

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

Федеральное государственное бюджетное образовательное
учреждение высшего образования
«Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства»
(ПГУАС)

В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко

ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Рекомендовано Редсоветом университета
в качестве учебного пособия
для студентов, обучающихся по направлению подготовки
08.03.01 «Строительство»

Пенза 2016

УДК 691-022.324
ББК 38.3
В35

Рецензенты: доктор технических наук, профессор
В.А. Береговой (ПГУАС);
кандидат технических наук, профессор
В.А. Худяков (ПГТУ)

Вернигорова В.Н.

В35 Долговечность строительных материалов: учеб. пособие
/ В.Н. Вернигорова, С.М. Саденко. – Пенза: ПГУАС, 2016. – 220 с.

Дается понятие долговечности как комплексной характеристики строительных материалов. Рассматриваются влияние различных физических факторов на долговечность; принципы долговечности; влияние химического фактора – коррозии, в наибольшей степени влияющего на долговечность бетона. Рассмотрены виды химической коррозии бетона и железобетона. В строительной технологии используются не только бетоны и другие неорганические материалы, но и металлические конструкции, работающие в разных агрессивных средах, деревянные конструкции и полимеры. Поэтому рассматривается электрохимическая коррозия металлических конструкций в атмосфере, почвах и грунтах, воде. Приводится биологическая коррозия бетонов и древесины и старение полимеров. Рассматривается коррозия бетонов в органических средах – жирах и маслах. Показано разрушение бетонов под действием ионизирующих излучений. Рассмотрено состояние воды в бетонах и ее влияние на коррозию. Большое внимание уделено методам защиты строительных конструкций от коррозии, от вредного влияния агрессивной среды.

Учебное пособие подготовлено на кафедре «Технологи строительных материалов и деревообработки» и предназначено для студентов, обучающихся по направлению подготовки 08.03.01 «Строительство».

© Пензенский государственный университет
архитектуры и строительства, 2016
© Вернигорова В.Н., Саденко С.М., 2016

ПРЕДИСЛОВИЕ

Материалы, используемые в строительстве, многообразны по составу, структуре, химическим, физическим и механическим свойствам и назначению. Это прежде всего чугунные и стальные строительные конструкции и изделия, цветные металлы и сплавы, легированные конструкционные стали и изделия из них. В строительной технологии используются разнообразные неметаллические композиционные материалы. Природные каменные изделия на основе минеральных вяжущих, древесные материалы, битумные и дегтевые вяжущие, асфальтовые и дегтевые бетоны, кровельные, гидроизоляционные и герметизирующие материалы, пластмассы и строительные изделия на их основе, полимербетоны и полимерцементные бетоны, мастики и клеи, лакокрасочные материалы. В природе непрерывно протекают процессы преобразования веществ: разрушаются одни горные породы и образуются новые, более устойчивые в данных природных условиях; корродируют черные и цветные металлы, причем разрушаются металлы, которые встречаются в природе не в самородном состоянии, а как соответствующие минералы и руды.

Строительные материалы, в том числе бетоны и железобетоны работают в разных условиях эксплуатации, которые определяются климатическими условиями. Они работают под высоким давлением, на морозе, в морской и речной воде, в почвах и грунтах, в агрессивной газовой атмосферной среде, в среде радиоактивного γ -излучения. Поэтому ко всем строительным материалам предъявляются высокие требования по прочности при сжатии, трещиностойкости, водонепроницаемости, морозостойкости и стойкости к γ -излучению.

В науке о сопротивлении материалов общепризнанным является представление о прочности, которое предполагает, что твердое тело разрушается в том случае, когда напряжение, вызванное в нем внешней силой, достигает некоторой критической величины – предела прочности. Напряжение, при котором происходит разрушение, принимается за меру прочности и предел прочности рассматривается как физическая константа материала.

Однако практика эксплуатации строительных материалов показала, что предел прочности зависит от времени и с течением времени уменьшается, то есть предел прочности не является физической константой материала. Все материалы как природные, так и синтезированные со временем разрушаются. Так, разрушились многие памятники архитектуры Древней Греции и Древнего Рима. В наше время разрушение наступает гораздо раньше. Объяснить процессы разрушения, их причину, используя представление о твердом теле как о непрерывной сплошной среде, трудно и практически невозможно. Поскольку предел прочности материала не является его константой, то было введено понятие долговечности материала. Долговечность есть способность материала длительное время оказывать сопротивление физическому, химическому и биологическому воздействию агрессивных агентов окружающей среды также определяет его долговечность. Так, не остается инертным к агрессивной окружающей среде цементный камень бетонных и железобетонных сооружений. Процесс разрушения материалов называется коррозией. Коррозия протекает под действием воды, переменных температур окружающей среды и загрязняющих

веществ, выбрасываемых автотранспортом и промышленными предприятиями в атмосферу, гидросферу и литосферу. Коррозионные процессы всех материалов термодинамически обусловлены и протекают в направлении образования веществ, более устойчивых по сравнению с чистыми металлами, цементным камнем, полимером. Коррозия протекает самопроизвольно, с уменьшением энергии Гиббса ΔG . Коррозия представляет собой нежелательный и непреднамеренный процесс.

Коррозия наносит колоссальный ущерб не только строительному производству, но и всем отраслям промышленного производства. По подсчетам специалистов, безвозвратные потери только металла в мировом масштабе в настоящее время составляют 10-15% от мирового производства стали.

Проблема борьбы с коррозией в последнее время приобретает все большее значение. Это обусловлено следующими причинами: возрастанием экономических потерь от коррозии, которые в развитых странах соизмеримы с капитальными вложениями в отдельные отрасли экономики, и уменьшением долговечности и надежности строительных конструкций, изделий, машин и оборудования. Существенное значение проблема борьбы с коррозией приобретает в связи с участвовавшими различного рода техногенными катастрофами, приводящими к большому материальному ущербу, человеческим жертвам, загрязнению окружающей среды.

Обрушение крыш общественных строительных сооружений, разрывы трубопроводов, транспортирующих нефть и газ, коррозионное обрушение оболочек крупных технологических агрегатов создают серьезную угрозу загрязнения окружающей среды, опасность длительного заражения вод, почвы, атмосферы различными вредными химическими веществами, пылью, аэрозолями и радиоактивными элементами.

Особенно интенсивно подвергаются коррозии оборудование нефтегазодобывающих скважин и нефтеперерабатывающих заводов, морские суда и плавучие доки, топливные баки, система охлаждения и глушители двигателей внутреннего сгорания, оборудование паровых котлов, ракетная техника. К числу наиболее опасных следствий, вызываемых коррозией, является потеря бетоном или металлом важных эксплуатационных свойств: механической прочности, пластичности, твердости и других свойств.

Таким образом, коррозия создает определенные проблемы в экономическом, социальном и экологическом аспектах. Борьба с коррозией строительных материалов – это борьба за их надежность и долговечность. Несмотря на то, что повлиять на термодинамическую устойчивость металла, бетона не представляется возможным, все же, вскрыв основные закономерности коррозионного процесса, можно оказать существенное влияние на скорость коррозии и затормозить ее.

Различают химическую, электрохимическую и биологическую коррозию. Строительные материалы работают в разных средах: в атмосферных условиях, в почвах и грунтах, в водных солевых средах, в среде микроорганизмов, в среде ионизирующих излучений, при высоких температурах, в органических электропроводящих и неэлектропроводящих средах, под механическим напряжением. Поскольку в строительстве используются материалы разной химической природы и структуры, то коррозия их протекает по разным механизмам. Хотя

бетон и железобетон – материалы не универсальные, тем не менее проблема повышения долговечности различных строительных конструкций, зданий и сооружений именно из бетона и железобетона в современных условиях приобретает актуальное значение. Долговечность конструкций, зданий и сооружений из бетона и железобетона зависит от большого числа факторов, главными из которых являются: тип и конструктивные особенности сооружений, условия эксплуатации, составы бетона и железобетона.

Принято считать, что прочность и другие свойства бетона в процессе эксплуатации в обычных воздушно-влажностных условиях длительное время равномерно улучшаются. Однако в процессе эксплуатации на конструкции, здания и сооружения из бетона и железобетона кроме силовых нагрузок, действуют и коррозионные факторы, которые через какой-то срок приводят к заметному снижению их прочности и даже к полному разрушению. Отсюда вытекает обязательная необходимость в изучении процессов коррозии бетона и железобетона в различных агрессивных средах и определении на этой основе характеристик, необходимых для прогноза долговечности строительных конструкций и расчета надежности их работы. Не меньшего внимания заслуживает коррозия металлических конструкций, работающих в различных агрессивных средах.

В результате изучения дисциплины студент должен освоить следующие компетенции:

- способность осуществлять и корректировать технологические процессы на лесозаготовительных, лесотранспортных и деревоперерабатывающих производства;
- владение методами комплексного исследования технологических процессов, учитывающих принципы энерго- и ресурсосбережения и защиты окружающей среды.

В результате освоения дисциплины студент должен:

знать

основы проектирования технических объектов, обеспечивающих защиту основных строительных материалов от агрессивного воздействия окружающей или иной среды;

основные методы и способы повышения долговечности строительных материалов и конструкций при эксплуатации в различных агрессивных средах;

методы расчета долговечности конструкций и материалов под воздействием на них различных агрессивных сред;

уметь

формулировать и решать задачи, связанные с определением агрессивности сред, выбора и расчета антикоррозионной защиты с целью обеспечения достаточной их долговечности;

формулировать и решать задачи конструирования и проектирования аппаратов и устройств с системой антикоррозионной защиты от воздействия основных компонентов окружающей среды или иных видов воздействий;

обоснованно выбирать параметры производства ремонтных работ, обеспечивающие эффективную и экономичную защиту зданий и сооружений с обеспечением требований по защите окружающей среды при производстве антикоррозионных работ;

владеть

основными способами и средствами получения информации, хранения, ее переработки с необходимыми программами на компьютере.

ВВЕДЕНИЕ

Долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций зависит в значительной степени от их структуры, которая формируется в процессе твердения. Главной особенностью структуры цементных бетонов является высокая степень ее неоднородности.

Цементный бетон – это многоструктурное твердое тело. Отдельные исследователи выделяют в бетоне три типа структуры:

- 1) микроструктуру – структуру цементного камня;
- 2) мезоструктуру – структуру песчано-цементного раствора;
- 3) макроструктуру – структуру бетона как системы из заполнителя и цементно-песчаного раствора.

Цементный камень является капиллярно-пористым телом и представляет собой трехфазную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз. Система из крупного заполнителя и цементно-песчаного раствора является бетонной смесью. По физическому состоянию бетонные смеси занимают промежуточное положение между жидкостями и твердыми телами. Перемешивание компонентов бетонной смеси приводит к распределению минералов портландцемента между мелкими и крупными заполнителями, и они оказываются в микрообъемах, что приводит к тому, что минералы взаимодействуют в объеме смеси локально, и можно считать, что бетонная смесь является мультиреакционной неравновесной системой. В бетонной смеси протекают химические взаимодействия минералов β - $2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и др. с водой и физико-химическое взаимодействие или адсорбция молекул воды на поверхности частиц, как мелко-наполнителя, так и крупного заполнителя. Цементно-песчаный раствор представляет собой водную суспензию, являющуюся дисперсионной средой для крупного заполнителя. Уже через 45 минут начинается схватывание смеси с последующим твердением. Реакции, протекающие в бетонной смеси, являются диффузно-контролируемыми, скорость которых определяется диффузным сближением реагирующих частиц. После чего их взаимодействие происходит практически мгновенно. Кроме химических процессов, в водной суспензии протекают седиментационные процессы, приводящие к расслаиванию бетонной смеси.

Расслаивание определяется интенсивностью седиментационных процессов. Седиментационные процессы обусловлены различием в средних плотностях компонентов.

Если на стадии приготовления бетонной смеси не принимать технологических мер по предотвращению седиментационного расслоения, то это существенно отразится на микро- и макроструктуре бетона, а значит и на долговечности конструкции из этого бетона. Все строительные материалы – бетон и железобетон, металлические и деревянные конструкции, пластмассы и композиционные материалы на их основе, строительные

материалы функционального назначения – теплоизоляционные, гидроизоляционные и др. материалы, подвержены разрушению, причиной которого является атомно-молекулярная структура любого материала.

Пособие состоит из нескольких разделов. В первом разделе рассматривается долговечность как основа строительного материаловедения. В этом же разделе приводится характеристика и классификация агрессивных сред, действующих на строительные материалы.

Во втором разделе рассматривается химическая коррозия бетона, железобетона и металлических конструкций. В этом же разделе рассматриваются структуры воды, микро- и макроструктура цементного камня и бетона. Уделено внимание дефектам микроструктуры. Рассмотрение коррозии начинается со щелоче-силикатных реакций, в основе которых лежит взаимодействие щелочей цементного камня с кремнеземом заполнителей, что приводит к расширению структуры бетона. Рассматриваются другие виды коррозии бетона – сульфатная, внутренняя сульфатная коррозия, сульфатная коррозия в грунтовых водах, хлоридная коррозия, углекислотная коррозия; рассмотрены щелоче-силикатные реакции в бетонах, приготовленных из композиционных цементов. Рассмотрены физическая коррозия, химическая коррозия металлов (металлических конструкций) при высокой температуре и в атмосферных условиях.

В третьем разделе представлена электрохимическая коррозия металлических конструкций. Приводится теория электрохимической коррозии, протекающей с превращением химической энергии процесса разрушения в электрический ток, и по законам электролиза под действием блуждающих токов. Рассматривается электрохимическая коррозия (ЭХК) железобетонных конструкций. Приводится ЭХК в атмосфере, водной среде, в почвах и грунтах. Приводятся методы защиты металлических конструкций от ЭХК. Уделено внимание особым видам локальной ЭХК металлов и сплавов.

В четвертом разделе рассматриваются особые виды коррозии металлов и методы защиты от межкристаллитной, питтинговой и других видов коррозии. Уделено внимание коррозии металлических конструкций под напряжением и при γ -излучении.

Пятый раздел посвящен биологической коррозии (бактериальной) металлов и бетона, а также рассматривается грибная (микологическая) коррозия деревянных конструкций и методы защиты материалов от биокоррозии.

В шестом разделе рассматриваются коррозии бетона и металлов в жидких неэлектропроводящих средах: природных маслах, жирах и минеральных продуктах переработки нефтей. Описано старение и долговечность полимеров.

1. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ – ОСНОВА СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ

1.1. Бетон – динамическая искусственная открытая система

Бетон – искусственный каменный материал, получающийся в результате уплотнения бетонной смеси и последующего твердения в ней вяжущего вещества. Бетон состоит из вяжущего, воды, мелкого и крупного заполнителей. Это универсальный строительный материал. Классификация бетонов и бетонных смесей осуществляется с учетом следующих общих положений: а) объемной массы материалов, составляющих бетон или раствор; при относительной высокой объемной массе заполнителя бетон называют тяжелым; при низкой объемной массе легким или тёплым; б) горной породы и природы заполнителя; например, при использовании керамзита или перлита бетон называют керамзитовым или перлитовым; в) вида цемента: при использовании портландцемента, бетон называют портландцементным, шлакопортландцементным и т.д.; г) способа уплотнения; при уплотнении бетонной смеси с помощью вибраторов, бетон называют вибрированным.

Понятие качества бетона формировалось десятки лет на основе работы бетона в сооружениях в различных условиях. Однако при оценке качества бетона пользуются только одним лабораторным экспериментом, без анализа работы бетона в сооружениях, поэтому пока не удастся со всей полнотой оценить его строительно-технические свойства.

Основными показателями качества бетона принимаются: механическая прочность, плотность, пористость, морозостойкость, стойкость к химической агрессии, водонепроницаемость и другие показатели. Устойчивость бетона для любых условий его работы связывается, как правило, только с одним или двумя факторами и не рассматривается в зависимости от внешней среды и качества бетона. Однако по нашему мнению, перечисленные выше свойства – механическую прочность и химический состав цемента и т.д. нельзя считать показателями качества бетона. В таком показателе качества, как механическая прочность, структурные характеристики составляющих бетона находятся в скрытом виде, а сама механическая прочность, является функцией большого количества исходных показателей:

$$R_{\text{бет}} = f\left(\frac{B}{Ц}; R_{\text{цем}}; \Pi\right) \quad (1)$$

где $\frac{B}{Ц}$ – водоцементное отношение;

$R_{\text{цем}}$ – марка цемента;

П – комплекс условий производства работ.

Большое значение для характеристики строительно-технических свойств бетонов имеют такие свойства бетонной смеси как, пластичность, жесткость, подвижность, удобоукладываемость, формуемость. Однако эти свойства рассматриваются без учета структуры и физико-химических свойств, составляющих бетонной смеси.

В настоящее время, время нанотехнологий, связь стойкости бетона с физическими и химико-минералогическими показателями качества её структурных составляющих не выявлена. Так, ни в технических условиях, ни в Госстандартах отсутствуют рекомендации в отношении гранулометрического состава цемента.

Многочисленные исследования показывают, что гранулометрический состав минералов портландцемента и их распределение неоднородны. Неоднороден гранулометрический (зерновой) состав мелкого и крупного заполнителей. Неоднородность гранулометрического состава цемента и заполнителя приводят к неоднородности структуры цементного камня и бетона. Необходимо совершенствовать технику помола клинкера и технику измельчения заполнителя. Неоднородный гранулометрический состав приводит к неоднородному распределению воды в бетонной смеси. Вода в бетонной смеси находится как в виде тонких мономолекулярных пленок, зажатых между частицами цемента и заполнителя, так и в виде фазовой воды, находящейся в порах и капиллярах бетонной смеси и бетона. Свойства воды зависят от толщины пленки. В нанопленках вода не замерзает. В такой пленке атомы водорода практически неподвижны, зафиксированы, и пленка приобретает свойства жесткого каркаса. Именно по этой причине при уменьшении В/Ц-отношения менее 0,5 бетонная смесь становится жесткой. Укладывать жесткую бетонную смесь, уплотнять и формировать из неё изделия труднее, чем из пластичной смеси. Умение изготавливать бетон с минимальным расходом воды, а значит, с минимальным содержанием свободной воды в порах бетона, является показателем прогрессивности применяемой технологии. Свободная, химически не связанная вода, должна находиться в бетоне в виде нанопленки и повышает прочность его структуры. Для формирования структуры цементного камня и текстуры бетонной смеси или бетона большое значение имеет состав цемента и соотношение цемента и воды в единице их объема. Кроме гранулометрической неоднородности такие цементы, как портландцемент, пуццолановый портландцемент, шлакопортландцемент имеют неоднородный многофазовый химический состав. Компоненты этих цементов обладают различной химической активностью по отношению к воде и образуют с ней различные физико-химические системы. Главной из них является система $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Реакция цемента с водой начинается на поверхности зёрен, образованных помолом. При этом не учитывается, что частицы цементов имеют значительный интервал размеров от

долей микрона до сотен микрон, что частицы цементов имеют дефекты структуры, что на поверхности частиц находятся адсорбционные центры разной химической природы, и адсорбция молекул воды на этих центрах протекает по-разному; что частицы цемента после замешивания с водой непрерывно и с разной скоростью изменяют свои размеры, что зависит от дефектов поверхности, её состава и условий твердения; что зёрна цемента могут быть «свежими» и не очень «свежими». Более «свежие» зёрна цемента связываются с водой более эффективно.

Поскольку химическая активность частиц цементов различна, то химическое взаимодействие частиц минералов цементов неоднородно; быстрее с водой реагируют крупные частицы, поверхность которых быстрее подвергается радикализации и процесс схватывания начинается с взаимодействия таких радикальных частиц между собой. В зависимости от В/Ц отношения и приёмов формирования частицы цементного теста или бетонной смеси перераспределяются в соответствии со своими размерами и происходит расслаивание цементного теста или бетонной смеси. Неоднородный гранулометрический состав, плохое перемешивание смесей приводят к неоднородному химическому взаимодействию, что в итоге не весь цемент в бетоне вступает в соединение с водой.

Бетонные работы являются сложным многостадийным процессом, имеют свою специфику и их с полным основанием можно отнести к химической технологии.

Качество материала, такого как бетон, при одних и тех же исходных материалах зависит от условий, при которых было произведено затворение цемента водой, перемешивание растворных и бетонных смесей, их уплотнение и в итоге твердение. Из бетонной смеси одного и того же качества можно получить серию бетонов с различными характеристиками. Поэтому изучение стойкой работы бетона разбивается на ряд больших вопросов, которые изучаются при обязательном условии доведения экспериментальных образцов до стадии разрушения. Работа многих исследований посвящена в основном анализу долговечной работы бетона при попеременном воздействии на него воды и мороза.

Однако изучение этого вида агрессивного влияния на бетон внешней среды не имеет единой методики исследования. Механизм разрушения бетона до сих пор является не выясненным как единое целое. Число циклов замораживания и оттаивания, температура, приём испытания оторваны от конкретных условий работы материала. Только числом циклов испытания нельзя моделировать температуру, при которой будет работать бетон в растворах с различными солями, нельзя моделировать скорость разрушения, так как неизвестно, будет ли происходить такое разрушение в конкретных естественных условиях.

Портландцемент – полиминеральный материал. Каждый минерал обладает присущей только ему структурой и обладает характерной только для

него химической активностью по отношению к воде, поэтому кристаллические новообразования, слагающие структуру цементного камня, образуются из каждого минерала не в строго определённых физико-химических условиях, которые создать для всех минералов при твердении портландцемента невозможно.

Полиминеральность портландцемента при наличии в нём трёхкальциевого и других алюминатов и алюмоферритов кальция является основным недостатком этого строительного материала. Гидратация самых активных по отношению к воде минералов – трёхкальциевого алюмината и четырёхкальциевого алюмоферрита протекает различно и это сказывается на условиях твердения минералов силикатной группы – алита C_3S и белита C_2S . Резкое различие свойств минералов, проявляющееся, прежде всего в различной химической активности их по отношению к воде, позволяет высказать предположение, что процесс твердения протекает ступенчато. Одновременное твердение всех минералов портландцемента не позволило бы получить монолитный камень. Резкое различие свойств минералов приводит к изменению условий твердения, к образованию различных структур и их расположение в массе зёрен цемента скорее случайно, чем закономерно.

Процесс взаимодействия минералов портландцемента с водой с производственной точки зрения протекает в две стадии. На первой стадии гидратации происходит «схватывание», когда цементное тесто теряет подвижность. Однако многочисленные исследования показывают, что потеря подвижности цементного теста не может рассматриваться, как процесс схватывания. Процесс схватывания начинается до начала процесса гидратации и продолжается и на второй стадии твердения, и в цементном камне, предвзяв твердение, в ходе которого марочная прочность достигается через 28 суток. Процесс набора прочности протекает быстро.

Новообразования активных минералов C_3A и C_4AF блокирует частицы портландцемента, и замедляют диффузию молекул воды в объём частиц. Кроме того, процесс гидратации минералов, приводящий к схватыванию и твердению, является гетерогенным процессом, одной из стадий которого является диффузия. Диффузия в твёрдом кристаллическом веществе чрезвычайно затруднена. Создав диффузионные трудности для протекания реакций в твёрдом теле, природа позаботилась и об их преодолении. Если каждый атом будет перемещаться, поворачиваться на 90° , независимо от других атомов, то это потребует больших энергетических затрат. Но если все атомы поворачиваются одновременно, то процесс протекает быстро, с малыми затратами энергии. Это так называемый «коллективный эффект», не требующий энергетических затрат. Наиболее подвижной частью минералов силикатной группы являются группы $[SiO_4]^{4-}$. Всем известна подвижность и приспособляемость кремнийкис-

лородных тетраэдров $[\text{SiO}_4]^{4-}$ к кальцийкислородным октаэдрам CaO_6 . В процессе взаимодействия минералов портландцемента с водой происходит разрыв химических связей, прежде всего связи $\text{Ca} - \text{O}$, так как кальциевые полиэдры, особенно в структуре C_3S , сильно деформированы. Это приводит к диспергированию минералов портландцемента, то есть в ходе процесса твердения происходит изменение удельной поверхности S твёрдой фазы. Как показано во многих работах, кинетика изменения удельной поверхности твердеющего цементного камня существенно зависит от степени измельчения исходных вяжущих. Для хорошо измельчённых вяжущих значения удельной поверхности проходят через максимум, положение и величина которого зависят от условий твердения. Величина удельной поверхности достигает $25 \div 30 \text{ м}^2/\text{г}$, что в 5-10 раз больше дисперсности исходных вяжущих. Развитие удельной поверхности в процессе твердения связано с образованием гидросиликатов кальция в известково-песчаных бетонах и вследствие гидратации минералов портландцемента. Диаметр нитей гидросиликатов кальция в среднем близок к 0,1-0,3 нм. Если размеры частиц портландцемента измеряются в микрометрах, то, как показано нами ранее, размеры блоков мозаики L_d измеряются в нанометрах. Это позволяет утверждать, что блоки мозаики являются неравновесными радикальными наночастицами, обеспечивающими схватывание и твердение. Процессом диспергирования можно управлять с помощью добавок апротонных кислот, поверхностно-активных веществ и суперпластификаторов. Эти добавки усиливают диспергирующее действие молекул воды. Диспергированию в первую очередь подвергаются крупные частицы портландцемента, имеющие размеры нескольких десятков мкм. Это физико-химическое диспергирование и оно не беспредельно. При диспергировании происходит разрыв химических связей. Разорванные химические связи (свободные валентности) представляют собою свободные радикалы, находящиеся на поверхности частиц. При достижении определённой концентрации их происходит химическое взаимодействие радикальных частиц, их укрупнение, именно поэтому значения удельной поверхности твердеющего цементного камня проходят через максимум. Добавки только интенсифицируют процесс диспергирования частиц, главная же роль в этом процессе принадлежит воде. Экзотермическая реакция распада молекул воды на активных адсорбционных центрах минералов портландцемента на радикалы $\dot{\text{N}}$ и $\dot{\text{O}}\text{N}$ является пусковым механизмом спонтанной радикализации частиц и их взаимодействия. При этом образуется обратная связь, которая поддерживает протекание этого процесса до момента возникновения стерических затруднений вследствие формирования структуры. Чем активнее, возбужденнее будут молекулы воды, тем эффективнее будет

пусковой механизм. При замешивании портландцемента с водой вода является инициатором процесса схватывания, катализатором и реагентом. Условием образования гидросиликатов кальция является наличие в их кристаллической структуре молекул воды. Тем не менее, гидросиликаты кальция не являются кристаллогидратами. Нагревание гидросиликатов кальция до температуры 800°C и выше приводит не только к обезвоживанию, но к превращению кристаллической решётки в кристаллическую решётку неактивного по отношению к воде волластониту. В тоже время дегидратация такого кристаллогидрата как $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ совершенно не изменяет кристаллическую решётку Na_2CO_3 . Вода-растворитель. В бетонной смеси вода распределена неравномерно и её относительно мало. Большинство компонентов смеси труднорастворимы в воде, мало-растворим в воде $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гидросиликат кальция $\text{CHS}(\text{B})$ (тоберморит) также труднорастворим при комнатной температуре. Произведение растворимости его $\text{ПР} = a_{\text{Ca}^{2+}} \cdot a_{\text{H}_2\text{SiO}_4^{2-}} = 10^{-7}$. Но какова бы не была растворимость, при растворении всегда образуется насыщенный раствор. Из насыщенных растворов кристаллы не выпадают, а условия для получения перенасыщенных растворов отсутствуют, так как растворимость вещества не зависит от количества растворителя. В растворе вещество находится в дискретном состоянии, в виде ионов или молекул. Взаимодействие между ионами также дискретно, так как ионы неделимы, и в растворе образуются соединения постоянного состава. Гидросиликаты кальция – это фазы переменного состава. $\text{CSH}(\text{B})$, $\text{C-S-H}(\text{I})$, $\text{C-S-H}(\text{II})$ – твёрдые растворы, которые образуются только при непрерывном химическом взаимодействии, что возможно только в твёрдой фазе.

Твёрдые растворы – это промежуточные фазы переменного состава, обогащённые CaO и H_2O . Из твёрдых растворов $\text{CSH}(\text{B})$, $\text{C-S-H}(\text{I})$, $\text{C-S-H}(\text{II})$ выделяются фазы переменного состава – тобермориты ($4\text{CaO} \cdot 5\text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$) и другие фазы переменного состава. Первоначально образующийся твёрдый раствор неустойчив вследствие того, что изменяются условия твердения и происходят флуктуации состава – случайные отклонения от среднего состава в некотором элементе объёма исходной гомогенной слабо закристаллизованной матрицы – твёрдого раствора. Из многочисленных случайных флуктуаций закрепляются и развиваются только такие, которые вызывают понижение свободной энергии системы. Если бесконечно малые по величине флуктуации состава понижают свободную энергию системы, то такая система является неустойчивой и твёрдый раствор распадается. Если любые малые флуктуации состава сопровождаются понижением свободной энергии системы, то процесс распада протекает спонтанно. Фазовое превращение, протекающее

с непрерывным уменьшением свободной энергии системы, называется спиноподальным распадом. Зависимость свободной энергии от состава $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$ при температуре T называется спиноподальной кривой, в которой везде $\partial^2 G / \partial X^2 < 0$ и система является полностью нестабильной.

Спиноподальный распад реализуется в форме малых по величине флуктуаций состава, которые имеют не узко локальное проявление, как в процессах зарождения зародыша и его роста, а захватывают одновременно большие объёмы скрытокристаллической системы и образуют плоские зоны значительной протяжённости. Концентрация изоморфного компонента изменяется вдоль определённых кристаллографических направлений периодически по синусоидальному закону. Знак второй производной $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$ определяет и знак коэффициента диффузии D : $D \approx \partial^2 G / \partial X^2$. При $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$, то есть в процессе распада путём зарождения и роста кристалла коэффициент диффузии D положителен, что означает нормальную диффузию, выравнивающую концентрационные различия в системе.

