

УДК 961.54:576.8

БИОКОРРОЗИЯ ЦЕМЕНТНЫХ БЕТОНОВ, ОСОБЕННОСТИ ЕЕ РАЗВИТИЯ, ОЦЕНКИ И ПРОГНОЗИРОВАНИЯ

Ерофеев В.Т., Федорцов А.П., Богатов А.Д., Федорцов В.А.

ФГБОУ ВПО «Мордовский государственный университет им. Н.П. Огарева»,
Саранск, e-mail: bogatovad@list.ru

В современных условиях эксплуатации на цементные материалы воздействует все большее количество различных агрессивных сред. Одной из наиболее агрессивных является микробиологическая, которая оказывает негативное воздействие на строительные материалы, изделия и конструкции. В статье рассматриваются коррозионные процессы при воздействии на цементные бетоны микроорганизмов и продуктов их метаболизма в рамках разделения коррозии по В.М. Москвину (по трем видам) и выявляются ее отличительные признаки. Установленные отличия, которые характеризуют действие микроорганизмов на цементные бетоны, позволяют авторам сделать вывод, что биокоррозия является самостоятельным, особым видом коррозии. Вместе с тем в статье отмечается, что разрушения цементных бетонов при биокоррозии, как и при других ее видах, определяются процессами массопереноса и химических реакций, что позволяет использовать для ее прогнозирования тот же математический аппарат, но с учетом начальных и граничных условий характерных для развития коррозионных процессов в случае воздействия на материал микроскопических организмов и продуктов их жизнедеятельности.

Ключевые слова: цемент, бетон, биологическое сопротивление, микроорганизмы, продукты метаболизма, коррозия, массоперенос

BIOCORROSION OF CEMENT CONCRETE, FEATURES OF ITS DEVELOPMENT, ASSESSMENT AND FORECASTING

Erofeev V.T., Fedortsov A.P., Bogatov A.D., Fedortsov V.A.

Mordovian state university of N.P. Ogarev, Saransk, e-mail: bogatovad@list.ru

In modern service conditions cement materials are influenced by an increasing number of various hostile environment. One of the most aggressive is microbiological which makes negative impact on construction materials, products and designs. In article corrosion processes at impact on cement concrete of microorganisms and products of their metabolism within division of corrosion according to V.M. Moskvina are considered (by three types) and its distinctive signs come to light. The established differences which characterize action of microorganisms on cement concrete, allow authors to draw a conclusion that biocorrosion is an independent, special type of corrosion. At the same time in article it is noted that destructions of cement concrete at biocorrosion, as well as at other its types, are defined by processes of a mass transfer and chemical reactions that allows to use for its forecasting the same mathematical apparatus, but taking into account entry and boundary conditions of corrosion processes, characteristic for development, in case of impact on material of microscopic organisms and products of their activity.

Keywords: cement, concrete, biological resistance, microorganisms, metabolism products, corrosion, mass transfer

В условиях воздействия агрессивных сред строительные материалы подвергаются коррозионным разрушениям, что приводит к постепенному снижению эксплуатационной надежности изделий и конструкций в зданиях и сооружениях. Процессы, протекающие в материалах при воздействии внешней среды, в зависимости от вида и начальных условий деградации могут быть разнообразными. Например, в жизненном цикле бетонных изделий и железобетонных конструкций могут протекать одновременно процессы деструкции и структурообразования. При этом в зависимости от начальной степени отверждения и условий окружающей среды продолжительность структурообразования бетонов может быть равной «нулю» или продолжаться во всем периоде эксплуатации. Эти процессы С.В. Шестоперов, Н. Плум, Ж. Джессинг и П. Бредсдорд предложили описывать с помощью «кривой долговечности». Долговечность бетонов во

времени представляется в виде обобщенных кривых, которые приведены на рис. 1.

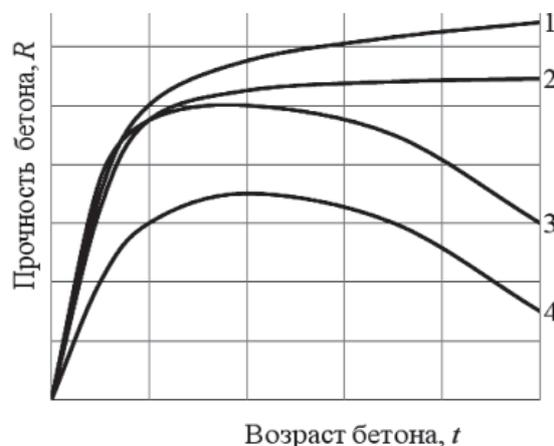


Рис. 1. Кривые долговечности бетона:
1 – во влажной среде;
2 – в воздушной среде; 3, 4 – в коррозионной среде различной интенсивности

Кривая 1 характеризует цементные бетоны, не подвергшиеся воздействию агрессивной среды и хранящиеся во влажных условиях. Кривая 2 характеризует тот же бетон, но хранившийся в воздушно-сухих условиях. Кривые 3, 4 свидетельствуют об уменьшении прочности во времени в результате коррозионных процессов. Причем прочность материалов может снижаться с различной интенсивностью в зависимости от степени агрессивности среды, которые разделяются на физические, химические, биологические и т.д.

