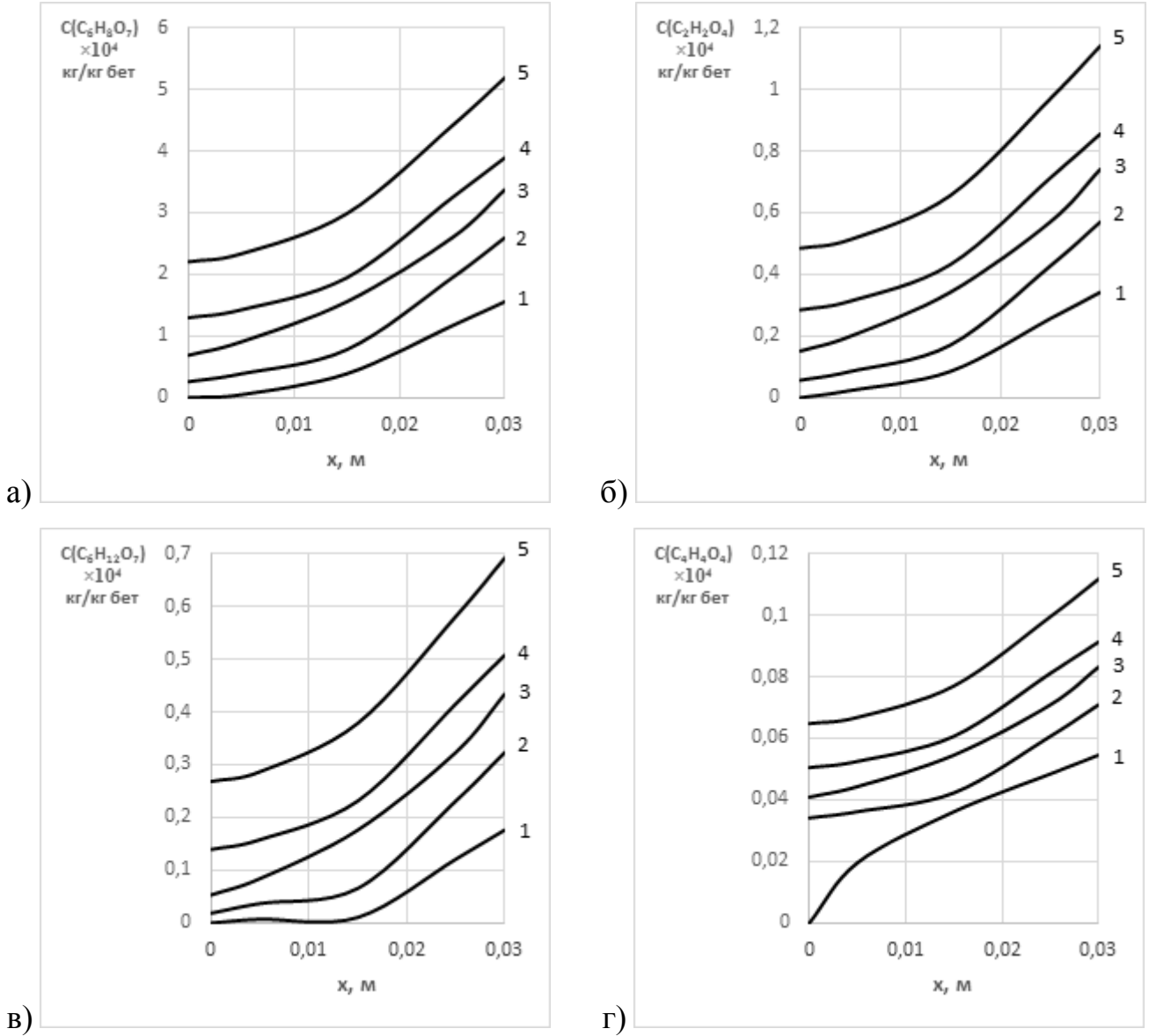
#### **4.2. Прогнозирование скорости развития повреждений на поверхности стальной арматуры в бетоне с добавками стеарата кальция при грибковой деструкции**

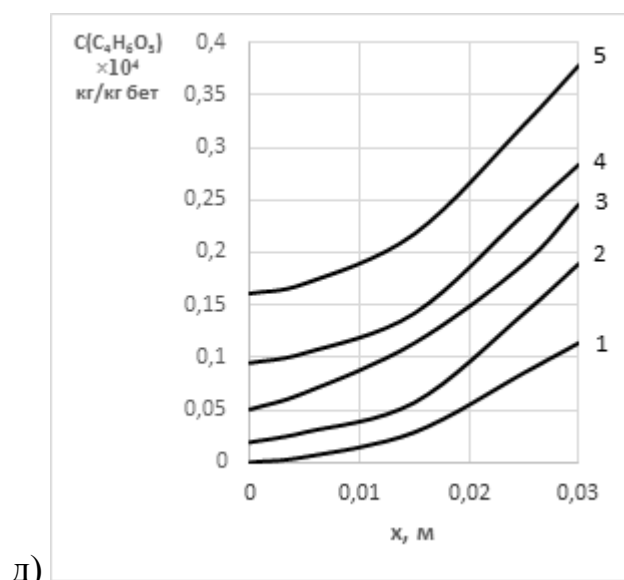
Данные, полученные при исследовании кинетики выщелачивания цементного бетона в условиях грибковой коррозии, позволяют по количеству вымываемых из бетона катионов кальция с учетом стехиометрии уравнений протекающих реакций (4.1)-(4.5) рассчитать, сколько агрессивных компонентов проникает в бетон [98, 311].





Для определения срока накопления у поверхности арматуры в бетоне достаточного для начала развития коррозионных повреждений стали количества органических кислот, выделяемых грибами *Aspergillus niger*, построены профили их концентраций по толщине бетонного покрытия (рис. 4.7).



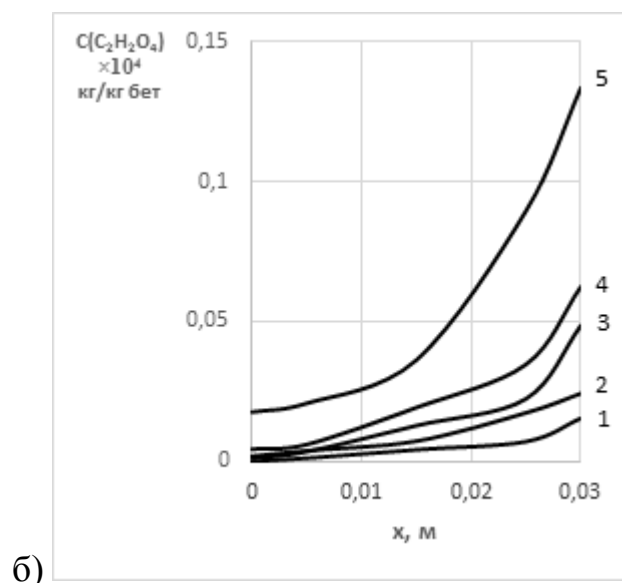
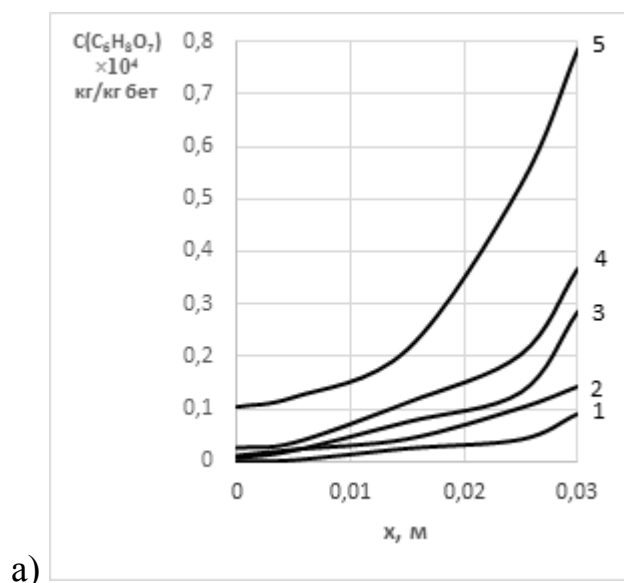


1 – 0 сут.; 2 – 14 сут.; 3 – 28 сут.;  
4 – 42 сут.; 5 – 56 сут.; 6 – 70 сут

Рис. 4.7. Профили концентраций органических кислот, выделяемых грибами *Aspergillus niger*, по толщине бетонного образца в условиях увлажнения:

а) лимонная, б) щавелевая, в) глюконовая, г) фумаровая, д) яблочная

По толщине образца бетона с добавками стеарата кальция распределение концентраций кислот выглядит иначе (рис. 4.8. и рис. 4.9). Линии расположены более плотно, концентрации имеют меньшие значения, что соответствует замедленным процессам массопереноса, как было показано в главе 3. С увеличением количества гидрофобной добавки в бетоне все меньшее количество органических кислот проникает вглубь структуры, что видно по близкому расположению линий в интервале 0-0.01 м (рис. 4.9).



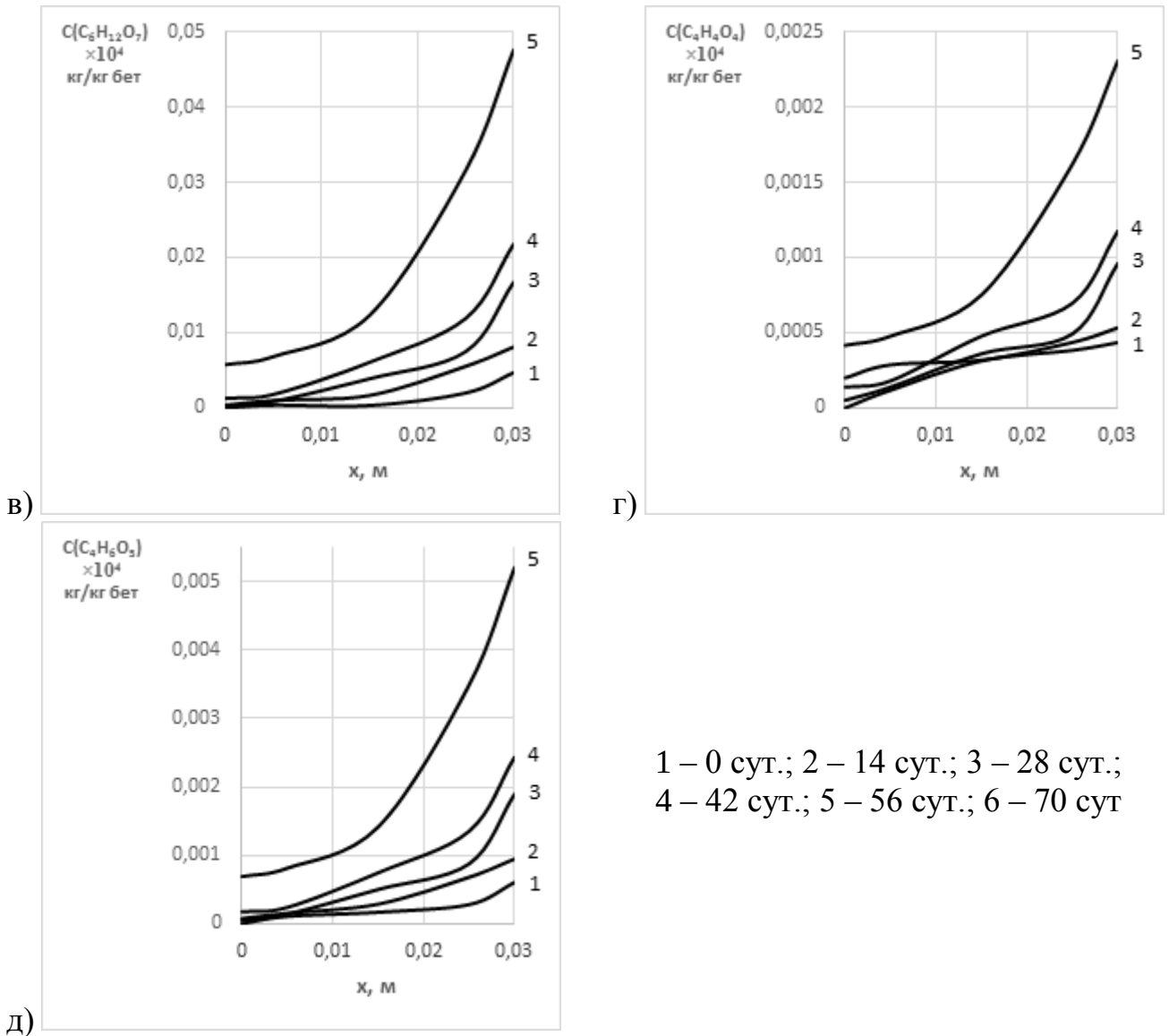
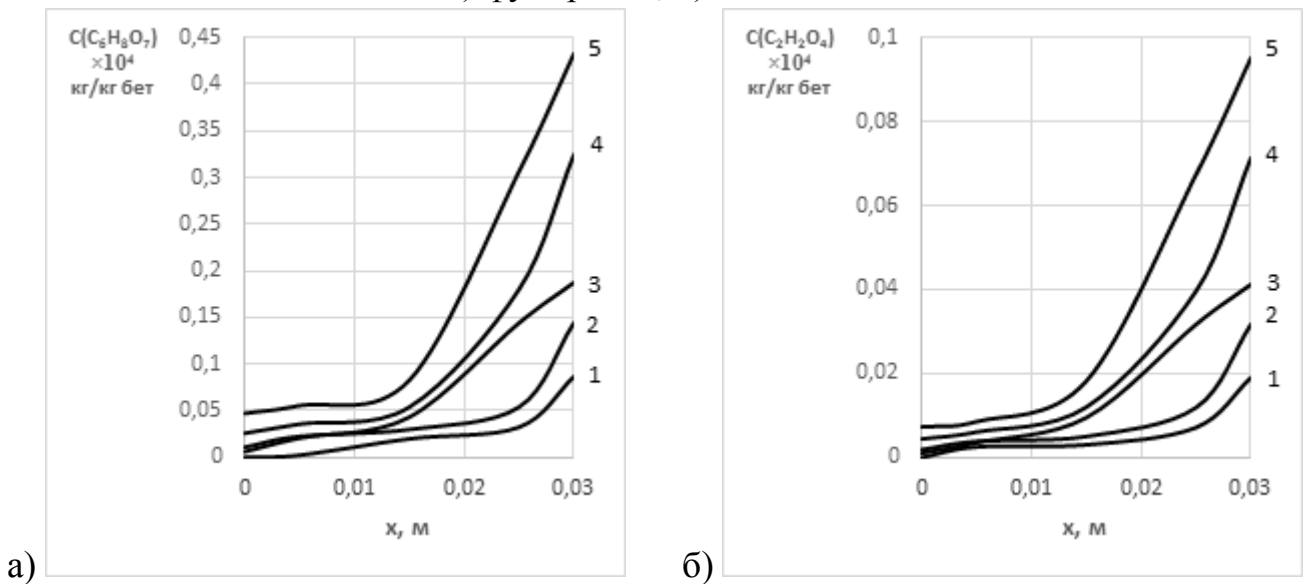


Рис. 4.8. Профили концентраций органических кислот, выделяемых грибами *Aspergillus niger*, по толщине бетонного образца с добавкой стеарата кальция 0,5 масс. % в условиях увлажнения: а) лимонная, б) щавелевая, в) глюконовая, г) фумаровая, д) яблочная



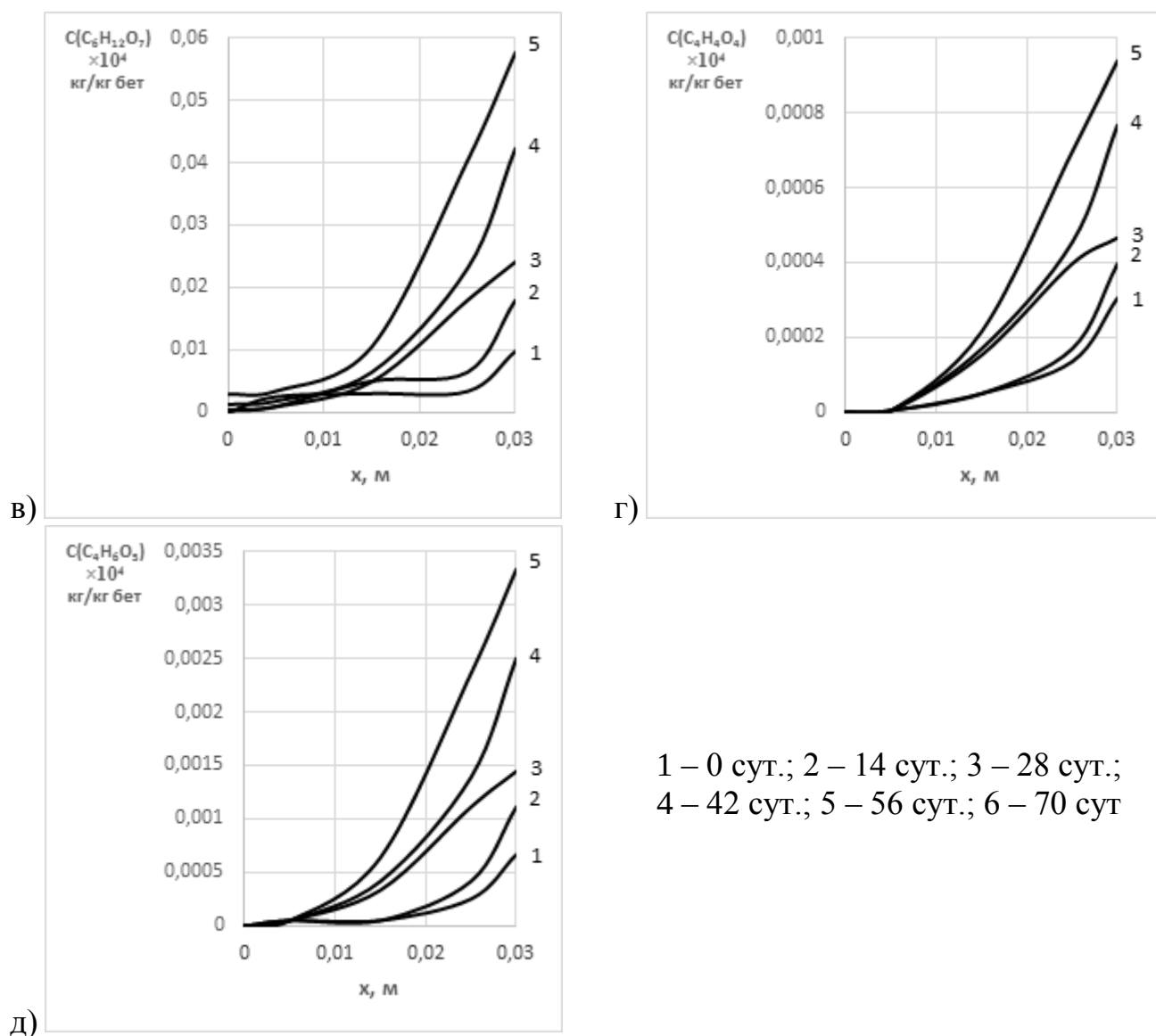


Рис. 4.9. Профили концентраций органических кислот, выделяемых грибами *Aspergillus niger*, по толщине бетонного образца с добавкой стеарата кальция 1 масс. % в условиях увлажнения: а) лимонная, б) щавелевая, в) глюконовая, г) фумаровая, д) яблочная

Профили концентраций позволяют оценить плотность потока переносимых компонентов по толщине бетона и произвести расчет периодов начала коррозионных разрушений в железобетоне посредством решения обратной задачи массопроводности. Для бетона и стальной арматуры является агрессивной концентрация органических кислот свыше 0,05 г/л [55]. Определение сроков достижения в цементном бетоне агрессивной концентрации кислот при микробиологической коррозии проводилось из выражения первого закона Фика:

$$dm = -D \frac{dC}{dx} dS d\tau, \quad (4.6)$$

где:  $dm$  – количество диффундирующего вещества, которое переносится через элементарную площадь поверхности  $dS$  за отрезок времени  $d\tau$  в направлении нормали  $x$ ;  $D$  – коэффициент диффузии;  $dC/dx$  – градиент концентраций.