Внутри области, ограниченной спиноподальной кривой, $\partial^2 G / \partial X^2 < 0$ и коэффициент диффузии отрицателен, что отвечает условию восходящей диффузии, усиливающей концентрационные различия в системе. Миграция одноимённых атомов осуществляется от зон с меньшей их концентрацией к зонам с большей концентрацией, приводя к образованию кластеров или сегрегацией атомов из смежных областей, которые в свою очередь постепенно обедняются атомами данного сорта. При этом внешние края обеднённой зоны испытывают действие градиента концентрации уже не только со стороны исходной сегрегации, а и с другой стороны и миграция атомов из обеднённой зоны идёт в двух противоположных направлениях. В результате по обе стороны обеднённой зоны образуются кластеры, что в целом приводит к спонтанному выделению очень узких зон, периодически распределённых в кристаллическом пространстве. В процессе спиноподального распада состав кристаллов от точки к точке меняется постепенно; граница раздела между зонами носит диффузионный характер. И твёрдые растворы $CSH(B)$, $C-S-H(I)$, $C-S-H(II)$ и тобермориты, выделяющиеся из этих растворов, имеют один тип кристаллической решётки, то есть кристаллографически близки. Это обеспечивает непрерывность и спонтанность спиноподального распада твёрдых растворов на фазы и когерентность последних друг с другом на протяжении процесса распада. Когерентное сопряжение продуктов распада означает, что плоскости кристаллической решётки не прерываются при периодическом изменении состава. Но межплоскостные расстояния неизбежно различаются для разных составов, что приводит к возникновению упругих деформаций в сопряжённых фазах. Как показано ранее основными чертами спиноподального распада являются:

- осуществляется под действием восходящей диффузии;
- характеризуется малыми по величине флуктуациями состава, периодически распределёнными в кристаллической структуре;
- состав фаз непрерывно меняется в процессе распада;
- обязательно условие когерентности выделенных фаз;
- граница раздела между зонами (ламелями) размыта, диффузна и малый градиент концентрации на границе раздела;
- характеризуется взаимной закономерной ориентацией и пространственной периодичностью фаз;
- завершается состоянием метастабильного равновесия.

После процессов схватывания и твердения структура бетона не проходит в состояние равновесия, она неравновесная, а потому по-прежнему реакционноспособна и подвержена химической коррозии.

Ранее нами показано, что формируется периодическая модулированная структура, в которой концентрация растворённого компонента (H_2O и CaO в SiO_2) изменяется вдоль определённых кристаллографических направлений, периодически по синусоидальному закону.

Кривая химической спинодали отражает зависимость температуры спинодального распада от состава и представляет собой совокупность точек, в которых вторая производная Гиббса G от состава X равна 0, то есть $\partial^2 G / \partial X^2 = 0$

$$\partial^2 G / \partial X^2 = 0. \quad (2)$$

В функциональном пространстве, ограниченном спинодальной кривой

$$\partial^2 G / \partial X^2 < 0. \quad (3)$$

Положение когерентной спинодали, рассчитанной с учётом упругих напряжений даётся выражением

$$\partial^2 G / \partial X^2 + 2\eta^2 Y = 0, \quad (4)$$

где η – относительное различие в периодах элементарных ячеек фаз распада;

Y – фактор упругости, определяемый с помощью модуля Юнга E и коэффициента упругости Пуассона ν

$$Y = E / (1 - \nu). \quad (5)$$

Упругая энергия, генерируемая при спиноидальном распаде, является анизотропной, то есть зависит от кристаллографического направления. Например, в кубических кристаллах, этими направлениями являются направления $[001]$ и $[111]$, в тетрагональных – $[001]$.

Для низших сингоний (гидросиликаты кальция кристаллизуются в низшей орторомбической сингонии), направление распада задаётся в каждом отдельном случае условием минимума упругой энергии. Расчёты анизотропии упругой энергии сделаны для некоторых триклинных кристаллов полевых шпатов. Упругие напряжения на границах фаз возрастают по мере

развития распада и увеличения различий в их составе, а, следовательно, и в параметрах элементарных ячеек. По достижении некоторого предела, после которого когерентное сопряжение становится невозможным, на месте единой модулированной структуры образуется закономерно ориентированное срастание фаз распада с чёткими границами и поверхностями раздела. В большинстве случаев спинодальный распад сменяется равновесным. В рудных минералах обнаружено большое число закономерных структур и текстур распада, которые прошли через раннюю стадию спинодального распада. Если скорость нормальной диффузии, которая сменяет восходящую, оказывается очень малой, то распад будет зафиксирован в стадии спинодального распада, то есть в метастабильном состоянии, и кристаллы будут находиться в этом состоянии неограниченно долгое время. Спинодальный распад обусловлен не только флуктуациями состава твёрдого раствора от среднего значения, но и имеющимися в нём нанообластями, обогащёнными той или иной примесью, растворённой в них. Поэтому фазовое превращение при кристаллизации в твёрдом неоднородном состоянии следует рассматривать не как вероятность образования зародышей критического размера, а как путь развития уже существующих в твёрдом растворе нанообластей или зон типа зон Гинье – Престона, имеющих размеры 5-10 нм. Возникновение таких зон в результате тепловых флуктуаций состава маловероятно. Причиной спинодального распада являются также дислокации. Согласно теории дислокаций около дислокаций возникают облака Коттрелла, представляющие собой скопления примесей атомов элементов практически всей периодической системы Д.И. Менделеева. Химическое взаимодействие между компонентами твёрдого раствора также вызывает спинодальный распад. Для протекания любого процесса требуется источник энергии, то есть энергия активации. Источником энергии является экзотермическая реакция взаимодействия молекул воды с адсорбционными центрами минералов портландцемента, приводящая к образованию промежуточных активных частиц-радикалов \dot{H} и \dot{OH} . Образуется поток этих частиц, который далее взаимодействует с адсорбционными центрами минералов, делает их радикальными, снова взаимодействующими с молекулами воды. Так возникает обратная связь, поддерживающая неустойчивое активное состояние бетонной смеси. Структура бетона возникает из неустойчивости, практически без энергии активации. В работах [131, 145] показано, что в системе $CaO - SiO_2 - H_2O$ наблюдаются автоколебания концентрации CaO , SiO_2 в жидкой фазе системы. Фазовый портрет системы – раскручивающаяся спираль с неустойчивым фокусом.

Структура бетона на наноуровне состоит из сжатых и растянутых зон, граница между которыми диффузная, размытая. Это подтверждает спинодальный распад твёрдых растворов минералов портландцемента под

действием молекул воды. В результате спинодального распада формируется неравновесная активная структура.

Превращение метастабильной структуры бетона в равновесную есть начало постепенного разрушения бетона. Таким образом, бетон – это самоорганизующаяся динамическая система, сформировавшаяся в результате нанотехнологии. Источником энергии является экзотермическая реакция распада молекул воды на радикалы.

Производственная технология получения бетона должна способствовать более интенсивному протеканию нанотехнологии.

1.1.1. Концепция долговечности

Долговечность – это способность искусственного строительного материала сохранять свою структуру и свойства и оказывать сопротивление статическим и динамическим нагрузкам и не разрушаться из-за возникающих при этом внутренних напряжений и длительное время сохранять свою прочность. В понятие прочности входит и способность материала оказывать сопротивление воздействию агрессивных сред. Долговечность – это комплексная характеристика качества материала и выражается в их способности сопротивляться сложному воздействию внешних и внутренних факторов, проявляющихся в эксплуатационный период работы материала. О долговечности судят по продолжительности изменения до критических размеров прочности или деформационной устойчивости как ключевых свойств в отношении данной конструкции здания или сооружения. С этой целью по образцам, собранным из конструкции для испытания в лабораторных условиях или адеструктурными методами, определяют показатели свойств, устанавливают величины отклонений числовых значений свойств от первоначальных. Однако первичной характеристикой материала является не качество, а его структура и размеры ее изменения, особенно по сравнению с первоначальной – оптимальной, зафиксированной в предэксплуатационный период. Поэтому в общей теории долговечности под долговечностью понимают способность материала в течение определенного времени сохранять на допустимом уровне структурные параметры, сложившиеся в технологический период. Если они соответствуют параметрам оптимальной структуры, то устанавливается взаимосвязь между структурными параметрами и экстремальными показателями свойств – это закон створа. И тогда оценка долговечности материала производится по изменению адекватно измерению изменений качественных показателей с помощью физико-механических и физико-химических испытаний.

1.2. Периоды долговечности

Независимо от способа оценки – по изменению свойств или по отклонению структурных параметров от оптимальных – полный период долговечности начинается от момента вступления материала к выполнению своих функций в конструкции до предельно допустимого (критического) уровня соответствующего изменения свойств или структуры.

Период долговечности условно можно разделить на три этапа:

1. Первый этап характеризуется упрочнением структуры или улучшением показателей свойств.

2. Второй этап характеризуется стабильностью структуры.

3. Третий характеризуется деструкцией структуры, т.е. медленным или быстрым нарушением структуры вплоть до ее критического состояния или даже до полного ее разрушения.

Задача технологов и строителей заключается в том, чтобы всемерно увеличить долговечность конструкции и образующего ее материала. Эта задача адекватна продлению продолжительности каждого из трех взаимосвязанных временных этапов, особенно этапа упрочнения и стабильности структуры, добиваясь также эффективного торможения и удлинения срока деструктивных процессов.

Сущность упрочнения структуры на первом этапе заключается в том, что под влиянием внешней среды, нагрузок, инверсии фаз в эксплуатационный период в материале, особенно в вяжущей части, а также в контактных зонах – возникают вначале на микроуровне, а со временем укрупняются новые (вторичные) структурные центры.

Совместно с теми, которые возникли на ранней стадии формирования структуры (первичными), они участвуют в дополнительном процессе уплотнения структуры с увеличением концентрации той части твердой фазы, которая является основным носителем эффекта упрочнения. В результате наблюдается не только упрочнение структуры и рост прочности материала по отношению к механическим нагрузкам, но и улучшение некоторых других свойств. Примером материала с упрочнением структуры в эксплуатационный период служит цементный бетон и его вяжущая (матричная) часть в виде цементного камня, основным вяжущим в котором являются гидросиликаты кальция (ГСК), при контакте с водной средой и тем более со щавелевой кислотой. Последняя, проникая в поры, образует с Ca^+ малорастворимые соли и плотные продукты с очень низкой диффузионной проницаемостью. Эффект упрочнения наблюдается также в связи с уплотнением новообразований при взаимодействии CO_2 с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в материале; переходом аморфного вещества в кристаллическое.

Второй этап – стабилизация структуры – характеризуется сравнительно неизменной концентрацией структурных элементов в единице объема материала и относительным постоянством показателей свойств. Уровень

этих показателей имеет колебания за счет местных процессов упрочнения и деструкции, например, за счет кристаллизационных напряжений или агрессии внешней среды.

Третий этап – деструкция. Он может начаться с первого же этапа эксплуатации конструкции, но может следовать за упрочнением и стабилизацией структуры. Третий этап характеризуется нарушением структуры с возможной потерей ее сплошности, постепенным накоплением разрывов межатомных связей. Разрывы возникают под влиянием ускорения теплового движения атомов и молекул, развития механических, усадочных, осмотических и иных напряжений. В период деструкции кроме физических процессов, протекают и химические и физико-химические процессы, которые являются коррозионными. Процесс постепенного повреждения структуры сопровождается самой малой упругой деформацией. В период деструкции протекают физические, химические и физико-химические процессы. Коррозия означает разъедание металла или другого материала под действием внешней агрессивной среды, которая проникает в ее поры и капилляры. Процессы коррозии усиливаются при одновременном воздействии физических факторов, если, например, жидкий материал подвергается воздействию отрицательных температур с циклическим замерзанием и оттаиванием жидкой среды в порах. На заключительной стадии деструкции происходит лавинный процесс образования опасных микро- и макротрещин, завершающийся частичным или полным разрушением конгломерата – бетона.

Определение и изучение долговечности и составляющих ее элементов производится на разных уровнях структуры – от молекулярной и надмолекулярной до макроскопической, причем целесообразно начинать с характеристики структуры, а затем переходить к показателям свойств.

1.3. Внутренние напряжения, механическое воздействие и долговечность

Механическое воздействие инициирует образование структурных дефектов – вакансий и межузельных атомов, которые создают дополнительные к уже имеющимся искажениям новые искажения кристаллической решётки трех видов: I, II и III. Внутренние напряжения I вида распространяются по когерентно граничащим пластам и обуславливают упругую деформацию микрообластей, что приводит к одинаковому сдвигу атомов от их реальных положений, то есть межплоскостных расстояний.

Внутренние напряжения II рода однородны в пределах одной или нескольких соседних областей. Эти напряжения, вызывают флуктуации межплоскостных расстояний вокруг некоторого среднего значения и являются мерой несовершенства кристаллической решётки. Внутренние

напряжения III вида обусловлены примесными атомами. Искажения, вызванные атомами примесей, затухают на очень малых расстояниях, поэтому внутренние напряжения III вида проявляются в виде неоднородностей в субмалых объёмах кристаллической решётки в пределах нескольких межатомных расстояний. Механическое воздействие активирует поверхность раздела между зёрнами структуры цементного камня, инициирует и усиливает адсорбцию на поверхности частиц заполнителя, структура которых имеет искажённую кристаллическую решётку. Адсорбция увеличивается на 1-3 порядка. При механическом воздействии возрастает химическая активность минералов портландцемента, как вследствие увеличения удельной поверхности, так и в результате увеличения концентрации дефектов кристаллической решётки. После нагружения внешней силой конструкции из бетона или железобетона процесс гидратации минералов цементного камня продолжается, так как вследствие гранулометрической неоднородности он не успевает завершиться в короткие сроки схватывания и твердения (28 суток).

Механическое воздействие подвергает сильной аморфизации и диспергированию кремнеземистую составляющую заполнителя SiO_2 с жёсткими полярными ковалентными связями $\text{Si}-\text{O}$. Образуются частицы с размером около 0,2–0,01 мкм. На поверхности частиц образуются свободные радикалы и парамагнитные комплексы: $\equiv\text{SiO}$; $\text{Si}\dot{\text{O}}$; $\equiv\dot{\text{Si}}$. Это приводит к усилению связи между частицами заполнителя и фрагментами структуры цементного камня. Таким образом, под воздействием внешней нагрузки в теле бетона протекают дополнительные механохимические превращения, приводящие к упрочнению структуры. Химия механохимических превращений – это химия деформационных процессов.

1.3.1. Влияние заполнителя на долговечность бетона

Долговечность бетона обуславливается, кроме прочих факторов, и свойствами применяемых заполнителей. Очень важной является способность бетона противостоять многократному изменению температуры.

Если разница между коэффициентами линейного температурного расширения цементного камня и заполнителей велика, то при изменении температуры в бетоне могут развиваться значительные внутренние напряжения, более опасные, чем усадочные напряжения. Коэффициент линейного температурного расширения цементного камня в интервале обычных эксплуатационных температур составляет от $10 \cdot 10^{-6}$ до $18 \cdot 10^{-6}$ град⁻¹. Для природных же горных пород, используемых в производстве заполнителей, коэффициент линейного расширения несколько меньше. Это значит, что при нагреве бетона в заполнителе могут возникать растягивающие напряжения, а в цементном камне – сжимающие. Напряжённое

состояние при этом аналогично случаю расширения цементного камня и может привести к нарушению сцепления между заполнителем и цементным камнем. Для таких бетонов опасно и охлаждение, когда в цементном камне могут возникнуть значительные растягивающие напряжения. Это возможно после пропаривания бетонных изделий, когда температура эксплуатации ниже температуры формирования структуры. Ещё более существенные напряжения возникают в структуре бетона при его применении в особых условиях футеровки тепловых агрегатов, печей. Для этих целей жаростойкие бетоны получают на специальных заполнителях.

Многочисленные колебания температуры в процессе эксплуатации, вызывая внутренние напряжения, иногда знакопеременные, могут привести к расшатыванию структуры, образованию трещин в бетоне. Особый случай представляют заполнители с ориентированным расположением кристаллов. Например, кристаллы полевого шпата ортоклаза, являющиеся составной частью гранитов, обладают термическим расширением только в одном направлении – параллельно кристаллографической оси.

Заполнители – это природные или искусственные материалы определенного зернового состава, которые в рационально составленной смеси с раствором вяжущего образуют бетон – искусственный строительный конгломерат (ИСК). Стоимость заполнителей достигает 30...50% от стоимости бетонных и железобетонных конструкций.

Активная часть бетона – вяжущее, цемент, которое реагируя с H_2O , обладает способностью схватывания и твердения, переходя из пластично-вязкого состояния в твердое и превращая бетонную смесь в бетон – ИСК.

Цементный камень при твердении претерпевает объемные деформации. Усадка его достигает 2 мм/м. Из-за неравномерности усадочных деформаций возникают внутренние напряжения и трещины. Мелкие трещины хотя и невидимы визуально, снижают прочность и долговечность цементного камня.

Заполнитель создает в бетоне жесткий скелет, воспринимает усадочные напряжения и уменьшает усадку обычного бетона примерно в 10 раз по сравнению с усадкой цементного камня.

Жесткий скелет из высокопрочного заполнителя увеличивает прочность и модуль упругости ИСК, то есть уменьшает деформации конструкций под нагрузкой, уменьшает ползучесть, то есть необратимые пластические деформации бетона при длительном действии нагрузки. Легкие пористые заполнители уменьшают объемный вес бетона и его теплопроводность и делают возможным применение бетонов для теплоизоляционных ограждающих конструкций.

Специальные особо тяжелые и гидратные заполнители делают бетон надежной защитой от радиоактивных воздействий. Этот неполный перечень определяет назначения заполнителей, которые являются очень

важной составной частью бетонов, влияют на их свойства и технико-экономическую эффективность.

Кристаллы плагиоклазовых полевых шпатов имеют в различных направлениях различные коэффициенты линейного расширения, а кристаллы кальцита, составляющего известняки и мраморы, имеют в различных направлениях коэффициенты линейного расширения, отличающиеся не только по величине, но и по знаку. Неравномерные деформации подобных заполнителей в бетоне особенно опасны, так как создают большие сосредоточенные силы.

Заполнители, состоящие из кристаллов с одинаковой ориентацией кристаллографических осей или включающие крупные монокристаллы анизотропных минералов, при резких колебаниях температуры могут разрушить бетон. Поэтому в качестве горных пород для заполнителей предпочтительны такие, которые сложены мелкими кристаллами со случайной, хаотической ориентацией.

Важным фактором долговечности бетона является его способность противостоять многократному попеременному увлажнению и высушиванию, вызывающему разбухание и усадку цементного камня. Разбухание и усадка при увлажнении и высушивании свойственны и пористым заполнителям. Это, прежде всего, относительная податливость пористых заполнителей (меньший модуль упругости) уменьшают внутренние напряжения в бетоне, способствуя их долговечности. Как ни парадоксально, но в ряде случаев на пористых заполнителях можно получить менее водопроницаемый бетон, чем на плотных. Это объясняется тем, что вода просачивается не столько через заполнители, сколько через микротрещины в цементном камне и в зоне контакта его с заполнителями, а такие микротрещины в бетоне на пористых заполнителях маловероятны. Поэтому можно получать водонепроницаемые трубы из аглопоритобетона для напорных водопроводов. В США описано интересное наблюдение. Судно, сделанное из керамзитобетона, пролежало на дне моря более 30 лет, и за это время морская вода проникла в бетон лишь на глубину в несколько миллиметров. Стальная арматура корпуса, имевшая защитный слой керамзитобетона 16 мм, не подвергалась коррозии.

Многочисленные исследования показывают, что аглопоритобетон имеет преимущества перед обычным тяжёлым бетоном. На способность бетона сопротивляться попеременному замораживанию и оттаиванию в насыщенном водой состоянии решающее влияние оказывают морозостойкость самих заполнителей, свойства, определяющие сцепление их с цементным камнем и модуль упругости заполнителей.

При использовании пористых заполнителей имеет значение следующий фактор. Свободные поры заполнителя при замораживании бетона являются резервуаром для оттеснения воды за фронтом расширяющегося льда. Воздух в порах сжимается и служит амортизатором возникающего

давления. Поэтому лёгкие бетоны на доброкачественных пористых заполнителях характеризуются высокой морозостойкостью.

С долговечностью бетона связана возможность химического взаимодействия некоторых заполнителей или содержащихся в них примесей с продуктами гидратации и гидролиза цемента с водой. Строительными стандартами ограничивается содержание в заполнителях органических примесей и сульфатов, вызывающих коррозию цементного камня.

В глинистых породах, используемых для производства пористых заполнителей – керамзита, аглопорита встречаются вкрапления известняков. При обжиге такого сырья образуются частицы пережженной медленногасящейся извести (так называемый «дутик»), которая может длительное время уже в бетонной конструкции – вступить во взаимодействие с водой. Получаемый $\text{Ca}(\text{OH})_2$ увеличивается в объёме, что может вызвать разрушение бетона. В структуре бетона, который эксплуатируется во влажной среде, возможны медленно идущие и проявляющиеся в течение многих лет реакции взаимодействия щелочей цемента с некоторыми кислыми минералами заполнителей, например, с опалом и другими видами химически активного аморфного кремнезёма.

Образуются гелеобразные продукты, которые распирают зону контакта, в результате чего нарушается сцепление между заполнителем и цементным камнем, и в бетоне возникают трещины. По этой причине разрушаются плотины, фундаменты, дорожные покрытия, сделанные из бетона.

В связи с этим заполнители, активно, взаимодействующие со щелочами, в цементных бетонах применяться не должны. Исключение составляют некоторые пористые заполнители, для которых в силу развитой поверхности, открытой пористости и надёжности сцепления с цементным камнем, такое взаимодействие не столь опасно.

Эксплуатационные факторы с течением времени ослабляют бетон, однако одновременно действует фактор его упрочнения в силу продолжающейся годы и десятилетия гидратации цемента. Долговечность бетона и бетонных конструкций связана с ростом прочности, компенсирующим ослабляющие эффекты. Рост прочности бетона определяется ростом прочности цементного камня. Но это условие верно только до тех пор, пока выдерживается условие минимальной прочности заполнителя. Соотношение плотностей заполнителя и цементного камня в бетоне с течением времени меняется и когда заполнитель становится самым слабым местом в бетоне, интенсивность дальнейшего прироста прочности бетона уменьшается. Поэтому рост прочности лёгких бетонов на пористых заполнителях в ряде случаев может быть менее существенным, чем рост прочности обычных тяжёлых бетонов при прочих равных условиях. Испытание пористого заполнителя в бетоне даёт возможность прогнозировать рост прочности бетона на этом заполнителе. Например, требуется

определить, какой станет прочность бетона марки 250 через год эксплуатации в нормальных условиях. По результатам испытания аглопоритового щебня строим график, по которому находим, что прочности бетона 250 кгс/см² соответствует прочность растворной части бетона 220 кгс/см². При использовании достаточно прочного песка и обычного портландцемента можно ожидать, что прочность раствора будет расти согласно известной формуле:

$$R_T = R_{28} \frac{\lg T}{\lg 28}, \quad (6)$$

где R_{28} – прочность в возрасте 28 суток; T – возраст, сутки; R_T – прочность в возрасте T .

В этом случае через год прочность раствора будет равна: $R_{365} = 220 \frac{\lg 365}{\lg 28} = 390$ кгс/см², то есть увеличится на 77%.

В растворе прочностью 390 кгс/см² получается аглопоритобетон прочностью около 330 кгс/см², то есть прирост прочности аглопоритобетона марки 250 за год может составить примерно 32%, тогда как на высокопрочном гранитном щебне прирост прочности мог бы составить 77%. Таким образом, рост прочности бетона может лимитироваться прочностью заполнителя.

1.3.2. Однородность заполнителя

Коэффициент однородности представляет собой отношение минимальной статистически вероятной прочности бетона к требуемому нормативному значению:

$$K_{\text{одн}} = \frac{R_{\min}}{R_n}, \text{ а } R_{\min} = \bar{R}(1 - 3v), \quad (7)$$

где \bar{R} – средняя прочность бетона; v – показатель изменчивости прочности бетона, рассчитываемый по формуле

$$v = \frac{\sigma}{\bar{X}} \cdot 100\%, \quad (8)$$

где σ – среднее квадратичное отклонение; \bar{X} – среднее отклонение измеряемой величины.

Однородность бетона по прочности зависит от количества и качества применяемых заполнителей. Если слабым местом в бетоне является контакт цементного камня с заполнителем, то чем больше будет в бетоне заполнителя, тем меньшей окажется прочность. В этом случае неточность

дозирования и факторы неравномерного количественного распределения заполнителя по объёму бетона будут снижать коэффициент однородности бетона по прочности, и тем значительнее, чем выше проектная марка бетона. Если свойства заполнителя обеспечивают надлежащее сцепление с цементным камнем в бетоне, а прочность заполнителя достаточно высока, то возможные колебания количественного содержания такого заполнителя в бетоне, сравнительно мало скажутся на прочности бетона и её изменчивости. Если прочность заполнителя недостаточна для получения бетона требуемой марки, то и колебания количества, и неоднородность качества заполнителя могут резко снизить однородность бетона.

Бетоны высоких марок имеют меньший коэффициент однородности, что объясняется влиянием качества заполнителей.

Для тяжёлых бетонов прочность горной породы заполнителей по нормам должна превосходить проектную марку бетона в $1,5 \div 2,0$ раза.

Однородность лёгких бетонов зависит от того, насколько рационально выбрана область применения того или иного пористого заполнителя. Здесь имеет значение соотношение марки бетона и прочности заполнителя в бетоне, причём последняя должна оцениваться по средним показателям, но и характеристикой однородности. К заполнителям также предъявляются повышенные требования по прочности и к их однородности. Однородность заполнителей, то есть приближение минимальной статистически вероятной прочности к средней также важна, как повышение средней прочности. Для лёгких теплоизоляционных и конструктивно-теплоизоляционных бетонов, помимо прочности, имеет большое значение однородность по коэффициенту теплопроводности. На однородность бетона влияет однородность применяемых заполнителей по влажности, крупности, форме зёрен. Мелкозернистый бетон более однороден, чем бетон с крупным заполнителем. Бетон на пористых заполнителях, свойства которых близки к свойствам цементного камня, структурно более однороден, чем обычный тяжёлый бетон. Общим для всех заполнителей требованием является необходимая неоднородность, то есть постоянство свойств и показателей качества заполнителей от пробы к пробе, от партии к партии, изо дня в день для обеспечения стабильной работы заводов и гарантированного уровня качества получаемого бетона. При проектировании состава бетонной смеси обычно исходят из требования обеспечить получение бетона заданной прочности и консистенции при минимальном расходе цемента. Для бетонов плотной структуры требование минимального расхода цемента обеспечивается максимальным насыщением объёма бетона заполнителями. Большое значение имеет пустотность заполнителя. Пустотностью или межзёрненной пустотностью заполнителя называют выраженное в процентах отношение объёма межзёрновых пустот ко всему объёму, занимаемому заполнителем.

Если известны объёмный насыпной вес заполнителя объёмный вес зёрен, то пустотность

$$v_{\text{пуст}} = \left(1 - \frac{\gamma_n}{1000\gamma_0} \right) \cdot 100, \quad (9)$$

где γ – объёмный насыпной вес, кг/м³ (это вес заполнителя в единице объёма свободной засыпки без уплотнения);

$$\gamma_n = \frac{g_2 - g_1}{v} \cdot 1000, \text{ кг/м}^3, \quad (10)$$

где γ_0 – объёмный вес, г/см³; g_1 – вес мерного сосуда, кг; g_2 – вес мерного сосуда с заполнителем, кг; v - объём мерного сосуда, л.

Если пустотность крупного заполнителя (гравия или щебня) $v_{\text{пуст}}$, то максимальное насыщение бетона заполнителями будет при расходе песка по объёму $v_{\text{п}} = 0,01v_{\text{пуст.2}}$ (множитель 0,01 связан с тем, что пустотность выражена в процентах).

В этом случае пустотность смеси мелкого и крупного заполнителей:

$$v_{\text{пуст.см}}^{\text{min}} = \frac{v_{\text{пуст.1}} \cdot v_{\text{пуст.2}}}{100}, \%, \quad (11)$$

где $v_{\text{пуст.п}}$ – пустотность песка, %.

Например, если пустотность гравия 32%, а пустотность песка 27%, то минимальная пустотность смеси гравия и песка составит 8,6%. При этом допускается, что вся пустотность крупного заполнителя может быть заполнена мелким без раздвижки зёрен. В действительности это невозможно, так как вблизи контактов крупного и мелкого заполнителя зазоры между ними столь узки, что вокруг каждой точки контакта образуется некоторая зона пустотности, недоступная заполнению песком. Если взять объём песка, $v_{\text{п}} = 0,01v_{\text{пуст.2}}$, то зёрна крупного заполнителя в смеси неминуемо будут раздвинуты и пустотность смеси несколько увеличится.

Практически, исходя из требуемой подвижности или жёсткости бетонной смеси, объём песка в смеси заполнителей обычно берут с некоторым избытком против пустотности крупного заполнителя, определяя этим разбивку зёрен последнего.