Однако предложенные кривые, на наш взгляд, являются чрезмерно условными и не могут характеризовать реальные изменения прочности бетонов по следующим причинам:

1. Кривые долговечности предполагают, что получение бетонов и их эксплуатация происходит в одних и тех же условиях. Такое совпадение возможно для монолитных цементных бетонов и только в исключительных случаях. Различные условия эксплуатации изделий их получения приводят с течением времени к нарушению закономерностей изменения их прочности. Например, пропаренные бетоны при влажных условиях и более низких температурах эксплуатации, чем при получении, могут в короткие сроки существенно доотвердевать, что на кривых изменения прочности должно отражаться перегибами.

2. Приведенные закономерности (кривые) не учитывают температурный фактор, который может быть решающим в изменении прочности цементных бетонов, как при их получении, так и эксплуатации.

3. Если даже допустить, что цементные бетоны имеют одни и те же условия как при получении, так и при эксплуатации, то под их влиянием с течением времени устанавливается равновесная структура материала, которая, безусловно, скажется на его прочности. В этой связи возрастание кривой 1 с течением неограниченного времени является лишь необоснованным предположением.

4. Кривые изменения прочности, указанные на рис. 1, не дают представления о сопротивлении бетона в отдельные промежутки времени. Эти изменения, как правило, имеют волнообразный характер [12] и зависят также от вида агрессивной среды, что часто приводит к нарушению закономерности деградации материала. Возможно проявление синергизма, что, безусловно, находит отражение на кривых изменения прочности.

Особую группу агрессивных сред представляют биологически активные среды. Среди них разрушительны среды, которые

создаются микроорганизмами. Разрушение материалов, в том числе и цементных бетонов, вызванное деятельностью микроорганизмов, называют биокоррозией.

Бетоны обладают большой поверхностной активностью и способны адсорбировать самые различные вещества, в том числе микроорганизмы. Основными деструкторами строительных материалов являются бактерии, мицелиальные грибы, актиномицеты.

Степень разрушительного воздействия микроорганизмов определяется многими факторами. Особенностью биокоррозии является то, что степень агрессивности сред в этом случае может проявляться не только непрерывно, но и скачкообразно.

Поражение наиболее интенсивно идет при повышенной влажности, относительно высоких температурах, обилии пыли и загрязнений органической природы. Основным фактором, способствующим развитию микроорганизмов на материалах, является вода. Причем влага может вноситься за счет самих микробных клеток, которые содержат ее 80% и более.

При благоприятных для развития микроорганизмов условиях разрушительные процессы начинаются с переноса их на поверхность изделий, адсорбции, образования и роста микроколоний за счет разрастания гифов и спор, сопровождающегося выделением продуктов метаболизма и коррозионным воздействием. Наиболее активными коррозионными агентами из бактерий являются тионовые и нитрофицирующие, создающие кислые агрессивные среды, а также сульфаторедуцирующие, образующие коррозионно активные метаболиты (NH_3 , H_2S , CO_2 , органические кислоты). Для мицелиальных грибов характерными метаболитами являются органические кислоты, окислительно-восстановительные и гидролитические ферменты.

С учетом вышеизложенного необходимо определить, оправдано ли рассмотрение коррозионных процессов при воздействии на цементные бетоны микроорганизмов и продуктов их метаболизма в рамках разделения коррозии по В.М. Москвину (по трем видам) или же биокоррозия является обособленным отдельным видом. Для этого рассмотрим каждый из трех видов коррозии по В.М. Москвину в отдельности, а затем попытаемся выявить отличительные признаки биокоррозии и на этом основании произвести ее выделение или же согласиться с положением, что разрушение цементных бетонов под воздействием микроорганизмов подчиняется тем же закономерностям, что и коррозионные процессы трех видов.

Гидратированные материалы, составляющие цементный камень, в различной степени растворимы в воде [4]. Разрушение бетона вследствие растворения и выноса из его структуры компонентов цементного камня названо коррозией первого вида. Интенсивность коррозии первого вида определяется условиями контакта воды и цементного камня [9]. При этом одним из определяющих факторов возможности протекания коррозии первого вида являются проницаемость бетона для воды и состав воды, контактирующей с бетоном. С другой стороны, стойкость бетона зависит и от фазового состава цементного камня и других показателей структуры и состава бетона. Растворимость отдельных фаз цементного камня различна. Наиболее растворимым компонентом портландцементного камня является гидроксид кальция. Гидросиликаты и гидроалюминаты кальция также поддаются растворению в воде. Последовательность перехода в раствор отдельных фаз будет зависеть от концентрации гидроксида кальция в растворе [4].