Основное воздействие на бетон и арматуру в нем оказывают лимонная, щавелевая и глюконовая кислоты. Коэффициент диффузии для них в бетоне составляет  $2,4 \cdot 10^{-8}$  м<sup>2</sup>/с. Достижение значения суммарной концентрации органических кислот 0,05 г/л (при соотношении, показанном на рис. 3.22) у поверхности арматуры происходит при сроках, указанных в таблице 4.1.

Таблица 4.1

Сроки достижения концентрации органических кислот у поверхности стальной арматуры в бетоне в количестве, достаточном для инициирования коррозии

| Тип бетона                              | Условия эксплуатации железобетона                     |                                                                                         |
|-----------------------------------------|-------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------|
|                                         | Поверхность заражена грибами <i>Aspergillus niger</i> | Поверхность заражена грибами <i>Aspergillus niger</i> и находится в условиях увлажнения |
| Без добавок                             | 21 год                                                | 4 года                                                                                  |
| С добавкой стеарата кальция 0,5 масс. % | 37 лет                                                | 12 лет                                                                                  |
| С добавкой стеарата кальция 1 масс. %   | 39 лет                                                | 16 лет                                                                                  |

Поскольку после накопления у поверхности арматуры критической концентрации выделяемых грибами кислот инициируются нарушение пассивации и развитие коррозии с определенной скоростью, необходимо установить интенсивность этого процесса. Для этого получена анодная поляризационная кривая, представленная на рис. 4.10, в растворе, содержащем органические кислоты в общей концентрации 0,05 г/л и соотношением,



показанным на рис. 3.22. Максимальное значение плотности тока (кривая 1) достигнуто при небольших величинах потенциала, что свидетельствует о развитии коррозионных процессов на поверхности стальной арматуры при контакте с выделяемыми грибами кислотами. О достаточной интенсивности протекания локальной коррозии арматуры в этом случае говорит превышение значения плотности тока в  $25 \text{ мкА/см}^2$  при потенциале величиной  $+300 \text{ мВ}$ . Высокие значения плотностей тока в области потенциалов  $+800 \text{ мВ}$  характеризуют возникновение питтинговой коррозии на поверхности арматуры.

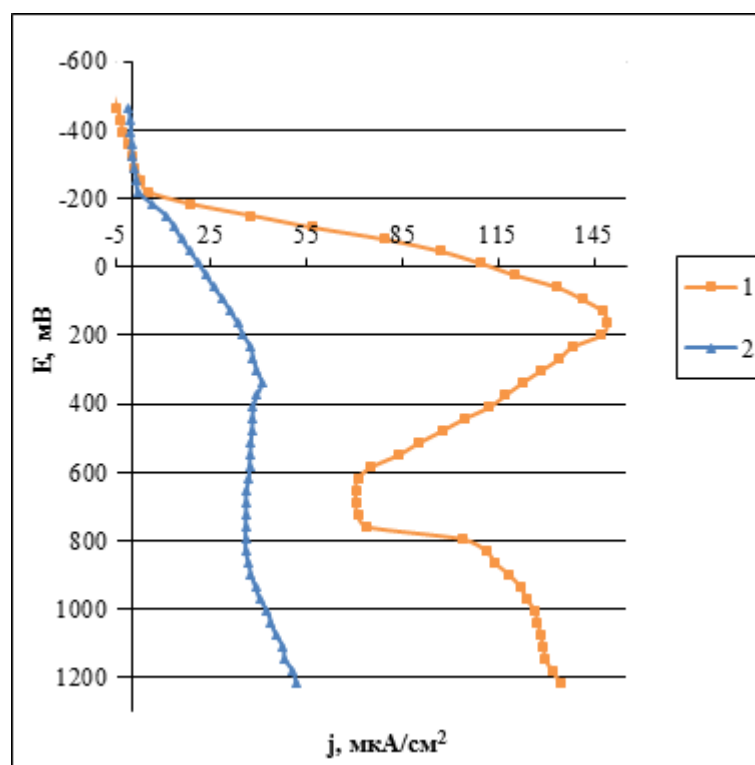


Рис. 4.10. Поляризационная кривая стальной арматуры A500C: (1) снятая в растворе органических кислот, выделяемых грибами *Aspergillus niger*; (2) снятая в зараженном грибами *Aspergillus niger* бетоне в условиях воздействия влаги

В целом поляризационная кривая стальной арматуры в условиях прямого воздействия биогенных кислот имеет более выраженные участки, характеризующие этапы нарушения пассивации поверхности, растворения металла, перепассивации и питтингообразования, что также обусловлено интенсивностью протекания этих процессов.

По максимальному значению тока рассчитаны показатели скорости коррозии (рис. 4.11) по формулам (2.4) и (2.5). Разрушение поверхности стальной арматуры при непосредственном контакте ее с биогенными кислотами происходит примерно в 3,5 раза интенсивнее, чем при нахождении в биodeградируемом бетоне. При этом происходит локальное растворение стали на поверхности арматуры. При дальнейшем поступлении кислот через поровую структуру бетона к арматуре коррозия стали будет усиливаться и распространяться по поверхности за счет образования коррозионных гальванических пар «железо – углерод» [322].

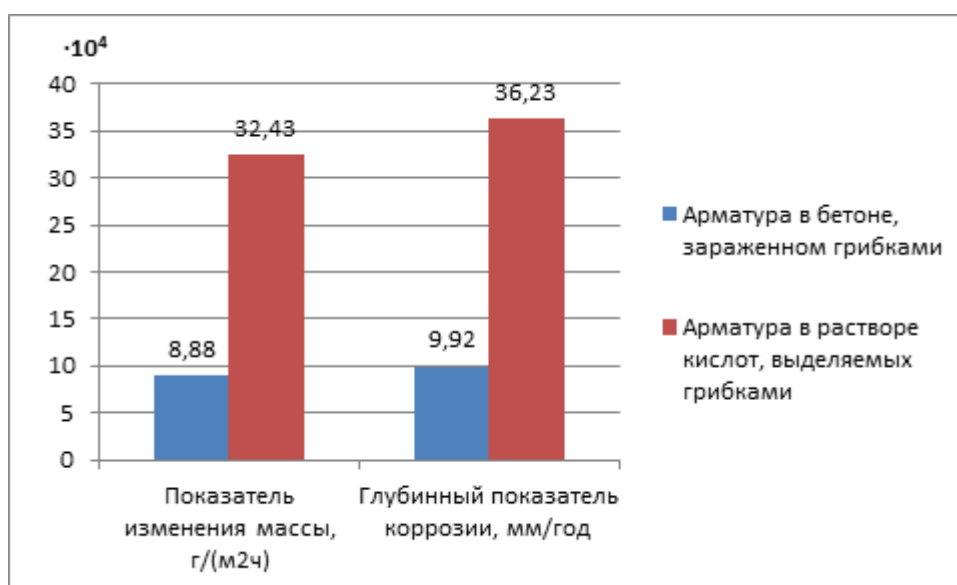


Рис. 4.11. Показатели скорости локальной коррозии стальной арматуры при грибковой деструкции

Для случая распространения коррозии по поверхности стальной арматуры в бетоне, подвергнутом грибковой деструкции, получена коррозионная диаграмма (рис. 4.12), позволяющая установить скорость коррозионного разрушения стали под действием биогенных органических кислот состава, указанного на рис. 3.22. Вторым электродом при проведении измерений являлся графитовый, поскольку углеродная фаза с железом в сплаве создают гальваническую пару при электрохимической коррозии в жидкой среде.

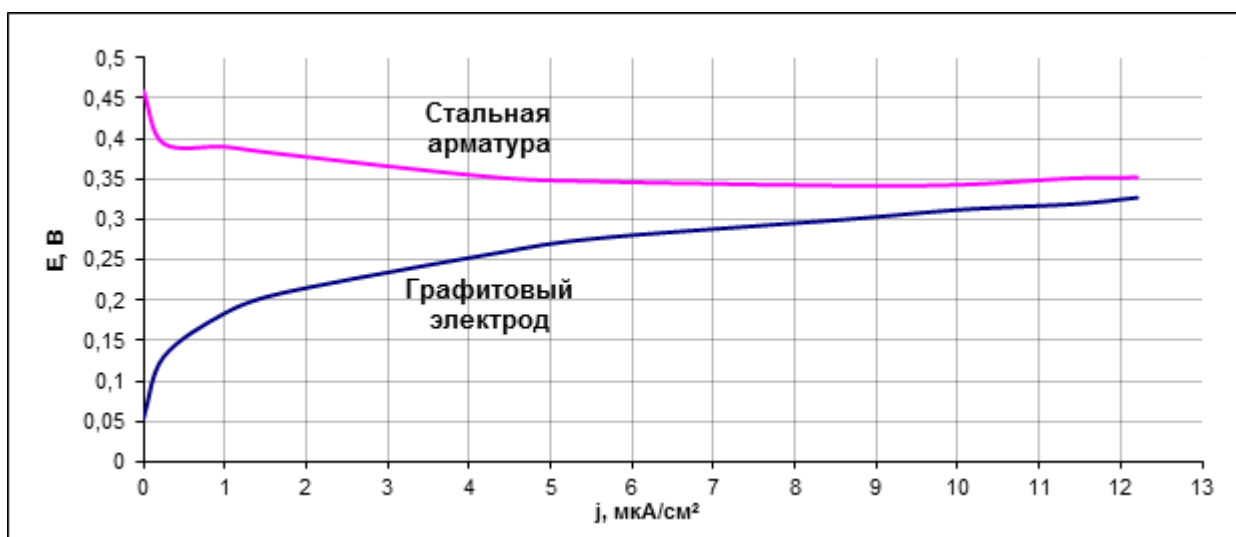


Рис. 4.12. Коррозионная диаграмма стальной арматуры, снятая в растворе органических кислот, выделяемых грибами *Aspergillus niger*

Скорость коррозии арматуры оценивается по показателям, рассчитываемым по формулам (2.4) и (2.5). Их значения показаны на рис. 4.13. Из величин глубинного показателя коррозии следует, что стальная арматура диаметром 10 мм потеряет критические 15 % от сечения через 10 лет прямого воздействия биологических кислот. Как было показано поляризационными кривыми (рис. 4.10), разрушение поверхности может быть в виде питтинга и в виде локального растворения участков стали, при котором происходит потеря адгезии к бетону и ослабление сцепления.

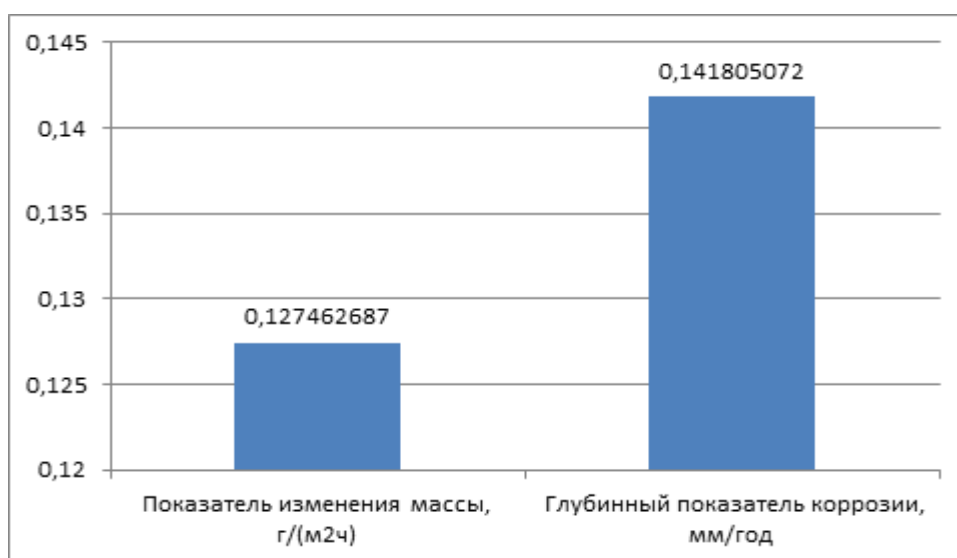


Рис. 4.13. Показатели скорости коррозии стальной арматуры при грибковой деструкции

С учетом скорости накопления коррозионно активного количества выделяемых грибами *Aspergillus niger* органических кислот у поверхности стальной арматуры в бетоне в условиях увлажнения прогнозируемый срок деградации железобетона до состояния, требующего проведение ремонтно-восстановительных работ, составит 15-17 лет. Для железобетона, изготовленного с 0,5 масс. % стеарата кальция, период грибковой деструкции увеличится до 25-30 лет, а с добоавкой в количестве 1 масс. % – до 30-35 лет. Эти результаты соответствуют полученным с помощью математической модели биокррозии бетона данным, представленным в п. 3.3.

#### **4.3. Расчет экономической эффективности проведения работ по обеспечению защиты от обрастания бетона грибковыми микроорганизмами *Aspergillus niger* посредством объемной гидрофобизации**

Определение экономического эффекта от введения гидрофобной доабвки стеарата кальция в бетон при его изготовлении с целью защиты бетонных изделий от биообрастания грибами *Aspergillus niger* проводилось согласно «Руководству по определению экономической эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций» [323].

В качестве средства защиты бетона от грибковой деструкции предложено вводить в цементную смесь при изготовлении бетона стеарат кальция в количестве 0,5 и 1 масс. %.

Сравнительная экономическая эффективность на единицу конструкции от повышения качества и долговечности определяется по разности приведенных затрат сравниваемых вариантов конструкций:

$$\mathcal{E}_{\text{ед}} = \mathcal{Z}_1 - \mathcal{Z}_2, \quad (4.7)$$

где:  $\mathcal{Z}_1$  – приведенные затраты, определенные по формуле (4.8) для строительной конструкции с исходным уровнем качества и долговечности;  $\mathcal{Z}_2$  – то же для конструкции повышенного качества и долговечности.

$$\mathcal{Z}_1 = \mathcal{Z}_{\text{н}} + \mathcal{Z}_{\text{э}}, \quad (4.8)$$

где:  $Z_n$  – приведенные затраты, осуществляемые до начала эксплуатации зданий или сооружений.

Для определения годового экономического эффекта от использования мероприятия разность приведенных затрат умножается на годовой объем внедрения:

$$\mathcal{E}_{\text{ед}} = (Z_1 - Z_2) \cdot A_2, \quad (4.9)$$

где:  $A_2$  – годовой объем внедрения предлагаемого мероприятия по повышению качества и долговечности.

При расчете величины  $Z_{\text{э1}}$  учитывались затраты на проведение экспертизы коррозионного повреждения бетонной стены микроорганизмами. В качестве величины  $Z_{\text{н1}}$  принята стоимость вводимого в бетон стеарата кальция (750 и 1500 рублей на 1 м<sup>3</sup> бетона).

Приведенные затраты на очистку и дополнительную обработку 100 м<sup>3</sup> бетона от воздействия грибковых микроорганизмов:

- для количества добавки стеарата кальция 0,5 масс. %:

$$Z_{1-0,5} = Z_{\text{н1}} + Z_{\text{э1}} = 750 \cdot 100 + 250000 = 325000 \text{ рублей}$$

- для количества добавки стеарата кальция 1 масс. %:

$$Z_{1-1} = Z_{\text{н1}} + Z_{\text{э1}} = 1500 \cdot 100 + 250000 = 400000 \text{ рублей}$$

$$Z_{2-0,5} = Z_{\text{н2}} + Z_{\text{э2}} = 100000 + 100000 = 200000 \text{ рублей}$$

В качестве значения  $Z_{\text{н2}}$  принимались затраты на очистку поверхности бетонной стены от микроорганизмов специальными препаратами и ее обработку от воздействия влаги и микроорганизмов. Основную часть значения  $Z_{\text{э2}}$  составляли затраты на очистку поверхности бетонной стены биопленки микроорганизмов и профилактику защитного покрытия бетона.

Экономический эффект от проведения мероприятий по очистке и дополнительной обработке 100 м<sup>3</sup> бетона от грибкового воздействия с учетом стоимости работ и материалов по ценам 3 квартала 2024 года:

$$\mathcal{E}_{\text{ед0,5}} = 325000 - 200000 = 125000 \text{ рублей}$$

$$\mathcal{E}_{\text{ед1}} = 400000 - 200000 = 200000 \text{ рублей}$$

Воздействие грибковых микроорганизмов можно рассматривать как слабоагрессивное, поэтому период проведения капитального ремонта рассматривается равным 20 годам в соответствии с «Руководством по определению экономической эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций». С учетом прогнозируемого срока деструкции железобетона, изготовленного с добавками стеарата кальция, грибами *Aspergillus niger* в 30 лет, период проведения капремонта можно увеличить до 30-35 лет.