Пустотность смеси заполнителей определяет расход цементного теста. Чем меньше крупного заполнителя в смеси, тем больше будет пустотность смеси и расход цементного теста. Если отказаться от применения крупного заполнителя, то получим мелкозернистый бетон, пустотность заполнителя для которого составляет 27%, почти в 2,5 раза больше, чем при расходе на 1 м³ смеси 0,9 м³ крупного заполнителя. Поэтому стремятся насытить

бетонную смесь крупным заполнителем при расходе его не менее $0,7 \text{ м}^3$ на 1 м^3 смеси. Чтобы снизить расход цемента крупный заполнитель следует применять с возможно меньшей пустотностью. Чем больше диапазон крупности зёрен в смеси заполнителя, тем меньшим может быть расход цемента, поскольку каждое более крупное зерно заполнителя замещает равновеликий объём бетонной смеси. Поэтому при бетонировании массивных сооружений, помимо обычного заполнителя, добавляют так называемый «изюм» – крупный булыжник, рваный камень. Согласно СНиП наибольшая крупность заполнителя должна быть не более $\frac{3}{4}$ расстояния между прутьями арматуры в железобетоне или $\frac{1}{4}$ наименьшего размера сечения балочных элементов, или $\frac{1}{2}$ толщины плитных элементов. Цементное тесто расходуется не только на заполнение пустотности заполнителя, но и на обволакивание всех его зёрен. При этом в зависимости от вязкости цементного теста имеет место большая или меньшая раздвижка зёрен заполнителя 1 м^3 смеси заполнителя за счёт обмазки его зёрен цементным тестом как бы «разбухает» и уже не умещается в 1 м^3 . Дополнительный объём бетона составляет:

$$v_6 = \delta(S_{\Pi}\Pi + S_{\Gamma}\Gamma), \quad (12)$$

где δ – толщина обмазки зёрен заполнителя цементным тестом; S_{Π} и S_{Γ} – удельная поверхность песка и крупного заполнителя; Π и Γ – расход песка и крупного заполнителя по массе.

Минимальный расход цементного теста на 1 м^3 бетона:

$$v_{\text{теста}} = \frac{0,01v_{\text{пуст.см}} + \delta(S_{\Pi}\Pi + S_{\Gamma}\Gamma)}{1 + \delta(S_{\Pi}\Pi + S_{\Gamma}\Gamma)}. \quad (13)$$

Пустотность и удельная поверхность заполнителей зависит не только от крупности, но и от формы зёрен. При одинаковой крупности гравий, состоящий из зёрен округлой окатанной формы, способных укладываться более компактно, отличается от щебня несколько меньшей пустотностью и меньшей удельной поверхностью. Некоторые виды пористых заполнителей имеют особенно развитую поверхность и повышенную пустотность (природная и шлаковая пемза, аглопоритовый щебень, топливные шлаки).

Необходимо учитывать и водопоглощение заполнителей. Для пористых заполнителей оно может быть значительным, и если ограничиться расчётом воды по водоцементному отношению, то отсос воды из цементного теста пористыми заполнителями приведёт к потере удобоукладываемости бетонной смеси.

Водопоглощение заполнителей зависит не только от величины пористости зёрен, но и от вида пор, которые могут быть открытыми или замкнутыми, крупными или мелкими, в форме ячеек или капилляров. Наиболее интенсивный отсос влаги, могущий привести к значительному

обезвоживанию цементного теста, наблюдается при применении заполнителей с открытой мелкой пористостью, особенно капиллярной. Это необходимо учитывать при выборе заполнителя и проектировании состава бетонной смеси.

Технология приготовления бетонной смеси состоит в точном дозировании компонентов ИСК – бетона и тщательном их перемешивании. Однородность бетонной смеси является критерием её надлежащего перемешивания.

Технология дозирования зависит от свойств заполнителя. Если применяются заполнители из плотных каменных пород, то дозирование производится по весу. Поскольку объёмный вес плотный каменной породы постоянен, то при весовом дозировании в каждом м³ бетона заполнитель будет занимать постоянный объём.

Если применяется пористый заполнитель, например, керамзитовый гравий, то такой заполнитель целесообразно дозировать по объёму, поскольку каждое зерно керамзитового гравия может иметь иную степень вспучивания, неодинаковую плотность и зёрна будут отличаться по объёму, который они займут в бетоне.

1.4. Состояние воды в бетоне и долговечность.

Однако самое сильное влияние механическое воздействие (давление) оказывает на состояние воды в структуре бетона и железобетона. Вода – единственное в природе соединение, способное изменять свою структуру и свойства в зависимости от давления, температуры, природы электролита и его концентрации, от природы ионизирующего излучения, электромагнитного поля, создаваемого заряженными атомами поверхности твёрдого вещества. Нагрузка, приложенная к бетону, оказывает давление не только на структуру цементного камня и заполнителя, но и на состояние объёмной фазовой воды. Часть воды в теле бетона превращается в тонкие плёнки. Вода в виде тонких плёнок не замерзает и обладает особыми армирующими свойствами. По этому поводу существуют представления В.И. Вернадского, который считал, что все массивные горные породы, в том числе и не имеющие следов разрушения, подобны губке, стенки которой образованы плёночной водой, а ячейки заполнены минеральным веществом [3]. Если следовать взглядам В.И. Вернадского, то бетоны можно рассматривать как тела, состоящие из водного плёночного каркаса сложной формы и заполнителя. Незамерзающая вода формируется в виде тонких плёнок на поверхности частиц твёрдого вещества. Изменения физико-механических свойств свободной воды определяются временем релаксации напряжений в

структуре воды, которое выражается известной экспоненциальной зависимостью:

$$\tau = \tau_0 \cdot l^{\frac{E_0}{kT}}, \quad (14)$$

где τ – время релаксации – время перехода молекул воды из одного окружения в другое; τ_0 – период колебаний молекул воды около положения равновесия; E_0 – энергия активации, необходимая для преодоления барьера, окружающего исходное положение молекул от соседнего; k – константа Больцмана; T – абсолютная температура.

Время релаксации плёночной воды другое. Свободная вода, находясь в сфере влияния электромагнитного поля твёрдых частиц, в процессе преобразования в плёночную претерпевает структурные и геометрические изменения, сопровождающиеся возрастанием потенциальной энергии молекул. Время релаксации при этом сильно изменяется. Если эти преобразования заканчиваются разрывом водородных связей, то время перехода молекул из одного окружения в другое в плёночной воде возрастает. Если же водородные связи только деформируются, то время релаксации протонов водорода лишь в поле водородной связи. Для первого случая выражение (1) можно записать в виде:

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_0 - \Delta E + E_1}{kT}}, \quad (15)$$

а для второго случая

$$\tau = \tau_0 \cdot e^{\frac{E_0 - \Delta E_1}{kT}}, \quad (16)$$

где ΔE – приращение потенциальной энергии молекул в силовом поле поверхности частиц; E_1 – энергия разрыва водородных связей, обуславливающая повышение энергетического барьера.

Предполагается, что плёночная вода совместно со связываемыми ею поверхностями, образует общее внутриобъёмное электромагнитное поле, в котором протоны водорода не имеют разрешённых переходов от одной молекулы к другой, вследствие чего эта вода приобретает свойства твёрдого тела и обуславливает жёсткость армирующего каркаса. При утолщении плёнок, между молекулами воды возникают водородные связи, и протоны водорода могут переходить от одной молекулы к другой. По этой причине молекулы воды чаще меняют свое окружение, что обуславливает проявление свойств жидкости плёночной водой. Плёночный каркас воды не только склеивает частицы структуры бетона, но и проявляет расклинивающее действие. Сущность последнего заключается в том, что с течением времени свободная энергия пленочного каркаса самопроизвольно понижается вследствие адсорбции дополнительного количества молекул воды и образования из них вторичной плёнки, утолщающей каркас. Понятие расклинивающего давления было введено Б.В.Дерягиным в 1935 г. [4]. Расклинивающее давление следует рассматривать как давление, кото-

рое надо приложить к плёнке, чтобы сохранить её равновесную толщину. Расклинивающее давление является избыточным давлением по сравнению с давлением в той фазе, частью которой является водная плёнка. Расклинивающее давление тонких водных плёнок по Дерягину Б.В. выражается соотношением:

$$\mu = \mu_0 + \frac{\sigma_{Т.б} - (\sigma_{ж.б} + \sigma_{Т.ж})}{h^3}, \quad (17)$$

где μ – химический потенциал адсорбированной воды; μ_0 – химический потенциал свободной воды; $\sigma_{Т.б}$ – свободная поверхностная энергия твёрдой частицы на границе с воздухом; $\sigma_{ж.б}$ – свободная поверхностная энергия плёнки на границе с воздухом; $\sigma_{Т.ж}$ – свободная поверхностная энергия твёрдой частицы на границе с водной плёнкой; h – толщина плёнки воды.

При увеличении толщины водной плёнки член в правой части уравнения резко уменьшается и становится очень малой величиной. По этой причине значительно снижается склеивающая способность тонких плёнок воды. Плёночный водный каркас постепенно, медленно теряет свою жёсткость. Пока существует водный жёсткий плёночный каркас, структура бетона и железобетона стабильна.

По мере превращения плёночной воды в жидкую, объёмную начинает протекать третий этап – этап постепенного разрушения бетона.

Превращение тонкой плёнки воды, сжатой между зёрнами твёрдой фазы бетона, в жидкую объёмную термодинамически обусловлено.

Расклинивающее давление является суммарным параметром, учитывающим как силы отталкивания, так и силы притяжения, действующие в плёнке. В связи с этим расклинивающее давление может быть положительным и ему соответствует отталкивание поверхностных слоёв и отрицательным, которому соответствует притяжение поверхностных слоёв. Отрицательная составляющая расклинивающего давления обусловлена силами притяжения между атомами и молекулами как внутри каждой фазы, так и в разных фазах. Эти силы делятся на близкодействующие и дальнедействующие. Близкодействующими силами являются ковалентные связи, радиус действия которых не превышает нескольких десятых долей нанометра. Энергия связи этих сил в тонких плёнках воды может достигать 400 кДж/моль. Эта величина соизмерима с величинами химических связей Н–ОН (460,6 кДж/моль); Si–О (468 кДж/моль); Са–О (485,7 кДж/моль). В тонких плёнках воды остаются только те молекулы и ионы, энергия которых приближается к энергии молекул и ионов на межфазных границах. Ионы и молекулы в плёнке стремятся уменьшить эту избыточную поверхностную энергию и втягивают из объёма твёрдой фазы атомы и молекулы с меньшей энергией, что и приводит к возникновению положительной составляющей расклинивающего давления. Положительному расклинивающему давлению соответствует уменьшение энергии Гиббса ($\Delta G < 0$).

С увеличением толщины плёнки, как показывает И.А. Рыбьев, второй этап долговечности характеризуется стабилизацией структуры и относительным постоянством показателей свойств искусственного строительного конгломерата (ИСК) – бетона. Однако, как указывает Рыбьев И.А., уровень этих показателей имеет колебания за счёт местных процессов упрочнения и деструкции, например, за счёт кристаллизационных нарушений или агрессии внешней среды. На третьем этапе долговечности протекает деструкция, то есть постепенное разрушение бетона, его структуры. Разрушение может начаться с первого же этапа эксплуатации конструкции, но может начаться после упрочнения и стабилизации. Разрушение начинается с разрыва химических связей между атомами под действием тепловых колебаний, и возникших под действием нагрузки напряжений σ , а также накопления в структуре линейных дефектов – дислокаций. Объединение уже 100 дислокаций приводит к появлению микротрещин в бетоне. Проникшие в поры и капилляры бетона вода и другие агрессивные вещества вызывают химическую коррозию. На заключительной стадии деструкции происходит лавинный процесс образования опасных микро- и макротрещин, завершающийся частичным или полным разрушением ИСК.

1.5. Атомная структура и долговечность

Искусственный строительный конгломерат (ИСК) – система сложнейшая и состояние этой системы определяется совокупностью факторов:

$$f(P, T, v, m, \rho, \rho_T, \rho_{\text{дис}}, B, \Pi, \gamma_0, R, \gamma_{\text{уд}}, D, \tau) = 0, \quad (18)$$

где P – давление; T – температура $^{\circ}\text{K}$; v – объём; m – масса (кг, т); ρ – средняя плотность, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\rho_{\text{дис}}$ – плотность дислокаций; Π – пористость; γ_0 – объёмный вес, $\text{кг}/\text{м}^3$; $\gamma_{\text{уд}}$ – удельный вес, $\text{г}/\text{м}^3$; τ – время пребывания системы в напряжённом состоянии от момента нагружения до разрыва, то есть долговечность под нагрузкой; R – прочность бетона как системы, $\text{кгс}/\text{см}^2$; D – степень дисперсности материала как системы; ρ_T – теплопроводность материала системы; B – водопоглощение;

В выражении (18) представлена только часть технологических параметров. Однако следует сказать, что большинство физических и химических свойств кристаллических тел определяются структурными элементами, имеющими размеры до 10 \AA , то есть до 1 нм.

Кроме того, формула (18) не учитывает влияние фазового состава материала системы, (число фаз и их природа), концентрацию примесей, гранулометрический состав материала, содержащие воды, распределение пор по размерам в структуре материала, распределение частиц заполнителя в материале, плотность дислокаций в структуре, неоднородное распре-

деление нагрузки. Многие технологические факторы являются функцией других факторов. Долговечность бетона как системы под нагрузкой зависит от напряжений и температуры (формула Журкова Н.С.) [5]:

$$\tau = \tau_0 \cdot \exp \frac{U_0 - \gamma^\sigma}{KT}, \quad (19)$$

где τ_0 – кинетическая константа, характеризующая материал, приблизительно равная 10^{-13} с и связанная с частотой колебаний атомов в твёрдом теле:

$$\tau_0 = \frac{1}{\nu_0}, \quad (20)$$

где ν_0 – частота колебания атомов, которая мало меняется при переходе от одного вещества к другому и приблизительно равна 10^{13} с⁻¹; U_0 – энергия активации разрушения в исходном ненагруженном состоянии; γ^σ – коэффициент локальных перенапряжений на разрываемых химических связях; K – константа Больцмана; T – температура в °К.

Уравнение Журкова (6) показывает, что разрушение любого твёрдого тела, в том числе и бетона, протекает по атомному механизму. Термические флуктуации приводят к появлению напряжённых межатомных химических связей и под нагрузкой они разрываются, непрерывно увеличивается концентрация разорванных связей до тех пор, пока тело не разорвётся на части.

Этот вид разрушения заложен в природе любого природного и искусственного каменного материала.

Химическая коррозия – процесс вторичный, зависящий от качества исходных компонентов, их химических и физико-химических свойств, от химических процессов между цементом и водой, приводящих к упрочнению бетона, и связанных с образованием в бетоне пористости. Немаловажное значение имеет, и технология приготовления бетонной смеси, и физико-химический процесс твердения. Химические процессы взаимодействия минералов портландцемента с водой, физико-химический процесс твердения определяются химическим составом минералов, дефектностью их структуры, степенью дисперсности и гранулометрическим (зерновым) составом портландцемента и заполнителей.

Все неорганические вяжущие вещества и композиционные материалы являются дисперсными материалами и обладают всеми свойствами, присущими дисперсным системам.

1.6. Коррозия строительных материалов и долговечность

В понятие долговечности входит, и способность строительного материала оказывать сопротивление воздействию агрессивной среды. В боль-

шинстве случаев на конструкции, сооружения, здания из бетона и железобетона в процессе эксплуатации одновременно с силовыми нагрузками действуют коррозионные факторы, которые через какое-то время приводят к заметному снижению прочности и в итоге к полному разрушению. Поэтому важнейшей задачей в проблеме повышения долговечности бетона, железобетона, металлических конструкций, изделий из пластмасс и древесины является изучение физико-химического существа коррозионных процессов. Коррозия перечисленных материалов протекает по разным механизмам. Металлические конструкции подвержены химической и электрохимической коррозии.

Химическая коррозия металлических конструкций протекает в среде высокотемпературных газов и не приводит к большим потерям металла.

Более опасна электрохимическая коррозия металлических конструкций, которая протекает в газовой и водной средах, в почвах и грунтах. По подсчётам специалистов безвозвратные потери металла от электрохимической коррозии в мировом масштабе в настоящее время составляют около 10-15% мировой продукции стали. Потери от электрохимической коррозии делятся на прямые и косвенные. Прямые потери – это стоимость прокорродировавших трубопроводов, кровельного материала, машин; затраты на защитные гальванические и лакокрасочные покрытия; использование ингибиторов коррозии и безвозвратные потери металла (распыление металла вследствие коррозии). Косвенные потери – это потери продукта в результате утечки из повреждённого агрегата или трубопровода, загрязнение окружающей среды продуктами коррозии, завышенный расход металла. Электрохимическая коррозия приводит и к техногенным катастрофам, связанным с гибелью людей.

Коррозия бетона и железобетона протекает по химическому и физико-химическому механизмам. При наличии агрессивной внешней среды по отношению к бетону задача обеспечения долговечности сооружения из бетона решается путём выбора соответствующих компонентов бетона, типа конструкции, защитой поверхности сооружения. Обязательным при этом является знание характера и степени агрессивности внешней среды, а также условий её взаимодействия с бетоном. Основным процессом, приводящим к разрушению бетона, является реакция взаимодействия щелочей цемента с заполнителями, содержащими реакционноспособный кремнезём. Эта реакция протекает внутри тела бетона, в контактных слоях у поверхности зёрен заполнителя.

Эту реакцию нельзя приостановить или замедлить, так как обычные способы защиты поверхности бетона не в состоянии повлиять на ход этой коррозионной реакции, протекающей в контактных слоях внутри бетона. Высокая эксплуатационная надёжность и долговечность службы таких ответственных сооружений, как мосты, тоннели, гидротехнические сооружения, дорожные и аэродромные покрытия, выполненные в бетоне и железобетоне, требуют исключительного внимания к выбору заполнителей бетона и составу цемента. Механизм щёлоче-силикатных реакций изучен

недостаточно, что не позволяет рекомендовать для всех случаев меры, обеспечивающие долговечность бетона. Анализ явлений, лежащих в основе процессов разрушения бетонов и железобетонов в агрессивных средах показывает, что наряду с чисто химическими и физико-химическими факторами большое значение имеют и физические факторы. В большинстве случаев внутренние напряжения в бетоне, приводящие к его разрушению, возникают за счёт вторичных процессов, связанных с кристаллизационным давлением или с набуханием и усадкой «геля» цементного камня. Описать все процессы, происходящие при разрушении бетона, одним каким-либо кинетическим уравнением не представляется возможным. Отсюда вытекает настоятельная необходимость в изучении процессов коррозии бетона и железобетона в различных агрессивных средах и определении на этой основе характеристик, необходимых для прогноза долговечности строительных конструкций и расчёта надёжности их работы.

Высокомолекулярные соединения – полимеры подвержены старению. Старение – это совокупность физических и химических процессов, протекающих в полимерном материале и приводящих к изменению его состава и структуры под действием влияющих факторов (света, воздуха, облучения, влаги, нагрузки, агрессивной среды, микроорганизмов). Основным процессом старения является деструкция – процесс, протекающий с разрывом химических связей в основной цепи макромолекул и приводящий к уменьшению молекулярной массы.

Деревянные конструкции подвергаются биологической, точнее микологической коррозии, под действием микрогрибов. Наиболее опасными видами микологической коррозии являются гнили у растущего дерева и гнили мёртвой древесины. Гнили у растущего дерева – пёстрая, белая и бурая. Белая и пёстрая (коррозионные) гнили, бурая (деструктивная) гниль развиваются постепенно с появлением пятен и полос до появления мягкой гнили, имеющей трухлявоволокнистую структуру и легко ломающейся пальцами. Гнилая древесина полностью теряет свои механические свойства и непригодна к использованию в строительстве. Гнили мёртвой древесины могут развиваться после вторичного увлажнения в лежалой древесине и открытых деревянных конструкциях.

Наиболее распространена бурая деструктивная гниль, вызываемая заборным, столбовым и шпальным грибами.

Древесина становится бурой, появляются поперечные и продольные трещины; древесина становится трухлявой и распадается на куски.

Под воздействием домово-шахтных грибов в плохо проветриваемых помещениях развивается бурая деструктивная гниль. Эта гниль развивается также под воздействием домового гриба, плёночного домового гриба, шахтного или пластинчатого домового гриба. Эти разновидности грибов делают древесину непригодной для применения и очень опасной для других окружающих древесных материалов.

Все строительные материалы подвергаются коррозии и их надо защищать.

1.6.1. Долговечность бетона и классификация химической коррозии

Тщательно составленный и полученный специально для окружающей среды, в которой он должен работать, бетон исключительно долговечный материал. Если его разработка и способ получения неадекватны, он может разрушиться. Существуют некоторые среды, в которых бетон недолговечен. Разрушение может иметь место вследствие различных химических или физических процессов. В химических процессах разрушения участвует цементное тесто или камень. Долговечность бетона является общепризнанной и тогда разрушение можно определять, как ухудшение его свойств до неприемлемого уровня, в возрасте меньшем проектной долговечности. Чтобы разработать бетон с определенной минимальной долговечностью, требуется понимание процессов, которые вызывают ухудшение свойств, включая скорости, с которыми протекают эти процессы в тех условиях, где будет эксплуатироваться бетон. Проблема долговечности бетона связана с исследованием путей и условий перемещения воды в бетоне. Характер и интенсивность этого перемещения определяют условия воздействия на бетон. Коррозия бетона и железобетона – разрушение их в результате воздействия внешней агрессивной среды или химического и физико-химического взаимодействия компонентов бетона с компонентами агрессивной среды.

Согласно классификации, предложенной Москвиным, коррозия бетона по основным признакам делится на три вида.

1. Коррозия I вида обуславливается процессами растворения составных частей цементного камня с последующим вымыванием растворенных компонентов водой, в первую очередь, $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Процесс развивается при действии воды с малой временной жесткостью, особенно при фильтрации воды сквозь бетон. Вынос 20% $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетона сопровождается полным его разрушением.

2. Коррозия II вида развивается при действии вод, разрушающих химические вещества, вступающие в реакции обмена с соединениями цементного камня. При этом образуются хорошо растворимые вещества, выносимые из бетона водой, и нерастворимые в воде вещества, не обладающие вяжущими свойствами. При этом проницаемость бетона повышается, а пористость снижается. Коррозия этого вида происходит в растворах кислот, магниезальных солей и др. При действии соляной кислоты образуется хорошо растворимая в воде соль хлористого кальция CaCl_2 и не обладающие прочностью продукты, содержащие кремнезем SiO_2 , гидроксид алюминия, соединения железа. При действии растворимых солей магния разлагаются гидросиликаты кальция и гидроалюминаты кальция с образованием рыхлой массы гидроксида магния $\text{Mg}(\text{OH})_2$, соответствующих кальциевых солей и др. соединений.

3 Коррозия III вида заключается в том, что в порах и капиллярах бетона образуются и кристаллизуются с большим увеличением объема новые соединения. Кристаллизация их вызывает развитие высоких внутренних напряжений, растрескивание и разрушение бетона. Примером

является коррозия в сульфатных водных средах. Эта коррозия приводит к разложению силикатов и алюминатов кальция с образованием гипса и гидросульфоалюминатов кальция (этtringита). Кристаллизация в порах химических веществ при капиллярном всасывании растворов солей и испарении также является коррозией третьего типа.

На коррозионные процессы бетона и железобетона оказывают влияние следующие факторы:

- 1) химический состав среды, воздействию которой подвергается бетон;
- 2) температура, при которой протекают реакции;
- 3) плотность бетона и его вид;
- 4) скорость протекания агрессивных сред;
- 5) толщина и физические показатели защитного слоя;
- 6) напряженное состояние конструкции.

Факторы могут влиять по отдельности и в совокупности, поэтому существует несколько способов классификации. Если происходит взаимодействия компонентов бетона с растворами солей аммония, то коррозия называется аммонийной, если с кислотами, то кислотной; с сульфатами – сульфатной; с растворами магниезиальных солей – магниезиальной; взаимодействие щелочей портландцемента с кремнеземом заполнителя – щелоче-силикатной коррозией.

Внешним признаком коррозии первого типа является налет в том месте, где вода испаряется или фильтруется. В таких местах из бетона вымывается известь. Если скорость потока, омывающего поверхность бетона, невелика, тогда известь не вымывается и остается на бетонном камне. Такой слой не дает фильтрующей среде проходить через структуру бетона, и коррозия прекращается. При коррозии второго типа характерно взаимодействие не только с соляной кислотой, но и с серной, азотной, уксусной, молочной и др. кислотами, щелочами. Особенно агрессивными являются магниезиальные и аммонийные силы, которые разрушают известь и гидросиликаты кальция. Активно разрушают бетон масла, животные жиры; это часто наблюдается на мясокомбинатах и молокозаводах.

Третий тип коррозии бетона протекает не только под действием химических процессов, но и за счет частого замерзания и оттаивания бетонных открытых конструкций, особенно, если бетон находится в водонасыщенном состоянии. Разрушению происходит под действием кристаллов льда, его линейного расширения.

1.7. Классификация агрессивных сред

1.7.1. Газовоздушная среда

Газовые среды включают различные газы естественного происхождения в земной атмосфере и антропогенного происхождения, образовавшиеся в результате деятельности человека. Газовая коррозия бетона встречается часто и не менее опасна, чем коррозия в агрессивных жидких

средах. Дымовые газы, содержащие CO_2 , SO_2 , NO_2 и др. особенно агрессивны по отношению к бетону во влажной среде. В газовой среде процессы коррозии арматуры определяют скорость развития коррозии конструкций. В воздушно-сухих условиях действие газов на бетон бывает незначительным. Необходимые условия агрессивного действия кислотных газов на бетон – повышенная влажность атмосферы и соответствующая равновесная влажность бетона, а также образование конденсата на поверхности или в толще бетона. Нижняя граница относительной влажности, при которой взаимодействие кислотных газов с бетоном практически не протекает, соответствует 40-45%. Механизм действия на бетон SO_2 и других кислотных газов состоит в первоначальной нейтрализации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ проникающими через поры бетона газами. В зависимости от типа газа образуются нерастворимые соединения CaCO_3 , $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ или растворимые соли типа $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ и др. Затем перечисленные газы вступают во взаимодействие с гидросиликатами кальция (ГСК) и другими гидратированными минералами. Бетон на основе пуццоланового цемента более стоек, чем обычный. Степень агрессивного воздействия сред на конструкции из бетона и железобетона в соответствии со СНиП 2.03.11-88 оценивают по показателям, приведенным в табл. 1.7.1.1.

Т а б л и ц а 1.7.1.1

Степень агрессивности воздействия атмосферных газовых сред

Степень агрессивного воздействия среды	Обозначение	Результаты эксплуатации конструкций в течение года	
		Снижение прочности в зоне коррозии, %	Внешние признаки коррозии
Неагрессивная	Н	5	-
Слабоагрессивная	Ол	0	Слабое поверхностное разрушение
Среднеагрессивная	Ср	5-20	Повреждение углов или волосные трещины
Сильноагрессивная	Си	Более 20	Ярко выраженное разрушение (сильное растрескивание)

1.7.2. Водная среда

Для бетона и железобетона наиболее опасны жидкие среды, постоянно или периодически действующие на конструкции и вызывающие коррозию. Степень агрессивности воды – среды для бетона – характеризуется следующими показателями:

- 1) кислотностью, то есть концентрацией ионов водорода H^+ , то есть водородным показателем pH;
- 2) жесткостью, то есть бикарбонатной щелочностью;
- 3) содержанием агрессивной углекислоты;

4) составом сульфатов, хлоридов, ионов магния Mg^{2+} и общим содержанием солей.

Агрессивность воды по отношению к бетону зависит кроме ее состава, также от скорости обмена (фильтрации), характеристики грунта у сооружения, плотность бетона, условий службы конструкции и т.д. При рассмотрении процесса коррозии бетона различают четыре вида влияния обмена воды:

- 1) влияние весьма слабое, обусловленное наличием плохо фильтрующихся грунтов без выноса продуктов разрушения бетона;
- 2) слабое, происходящее при наличии песчаного фильтрующего грунта без выноса продуктов разрушения бетона;
- 3) сильное, характерное для открытых водоемов, сопровождается выносом продуктов разрушения бетонов;
- 4) весьма сильное, имеющее место при одностороннем напоре воды.

1.7.2.1. Природные воды. Классификация и свойства

Физико-химические свойства природных вод, контактирующих с бетоном и железобетоном, зависят от химического состава, концентрации растворённых солей и газов, щелочно-кислотных свойств и окислительно-восстановительного потенциала. Общая минерализация природных вод определяется как климатическими условиями, так и породами, соприкасающимися с водой. Она колеблется в широких пределах – от 10 мг/дм³ в районах с холодным климатом до нескольких десятков граммов на 1 дм³ для тёплых пустынных областей.

В водах, являющихся средой для бетона и железобетона, растворены наиболее широко распространённые в природе неорганические соли: сульфаты, хлориды и карбонаты натрия, кальция, магния, а также гидрокарбонаты кальция и магния.

Главнейшими ионами, определяющими химический состав природных вод, являются: H^+ , Na^+ , K^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} .

Для пресных вод со слабой минерализацией наиболее характерно наличие ионов HCO_3^- , CO_3^{2-} , SiO_3^{2-} , образующих с катионами Ca^{2+} и Mg^{2+} труднорастворимые соли. Воды с умеренной и повышенной минерализацией содержат значительное количество сульфатов. В высокоминерализованных водах основными солями являются хорошо растворимые хлориды.