Выщелачивание гидроксида кальция из бетона приводит к потере прочности бетона, а при потере бетоном 33 % CaO наступает его разрушение [10]. Главное средство предотвращения выщелачивания бетона – это придание ему достаточной непроницаемости и монолитности, а также снижение растворимости цементного камня. Необходимо, чтобы цементы при гидратации образовывали соединения, менее растворимые в воде. Повышения стойкости против выщелачивания также можно достигнуть за счет естественной или искусственной карбонизации бетона.

Теперь выясним, имеют ли какое-нибудь сходство биокоррозия и коррозия I вида. Известно, что развитие биокоррозии предполагает поселение микроорганизмов, их развитие и выделение продуктов жизнедеятельности. Коррозия I вида характеризуется процессами вымывания из материала гидроксида кальция, в основном водой. Очевидно, что в этих условиях, т.е. в условиях постоянных потоков воды, поселение и жизнедеятельность микроорганизмов затруднены. Тем более нельзя даже предположить, что возможно промывание низкоконцентрированными продуктами метаболизма и другими продуктами жизнедеятельности микроорганизмов цементного бетона и выщелачивания из него в связи с этим гидроксида кальция. Напротив, потоки воды и некоторых других веществ используют специально как средство борьбы с коррозией [6].

Щелочная природа цементного камня обуславливает перечень соединений, которые агрессивны по II виду коррозии.

Наибольшей агрессивностью обладают кислоты, затем кислые соли и некоторые соединения, способные реагировать с компонентами цементного камня. Коррозия второго вида отличается от коррозии первого вида тем, что повреждение бетона определяется растворением компонентов цементного камня, и их химическим взаимодействием с агрессивными компонентами, содержащимися в воде с образованием растворимых продуктов коррозии или с выделением труднорастворимых соединений в виде рыхлых новообразований, не обладающих прочностными свойствами [4]. Если при коррозии первого вида ее интенсивность ограничивается низкой растворимостью основного, выщелачиваемого компонента цементного камня – гидроксида кальция, – то при коррозии второго вида степень коррозионного воздействия определяется реакционной емкостью раствора и свойствами продуктов коррозии. В зависимости от второго фактора коррозионный процесс может идти с постепенным усилением по мере разрушения цементного камня, а может и затухать, если продукты коррозии нерастворимы и создают труднопроницаемую оболочку у внешней поверхности бетона или на внутренней поверхности порового пространства [10].

Важным в этом случае является тип кислоты и ее содержание в водном растворе. Степень кислотности воды характеризуется водородным показателем pH. Водородный показатель показывает концентрацию диссоциированных кислот. Показатель pH является десятичным логарифмом с обратным знаком фактической концентрации водородных ионов, поэтому снижение показателя на единицу свидетельствует об изменении концентрации в 10 раз. Считается, что кислотность раствора тем больше, чем больше кислоты диссоциирует на ионы. Кислотность раствора повышается и с увеличением концентрации кислоты. Показатель концентрации ионов водорода pH в воде, равный +7, как это принято считать, указывает на то, что вода нейтральна. При слабой кислотности этот показатель равен +(4–6). В более концентрированных растворах сильных кислот значение pH равно +(1–2).

Четко по степени агрессивности разделяются органические кислоты, агрессивность которых для цементных бетонов определяется растворимостью их кальциевых солей. Так, уксусная, лимонная, молочная кислоты сильноагрессивны, а щавелевая слабоагрессивна. Предложено разделять органические кислоты на три группы в зависимости от растворимости их кальциевых солей [4]: при растворимости солей

свыше 2 г/л растворы кислот сильноагрессивные; 0,002–2 г/л – среднеагрессивные; менее 0,002 г/л – слабоагрессивные.

Органические кислоты часто являются продуктами жизнедеятельности микроорганизмов [15, 16]. Их развитие влияет на содержание кислот. Очевидно, что и сама коррозия цементного бетона будет находиться в зависимости от этого фактора, т.е. от поселения на его поверхности микроорганизмов и интенсивности выделения продуктов их метаболизма (кислот). Таким образом, химические реакции в данном случае или коррозия II вида будут определяться законами поселения и жизнедеятельности микроорганизмов.

Агрессивной к бетону в случае биокоррозии может быть и углекислота так как в результате биохимических процессов происходит обогащение раствора (воды) углекислотой. Вода, в которой H^+ , CO_3^{2-} и HCO_3^- находятся в равновесном состоянии, не способна растворять карбонатную пленку, т.е. по отношению к цементному камню она не агрессивна [1]. Увеличение CO_2 сверх равновесного создает условия для растворения карбонатной пленки, т.е. вода приобретает агрессивные свойства по отношению к цементному камню бетона. Т.е. чем больше агрессивной H_2CO_3 , тем выше кислотные свойства раствора и скорость коррозии.

При контакте с поверхностью бетона воды, содержащей углекислоту, будет нейтрализовываться гидроксид кальция с образованием карбоната кальция, а затем новые количества углекислоты будут растворять и вновь образующийся гидроксид кальция, и существовавший в поверхностном слое – как результат карбонизации цементного камня углекислотой воздуха.