#### 4.4. Выводы по 4 главе

1. Добавка стеарата кальция в бетон в количестве 0,5-1 масс. % способствует сохранению пассивного состояния стальной арматуры в бетоне, находящемся под воздействием грибов *Aspergillus niger* в условиях увлажнения, вследствие замедления поступления к ее поверхности агрессивной среды через поровую структуру цементного камня. Значение потенциала поверхности стальной арматуры сохраняется в течение 2 лет, затем начинается его незначительное снижение, связанное с изменением pH порового раствора, на участках контакта со сталью.

2. На основании данных о степени протекания массообменных процессов в цементном камне бетона рассчитаны сроки накопления необходимой для развития коррозии стальной арматуры концентрации выделяемых грибами *Aspergillus niger* кислот у ее поверхности: в бетоне без добавок – 4 года, в бетоне с добавками стеарата кальция – 12-16 лет.

3. С помощью поляризационных кривых установлен характер и интенсивность коррозионных повреждений стальной арматуры железобетона: питтингообразование на поверхности стрежней в гидрофобном бетоне развивается в 3-4 раза медленнее. При нарушении пассивности арматуры она корродирует со скоростью 0,14 мм/год, и по прогнозам критическое разрушение, соответствующее потере сечения в 15 %, будет достигнуто в течение 10 лет, значит, деструкция железобетона в условиях грибкового воздействия при

увлажнении будет считаться опасной через 15-17 лет после биообрастания бетона без добавок; через 25-30 лет – бетона с добавкой стеарата кальция в количестве 0,5 масс. %; через 30-35 лет – бетона с добавкой стеарата кальция в количестве 1 масс. %.

4. Экономический эффект от проведения мероприятий по очистке и дополнительной обработке 100 м<sup>3</sup> бетона от грибкового воздействия составит 125000 рублей для бетона с 0,5 % добавкой стеарата кальция и 200000 рублей для бетона с 1 % добавкой стеарата кальция. Введение добавок стеарата кальция в цементную смесь при изготовлении бетона позволяет увеличить срок капитального ремонта железобетонных изделий, подвергаемых грибковой деструкции, до 30-35 лет.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В ходе диссертационной работы в соответствии с поставленной целью и задачами исследования получены следующие результаты:

1. Предложено вводить в цементную смесь на стадии приготовления бетона стеарат кальция в количестве 0,5 и 1 % от массы цемента для предотвращения обрастания поверхности грибами *Aspergillus niger* в условиях увлажнения и изменения эксплуатационных характеристик бетона при грибковом воздействии. Указанные количества добавки обеспечивают класс бетона по водонепроницаемости W6-W10. Общая пористость и водопоглощение бетона с добавкой стеарата кальция 0,5-1 масс. % на 40 и 30 %, соответственно, ниже, чем у бетона без гидрофобизатора, и они не меняются в результате грибкового действия при увлажнении. Это обусловлено формированием при твердении бетона структуры с меньшим размером пор: 6-31 мкм у бетона без добавок и 6-21 мкм у бетона со стеаратом кальция. Меньшая пористость способствует замедлению процессов массопереноса в цементном камне бетона.

2. Прочность при сжатии и трещиностойкость бетона с добавками стеарата кальция по сравнению с обычным бетоном на 20-25 % и 25-30 %, соответственно, выше. При грибковой деструкции в условиях увлажнения в течение 12 месяцев прочность при сжатии бетона без добавки уменьшилась на 17 %, бетона с добавками – на 2 %, а снижение трещиностойкости составило 11 и 3 %. В результате введения стеарата кальция прочность сцепления арматуры периодического профиля с бетоном выше примерно на 40 %, и после воздействия грибов *Aspergillus niger* снижается на 2 %, тогда как для образцов без добавок уменьшение составило 5,5 %. Улучшение прочностных характеристик бетона классов по водонепроницаемости W6-W10 обусловлено формированием высококристаллической структуры цементного камня при твердении вследствие более полной гидратации компонентов цемента. В бетоне с гидрофобными добавками повышено содержание гидроксида кальция, этtringита и



высокоосновных гидросиликатов кальция, обеспечивающих механическую прочность бетона.

3. В бетоне классов по водонепроницаемости W6-W10 степень разложения кальцийсодержащих фаз грибковыми микроорганизмами и вывода кальция из структуры снижена примерно в 3 раза по сравнению с обычным бетоном. Получены профили концентраций гидроксида кальция по толщине бетона, свидетельствующие, что грибковая деструкция гидрофобного бетона протекает преимущественно на поверхности, и позволяющие определить коэффициенты массопроводности и массоотдачи. Величины коэффициентов массопроводности для случая грибковой деструкции обычного бетона при увлажнении и бетона с добавками стеарата кальция отличаются на два порядка:  $10^{-9}$  и  $10^{-11}$  м<sup>2</sup>/с, соответственно, что также говорит о значительном замедлении массопереноса. Прогнозируемая глубина повреждения бетона грибами *Aspergillus niger* в условиях увлажнения через 10 лет составляет 1 см для обычного бетона и 2-2,5 мм для бетона классов W6-W10. Прогноз на 50 лет дал значения 2 см и 5-5,5 мм, соответственно.

4. В бетоне классов по водонепроницаемости W6-W10, подвергнутом действию грибов и влаги, стальная арматура сохраняет пассивное состояние в течение 2 лет, а в бетоне без добавок – 6 месяцев. При нарушении пассивности поверхности стали начинается точечное растворение металла, скорость которого снижается в 3-4 раза в результате введения стеарата кальция в бетон при изготовлении. Прогнозирование сроков накопления критической для начала коррозии концентрации выделяемых грибами *Aspergillus niger* кислот у поверхности арматуры в бетоне проведено с помощью профилей концентраций, характеризующих распределение кислот по толщине бетонного покрытия. Накопление кислот в количестве, достаточном для нарушения пассивности стальной арматуры, в обычном бетоне произойдет через 4 года, в бетоне классов W6-W10 – через 12-16 лет. После этого коррозия арматуры будет протекать со скоростью 0,14 мм/год, что за 10 лет вызовет уменьшение диаметра на 1,5 мм, следовательно, повреждение будет критическим. Прогнозируемый срок деструкции системы «бетон – стальная арматура» грибами *Aspergillus niger* в

условиях увлажнения составляет 15-17 лет после биообрастания бетона без добавок; 25-30 лет – бетона классов W6-W10.

5. Эффективность от введения предложенных количеств стеарата кальция в цементную смесь при изготовлении бетона заключается в экономии при ремонтно-восстановительных работах бетонных поверхностей и железобетона 125000-200000 рублей на 100 м<sup>3</sup> вследствие меньшей степени деструкции бетонного покрытия и повреждения стальной арматуры в нем грибовыми микроорганизмами, а также в увеличении срока проведения капитального ремонта биodeградируемого бетона до 30-35 лет. Практические рекомендации по повышению биостойкости бетона нашли применение на производстве ООО «Сахалинстройинвест», г. Южно-Сахалинск (акт внедрения от 20.12.2024 г., Приложение 3) и ООО «Трансстрой – Трест», г. Корсаков (акт внедрения от 16.05.2024 г., Приложение 4).

Теоретические положения диссертационной работы и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры строительства ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет» при проведении лекционных и лабораторных занятий бакалавров направления подготовки 08.03.01 «Строительство» и магистров направления 08.04.01 «Строительство» для обучения по дисциплинам «Строительные материалы, изделия и конструкции», «Тепломассоперенос в строительных материалах», «Обследование, испытание и реконструкция зданий и сооружений», «Железобетонные и каменные конструкции», «Климатология и гидрология», «Проектирование строительных конструкций» (акт о внедрении от 06.12.2024 г., СахГУ, г. Южно-Сахалинск (Приложение 1)).

Теоретические положения и экспериментальные результаты исследования используются в образовательном процессе кафедры «Конструкции зданий и сооружений» ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет» при подготовке обучающихся бакалавриата и магистратуры по направлениям 08.03.01, 08.04.01 «Строительство» в рамках изучения курсов дисциплин «Строительные материалы» и «Надежность и долговечность

строительных конструкций, зданий и сооружений» (акт о внедрении от 13.01.2025 г., ТГТУ, г. Тамбов (Приложение 2)).

**Перспективы дальнейшей разработки тематики:** результаты диссертационного исследования помогут в разработке комплексных мер по предотвращению коррозионной деструкции железобетонных изделий при многофакторном воздействии: с учетом температурных колебаний, действия хлоридных и сульфатных сред. Целесообразно продолжить работу по изучению предложенных рекомендаций по введению добавки стеарата кальция в бетон на его стойкость к биообрастанию и степень повреждения другими организмами: бактериями, грибами иных видов, водорослями, лишайниками, мхами.

## СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Нестерова, Е.В. Исследование влияния нефтяного микробоценоза на процесс коррозии трубной стали / Е.В. Нестерова, Е.А. Борисенкова, Н.В. Прохорова // Самарский научный вестник. – 2020. – Т. 9. – № 4. – С. 125-131.
2. Васильев, В.М. Разрушение канализационных тоннелей и сооружений на них вследствие микробиологической коррозии / В.М. Васильев, Г.А. Панкова, Ю.В. Столбихин // Водоснабжение и санитарная техника. – 2013. – № 9. – С. 67-76.
3. Столбихин, Ю.В. Разработка методов предотвращения коррозии канализационных коллекторов и сооружений на основе совершенствования камер гашения напора: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.04 / Столбихин Юрий Вячеславович; [Место защиты: С.-Петерб. гос. архитектур.-строит. ун-т]. – Санкт-Петербург, 2016. – 227 с.
4. Влияние реагентов-биоцидов фирмы ОАО «Напор» на жизнедеятельность коррозионно-опасных сульфатовосстанавливающих бактерий / Ю.В. Андреева, С.В. Улахович, А.Р. Пантелеева, С.Ю. Егоров // Ученые записки Казанского государственного университета. – 2007. – Т. 149. – Кн. 1. – С. 72-78.
5. Stott, J.F.D. Evaluating Microbiologically Influenced Corrosion / J.F.D. Stott // Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection. Vol 13A. ASM Handbook. – ASM International, 2003. – Pp. 644-649.
6. Dong, Q. Microbial Character Related Sulfur Cycle under Dynamic Environmental Factors Based on the Microbial Population Analysis in Sewerage System / Q. Dong, H. Shi, Y. Liu // Frontiers in Microbiology. – 2017. – Vol. 8. – Article no. 64.
7. Stanaszek-Tomal, E. Biological Corrosion in the Sewage System and the Sewage Treatment Plant / E. Stanaszek-Tomal, M. Fiertak // Procedia Engineering. – 2016. – Vol. 161. – Pp. 116-120.
8. Чижик, К.И. Модель микробиологической коррозии бетона в системах канализации / К.И. Чижик, Н.В. Белоокая // Известия вузов. Инвестиции. Строительство. Недвижимость. – 2017. – Т. 7. – № 2. – С. 75-83.

9. Математические модели процессов коррозии бетона / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович, В.Ф. Степанова, Н.К. Розенталь. – Москва: Информ.-изд. центр «ТИМР», 1996. – 101 с.
10. Гусев, Б.В. Математическая модель процесса биокоррозии бетона в канализационных системах / Б.В. Гусев, А.С. Файвусович // Промышленное и гражданское строительство. – 2023. – № 8. – С. 42-48.
11. Румянцева, В.Е. Математическое моделирование коррозии бетонных конструкций в биологически агрессивных средах / В.Е. Румянцева, С.А. Логинова, Н.Е. Карцева // Вестник Череповецкого государственного университета. – 2021. – № 3 (102). – С. 56-67.
12. Федосов, С.В. Моделирование влияния параметров массопереноса на кинетику коррозионного взаимодействия бетона с биологическими средами / С.В. Федосов, Б.Е. Нармания // Вестник МГСУ. – 2024. – Т. 19. – № 4. – С. 596-605.
13. 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. – Москва: Мир, 1983. – 399 с.
14. Алексеев, С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне / С.Н. Алексеев. – Москва: Стройиздат, 1968. – 231 с.
15. Tuutti, K. Corrosion of steel in concrete. [Doctoral Thesis (monograph), Division of Building Materials] / K. Tuutti. – Swedish Cement and Concrete Research Institute, Stockholm, 1982. – 473 p.
16. Structural effects of steel reinforcement corrosion on statically indeterminate reinforced concrete members / I. Fernandez, M.F. Herrador, A.R. Marí, J.M. Bairán // Materials and Structures. – 2016. – Vol. 49. – Pp. 4959-4973.
17. Баженов, Ю.М. Технология бетона. Учебник / Ю.М. Баженов. – М.: Изд-во АСВ, 2011. – 528 с.
18. Степанова, В.Ф. Долговечность бетона / В.Ф. Степанова. – Москва-Вологда: Инфра-Инженерия, 2023. – 124 с.

19. Савин, А.В. К проблеме коррозионной стойкости железобетона / А.В. Савин, В.С. Лесовик, Н.И. Алфимова // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В. Г. Шухова. – 2013. – № 2. – С. 7-12.

20. Corrosion of Reinforced Steel in Concrete and Its Control: An overview / M.A. Quraishi, D.K. Nayak, R. Kumar, V. Kumar // Journal of Steel Structures & Construction. – 2017. – Vol. 3. – Issue 1. – Article ID 1000124.

21. Broomfield, J.P. Corrosion of Steel in Concrete. Understanding, Investigation and Repair / J.P. Broomfield. – London: CRC Press, 2023. – 304 p.

22. Розенталь, Н.К. Проблемы хлоридной коррозии стальной арматуры / Н.К. Розенталь, Г.В. Чехний // Вестник НИЦ «Строительство». – 2022. – Т. 35. – № 4. – С. 174-185.

23. Мигунов, В.Н. Влияние жидких хлоридсодержащих сред и переменной эксплуатационной нагрузки на деформационные свойства железобетонных элементов и характеристики коррозионного поражения арматуры в расчётных поперечных трещинах бетона / В.Н. Мигунов, И.Г. Овчинников, К.В. Шамшина // Интернет-журнал «Науковедение». – 2015. – Т. 7. – № 6. – 11КО615.

24. Леонович, С.Н. Железобетон в условиях хлоридной коррозии: деформирование и разрушение / С.Н. Леонович, А.В. Прасол // Строительные материалы. – 2013. – № 5. – С. 94-95.

25. Шалый, Е.Е. Хлоридная коррозия морского бетона / Е.Е. Шалый, Л.В. Ким // Вестник Инженерной школы ДВФУ. – 2018. – № 2(35). – С. 101-110.

26. Chloride ion erosion of pre-stressed concrete bridges in cold regions / H. Cui, Y. Zhuo, D. Ke, S. Li // Journal of Infrastructure Preservation and Resilience. – 2023. – Vol. 4. – Article no. 12.

27. Kim, M.J. Corrosion Risk of Reinforced Concrete Structure Arising from Internal and External Chloride / M.J. Kim, K.Y. Ann // Advances in Materials Science and Engineering. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 7539349.

28. Khan, M.U. Chloride-Induced Corrosion of Steel in Concrete: An Overview on Chloride Diffusion and Prediction of Corrosion Initiation Time / M.U. Khan, S.

Ahmad, H.J. Al-Gahtani // International Journal of Corrosion. – 2017. – Vol. 2017. – Article ID 5819202.

29. Молодин, В.В. Влияние карбонизации бетонных поверхностей на их сцепление со свежееуложенным бетоном / В.В. Молодин, А.Е. Ануфриева, С.Н. Леонович // Наука и техника. – 2021. – Т. 20. – № 4. – С. 320-328.

30. Осипов, С.Н. Некоторые стохастические особенности карбонизации бетона и железобетона / С.Н. Осипов, А.В. Захаренко, В.М. Чик // Наука и техника. – 2019. – Т. 18. – № 2. – С. 127-136.

31. Рузавин, А.А. Применение метода ускоренной карбонизации в технологии бетонного производства / А.А. Рузавин // Вестник ЮУрГУ. Серия «Строительство и архитектура». – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 72-75.

32. Поведение конструкционного бетона при высокой температуре: карбонизация, декарбонизация и рекарбонизация / С.Н. Леонович, F. Chao, J. Miao, L. Junwei, В.В. Малюк, Е.Е. Шалый, Д.А. Литвиновский, А.В. Колодей, А.В. Степанова // Вестник Инженерной школы Дальневосточного федерального университета. – 2023. – № 2 (55). – С. 73-85.

33. Poonkuzhali, A. Experimental Study on Carbonation of Concrete with Different Dimensional CO<sub>2</sub> Ingress / A. Poonkuzhali, S.P. Murali Kannan // International Journal of Science and Research. – 2016. – Vol. 5. – Issue 11. – Pp. 253-259.

34. Performance Based Evaluation of Carbonation Resistance of Concrete According to Various Curing Conditions from Climate Change Effect / T.K. Kim, S.J. Choi, J.H.J. Kim, Y.S. Chu, E. Yu // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2017. – Vol. 11. – Pp. 687-700.

35. Singh, N. Reviewing the Carbonation Resistance of Concrete / N. Singh, S.P. Singh // Journal of materials and engineering structures. – 2016. – Vol. 3. – Pp. 35-57.

36. Roles of mortar volume in porosity, permeability and strength of pervious concrete / L.G. Li, J.J. Feng, B.F. Xiao, S.H. Chu, A.K.H. Kwan // Journal of Infrastructure Preservation and Resilience. – 2021. – Vol. 2. – Article no. 19.

37. Influence of Pore Structure Characteristics on the Mechanical and Durability Behavior of Pervious Concrete Material Based on Image Analysis / R. Liu, Y. Chi, S.

Chen, Q. Jiang, X. Meng, K. Wu, S. Li // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2020. – Vol. 14. – Article no. 29.

38. Батяновский, Э.И. Влияние технологических факторов на проницаемость вибропрессованного бетона / Э.И. Батяновский, А.И. Бондарович, П.В. Рябчиков // Строительная наука и техника. – 2006. – № 3. – С. 18-26.

39. Розенталь, Н.К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости: диссертация ... доктора технических наук: 05.23.05 / Н.К. Розенталь. – Москва, 2004. – 432 с.

40. Corrosion of steel in concrete: Prevention, diagnosis, repair. 2<sup>nd</sup> edition / L. Bertolini, B. Elsener, P. Pedferri, R.B. Polder. – Weinheim: Wiley, 2013. – 414 p.