Активная концентрация ионов водорода (или pH) в воде – одна из важнейших её характеристик, определяющая соотношение различных ионов в воде. Кроме активной концентрации ионов водорода H^+ различают общую, или титруемую, кислотность и щёлочность. Соотношение между ними зависит от степени диссоциации кислоты или щёлочи. Для сильных

кислот или оснований со степенью электролитической диссоциации более 30% в разбавленных водных растворах разница между активной и общей кислотностью или щёлочностью практически равна нулю. В поверхностных речных, озёрных и морских водах рН колеблется от 4,5 до 8,5, а в почвах – от 4,0 до 9,0. Исключение составляют воды, находящиеся вблизи окисляющихся сульфидов, рН<2, а в районах с сухим и жарким климатом рН>9,0. В интервале рН от 4,0 до 8,5 полностью растворимыми являются только соли щелочных металлов – калия и натрия и в меньшей степени щелочноземельных металлов – кальция и магния, а также галогенид-ионы Cl⁻ и F⁻. Большинство солей металлов растворимы в форме катионов только в кислых растворах, но при повышении рН выпадают из водного раствора в виде гидроксидов или основных солей. Гидроксиды амфотерных элементов при переходе рН в щелочную область растворяются с образованием комплексных кислородных анионов. По величине рН природные воды делятся на четыре группы:

1) сильнокислотные воды с рН<3. Кислотность в них обусловлена наличием свободной серной или соляной кислот;

2) кислые и слабокислые воды с рН от 3 до 6,5. Кислотность в них зависит от органических кислот и углекислоты;

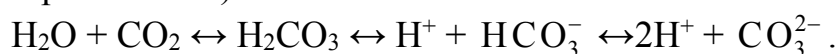
3) нейтральные и слабощелочные воды с рН от 6,5 до 8,5, что обусловлено наличием Ca(HCO₃)₂;

4) сильнощелочные воды с рН>9,0, что определяются наличием карбоната натрия Na₂CO₃.

Чаще всего встречаются вторая и третья группы.

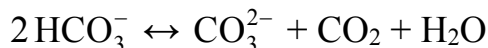
Другой важной характеристикой природных вод является величина их окислительно-восстановительного потенциала *Eh*. Наличие растворённого кислорода в воде и контакт её с воздушными массами, содержащими свободный кислород, способствуют протеканию окислительных процессов в природных водах. Окислителями могут быть и другие элементы, способные присоединять электроны. При уменьшении содержания кислорода в воде, она становится более восстановительной и менее окислительной. Когда в воде кислорода нет, то в ней растворяются такие газы, как CH₄ и H₂S. При этом окислительно-восстановительный потенциал *Eh* мал и имеет значение менее 0,1 В. В природных водах кислород поглощается в результате биохимического процесса и окисления органических веществ. В окислительно-восстановительных процессах участвуют и ионы водорода H⁺, поэтому потенциал *Eh* зависит от рН. Указанный потенциал определяет соотношение различных форм элементов в воде. Поверхностные и грунтовые воды, содержащие кислород, имеют *Eh* от 0,1 до 0,5 В. Болотные воды имеют рН от 3,0 до 6,0, а *Eh* – от 0,1 до -0,1 В. Самыми распространёнными ионами в природных водах являются ионы натрия Na⁺. Большая часть ионов натрия компенсируется ионами хлора Cl⁻, значительная часть – сульфат-ионом SO₄²⁻ и меньшая часть –

карбонат-ионами CO_3^{2-} . С повышением минерализации воды увеличивается содержание ионов Na^+ . В морской воде содержание натрия составляют 84% от массы всех катионов. Ионов калия K^+ в природной воде немного – всего 4...10%. Ионы кальция Ca^{2+} преобладают в слабоминерализованных водах. При повышении минерализации количество катионов Ca^{2+} понижается из-за низкой растворимости солей кальция CaSO_4 и CaCO_3 , поэтому в природных водах содержание ионов Ca^{2+} меньше 1 г/дм³. Катионы магния Mg^{2+} присутствуют во всех природных водах, чему способствует лучшая растворимость MgSO_4 и $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$ по сравнению с гипсом и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. В минерализованных природных водах содержание катионов Mg^{2+} доходит до нескольких граммов. Наиболее распространёнными анионами в природных водах являются ионы хлора Cl^- . Содержание их колеблется от следов до сотен граммов на 1 дм³. Содержание сульфат-ионов SO_4^{2-} лимитируется содержанием ионов Ca^{2+} . Если концентрация ионов кальция невелика, то содержание ионов SO_4^{2-} в воде может доходить до 10 г/дм³. Сульфат-ионы SO_4^{2-} преобладают в умеренно минерализованных водах рек и озёр, а при понижении минерализации в воде становится больше гидрокарбонат-ионов HCO_3^- , которые являются составной частью большинства природных вод. Кроме кислых они преобладают в водах с низкой и умеренной минерализацией и в пресных водах. Содержание ионов HCO_3^- в водах лимитируется содержанием в них ионов Ca^{2+} , а свободная угольная кислота, наоборот, увеличивает их содержание. Из-за низкой растворимости CaCO_3 и MgCO_3 ионы CO_3^{2-} в природных водах практически не встречаются или содержание их не более нескольких мг/дм³, за исключением сильнощелочных вод. В природных водах устанавливается подвижное химическое равновесие между различными формами угольной кислоты (основное карбонатное равновесие):



В зависимости от pH в воде будут устойчивыми определённые формы угольной кислоты. Наиболее распространена система природных вод, содержащая свободную угольную кислоту ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3$) и гидрокарбонаты. Связанная угольная кислота и карбонат-ион CO_3^{2-} находятся только в щелочных водах с $\text{pH} > 8,4$. Если содержание свободной угольной кислоты в воде соответствует равновесному содержанию гидрокарбонатов ($\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{H}_2\text{CO}_3 \leftrightarrow \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$), то такая свободная угольная кислота называется равновесной. В такой воде выполняется основное карбонатное равновесие, и состав такой воды не будет изменяться при прохождении по трубам, при контакте с бетоном и карбонатными породами. Нарушение

карбонатного равновесия сопровождается переходом одних форм угольной кислоты в другие. Соотношение между различными формами угольной кислоты



указывает направленность этих изменений. Если в воде содержание свободной угольной кислоты больше, чем соответствующее состоянию равновесия, то согласно принципу Ле Шателье, часть свободной угольной кислоты будет взаимодействовать с карбонатами, в частности, с карбонатом кальция CaCO_3 , переводя его в более растворимый гидрокарбонат кальция:



Эта реакция будет продолжаться до установления состояния равновесия, соответствующего изменившимся условиям. Избыток свободной угольной кислоты над равновесной взаимодействующей с карбонатом кальция называется агрессивной угольной кислотой. Природные воды, содержащие избыток свободной угольной кислоты над равновесной, считаются агрессивными по отношению к бетону. Превышение концентрации гидрокарбонатов в воде по сравнению со свободной угольной кислотой смещает равновесие выше приведённой реакции влево, что ведёт к отложению труднорастворимого карбоната кальция, в том числе на поверхности бетонных сооружений. Соотношение ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в природных водах определяется величиной рН. Это соотношение показано в табл.1.7.2.1.

Сероводород H_2S в природных водах присутствует как в молекулярно-растворённом состоянии, так и в виде ионов HS^- и S^{2-} , соотношение которых также зависит от рН. Сероводород присутствует в кислой среде, HS^- – в нейтральной и щелочной, а содержание иона S^{2-} составляет всего 0,002% при рН=10. Содержание сероводорода в природных водах не превышает 100 мг/дм³. В природных водах в небольших количествах присутствуют и ионы аммония NH_4^+ , которые появляются в результате бактериального разложения отмерших растительных и животных организмов. Содержание ионов NH_4^+ не превышает нескольких мг/дм³.

Т а б л и ц а 1 . 7 . 2 . 1

Соотношение ионов HCO_3^- и CO_3^{2-} в природных водах
в зависимости от рН

Формы угольной кислоты	Содержание в зависимости от рН, %							
	4,0	5,0	6,0	7,0	8,0	9,0	10,0	11,0
H_2CO_3	99,70	97,00	76,70	24,99	3,22	0,32	0,02	–
HCO_3^-	0,30	3,00	23,30	74,98	96,70	95,84	71,43	20,00
CO_3^{2-}	–	–	–	0,03	0,08	3,84	28,55	80,00

Химический состав и степень минерализации грунтовых вод определяются минералогическим составом горных пород и почв, лежащих на пути их движения, а также климатическими условиями данного района. Основными ионами в грунтовых водах являются ионы: Na^+ , Ca^{2+} , Mg^{2+} , Cl^- , SO_4^{2-} , HCO_3^- . Грунтовые воды делятся на два вида: воды выщелачивания и воды континентального засоления. Химический состав грунтовых вод разнообразен и зависит от типа месторождения, в районе которого проходит поток грунтовых вод. В районе месторождений каменной соли для грунтовых вод характерно повышенное содержание хлоридов. Если грунтовые воды контактируют с гипсовыми породами, то в воде повышенное содержание сульфатов (до 3...5 г/дм³). Там, где залегают подзолистые и лесные почвы и выпадают обильные осадки, образуются слабокислые грунтовые воды. Грунтовые воды выщелачивания характерны для тундры, тайги, лесостепей и некоторой части степных районов.

Грунтовые воды континентального засоления встречаются в сухих степях, полупустынях и пустынях, где мало атмосферных осадков и большая скорость испарения воды. Перечисленные зоны представляют собой сложное сочетание участков засоления и рассоления. Грунтовые воды участков засоления характеризуются высокой степенью минерализации легко растворимыми солями, такими как NaCl , MgCl_2 , MgSO_4 , CaSO_4 , Na_2SO_4 , Na_2CO_3 . Для участков рассоления, наоборот, грунтовые воды характеризуются низкой степенью минерализации гидрокарбонатно-натриевыми и реже сульфатно-натриевыми солями.

При строительстве подземных сооружений представляют интерес междупластовые воды. В отличие от грунтовых вод, эти воды имеют более или менее постоянный химический состав для каждого горизонта. Степень минерализации, ионный состав вод, а значит, и их агрессивность по отношению к бетону могут быть различными. Речные воды слабо минерализованы и могут характеризоваться выщелачивающей агрессивностью. Это относится к рекам северных районов, а также Сибири и Дальнего Востока. Углекислотная агрессивность в речной воде чаще всего встречается в верховьях рек, особенно в тех местах, где они берут начало из болотистых мест. Воды рек южных районов страны имеют повышенную минерализацию за счёт сульфат-ионов SO_4^{2-} . Химический состав вод озёр колеблется в широких пределах и зависит от того, есть ли из них сток воды, что определяется климатическими условиями и рельефом местности. Минерализация озёрных вод самая разнообразная – от 20 мг/дм³ в озерах северных районов до 360 г/дм³ в озёрах Закавказья. Озёрные воды характеризуются всеми видами агрессии по отношению к бетону. Воды морей и океанов сильно минерализованы. Основными компонентами этих вод являются хлориды и сульфаты натрия и магния.

Состав морской воды, %: NaCl – 83,67; MgCl₂ – 8,5; MgSO₄ – 3,6; CaSO₄ – 4,2; KCl – 0,03. Общее содержание сульфат-ионов в морской воде составляет 3000...4000 мг/дм³. Такая вода вызывает сульфатную коррозию бетона на портландцементе. Большое содержание хлоридов делает такую воду опасной для арматуры.

Для оценки агрессивности природных вод в основном применяются строительные нормы (СН 249-63). По этим нормам можно оценивать только выщелачивающую, общекислотную, углекислотную, магниезальную, аммонийную, сульфатную, хлоридную и щелочную коррозию. Общие химические свойства воды необходимо рассматривать под углом зрения коррозионного воздействия составных её компонентов на цементный камень и бетон. Для этого проводят санитарно-химический анализ воды, при котором определяют содержание:

- 1) грубосuspendированных веществ;
- 2) сухого и прокаленного остатка;
- 3) электропроводность;
- 4) окисляемость;
- 5) концентрацию растворённого кислорода;
- 6) то же, свободного хлора;
- 7) биохимическое потребление кислорода (БПК₅);
- 8) активную реакцию воды (рН);
- 9) кислотность;
- 10) щёлочность;
- 11) содержание ионов: Na⁺, K⁺, Ca²⁺, Mg²⁺, Fe²⁺, Fe³⁺, Mn²⁺, Al³⁺, Cl⁻, F⁻, J⁻, SO₄²⁻;
- 12) количество азотсодержащих веществ: NH₄⁺ и NO₃⁻;
- 13) жёсткость воды;
- 14) содержание различных форм углекислоты;
- 15) количество сероводорода;
- 16) содержание ионов некоторых тяжелых металлов: Zn²⁺, Sn²⁺, Pb²⁺.

1.7.2.2. Промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды

В зависимости от вида и свойств примесей сточные воды делятся на три основных категории: 1) хозяйственно-бытовые (хозяйственно-фекальные); 2) промышленные (производственные); 3) атмосферные (дождевые).

Загрязнения сточных вод классифицируют по физическому состоянию и по химическому составу.

В зависимости от степени дисперсности загрязнений по фактическому состоянию они делятся на растворённые, коллоидные и нерастворённые.

По химическому составу загрязнения делятся на минеральные и органические.

В зависимости от содержания примесей сточные воды делятся на загрязнённые и условно чистые.

Нерастворимыми примесями в сточных водах являются взвеси с размерами частиц больше десятых долей миллиметра, а также суспензии, эмульсии, пены с размерами частиц от десятых долей миллиметра до 0,1 мкм.

Минеральными примесями в сточных водах являются песок, глинистые частицы, зёрна руды, шлака, минеральные соли, а также кислоты, основания. Содержатся в сточных водах и растворимые в ней органические кислоты и соединения. Концентрация загрязнений зависит от нормы водоотведения. Чем эта норма больше, тем меньше концентрация загрязнений. Максимальная концентрация загрязнений наблюдается в утренние и вечерние часы, а минимальная – ночью.

В зимнее время концентрация загрязнений в сточных водах выше, чем летом, так как норма водоотведения на одного человека зимой уменьшается. Изменяется по сезонам и температура сточных вод.

Производственные сточные воды разнообразны по составу. Они делятся на следующие группы:

1) воды, содержащие преимущественно минеральные загрязнения. Это сточные воды предприятий металлургической промышленности и промышленности строительных материалов;

2) воды с преобладанием органических загрязнений. Это воды предприятий пищевой промышленности;

3) воды со смешанными загрязнениями (органическими и неорганическими). Это воды предприятий химической промышленности.

При смешении различных сточных вод их компоненты быстро реагируют. Характер взаимодействия определяется степенью минерализации и химическим составом смешивающихся вод. Особенно интенсивно выпадают осадки при смешении вод, содержащих соли-антагонисты, например, CaCl_2 и NaHCO_3 , Na_2SO_4 и MgCl_2 . При этом в осадок в виде шлама выпадают CaSO_4 , MgCO_3 , FeCO_3 , а также гипс $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ и кремнезём SiO_2 . При определённых значениях pH и Eh могут выпадать гидроксиды металлов, сульфиды металлов и выделяться газы: H_2S , CO_2 , SO_2 и др.

При проектировании предприятий необходимо знать не только количество и качество загрязнений в сточных водах, подлежащих спуску в канализацию, но и необходимо устанавливать такие показатели, как способность примесей осаждаться в виде шламов разного минералогического состава, окалины, пыли, песка и всплывать (нефтепродукты, жиры, масла и другие органические вещества); способность сточных вод коагулировать и фильтроваться; их удельную электропроводность, pH, окислительно-восстановительный потенциал Eh , температуру, скорость движения и величину напора. От скорости движения сточных вод и физических свойств механических примесей зависит скорость механического износа материала конструкций и условия их зарастания. Удельная

электропроводность, величина рН – важные характеристики сточных вод, определяющие их коррозионную активность по отношению к бетону и арматуре конструкций. Удельная электропроводность зависит от общей степени ионизации веществ в сточных водах и косвенно определяет их реакционную способность. Величина рН сточных вод определяет степень их агрессивности по общекислотному признаку. По этому признаку сточные воды делятся на два класса: сточные воды с рН>6,5 и рН<6,5.

Почвы с рН от 6 до 4 и ниже сильно агрессивны по отношению к железу и стали. Если рН находится в пределах от 6 до 6,5, почвы и сточные воды считаются просто агрессивными. Почвы и сточные воды от 6,5 до 8,5 неагрессивны по отношению к железу.

Окислительно-восстановительный потенциал в значительной степени влияет на соотношение различных форм ионов, содержащихся в сточных водах, а также на степень их агрессивности по отношению к бетону и стали. Если Eh сточных вод больше нуля, то среда является окислительной, то есть аэробной, и содержит определённое количество кислорода. В окислительной среде такие химические элементы, как сера, хром, ванадий, образуют растворимые соединения: сульфаты, хроматы, ванадаты, а трёхвалентное железо Fe^{3+} и четырёхвалентный марганец Mn^{4+} – труднорастворимые соли. В аэробных условиях при величине Eh , превышающего 0,5 В, и при рН=6,5 стальные конструкции служат долго. При снижении величины Eh до 0,4 В при том же значении рН среда становится агрессивной. Среды в сточных водах с Eh в интервале от 0,3 до 0,1 являются слабо- или умеренно агрессивными по отношению к стали. При $Eh < 0$ сточные воды становятся анаэробными. В таких водах кислород отсутствует. Вместо кислорода в сточных водах могут быть и контактировать с ней такие газы, как H_2S , CH_4 и другие агрессивные газы. Восстановительные реакции в сточных водах обеспечивают микроорганизмы, разлагающие находящиеся в них органические вещества. В анаэробных условиях Fe^{3+} и Mn^{4+} переходят в формы с более низкой валентностью, а сульфаты переходят в сульфиды. Наличие H_2S в сточных водах приводит к образованию малорастворимых сульфидов металлов. Анаэробные сточные воды агрессивны по отношению к бетону, а при $Eh = -0,1 В$ – и к стали. Агрессивность сточных вод зависит от температуры. При повышении температуры от 25 до 70°C агрессивность сточных вод возрастает на одну ступень. Скорость омывания конструкций сточными водами и величина напора также вносят определённый вклад в агрессивность их по отношению к бетону и железобетону. К сожалению, очень трудно оценить степень химического воздействия сточных вод, в том числе и природных вод, на структуру бетона и железобетона. Это вызывает определённые трудности в выборе правильных технологических решений, обеспечивающих долговечность конструкций из бетона и железобетона, омываемых и сточными, и природными водами. Классифи-

кация видов химической коррозии В.М. Москвина наиболее полно отражает процессы взаимодействия жидких сред любого химического состава с цементным камнем и бетоном.

1.7.3. Грунты и почвы

Грунты – это горные породы верхних слоев земной коры. Являются объектом инженерной деятельности человека. Грунты – любые горные породы и почвы исследуются как основания фундаментов, мостов, зданий, как материал для возведения плотин, железных и автомобильных дорог и др. сооружений, а также как среда, в которой располагаются различные сооружения: туннели, трубопроводы, контактные опоры и др.

Почвы – это поверхностный слой литосферы Земли, обладающий плодородием и представляющим собой полифункциональную гетерогенную открытую систему, состоящую из четырех фаз: твердой, жидкой, газообразной и живых организмов. Структура почвы образовалась в результате выветривания горных пород и жизнедеятельности организмов.

Существуют следующие разновидности грунтов: монолитный скальный и полускальный с жесткими структурными связями; дисперсный, раздельно-зернистый без прочных структурных соединяющих связей. Связные грунты – глинистые, а несвязные – крупнообломочные.

Применяются грунты при сооружении оснований зданий, в инженерных конструкциях, а также в покрытии дорог, насыпях и плотинах. Грунт хорошо подходит для создания подземных каналов, тоннелей, хранилищ и др.

Почвы и грунты являются агрессивной коррозионной средой. Коррозия металлических конструкций, трубопроводов, резервуаров, свай пород, кабелей, обсадных труб скважин протекает в почвах и грунтах и называется почвенной коррозией. Коррозионная агрессивность грунта (почвы) определяется следующими факторами: влажностью, рН, аэрацией, составом почвы, пористостью, электропроводностью. По коррозионной активности грунты различают: высокой, средней и низкой агрессивности.

Глинистые грунты способны долго удерживать в себе влагу и в коррозионном отношении являются наиболее агрессивными. Песчаные грунты в коррозионном отношении инертны.

Торфяные, глинистые, болотные почвы, содержащие большое количество органических кислот, вызывают сильную коррозию металлов. рН этих грунтов имеет повышенное, либо пониженное значение рН (оптимальное значение рН=6...7,5), за счет чего коррозионные процессы ускоряются. Влага, которая находится в почвах и грунтах, ускоряет прохождение процессов, превращая почвенную среду в электролит, и электрохимическая коррозия протекает более интенсивно. При наличии в грунте растворенных солей и различных минералов он становится более электропроводным и электродные процессы на катоде и аноде протекают легче. Коррозия усиливается. Высокая неоднородность грунта также увеличивает скорость коррозии. В грунтах живет множество различных микроорганизмов, которые повышают коррозионную агрессивность почвы.

2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МЕТАЛЛОВ

2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона и ее влияние на коррозионные процессы

Долговечность бетонных и железобетонных изделий и конструкций зависит в значительной степени от их структуры, которая формируется в процессе твердения. Структура цементного камня и бетона определяется соотношением твердой и жидкой фаз в цементном тесте и бетонной смеси (В/Ц – отношением), качеством и гранулометрическим составом заполнителей, тонкостью помола и видом цемента, характером контактной зоны. Направленно формируя ту или иную структуру, можно в широких пределах изменять свойства бетонов и повышать их долговечность. Главная особенность структуры цементных бетонов заключается в высокой степени ее неоднородности. Различное количественное содержание компонентов бетона с разнообразными химическими, физико-химическими и физико-механическими свойствами, наличие пор и микротрещин являются основной причиной неоднородности структуры. Цементный бетон – это многоструктурное твердое тело. Отдельные исследователи выделяют в бетонах три типа структуры: микроструктуру – структуру цементного камня; мезоструктуру – структуру двухкомпонентного цементно-песчаного раствора – бетонной смеси и макроструктуру бетона как двухкомпонентную систему из заполнителя и цементно-песчаного раствора.

2.1.1. Микроструктура цементного камня

Под структурой или внутренним строением понимают пространственное расположение частиц разной степени дисперсности, находящихся в устойчивых взаимных связях (химических, водородных) с определенным порядком сцепления их между собой. В понятие структуры входят размер и расположение пор, капилляров, поверхностей раздела фаз, микротрещин и др. элементов.

В структуре ИКМ наблюдаются микродисперсная и макродисперсная части. Под микроструктурой подразумевается расположение, взаимоотношение и взаимосвязь различных или одинаковых по размеру атомов, ионов и молекул, из совокупности которых слагаются вещества в определенных агрегатных состояниях. Сформировавшееся атомно-молекулярное строение, находящееся в относительно устойчивом равновесии, предопределяет макроскопические особенности материала. На макроскопическом уровне также устанавливается в той или иной мере устойчивое расположение, взаимосвязь и порядок сцепления макромолекул, мицелл, кристаллов, кристаллических обломков и сростков, аморфных и других сравнительно крупных частиц и элементов, составляющих материалы, а также соотношения компонентов, фаз и поверхностей раздела более

сложной материальной системы – конгломерата (композиционного материала). Основной формой расположения микрочастиц в пространстве является кристаллическая решетка. Каждому типу химической связи соответствует свой характерный тип кристаллической решетки: ионная, ковалентная (атомная), молекулярная, поляризационная решетка, формирующаяся с помощью сил Ван-дер-Ваальса; металлическая и решетка с водородными связями. Особенностью твердых тел является взаимозависимость или корреляция положений соседних атомов с ближним и дальним порядками. В кристаллических решетках дальний порядок распространяется на большие области, а ближний – на окружение данного атома. В твердых аморфных телах атомы расположены беспорядочно и это усложняет их структуру, в них существует только ближний порядок. Примером является стекло. Аморфные тела не имеют определенную температуру кристаллизации и плавления. Они анизотропны. Одно и то же вещество может быть и в кристаллическом и в аморфном состоянии. Например, SiO_2 в виде кварца и опала. Структура не является неизменной. Она непрерывно изменяется в пространстве и во времени. Этому способствует постоянное движение элементарных частиц, взаимодействие материала с окружающей средой, переход вещества из одного состояния в другое под влиянием перераспределения связей между атомами в молекулах.

Микроструктура и кинетика ее изменения изучаются с помощью оптических методов – электронной микроскопии, ДТА, рентгенографии.

В зависимости от характера связей контактируемых частиц однородные микроструктуры делятся на коагуляционные, конденсационные и кристаллизационные.

Коагуляционные – это структуры, в образовании которых участвуют сравнительно слабые силы молекулярного взаимодействия между частицами – ван-дер-ваальсовы силы сцепления, действующие через прослойки жидкой фазы.

Конденсационные – это структуры, возникающие при непосредственном взаимодействии частиц или под влиянием химических соединений в соответствии с валентностью контактирующих атомов или под влиянием ионных и ковалентных связей.

Кристаллизационные – это структуры, образующиеся путем выкристаллизовывания твердой фазы из расплава или раствора и последующего прямого срастания отдельных кристаллов в прочный их агрегат, в том числе под влиянием химических связей.

На эти три типа микроструктуры разделил академик Ребиндер; он отмечал, что возможно образование смешанных структур, например, кристаллизационно-коагуляционная и др. При определенных условиях возможен спонтанный переход с различной скоростью коагуляционной структуры в конденсационно-кристаллизационную и др. С реальным

характером микроструктур связаны представления об их качественных характеристиках. Так, если образуется коагуляционная структура, то всегда наблюдается пониженная прочность материала, способность к тиксотропному восстановлению структуры, разрушенной под влиянием механического воздействия, например, вибрирования. Конденсационные и особенно кристаллизационные структуры придают материалу повышенную прочность, но усиливают хрупкость и снижают тиксотропность. Прочность структуры зависит не только от характера химической связи, но и от того, как связаны в пространстве атомы между собой (алмаз и гранит). Микроструктура в ИСК распространяется на вяжущую часть. Для придания вяжущему веществу необходимого качества в него вводят дополнительные активные добавки. Размеры их частиц соизмеримы с размерами частиц исходных вяжущих веществ и возникающих новообразований, поэтому они являются элементом микроструктуры ИСК.

Значительный объем в микроструктуре занимают поры – замкнутые и сообщающиеся различного происхождения, что зависит от разновидности цементаобразующего вещества. Поры бывают мелкими с размером до $(1-2) \cdot 10^{-7}$ см, как правило замкнутыми возникшими в результате усадочных явлений; более крупными в результате испарения капиллярной влаги (капиллярные поры) с размером в поперечнике до $5 \cdot 10^{-3}$ см, открытыми или сообщающимися между собой, еще более крупными (макропоры), условно принимаемыми сферической формы с размером от 50-100 мкм до 2-5 мм. Количество крупных пор зависит от того, как они возникли в вяжущем веществе: произвольно или преднамеренно. При произвольном вовлечении воздуха, например, в период приготовления смеси их количество невелико и составляет 2-5%. Если крупные поры возникают под влиянием специально вводимых воздухововлекающих добавок или порообразующих добавок, то в поризованном вяжущем веществе может сосредоточиться до 50% и более по объему сферических, ячеек пор, чаще всего замкнутых.

2.1.2. Дефекты в микроструктуре цементного камня

В микроструктурах вяжущих имеются и другие несовершенства их кристаллических решеток. Это дефекты микроструктуры, которые отрицательно влияют на качество материала. К ним относятся: вакансии (дефекты по Шоттки и по Френкелю). Особенно опасными являются линейные дефекты – дислокации (цепочки разорванных связей).

Дислокации – это протяженные дефекты кристалла, они охватывают своим упругим полем искаженной решетки гораздо большее число узлов, чем атомные дефекты. Ширина ядра дислокации составляет всего несколько периодов решетки, а длина его достигает многих тысяч периодов. Энергия дислокаций оценивается величиной порядка $4 \cdot 10^{-19}$ Дж на 1 м

длины дислокации. Энергия дислокаций, рассчитанная на одно межатомное расстояние вдоль длины дислокации, для разных кристаллов лежит в пределах от 3 до 30 Эв (1 эВ равен $1,602 \cdot 10^{-19}$ Дж). Такая большая энергия, необходимая для создания дислокаций, является причиной того, что число их практически не зависит от температуры. Важнейшим свойством дислокации является их легкая подвижность и активное взаимодействие между собой и с любыми другими дефектами решетки. Для того чтобы вызвать движение дислокаций достаточно создать в кристалле небольшое напряжение сдвига порядка $0,1 \text{ кг/мм}^2$. Уже под влиянием такого напряжения дислокация будет перемещаться в кристалле, пока не встретит какого-либо препятствия, которым может быть граница зерна, другая дислокация, атом внедрения и т.д. При встрече с препятствием дислокация искривляется, огибает препятствие, образуя расширяющуюся дислокационную петлю, причем в области обособленной дислокации (между двумя препятствиями), который под воздействием достаточного внешнего напряжения снова будет изгибаться, и весь процесс повторится снова. При взаимодействии движущихся дислокаций с препятствиями происходит рост числа дислокаций, их размножение.