Таким образом, бетон на обычных цементах подвержен действию любой кислоты, но агрессивность кислот зависит от концентрации и от растворимости их кальциевых солей, так как образующая в процессе коррозии пленка продуктов коррозии будет по разному тормозить процесс коррозии, создавая препятствие проникновению (диффузии) кислоты вглубь бетона. Кинетика этих процессов при известных условиях контакта кислоты с бетоном поддается подсчету. Изучение кислотной коррозии проведено в работах [8, 16].

К III виду коррозии относятся процессы, при которых разрушение – снижение прочности обусловлено возникновением внутренних напряжений в результате образования в цементном камне новых соединений с увеличением объема твердой фазы или кристаллизации соединений из окружающего водного раствора [10].

Агрессивность среды определяется концентрацией сульфат ионов и видом катиона с которым связан сульфатный анион, содержанием в среде других соединений, особенно электролитов.

В основе коррозионных процессов в сульфатной среде лежит взаимодействие сульфат ионов с гидроксидом кальция и гидроалюминатами цементного камня. Сульфатная коррозия может проходить и в среде сероводорода, но при действии тионовых бактерий. Тионовые окисляющие бактерии окисляют сероводород до серной кислоты, которая и воздействует на бетоны сначала как кислота, а затем и как сульфат кальция. Очевидно, что в данном случае с течением времени имеет место проявление коррозионных процессов II и III видов. Однако изначально все же наблюдается кислотная коррозия, т.е. коррозия II вида, и она находится в определяющей зависимости от развития микроорганизмов на поверхности цементных материалов.

В естественных условиях обычно имеет место одновременное проявление нескольких видов коррозии бетона, но один из них является ведущим [10].

Результаты исследований, приведенных в известных работах [2, 5, 6, 7, 9], позволяют выявить отличия и особенности протекания биокоррозии цементных бетонов в сравнении с известными видами коррозионных процессов. Отметим наиболее существенные из них.

Из раздела химической кинетики известно, что повышение температуры среды вызывает ускорение химической реакции. При этом повышение температуры на $10^\circ C$ приводит к ускорению реакции примерно в 2–3 раза [3]. Возрастают с повышением температуры агрессивной среды и коррозионные процессы цементных бетонов известных видов. При биокоррозии повышение температуры среды может приводить как к ускорению, так и замедлению или прекращению разрушения материала. Высокие температуры убивают многие микроорганизмы, а соответственно и источники продуцирования агрессивных сред.

Убивают микроорганизмы, а соответственно способствуют уменьшению биокоррозии ультрафиолетовые лучи, радиоактивные излучения в больших дозах, ультразвук. Микроорганизмы погибают от вибрации (сотрясений). Для известных видов коррозии эти факторы или не оказывают влияния или оказывают, но противоположное действие. Так, например, совмещение вибрации материала (механических воздействий) с коррозионными процессами любых трех видов приводит к ускорению разрушения.

Если давление среды оказывает большое влияние на скорость химических реакций и на этом основании даже разработаны специальные способы изменения структуры, а соответственно и свойств цементных бетонов, то на скорость их биокоррозии влияние давления незначительно [5, 6].

Микроорганизмы в отличие от других сред могут стимулировать коррозию в широких интервалах температур и относительной влажности. Они могут создать местные условия, например локально повышать влажность, температуру, что ускоряет коррозию материала. Обычная химически активная среда такими свойствами не обладает. Кроме того, микроорганизмы способны образовывать специальные формы – споры, цисты, спорангии которые могут оставаться невредимыми в жестких условиях эксплуатации. Они сохраняются десятки лет в высушенном состоянии при высоких температурах. Некоторые споры могут выдерживать длительное кипячение. Затем при попадании в другие условия они развиваются и приводят к разрушению материала. Ничего подобного не происходит при действии других сред, окружающих бетоны. Отметим еще ряд отличительных признаков биокоррозии. К одному из них можно отнести синергизм разрушения на последней ее стадии, что является результатом воздействия ряда факторов, взаимно стимулирующих процесс деструкции, а также развития биоценоза. Согласно [5, 6] все мероприятия по защите материала в этот период являются бесполезными. Очевидно, что кривые изменения прочности 3 и 4 (рис. 1) в это время имеют резкое снижение.

Другой особенностью биокоррозии является ее избирательность к материалу и возможность адаптации микроорганизмов в случае его совершенствования. Появление защитных от биокоррозии цементных бетонов ускоряет эволюцию микроорганизмов. Они совершенствуют свой аппарат по выработке ферментов и усиливают агрессивность продуктов метаболизма, в результате чего защита материала также должна с течением времени совершенствоваться.

Нельзя не отметить особенность микробиологических трансформаций по сравнению с химическими реакциями и процессами. Трансформации осуществляются, как правило, действием нескольких ферментов. В результате жизнедеятельности микроорганизмов продуцируется сочетание агрессивных сред (например, органических кислот). Грибы на загрязненных цементных материалах могут образовывать биоценозы, т.е. сообщества разных видов грибов или совместно с бактериями. Известно, что эти

сообщества оказывают на цементные материалы более разрушительное действие, чем каждый вид в отдельности.