41. Семенов, В.Б. Защитные свойства щелочесиликатного бетона по отношению к стальной арматуре / В.Б. Семенов, А.Н. Ключев // Природообустройство. – 2009. – № 1. – С. 87-90.

42. Содержание хлоридов и значение pH в поровом растворе бетона при карбонизации: анализ экспериментальных исследований / С.Н. Леонович, Е.Е. Шалый, Д.А. Литвиновский, А.В. Степанова, А.В. Журавская, В.В. Малюк // Вестник Брестского государственного технического университета. – 2022. – № 2. – С. 20-25.

43. The Irreversibility of the Passive State of Carbon Steel in the Alkaline Concrete Pore Solution under Simulated Anoxic Conditions / P. Lu, S. Sharifi-Asl, B. Kursten, D.D. Macdonald // Journal of The Electrochemical Society. – 2015. – Vol. 162. – No. 10. – Article ID C572.

44. Изотов, В.С. Защитные свойства бетона по отношению к стальной арматуре как функция структуры цементного композита / В.С. Изотов // Известия КГАСУ. – 2006. – №1 (5). – С. 23-27.

45. Quantitative Characterization of Passivation Process of Steel Reinforcement in Concrete towards Durability against Anticorrosion Based on Electrochemical Methods / D. Lv, H. Liu, Q. Miao, W. Wang, G. Tan, C. Shi, H. Li // Applied Sciences. – 2024. – Vol. 14. – Issue 3. – Article no. 1297.



46. Proceedings of the 4th International Symposium on Corrosion of Reinforcement in Concrete Construction / C.L. Page, P.B. Bamforth, J.W. Figg (Eds.). – Cambridge, Great Britain, 1996. – 675 p.

47. Paul, S.C. A Review on Reinforcement Corrosion Mechanism and Measurement Methods in Concrete / S.C. Paul, A.J. Babafemi // Civil Engineering Research Journal. – 2018. – Vol. 5. – Issue 3. – Article ID 555661.

48. Леденев, А.А. Влияние процессов коррозии арматурной стали на долговечность и огнестойкость железобетонных конструкций / А.А. Леденев, В.Т. Перцев // Вестник Воронежского института ГПС МЧС России. – 2015. – № 2 (15). – С. 15-19.

49. Степанова, В.Ф. Влияние степени коррозионного поражения арматуры на совместную работу с бетоном / В.Ф. Степанова, Н.А. Спивак, Е.Н. Королева // Вестник НИЦ «Строительство». – 2024. – Т. 40. – № 1. – С. 105-116.

50. Noh, H.M. Potential Effects of Corrosion Damage on the Performance of Reinforced Concrete Member / H.M. Noh, Y. Sonoda // MATEC Web of Conferences. – 2016. – Vol. 47. – Article ID 02007.

51. Lushnikova, V.Y. The effect of reinforcement corrosion on the adhesion between reinforcement and concrete / V.Y. Lushnikova, A.G. Tamrazyan // Magazine of Civil Engineering. – 2018. – No. 80 (4). – Pp. 128-137.

52. Ahmad, S. Reinforcement corrosion in concrete structures, its monitoring and service life prediction—a review / S. Ahmad // Cement and Concrete Composites. – 2003. – Vol. 25. – Issue 4-5. – Pp. 459-471.

53. Abo Nassar, N.E. Reinforcement corrosion in reinforced concrete Structures: Classification and overview / N.E. Abo Nassar // International Journal of Advanced Engineering, Sciences and Applications. – 2021. – Vol. 2. – No. 1. – Pp. 19-24.

54. Andrade, C. Propagation of reinforcement corrosion: principles, testing and modeling / C. Andrade // Materials and Structures. – 2019. – Vol. 52. – Article no. 2.

55. Светлов, Д.А. Микробиологическая коррозия строительных материалов / Д.А. Светлов, А.Н. Качалов // Интернет-журнал «Транспортные сооружения». – 2019. – № 4. – 19SATS419.

56. Яркеева, Н.Р. К вопросу о микробиологической коррозии на месторождениях Западной Сибири / Н.Р. Яркеева, Э.А. Насыров, Э.Р. Газизова // Проблемы сбора, подготовки и транспорта нефти и нефтепродуктов. – 2019. – № 3 (119). – С. 89-94.

57. Кашковский, Р.В. Микробиологические аспекты коррозионного разрушения подземных трубопроводов / Р.В. Кашковский, Н.С. Хохлачев // Вести газовой науки. – 2022. – № 1 (50). – С. 57-77.

58. Инчик, В.В. Микробная деструкция и солевая коррозия кирпичной кладки / В.В. Инчик // Вестник гражданских инженеров. – 2018. – № 6 (71). – С. 86-92.

59. Хмелевская, И.А. Микробиологические повреждения объектов культурного наследия на территории музея-заповедника «Михайловское» (Псковская область) / И.А. Хмелевская // Экосистемы. – 2023. – № 34. – С. 215-224.

60. Microbiologically Influenced Corrosion of a Pipeline in a Petrochemical Plant / M. Kiani Khouzani, A. Bahrami, A. Hosseini-Abari, M. Khandouzi, P. Taheri // Metals. – 2019. – Vol. 9. – Issue 4. – Article no. 459.

61. Olufowora, O.Y. Analyses of Microbial Effect Corroding Oil Pipelines in Escravos Gas Plant, Nigeria / O.Y. Olufowora, S.O. Akinwande // Journal of Microbiology Research. – 2021. – Vol. 11. – No. 1. – Pp. 1-7.

62. Microbial enhanced corrosion of hydraulic concrete structures under hydrodynamic conditions: Microbial community composition and functional prediction / Y. Li, M. Wan, J. Du, L. Lin, W. Cai, L. Wang // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 248. – Article ID 118609.

63. Zheryateva, T.V. Microbiological corrosion of concrete structures of hydraulic facilities / T.V. Zheryateva, E.V. Lebedeva, G.I. Karavako // Geomicrobiology Journal. – 1991. – Vol. 9. – Issue 2-3. – Pp. 119-127.

64. Dakal, T.C. Microbially induced deterioration of architectural heritages: routes and mechanisms involved / T.C. Dakal, S.S. Cameotra // Environmental Sciences Europe. – 2012. – Vol. 24. – Article no. 36.

65. Telegdi, J. Review on the microbiologically influenced corrosion and the function of biofilms / J. Telegdi, A. Shaban, L. Trif // *The International Journal of Corrosion and Scale Inhibition*. – 2020. – Vol. 9. – No. 1. – Pp. 1-33.

66. Люсова, Л.Р. Способы борьбы с биопленками на поверхности полимерных материалов / Л.Р. Люсова, А.А. Ильин, Л.С. Шибряева // *Тонкие химические технологии*. – 2018. – Т. 13. – № 6. – С. 5-27

67. Биокоррозия, биообрастание и современные методы борьбы с ними / Т.А. Кочина, Ю.А. Кондратенко, О.А. Шилова, Д.Ю. Власов // *Физикохимия поверхности и защита материалов*. – 2022. – Т. 58. – № 1. – С. 86-112.

68. Уряшева, Н.Н. Взаимодействие микроорганизмов с каменными строительными материалами / Н.Н. Уряшева // *Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура*. – 2017. – Т. 17. – № 3. – С. 65-71.

69. An overview of techniques for the characterization and quantification of microbial colonization on stone monuments / A. Mihajlovski, D. Seyer, H. Benamara F. Bousta, P. Di Martino // *Annals of Microbiology*. – 2015. – Vol. 65. – Pp. 1243-1255.

70. Звягинцев, Д.Г. Взаимодействие микроорганизмов с твердыми поверхностями / Д.Г. Звягинцев. – Москва: Изд-во Моск. ун-та, 1973. – 176 с.

71. Власов, А. Особенности микробной колонизации гранита в моделируемых условиях / А. Власов, Е. Нестеров, М. Зеленская // *Известия Российского государственного педагогического университета им. А.И. Герцена*. – 2015. – № 173. – С. 132-136.

72. Gaylarde, C.C. Influence of Environment on Microbial Colonization of Historic Stone Buildings with Emphasis on Cyanobacteria / C.C. Gaylarde // *Heritage*. – 2020. – Vol. 3. – Issue 4. – Pp. 1469-1482.

73. Bertron, A. Understanding interactions between cementitious materials and microorganisms: a key to sustainable and safe concrete structures in various contexts / A. Bertron // *Materials and Structures*. – 2014. – Vol. 47. – Pp. 1787-1806.

74. Брюханов, А.Л. Роль микроорганизмов в разрушении бетонных и железобетонных конструкций / А.Л. Брюханов, Д.Ю. Власов // Гидротехническое строительство. – 2020. – № 7. – С. 7-13.

75. Ibrahim, A.M. The corrosion effect of sulfur-reducing bacteria on reinforced high strength concrete / A.M. Ibrahim, A. Neama, S.M. Muhsen // Diyala Journal of Engineering Sciences. – 2015. – Vol. 8. – No. 4. – Pp. 144-156.

76. Microbiologically Induced Deterioration and Protection of Concrete in Municipal Sewerage System: Technical Review / V. Kaushal, M. Najafi, J. Love, S.R. Qasim // Journal of Pipeline Systems Engineering and Practice. – 2020. – Vol. 11. – Issue 1. – Article ID 0000424.

77. Anichi, S.E. Biodeterioration of Pipeline Concrete Coating Material by Iron Oxidizing and Sulphate Reducing Bacteria / S.E. Anichi, G.O. Abu // Journal of Petroleum & Environmental Biotechnology. – 2012. – Vol. 3. – Issue 1. – Article no. 114.

78. Hamilton, W.A. Sulphate-Reducing Bacteria and Their Role in Biocorrosion / W.A. Hamilton // H.C. Flemming, G.G. Geesey (eds). Biofouling and Biocorrosion in Industrial Water Systems. – Springer, Berlin, Heidelberg, 1991. – Pp. 187-193.

79. Sulphur Oxidizing Bacteria as the Causative Factor of Biocorrosion of Concrete / A. Estokova, V. Ondrejka Harbulakova, A. Luptakova, M. Prascakova, N. Stevulova // Chemical Engineering Transactions. – 2011. – Vol. 24. – Pp. 1147-1152.

80. Логинова, С.А. Исследование различных видов биологической коррозии бетона / С.А. Логинова, А.А. Петренко // Вестник Дагестанского государственного технического университета. Технические науки. – 2022. – Т. 49. – № 2. – С. 150-157.

81. Василенко, М.И. Микробиологические особенности процесса повреждения бетонных поверхностей / М.И. Василенко, Е.Н. Гончарова // Фундаментальные исследования. – 2013. – № 4-4. – С. 886-891.

82. Microorganisms in the Deterioration and Preservation of Cultural Heritage / E. Joseph (ed.). – Springer, Cham, 2021. – 367 p.

83. Metabolic Activity of Micromycetes Affecting Urban Concrete Constructions / G. Yakovleva , E. Sagadeev, V. Stroganov, O. Kozlova, R. Okunev, O. Ilinskaya // The Scientific World Journal. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 8360287.

84. Биологическая коррозия бетонов / В.Т. Ерофеев, С.Д.С. Аль Дулайми, А.П. Федорцов, А.Д. Богатов, В.А. Федорцов // Строительные материалы. – 2020. – № 11. – С. 13-23.

85. Влияние микроорганизмов на физико-механические свойства бетона / К.Б. Строкин, Д.Г. Новиков, В.С. Коновалова, Н.С. Касьяненко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 10. – С. 90-98.

86. Духанина, У.Н. Влияние бактериальных микроорганизмов на развитие биокоррозии бетона / У.Н. Духанина // Вестник науки. – 2023. – Т. 5. – № 6 (63). – С. 472-476.

87. Денисов, А.А. Биокоррозия бетонных строительных конструкций в контакте с пресной водой / А.А. Денисов, А.М. Ганяев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2011. – Т. 13. – № 5 (2). – С. 158-161.

88. The Role of Microorganisms in the Destruction of Concrete and Reinforced Concrete Structures / A.L. Bryukhanov, D.Y. Vlasov, M.A. Maiorova, I.M. Tsarovtseva // Power Technology and Engineering. – 2021. – Vol. 54. – Pp. 609-614.

89. Rendon Diaz Miron, L.E. The Effect of Microorganisms on Concrete Weathering / L.E. Rendon Diaz Miron, M.R. Lara // L. Rendon Diaz Miron, D. Koleva (eds). Concrete Durability. – Springer, Cham, 2017. – Pp 1-10.

90. Rendon Diaz Miron, L.E. Microorganisms Concrete Interactions / L.E. Rendon Diaz Miron, M.E. Lara Magaña, M.R. Lara // MRS Proceedings. – 2015. – Vol. 1768. – Article ID imrc2014-6d-006.

91. Sand, W. Biodeterioration of mineral materials by microorganisms — biogenic sulfuric and nitric acid corrosion of concrete and natural stone / W. Sand, E. Bock // Geomicrobiological Journal. – 1991. – Vol. 9. – No. 2-3. – Pp. 129-138.

92. Власов, Д.Ю. Микобиота каменистого субстрата в городской среде / Д.Ю. Власов, М.С. Зеленская, Е.В. Сафронова // Микология и фитопатология. – 2004. – Т. 38. – Вып. 4. – С. 13-22.

93. Microbiological contamination of reinforced concrete structures in the poultry complex / T. Erofeev, E. Masenina, E. Zaharova, I. Erofeeva, V. Tolmacheva, I. Kotlyarskaya // AlfaBuild. – 2022. – Vol. 25. – Article No. 2501.

94. Pinna, D. Biofilms and lichens on stone monuments: do they damage or protect? / D. Pinna // Frontiers in Microbiology. – 2014. – Vol. 5. – Article no. 133.

95. Геращенко, А.Н. Удаление биологических загрязнений с поверхности памятников из камня при помощи лазерной обработки (примеры практических реставрационных работ с использованием лазера) / А.Н. Геращенко, В.А. Парфенов // Приборостроение и информационно-измерительные технологии. – 2017. – № 2. – С. 61-68.

96. Дмитриева, К.Г. Биодеструкция строительных материалов. Влияние органических кислот, выделяемых грибами / К.Г. Дмитриева // Молодой ученый. – 2018. – № 12 (198). – С. 41-43.

97. The Ecology of Acidophilic Microorganisms in the Corroding Concrete Sewer Environment / X. Li, U. Kappler, G. Jiang, P.L. Bond // Frontiers in Microbiology. – 2017. – Vol. 8. – Article no. 683.

98. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из железобетона в условиях микробиологической коррозии / К.Б. Строкин, Д.Г. Новиков, В.С. Коновалова, С.А. Логинова, Б.Е. Нармания // Современные проблемы гражданской защиты. – 2020. – № 4. – С. 62-69.

99. Sterflinger, K. Fungi: Their role in deterioration of cultural heritage / K. Sterflinger // Fungal biology reviews. – 2010. – Vol. 24. – Pp. 47-55.

100. Биологическое выветривание гранита в условиях городской среды / Е.Г. Панова, А.Д. Власов, Т.А. Попова, М.С. Зеленская, Д.Ю. Власов // Биосфера. – 2015. – Т. 7. – № 1. – С. 61-79.

101. Farooq, M. Mycobial deterioration of stone monuments of Dharmarajika, Taxila / M. Farooq, M. Hassan, F. Gull // Journal of Microbiology & Experimentation. – 2015. – Vol. 2. – Issue 1. – Pp. 29-33.

102. Мониторинг микобиоты каменных памятников Музейных некрополей Санкт-Петербурга / С.Ю. Бобир, М.С. Зеленская, Д.Ю. Власов, Е.М. Нестеров // Проблемы региональной экологии. – 2019. – № 6. – С. 27-32.

103. Петушкова, Ю.А. Методологические аспекты исследования микробиоты памятников истории и культуры: диссертация ... кандидата биологических наук: 03.00.16, 03.00.07 / Ю.А. Петушкова. – Москва, 2005. – 195 с.

104. Distribution and Diversity of Bacteria and Fungi Colonization in Stone Monuments Analyzed by High-Throughput Sequencing / Q. Li, B. Zhang, Z. He, X. Yang // PLoS ONE. – 2016. – Vol. 11. – Issue 9. – Article ID e0163287.

105. The accelerating effects of the microorganisms on biodeterioration of stone monuments under air pollution and continental-cold climatic conditions in Erzurum, Turkey / Y. Nuhoglu, E. Oguz, H. Uslu, A. Ozbek, B. Ipekoglu, I. Ocak, I. Hasenekoglu // Science of the Total Environment. – 2006. – Vol. 364. – Pp. 272-283.

106. Ascomycete fungi on dimension stone of the “Burg Gleichen”, Thuringia / C. Hallmann, D. Fritzlar, L. Stannek, M. Hoppert // Environmental Earth Sciences. – 2011. – Vol. 63. – Pp. 1713-1722.

107. Rock-inhabiting fungi and their role in deterioration of stone monuments in the Mediterranean area / S. Onofri, L. Zucconi, D. Isola, L. Selbmann // Plant Biosystems - An International Journal Dealing with All Aspects of Plant Biology. – 2014. – Vol. 148. – Issue 2. – Pp. 384-391.

108. Singh, R. The distribution and diversity of fungi and macroflora on the temple groups of Khajuraho (M.P) / R. Singh, J. Tiwari, N.K. Ahirwar // International Journal of Research in Applied, Natural and Social Sciences. – 2018. – Vol. 6. – Issue 6. – Pp. 11-18.

109. Чижик, К.И. Микробиологическая коррозия бетона в системах водоотведения. Стадии развития / К.И. Чижик, К.В. Семенов, Н.В. Белоокая // Вестник Иркутского государственного технического университета. – 2014. – № 12 (95). – С. 140-144.

110. Viitanen, H. Moisture and Bio-Deterioration Risk of Building Materials and Structures / H. Viitanen // H. Nakajima (ed.) Mass Transfer - Advanced Aspects. – InTech, 2011. – Pp. 579-594.

111. Biogenic deterioration of concrete and its mitigation technologies / T. Noeiaghahi, A. Mukherjee, N. Dhami, S.-R. Chae // Construction and Building Materials. – 2017. – Vol. 149. – Pp. 575-586.

112. Specific Features of Biocorrosion of the Circulation Cooling System in the Petrochemical Industry / A. Laptev, O. Poltarukha, T. Tourova, D. Sokolova, A. Golubev, I. Golubev // E3S Web of Conferences. – 2021. – Vol. 225. – Article ID 01006.