Дислокации оказывают наибольшее влияние на прочность такого ИСК, как бетон. Идеальная прочность кристалла должна определяться произведением величины химической связи между атомами на количество атомов, приходящихся на единицу площади соответствующего сечения кристалла. Прочность же реальных кристаллов на сдвиг на 3-4 порядка ниже идеальной расчетной прочности. Такое большое уменьшение прочности объясняется наличием в структуре любого материала дефектов и прежде всего дислокации. Однако, прочность монокристаллических образцов, во всем объеме которых сохраняется приблизительно единая ориентация кристаллографических осей, значительно ниже прочности поликристаллографического материала. Известно также, что в ряде случаев кристаллы с большим числом дефектов обладают более высокой прочностью, чем кристаллы с меньшим количеством дефектов. Таким образом, дефекты структуры оказывают двоякое влияние на прочность кристаллов. Разобраться в этом вопросе позволяет дислокационная теория пластической деформации. По этой теории при приложении нагрузки процесс скольжения атомных слоев кристалла происходит не по всей плоскости сечения кристалла, а начинается на дислокациях. Уже при небольших напряжениях дислокации начинают перемещаться (скользить) и выходят на поверхность кристалла, если не встречают препятствий на своем пути. Выход краевой дислокации на поверхность кристалла эквивалентен сдвигу части очень небольшое число дислокаций, то и в этом случае начальная прочность кристаллов во много раз ниже его идеальной прочности. Зато после выхода дислокаций на поверхность кристалла он избавился бы от дислокаций и стал бы идеально прочным. Однако в реальных кристаллах

такая ситуация не наблюдается, так как плотность дислокаций и других дефектов достаточно велика (в совершенных кристаллах Ge и Si плотность дислокаций $\rho=10^2-10^3 \text{ см}^{-2}$), мала вероятность беспрепятственного выхода дислокаций на поверхность кристаллов; существенную роль играет фактор размножения дислокаций на препятствиях, который поведет к дальнейшему снижению прочности.

Однако уменьшение прочности кристалла при увеличении концентрации дефектов имеет место только до какого-то определенного предела. Дефекты решетки затрудняют движение дислокаций, а это является упрочняющим фактором. В практике создания наиболее прочных материалов материаловеды идут не по пути создания бездефектных кристаллов, а по пути создания однородных материалов с оптимальной плотностью дислокаций и других дефектов. Это достигается комбинацией таких технологических операций как легирование – введение небольшого количества примесей, сильно взаимодействующих с дислокациями и затрудняющих их движение и получение мелкого зерна (зерен), которые труднопроходимы для дислокаций, вследствие чего увеличивается прочность. Механические воздействия, вызывающие растяжения, увеличивают плотность дислокаций, дислокации фактически переплетаются, их движение затрудняется и прочность возрастает. Оптимальной плотностью дислокаций, при которой наблюдается наибольшее увеличение прочности, является $\rho=10^{12}-10^{13} \text{ см}^{-2}$. Дальнейшее повышение плотности дислокаций вызывает резкое уменьшение прочности. Это объясняется потерей устойчивости решетки из-за внесения в нее большого количества энергии, связанной с дислокациями; решетка, обладающая большим запасом энергии, неустойчива и разрушается. Дислокации, движущиеся под влиянием механических напряжений, накапливаются по границам зерен и создают местные концентрации напряжений, достаточные для образования микротрещин. Если у границы зерна скапливается 100 дислокаций, то появляется микротрещина. Скорость диффузии по микротрещине значительно выше, чем через междоузлия и даже чем по вакансиям кристаллической решетки. Таким образом, наличие дефектов и в первую очередь дислокаций, вызывает сильные изменения физических свойств микроструктуры, которые вызывают изменения свойств и макроструктуры. Возникшие под влиянием дислокаций микротрещины, способны под нагрузкой расти и переходить в макротрещину или магистральную трещину, схватывающую микрообъемы кристаллических агрегатов и тел. Кроме вяжущего вещества, микродисперсной структурой обладают также приповерхностные слои или контактные зоны в материале, отделяющие вяжущее вещество от поверхности другого компонента, например, зерен заполнителя, фазы друг от друга. Состав и структура тонких контактных слоев (моно- и полимолекулярных) отличаются от основного вяжущего вещества. Качество этих слоев зависит от пограничных дефектов структуры, прочности сцепления

контактируемых веществ. Различие в качестве контактного слоя и остального объема вяжущего не является скачкообразным, а плавным. Укладка атомов, ионов в структуре происходит компактно, по принципу плотной упаковки; это понижает энергию структуры. Принцип плотнейшей упаковки характеризуется тем, что при укладке атомов, ионов или молекул в кристаллической решетке возникает наименьшее остаточное, свободное пространство.

2.1.3. Макроструктура бетона

Эта структура видна визуально, невооруженным глазом. Она образована под влиянием цементирующей способности вяжущего вещества, благодаря чему полизернистые или иной формы частицы заполнителя – волокнистые, пластинчатые, угловатые, шарообразные и др. – скрепляются между собой в общий монолит.

В макроструктуре содержится капиллярно-поровая часть, причем макродисперсные поры и капилляры в ячеистых бетонах в виде замкнутых ячеек, заполненных газом или воздухом, являются разновидностью заполнителя. Подобно плотной упаковке атомов в микроструктуре вяжущего смесь грубозернистых заполнителей подбирают с наименьшим объемом межзерновых пустот, что позволяет экономить на расходе связующих веществ, как наиболее дорогостоящих компонентов и уменьшать усредненную толщину контактного слоя между вяжущим и заполнителем в конгломерате. С этой целью зернистые заполнители предварительно разделяют на фракции по размерам, а затем опытным или расчетным путем находят содержание каждой фракции в плотной части заполнителя ИСК, которые следуют непрерывно друг за другом и с получением непрерывного гранулометрического состава, либо с исключением некоторых фракций и с получением прерывистого гранулометрического состава смеси. Своеобразный метод подбора гранулометрического состава плотной смеси, пригодный для заполнителей безобжиговых и обжиговых ИСК, предложен П.И. Баженовым. В основе метода лежит прерывистая гранулометрия. Им установлено, что соотношение размеров зерен двух любых смежных фракций заполнителя в идеальном случае (при сферической форме частиц) равно:

$$d_{i+1}/d_i=0,226, \quad (21)$$

где d_i – средний диаметр зерен любой i -й фракции, мм;

d_{i+1} – средний диаметр зерен смежной фракции, мм.

Количество наибольшей по крупности зерен фракции P_1 , входящей в заполнитель, численно равно ее средней плотности в уплотненном состоянии:

$$P_1=\gamma_{об1}\cdot V, \quad (22)$$

где $\gamma_{об1}$ – средняя плотность, кг/м³;

V – объем фракции, м³.

Количество всех фракций, следующих за наиболее крупной (для размещения в том же объеме V), определяют по формуле

$$P_i = (\gamma - \gamma_{об1})(1 - \varphi_2)(1 - \varphi_3), \dots, (1 - \varphi_i), \quad (23)$$

где P_i – масса i -й фракции, кг;

$\varphi_2, \varphi_3, \dots, \varphi_i$ – коэффициенты заполнения объема межзерновых пустот.

Если крупные частицы щебня и гравия сближены в такой мере, что контактируют непосредственно друг с другом или через тонкие прослойки вяжущего вещества, то сформировавшаяся структура называется контактной. Если частицы разделены прослойками вяжущего вещества значительной усредненной толщины, то макроструктуру называют порфировой.

В первом приближении оценить вид структуры можно по коэффициенту упаковки, под которым понимают величину, получаемую делением размера проекции расстояния между соседними крупными зернами (частицами) на плоскость к их диаметрам:

$$K_y = (l - d) / d, \quad (24)$$

где l – проекция расстояния между центрами соседних зерен (частиц);

d – диаметр частиц или зерен, для которых вычисляется этот коэффициент, а если частицы (зерна) имеют разный размер, то есть диаметр, то

$$d = r_1 + r_2, \quad (25)$$

где r_1 и r_2 – радиусы соседних частиц (зерен).

Положительные значения K_y характеризуют порфировую структуру, а отрицательные – контактную. При $K_y = 0$ наблюдается соприкосновение частиц друг с другом без зацепления, то есть без захода их одна за другую.

При максимальной плотной упаковке частиц шарообразной формы и одного диаметра с количеством их 74% по объему коэффициент упаковки $K_y = -0,1$. Увеличение частиц в конгломерате (например, щебня) приводит к дальнейшему увеличению отрицательной величины K_y , то есть к большему зацеплению или заходу щебенки друг за друга, что характеризует законтактную структуру. На величину K_y влияет не только количество, но и размер крупноблочных частиц. Чем крупнее зерна, тем меньше количество щебня требуется для того чтобы K_y оказался отрицательной величиной.

При оценке характера структуры вместо K_y можно пользоваться числовой величиной отношения объема заполняющей части к объему конгломерата. При отношениях, близких к единице, структура является контактной. Кроме заполнителя в смесь нередко добавляется порошкообразный материал, частицы которого соизмеримы с размерами частиц используемого в ИСК вяжущего вещества и новообразованиями – кристалличес-

кими, аморфными, кристаллитными. Их называют наполнителями. Заполнители и наполнители делятся на активные, малоактивные и неактивные. Активными являются те наполнители, при добавлении которых к вяжущему веществу, прочность ИСК повышается хотя бы по одному виду напряжений – сжатию, растяжению, сдвигу. Но это относится к оптимальной структуре. Упрочнение вяжущего вещества при использовании активного заполнителя или наполнителя происходит вследствие протекания дополнительных химических и физико-химических взаимодействий контактируемых веществ или вследствие армирующего эффекта, например, при волокнистых разновидностях заполнителя и наполнителя.

Малоактивные и неактивные заполнители или наполнители не только не способствуют упрочению оптимальной структуры ИСК, но и снижают прочность при увеличении их содержания.

Активностью этих компонентов конгломератной смеси можно управлять с помощью твердых или жидких активизаторов и ПАВ, а также обогащением, дроблением округлых (гравийных, галечных) зерен, минерализацией (например, при использовании органических заполнителей в сочетании с неорганическими вяжущими веществами), промывкой, рифлением, распушкой на стадиях подготовительных работ технологического процесса.

Все ИСК обладают микро- и маркоструктурами, но иногда условно выделяется промежуточная по степени дисперсности части между-, макро- и микроструктурами – мезоструктура. Такое подразделение монолитной структуры ИСК условно. Реально выделить такие структурные элементы без разрушения монолитной структуры ИСК нельзя. Структура ИСК, тем более оптимальная, составляет единую, неделимую, цельную систему. Исследования показали, что при селективном, то есть выборочном растворении микро- и макроструктурных частей, конгломерат либо полностью разрушался, либо почти полностью терял свои качественные показатели. Поэтому иногда используемое выражение для характеристики конгломерата (композиционного материала) как «структура в структуре» можно относить только к комбинированным системам, упомянутым в классификации ИСК, пропитанные на последующей стадии технологии еще и другим вяжущим веществом с заполнением полостей, и образованием второй непрерывной пространственной сетки вяжущего вещества, например, в цементополимербетонах. Образуются две взаимосвязанные структуры, которые возможно не только мысленно, но и практически отделить друг от друга, хотя с некоторым ухудшением качества комбинированного конгломерата.

Единая и монолитная структура конгломерата бетона может быть оптимальной и неоптимальной.

Строение и взаимосвязь структурных элементов, размеры и характер пор и капилляров, соотношения между фазовыми составляющими зависят

от минералогического состава исходного цемента, количества воды затворения, технологии укладки, времени и режима твердения и других факторов. Цементный камень является капиллярно-пористым телом и представляет собой трехфазную гетерогенную систему, состоящую из твердой, жидкой и газообразной фаз.

2.1.4. Фазовый состав цементного камня и бетона

Твердая фаза цементного камня формируется из продуктов гидратации минералов и оставшихся непрогидратированными зерен исходного цемента. Цементный камень – система нестабильная. В ней постоянно протекают химические, физико-химические превращения, приводящие к формированию структуры, а также такие физические процессы, как седиментация и др. сложные процессы. Новообразования в цементном камне представлены волокнистой гелеобразной фазой, близкой по структуре и составу к тобермориту – $CSH(B)$, $C - S - H (I)$ (основная масса), кристаллической фазой, состоящей из очень тонких пластинок (около 1 мкм в поперечнике) гидроксида кальция $Ca(OH)_2$, гексагональных пластинок четырехкальциевого гидроалюмината, игольчатых и нитеобразных кристаллов этtringита. По данным Грудемо волокна тоберморитоподобных гидросиликатов кальция адсорбируются на поверхности пластинчатых гидроалюминатных фаз и определяют структуру цементного камня.

Гидратные новообразования цементного камня представляют собой частицы коллоидных размеров, длина которых составляет 50,0 нм, ширина до 10,0 нм, а толщина – 3-4 нм ячейки их кристаллической решетки.

Степень закристаллизованности тоберморитоподобных гидросиликатов кальция переменна и зависит от большого числа технологических факторов, вследствие чего микроструктура цементного камня может сильно изменяться. Большое многообразие микроструктур различных видов цементного камня приводит к единственному общему свойству всех цементов – огромной удельной поверхности, достигающей $500-700 \text{ м}^2/\text{см}^3$ ($\sim 200 \text{ м}^2/\text{г}$). Удельная поверхность цементного камня определяет прочностные и другие важные свойства цементного камня. Связь между частицами компонентов цементного камня разнообразна: от ковалентной до слабой молекулярной типа ван-дер-ваальса. Частицы тоберморитоподобных гидросиликатов кальция связаны ковалентными связями. Именно они придают цементному камню упругие свойства.

Гидратированные алюминатные составляющие, заполняющие отдельные объемы пространства геля, также препятствуют хрупкому разрушению структуры бетона. Адсорбционные связи гидратированных алюминатных фаз между собой и тоберморитоподобными гидросиликатами кальция легко разрываются и затем вновь образуются, придавая тем самым ползучесть бетону.

Исследованиями академика П.А. Ребиндера установлено, что «гели» кремниевой кислоты, как и гидросиликатов кальция, не тиксотропны и при разрушении проявляют свойства упруго-хрупких тел. Отсутствие явления тиксопропии у гидросиликатов кальция подтверждает их кристаллический характер даже в момент их образования. Исследованиями В.Н. Вернигоровой показано, что уже через 5 минут от начала синтеза новообразований в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$ дают отчетливые рентгенограммы CSH(B) , C-S-H(I) и др. гидросиликаты кальция. Это показано на рис. 2.1.

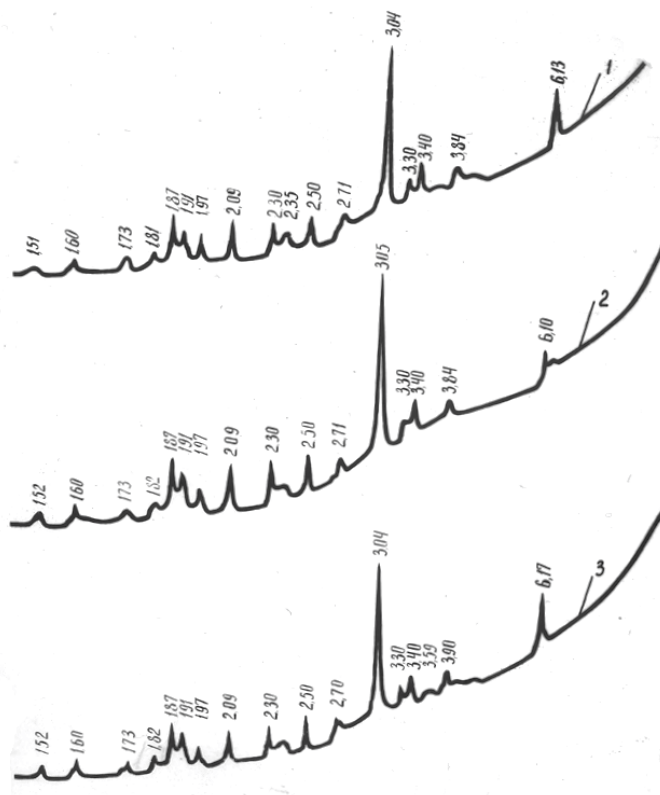


Рис. 2.1. Ионизационные рентгенограммы ГСК

Гидросиликаты кальция различного переменного состава представляют собой соли слабой поликремниевой кислоты и более сильного основания Ca(OH)_2 . Константа диссоциации H_4SiO_4 $K_{d1}=1,3 \cdot 10^{-11}$. Константа диссоциации Ca(OH)_2 $K_{d2}=4 \cdot 10^{-2}$. В гидросиликатах кальция вода выравнивает силу поликремниевых кислот и Ca(OH)_2 , поэтому гидросиликаты кальция гидролизу не подвергаются и являются малорастворимыми в воде. Гидроалюминаты и гидроалюмиферриты кальция образованы еще более слабыми кислотами H_3AlO_3 и H_3FeO_3 и сильным основанием Ca(OH)_2 . Например, K_{d1} для $\text{Al(OH)}_3=4,1 \cdot 10^{-13}$. Это значит, что гидроалюминаты кальция являются неустойчивыми соединениями и как соли чрезвычайно слабой алюминиевой кислоты способны к обратной реакции – гидролизу. Гидролиз гидроалюминатов кальция может быть инициирован избыточным содержанием воды, примесями, обладающими каталитическими

свойствами, механическим воздействием. Именно поэтому гидроалюминаты и гидроалюмоферриты кальция как бы обладают свойствами вязких тел и при разрушении или деформации структуры способны ее восстанавливать.

Высокая активность трехкальциевого алюмината $3\text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ объясняется тетраэдрической координацией катионов алюминия, а также неустойчивость его обусловлена наличием в сырьевой шихте фторида кальция CaF_2 , кремнефторида натрия Na_2SiF_6 , сульфата кальция CaSO_4 . Доказано, что в щелочном растворе существуют только комплексные ионы $\text{Al}(\text{OH})_4^-$.

Основные минералы портландцементного клинкера белит и алит представляют собой твердые растворы. Так, электронный микроанализ позволил установить следующий состав белита – $\text{Ca}_{87}\text{MgAlFe}(\text{Na}_{1/2}, \text{K}_{1/2})(\text{Al}_3\text{Si}_{42}\text{O}_{180})$. Миджлей обнаружил в составе белита следующие элементы: Fe, Al, K, Mg, P, Cr, Ti и следы Co и S. Среднее содержание примесных элементов составляет (мол. %): $\text{Na}_2\text{O} - 0,008$; $\text{K}_2\text{O} - 0,008$; $\text{MgO} - 0,01$; $\text{TiO}_2 - 0,002$; $\text{Al}_2\text{O}_3 + \text{Fe}_2\text{O}_3 - 0,026$.

Алит представляет собой твердый раствор трехкальциевого силиката $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ с MgO и Al_2O_3 . Методом электронного зонда был установлен состав алита: $\text{Ca}_{106}\text{Mg}_2(\text{Na}_{1/4} \cdot \text{K}_{1/4} \cdot \text{Fe}_{1/2})\text{O}_{36}(\text{Al}_2\text{Si}_{34}\text{O}_{44})$. Содержание примесей в алите составляет: $\text{Al}_2\text{O}_3 - 0,6-1,1\%$; $\text{K}_2\text{O} - 0\%$; $\text{MgO} - 1,2-2,4\%$. Кроме этих примесей в алите обнаружены в виде твердого раствора Na, K, Mn, Ti, P и Sz.

Наличие большого количества примесей в белите и алите делает структуру этих минералов дефектной, неустойчивой и химически активной. В процессе гидратации происходит гидролиз этих минералов и в результате сложных химических и физико-химических превращений образуются новообразования – соединения переменного состава – гидросиликаты кальция. Имеющиеся в клинкере примеси внедряются в тетраэдрические и октаэдрические пустоты структуры гидросиликатов кальция, гидроалюминатов и гидроалюмоферритов кальция. Примеси – это подвижная, активная часть структуры цементного камня. Химическая коррозия цементного камня и бетона начинается с момента взаимодействия именно примесей с поровой водой. Диффузия в твердом теле протекает медленно. Однако имеющиеся в структуре цементного камня дефекты облегчают процесс диффузии. В работе В.Н. Вернигоровой рассчитана величина блоков мозаики L_d и плотность дислокаций ρ в структуре модифицированных гидросиликатов кальция, полученных в системе $\text{CaO} - \text{SiO}_2 - \text{H}_2\text{O}$. Плотность дислокаций зависит от природы и концентрации добавки, а также от температуры. Плотность дислокаций изменяется в пределах $10^{10}-10^{12} \text{ см}^{-1}$ причем с добавками апротонных кислот она больше, чем с добавками поверхностно-активных веществ.

Скопление дислокаций вызывает возникновение зародышей трещин. Строительная бетонная конструкция в процессе эксплуатации находится под механическим напряжением, которое смещает атомы из их равновесных положений в кристаллической решетке и увеличивают их энергию. Если атомы попадают на линию дислокаций, то энергия их увеличивается ~ на 42 кДж/моль по сравнению с энергией находящихся в равновесии атомов. Перемещение атомов по дислокациям облегчается и наблюдается пластическое деформирование бетона.

После замешивания с водой портландцемента в результате химического взаимодействия минералов с водой, частицы новообразований растут неправильной формы и в начале имеют размер 7,0-8,0 Å нм. Химическое взаимодействие этих частиц происходит только в точках, где есть свободные радикалы, а не по всей поверхности. Поэтому в цементном камне появляются поры и зазоры между частицами. В начальный момент схватывания количество пор составляет около 28%, а их средний размер колеблется от 1,0 до 4.0 нм, что почти в пять раз превышает диаметр молекулы воды.

Цементный камень – полидисперсный поликристаллический материал. Кристаллиты камня по размерам поперечника L делятся на четыре группы:

- 1) $L=10^5=10000$ нм;
- 2) $L=10^3=100$ нм;
- 3) $L=3,0$ нм;
- 4) $L<3,0$ нм.

Новообразования первой группы фактически являются монокристаллами; новообразования более мелкой второй группы относятся к оптимальным по размерам и дают четкие острые линии на рентгенограммах; новообразования третьей группы на рентгенограммах дают уширенные линии; новообразования четвертой самой высокодисперсной группы с размерами кристаллов менее 3,0 нм дают дифракционные максимумы, сливающиеся с фоном. Именно четвертую самую высокодисперсную группу кристаллитов, образующихся в начале процесса схватывания, принято называть условно «гелем». Цементный «гель» – это один из компонентов цементного камня. Другим компонентом является «свободное» пространство, первоначально заполненное водой. Это так называемые пустоты. В общем случае Пауэрс порами считает промежутки, которые могут быть заполнены водой, способной испаряться при постоянной низкой внешней влажности и при данной температуре. Изменение условий влажностного и температурного режимов хранения цементного камня вызывает соответствующее изменение кажущегося отношения: V_T/V_P . Если цементное тесто хорошо уплотнено, а воздушная пористость составляет не более 1-2%, то поры в твердеющем цементном камне образуются вследствие испарения воды. Кроме пор «геля» в цементном камне можно выделить еще две группы пор: капиллярные и контракционные. Капил-

лярные поры образуются в результате испарения воды, которая удерживается в цементном камне силами капиллярного давления. По данным Мощанского эти поры имеют размеры в тысячи раз превышающие размеры пор «геля»: от $1 \cdot 10^{-4}$ до $50 \cdot 10^{-4}$ см.

Капиллярные поры – основной дефект структуры плотно уложенного бетона. Контракционные поры образуются за счет уменьшения абсолютного объема смеси цемент – вода при их химическом взаимодействии. Контракционные поры по размерам занимают промежуточное положение. Содержащаяся в порах вода вызывает набухание, пообжатоу количество жидкости, которые может поместиться в промежуточном пространстве, частично зависит и от величины набухания.

Свойства цементного «геля» и степень его «разбавления» капиллярными пустотами, а также поведение воды в порах геля и в капиллярах, определяют важнейшие показатели качества цементного камня и бетона. Определение капиллярной пористости может облегчить изучение таких свойств цементного камня и бетона как прочность, деформативная способность, проницаемость для молекул воды, газов, солей, содержащихся в агрессивной окружающей среде, и долговечность. Очень важную работу по структурной пористости цементного камня проделал П.П. Ступаченко. Он оценивает пористость цементного камня по радиусам. Микропорами он считает поры с радиусом от 2,5...5,0 нм (поры «геля»); переходные поры – это поры с радиусом от 2,5...5,0 до 50,0...100,0 нм. Эти поры представляют собой основную часть капиллярной пористости. Макропоры – это поры с радиусом более 50,0...100,0 нм, поры радиусом более 10000,0 нм, то есть более 10 мкм, уже не являются порами, а представляют собой пустоты и неровности структуры, так как в них поверхность мениска воды плоская. Под радиусом поры понимается не истинный радиус, а усредненный, эффективный радиус. По данным Ступаченко П.П., в цементном камне максимум пористости попадает на микро- и переходные поры с радиусом до 100,0 нм.

Условия и сроки твердения существенно влияют на суммарную пористость. Так, при твердении во влажных условиях в течение полугода по сравнению с твердением в течение 28 суток суммарная пористость цементного камня с В/Ц=0,25 уменьшается на 35%, макропористость на 42%, микропереходная пористость на 65%. Это указывает на необходимость длительного выдерживания во влажных условиях бетонов всех видов, за счет чего значительно повышается водонепроницаемость и морозостойкость. Значительное уплотнение цементного камня и раствора при длительном влажном твердении происходит за счет заполнения объема капилляров плотными гелеподобными фазами. Твердение цементных материалов на воздухе также сопровождается значительными структурными изменениями. Испытания показали, что в возрасте 28 суток при малоизменившейся суммарной пористости у цементного камня с В/Ц=0,25

увеличилась на 18% макропористость, а объем микропереходных пор уменьшился на 50%. Значительное уменьшение микропереходной пористости связано с физическими процессами испарения «гелевой» воды и капиллярной воды, а увеличение макропористости связано с контракцией в цементном камне.

Попеременное замораживание и оттаивание цементного камня и бетона вызывает микронарушения пористой структуры. После 50 циклов замораживания и оттаивания у раствора с В/Ц+0,5 увеличилась суммарная и макропористость и уменьшилась микропереходная пористость. Увеличение объема крупных переходных и микропор объясняется расклинивающим действием на микроструктуру цементного камня воды, отжимаемой твердеющей фазой льда в микрокапилляры и поры, что приводит к микронарушениям структуры и некоторому снижению прочности. Тепловлажностная обработка также изменяет структуру цементного камня. При пропаривании цементного теста нормальной густоты суммарная пористость увеличилась на 2,8%, объем переходных и макропор увеличился на 6,4% и на 44% уменьшился объем микропор и мельчайших переходных пор. Таким образом, пропаривание не только увеличивает общую пористость, но и меняет микропористую структуру цементного камня на макропористую. Это ведет к ухудшению непроницаемости, морозостойкости. Изменение структуры особенно четко проявляется у пропаренных бетонов. При В/Ц=0,5 и 0,6 суммарная пористость растворной части бетона увеличилась на 4,3...5,7%, микропористость уменьшилась незначительно, но переходная макропористость возросла в 1,5...2 раза.

Это объясняется преобразованием большого объема мельчайших переходных пор и капилляров с радиусом 20,0-50,0 нм в более крупные переходные поры и капилляры. Увеличение объема пор при пропаривании цементного камня, растворов и бетонов и образование макропористой структуры объясняется меньшей степенью гидратации цемента, а значит, меньшим количеством образующихся микропористых гелеподобных масс. Автоклавное запаривание цементных образцов также приводит к изменению структурной пористости цементного камня по сравнению с цементным камнем обычного влажного твердения. Суммарная пористость автоклавных цементных растворов выше, чем у подобных по составу образцов, твердеющих в обычных влажностных условиях. При повышении температуры и давления автоклавной обработки значительно изменяется величина общей пористости. При давлении пара, равном 12-16 атм. пористость уменьшается, а затем намного увеличивается. Максимум пористости всех образцов автоклавного и обычного твердения лежит в пределах от 40,0...80,0 нм, то есть попадает на поры «геля» и мельчайшие капилляры цементирующей массы и межкристаллических сростков. Условия автоклавного твердения способствуют появлению второго максимума пористости в пределах 1-2 мкм, то есть в зоне макропор, доступных для

фильтрации воды и других жидкостей. Абсолютный объем таких пор у автоклавных бетонов выше, чем у бетона, твердеющего длительное время во влажных условиях. При $V/C=0,5$ наблюдаются еще большие структурные изменения. Вместе с ростом максимума в области мелких переходных пор у цементного камня из портланд- и пуццоланового цемента появляется второй максимум, также значительный по объему пористости. У пуццоланового цемента этот максимум полностью входит в зону пор диаметром более 1 мкм, то есть в зону возможной фильтрации воды, а объем такой пористости значителен. У тампонажного цемента второй максимум пористости не появляется из-за повышенного содержания гипса.

Исследованиями многих ученых установлено, что у алитового цемента больше всего крупных переходных и макропор радиусом более 100,0 нм. Сульфатостойкий цемент занимает промежуточное положение. При введении воздухововлекающих добавок не образуется совершенно замкнутых пор. Поры размером более 1-2 мкм положительно влияют на морозостойкость. С добавкой ГКЖ-10 структурная пористость цементного камня изменяется незначительно.