Процесс разрушения цементного бетона может начинаться с поселением специфических для данного материала микроорганизмов с соответствующими ферментами и продуктами метаболизма. С течением времени эти микроорганизмы могут сменяться другими, более приспособленными, для которых пищей могут служить продукты жизнедеятельности начальных микроорганизмов. И наконец, наступает очередь микроорганизмов, которые питаются загрязнениями и продуктами жизнедеятельности других видов, продуцируют агрессивные среды, приводящие к быстрому разрушению. То есть микроорганизмы создают условия для отбора агрессивных сред.

Если скорость обычной химической реакции при определенном соотношении взаимодействующих веществ непрерывно уменьшается с течением времени, так как эти вещества постепенно расходуются и концентрации их становятся все меньше и меньше. При биокоррозии, в результате развития микроорганизмов и выделения продуктов их жизнедеятельности концентрации агрессивных реагентов могут пополняться. Очевидно, что при биокоррозии на границах материала возникают условия, которые отличаются от условий при действии сред, вызывающих коррозию I, II и III видов. Имеются также существенные отличия при воздействиях на цементные бетоны микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности от действия на них обычных физически и химически активных сред. Воздействие микроорганизмов, например грибов, может быть прямым и косвенным. Однако если прямое воздействие микроорганизмов на полимерные материалы характеризуется их использованием в качестве источника углерода или других питательных веществ, то прямое воздействие грибов на цементные материалы имеет иной характер. Одним из отличительных признаков грибов как среды является наличие мицелия. Отдельные его участники могут превращаться в специальные образования, служащие для сохранения или для размножения вида. При этом росте развивается высокое давление, а поскольку цементный бетон имеет капиллярно-пористое строение, то мицелий может проникать на значительное расстояние в материал, при этом нарушая его целостность и приводя к разрушению. Очевидно, что в этом случае должно происходить специфическое разрушение цементного бетона в начальный период времени. Следует отметить, что этот период воздействия грибов на цементные

бетоны изучен в недостаточной степени, хотя и очевидно, что в результате нарушения поверхностной целостности материала, а соответственно уменьшения его поверхностной энергии, ожидаемо значительное снижение прочности.

Авторы же в своих исследованиях большее внимание уделяют косвенному воздействию, которое характеризуется действием на материал ферментов и продуктов метаболизма микроорганизмов (в основном органических кислот).

Приведенные выше отличительные признаки, которые характеризуют действие микроорганизмов на цементные бетоны, позволяют сделать вывод, что биокоррозия является самостоятельным, особым видом коррозии. Выделение биокоррозии цементных бетонов в особый отдельный вид определяет и особые меры защиты материала (механические, физические, химические, биологические), которые по своей сути в корне отличаются от мероприятий, используемых для борьбы с коррозией I, II и III видов [6, 10, 14]. Вместе с тем следует отметить, что разрушения цементных бетонов при биокоррозии, как и при других видах, определяются процессами массопереноса и химических реакций. В общем случае для оценки и прогнозирования сопротивления цементных бетонов при действии на них микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности можно применить выражение

$$R_{\text{о.с}} = f(V_m, V_p, L, t), \quad (1)$$

где $R_{\text{о.с}}$ – функция биологического сопротивления; V_m – скорость массопереноса микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности; V_p – скорость химических реакций составляющих материала и среды; L – характерный размер тела; t – время.

Массоперенос в цементных бетонах имеет особенности по сравнению с непористыми материалами.

Известно, что перенос вещества в капиллярно-пористых материалах с участием коллоидной структуры, то есть в цементных бетонах, обусловлен суммарным действием механизмов, характерных как для непористых, так и для капиллярно-пористых материалов [11]. Перенос вещества в непористых материалах, как, например, в полимербетонах, происходит по типу молекулярной диффузии и описывается известным законом Фика, математическая формулировка которого имеет вид

$$\vec{J}_M = D \nabla C, \quad (2)$$

где \vec{J}_M – вектор диффузионного потока вещества; $C(x, y, z, t)$ – концентрация среды

в точке тела с координатами x, y, z в момент времени t ; ∇C – концентрационный градиент вещества в материале; D – коэффициент молекулярной диффузии.

Перенос вещества в цементном бетоне может происходить не только в результате молекулярной диффузии, но и других ее видов, основными из которых являются термодиффузия и бародиффузия. Общий вектор плотности потока переноса вещества в цементном бетоне \vec{J} можно получить, если сложить отдельные векторы.

$$\vec{J} = \vec{J}_M + \vec{J}_T + \vec{J}_B, \quad (3)$$

где $\vec{J}_M = D \nabla C$ – вектор диффузионного потока вещества; $\vec{J}_T = D_T \nabla T$ – вектор термодиффузионного потока вещества; $\vec{J}_B = K_B \nabla P$ – вектор плотности потока вещества, обусловленный бародиффузией; ∇T – температурный градиент; ∇P – градиент давления; D_T – коэффициент термодиффузии; K_B – коэффициент фильтрационного переноса.