113. Biofilm growth and control in cooling water industrial systems / F. Di Pippo, L. Di Gregorio, R. Congestri, V. Tandoi, S. Rossetti // FEMS Microbiology Ecology. – 2018. – Vol. 94. – Issue 5. – Article ID fiy044.

114. Corrosion by bacteria of concrete in sewerage systems and inhibitory effects of formates on their growth / T. Yamanaka, I. Aso, S. Togashi, M. Tanigawa, K. Shoji, T. Watanabe, N. Watanabe, K. Maki, H. Suzuki // Water Research. – 2002. – Vol. 36. – Issue 10. – Pp. 2636-2642.

115. Characterization of sulfur oxidizing bacteria related to biogenic sulfuric acid corrosion in sludge digesters / B. Huber, B. Herzog, J.E. Drewes, K. Koch, E. Müller // BMC Microbiology. – 2016. – Vol. 16. – Article no. 153.

116. Bacterial Kinetics of Sulfur Oxidizing Bacteria and Their Biodeterioration Rates of Concrete Sewer Pipe Samples / A. Bielefeldt, Ma.G.D. Gutierrez-Padilla, S. Ovtchinnikov, J. Silverstein, M. Hernandez // Journal of Environmental Engineering. – 2010. – Vol. 136. – No. 7. – Pp. 731-738.

117. Aruliah, R. Characterization of Corrosive Bacterial Consortia Isolated from Water in a Cooling Tower / R. Aruliah, Y.-P. Ting // International Scholarly Research Notices. – 2014. – Vol. 2014. – Issue 1. – Article ID 803219.

118. Розенталь, Н.К. Бетоны высокой коррозионной стойкости и нормирование их характеристик / Н.К. Розенталь, В.Ф. Степанова, Г.В. Чехний // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. – 2017. – № 3-4. – С. 14-19.



119. Кравцова, О.Н. Влагоперенос в бетонах с различным содержанием противоморозной добавки / О.Н. Кравцова, Е.Г. Старостин, А.М. Тимофеев // Известия Самарского научного центра Российской академии наук. – 2012. – Т. 14. – № 4 (5). – С. 1250-1252.

120. Abbas, S. Ultra-High Performance Concrete: Mechanical Performance, Durability, Sustainability and Implementation Challenges / S. Abbas, M.L. Nehdi, M.A. Saleem // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2016. – Vol. 10. – Pp. 271-295.

121. Федюк, Р.С. Исследование водопоглощения мелкозернистого фибробетона на композиционном вяжущем / Р.С. Федюк // Фундаментальные исследования. – 2016. – № 2-2. – С. 303-307.

122. Research on the Corrosion/Permeability/Frost Resistance of Concrete by Experimental and Microscopic Mechanisms Under Different Water–Binder Ratios / R. Zhang, P. Liu, L. Ma, Z. Yang, H. Chen, H.X. Zhu, H. Xiao, J. Li // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2020. – Vol. 14. – Article no. 10.

123. Zhang, S.P. Evaluation of Relationship between Water Absorption and Durability of Concrete Materials / S.P. Zhang, L. Zong // Advances in Materials Science and Engineering. – 2014. – Vol. 2014. – Article ID 650373.

124. Restriction of  $\text{Cl}^-$  and  $\text{SO}_4^{2-}$  Ions Transport in Alkali Activated Slag Cement Concrete in Seawater / P. Kryvenko, I. Rudenko, O. Konstantynovskyi, O. Boiko // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2021. – Vol. 1164. – Article ID 012066.

125. Effect of Mixture Design Parameters and Wetting-Drying Cycles on Resistance of Concrete to Sulfuric Acid Attack / E. Hewayde, M. Nehdi, E. Allouche, G. Nakhla // Journal of Materials in Civil Engineering. – 2007. – Vol. 19. – Issue 2. – Pp. 155-163.

126. Морозов, Е.А. Биологическое разрушение и повышение биостойкости строительных материалов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Е.А. Морозов. – Саранск, 2000. – 172 с.

127. Новиков, Д.Г. Исследование коррозионного разрушения системы «цементный бетон – стальная арматура» в условиях микробиологической коррозии: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Новиков Денис Геннадьевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»]. – Южно-Сахалинск, 2021. – 185 с.

128. Горбунова, О.А. Предотвращение биогенной деструкции и повышение качества цементной матрицы, иммобилизирующей радиоактивные отходы: диссертация ... доктора технических наук: 05.17.11, 25.00.36 / Горбунова Ольга Анатольевна; [Место защиты: Российский химико-технологический университет]. – Москва, 2012. – 358 с.

129. Biodeterioration of concrete by the fungus *Fusarium* / J.-D. Gu, T.E. Ford, N.S. Berke, R. Mitchell // International Biodeterioration & Biodegradation. – 1998. – Vol. 41. – Issue 2. – Pp. 101-109.

130. Изменение структурно-фазового состава цементного бетона при микробиологической коррозии / К.Б. Строкин, Д.Г. Новиков, В.С. Коновалова, Н.С. Касьяненко // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2021. – № 11. – С. 106-113.

131. Строганов, В.Ф. Проблемы биоповреждения минеральных строительных материалов в модельных средах / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2014. – № 3 (29). – С. 140-147.

132. Шаповалов, И.В. Биоповреждение строительных материалов плесневыми грибами: Дис. ... канд. техн. наук: 05.23.05 / И.В. Шаповалов. – Белгород, 2003. – 155 с.

133. Сазанова, К.В. Образование органических кислот грибами, изолированными с поверхности памятников из камня / К.В. Сазанова, С.М. Щипарёв, Д.Ю. Власов // Микробиология. – 2014. – Т. 83. – № 5. – С. 525-533.

134. Логинова, С.А. Исследования процессов массопереноса при биокоррозии цементных бетонов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.02.13 / Логинова Светлана Андреевна; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»]. – Иваново, 2020. – 153 с.

135. Биокоррозия цементных бетонов, особенности ее развития, оценки и прогнозирования / В.Т. Ерофеев, А.П. Федорцов, А.Д. Богатов, В.А. Федорцов // Фундаментальные исследования. – 2014. – № 12-4. – С. 708-716.

136. A comprehensive study on the risk of biocorrosion of building materials / A. Łowińska-Kluge, D. Horbik, A. Zgoła-Grześkowiak, E. Stanisław, Z. Górski // Corrosion Engineering, Science and Technology. – 2017. – Vol. 52. – Issue 1. – Pp. 13-21.

137. Sustainable carbon sources for microbial organic acid production with filamentous fungi / S. Dörsam, J. Fessler, O. Gorte, T. Hahn, S. Zibek, C. Syldatk, K. Ochsenreither // Biotechnology for Biofuels. – 2017. – Vol. 10. – Article no. 242.

138. Влияние различных концентраций глюкозы на синтез молочной кислоты бактериями рода *Enterococcus* / А.П. Непомнящий, Н.Ю. Шарова, Р.Е. Моисеев, В.Э. Путилов, О.П. Свердлова, И.Н. Зубков, А.А. Принцева // Научный журнал НИУ ИТМО. Серия «Процессы и аппараты пищевых производств». – 2023. – № 3. – С. 40-50.

139. Hamdy, H.S. Citric acid production by *Aspergillus niger* grown on orange peel medium fortified with cane molasses / H.S. Hamdy // Annals of Microbiology. – 2013. – Vol. 63. – Pp. 267-278.

140. Строганов, В.Ф. Исследование устойчивости цементно-песчаных растворов при экспозиции в среде карбоновых кислот: лимонной и щавелевой / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев, Б.Р. Вахитов // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2015. – № 3 (33). – С. 153-158.

141. Органические кислоты микромицетов, изолированных с каменистых субстратов / К.В. Барина, Д.Ю. Власов, С.М. Щипарев, М.С. Зеленская, А.В. Русаков, О.В. Франк-Каменецкая // Микология и фитопатология. – 2010. – Т. 44. – № 2. – С. 137-142.

142. Pinna, D. Fungal physiology and the formation of calcium oxalate films on stone monuments / D. Pinna // Aerobiologia. – 1993. – Vol. 9. – Pp. 157-167.

143. Exploring fungal biodiversity: organic acid production by 66 strains of filamentous fungi / N. Liaud, C. Giniés, D. Navarro, N. Fabre, S. Crapart, I. Herpoël-

Gimbert, A. Levasseur, S. Raouche, J.-C. Sigoillot // *Fungal Biology and Biotechnology*. – 2014. – Vol. 1. – Article no. 1.

144. Сазанова, К.В. Органические кислоты грибов и их эколого-физиологическое значение: диссертация ... кандидата биологических наук: 03.01.05, 03.02.12 / Сазанова Катерина Владимировна; [Место защиты: Ботан. ин-т им. В.Л. Комарова РАН]. – Санкт-Петербург, 2014. – 159 с.

145. Gutarowska, B. The ability of filamentous fungi to produce acids on indoor building materials / B. Gutarowska, A. Czyżowska // *Annals of Microbiology*. – 2009. – Vol. 59. – Pp. 807-813.

146. О специфичности действия биоцидов на микроорганизмы, вызывающие биоповреждения пористых строительных материалов / Б.Н. Огарков, Н.Е. Буковская, Г.Р. Огаркова, Л.В. Самусенок // *Известия Иркутского государственного университета. Серия «Биология. Экология»*. – 2013. – Т. 6. – № 2. – С. 144-152.

147. Изучение процессов повреждения цементного камня растворами серной кислоты различной концентрации / В.П. Селяев, А.А. Седова, Л.И. Куприяшкина, А.К. Осипов // *Известия высших учебных заведений. Поволжский регион. Естественные науки*. – 2015. – № 3 (11). – С. 61-68.

148. Лосева, Ю.В. Исследование процессов массопереноса при кислотной коррозии цементных бетонов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.02.13 / Лосева Юлия Валерьевна; [Место защиты: Иван. гос. политехн. ун-т]. – Иваново, 2017. – 159 с.

149. Deterioration mechanism of steam-cured concrete subjected to coupled environmental acid and drying action / G. Long, Y. Xie, Z. Luo, L. Qu, J.L. Zhou, W. Li // *Journal of Infrastructure Preservation and Resilience*. – 2020. – Vol. 1. – Article no. 5.

150. A critical review on the effect of organic acids on cement-based materials / C.M. Ninan, A. Ajay, K.P. Ramaswamy, A.V. Thomas, A. Bertron // *IOP Conference Series: Earth and Environmental Science*. – 2020. – Vol. 491. – Article ID 012045.

151. Dubey, R.S. Microbiologically influenced corrosion of concrete: a review / R.S. Dubey, S. Yaman // *International Journal of Current Research*. – 2019. – Vol. 11. – Issue 06. – Pp. 4282-4287.

152. Евсяков, А.С. Исследование влияния кольматации на массообменные процессы, протекающие при жидкостной коррозии цементных бетонов: диссертация ... кандидата технических наук: 05.02.13 / Евсяков Артем Сергеевич; [Место защиты: ФГБОУ ВО «Ивановский государственный политехнический университет»]. – Иваново, 2021. – 154 с.

153. Яковлев, В.В. Прогнозирование коррозионной стойкости бетона и железобетона в агрессивных жидких и газовых средах: диссертация ... доктора технических наук: 05.23.05. – Уфа, 2000. – 411 с.

154. Allahverdi, A. Acidic corrosion of hydrated cement based materials. Part 1. Mechanism of the phenomenon / A. Allahverdi, F. Škvára // *Ceramics – Silikáty*. – 2000. – Vol. 44. – Issue 3. – Pp. 114-120.

155. Федосов, С.В. Сульфатная коррозия бетона / С.В. Федосов, С.М. Базанов. – Москва: Изд-во Ассоц. строит. вузов, 2003. – 191 с.

156. Influence of Initial Damage Degree on the Degradation of Concrete Under Sulfate Attack and Wetting–Drying Cycles / Y. Lv, W. Zhang, F. Wu, H. Li, Y. Zhang, G. Xu // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2020. – Vol. 14. – Article no. 47.

157. Кафтаева, М.В. О влиянии первичного и вторичного этtringита на качество автоклавного газобетона / М.В. Кафтаева, И.Ш. Рахимбаев // *Международный журнал прикладных и фундаментальных исследований*. – 2013. – № 10-2. – С. 325-327.

158. Chen, J.-K. Long-term evolution of delayed ettringite and gypsum in Portland cement 3 mortars under sulfate erosion / J.-K. Chen, M.-Q. Jiang // *Construction and Building Materials*. – 2009. – Vol. 23. – Issue 2. – Pp. 812-816.

159. Microbiologically Induced Concrete Corrosion: A Concise Review of Assessment Methods, Effects, and Corrosion-Resistant Coating Materials / B.

Chaudhari, B. Panda, B. Šavija, S. Chandra Paul // *Materials*. – 2022. – Vol. 15. – Issue 12. – Article no. 4279.

160. Microbiologically induced concrete corrosion: a case study from a combined sewer network / C. Grengg, F. Mittermayr, A. Baldermann, M.E. Böttcher, A. Leis, G. Koraimann, P. Grunert, M. Dietzel // *Cement and Concrete Research*. – 2015. – Vol. 77. – Pp. 16-25.

161. Resistance of sand bitumen concrete when exposed to microbiological media / T. Erofeev, M. Likomaskina, V. Afonin, A. Likomaskin, V. Tolmacheva, I. Kotlyarskaya // *AlfaBuild*. – 2022. – Vol. 25. – Article No 2503.

162. Chromková, I. Influence of Biocorrosion on Concrete Properties / I. Chromková, R. Čechmánek // *Key Engineering Materials*. – 2018. – Vol. 760. – Pp. 83-90.

163. Erbehtas, A.R. Comparison of Chemical and Biogenic Acid Attack on Concrete / A.R. Erbehtas, O.B.Isgor, W.J. Weiss // *ACI Materials Journal*. – 2020. – Vol. 117. – No. 1. – Pp. 255-264.

164. Effects of lactic and citric acid on early-age engineering properties of Portland/calcium aluminate blended cements / G. Kastiukas, X. Zhou, J. Castro-Gomes, S. Huang, M. Saafi // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 101. – Part 1. – Pp. 389-395.

165. Degradation modelling of concrete submitted to sulfuric acid attack / H. Yuan, P. Dangla, P. Chatellier, T. Chaussadent // *Cement and Concrete Research*. – 2013. – Vol. 53. – Pp. 267-277.

166. Study on the effect of *Thiobacillus intermedius* bacteria on the physico-mechanical properties of mortars of ordinary portland cement / O.M. Munyao, J.K. Thiong'o, J.W. Muthengia, D.K. Mutitu, R. Mwirichia, G. Muriithi, J.M. Marangu // *Heliyon*. – 2020. – Vol. 6. – Article ID e03232.

167. Review on the influence of biological deterioration on the surface properties of building materials: organisms, materials, and methods / C. Ferrari, G. Santunione, A. Libbra, A.M. Sgarbi, C. Siligardi, G.S. Barozzi // *International Journal of Design & Nature and Ecodynamics*. – 2015. – Vol. 10. – No. 1. – Pp. 21-39.

168. McCormack, K. The deterioration of concrete by heterothrophic bacteria and fungi. Doctoral thesis / K. McCormack. – University of Central Lancashire, 2001. – 273 p.
169. Physical Removal of Biofilm / D. Barry, H. Kanematsu // (eds) H. Kanematsu, D. Barry. Biofilm and Materials Science. – Springer, Cham, 2015. – Pp 163-167.
170. Zips, A. Ultrasound as a means of detaching biofilms / A. Zips, G. Schaule, H.C. Flemming // Biofouling. – 1990. – Vol. 2. – Issue 4. – Pp. 323-333.
171. A study of the efficacy of ultrasonic waves in removing biofilms / T. Nishikawa, A. Yoshida, A. Khanal, M. Habu, I. Yoshioka, K. Toyoshima, T. Takehara, T. Nishihara, K. Tachibana, K. Tominaga // Gerodontology. – 2010. – Vol. 27. – Issue 3. – Pp. 199-206.
172. Ратинов, В.Б. Добавки в бетон / В.Б. Ратинов, Т.И. Розенберг. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва: Стройиздат, 1989. – 186 с.
173. Добавки в бетон: Справ. пособие / [В.С. Рамачандран и др.]; Под ред. В.С. Рамачандрана; Перевод с англ. Т.И. Розенберг, С.А. Болдырева; Под ред. А.С. Болдырева, В.Б. Ратинова. – Москва: Стройиздат, 1988. – 570 с.
174. Журавская, Н.Е. Биоповреждения бетонных конструкций, мероприятия по восстановлению / Н.Е. Журавская, К.В. Шевченко, Д.А. Журавский // Проблемы современного строительства: материалы Международной научно-технической конференции. – Минск: БНТУ, 2020. – С. 229-237.
175. Гаврильчик, А.В. К вопросу о применении биоцидных добавок при изготовлении эффективных бетонных смесей и бетонов / А.В. Гаврильчик // Научные и инновационные проекты и инициативы молодежи Беларуси и Китая: сборник материалов конференции в рамках Белорусско-Китайского молодежного инновационного форума «Новые горизонты – 2014». – Минск: БНТУ, 2015. – С. 41-42.
176. Рыкунова, М.Д. Бетон с пролонгированной биосопротивляемостью: диссертация ... кандидата технических наук: 2.1.5. / Рыкунова Марина Дмитриевна; [Место защиты: Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова; Диссовет 24.2.276.02 (Д 212.014.07)]. – Белгород, 2023. – 214 с.

177. Rao, P. Microbially Influenced Corrosion and its Control Measures: A Critical Review / P. Rao, L. Mulky // *Journal of Bio- and Tribo-Corrosion*. – 2023. – Vol. 9. – Article no. 57.

178. Дударева, М.О. Биоцидные добавки к цементным системам / М.О. Дударева // *Инженерный вестник Дона*. – 2022. – № 12. – С. 422-436.

179. Composition and properties of cement system with glutaraldehyde / V.V. Strokova, G. Le Saout, V.V. Nelubova, Y.N. Ogurtsova // *Magazine of Civil Engineering*. – 2021. – No. 103(3). – Article No. 10307.

180. Biocidal Binders for the Concretes of Underground Constructions / V. Erofeev, A. Rodin, N. Rodina, V. Kalashnikov, E. Irina // *Procedia Engineering*. – 2016. – Vol. 165. – Pp. 1448-1454.

181. Development of Antibacterial and Antifouling Innovative and Eco-Sustainable Sol–Gel Based Materials: From Marine Areas Protection to Healthcare Applications / I. Ielo, F. Giacobello, A. Castellano, S. Sfameni, G. Rando, M.R. Plutino // *Gels*. – 2022. – Vol. 8. – Issue 1. – Article no. 26.