В цементном камне 80-90% объема пор приходится на микропоры с размером менее 0,1 мкм, то есть 10^{-5} см. В растворах и бетонах удельный вес макропор возрастает. Изменение V/C -отношения или соотношения цемента и заполнителя меняет общую пористость. Однако эти изменения происходят только у пор с размером 10 мкм. Поры меньших размеров почти во всех случаях занимают одинаковые объемы независимо от различия в составах. Грудено установил, что даже большие изменения в минералогическом составе цемента не влекут за собой существенных изменений в микроструктуре цементного камня. Пауэрсом установлено, что при изменении химического состава удельная поверхность новообразований меняется незначительно. Стольников В.В. показал, что размеры пор в цементном камне зависят от тонкости его помола. При увеличении тонкости помола цемента резко уменьшаются размеры пор. По данным Мчедлова-Петросяна О.П. и Угинчуса Д.А. структура цементного камня без добавок в возрасте до 10 дней характеризуется тремя максимумами распределения пор по размерам: $10^{-4} > r > 10^{-5}$ см, $10^{-5} > r > (2-4) \cdot 10^{-7}$ см и $r = (2-4) \cdot 10^{-7}$ см, а в более поздние сроки – двумя максимумами – $10^{-4} > r > 10^{-5}$ см и $r = (2-4) \cdot 10^{-7}$ см. Область микропор $10^{-5} > r > (2-4) \cdot 10^{-7}$ см в поздние сроки твердения отсутствует или очень незначительна. По пористости бетона нельзя судить о его прочности. Для бетонов с сообщающимися порами и капиллярами переменного сечения проницаемость определяется наименьшим диаметром каналов. Размеры сквозных пор, капилляров и щелей, которые могут появиться в бетоне, от $5 \cdot 10^{-7}$ мкм до 2 см. Поскольку размеры пор в бетоне в основном менее 0,1 мм, то проницаемость плотного бетона будет характеризоваться лишь двумя механизмами переноса газа через тело бетона: вязкостным (пуазейлевским)

потоком в ламинарном и турбулентном режимах и молекулярным (кнудсеновским) потоком. При нормальном атмосферном давлении, когда молекулы газа имеют свободный пробег порядка 10^{-5} см, вязкостный и молекулярный потоки могут различаться в зависимости от размера радиусов капилляров, то есть при $r \gg 10^{-5}$ см течение газа является вязкостным, а при $r \ll 10^{-5}$ см – молекулярным. Диффузионная проницаемость характерна лишь для бетонов, поры которых заполнены жидкостью или полимерным веществом. Диффузия описывается законами Фика.

При воздействии на бетон и железобетон агрессивных агентов необходимо наряду с общей величиной открытой пористости знать объем пор, по которым движутся агрессивные потоки. Объем открытых пор, по которым может двигаться жидкость или газ, называется проницаемой или эффективной пористостью $\Pi_{\text{эф}}$. Отношение эффективной пористости к общей пористости $\Pi_{\text{об}}$ называется фактором лабиринта:

$$\Phi_{\text{л}} = \frac{\Pi_{\text{эф}}}{\Pi_{\text{об}}}. \quad (26)$$

Зная величину фактора лабиринта $\Phi_{\text{л}}$, можно определить фактор структуры K :

$$K = \frac{\Phi_{\text{л}}(1 - \Pi_{\text{об}})}{1 - \Phi_{\text{л}}}. \quad (27)$$

2.1.5. Особенности структуры бетонной смеси и бетона

В бетонах различают в их макро- и мезоструктурах различные формы цементации. При базальной цементации зерна щебня не образуют взаимных контактов и свойства бетонов преимущественно определяются свойствами раствора, зерна щебня при этом не повышают прочность структуры бетона, а, наоборот, действуют как концентраторы напряжений и снижают ее.

Для поровой цементации характерно более полное насыщение бетона зернами щебня. В данном случае щебень в структуре бетона образует плотный каркас, в котором отдельные зерна щебня склеены в монолит сравнительно тонкой прослойкой раствора и способны воспринимать значительные усилия. При дальнейшем увеличении количества щебня в бетоне с поровой цементацией переходит в структуру с контактной цементацией, характерной для крупнопористых бетонов. Для дорожных и гидротехнических бетонов с точки зрения прочности и долговечности целесообразной является структура с поровой цементацией. Песок с цементным тестом формирует мезоструктуру бетона. На формирование мезоструктуры оказывает влияние количество песка и бетонной смеси, гранулометрический состав песка, форма поверхности. Оптимальное

количество песка при определенном расходе воды и цемента должно обеспечить максимальную подвижность бетонной смеси. С этой целью определяют оптимальную толщину растворной пленки или коэффициент раздвижки зерен α , а затем вычисляют расход щебня и раствора на 1 м³ бетона. Для каждой конкретной технологии приготовления и уплотнения смесей, включающей вибрационное и принудительное перемешивание, виброуплотнение с пригрузком, следует подбирать оптимальные по крупности пески. При выборе мелкого заполнителя необходимо уделять особое внимание различным примесям в них, которые влияют на формирование мезоструктуры. Особенно вредными пылеватоглинистые частицы, так как они способствуют формированию коагуляционной структуры и увеличению числа дефектов в ней. Поэтому следует отдавать предпочтение чистым и мелкозернистым пескам.

Важными показателями, определяющими структуру и технологические свойства бетонов, являются удобоукладываемость бетонных смесей и их способность не расслаиваться, которая определяется интенсивностью седиментационных процессов. В свою очередь седиментационные процессы обусловлены различием в средних плотностях компонентов бетона.

В бетонной смеси в первую очередь осаждаются зерна крупного заполнителя, образующие каркас систем, затем – зерна песка и частицы цемента. При таком стесненном осаждении происходит самоуплотнение бетона и отжатие воды. Часть воды при своем движении у поверхностей заполнителя образует сеть сообщающихся открытых капиллярных ходов, а другая часть воды скапливается по нижним поверхностям заполнителей, образует прослойки, которые в последующем становятся участками ослабленного контакта заполнителей с цементным камнем. Система капилляров в зоне контакта – основной путь проникновения воды в бетон. Именно в этой зоне образуются основные очаги разрушения бетона агрессивными водами при всех видах агрессивного воздействия. Результатом седиментационных процессов является появление капиллярных ходов, размеры которых составляют 50-100 и более мкм, что значительно больше капилляров в цементном камне, возникающих в процессе гидратации (1-20 мкм). Необходимо уменьшать скорость седиментации, которая зависит от вида цемента, его минералогического состава, тонкости помола, весовой влажности. На ранних стадиях седиментационное расслоение можно устранить путем увеличения интенсивности тиксотропного структурообразования, препятствующего отслоению цементной пасты от заполнителей со стороны их нижней поверхности, а также уменьшив весовую влажность бетонной смеси.

Бетоны, имеющие седиментационные поры и капилляры в значительном количестве, не могут в необходимой степени самоуплотняться за счет набухания и кольтматации, так как они труднее закупориваются и закрываются, чем в цементном камне. Этим объясняется недостаточная стой-

кость в условиях переменного температурно-влажностного режима бетонов на мелкозернистых и загрязненных песках и бетонов на цементах, содержащих тонкомолотые добавки. Развитая поверхность контакта зерен заполнителей с частицами цемента обеспечивает образование большого количества седиментационных пор в зоне этого контакта, что намного увеличивает их капиллярную всасываемость и понижает стойкость таких бетонов и растворов к воздействию внешней агрессивной среды.

Седиментация цементного теста возможна только при определенных промежутках между заполнителями, в связи с чем в цементных растворах характер пористости будет определяться крупностью песка и величиной В/Ц, которая зависит от удобоукладываемости. Крупные пески в цементных растворах способны образовывать каркас, в ячейках которого может происходить седиментация цементного теста. Мелкие пески затрудняют седиментацию, так как размеры ячеек между песчинками малы. Но мелкие пески для получения удобоукладываемой смеси требуют большего количества воды, что приводит к увеличению числа пор в цементном камне, хотя эти поры менее опасны для процессов фильтрации и химической коррозии. Недостатком мелких песков является то, что они сильнее чем крупные пески, загрязнены глинистыми и пылевидными частицами, что приводит к увеличению дефектов структуры.

Седиментационное расслаивание зависит от тонкости помола, чем больше тонкость помола, тем меньше седиментационное расслоение. Для уменьшения расслаивания эффективным является тщательный подбор состава смеси заполнителей: щебень и разных фракций песок, которые обеспечивают плотнейшую упаковку частиц. Еще более эффективным средством борьбы с седиментационным расслоением является увеличение жесткости бетонных смесей. Однако в этом случае необходимо обеспечить хорошую удобоукладываемость. При малых В/Ц-отношениях и оптимальных расходах цемента этого достигают введением поверхностно-активных веществ и увеличением количества мелких частиц в песчаном заполнителе.

Плотность не всегда положительно влияет на долговечность. Практика знает немало случаев, когда более плотные бетоны в определенных условиях разрушались быстрее, чем менее плотные.

Процессы переноса влаги в капиллярно-пористых телах имеют капиллярный характер. Исследованиями Стольниковой В.В. установлено, что наибольшей капиллярной всасываемостью обладает цементный камень. Это объясняется тем, что в процессе сушки цементный камень подвергается необратимым изменениям. При этом уменьшалась величина удельной поверхности, например, для цементного камня в возрасте 9 дней – на 70%. Объем «геля» уменьшался и увеличивалось количество кристаллической фазы. При этом высокоосновные гидросиликаты кальция переходят в низкоосновные. При высыхании «гель» необратимо уменьшается в объеме. Усадка «геля» протекает двумя путями:

- 1) цементный гель испытывает внутреннюю усадку, в процессе которой увеличиваются размеры существующих пор или образуются новые;
- 2) несколько уменьшается внешний объем структуры.

Поскольку уменьшение внешних размеров образцов цементного камня немного меньше величины внутренней усадки, то это вызывает увеличение объема пор. Как показал Ли Ф.М., степень поглощения воды бетоном, высушенным при 100°C и погруженным в воду на 48 часов, может в отдельных случаях снизиться до 2% по весу или возрасти до 15-20%. У хороших бетонов величина поглощения воды может быть ниже 10%. Если бетоны с одинаковыми заполнителями, то качество их зависит от количества поглощенной воды. Чем выше поглощение, тем ниже качество. Большое увеличение плотности в ранние сроки твердения наблюдается у цементов, содержащих преимущественно быстротвердеющие минералы. У цементов, состоящих из медленно гидратирующихся минералов, таких как C_2S , в поздние сроки твердения плотность будет или равна, или даже выше, чем у быстротвердеющих цементов.

Таким образом, полидисперсность и сложность структуры бетонов, наличие дефектов в ней, наличие примесей, не связанных с другими группировками структуры сильными ковалентными и ионными связями, наличие в структуре пор и седиментационных капилляров являются основными факторами, вызывающими химическую коррозию бетона.

Для повышения долговечности необходимо: улучшать структурные свойства бетона, сокращать суммарный объем пор, уменьшать количество седиментационных капилляров и переводить открытую пористость в закрытую.

2.1.6. Соединения щелочей в портландцементе

2.1.6.1. Источники поступления щелочей в цемент

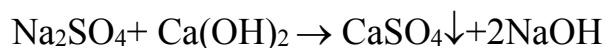
Количество щелочей в цементе обычно не превышает 1-1,5%. Щелочи содержатся преимущественно в глинистом компоненте сырьевой смеси, предназначенной для получения портландцемента, где количество их достигает 2-5%. При производстве портландцемента на некоторых предприятиях вместо глины используются гранулированные доменные шлаки, содержание щелочей в которых близко к количеству щелочей в цементах. При замене глины нефелиновым шламом цементный клинкер обогащается щелочами. Использование высушенного нефелинового шлама в качестве гидравлической добавки также повышает содержание щелочей в цементе. Щелочи переходят в клинкер не только из сырья, но и из золы топлива. Зольность твердого топлива, применяемого на отдельных заводах, в ряде случаев достигает 14-30% у углей и даже 50% у горючих сланцев. Содержание оксида натрия в золе составляет 0,2-3,34%, а оксида калия

K_2O – 0,86-3,9%. Количественное содержание K_2O , как правило, выше, чем Na_2O .

Внешние источники поступления щелочей в бетон.

Щелочи могут накапливаться в бетоне не только в результате гидратации и растворения щелочесодержащих фаз цемента, но и вследствие обменных реакций с некоторыми солями натрия, растворенными в природных водах и прежде всего с Na_2SO_4 .

Сульфаты встречаются в большинстве природных вод. В пресных реках и озерах содержание иона SO_4^{2-} не превышает 60 мг/дм³ и редко доходит до 100 мг/дм³; в минерализованных грунтовых водах содержание SO_4^{2-} может достигать значительно большей величины. В морской воде содержание SO_4^{2-} составляет 2,5-1,7 г/дм³. Наличие сульфатов кальция, натрия и магния в воде, омывающей цементный камень, в значительной степени может повысить растворимость составных частей цементного камня. Кроме того, сульфаты, в том числе и сульфат натрия Na_2SO_4 , вступают в реакцию обмена с $Ca(OH)_2$ цементного камня вследствие которой ион Na^+ накапливается в цементном камне:



Гипс $CaSO_4$ в виде твердой фазы накапливается в цементном камне. Многочисленными исследованиями было показано, что накопление ионов Na^+ при определенных условиях может вызвать развитие химических реакций при наличии в заполнителях реакционноспособных кремнеземистых составляющих. Бетонные сооружения, находящиеся вблизи химических производств, связанных с применением щелочных растворов, путем капиллярного подсоса или фильтрации при небольшом давлении растворов адсорбируют $NaOH$ в цементном камне и на поверхности зерен заполнителя.

Такие заполнители, как цеолиты, содержащие в своем составе щелочи, также могут явиться источником образования водорастворимых щелочей, вступая в обменные реакции с $Ca(OH)_2$.

2.1.6.2. Щелочные системы в клинкерах

Впервые исследования клинкерных систем, содержащих щелочные компоненты, были проведены в 1932 г. Браунмиллером и Боггом. Они исследовали часть системы $NaO - CaO - Al_2O_3$ ($CaO - Na_2O - Al_2O_3 - CaO \cdot Al_2O_3$) и установили два тройных соединения, одно из которых $Na_2O \cdot 8CaO \cdot 3Al_2O_3$ (NC_8A_3) представляет собой хорошо оформленные многогранники с гексагональными и октагональными очертаниями. Тройное соединение NC_8A_3 разлагается при 1508°C на CaO и жидкую фазу, то есть подвержено перитектическому превращению. Эйнбек и Богг

показали, что $\text{Na}_2\text{O} \cdot 8\text{CaO} \cdot 3\text{Al}_2\text{O}_3$ возникает как первичная фаза также и в системе $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3$. Эйнбек исследовал часть системы $\text{Na}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$ и установил, что NC_8A_3 , C_3A , C_3S , C_2S и железосодержащий твердый раствор могут находиться в равновесии с жидкой фазой. Исследования Эйнбека показали, что соединение NC_8A_3 образуется и устойчиво существует в равновесных системах, лежащих в области портландцементного клинкера.

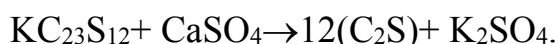
Браунмиллер исследовал систему $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{Al}_2\text{O}_3$ и показал, что в этой системе единственным кристаллическим соединением оксида калия, находящимся в равновесии с жидкой фазой в области цементного клинкера, является соединение $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ (КА). Соединение КА стабильно в присутствии $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$. Тейлор показал, что КА взаимодействует с C_3S и C_2S с образованием тройного соединения $\text{K}_2\text{O} \cdot 23\text{CaO} \cdot 12\text{SiO}_2$ ($\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$) по реакции:



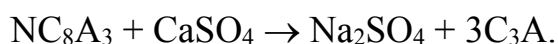
При температуре клинкерообразования C_2S и $\text{K}_2\text{O} \cdot \text{CaO} \cdot \text{SiO}_2$ (KCS) вступают в реакцию, образуя $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$. Тейлор установил, что $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ стабильно в смесях $\text{K}_2\text{O} - \text{CaO} - \text{MgO} - \text{Al}_2\text{O}_3 - \text{Fe}_2\text{O}_3 - \text{SiO}_2$. Однако растворимость железистых соединений в $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ ограничена.

Ньюкэрк показал, что соединения NC_8A_3 и $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ могут существовать вместе как продукты равновесной кристаллизации только в клинкере определенного состава.

Было установлено также, что эти соединения могут образовывать твердые растворы с другими клинкерными фазами. Тейлор высказал гипотезу о том, что NC_8A_3 и $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ могут вступать в реакцию с CaSO_4 . Тейлор полагает, что при температуре клинкерообразования $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$ реагирует с CaSO_4 по уравнению:



Образующийся K_2SO_4 устойчив в присутствии основных минералов и не смешивается с клинкерным расплавом. При нагревании смесей C_2S , Na_2SO_4 и калийсодержащей фазы между Na_2SO_4 и K_2SO_4 возникает твердый раствор. Ньюкэрк установил, что соединение NC_8A_3 также вступает в реакцию с гипсом CaSO_4 :



Образующийся сульфат натрия Na_2SO_4 также стабилен в присутствии основных клинкерных минералов и не смешивается с жидкой фазой. Ньюкэрк показал, что при нагревании смесей $\text{KC}_{23}\text{S}_{12}$, NC_8A_3 и CaSO_4 , взятых в различных соотношениях, образуется щелочной сульфат, содержащий оксиды, и натрия, и калия. Соотношение щелочей в сульфате меняется в зависимости от состава смеси.

Таким образом, в системе $K_2O - Na_2O - CaO - Al_2O_3 - SiO_2 - SO_3$, приближающейся по составу к портландцементному клинкеру, щелочные компоненты в процессе обжига связываются с имеющимся SO_3 и образуют щелочно-сульфатную фазу, которая содержит оба щелочных оксида Na_2O и K_2O в примерном молекулярном отношении $K_2O:Na_2O=3$. Избыток Na_2O сверх количества, связанного в сульфате, может присутствовать в клинкере в виде соединения NC_8A_3 , как твердый раствор NC_8A_3 , как твердый раствор с C_2S или другими клинкерными соединениями, как натрийсодержащая фаза в виде включений в минерал C_2S или как компонент стекла.

Избыток K_2O сверх количества, связанного с SO_3 , может присутствовать в клинкере как соединение $KC_{23}S_{12}$, как твердый раствор с другими клинкерными минералами или как компонент стеклообразной фазы. Однако Тейлор показал, что содержание K_2O в клинкере возрастает по мере увеличения в нем количества SO_3 .

Количественное определение содержания щелочей в борной, уксуснокислой и этиленгликолевых вытяжках заводских клинкеров, проведенное Г.С. Рояком, показало, что K_2O содержится не только в стекле, но и в C_3A . Na_2O также входит в состав алюминатной фазы C_3A и в силикаты кальция. При количественном определении Na_2O наблюдалась разница в количестве этого оксида в соляной, борной и уксусной вытяжках заводского клинкера, что указывает на возможное присутствие Na_2O в кристаллическом четырехкальциевом алюмоферрите C_4AF . Содержание щелочей определялось и в этиленгликолевых вытяжках заводских клинкеров. Наряду с определением щелочей в этиленгликолевых вытяжках определялось содержание SO_3 осаждением $BaSO_4$ при двукратном разведении водой исходного раствора этиленгликоля.

Результаты определения приведены в табл. 2.1.6.1.

Таблица 2.16.1

Содержание K_2O , SO_3 и CaO в этиленгликолевой вытяжке

Номер клинкера	Содержание в этиленгликоле в %			Расчетное количество SO_3 в % в виде		Расчетное количество CaO в виде $CaSO_4$
	SO_3	K_2O	CaO	K_2SO_4	$CaSO_4$	
1	0,1	0,04	0,154	0,034	0,066	0,044
2	0,19	0,10	0,672	0,085	0,105	0,074
3	0,25	0,11	0,616	0,094	0,156	0,109

Из табл. 2.1.6.1 видно, что содержание SO_3 и CaO больше того количества K_2O , которое необходимо для образования K_2SO_4 . Оно составляет от 30 до 50% от общего содержания SO_3 в клинкере. Растворенные в этиленгликоле щелочи составляли всего лишь 8-20% исходного количества щелочей в клинкере. Наблюдалось увеличение извлекаемого этиленгликолем оксида калия K_2O с повышением содержания в клинкере SO_3 . Извлеченное количество CaO превышало то эквимолекулярное количество, которое может быть связано с SO_3 . Данные результаты позволяют

считать, что даже в клинкере, имеющем отношение $K_2O:SO_3$ близкое к 1, не весь оксид серы SO_3 связан со щелочами. Часть SO_3 присутствует в клинкере в виде $CaSO_4$. Na_2O существует не только в виде Na_2SO_4 или $Na_2SO_4 \cdot K_2SO_4$, но и присутствует в силикатных фазах в виде определенного химического соединения и входит в кристаллическую фазу C_4AF .

2.1.6.3. Гидратация щелочных компонентов клинкера

Реакции фаз клинкера, содержащих щелочные компоненты, с водой и их участие в общем процессе схватывания и твердения цементов исследованы до сих пор мало. Ясно, что щелочные соединения, входящие в состав клинкерных минералов, оказывают известное влияние на скорость и степень гидратации цемента. Авторы работы показали, что минералы, содержащие щелочи на основе C_2S , отличаются более замедленным, а на основе C_3S – более ускоренным схватыванием по сравнению с чистыми исходными силикатами. Содержащий K_2O минерал $KC_{23}S_{12}$ схватывается быстрее, чем β - C_2S и C_3S . Щелочесодержащие минералы менее водостойки, чем чистые силикаты кальция.

Многие ученые исследовали растворимость щелочей цемента в воде. Исследования показали, что водорастворимые щелочи составляют от 4 до 68% общего содержания щелочей в цементе.

Бутт Ю.М., Мышляева В.В. и Осокина Т.А. определили водорастворимые щелочи в четырех заводских клинкерах по методу И.Б. Подъячевой. Опыты показали, что в начальные сроки наиболее легко переходят в водную вытяжку калиевые щелочи, а после 36-часового взаимодействия извлекается примерно одинаковое количество натриевых и калиевых щелочей.

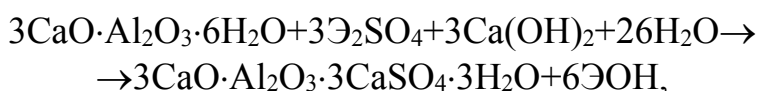
С увеличением содержания оксида серы SO_3 в клинкере наблюдается более ускоренное растворение щелочей. Установлено также, что чем выше содержание минерала C_3A в клинкере, тем быстрее растворяются калийсодержащие соединения клинкера.

Соединения, содержащие Na_2O , в начальный момент взаимодействия растворяются медленнее, переходит в раствор всего лишь от 12 до 35% Na_2O . В это количество входит и Na_2SO_4 . Данные о скорости и степени перехода в раствор «водорастворимых» щелочей не полностью характеризуют процесс, так как за время взбалтывания порошка цемента с водой в раствор перейдет лишь часть щелочей, содержащихся в негидратированном цементе в виде сульфатов и части щелочных соединений, которые успеют перейти в раствор за это время.

Длительное взаимодействие может привести к полной гидратации цемента и к извлечению всех содержащихся в нем щелочей. Определение содержания щелочей в клинкерах производили путем растворения их в воде при соотношении порошка цемента и воды 1:50, то есть при значительном водоцементном отношении, когда схватывания и твердения

не происходит, а минералы портландцемента полностью разлагаются на соответствующие гидроксиды.

Поэтому методы определения щелочей в негидратированном цементе не соответствуют практическим условиям твердения цемента в бетоне и взаимодействия воды со щелочесодержащими фазами в процессе твердения. В результате реакции гидратации и гидролиза образуются соединения, обладающие разной растворимостью в жидкой фазе:



где Э – Na или K.

Уравнения реакций показывают, что в процессе твердения происходит постепенное накопление в жидкой фазе главным образом $\text{Ca}(\text{OH})_2$, NaOH и KOH.

Исследования, проведенные Г.С. Рояк, свидетельствуют о том, что фазы, содержащие K_2O , гидратируются более интенсивно, чем содержащие Na_2O . К 25 суткам и в дальнейшем к 5 месяцам твердения почти все количество оксида калия K_2O переходит в водорастворимое состояние, а в те же сроки количество Na_2O составляет лишь 40-60% от исходного его содержания в цементе. Эти данные позволяют заключить, что K_2O распределен в подавляющем количестве в быстрогидратирующихся фазах цемента – в сульфатах, стекле и в C_3A .

Кинетика гидратации щелочесодержащих фаз при твердении цемента отражает в определенной степени и минералогическую характеристику исходных цементов. Было исследовано также влияние температуры твердения и давления на гидратацию щелочесодержащих фаз. Результаты показали, что автоклавная обработка (175°C) не переводит щелочи в соединения, нерастворимые в воде. Но наблюдалось некоторое снижение скорости накопления щелочей в процессе последующего твердения цементного камня, что объясняется более медленными процессами взаимодействия с водой. Проведенные исследования показали, что K_2O преимущественно содержится в C_3A и в меньшей степени – в кристаллах $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Na_2O содержится практически во всех фазах клинкера, в том числе и C_4AF . Величина отношения $\text{K}_2\text{O}:\text{SO}_3$ не всегда определяет характер распределения щелочей в клинкере, так как CaSO_4 может существовать в виде равновесной фазы наряду с Na_2SO_4 и K_2SO_4 . В процессе гидратации цемента калиевые щелочи переходят в жидкую фазу быстрее, чем натриевые. К месячному сроку твердения основное количество K_2O переходит в раствор;

оксид натрия Na_2O обнаруживается в растворе за тот же срок в меньших количествах. Процесс перехода щелочей в жидкую фазу протекает особенно интенсивно при гидратации высокоалюминатных клинкеров.

2.1.6.4. Кремнезем в заполнителях

Известно, что в качестве заполнителей для тяжелого бетона применяются гравий и песок, образующиеся в природных условиях, и щебень, и песок, получаемые дроблением горных пород. В изверженных горных породах кремнезем содержится в виде β -кварца и α -тридимита, а α -кристаллит встречается редко.

В грубообмолочных, среднеобмолочных и тонкообмолочных осадочных породах кремнезем содержится в виде опала, халцедона, кварца, силикатов. В вулканических туфах и туфобрекчиях кремнезем представлен опалом, халцедоном, тридимитом, кристобалитом и стеклом. В известняках, доломитах, трепелах, опоке, кремнистых сланцах и туфах – опал, халцедон, кварц, стекло. Кремнезем в метаморфических горных породах представлен кварцем, силикатами, опалом и халцедоном. Больше всего активного кремнезема – опала содержится в сланцах. Из всех перечисленных разновидностей кремнезема самым активным является водный аморфный кремнезем – опал. Кристаллическая форма опала – халцедон менее активна. Многочисленными исследованиями показано, что продукты взаимодействия щелочей цемента с заполнителями мигрировали по капиллярам, заполняли пустоты и поры в бетоне, имели светлый цвет и различную вязкость. Мейснер на основе химического анализа пришел к заключению, что гелеобразные выделения в значительной степени являлись метасиликатом натрия Na_2SiO_3 . В табл. 2.1.6.4 представлены результаты химического анализа продуктов взаимодействия щелочей цемента с заполнителями.

Таблица 2.1.6.4.1

Химический состав новообразований,
найденных в бетонах с реакционноспособным заполнителем

Авторы	Содержание, %							
	SiO_2	Al_2O_3	CaO	MgO	SO_3	Na_2O	K_2O	Потери при прокаливании
Мейснер (110)	81,9	0,7	1,1	0	0	4	2	10,5
Коомбс (74)	85	2,2	2	0	0	4,4	1,9	16,1
Стэнтон (124)	53,4	7,8	2,6	0,8	0	12,8	Пересчитано на Na_2O	16,7
Стенто (124)	53,9	6,8	2,9	0,6	0	12,1	То же	22,4
Мейснер (110)	53,4	1,5	4,7	0	0	12,7	4,5	20,5
Блэнкс	53,7	0,5	0	0	0	19,9	6,5	13,8
Мейснер (110)	51,2	0	0	0	0	16,8	Пересчитано на Na_2O	-
Ханна	50,0	0,5	2,8	0,2	2,6	24,7	8,2	11,0

Как следует из табл. 2.1.6.4.1 новообразования имеют переменный состав и не являются метасиликатом натрия. У продуктов взаимодействия щелочей цемента с заполнителями отношение $\text{Na}_2\text{O}:\text{SO}_2$ находится в пределах 2-20. Новообразования, образовавшиеся в различных условиях развития реакции, существенно различаются по своему составу. Таблица показывает, что в некоторых случаях, найдено значительное количество глинозема. Можно предположить, что щелочи, вступая в реакцию с заполнителями, переводят в растворимое состояние не только кремнезем, но и другой кислый компонент горных пород – глинозем Al_2O_3 , находящийся в заполнителе в связанном состоянии.

2.1.7. Расширение бетона. Щелоче-силикатные реакции

Взаимодействие щелочей цемента с реакционноспособными кремнеземистыми составляющими заполнителей приводит к явлению расширения бетона. Для изучения явления расширения бетонов было предложено много методов. Однако они характеризовались одним общим недостатком – они не воспроизводили в достаточно полной мере особенности реакции взаимодействия кремнезема со щелочами, которые имеют место в естественных условиях. Нужен был метод, который позволял бы максимально моделировать взаимодействие, протекающее в реальных условиях эксплуатации бетона в сооружении и имел бы приемлемые сроки испытания. Таким методом является определение взаимодействия по степени развития относительных линейных деформаций расширения образцов, изготовленных на исследуемых цементах и заполнителях при твердении их в определенных температурно-влажностных условиях. Оценка протекания процессов коррозии производилась по расширению образцов по времени.