Теоретический анализ процессов тепло-массопереноса в цементных бетонах, включая все его виды, в настоящее время не представляется возможным и поэтому находит применение объединение всех возможных элементарных видов переноса в виде некоторого эффективного массопереноса [13].

Очевидно, что основные элементарные виды тепло-массопереноса имеют градиентный характер. Это дает возможность описать сложную совокупность элементарных актов переноса единым эквивалентным переносом в форме I уравнения Фика:

$$\vec{J} = -D_e \text{grad } C, \quad (4)$$

где D_e – коэффициент эффективной диффузии.

В результате массопереноса и химических реакций в цементных бетонах, вызванных деятельностью микроорганизмов, могут возникать и в основном разрываться связи. Изменение количества связей в материале отражается на его прочности. Именно в этой связи показатель прочности в настоящее время следует принимать в качестве основной характеристики при оценке и прогнозировании сопротивления материалов, в том числе цементных бетонов, воздействию микроорганизмов и продуктов их жизнедеятельности.

В общем случае изменение показателя прочности материала в результате биокоррозии может быть вызвано как физическими, так и химическими факторами, то есть

$$\Delta \sigma = \Delta \sigma_{\text{ф}} + \Delta \sigma_{\text{х}}, \quad (5)$$

где $\Delta \sigma$ – общее изменение показателя прочности; $\Delta \sigma_{\text{ф}}$ – изменение показателя

прочности, вызванное физическими факторами; $\Delta\sigma_x$ – изменение показателя прочности, вызванное химическими факторами.

Очевидно, что вклад каждого составляющего выражения (5) в изменении прочности и взаимодействие факторов будет во многом определяться особенностями коррозионных процессов и даже самих материалов. Действие физических факторов при коррозии цементных бетонов I, II и III видов в большинстве случаев приводит к обратимым потерям прочности. При биокоррозии, напротив, в большинстве случаев потери прочности необратимы. Поселение микроорганизмов в поверхностном слое цементного бетона может в первое же время вызвать необратимые изменения его поверхностного слоя, а соответственно и прочности. Очевидно, что для определения $\Delta\sigma_f$ необходимо исследование закономерностей поселения органических систем и определение изменений в этой связи окружающей среды (структуры бетона). Для определения $\Delta\sigma_x$ необходимо знать концентрацию разорванных связей в точках бетона в любой момент времени t , которая находится из решения уравнения

$$\omega_x = \frac{dC_p}{dt} = K (C_b - C_p) C_A, \quad (6)$$

где ω_x – скорость химической реакции; C_b – начальная концентрация связей в бетоне; C_p , C_A – соответственно концентрации разорванных связей и агрессивной среды в точке тела в данный момент времени t ; K – константа скорости распада химических связей.

Решение уравнения (6) становится возможным, если известно распределение концентрационного поля внутри материала в любой момент времени. Для цементного материала в виде пластины C_A находится из решения II уравнения Фика:

$$D_3 \frac{d^2 C_A}{dx^2} = \frac{dC_A}{dt}, \quad (7)$$

где x – координата точки.

Решение уравнения (7) зависит от начальных и граничных условий. При этом, если начальные условия для облегчения решения задачи мы можем принять нулевыми, то граничные условия будут определяться закономерностью изменения на поверхности материала агрессивной среды, продуцируемой микроорганизмами. Очевидно, что изменение агрессивной среды на поверхности материала (граничное условие) C_A^{II} будет определяться развитием на ней микроорганизмов как органической системы и выражаться логической кривой (рис. 2).

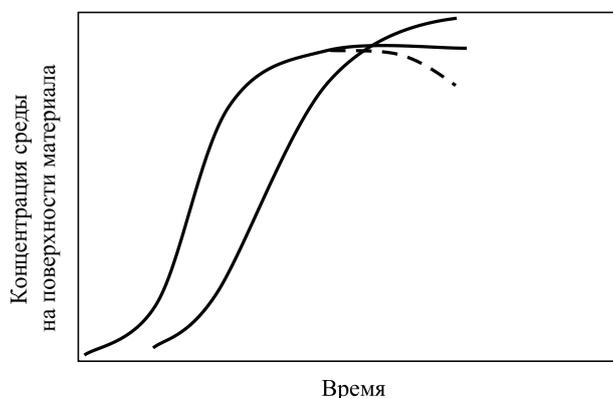


Рис. 2. Изменение концентрации агрессивной среды на поверхности материала в зависимости от длительности воздействия микроорганизмов

При этом концентрация среды с течением времени возрастает и может сохраняться длительное время в таком виде. Возможно также уменьшение концентрации агрессивной среды ввиду деградации микроорганизмов. Не исключается и усиление агрессивности среды, если на смену деградированной системе микроорганизмов приходит более жизнеспособная ее разновидность. Как частный случай, при быстром поселении микроорганизмов и выделении продуктов их метаболизма, можно принять,

что концентрация агрессивной среды на поверхности материала с самого начала биокоррозии является постоянной величиной, то есть $C_A^{\text{II}} = \text{const}$.