182. Roy, D.M. Effect of silica fume, metakaolin, and low-calcium fly ash on chemical resistance of concrete / D.M. Roy, P. Arjunan, M.R. Silsbee // *Cement and Concrete Research*. – 2001. – Vol. 31. – Issue 12. – Pp. 1809-1813.

183. Pyatina, T. Acid resistance of calcium aluminate cement–fly ash F blends / T. Pyatina, T. Sugama // *Advances in Cement Research*. – 2016. – Vol. 28. – Issue 7. – Pp. 433-457.

184. Venkatanarayanan, H.K. Evaluation of Sulfate Resistance of Portland Cement Mortars Containing Low-Carbon Rice Husk Ash / H.K. Venkatanarayanan, P.R. Rangaraju // *Journal of materials in civil engineering*. – 2014. – Vol. 26. – Pp. 582-592.

185. Sahaya Ruben, J. Evaluation of acid resistance in concrete Admixed with silica fume and M-sand / J. Sahaya Ruben // *Journal of Advances in chemistry*. – 2016. – Vol. 12. – No. 13. – Pp. 4614-4616.

186. Monteny, J. Resistance of different types of concrete mixtures to sulfuric acid / J. Monteny, N. De Belie, L. Taerwe // *Materials and Structures/Matériaux et Constructions*. – 2003. – Vol. 36. – Pp. 242-249.



187. Application of anticorrosive materials in cement slurry: Progress and prospect / Y. Zhang, J. Wen, X. Yin, X. Zhang // *Frontiers in Materials*. – 2022. – Vol. 9. – Article ID 1110692.

188. Evaluation of Chemical Resistance of Polymer Concrete in Corrosive Environments / M. Golestaneh, G. Najafpour, G. Amini, M. Beigy // *Iranica Journal of Energy & Environment*. – 2013. – Vol. 4. – Issue 3. – Pp. 304-310.

189. Крисман, А.Е. Модифицирование бетонной смеси дисперсией акриловой, ее влияние на эксплуатационные характеристики бетона / А.Е. Крисман // *NovaInfo*. – 2017. – № 66. – С. 22-32.

190. Abdo, Sh. Properties of recycled aggregate pervious concrete modified with Styrene Butadiene Rubber Latex / Sh. Abdo, V.V. Galishnikova, A.M. Fawzy // *Magazine of Civil Engineering*. – 2021. – No. 108 (8). – Article No. 10805.

191. Tripathi, B. Effects of Polymers on Cement Hydration and Properties of Concrete: A Review / B. Tripathi // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9. – Issue 2. – Pp. 2014-2021.

192. Ghernouti, Y. Strength and Durability of Mortar Made with Plastics Bag Waste (MPBW) / Y. Ghernouti, B. Rabehi // *International Journal of Concrete Structures and Materials*. – 2012. – Vol. 6. – Pp. 145-153.

193. An experimental investigation on the erosion resistance of concrete containing various PET particles percentages against sulfuric acid attack / H. Janfeshan Araghi, I.M. Nikbin, S. Rahimi Reskati, E. Rahmani, H. Allahyari // *Construction and Building Materials*. – 2015. – Vol. 77. – Pp. 461-471.

194. Durability properties of concrete made with polyethylene terephthalate and polypropylene as replacement of fine aggregate / S. Raju, V.N.K. Varma, T. Srinivas // *E3S Web of Conferences*. – 2021. – Vol. 309. – Article ID 01131.

195. Antifungal effects of cement mortars with two types of organic antifungal agents / J. Do, H. Song, H. So, Y. Soh // *Cement and Concrete Research*. – 2005. – Vol. 35. – Issue 2. – Pp. 371-376.

196. Noeiaghahi, T. Nanoparticles surface treatment on cemented materials for inhibition of bacterial growth / T. Noeiaghahi, N. Dhami, A. Mukherjee // *Construction and Building Materials*. – 2017. – Vol. 150. – Pp. 880-891.

197. Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review / L. Qiu, S. Dong, A. Ashour, B. Han // *Construction and Building Materials*. – 2020. – Vol. 260. – Article ID 120456.

198. Growth Inhibition by Tungsten in the Sulfur-Oxidizing Bacterium *Acidithiobacillus thiooxidans* / A. Negishi, T. Muraoka, T. Maeda, F. Takeuchi, T. Kanao, K. Kamimura, T. Sugio // *Bioscience, Biotechnology and Biochemistry*. – 2005. – Vol. 69. – Issue 11. – Pp. 2073-2080.

199. Antimicrobial Properties of Zeolite-X and Zeolite-A Ion-Exchanged with Silver, Copper, and Zinc Against a Broad Range of Microorganisms / S. Demirci, Z. Ustaoglu, G.A. Yilmazer, F. Sahin, N. Baç // *Applied Biochemistry and Biotechnology*. – 2014. – Vol. 172. – Pp. 1652-1662.

200. Антибактериальные неорганические агенты: эффективность использования многокомпонентных систем / А.А. Мелешко, А.Г. Афиногенова, Г.Е. Афиногенов, А.А. Спиридонова, В.П. Толстой // *Инфекция и иммунитет*. – 2020. – Т. 10. – № 4. – С. 639-654.

201. De Muynck, W. Effectiveness of admixtures, surface treatments and antimicrobial compounds against biogenic sulfuric acid corrosion of concrete / W. De Muynck, N. De Belie, W. Verstraete // *Cement and Concrete Composites*. – 2009. – Vol. 31. – Issue 3. – Pp. 163-170.

202. Antimicrobial mortar surfaces for the improvement of hygienic conditions / W. De Muynck, N. De Belie, W. Verstraete // *Journal of Applied Microbiology*. – 2010. – Vol. 108. – Issue1. – Pp. 62-72.

203. Cement-based biocide coatings for controlling algal growth in water distribution canals / A. Alum, A. Rashid, B. Mobasher, M. Abbaszadegan // *Cement and Concrete Composites*. – 2008. – Vol. 30. – Issue 9. – Pp. 839-847.

204. Hund-Rinke, K. TiO<sub>2</sub> nanoparticles – Relationship between dispersion preparation method and ecotoxicity in the algal growth test / K. Hund-Rinke, K.

Schlich, A. Wenzel // Umweltwissenschaften und Schadstoff-Forschung. – 2010. – Vol. 22. – Pp. 517-528.

205. Titanium dioxide based strategies to prevent algal fouling on cementitious materials / A. Maury-Ramirez, W. De Muynck, R. Stevens, K. Demeestere, N. De Belie // Cement and Concrete Composites. – 2013. – Vol. 36. – Pp. 93-100.

206. Recent advances in photocatalytic self-cleaning performances of TiO<sub>2</sub>-based building materials / Y. Wei, Q. Wu, H. Meng, Y. Zhang, C. Cao // RSC Advances. – 2023. – Issue 13. – Pp. 20584-20597.

207. Antimicrobial concrete for smart and durable infrastructures: A review / L. Qiu, S. Dong, A. Ashour, B. Han // Construction and Building Materials. – 2020. – Vol. 260. – Article ID 120456.

208. Antimicrobial concrete for development: A critical review / A.U. Adebajo, N. Shafiq, V. Kumar, S.A. Farhan, O.J. Olatoyan, T.I. Qureshi, S.N. Abd Razak, I.C. Adebajo, L. Guillaumat // Journal of Cleaner Production. – 2024. – Vol. 458. – Article ID 142445.

209. US Patent 6162845. Reinforced concrete containing antimicrobial-enhanced fibers / W.W. Freed (Signal Mountain, TN); Synthetic Industries, Inc. (Chickamauga, GA). Publication Date: 19.12.2000.

210. Патент РФ 2 700 066. Композиция для защиты строительных материалов от биоповреждений / А.Ю. Просеков Александр Юрьевич, Л.С. Дышлюк, С.А. Иванова, С.А. Сухих, Н.В. Васильченко. Патентообладатели: Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Кемеровский государственный университет» (КемГУ). Дата подачи заявки: 2018.10.29. Опубликовано: 2019.09.12. Бюл. № 26. 7 с.

211. Antifungal Coatings Based on Ca(OH)<sub>2</sub> Mixed with ZnO/TiO<sub>2</sub> Nanomaterials for Protection of Limestone Monuments / N. Gómez-Ortíz, S. De la Rosa-García, W. González-Gómez, M. Soria-Castro, P. Quintana, G. Oskam, B. Ortega-Morales // ACS Applied Materials & Interfaces. – 2013. – Vol. 5. – Issue 5. – Pp. 1556-1565.

212. Antimicrobial engineered nanoparticles in the built cultural heritage context and their ecotoxicological impact on animals and plants: a brief review / M. Reyes-

Estebanez, B.O. Ortega-Morales, M. Chan-Bacab, C. Granados-Echegoyen, J.C. Camacho-Chab, J.E. Pereañez-Sacarias, C. Gaylarde // *Heritage Science*. – 2018. – Vol. 6. – Article no. 52.

213. Silver nanoparticles in building materials for environment protection against microorganisms / G.D. da Silva, E.J. Guidelli, G.M. de Queiroz-Fernandes, M.R.M. Chaves, O. Baffa, A. Kinoshita // *International Journal of Environmental Science and Technology*. – 2019. – Vol. 16. – Pp. 1239-1248.

214. Ruffolo, S.A. Nanostructured Coatings for Stone Protection: An Overview / S.A. Ruffolo, M.F. La Russa // *Frontiers in Materials*. – 2019. – Vol. 6. – Article no. 147.

215. Antimicrobial potential of ZnO, TiO<sub>2</sub> and SiO<sub>2</sub> nanoparticles in protecting building materials from biodegradation / L. Dyshlyuk, O. Babich, S. Ivanova, N. Vasilchenko, V. Atuchin, I. Korolkov, D. Russakov, A. Prosekov // *International Biodeterioration & Biodegradation*. – 2020. – Vol. 146. – Article ID 104821.

216. Khademmodaresi, Z. The effect of synthesized Cu<sub>2</sub>O on the microbial corrosion inhibition of urban sewer systems / Z. Khademmodaresi, F. Bakhtiari, M. Azizi // *Synthesis and sintering*. – 2021. – Vol. 1. – Pp. 92-98.

217. Mahal, J.D. Cathodic Protection of Carbon Steel Pipes Affected by Microbial Corrosion in Different Soil Texture / J.D. Mahal, M.A. Hasan // *Tikrit Journal for Agricultural Sciences*. – 2015. – Vol. 15. – Issue 4. – Pp. 1-1.

218. Nitrite reductase activity of sulphate-reducing bacteria prevents their inhibition by nitrate-reducing, sulphide-oxidizing bacteria / E.A. Greene, C. Hubert, M. Nemati, G.E. Jenneman, G. Voordouw // *Environmental microbiology*. – 2003. – Vol. 5. – Issue 7. – Pp. 607-617.

219. Interactions between Nitrate-Reducing and Sulfate-Reducing Bacteria Coexisting in a Hydrogen-Fed Biofilm / A. Ontiveros-Valencia, M. Ziv-El, H.-P. Zhao, L. Feng, B.E. Rittmann, R. Krajmalnik-Brown // *Environmental Science & Technology*. – 2012. – Vol. 46. – Issue 20. – Pp. 11289-11298.

220. Isolation of nitrate-reducing bacteria from an offshore reservoir and the associated biosurfactant production / F. Fan, B. Zhang, P.L. Morrill, T. Husain // *RSC Advances*. – 2018. – Vol. 8. – Pp. 26596-26609.

221. Inhibition of microbiological corrosion of concrete by nickel sulfide / A.G. Bykov, V.N. Polivtseva, T.N. Abashina, M.B. Vainshtein // *Protection of Metals and Physical Chemistry of Surfaces*. – 2015. – Vol. 51. – Pp. 1194-1197.
222. Sadler, W.R. The inhibition of microorganisms by heavy metals / W.R. Sadler, P.A. Trudinger // *Mineralium Deposita*. – 1967. – Vol. 2. – Pp. 158-168.
223. Synthesis of CuO–ZnO composite nanoparticles by electrical explosion of wires and their antibacterial activities / A.S. Lozhkomoev, O.V. Bakina, A.V. Pervikov, S.O. Kazantsev, E.A. Glazkova // *Journal of Materials Science: Materials in Electronics*. – 2019. – Vol. 30. – Pp. 13209-13216.
224. Carbone, M. Antimicrobial power of Cu/Zn mixed oxide nanoparticles to *Escherichia coli* / M. Carbone, R. Briancesco, L. Bonadonna // *Environmental Nanotechnology, Monitoring & Management*. – 2017. – Vol. 7. – Pp. 97-102.
225. Токсичность никеля для тионовых бактерий / Л.И. Ахметов, А.Г. Быков, М.Б. Вайнштейн, Т.З. Есикова, А.Е. Филонов, Л.Н. Крылова, С. Мортазави // *Известия Тульского государственного университета Естественные науки*. – 2010. – Вып. 1. – С. 167-174.
226. Бузолёва, Л.С. Влияние тяжёлых металлов на размножение патогенных бактерий / Л.С. Бузолёва, А.М. Кривошеева // *Успехи современного естествознания*. – 2013. – № 7. – С. 30-33.
227. Bactericidal activity of Cu-, Zn-, and Ag-containing zeolites toward *Escherichia coli* isolates / J. Milenkovic, J. Hrenovic, D. Matijasevic, M. Niksic, N. Rajic // *Environmental Science and Pollution Research*. – 2017. – Vol. 24. – Pp. 20273-20281.
228. Armayani, M. The Properties of Nano Silver (Ag)-Geopolymer as Antibacterial Composite for Functional Surface Materials / M. Armayani, A.P. Muhammad, Subaer // *MATEC Web of Conferences*. – 2017. – Vol. 97. – Article ID 01010.
229. Anti-microbial efficiency of nano silver–silica modified geopolymer mortar for eco-friendly green construction technology / D. Adak, M. Sarkar, M. Maiti, A. Tamang, S. Mandal, B. Chattopadhyay // *RSC Advances*. – 2015. – Vol. 5. – Pp. 64037-64045.

230. Полимерные защитные покрытия от биокоррозии / В.Ф. Строганов, Е.В. Сагадеев, В.А. Бойчук, О.В. Стоянов, А.М. Мухаметова // Вестник Казанского технологического университета. – 2014. – Т. 17. – № 18. – С. 149-154.

231. Кудинов, П.И. Эффективность защиты технологических трубопроводов от биоповреждений / П.И. Кудинов, И.В. Наумович // Известия высших учебных заведений. Пищевая технология. – 2006. – № 1 (290). – С. 118-120.

232. Современное состояние защиты трубопроводов от коррозии полимерными покрытиями / Р.А. Харисов, А.Р. Хабирова, Ф.М. Мустафин, Р.А. Хабиров // Нефтегазовое дело. – 2005. – № 1. – С. 2.

233. Polymers for Combating Biocorrosion / J. Guo, S. Yuan, W. Jiang, L. Lv, B. Liang, S.O. Pehkonen // Frontiers in Materials. – 2018. – Vol. 5. – Article no. 10.

234. Durability of alkali-activated fly ash-slag concrete - state of art / Hamsashree, P. Pandit, S. Prashanth, D.N. Katpady // Innovative Infrastructure Solutions. – 2024. – Vol. 9. – Article no. 222.

235. Impact of Silica Nanoparticles on the Durability of fly Ash Concrete / D. Ali, U. Sharma, R. Singh, L.P. Singh // Frontiers in Built Environment. – 2021. – Vol. 7. – Article ID 665549.

236. Effect of Fly Ash and Ground Granulated Blast-Furnace Slag on Sulfuric Acid Resistance of Concrete / B.X. Li, K. Yang, J. Liu, M.K. Zhou // Advanced Materials Research. – 2011. – Vols. 243-249. – Pp. 1860-1865.

237. Александрова, О.В. Влияние минеральных добавок на коррозионную стойкость стальной арматуры в железобетонных конструкциях / О.В. Александрова, Нгуен Дык Винь Куанг, Б.И. Булгаков // Строительные материалы. 2023. – № 1-2. – С. 69-75.

238. Влияние добавок микрокремнезема на коррозионную стойкость арматурной стали в бетоне / В.Ф. Степанова, С.С. Каприелов, А.В. Шейнфельд, П.И. Барыкин // Бетон и железобетон. – 1993. – № 5. – С. 28-30.

239. Improvement of High-Volume Fly Ash Cementitious Material Using Single Alkali Activation / W. Chalee, R. Soeurt, P. Pachana, S. Songpiriyakij // International Journal of Concrete Structures and Materials. – 2021. – Vol. 15. – Article no. 44.

240. Study of Durability of Concrete with Fly Ash as Fine Aggregate under Alternative Interactions of Freeze-Thaw and Carbonation / M. Mao, D. Zhang, Q. Yang, W. Zhang // *Advances in Civil Engineering*. – 2019. – Vol. 2019. – Article ID 4693893.

241. The fine high-calcium fly ash as the basis of composite cementing material / O.M. Sharonova, V.V. Yumashev, L.A. Solovyov, A.G. Anshits // *Magazine of Civil Engineering*. – 2019. – No. 91(7). – Pp. 60-72.

242. Kiyaneets, A.V. Concrete with recycled polyethylene terephthalate fiber / A.V. Kiyaneets // *Magazine of Civil Engineering*. – 2018. – No. 84(8). – Pp. 109-118.

243. Polymer-modified cement mortars: Their enhanced properties, applications, prospects, and challenges / X. Zhang, M. Du, H. Fang, M. Shi, C. Zhang, F. Wang // *Construction and Building Materials*. – 2021. – Vol. 299. – Article ID 124290.

244. Polymer for Internal Hydrophobization of Cement-Based Materials: Design, Synthesis, and Properties / X. Liu, X. Song, Z. Wang, C. Xia, T. Li, X. Li, Q. Xu, S. Cui, S. Qian // *Polymers*. – 2021. – Vol. 13. – Article ID 3069.

245. Czarnecki, L. Polymer-Concrete Composites for the repair of concrete structures / L. Czarnecki // *MATEC Web of Conferences*. – 2018. – Vol. 199. – Article ID 01006.

246. Исследование влияния комплекса модификаторов на кинетику твердения бетонов / С.Н. Анисимов, О.В. Кононова, А.Ю. Лешканов, А.О. Смирнов // *Современные проблемы науки и образования*. – 2014. – № 4.