Исследовалось влияние породы песка на величину расширения бетона в работе Мак Коннела, Миленца, Голланда и Грина. Изготавливались образцы-балочки размером 2,54×2,54×25,4 см. Гранулометрический состав пород и минералов включал пять фракций песка, взятых в равных весовых количествах. Образцы твердели в течение 12 месяцев при температуре 12°C. Брался цемент с высоким содержанием щелочей. При использовании таких порообразующих минералов, как полевой шпат, пироксен, амфиболы, цеолиты, кварц наблюдалось незначительное расширение образцов. По мнению авторов, не вызывают опасения такие минералы, как кварц, микроклин, альбит, олигоклаз, андезин, нефелин, авгит, оливин, биотит, флогопит, мусковит, вермикулит, хлорит, альмандин, каолин, монтмориллонит, серпентин, тальк, стильбит, эпидот, доломит, анальцит и апатит. Значительное расширение по результатам замеров в течение двух лет показали туфовидный известняк, сланец, риолит, а также смоляной камень, андезит и обсидиан.

Гаскин, Джонс и Вивиан исследовали реакционную способность различных модификаций кремнезема и вызываемого ими расширения. В опытах применялись модификации кремнезема – кварц, кристобалит, тридимит и халцедон, а также стекло «пайрекс», плавленный кварц, роговик и кремень. Исследуемые минералы и породы были раздроблены до размера зерен 1-0,3 мм, вводились в состав однофракционного кварцевого песка (размер зерен 0,7 мм), который был принят за эталон нереакционно-способного материала. Образцы-балочки размером 2,54×2,54×25,4 см были приготовлены из теста с В/Ц=0,5 и твердели при комнатной температуре. Линейные деформации расширения измерялись на протяжении 4 лет. В табл. 2.1.7.1 представлены результаты данного исследования.

Таблица 2.1.7.1

Линейные деформации расширения образцов, содержащих различные модификации кремнезема

Вид кремнезема	Линейная деформация расширения, %, через 4 года	Состояние образцов
Кристобалит	0,737	Пятна, следы реакции, много открытых трещин
Тридимит	0,595	Маленькие пятна, тонкие открытые трещины
Опал	0,55	Много пятен и тонких трещин
Кремнистый сланец (криптокристаллический кварц)	0,04	Несколько небольших пятен и несколько трещин
Флинт (халцедон криптокристаллический кварц крипто)	0,024	Много пятен и открытых трещин
Стекло «пайрекс»	0,707	-«-
Плавленный кварц	1,993	-«-

Данные табл. 2.1.7.1 показывают, что все модификации кремнезема, кроме кварца, вызывают расширение.

Степень расширения зависит от количества реакционноспособного заполнителя, вводимого в бетон. Так, по данным Стентона, опалосодержащий доломитизированный известняк вызывал максимальное расширение не при полной замене песка, а лишь при замене 20%. Начиная с 40% и при полной замене песка известняком, расширение резко уменьшалось.

Автор работы также проводил исследования влияния на расширение бетона количества содержащегося в песке реакционноспособного кремнезема. При введении опала относительные деформации расширения образцов возрастали только в тех случаях, когда количество опала составляло не более 5% от веса песка. Дальнейшее увеличение содержания опала приводило к уменьшению деформаций расширения. При полной замене песка опалом, то есть при содержании опала в образцах в количестве 200% по отношению к весу цемента, длительное пребывание образцов во влажных условиях при температуре 20±2°С не сопровож-

далось расширением. При введении халцедона максимум имел место при большем его количестве, равном 20%. Введение 30% халцедона приводило к уменьшению деформаций расширения, а при полной замене песка на халцедон расширения не было. Однако при введении 15% халцедона абсолютное значение расширения было меньше, чем у образцов, содержащих опал и твердевших в течение одного и того же промежутка времени, отсчитываемого с начала изготовления образцов. Максимальное расширение, вызываемое опалом, при переходе на цементы с другим исходным содержанием щелочей наблюдалось при разном количестве опала. Некоторые авторы показали, что после 6 месяцев твердения при увеличении содержания опала до 8% расширение было больше при меньшем содержании Na_2O в цементе, равном 0,89%. Расширение составило 0,31%. При содержании 1,02% Na_2O в цементе и при содержании 8% опала расширение было меньше и составило 0,198%.

На величину деформации расширения оказывает влияние крупность заполнителя. 5% песка заменяли доломитизированным с опаловидными включениями известняком следующих фракций: 6,35–2 мм; 3–0,6 мм; 0,6–0,18 мм и фракций с размером зерна 0,18 мм. Максимальное расширение было получено для фракций 0,6–0,18 мм. Исследования, проведенные на образцах-балочках, приготовленных из цементного теста с В/Ц=0,5 и высоким содержанием щелочей при замене 8% стандартного песка раздробленным стеклом «пайрекс», показали влияние размера зерна заполнителя на расширение бетона. Образцы хранились в воде в течение 113 суток при температуре 38°C. Максимальное расширение было получено для зерен, имевших средний диаметр 0,15 мм. В одной из работ было исследовано влияние на расширение фракций опала 0,2–0,15 мм; 2,5–3,0 мм; 5,0–2,5 мм. Опал вводился в количестве 8% от веса заполнителя. Состав раствора – 1:2, В/Ц=0,5. Содержание оксида натрия Na_2O составляло 0,88%. Максимальное расширение вызвала фракция, средний размер зерен в которой, составлял 0,2 мм. Значительное расширение наблюдалось при введении фракций 2,5–0,3 мм.

Исследования многих авторов показали, что скорость и степень расширения бетона, изготовленного на аргиллитовом доломитизированном известняке и цементе с высоким содержанием щелочей, понижаются при уменьшении максимального размера зерен заполнителя. Многие авторы показали, что скорость и степень расширения бетона, изготовленного на данном известняке, практически не меняются с изменением В/Ц от 0,44 до 0,7. Влияние В/Ц – отношения на величину деформации расширения проходит через максимум.

Расширение бетона обусловлено химической реакцией щелочей цемента Na_2O и K_2O с реакционноспособными формами кремнезема, содержащегося в заполнителе, поэтому на кинетику расширения бетона оказывают влияние такие факторы, как температура и влажностные условия. Стентон

установил, что расширение образцов, твердевших 4 месяца во влажных условиях, было бы во много раз больше, чем у образцов, твердевших в воде, а на воздухе расширение вообще не имело места, наблюдалась усадка.

Карлсон первый обратил внимание на то, что температура может ускорить развитие коррозионных процессов. Исследования по выявлению влияния температуры показали, что оптимальная температура не одинакова для различных щелочей в цементах и различных реакционноспособных заполнителей, а общее максимальное расширение является функцией, как температуры, так и реакционноспособных характеристик цемента и заполнителей. При замене 10% песка реакционноспособным заполнителем повышение температуры до 55°C приводило к увеличению расширения в случае использования цемента, содержащего до 0,6% щелочей. При более высоком содержании щелочей повышение температуры не приводило к увеличению расширения.

Рояк Г.С. исследовал влияние на скорость и степень расширения различных влажностных условий твердения. Образцы хранились в воде, в термостатах с относительной влажностью воздуха, приближающейся к 100%, и на воздухе при относительной влажности 50-55%. При изготовлении образцов-балочек вводили опал в количестве 8% от массы заполнителя. В/Ц-отношение было равным 0,5; содержание щелочей было соответственно равным 0,89 и 1,05% в пересчете на Na₂O. Максимальное расширение имело место при твердении в условиях высокой относительной влажности; при хранении в воде было зафиксировано сравнительно небольшое расширение, а на воздухе с 50-55% относительной влажностью наблюдалась усадка, которая по абсолютной величине деформаций превышала деформации расширения, возникавшие у образцов, твердевших в воде. опыты показали, что коррозионные процессы при взаимодействии щелочей цемента с заполнителями наиболее интенсивно будут развиваться в условиях твердения бетона на воздухе с высокой относительной влажностью.

2.1.7.1. Механизм взаимодействия гидроксидов натрия и калия с кремнеземом заполнителя и расширение

В жидкой фазе бетона щелочи находятся в виде гидроксидов NaOH и KOH, образуясь из щелочных соединений цемента, а также вследствие обменных реакций Ca(OH)₂ со щелочесодержащими составляющими цеолитов, находящихся в заполнителях. Микроскопические наблюдения показали, что взаимодействие гидроксидов NaOH и KOH с минералами и породами, содержащими различные разновидности кремнезема, носит топохимический характер, то есть реакция начинается с поверхности, захватывая в процессе протекания все более глубокие слои.

В зависимости от величины В/Ц-отношения и содержания щелочей в цементе продукты их взаимодействия с кремнеземом могут быть в твердом

состоянии, в виде мягкого студенистого, гелеподобного вещества; при малом количестве растворенного кремнезема могут образовываться истинные растворы.

На рис. 2.1.7.1 представлена морфология продуктов гидратации трехкальциевого силиката $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при затворении при большом разведении водой, то есть при большом В/Ц (1:100). Как показала Астреева, в полученном в таких условиях препарате кроме гелеобразной массы и сферолитов $\text{Ca}(\text{OH})_2$, никаких новообразований обнаружено не было.

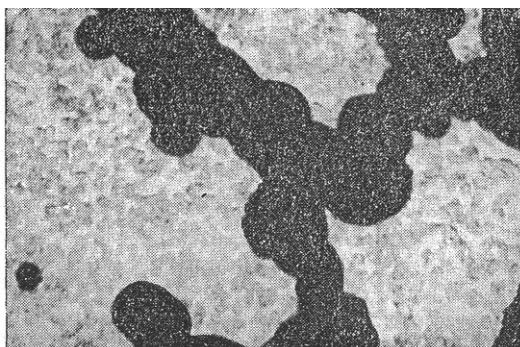


Рис. 2.1.7.1. Продукты гидратации $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при большом разведении водой (электронный микроскоп, увеличение 100000)

На рис. 2.1.7.2 представлен образец $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, затворенный малым количеством воды (В/Ц=0,5) и твердением в естественных условиях при комнатной температуре, к 28 суткам вступило в реакцию с водой только 25% всего минерала, а 75% сохранилось в виде сферолитов, имеющих оттаявшие гелеобразные края. При этом выделилось большое количество гидроксида кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Химический анализ показал, что в образце было 12,85% свободной извести. Это значит, что средний состав ГСК имеет основность 1,5:1, а не 2:1, как принято считать.

Петрографический анализ показал наличие разных показателей светопреломления у продуктов гидратации $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ вплоть до 1,490, а это значит, что состав ГСК различен и при гидратации имеет место разложение силиката с образованием геля SiO_2 .

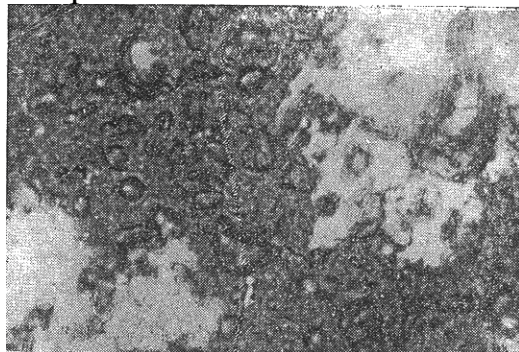


Рис. 2.1.7.2. Продукты гидратации $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ при затворении малым количеством воды (проходящий свет, с анализатором, увеличение 600)

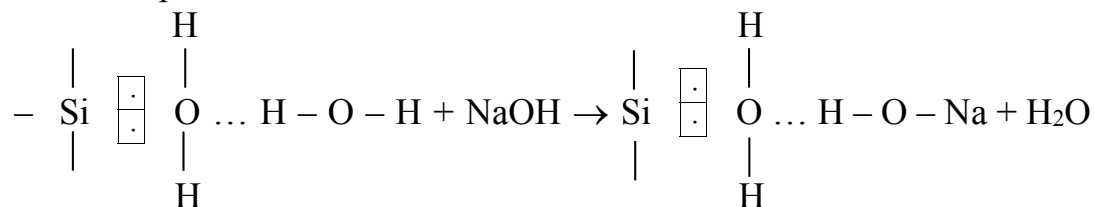
Таким образом, источником аморфного реакционноспособного кремнезема является не только крупный наполнитель, но и реакция гидролиза и гидратации силикатных минералов $3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ и $\beta\text{-}2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$, особенно в жестких бетонных смесях.

Важнейшие свойства кремнезема и силикатов в первую очередь зависят от их структуры. Структура кремнезема во всех модификациях образована тетраэдрами SiO_4 , связанных между собой через вершины, которыми являются атомы кислорода. Структура кристаллических силикатов и кремнезема образована трехмерной решеткой, для стекла характерна случайная решетка. Структуры кварца, тридимита, кристобалита, а также аморфных форм кремнезема – кварцевого стекла и силикагеля – различаются между собой лишь ориентацией тетраэдров и их взаимным расположением. Характер соединения тетраэдров во всех модификациях один и тот же – через вершины, но ориентация и общая симметрия в их расположении различны. Так, у β -кварца угол между связями $\text{Si} - \text{O} - \text{Si}$ близок к 150°C , а у кристобалита – равен – 180°C . В целом упаковка атомов кислорода неплотная; в трехмерном каркасе имеются пустоты между тетраэдрами. В низкотемпературных модификациях пустоты имеют малые размеры, а в высокотемпературных модификациях (тридимит и кристобалит), «рыхло» построенных, пустоты крупнее.

Поверхность частиц, как портландцемента, так и наполнителей гидратирована. Поверхность частиц покрыта адсорбированными молекулами воды. Первый мономолекулярный слой воды связан с адсорбционными центрами на атомах Si^{4+} донорно-акцепторной связью.

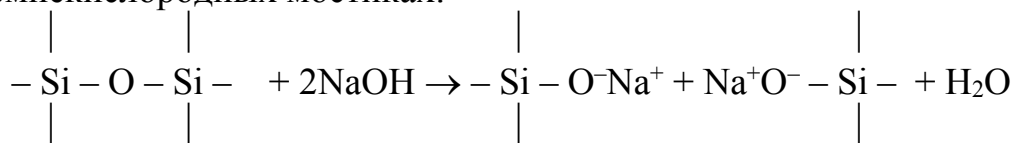
Адсорбированные по донорно-акцепторному механизму молекулы воды образуют водородные связи с другими молекулами воды и образуется второй адсорбционный слой воды, образованный по механизму водородных связей. Имеющиеся на поверхности частиц гидроксильные группы не все являются химически активными. Молекулы воды, адсорбированные по механизму водородных связей, являются сильно протонизированными. Именно эти молекулы являются реакционноспособными, химически активными и обуславливают кислотность поверхности SiO_2 по Брэнстеду.

Реакция растворов NaOH или KOH с кремнеземом может протекать как реакция нейтрализации:



Если в цементе имеется избыток щелочи по сравнению с количеством, необходимым для нейтрализации кислой поверхности кремнезема, то

действие щелочей заключается в разрыве химической связи Si – O в кремнекислородных мостиках:



Последняя реакция приводит к диспергированию кремнезема и образованию частиц коллоидной степени дисперсности. Считается, что чем выше исходная концентрация щелочного раствора, тем мельче образующиеся частицы, и когда концентрация кремниевой кислоты достигает определенных значений, создаются условия для выделения из него новой твердой фазы – гидросиликатов натрия или калия.

Существует несколько гипотез, касающихся механизма расширения. Хансен выдвинул в свое время следующую гипотезу о причинах расширения бетона в процессе реакции щелочей цемента с кремнеземом заполнителя. «Ионы силиката в растворах силикатов щелочей имеют тенденцию объединяться в комплексные ионы. Поэтому эти ионы вряд ли могут диффундировать через затвердевшую цементную пасту. Если это так, то цементная паста будет полупроницаемой мембраной для иона силиката. В этих условиях любой силикат щелочи, образовавшийся на поверхности частицы заполнителя, будет стремиться извлекать жидкую фазу и образует ячейку в цементном камне, которая будет осуществлять гидростатическое давление на цементный камень, ограничивающий эту ячейку.» Хансен считает, что растворимый силикат щелочи, образующийся из части кремнезема, занимает больший объем, чем исходная доля кремнезема, вступившая в реакцию. Поглощение воды способствует развитию реакции и повышению давления в осмотической ячейке.

Мак-Коннелл, Миленц, Голланд и Грин помещали высушенные шарики жидкого стекла в цементные образцы. В результате хранения цементных образцов во влажных условиях они покрывались сеткой трещин, а шарики становились мягкими, приближаясь по консистенции к жидкости. Появление трещин на образцах позволило заключить, что шарики жидкого стекла вследствие поглощения ими воды, становились источниками осмотического давления и приводили к разрушению образцов.

Цементный камень является капиллярно-пористым телом, заполнитель в зависимости от вида реакционноспособного кремнезема также имеет разную пористость, причем пористость цементного камня выше пористости заполнителя. Поэтому опыты Хансена и других исследователей подтвердили существование полупроницаемости цементного камня по отношению к растворам силиката натрия. При помощи специальной камеры с гибкой диафрагмой было измерено осмотическое давление. Оказалось, что раствор силиката натрия 38%-й концентрации вызвал повышение давления

до 38,5 кг/см². Было также установлено, что скорость осмотической фильтрации зависит от проницаемости структуры цементного камня, определяемой водоцементным отношением. По наблюдениям Парсонса и Инслея уже в первоначальный период взаимодействия образуются вязкие гели со значительным содержанием SiO₂ и малым количеством воды. Этот гель может развить большое осмотическое давление, которое и приводит к появлению микротрещин, часто наблюдаемых около частиц реакционноспособного заполнителя. Пауэрс и Стейнор распространили гипотезу осмотического давления на случай, когда образуются относительно твердые продукты реакции, способные поглощать воду и вызывать расширение бетона по тому же осмотическому механизму, что и жидкие продукты реакции. Если в результате реакции образуется жидкий комплекс щелочь – кремнезем, под которым понимается соединение типа Na₂O·SiO₂·aq с различным отношением Na₂O:SiO₂ и равным содержанием воды, то расширение вызывается гидравлическим давлением, сопровождающим осмотические явления при обязательном существовании полупроницаемой перегородки. Если же в результате реакции образуются твердые продукты, то расширение бетона вызывается набуханием слоя, образовавшегося у поверхности частицы реакционноспособного кремнезема, вследствие поглощения воды. В этом случае необходимость в полупроницаемой мембране отпадает, так как осмотический характер проявляется вследствие различной дисперсности и растворимости частиц в жидкой фазе студня. Ван-дер-Бург однако полагал, что твердый слой продуктов реакции, контактирующий с раствором NaOH, может образовать комплексное соединение, содержащее Na₂O, CaO и SiO₂. Было исследовано влияние Ca(OH)₂ на объем возникающих новых твердых фаз. В присутствии Ca(OH)₂ реакция NaOH с опалом приводила к увеличению объема новообразований по сравнению с реакцией раствора NaOH, не содержащего Ca(OH)₂. Авторы пришли к выводу, что Ca(OH)₂ играет решающую роль в возникновении и развитии осмотических явлений.

Поры цементного камня представляют собой преимущественно капилляры и в условиях достаточной относительной влажности заполнены растворами KOH, NaOH и Ca(OH)₂. При соприкосновении жидкой фазы с поверхностью частиц заполнителя в первую очередь образуются тонкодисперсные труднорастворимые гидросиликаты кальция. Они обладают высокоразвитой удельной поверхностью, осаждаются в порах цементного камня и заполнителя, образуя в зоне контакта слой, отличающийся по составу и физическим свойствам от прилегающих слоев. Гидросиликаты кальция не вызывают расширение бетона. Однако наряду с этим образуются и гидросиликаты натрия, которые создают дополнительное препятствие для поступления ионов кальция Ca²⁺ к месту реакции – к внутренней поверхности образовавшегося слоя продуктов реакции. В процессе взаимодействия NaOH+Ca(OH)₂ с SiO₂ концентрация NaOH в

жидкой фазе уменьшается. Таким образом, утверждают Пауэрс и Стейнор, в чрезвычайно тонких порах гидросиликата кальция, заполненных жидкой фазой, концентрация ионов Na^+ оказывается меньше, чем в прилегающих слоях цементного камня. Это создает условия для диффузного перемещения ионов Na^+ вследствие проявления осмотических сил, а значит, и воды в поры образовавшегося слоя. Изменение величины осмотического давления в такой поре будет определяться в соответствии с эффектом Доннана, характеризующим изменение давления коллоидных растворов, находящихся в равновесии с электролитом и имеющих с ним одноименный ион. Осмотическое давление зависит от отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$. С изменением отношения $\text{Na}_2\text{O}/\text{SiO}_2$ меняется и величина осмотического давления, выражаемого уравнением $P=cRT$, то есть истинным осмотическим давлением с поправкой на эффект Доннана, и давления набухания вследствие дальнейшего взаимодействия частиц SiO_2 с NaOH , которое протекает во времени и выражается формулой

$$P_1 = ac^n, \quad (28)$$

где a и n – константы.

Общее давление соответственно равно:

$$P_{\text{общ}} = P + P_1 = cRT + ac^n. \quad (29)$$

С увеличением содержания реакционноспособного кремнезема в заполнителе расширение бетона возрастает. Были определены величины молекулярного отношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$, которые вызывали максимальное расширение. Пауэрс и Стейнор показали, что при введении реакционноспособного водного кремнезема – опала максимальное расширение через три месяца взаимодействия было достигнуто при изменении отношения $\text{Na}_2\text{O}:\text{SiO}_2$ от 1:3,75 до 1:7,5 и отношения жидкой и твердой фаз от 23,5:1 до 4,7:1.

При увеличении содержания щелочей в цементе расширение возрастает, проходит через максимум, а затем начинает уменьшаться. При увеличении содержания реакционноспособного кремнезема характер зависимости не меняется, только максимум сдвигается в область более высоких значений Na_2O .

При определенном содержании щелочей в цементе и определенном количестве реакционноспособного кремнезема скорость расширения в первоначальный период возрастает, а затем начинает уменьшаться. Это объясняется тем, что возникающее давление растет во времени вследствие изменения состава продуктов реакции, распределяющихся в жидкой и твердой фазах. Уменьшение степени расширения во времени объясняется появлением трещин, нарушающих герметичность осмотических ячеек, возникающих вокруг большинства зерен реакционно активного кремнезема.

Авторы многих работ на основе полученных ими экспериментальных данных пришли к выводу, что скорость и степень расширения бетона однозначно не определяются количественным содержанием щелочей в цементе; и скорость и степень расширения зависят от молекулярного отношения R_2O/SiO_2 ($R - Na$ или K), которое в итоге определяет состав образующихся продуктов реакции, величину осмотического давления и, следовательно, расширение бетона. При введении добавок, связывающих $Ca(OH)_2$, расширение бетона уменьшалось. Не наблюдалось расширение в образцах, прошедших автоклавную обработку, и затем твердевших при высокой влажности. Введение в состав бетона ионов Ca^{2+} увеличивало расширение бетона.

Пауэрс и Стейнор полагают, что $Ca(OH)_2$ играет положительную роль и обеспечивает при определенных условиях безопасное протекание реакции. Многие авторы считают, что в начале процесса взаимодействия возникает тонкий слой комплексного соединения состава $CaO \cdot Na_2O \cdot SiO_2 \cdot aq$, который не способен к расширению. Внешняя поверхность слоя, содержащая CaO и Na_2O , будет стремиться к состоянию равновесия с жидкой фазой, соприкасающейся с ним. В то же время внутренняя поверхность слоя, прилегающая к непрореагировавшей части SiO_2 , содержит больше $Ca(OH)_2$ и $NaOH$. Условие, которое определяет способность комплекса $CaO \cdot Na_2O \cdot SiO_2 \cdot aq$ к расширению, это количественное содержание в нем CaO . Пауэрс и Стейнор предполагают, что это количество CaO меньше наименьшего содержания CaO в комплексе $CaO \cdot Na_2O \cdot SiO_2 \cdot aq$, существующем в жидкой фазе, насыщенной $Ca(OH)_2$. Поэтому комплекс, который не расширяется, возникает или в самый начальный момент взаимодействия, либо в конце взаимодействия, то есть через такой промежуток времени, которого достаточно для поступления $Ca(OH)_2$ в зону реакции в необходимом количестве. Реакция щелочи цемента с кремнеземом заполнителя протекает безопасно, без расширения бетона тогда, когда $Ca(OH)_2$ поступает в зону реакции достаточно быстро для взаимодействия с половиной количества кремнезема, растворенного $NaOH$. Это возможно только тогда, когда концентрация $Ca(OH)_2$ на внешней поверхности слоя продуктов реакции в течение всего времени достаточно высока.

Изложенные гипотезы расширения бетона имеют определенные недостатки. Они не указывают, какие изменения происходят как в структуре цементного камня, так и в структуре кремнезема заполнителя.

Роль воды сводится к ее роли как растворителя. Гипотезы не выясняют, почему при содержании активного кремнезема в заполнителе более 8%, расширения не наблюдается.

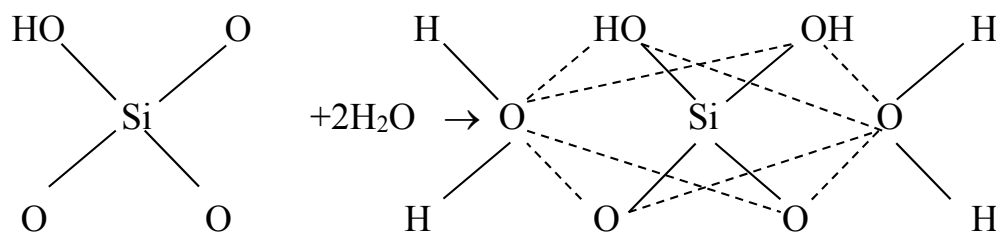
Модели атомных структур силикатов, в том числе и кремнезема, строятся с помощью координационных полиэдров (тетраэдров, октаэдров и др.). В полиэдрах различаются центральный положительно заряженный ион металла или неметалла и окружающие его отрицательно заряженные

ионы (в силикатах и кремнеземе это кислород), располагающиеся в вершинах полиэдров. Лиганды представляются в виде точечных зарядов и их роль сводится к созданию электрического поля, которое называется кристаллическим полем. Создаваемый кристаллическим полем потенциал вызывает расщепление уровней центрального иона. В кристаллах расщепляются только энергетические уровни ионов незаполненными d- и f-оболочками. У атома кремния имеется незаполненный 3d-подуровень. Главной характеристикой кристаллического поля, вызывающего расщепление уровней d- и f-электронов, является его симметрия, соответствующая симметрии расположения лигандов. Тип лигандов и расстояния между ними и центральным ионом определяют силу (напряженность) кристаллического поля. Редко наблюдается симметрия, отвечающая правильному тетраэдру или октаэдру. Обычно они в большей или меньшей степени искажены. Структура силикатов состоит из катионных и анионных полиэдров:

октаэдрические – MgO_6 , FeO_6 , AlO_6 и др. и близкие к ним CaO_6 , CaO_7 ;
 многовершинники – $KO_{7,8,9}$ и близкие к ним $CaO_{7,8,9}$;
 тетраэдрические – LiO_4 , BeO_4 , и др.

Анионные полиэдры – это SiO_4 и AlO_4 . Кислород в силикатах различается на мостиковый ($Si - O - Si$) и немостиковый ($- Si - O - Ca -$; $- Si - O - H$; $Si - O - Na$ и др.). Энергетическое состояние этих кислородов различно.

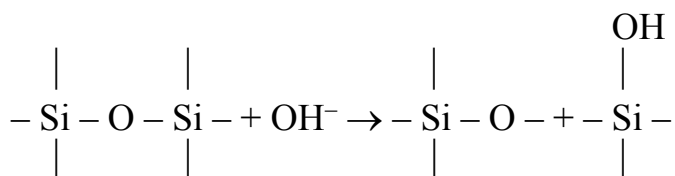
Процесс начинается с адсорбции полярных молекул воды на координационно-ненасыщенных поверхностных атомах кремния по донорно-акцепторному механизму. При этом происходит деформация тетраэдров SiO_4^{4-} , вследствие чего изменяется кристаллическое поле, которое расщепляет незаполненный 3d-подуровень атома кремния и вследствие sp^3d^2 гибридизации координационное число его становится равным 6. Происходит перестройка структуры кремнезема, деформированный тетраэдр перестраивается в октаэдр:



Тетраэдрическая координационная структура более плотная, чем октаэдрическая.

Результатом такой перестройки структуры является увеличение поверхности и поверхностной энергии. Образование рыхлой октаэдрической структуры кремнезема заполнителя приводит к его расширению. В такую

рыхлую октаэдрическую структуру диффундируют ионы Na^+ , K^+ и Ca^{2+} и образуют комплекс $\text{NaCaSi}\cdot\text{aq}$, если содержание CaO достаточно для его образования. Распределение $\text{Ca}(\text{OH})_2$, K_2O , Na_2O по фракциям портланд-цемента неоднородно, неоднородно распределение этих компонентов и в цементном камне, поэтому в данном поровом растворе достаточного количества $\text{Ca}(\text{OH})_2$ может и не быть. Вместе с катионами Na^+ , K^+ диффундируют и ионы гидроксила OH^- , которые адсорбируются на координационно-ненасыщенных атомах кремния, рвутся кремнекислородные мостики и происходит дальнейшее диспергирование кремнезема заполнителя:



Однако всё зависит от заполнения поверхности адсорбированными молекулами воды. В области малых заполнений, когда на поверхности преимущественно адсорбирована вода по донорно-акцепторному механизму, наблюдается небольшое расширение. В области больших заполнений, когда адсорбируются молекулы воды по механизму образования водородных связей, наблюдается сжатие структуры кремнезема заполнителя. Молекулы воды образуют водородную связь со свободными OH -группами и образуются водородные мостики $-\text{O}_A \dots \text{H} - \text{O}_B -$, которые вследствие упрочнения сжимаются и в целом происходит сжатие структуры. Причиной упрочнения водородных мостиков их сжатия является увеличение электроотрицательности атома O_A . Концентрация адсорбированных молекул воды, приводящих к расширению, по порядку величины близка к концентрации координационно-ненасыщенных центров поверхности \sim равна $2,5 \cdot 10^{13} \text{ см}^{-2}$. Примерно 30% поверхностных гидроксильных групп OH способны образовывать водородные связи с молекулами воды. Диспергирование поверхностных слоев реакционноспособного кремнезема заполнителя приводит к появлению основных адсорбционных центров на атомах кислорода, способных образовывать водородные связи с молекулами воды, вследствие чего происходит сжатие структуры. Таким образом, вода, адсорбированная по механизму донорно-акцепторных связей, приводит к расширению; вода, адсорбированная по механизму образования водородных связей, приводит к сжатию структуры. При расширении в поверхностном слое частиц реакционноспособного кремнезема заполнителя формируется октаэдрическая структура, контактирующая с тетраэдрической. Разность плотностей этих фаз приводит к возникновению упругих напряжений, под действием которых возникают микротрещины в частицах заполнителя. Октаэдрическая и тетраэдрическая структуры связаны между собой когерентно. При большом содержании

активного кремнезема в заполнителе (более 8%) увеличивается концентрация адсорбированных молекул воды по механизму водородных связей, приводящих к сжатию структуры.