В зависимости от соотношения скоростей массопереноса и химических реакций разрушение цементного бетона под воздействием микроорганизмов может протекать в различных кинетических областях.

1. Внутренняя кинетическая область. Реализуется в случаях проницаемых це-

ментных бетонов, когда микроорганизмы ввиду большой пористости материала могут быстро поселяться во всем его объеме.

2. Диффузионная кинетическая область. Реализуется в случаях, когда имеются условия, благоприятствующие большей скорости реакции, чем скорости проникновения. Материал разрушается с поверхности с постепенным смещением зоны реакции вглубь изделия. Поверхностный слой не имеет связей, которые не подверглись бы коррозии.

3. Переходная кинетическая область. Реализуется в случаях, когда скорости проникновения среды и ее взаимодействия с составляющими материала сопоставимы между собой. В области бетона, подвергнутого коррозии, в этом случае остаются еще неразорванные связи.

В первом случае, принимая во внимание неизменяемость концентрации агрессивной среды, то есть $C_A = \text{const}$, решение уравнения (6) относительно концентрации разорванных связей значительно упрощается. Для показателя биологического сопротивления, определяемого протеканием химических реакций по всему объему изделия, получим выражение

$$C_{\text{б.с.}}^x = 1 - \frac{\bar{C}_p}{C_B} = C^{-K_{\text{эф}}t}, \quad (8)$$

где \bar{C}_p – средняя концентрация разорванных в результате химических реакций связей; $K_{\text{эф}} = K \cdot C_A$ – эффективная константа скорости распада связей.

Во втором случае определяется глубина фронта проникновения реакции, для чего применяют известные решения диффузионного уравнения [15, 17, 18], которые сводятся к виду

$$x = A\sqrt{Dt}, \quad (9)$$

где x – координата фронта проникновения реакции; A – постоянная для данного материала и агрессивной среды величина.

Очевидно, что, зная координату фронта проникновения реакции, можно оценить количество разорванных связей в материале в любой момент времени, а соответственно и его прочность.

В последнем случае (при наличии переходной области) необходимо решать уравнение (6) при заданных начальных и граничных условиях. При этом найденное общее решение позволит переходить при изменении условий среды к решениям (8) и (9). Однако следует отметить, что поскольку цементные бетоны отличаются высокой химической активностью к продуктам, которые продуцируются микроорганизмами, наиболее применимо для оценки и прогнозиро-

вания показателя прочности в этих случаях использование для получения функции сопротивления выражения (9).

Список литературы

1. Баженов Ю.М. Технология бетона: учебник. – М.: Изд-во АСВ, 2007. – 528 с.
2. Биологическое сопротивление материалов / В.И. Соломатов, В.Т.Ерофеев, В.Ф. Смирнов и др. – Саранск: Изд-во Мордов. ун-та. – 196 с.
3. Глинка Н.Л. Общая химия: учебное пособие для вузов. – Л.: Химия, 1979. – 720 с.
4. Долговечность железобетона в агрессивных средах: совм. изд. СССР–ЧССР–ФРГ / С.Н. Алексеев, Ф.М. Иванов, С. Модры, П. Шиссель. – М.: Стройиздат, 1990. – 320 с.
5. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т.1. / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
6. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений: Справочник: В 2 т. Т.2. / под ред. А.А. Герасименко. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.
7. Иванов Ф.М. Биокоррозия неорганических строительных материалов // Биоповреждения в строительстве. – М.: Стройиздат, 1984. – 320 с.
8. Иванов Ф.М., Люберская Г.В., Чехний Г.В., Исследование сульфатостойкости бетонов в сульфатно-бикарбонатных агрессивных средах // Коррозионная стойкость бетона и железобетона в агрессивных средах. – М.: НИИЖБ, 1984. – С. 32–40.
9. Игнатъев Р.А. Защита техники от коррозии, старения и биоповреждений: Справочник / Р.А. Игнатъев, А.А. Михайлова. – М.: 346 с.
10. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузев. – М.: Стройиздат, 1980. – 536 с.
11. Лыков А.В. Теория сушки. – М.: Энергия, 1968. – 472 с.
12. Малинина Л.А. Тепловлажностная обработка тяжелого бетона. – М.: Стройиздат, 1977. – 159 с.
13. Массообменные процессы химической технологии (системы с дисперсной фазой) / П.Г. Романков, В.Ф. Фролов. – Л.: Химия, 1990. – 384 с.
14. Москвин В.М. Коррозия бетона в кислых средах и методы ее исследования / В.М. Москвин, Т.В. Рубецкая, Г.В. Любарская // Бетон и железобетон, 1971. – № 10. – С. 17–18.
15. Полак А.Ф. Моделирование коррозии железобетона и прогнозирование его долговечности // Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. – М.: ВИНТИ, 1986. – Т. 11. – С. 136–180.
16. Рубецкая Т.В., Бубнова Л.С., Люберская Г.В. Расчет и прогнозирование глубины коррозии бетона при действии на него жидких агрессивных сред // Сб. трудов НИИЖБ. – М., 1974. – Вып. 19. – С. 10–17.
17. Уравнения математической физики / А.Н. Тихонов, А.А. Самарский. – М.: Наука, 1977. – 736 с.
18. Франк-Каменецкий Д.А. Диффузия и теплопередача в химической кинетике. – М.: Наука, 1967. – 491 с.