247. Bogdanov, R.R. Process of hydration and structure formation of the modified self-compacting concrete / R.R. Bogdanov, R.A. Ibragimov // *Magazine of Civil Engineering*. – 2017. – No. 5(73). – Pp. 14-24.

248. Tripathi, B. Effects of Polymers on Cement Hydration and Properties of Concrete: A Review / B. Tripathi // *ACS Omega*. – 2024. – Vol. 9. – Issue 2. – Pp. 2014-2021.

249. Bhikshma, V. An experimental study on behavior of polymer cement concrete / V. Bhikshma, K. Jagannadha Rao, B. Balaji // *Asian Journal of Civil Engineering*. – 2010. – Vol. 11. – No. 5. – Pp. 563-573.

250. Neville, A.M. *Concrete Technology* (2nd Edition) / A.M. Neville, J.J. Brooks. – Pearson Education Canada, 2010. – 464 p.

251. Shetty, M.S. Concrete Technology (Theory and Practice), 8<sup>th</sup> edition / M.S. Shetty, A.K. Jain. – S. Chand Publishing, 2019. – 636 p.

252. Комплексное силоксановое покрытие для супергидрофобизации бетонных поверхностей / М.И. Кожухова, И. Флорес-Вивиан, С. Рао, В.В. Строкова, К.Г. Соболев // Строительные материалы. – 2014. – № 3. – С. 26-30.

253. Medeiros, M. Efficacy of surface hydrophobic agents in reducing water and chloride ion penetration in concrete / M. Medeiros, P. Helene // Materials and Structures. – 2008. – Vol. 41. – Pp. 59-71.

254. Recent Advances in Hydrophobic and Icephobic Surface Treatments of Concrete / R. Di Mundo, C. Labianca, G. Carbone, M. Notarnicola // Coatings. – 2020. – Vol. 10. – Issue 5. – Article ID 449.

255. Herb, H. Characterization of silane-based hydrophobic admixtures in concrete using TOF-MS / H. Herb, A. Gerdes, G. Brenner-Weiß // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 70. – Pp. 77-82.

256. Recent Advances and New Discussions on Superhydrophobic Coatings and Admixtures Applied to Cementitious Materials / L. do Rosário, S. Carneiro, M. Houmard, P. Ludvig // The open construction & building technology journal. – 2020. – Vol. 14. – Pp. 400-409.

257. Буланов, П.Е. Модификация укрепленных портландцементом глинистых грунтов для дорожных одежд комплексной гидрофобно-пластифицирующей добавкой: диссертация ... кандидата технических наук: 05.23.05 / Буланов Павел Ефимович; [Место защиты: Казан. гос. архитектур.-строит. ун-т]. – Казань, 2017. – 186 с.

258. Effect of Octyl-Triethoxysilane Emulsion on Protection of Concrete / X.Y. Zhang, S.C. Li, T.J. Zhao, Z.Q. Jin // Key Engineering Materials. – 2014. – Vol. 629-630. – Pp. 504-509.

259. Патент РФ 2 754 844. Акриловый полимер на водной основе для цементной композиции и способ его получения / А.В. Балашов, П.Г. Русинов, Е.В. Русинова, И.Л. Никонов; Патентообладатель(и): Общество с ограниченной



ответственностью «Оренбургский пропант». Заявка: 2020134740, 22.10.2020. Опубликовано: 08.09.2021. Бюл. № 25. 9 с.

260. Guo, Y. Exploring Polymer-Modified Concrete and Cementitious Coating with High-Durability for Roadside Structures in Xinjiang, China / Y. Guo, A. Shen, X. Sun // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2017. – Vol. 2017. – Article ID 9425361.

261. Строганов, В.Ф. Исследование и разработка защитных и гидроизоляционных водно-дисперсионных полимерных покрытий / В.Ф. Строганов, И.В. Безчвертная, М.О. Амельченко // *Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета*. – 2012. – № 2 (20). – С. 200-206.

262. Баскаков, П.С. Влияние щелочного воздействия на свойства акриловых и стирол-акриловых дисперсий для водных лакокрасочных материалов / П.С. Баскаков, В.В. Строкова, К.П. Мальцева // *Строительные материалы*. – 2015. – № 12. – С. 81-84.

263. Properties and behavior of light hydrophobic concrete / M. Kharun, A. Ehsani, Sh. Nasimi, T.H. Gebre // *Structural Mechanics of Engineering Constructions and Buildings*. – 2021. – Vol. 17. – Issue 3. – Pp. 299-307.

264. Халецкий, В. Водно-дисперсионные лакокрасочные материалы на основе акриловых полимеров для минеральных поверхностей / В. Халецкий // *Probleme actuale ale urbanismului și amenajării teritoriului: culegere de art. la conf. tehn.-șt. intern.* – Chișinău, 2014. – Vol. 3: Secția proiectarea, reabilitarea și consolidarea construcțiilor. – Pp. 98-102.

265. Патент РФ 2540646. Водно-дисперсионная лакокрасочная композиция и применение сапропеля в качестве ее гидрофобной добавки / О.А. Кропотов, Т.Ф. Моисеева, С.А. Ксенофонтов, С.Г. Чиргин; Патентообладатель(и): Общество с ограниченной ответственностью «Конжак-2000». Заявка: 2013134061/05, 19.07.2013. Опубликовано: 10.02.2015. Бюл. № 4. 12 с.

266. Influence of a Hydrophobic Emulsion on the Surface Properties of Coatings of Water-Dispersion Acrylic Paint / V.V. Strokov, M.V. Nikulina, P.S. Baskakov, A.V. Abzalilova, A.Y. Esina // *Materials Science Forum*. – 2021. – Vol. 1040. – Pp. 165-171.

267. Patent WO 2014/111292. Acrylic dispersion-based coating compositions / L.S. Egan, R.M. Calhoun, A. Burghart, R. Petrie, R. Brennan. Publication date: 24.07.2014.

268. Hydrophobic Polyurethane Coating against Corrosion of Reinforced Concrete Structures Exposed to Marine Environment / C.N. Dacuan, V.Y. Abellana, H.A.R. Canseco, M.Q. Cañete // Civil Engineering and Architecture. – 2021. – Vol. 9. – No. 3. – Pp. 721-736.

269. Evaluation on Self-healing Mechanism and Hydrophobic Performance of Asphalt Modified by Siloxane and Polyurethane / X. Zhou, B. Sun, S. Wu, X. Zhang, Q. Liu, Y. Xiao // Journal of Wuhan University of Technology-Mater. Sci. Ed. – 2019. – Vol. 34. – Pp. 630-637.

270. Effectiveness of surface coatings in improving concrete durability / A.A. Almusallam, F.M. Khan, S.U. Dulaijan, O.S.B. Al-Amoudi // Cement & Concrete Composites. – 2003. – Vol. 25. – Pp. 473-481.

271. Ruvolo-Filho, A. The Water Content and Transport through Chlorinated Rubber Hydrophobic Free Films / A. Ruvolo-Filho, C.V. D'Alkaine // Key Engineering Materials. – 1991. – Vols. 20-28. – Pp. 1199-1205.

272. Строганов, В.Ф. Исследование влияния эпоксидных полимерных покрытий на биостойкость и гидроизоляционные свойства бетонных поверхностей / В.Ф. Строганов, Д.А. Куколева, А.М. Мухаметова // Известия Казанского государственного архитектурно-строительного университета. – 2012. – № 4 (22). – С. 340-345.

273. Superficial protection of concrete with epoxy resin impregnations: influence of the substrate roughness and moisture / L. Baltazar, J. Santana, B. Lopes, J.R. Correia, M.P. Rodrigues // Materials and Structures. – 2015. – Vol. 48. – Pp. 1931-1946.

274. Sohawon, H. The effect of hydrophobic (silane) treatment on concrete durability characteristics / H. Sohawon, H. Beushausen // MATEC Web of Conferences. – 2018. – Vol. 199. – Article ID 07015.

275. Sanjay Kumar, R. Development of Superhydrophobic Coatings on Concrete Surfaces / R. Sanjay Kumar, R. Selvaraj, R. Kumutha // International Journal of Science and Research (IJSR). – 2017. – Vol. 6. – Issue 4. – Pp. 363-368.

276. Применение гидрофобных покрытий на основе ПМГС для бетона при борьбе с обледенением в дорожно-транспортной инфраструктуре / М.И. Кожухова, К.Г. Соболев, В.В. Строкова, Н.И. Кожухова // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2022. – № 3. – С. 8-15.

277. Sidhu, J. Comprehensive review on hydrophobic modification of concrete: Progress and perspectives / J. Sidhu, P. Kumar // Advances in Civil and Architectural Engineering. – 2023. – Vol. 14. – Issue 26. – Pp. 155-180.

278. Effect of SiO<sub>2</sub> nanoparticles on the hydrophobic properties of waterborne fluorine-containing epoxy coatings / X. Liu, R. Wang, Y. Fan, M. We // MATEC Web of Conferences. – 2017. – Vol. 130. – Article ID 08005.

279. Ахмадулина, Ю.С. Исследование химической стойкости мелкозернистого бетона, затворённого активированными растворами силиката натрия / Ю.С. Ахмадулина, М.В. Акулова, С.В. Федосов // Молодые ученые – развитию текстильно-промышленного кластера (ПОИСК - 2015): сборник материалов межвузовской научно-технической конференции аспирантов и студентов с международным участием. Ч. 2. – Иваново: ИВГПУ, 2015. – С. 244-245.

280. Reducing Water and Chloride Penetration Through Silicate Treatments for Concrete as a Mean to Control Corrosion Kinetics / M.H.F. Medeiros, P. Castro-Borges, D.M. Aleixo, V.A. Quarcioni, C.G.N. Marcondes, P. Helene // International Journal of Electrochemical Science. – 2012. – Vol. 7. – Pp. 9682-9696.

281. Pandieswari, M. Study and Characterization of Crystal Growth in the Pores of Cement Mortar / M. Pandieswari, R. Selvaraj, G.V.T. Gopala Krishna // International Journal of Science and Research (IJSR). – 2018. – Vol. 7. – Issue 5. – Pp. 1488-1493.

282. Effect of Octyl-Triethoxysilane Emulsion on Protection of Concrete / X.Y. Zhang, S.C. Li, T.J. Zhao, Z.Q. Jin // Key Engineering Materials. – 2014. – Vols. 629-630. – Pp. 504-509.

283. Liu, B. Influence of Silane-based Impregnation Agent on the Permeability of Concretes / B. Liu, J. Qin, M. Sun // KSCE Journal of Civil Engineering. – 2019. – Vol. 23. – Pp. 3443-3450.

284. Understanding the generation and evolution of hydrophobicity of silane modified fly ash/slag based geopolymers / Y. She, Y. Chen, L. Li, L. Xue, Q. Yu // Cement and Concrete Composites. – 2023. – Vol. 142. – Article ID 105206.

285. Effect of Hydrophobic Treatments on Improving the Salt Frost Resistance of Concrete / G. Li, C. Fan, Y. Lv, F. Fan // Materials. – 2020. – Vol. 13. – Issue 23. – Article no. 5361.

286. Иванов, Ю.И. Исследование эффективности поверхностной обработки бетона кремнийорганическими соединениями для повышения его морозостойкости / Ю.И. Иванов, Н.П. Харитонов, Н.Е. Глушкова // Кремнийорганические соединения и материалы на их основе: труды V совещания по химии и практическому применению кремнийорганических соединений. – Л.: Наука, 1984. – С. 193-197.

287. Alkylsiloxane/alkoxysilane sols as hydrophobic treatments for concrete: A comparative study of bulk vs surface application / J. González-Coneo, R. Zarzuela, F. Elhaddad, L.M. Carrascosa, M.L. Almoraima Gil, M.J. Mosquera // Journal of Building Engineering. – 2022. – Vol. 46. – Article ID 103729.

288. Христофоров, А.И. Бетонная смесь, модифицированная аэросилом и тетраэтоксисиланом / А.И. Христофоров, И.А. Христофорова, О.Л. Еропов // Журнал Сибирского федерального университета. Серия: Техника и технологии. – 2011. – Т. 4. – № 6. – С. 704-710.

289. Пшембаев, М.К. Физико-химические основы процессов защиты поверхностного слоя дорожных бетонных покрытий пропиточными составами / М.К. Пшембаев // Наука и техника. – 2017. – Т. 16. – № 2. – С. 144-152.

290. Mašek, Z. Hydrophobic impregnation of geopolymer composite by ethoxysilanes / Z. Mašek, L. Diblikova // Acta Polytechnica. – 2018. – Vol. 58 – No. 3. – Pp. 184-188.

291. Dunuweera, S.P. Cement Types, Composition, Uses and Advantages of Nanocement, Environmental Impact on Cement Production, and Possible Solutions / S.P. Dunuweera, R.M.G. Rajapakse // *Advances in Materials Science and Engineering*. – 2018. – Vol. 2018. – Article ID 4158682.

292. Hydrophobic and water-resisting behavior of Portland cement incorporated by oleic acid modified fly ash / P. Liu, C. Feng, F. Wang, Y. Gao, J. Yang, W. Zhang, L. Yang // *Materials and Structures*. – 2018. – Vol. 51. – Article no. 38.

293. Al-Kheetan, M.J. Development of hydrophobic concrete by adding dual-crystalline admixture at mixing stage / M.J. Al-Kheetan, M.M. Rahman, D.A. Chamberlain // *Structural Concrete*. – 2018. – Vol. 19. – Issue 5. – Pp. 1504-1511.

294. Assessment of Wood Bio-Concrete Properties Modified with Silane–Siloxane / A.L.D. de Aguiar, N.A. da Silva, B.M.C. Gomes, M.Y.R. da Gloria, N.P. Hasparyk, R.D. Toledo Filho // *Materials*. – 2023. – Vol. 16. – Issue 18. – Article no. 6105.

295. Grabowska, K.B. Internal hydrophobization of cementitious materials by using of organosilicon compounds / K.B. Grabowska, M. Koniorczyk // *E3S Web of Conferences*. – 2020. – Vol. 172. – Article ID 14006.

296. Simple Fabrication of Concrete with Remarkable Self-Cleaning Ability, Robust Superhydrophobicity, Tailored Porosity, and Highly Thermal and Sound Insulation / B. Dong, F. Wang, H. Abadikhah, L.Y. Hao, X. Xu, S.A. Khan, G. Wang, S. Agathopoulos // *ACS Applied Materials & Interfaces*. – 2019. – Vol. 11. – Issue 45. – Pp. 42801-42807.

297. Сахарова, А.С. Влияние химической модификации поверхности бетона на повышение его долговечности / А.С. Сахарова, В.Н. Сурков // *Башкирский химический журнал*. – 2020. – Т. 27. – № 4. – С. 59-63.

298. Influence of silane-based water repellent on the durability properties of recycled aggregate concrete / Y.G. Zhu, S.C. Kou, C.S. Poon, J. Dai, Q.Y. Li // *Cement and Concrete Composites*. – 2013. – Vol. 35. – Issue 1. – Pp. 32-38.

299. Integral hydrophobic concrete without using silane / Z. Feng, F. Wang, T. Xie, J. Ou, M. Xue, W. Li // *Construction and Building Materials*. – 2019. – Vol. 227. – Article ID 116678.

300. Модифицирование бетона за счет введения различных видов добавок / Л.Н. Боцман, В.В. Строкова, А.В. Ищенко, А.Н. Боцман // Вестник БГТУ им. В.Г. Шухова. – 2016. – № 6. – С. 90-94.

301. Li, H.X. Influence of Stearic Acid on Portland Cement Performance as Grinding Aids / H.X. Li, J.S. Yang, H.B. Zhu // Advanced Materials Research. – 2011. – Vol. 374-377. – Pp. 1244-1248.

302. Investigation of the effects of fatty acids on the compressive strength of the concrete and the grindability of the cement / A.T. Albayrak, M. Yasar, M.A. Gurkaynak, I. Gurgey // Cement and Concrete Research. – 2005. – Vol. 35. – Issue 2. – Pp. 400-404.

303. Hydrophobic concrete using waste paper sludge ash / H.S. Wong, R. Barakat, A. Alhilali, M. Saleh, C.R. Cheeseman // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 70. – Pp. 9-20.

304. Waste paper ash as additives for high strength concrete mix 45 MPa / Subanndi, F. Agustina, Vebrian, R. Azzahra // Annales de Chimie - Science des Matériaux. – 2020. – Vol. 44. – No. 2. – Pp. 91-96.

305. Control of water absorption in concrete materials by modification with hybrid hydrophobic silica particles / E. Mora, G. González, P. Romero, E. Castellón // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 221. – Pp. 210-218.

306. Environmentally Sustainable Cement Composites Based on End-of-Life Tyre Rubber and Recycled Waste Porous Glass / A. Petrella, R. Di Mundo, S. De Gisi, F. Todaro, C. Labianca, M. Notarnicola // Materials. – 2019. – Vol. 12. – Issue 20. – Article ID 3289.

307. Щербань, А.В. Исследование процесса частичном замены песка заполнителем из стекла и резины при производстве бетона / А.В. Щербань // Молодой исследователь Дона. – 2023. – № 2 (41). – С. 78-83.

308. Water absorption in rubber-cement composites: 3D structure investigation by X-ray computed-tomography / R. Di Mundo, E. Dilonardo, M. Nacucchi, G. Carbone, M. Notarnicola // Construction and Building Materials. – 2019. – Vol. 228. – Article ID 116602.

309. Na, S.-H. Effects of Stearic Acid on the Watertightness Properties of the Cementitious Materials / S.-H. Na, H.-J. Kang, M.-S. Song // Journal of the Korean Ceramic Society 2009. – Vol. 46. – No. 4. – Pp. 365-371.

310. The role of colmatation in liquid corrosion of hydrophobized concrete / S.V. Fedosov, V.E. Rumyantseva, V.S. Konovalova, A.S. Evsyakov // IOP Conference Series: Materials Science and Engineering. – 2020. – Vol. 896. – Article ID 012096.

311. Определение ресурса безопасной эксплуатации конструкций из бетона, содержащего гидрофобизирующие добавки / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, В.С. Коновалова, И.В. Караваев // Известия вузов. Технология текстильной промышленности. – 2017. – № 6 (372). – С. 268-276.

312. Konovalova, V.S. Investigation of the Effect of Volumetric Hydrophobization on the Kinetics of Mass Transfer Processes Occurring in Cement Concretes during Corrosion / V.S. Konovalova // Materials. – 2023. – Vol. 16. – Issue 10. – Article no. 3827.

313. Патент № 71164 Российская Федерация. Прибор для исследования процессов коррозии строительных материалов / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, Н.Л. Федосова, Ю.А. Щепочкина, В.А. Хрунов, В.Л. Смельцов; заявитель и патентообладатель ГОУ ВПО Ивановский государственный архитектурно-строительный университет; заявл. 29.10.07; опубл. 27.02.08, Бюл. № 6. 7 с.

314. Barrett, E.P. The determination of pore volume and area distributions in porous substances. I. Computations from nitrogen isotherms / E.P. Barrett, L.G. Joyner, P.P. Halenda // Journal of the American Chemical Society. – 1951. – Vol. 73. – Issue 1. – Pp. 373-380.

315. Термический анализ. Ч. 1: Методы термического анализа / В.И. Ивлев, Н.Е. Фомин, В.А. Юдин, М.А. Окин, Н.А. Панькин. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та, 2017. – 44 с.

316. Кристаллографическая и кристаллохимическая База данных для минералов и их структурных аналогов МИНКРИСТ <http://database.iem.ac.ru/mincryst/rus/index.php> – дата обращения: 08.12.2024.

317. Крешков, А.П. Основы аналитической химии. Том 2. Теоретические основы. Количественный анализ / А.П. Крешков. – М.: Химия, 1971. – 456 с.

318. Коновалова, В.С. Взаимосвязь изменений структурно-фазового состава и прочности гидрофобизированного бетона при воздействии хлоридсодержащей среды / В.С. Коновалова // Умные композиты в строительстве. – 2022. – Т. 3. – № 3. – С. 41-55.

319. Fedosov, S.V. Mathematical model of concrete biological corrosion / S.V. Fedosov, S.A. Loginova // Magazine of Civil Engineering. – 2020. – No. 99(7). – Article No. 9906.

320. Федосов, С.В. Моделирование влияния параметров массопереноса на кинетику коррозионного взаимодействия бетона с биологическими средами / С.В. Федосов, Б.Е. Нармания // Вестник МГСУ. – 2024. – Т. 19. – № 4. – С. 596-605.

321. Прогнозирование воздействия черной плесени *Aspergillus niger* на здания и сооружения предприятий текстильной и легкой промышленности / К.Б. Строкин, Д.Г. Новиков, В.С. Коновалова, А.В. Осыко, Б.Е. Нармания // Известия высших учебных заведений. Технология текстильной промышленности. – 2021. – № 1 (391). – С. 128-133.

322. Салтыков, С.Н. Влияние цементитной фазы железоуглеродистых сплавов на их электрохимическое поведение в щавелевой кислоте / С.Н. Салтыков, М.С. Путилина // Защита металлов. – 2006. – Т. 42. – № 4. – С. 406-411.

323. Руководство по определению экономической эффективности повышения качества и долговечности строительных конструкций / НИИ бетона и железобетона. – М.: Стройиздат, 1981. – 57 с.

324. Федосов, С.В. Методы математической физики в приложениях к проблемам коррозии бетона в жидких агрессивных средах / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников. – Москва: Издательство АСВ, 2021. – 244 с.

325. Физические особенности проблем жидкостной коррозии железобетона с позиций теории тепломассопереноса / С.В. Федосов, И.В. Красильников, В.Е. Румянцева, И.А. Красильникова // Строительная механика инженерных конструкций и сооружений. – 2023. – Т. 19. – № 4. – С. 392-409.



326. Математическое моделирование нестационарного массопереноса в системе «цементный бетон – жидкая среда», лимитируемого внутренней диффузией и внешней массоотдачей / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, И.А. Красильникова // Строительные материалы. – 2022. – № 1-2. – С. 134-140.

327. Математическое моделирование массопереноса в системе цементный бетон – жидкая среда, лимитируемого внутренней диффузией переносимого компонента при жидкостной коррозии первого вида / С.В. Федосов, В.Е. Румянцева, И.В. Красильников, И.А. Красильникова // Строительные материалы. – 2021. – № 7. – С. 4-9.

328. Способ аппроксимации аналитическими уравнениями экспериментальных данных о динамике массопереноса в теле строительных конструкций / И.В. Красильников, И.А. Красильникова, У.А. Новикова, К.Б. Строкин // Инженерные и социальные системы: сборник научных трудов института архитектуры, строительства и транспорта. – ИВГПУ: Иваново, 2021. – С. 11-18.

# ПРИЛОЖЕНИЯ

МИНИСТЕРСТВО НАУКИ И ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ  
ФЕДЕРАЛЬНОЕ ГОСУДАРСТВЕННОЕ БЮДЖЕТНОЕ ОБРАЗОВАТЕЛЬНОЕ УЧРЕЖДЕНИЕ  
ВЫСШЕГО ОБРАЗОВАНИЯ

**«САХАЛИНСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ УНИВЕРСИТЕТ»**

ОКПО 48714232, ОГРН 1026500534720, ИНН/КПП 6500005706/650101001  
693008, Россия, г. Южно-Сахалинск, ул. Ленина, 290, почтовый адрес: Коммунистический пр-кт, 33 693000  
Тел. (4242) 45-23-01. Факс (4242) 45-23-00  
E-mail: [rector@sakhgu.ru](mailto:rector@sakhgu.ru), [www.sakhgu.ru](http://www.sakhgu.ru)



А.С. Самардак  
«06» 09 2024 г.

**АКТ**

**О внедрении результатов диссертационного исследования  
Гальцева Алексея Андреевича  
«Повышение стойкости железобетона к воздействию грибковых микроорганизмов с  
помощью гидрофобной добавки» в учебный процесс**

Комиссия ФГБОУ ВО Сахалинского государственного университета в составе:

- проректор, к.ю.н., доцент Хурчак Н. М.;
- директор департамента образовательных программ, Дрокина Н.Н.;
- начальник отдела программ высшего образования, Краснобаева И.В.
- директор технического нефтегазового института, профессор кафедры строительства, д.э.н.,

доцент, советник РААСН Строкин К.Б.,

составили настоящий акт о том, что теоретические положения диссертационной работы Гальцева Алексея Андреевича на тему **«Повышение стойкости железобетона к воздействию грибковых микроорганизмов с помощью гидрофобной добавки»** и результаты экспериментальных исследований используются в учебном процессе кафедры строительства при проведении лекционных и лабораторных занятий бакалавров направления 08.03.01 «Строительство» и магистров направления 08.04.01 «Строительство» для обучения по дисциплинам «Строительные материалы, изделия и конструкции», «Тепломассоперенос в строительных материалах», «Железобетонные и каменные конструкции», «Обследование, испытание и реконструкция зданий и сооружений», «Климатология и гидрология», «Проектирование строительных конструкций».

Проректор, к.ю.н., доцент

Хурчак Н. М.

Директор департамента  
образовательных программ

Дрокина Н.Н.

Начальник отдела программ  
высшего образования

Краснобаева И.В.

Директор технического нефтегазового  
института, д.э.н., доцент, советник РААСН

Строкин К.Б.



Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Федеральное государственное бюджетное образовательное  
учреждение высшего образования  
«Тамбовский государственный технический университет»  
(ФГБОУ ВО «ТГТУ»)

392000 Тамбов, ул. Советская, 106/5, помещение 2.

Телефон (4752) 63-10-19, факс (4752) 63-06-43, E-mail: tstu@tstu.ru  
Лицензия на осуществление образовательной деятельности бессрочная  
выдана Федеральной службой по надзору в сфере образования и науки  
21.06.2022 за № Л035-00115-77/00613649

ОГРН 1026801156557, ИНН 6831006362, ОКПО 02069289

УТВЕРЖДАЮ  
Первый проректор ФГБОУ ВО «ТГТУ»,  
д.т.н., профессор  
Н.В. Молоткова  
«13» января 2025 г.

#### АКТ

#### о внедрении результатов научного исследования

Мы, нижеподписавшиеся представители ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет», составили настоящий акт о внедрении результатов диссертационного исследования Гальцева Алексея Андреевича на тему «Повышение стойкости железобетона к воздействию грибковых микроорганизмов с помощью гидрофобной добавки» в образовательный процесс при подготовке обучающихся бакалавриата и магистратуры по направлениям 08.03.01, 08.04.01 «Строительство».

Теоретические положения и экспериментальные результаты исследования используются в рамках изучения курсов дисциплин «Строительные материалы» и «Надежность и долговечность строительных конструкций, зданий и сооружений», что способствует более глубокому пониманию обучающимися проблемы биodeградации железобетонных конструкций и повышению уровня сформированности профессиональных компетенций выпускников.

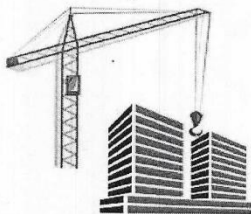
Заведующий кафедрой «Конструкции  
зданий и сооружений», к.т.н., доцент

О.В. Умнова

Директор института архитектуры,  
строительства и транспорта, член-  
корреспондент РААСН, д.т.н., профессор

Н.В. Монастырев





ОБЩЕСТВО С ОГРАНИЧЕННОЙ ОТВЕТСТВЕННОСТЬЮ  
«САХАЛИНСТРОЙИНВЕСТ»

ИНН 6501266556 КПП 650101001 ОГРН 1146501005860

693005 г. Южно-Сахалинск, ул. Западная, д. 17

тел: 8 (4242) 500-147, E-mail: 500147@inbox.ru

Исх. № \_\_\_\_\_

«20» сентября 2024 г.

АКТ

о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что для прогнозирования коррозионной стойкости выпускаемых изделий используется методика, разработанная в диссертационном исследовании Гальцева Алексея Андреевича «Повышение стойкости железобетона к воздействию грибковых микроорганизмов с помощью гидрофобной добавки».

Инженерная методика позволяет оценить скорость микробиологической коррозии бетона и произвести расчет периодов начала коррозионных разрушений в железобетоне. Прогнозируемый срок деструкции системы «бетон – стальная арматура» грибами *Aspergillus niger* в условиях увлажнения составляет 15-17 лет после биообрастания бетона без добавок; 25-30 лет – бетона классов W6-W10.

Обеспечение дополнительных мер по защите железобетонного изделия от действия микроорганизмов гидрофобной добавкой сокращает расходы на ремонтно-восстановительные работы на 23 %.

Разработчики: д.э.н., доцент, профессор кафедры строительства, директор Технического нефтегазового института К.Б. Строкин, старший преподаватель кафедры геологии и нефтегазового дела А.А. Гальцев, к.т.н., и.о. заведующего кафедрой строительства Д.Г. Новиков ФГБОУ ВО «Сахалинский государственный университет».

Генеральной директор  
ООО «СахалинСтройИнвест»



В.Г. Ким



**Российская Федерация**  
**Сахалинская область**  
 Общество с ограниченной ответственностью  
**«Трансстрой – Тест»**



694020 Сахалинская область, г. Корсаков, ул. Вокзальная, 19 Г  
 Тел/факс +7 (42435) 42553 www.transstroy-test.ru E-mail: ttest@bk.ru

Система качества  
сертифицирована

ИНН 6504012006, КПП 650401001, р/сч. № 40702810802002162700, В банке КБ «Долинск» (АО) г. Южно-Сахалинск  
 БИК 046401727, кор.сч. № 30101810300000000727, ОКПО 24566775, ОКВЭД 74.30.4

Ассоциация «Саморегулируемая организация Архитекторов и проектировщиков Дальнего Востока»  
 Ассоциация «Сахалинское саморегулируемое объединение строителей»  
 Ассоциация в области инженерных изысканий «Саморегулируемая организация «Лига Изыскателей»  
 Аттестат аккредитации Испытательного центра №RU.ASK.ИЛ.702 от 13.01.2020 г.  
 Сертификат соответствия СМК требованиям ГОСТ Р ИСО 9001-2015 №RU.KBC.31812.003CM от 01.07.2019 г.

№ \_\_\_\_ от 16.05.2024 г.

**АКТ**  
 о внедрении результатов научно-исследовательской работы

Настоящим подтверждается, что для повышения стойкости выпускаемых бетонных изделий к грибковой коррозии используются рекомендации по введению стеарата кальция в цементную смесь, разработанные сотрудниками федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Сахалинский государственный университет»: д.э.н., доцентом, профессором кафедры строительства, директором Технического нефтегазового института К.Б. Строкиным, старшим преподавателем кафедры геологии и нефтегазового дела А.А. Гальцевым, к.т.н., и.о. заведующего кафедрой строительства Д.Г. Новиковым.

Установлено, что срок капитального ремонта железобетонных изделий возрастает с 20 до 35 лет. Экономия при ремонтно-восстановительных работах бетонных поверхностей и железобетона составляет 125000-200000 рублей на 100 м<sup>3</sup> вследствие меньшей степени деструкции бетонного покрытия и повреждения стальной арматуры в нем грибковыми микроорганизмами.

Генеральный директор, к.т.н



В.В. Малюк

АО «Спасскцемент»



СП01

Сертификат соответствия РОСС RU С-RU.СП01.В.00674/22  
Срок действия сертификата с 13.12.2022 по 12.12.2023

Техническая характеристика

портландцемент  
типа ЦЕМ I, класса прочности 42,5  
нормальнотвердеющий  
ЦЕМ I 42,5Н ГОСТ 31108-2020

| Наименование показателя                                                       | Требования ГОСТ                | Фактические показатели |
|-------------------------------------------------------------------------------|--------------------------------|------------------------|
| Прочность при сжатии после тепловой обработки, МПа                            | более 27,0                     | 30,5                   |
| Группа эффективности пропаривания                                             |                                | 1                      |
| Прочность на сжатие в возрасте 2 суток, МПа                                   | не менее 10                    | 16,5                   |
| Прочность на сжатие в возрасте 28 суток, МПа                                  | не менее 42,5<br>не более 62,5 | 46,2                   |
| Тонкость помола (проход через сито 008), %                                    | не нормируется                 | 97,4                   |
| Нормальная густота цементного теста, %                                        | не нормируется                 | 27,25                  |
| Начало схватывания, мин                                                       | не ранее 60 мин                | 190                    |
| Конец схватывания, мин                                                        | не нормируется                 | 310                    |
| Водоотделение, %                                                              | не нормируется                 | 33,3                   |
| Равномерность изменения объема (расширение), мм                               | не более 10                    | 1,0                    |
| Массовая доля ангидрида серы SO <sub>3</sub> , %                              | не более 3,5                   | 2,75                   |
| Содержание оксида магния MgO, %                                               | не более 5,0                   | 3,00                   |
| Содержание щелочных оксидов R <sub>2</sub> O в пересчете на Na <sub>2</sub> O | не нормируется                 | 0,56                   |
| Потери массы при прокаливании, %                                              | не более 5,0                   | 1,95                   |
| Нерастворимый остаток, %                                                      | не более 5,0                   | 0,60                   |
| Содержание хлорид-иона Cl <sup>-</sup> , %                                    | не более 0,10                  | 0,026                  |

средние данные за 2022г

Химико-минералогический состав клинкера

|       |                  |                                |                                |       |                  |                  |                  |                   |
|-------|------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------|------------------|------------------|------------------|-------------------|
| CaO   | SiO <sub>2</sub> | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> | MgO   | C <sub>3</sub> S | C <sub>2</sub> S | C <sub>3</sub> A | C <sub>4</sub> AF |
| 65,91 | 21,02            | 5,42                           | 4,19                           | 22,40 | 64,31            | 11,75            | 7,24             | 12,76             |

Начальник ОТК

Конах А.В.







Московская система добровольной сертификации в строительстве

## СИСТЕМА «МОССТРОЙСЕРТИФИКАЦИЯ»

Рег. № РОСС RU.32696.04MCC0 в Реестре зарегистрированных систем добровольной сертификации Росстандарта.



Уполномочена Межотраслевой комиссией по развитию систем оценки качества продукции, работ и услуг МКПП(р) в рамках отраслевого трехстороннего Соглашения г. Москвы от 28.12.2021 № 82 в качестве базовой организации на выполнение работ по оценке соответствия в строительном комплексе г. Москвы (Свидетельство № МКПП (р).RU.001)

**Орган по сертификации ЦС «Оргстройсертификация», RU.MCC.O.240**  
109428, г. Москва, 2-я Институтская ул., д.6 тел/факс: +7-499-170-06-52, +7-495-589-79-69, +7-925-510-78-05 e-mail: oss.mss@mail.ru

# СЕРТИФИКАТ СООТВЕТСТВИЯ

№ RU.MCC.240.445.37635

Срок действия с 30 марта 2023 г. по 30 марта 2026 г.

### ПРОДУКЦИЯ (Серийный выпуск)

Прокат арматурный периодического профиля класса А500С, А500СУ, А500СН, А500СНУ диаметром 8-40 мм

Код ОКПД2: 24.10.62.210

### СООТВЕТСТВУЕТ ТРЕБОВАНИЯМ

ГОСТ 34028-2016 «Прокат арматурный для железобетонных конструкций. Технические условия»

### ИЗГОТОВИТЕЛЬ: АО «МЗ Балаково»

413810, Российская Федерация, Саратовская область, Балаковский муниципальный район, с Быков Отрог, шоссе Металлургов, 2

### ВЛАДЕЛЕЦ СЕРТИФИКАТА: АО «МЗ Балаково», ИНН 6439067450

413810, Российская Федерация, Саратовская область, Балаковский муниципальный район, с Быков Отрог, шоссе Металлургов, 2

### Основания для выдачи:

- протокол сертификационных испытаний от 28.03.2023 г. 960.1-П, проведенных ИЛ «Оргстройиспытания» (свидетельство № RU.MCC.Л.130);
- отчет по результатам анализа состояния производства продукции от 14.03.2023 г. № 960;
- решение о выдаче сертификата соответствия от 29.03.2023 г. № 960.1-РС

### Дополнительная информация:

- действие сертификата соответствия не имеет территориальных ограничений;
- статус действия сертификата соответствия следует проверять по Реестру сертификатов Системы «Мосстройсертификация»;
- предоставляет право на применение Знака соответствия Системы «Мосстройсертификация»



Руководитель  
органа по сертификации

С. В. Гуров

С. В. Гуров

### ОТМЕТКИ О ПОДТВЕРЖДЕНИИ ДЕЙСТВИЯ СЕРТИФИКАТА СООТВЕТСТВИЯ:

Планируемая дата:

Зарегистрировано:

Подпись руководителя:



до 30.03.2025 г.

м.п.

Сертификат соответствия без отметки о подтверждении недействителен.