References

1. Bazhenov Ju. M. Tehnologija betona: uchebnik / Ju. M. Bazhenov. M.: Izd-vo ASV, 2007. 528 p.
2. Biologicheskoe soprotivlenie materialov / V.I. Solomatorov, V.T. Erofeev, V.F. Smirnov i dr. Saransk: Izd-vo Mordov. un-ta 196 p.

3. Glinka N.L. Obshhaja himija: uchebnoe posobie dlja vuzov / N.L. Glinka. L.: Himija, 1979. 720 p.
4. Dolgovechnost' zhelezobetona v agressivnyh sredah: sovm. izd. SSSR–ChSSR–FRG / S.N. Alekseev, F.M. Ivanov, S. Modry, P. Shissel'. M.: Strojizdat, 1990. 320 p.
5. Zashhita ot korrozii, starenija i biopovrezhdenij mashin, oborudovanija i sooruzhenij: Spravochnik: Vol. 2 t. T.1. / Pod red. A.A. Gerasimenko. M.: Mashinostroenie, 1987. 688 p.
6. Zashhita ot korrozii, starenija i biopovrezhdenij mashin, oborudovanija i sooruzhenij: Spravochnik: Vol. 2 t. T.2. / Pod red. A.A. Gerasimenko. M.: Mashinostroenie, 1987. 784 p.
7. Ivanov F.M. Biokorroziya neorganicheskikh stroitel'nyh materialov // Biopovrezhdenija v stroitel'stve. M.: Strojizdat, 1984. 320 p.
8. Ivanov F.M., Ljuberskaja G.V., Chehnij G.V., Issledovanie sul'fatostojkosti betonov v sul'fatno-bikarbonatnyh agresivnyh sredah // Korroziionnaja stojkost' betona i zhelezobetona v agresivnyh sredah. M.: NIIZhB, 1984. pp. 32–40.
9. Ignat'ev R.A. Zashhita tehniki ot korrozii, starenija i biopovrezhdenij: Spravochnik / R.A. Ignat'ev, A.A. Mihajlova. M.: 346 p.
10. Korrozija betona i zhelezobetona, metody ih zashhity / V.M. Moskvina, F.M. Ivanov, S.N. Alekseev, E.A. Guzeev. M. Strojizdat, 1980. 536 p.
11. Lykov A.V. Teorija sushki / A.V. Lykov. M.: Jenergija, 1968. 472 p.
12. Malinina L.A. Tepovlazhnostnaja obrabotka tjazhelogo betona / L.A. Malinina. M.: Strojizdat, 1977. 159 p.
13. Massoobmennye processy himicheskoj tehnologii (sistemy s dispersnoj fazoj) / P.G. Romankov, V.F. Frolov. L.: Himija, 1990. 384 p.
14. Moskvina V.M. Korrozija betona v kislyh sredah i metody ee issledovanija / V.M. Moskvina, T.V. Rubeckaja, G.V. Ljubarskaja // Beton i zhelezobeton, 1971. no. 10. pp. 17–18.
15. Polak A.F., Modelirovanie korrozii zhelezobetona i prognozirovanie ego dolgovechnosti // Itogi nauki i tehniki. Korrozija i zashhita ot korrozii. M.: VINITI, 1986. T.11. pp. 136–180.
16. Rubeckaja T.V., Bubnova L.S., Ljuberskaja G.V. Raschet i prognozirovanie glubiny korrozii betona pri dejstvii na nego zhidkikh agresivnyh sred // Sb. trudov NIIZhB. M., 1974, vyp. 19. pp. 10-17.
17. Uravnenija matematicheskoj fiziki / A.K.N. Tihonov, A.A. Simarskij. M.: Nauka, 1977. 736 p.
18. Frank-Kameneckij D.A. Diffuzija i teploperedacha v himicheskoj kinetike / D.A. Frank-Kameneckij. M.: Nauka, 1967. 491 p.

Рецензенты:

Калашников В.И., д.т.н., профессор, зав. кафедрой «Технология строительных материалов и деревообработки», Пензенский государственный университет архитектуры и строительства, г. Пенза;

Меркулов С.И., д.т.н., профессор кафедры промышленного и гражданского строительства, Курский государственный университет, г. Курск.

Работа поступила в редакцию 16.12.2014.