Многочисленные исследования конца XX века и начала XXI века показывают, что при использовании заполнителя, содержащего реакционноспособный кремнезем, расширение бетона наблюдается не всегда. Например, Оратовская и Яковлев установили, что процесс коррозии в мелкозернистых бетонах с заполнителями, содержащими растворимого кремнезема в заполнителях 50 ммоль/дм³ и щелочей 1,5% в цементе, не достигает опасного развития, расширение бетона не превышает допустимого предела, равного 0,1%. Авторы объясняют это так. В первые часы после затворения бетонной смеси соединения щелочных металлов находятся в растворенном состоянии и имеются все условия для реакции щелочь – кремнезем. Однако на начальной стадии кремнезем поступает в зону реакции за счет растворения тонкомолотых пуццоланических добавок, и образуются гидросиликаты щелочных металлов. После протекания этой реакции содержание SiO₂ пополняется за счет растворения активного кремнезема заполнителя. Авторы делают вывод, что если на начальной стадии будет связано основное количество щелочи, то независимо от содержания активного кремнезема в заполнителе процесс щелочной коррозии не будет иметь продолжения. Однако не ясно, почему гидросиликаты щелочных металлов, образованные на основе кремнезема пуццоланических добавок, не создают осмотическое давление в структуре, не вызывают ее расширение, хотя содержание в трепеле и диатомите активного кремнезема в виде опала (SiO₂·nH₂O) составляет 75...96%. Диатомиты и трепелы образовались из панцирей диатомовых водорослей, из скелетов радиолярий и губок, из панцирей ракообразных, но отличаются между собой содержанием диатомей. Пуццолановые добавки предельно аморфизированы и обладают большой удельной поверхностью. Эти добавки имеют тонкодисперсную рыхлую структуру и обладают высокой адсорбционной способностью. Содержание воды в структуре пуццоланов, гораздо меньше, чем в опале, содержащемся в заполнителе. Имеющиеся в структуре пуццоланических добавок органические примеси типа хитина, которые нерастворимы в воде, щелочах, разбавленных кислотах и органических растворителях. Исследования показывают, что хитин и его производное хитозан синергически повышает сорбционную активность. При наличии в бетонной смеси пуццолановых добавок концентрация кислотных и основных адсорбционных центров резко возрастает и намного превышает концентрацию щелочных компонентов в портландцементе. Адсорбционные центры взаимодействуют не только с КОН и NaOH, связывая их в гидросиликаты, но и с молекулами воды.

Молекулы воды взаимодействуют не только по донорно-акцепторному механизму, но и по механизму водородных связей. Молекулы воды, имея

диаметр 0,138 нм, легко проникают в рыхлую структуру пуццолана и образуют водородные связи не только с адсорбированными молекулами воды и основными адсорбционными центрами кремнезема, но и с адсорбционными центрами неорганических и органических примесей. Водородные связи сжимают структуру и способствуют ее упрочнению.

2.1.7.2. Щелоче-силикатные реакции в бетонах, приготовленных из композиционных цементов

Гипотеза о взаимосвязи между расширением и содержанием и размером частиц реакционноспособного заполнителя предполагала, что расширение должно уменьшаться при использовании пуццоланических добавок, если последние сами не содержат слишком много щелочей, что обычно и выполняется. Замещение цемента золой-уноса или гранулированным доменным шлаком в большинстве случаев уменьшает расширение в растворах и бетонах, хотя недостаточно, чтобы предотвратить разрушение. Когда сами добавки богаты щелочами, расширение увеличивается. Иногда разрушение наступало при более низком содержании Na_2O в бетоне, чем можно было ожидать, если это содержание было рассчитано по вкладу только портландцемента. Хоббс сделал вывод, что нужно учитывать щелочи в самых добавках и предложил, что в обход прямых испытаний эффективности конкретных зол-уноса или шлаков в предотвращении разрушения, следует вычислять содержание Na_2O путем добавления одной шестой от общего содержания щелочей в золе-уносе (или половины в случае шлака) к вкладу самого цемента.

Коллек провел исследования расширения образцов и состава порового раствора на растворах, содержащих золу-унос, шлак или природные пуццоланы. Для каждой смеси использовались различные содержания реакционноспособного заполнителя (белтонский опал), чтобы обеспечить сравнение с наихудшим составом. Для цементов с высоким содержанием щелочей (0,92% Na_2O) разрушение наступало в отсутствие добавки, но предотвращалось при достаточно высоком уровне замещения цемента золой-уносом, шлаком или одной из использованных пуццолан. Для цемента с низким содержанием щелочей ($\text{Na}_2\text{O}=0,68\%$) разрушение не наступало в отсутствие добавки, но имело место в смесях и с золами-уноса, и с большинством из природных пуццолан, и с одним из видов шлака.

Составы поровых растворов соответствуют этим результатам. В смесях с золой-уносом разрушение коррелировало с концентрацией OH^- выше 0,3 моль/л в возрасте 180 суток в аналогичной смеси без реакционноспособного заполнителя. Соответствующие значения для смесей со шлаками или природными пуццоланами были 0,5 моль/дм³ и 0,4 моль/дм³. Взаимосвязь между концентрацией OH^- в поровом растворе смеси, не

содержащей реакционноспособного заполнителя, и вероятностью разрушения смеси, в которой имеется реакционноспособный заполнитель, отличается таким образом для различных видов цемента.

Катионы щелочных металлов в золе-уносе почти полностью находятся в стекле, а когда последнее реагирует, то можно предположить, что они входят в богатые щелочами силикаты, которые являются первоначальным продуктом реакции. Когда эта фаза разлагается при реакции с Ca^{2+} , они будут распределены, подобно катионам щелочных элементов из любых других источников, между раствором и твердыми продуктами гидратации, на которых они по-видимому адсорбируются. C – S – H имеет тенденцию присоединять их сильнее по мере уменьшения отношения Ca/Si. Следовательно, катионы щелочных металлов, поступающие из золы-уноса, менее эффективны для повышения концентрации OH^- в поровом растворе, чем поступающие из цемента. Метод для вычисления концентрации OH^- в поровом растворе портландцементной смеси, можно распространить на золо-портландцементные смеси:

$$C = m_r / [V + (b \times P)], \quad (30)$$

где C – концентрация, моль/дм³;

m_r – количество свободных катионов щелочных металлов, ммоль/л;

V – объем порового раствора, см³;

P – количество продуктов (C – S – H + AFm – фаза), отнесенное к тому, что образуется при полной гидратации;

b – эмпирическая константа, называемая лимитирующим фактором и равная 20,0 см³ для катионов K^+ и 31,0 см³ для катионов Na^+ .

Все величины взяты для 100 г цемента. V рассматривается как общий объем воды за вычетом связанной воды, то есть той, которая остается при 11%-й относительной влажности.

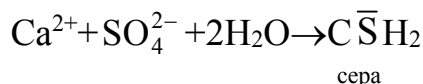
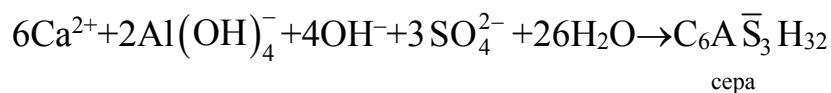
2.2. Другие виды коррозии бетона

2.2.1. Сульфатная коррозия

Портландцемент подвергается воздействию растворов, содержащих сульфаты. Это природные или загрязненные подземные воды. Это воздействие приводит к потере прочности, расширению, трещинообразованию и в итоге к разрушению. Раствор 1:10, помещенный в 1,8%-й раствор Na_2SO_4 , может показывать линейное расширение 0,5% в течение нескольких недель. Расширение не всегда является адекватной мерой потери прочности. Это влияние можно минимизировать в плотном бетоне с низкой проницаемостью или используя сульфатостойкий цемент, который не содержит или почти не содержит алюминатной фазы. Сульфатная коррозия часто обсуждается в понятиях реакций между твердыми фазами в

цементном тесте с растворенными Na_2SO_4 и MgSO_4 в корродирующем растворе. Однако реакции между катионами и анионами в растворе в значительной мере независимы; например, раствор Na_2SO_4 может вызвать как сульфатную коррозию, так и щелоче-силикатные реакции, а MgSO_4 вызывает сульфатную коррозию и реакции, в результате которых образуется брусит.

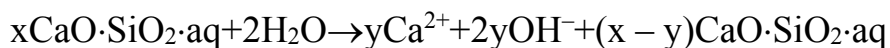
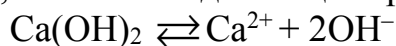
Сульфатная коррозия ведет к образованию этtringита и часто также гипса. Исследования с помощью СЭМ показывают трещины, связанные с массивными сростками этtringита вокруг частиц заполнителя. Гипс также может образоваться в аналогичных местах. Как этtringит, так и гипс могут образоваться в порах, и в областях, подвергнутых воздействию агрессивной среды, СН ($\text{Ca}(\text{OH})_2$) исчезает, а отношение Ca/Si в $\text{C} - \text{S} - \text{H}$, образовавшемся из алита или белита, уменьшается, в конечном счете превращая его в H_2SiO_3 . Таким образом, влияние сульфатной агрессии на СН и $\text{C} - \text{S} - \text{H}$ аналогично влиянию карбонизации. Расширение в основном обусловлено образованием этtringита и в меньшей степени, гипса. Как этtringит, так и гипс образуются из раствора, кристаллизация протекает по уравнениям:



$\text{Al}(\text{OH})_4^-$, OH^- и некоторая часть Ca^{2+} , необходимые для образования этtringита, могут поступать из непрореагировавших алюминатной или ферритной фаз. Однако основным источником $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ в затвердевшем цементе является АFm-фаза, представленная моносульфатом:

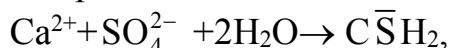


Какая бы фаза не обеспечивала поступление в раствор $\text{Al}(\text{OH})_4^-$ и OH^- , требуется дополнительный Ca^{2+} для образования как этtringита, так и гипса. Реакция цементного теста с растворами CaSO_4 является специальным случаем, требующим отдельного рассмотрения. В других случаях СН растворяется, а $\text{C} - \text{S} - \text{H}$ декальцинируется по уравнениям:



Эти последние процессы освобождают количество OH^- , эквивалентное количеству SO_4^{2-} , забираемому этtringитом и гипсом. Если единственными катионами в растворе являются Na^+ и K^+ , то OH^- остаются в растворе, где они добавляются к уже существующим. Если заполнитель является реакционноспособным, это может вызвать щелоче-силикатные реакции.

Гипс, образующийся по реакции:



может растворяться с осаждением этtringита.

Тесто из C_3S медленно подвергается воздействию 0,15М раствора Na_2SO_4 ; более концентрированные растворы Na_2SO_4 также воздействуют на тесто из $\beta\text{-C}_2\text{S}$. Это воздействие происходит из-за образования гипса. Na_2SO_4 воздействует и на C-S-H , забирая из него Ca^{2+} с образованием CaSO_4 . Если концентрация Ca^{2+} в поровом растворе, с которым он находится в контакте, падает, а образование этtringита способствует такому падению, то C-S-H подвергается воздействию и является источником Ca^{2+} . Для расширяющихся цементов морфология этtringита, время и место его образования имеют первостепенное значение. Механизм расширения этих цементов применим также к сульфатной коррозии, хотя в последнем случае этtringит образуется вокруг частиц заполнителя или где-нибудь в другом месте цементного теста, а не вокруг частиц $\text{C}_4\text{A}_3\bar{\text{S}}$.

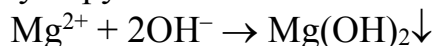
2.2.2. Внутренняя сульфатная коррозия

Некоторые заполнители, особенно на Ближнем Востоке, содержат гипс, который может вызывать внутреннюю сульфатную коррозию. Оптическая микроскопия показывает, что гипс замещается *in situ* CH , в то время как этtringит образуется в цементном тесте и может вызывать расширение. Процесс влечет за собой миграцию SO_4^{2-} и OH^- между тестом и заполнителем, в самом тесте реакции в основном такие же, как и при воздействии SO_4^{2-} из внешних источников. Этот эффект уменьшается при использовании как сульфатостойкого, так и быстротвердеющего портландцемента; в последнем случае снижение влияния сульфатов вызвано тем, что тесто может становиться менее проницаемым, прежде чем начинается выделение SO_4^{2-} . Несмотря на сравнительно низкую растворимость, CaSO_4 , присутствующий в растворе, также воздействует на бетон. В этом случае раствор может обеспечивать все ионы, необходимые для образования этtringита из моносульфата, и требуется лишь малое (или вообще не требуется) растворение CH и декальцинирование C-S-H . Насыщенный раствор может также медленно воздействовать на тесто C_3S ; не ясно, чем это объясняется. Использование необычно больших количеств тонко измельченного гипса, совместно размолотого или перемешанного с цементом, также влечет за собой расширение, но ничего неизвестно о получающихся структурах.

2.2.3. Сульфатная коррозия в грунтовых водах

Некоторые грунтовые воды содержат значительные количества как анионов SO_4^{2-} , так и катионов Mg^{2+} и являются более агрессивными к бетону, чем растворы, содержащие Na_2SO_4 , K_2SO_4 той же концентрации.

Действие SO_4^{2-} усиливается катионом Mg^{2+} , что является частным случаем более общего влияния катионов, образующих гидроксиды или основные соли с низкой растворимостью. Mg^{2+} реагирует с OH^- из порового раствора, образуя брусит:



Брусит образует твердую, плотную пленку на растворе или бетоне, которая имеет тенденцию препятствовать дальнейшей агрессии. Ионы OH^- , имеющиеся в поровом растворе, вскоре расходуются в реакциях.

В реакциях цементного теста с растворами MgSO_4 СН и С – S – Н играют роль источников как Ca^{2+} , так и OH^- . Этtringит, образующийся в реакции с SO_4^{2-} , может разлагаться, Mg^{2+} , давая осадок в виде гипса и $\text{Al}(\text{OH})_3$. Это объясняется уменьшением рН порового раствора до значения рН насыщенного раствора $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которое равно $\sim 10,5$. Такое уменьшение имеет место в том случае, если катионы Na^+ и K^+ уходят из порового раствора, возможно, путем выщелачивания, или если увеличивается концентрация SO_4^{2-} в растворе. При некоторых обстоятельствах Mg^{2+} входит в растворимые фазы, отличные от брусита. Возможно образование гидратированного силиката магния в подвергнутых разрушению морских бетонных блоках.

2.2.4. Композиционные цементы и сульфатостойкость

Частичная замена цемента гранулированным доменным шлаком часто улучшает стойкость, но эффективность этого зависит от свойств и количества шлака. Композиционный цемент, содержащий 65% шлака, стоек к сульфатной коррозии независимо от содержания Al_2O_3 в шлаке (0-11%), однако цементы, приготовленные с меньшим количеством шлака, являются стойкими, только если цемент беден Al_2O_3 . Тонкое измельчение шлака еще больше улучшает сульфатостойкость при содержании шлака свыше 65%, но ухудшает ее при меньшем содержании шлака. Для цементов, в которых отсутствует C_3A , 20-50%-е замещение шлаком, содержащим 11% Al_2O_3 , улучшает стойкость, а аналогичное замещение шлаком с 17,7% Al_2O_3 ухудшает ее. Стойкость шлаковых цементов связана с типом поровой структуры, которая при высоком содержании шлака или менее проницаема, или такова, что этtringит не может зародиться.

Влияние более тонкого измельчения или различного содержания Al_2O_3 в шлаке заставляет предположить, что улучшению стойкости противо-

действует высокое содержание Al_2O_3 в гранулированном доменном шлаке, чтобы достичь увеличения стойкости, требуется найти точный баланс между пропорцией шлака, тонкостью его измельчения, содержанием Al_2O_3 и присущей шлаку реакционной способностью. Высокая сульфатостойкость шлакопортландцемента может быть достигнута только ценой некоторого уменьшения ранней прочности. Зола-унос также может увеличить сульфатостойкость, но для композиционных цементов этот эффект зависит от степени выдержки перед началом воздействия сульфатного раствора, поскольку минеральные добавки реагируют медленно. 30%-е замещение цемента золой-уносом в тесте сильно увеличивает время до растрескивания, если тесто было выдержано в насыщенном растворе $Ca(OH)_2$ в течение 12 недель, прежде чем оно было помещено в раствор Na_2SO_4 . Однако, если предварительная выдержка сокращалась до 1 недели, расширение для золоцементных тест происходило быстрее.

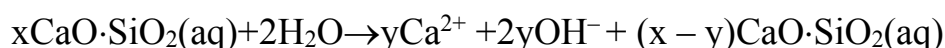
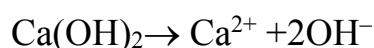
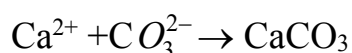
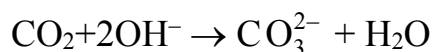
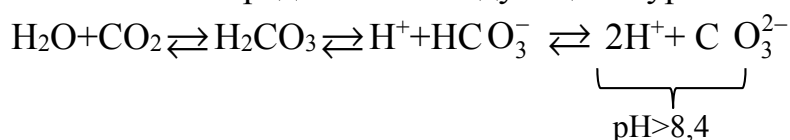
2.2.5. Хлоридная коррозия

Ион Cl^- легко мигрирует через цементное тесто и зависит от соотношения Cl^- и OH^- . В бетонах миграция ионов Cl^- имеет место через области повышенной проницаемости или через микротрещины, а диффузия дополняется капиллярными силами. За исключением полностью насыщенного материала факторами, влияющими на отношение Cl^-/OH^- , являются концентрация OH^- и степень, в которой Cl^- забирается твердой фазой. Концентрация OH^- зависит от содержания щелочных элементов в цементе и часто бывает ниже в композиционном цементе, чем в чистом портландцементе. Хлорид частично связывается в $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$, но большая часть остается в поровом растворе. В очень концентрированных хлоридных растворах могут образоваться другие твердые фазы. Образование $C_3A \cdot CaCl_2 \cdot 10H_2O$ может уменьшаться в присутствии сульфатов вследствие предпочтительного образования моносульфата или этtringита или же из-за карбонизации и, возможно, зависит от источника Cl^- . Для портландцемента отношение Cl^-/OH^- уменьшается с содержанием C_3A ; цементы, содержащие 30% золы-уноса или 65% гранулированного доменного шлака, имеют меньшие значения, чем любой из портландцементов. Концентрация OH^- была ниже для композиционных цементов, а низкое отношение Cl^-/OH^- объясняется большим связыванием Cl^- продуктами гидратации. Диффузионная способность Cl^- увеличивается в следующем ряду: шлаковый цемент < золоцемент < обычный портландцемент < сульфатостойкий портландцемент. Значит, скорость хлоридной коррозии для композиционных цементов несколько ниже, чем для обычного портландцемента и существенно ниже, чем для сульфатостойкого портландцемента.

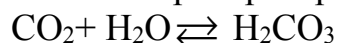
Связывание Cl^- , равно как и диффузионная способность, играют важную роль в ограничении хлоридной коррозии. Микроструктурные исследования показали бóльшую степень коррозии для цементов с микрокремнеземом, чем для чистого портландцемента. Замена цемента микрокремнеземом будет приводить к уменьшению концентрации OH^- и к снижению содержания АФм-фазы, способность связывать Cl^- .

2.2.6. Углекислотная коррозия

Диоксид углерода растворяется в поровом растворе цементного теста, выделяя CO_3^{2-} , который реагирует с Ca^{2+} с образованием CaCO_3 . Ионы OH^- и Ca^{2+} , требуемые при этих реакциях, получаются за счет растворения $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и разложения гидратированных силикатных и алюминатных фаз. $\text{C}_4\text{A}\bar{\text{C}}\text{H}_{11}$ быстро превращается в C_4AH_x и в конечном счете в CaCO_3 , $\text{Al}(\text{OH})_3$ и гипс. Из $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ удаляется известь, первоначально путем понижения отношения Ca/Si и в итоге путем превращения в высокопористую гидратную форму кремнезема. Реакции с участием SH и $\text{C}-\text{S}-\text{H}$ можно представить следующими уравнениями:



Наиболее распространена система:



Избыток CO_2 – агрессивная углекислота.

Метод сканирующей электронной микроскопии (СЭМ) показывает, что на ранней стадии карбонизации на поверхности образуется плотная кромка, состоящая большей частью из CaCO_3 . Внутри этой зоны SH большей частью отсутствует, а $\text{C}-\text{S}-\text{H}$, образовавшийся из алита и белита, в различной степени декальцинирован. CaCO_3 может образовывать сравнительно большие непрерывные массивы. Данные фенолфталеиновой пробы показывают, что pH в карбонизированной зоне падает до 8,5 или ниже. Такое низкое значение, как 8,5 объясняется удалением из раствора катионов щелочных металлов путем выщелачивания или тем, что

гидроксид кремния, образующийся при разложении C – S – H, связывает их. В системе (Na, K)₂O – CO₂ – H₂O pH=8,5 соответствует приблизительно образованию HC O₃⁻. Сузуки и другие исследовали механизм карбонизации C – S – H в суспензиях.

Если не считать влияния на коррозию арматуры, карбонизация оказывает как положительное, так и отрицательное влияние на бетон. Она заметно увеличивает прочность на сжатие и растяжение портландцементных растворов и бетонов, иногда более чем на 100% в подверженных влиянию областях. Прочность также увеличивается, если вяжущим является композиционный цемент, содержащий 40% шлака, но уменьшается, если это соотношение увеличивается или в случае использования сверхсульфатированного цемента. Изменения прочности идут параллельно с изменениями массы для заданных условий высушивания, указывая на то, что прирост прочности имеет место в случае, если связывание CO₂ превышает потерю связанной воды. Карбонизация вносит также свой особый значительный вклад в необратимую усадку. Это указывает на то, что C – S – H подвергается воздействию. Это может вызвать поверхностное появление волосяных трещин и внести значительный вклад в измерения сухой усадки маленьких образцов. Уменьшение проницаемости вследствие карбонизации поверхностных слоев ведет к уменьшению обратимых изменений с последующими колебаниями относительной влажности.

2.2.7. Коррозия в морской воде

Морская вода (Атлантический океан) содержит ~11 г Na⁺, 20 г Cl⁻, 2,9 г SO₄²⁻ и 1,4 г Mg²⁺ на 1 дм³, с меньшими количествами K⁺, Ca²⁺, Br⁻ и HC O₃⁻ (0,08 г/л). pH=7,8...8.3. Агрессия сильнее в зоне прилива и отлива, чем если бетон постоянно находится в морской воде. В последнем случае совместное действие Mg²⁺ и HC O₃⁻ приводит к образованию наружного покрова, состоящего из слоя брусита толщиной около 30 мкм, на который накладывается медленно образующийся слой арагонита CaCO₃, осаждается как арагонит, нежели как кальцит, в присутствии Mg²⁺. Этот слой обеспечивает защиту качественного плотного бетона от дальнейшей коррозии.

В той степени, в какой она все же происходит, коррозия включает процессы выщелачивания, воздействия Mg²⁺ и SO₄²⁻ значительно мягче, чем влияние раствора MgSO₄ той же концентрации. Опасность коррозии снижается на глубине из-за отсутствия кислорода. В зоне отлива и прилива и выше нее, где происходят циклы насыщения и высушивания, вода попадает в бетон за счет капиллярных сил или в виде брызг, и разрушение

обусловлено кристаллизацией солей. Защитный слой брусита и арагонита разрушается. Механическое повреждение может быть результатом эрозии от воздействия волн, твердых обломков, песка, льда. Легко доступный кислород, способствует коррозии. Что касается бетона, применяемого в других агрессивных средах, наиболее важными условиями для удовлетворительного его поведения является возможно большее содержание цемента, низкое В/Ц, высокая прочность, качественно адекватное покрытие арматуры, влажное твердение до установления в морской воде. Пуццолановые и шлаковые цементы (более 60% шлака) более долговечны, чем чистые портландцементы. Отмечено, что известково-пуццолановые растворы, использованные римлянами в морских работах, до сих пор находятся в хорошем состоянии.

2.2.8. Смешанные формы химической коррозии. Кислотная коррозия

Кислоты действуют также как вода, но более интенсивно СН растворяется, а гидраты силикатных и алюминатных фаз разлагаются с выделением Ca^{2+} . Кислоты, дающие нерастворимые соли, а именно H_2SO_4 и H_3PO_4 , оказывают при данной концентрации меньшее агрессивное воздействие, чем HCl и HNO_3 . Кислотная коррозия создается не только кислотами Бренстеда, но и также катионами или анионами, такими, как NH_4^+ , $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{3+}$, H_2PO_4^- или HSO_4^- . Соли NH_4^+ сильных кислот и алюминиевые соли сильных оснований очень агрессивны. Кислоты воздействуют на известковые заполнители также, как и на цементное тесто. Щелочи воздействуют слабо, но концентрированные растворы гидроксидов щелочных металлов (например, 5 моль/дм³) действуют на бетон, разлагая гидратные алюминатные фазы.

Катионы металлов, образующие гидроксиды или малорастворимые основные соли, воздействуют на цементное тесто. Поведение Mg^{2+} в растворе MgSO_4 является типичным и свойственно и другим солям Mg.

Концентрированные (3 моль/ дм³) растворы CaCl_2 или MgCl_2 влияют на портландцементные бетоны путем взаимодействия с СН с образованием основных солей. Реакции происходят с расширением и могут вносить вклад в шелушение. В насыщенном растворе NaCl образуется $\text{C}_3\text{A}\cdot\text{CaCl}_2\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ и наблюдается некоторая потеря прочности, но его влияние намного меньше, чем CaCl_2 и MgCl_2 . Композиционные цементы, содержащие 75% шлака, стойки ко всем трем растворам. Органические вещества такие, как сахар, оказывают агрессивное действие на бетон, предположительно через связывание Ca^{2+} и последующее растворение СН и гидратных силикатных и алюминатных фаз.

2.2.8.1. Влияние свойств бетона и типа цемента на химическую коррозию

Высокая стойкость плотного хорошо утрамбованного бетона к сульфатной коррозии указывает на то, что способность сульфатного раствора диффундировать в бетон является основным фактором, определяющим скорость коррозии. Сверхвысокая стойкость бетонов на основе алюминатных цементов имеет место благодаря блокированию пор алюминатным гелем, а также отсутствию $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Автоклавные цементно-кремнеземистые материалы также имеют высокую стойкость благодаря отсутствию $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и AFm-фазы и образованию более закристаллизованной формы C – S – H. Гидрогранаты, содержащие даже малые количества SiO_2 , устойчивы к коррозии.

Сверхсульфатированные цементы показывают высокую стойкость, благодаря отсутствию $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а также потому, что большая часть Al_2O_3 в продуктах гидратации уже присутствует в этtringите.

Механизм, посредством которого сульфатостойкие портландцементы обеспечивают лучшую стойкость, неизвестен. Замена такого цемента обычным портландцементом сильно снижает расширение, но не изменяет значительно количество этtringита, образующегося в данных условиях. Обнаружено, что раствор сульфатостойкого портландцемента, в отличие от обычного портландцементного раствора, дает мало этtringита при хранении в растворе Na_2SO_4 . В сульфатостойком цементе образуется меньше этtringита, но это различие не так велико, чтобы объяснить им расширение. Морфология этtringита различается; AFt-фаза, приготовленная из C_3A и гипса, состоит из хорошо сформированных игловидных кристаллов, а приготовленная из C_4AF и гипса по данным СЭМ оказалась почти аморфной. Более медленная кристаллизация этtringита в цементах, богатых железом, может обеспечить образование матрицы, более стойкой к напряжениям, возникающим при кристаллизации этtringита.

2.2.9. Физическая коррозия

Бетон может быть разрушен морозом и особенно попеременным замораживанием и оттаиванием. Разрушение начинается с шелушения поверхности и постепенного распространения вглубь, хотя могут появляться и глубокие трещины. Разрушение, связанное с морозом, не происходит, если в порах нет достаточного количества воды, и минимально в плотном бетоне с низким В/Ц и низкой проницаемостью. Оно может быть сильно уменьшено за счет воздухововлечения. Разрушение особенно вероятно, если замораживание происходит раньше, чем бетон достаточно затвердеет.

Ранние теории связывали разрушение непосредственно с объемным расширением, имеющим место при замораживании. Это может вызывать

разрушение, если замерзающая вода в значительной мере стеснена, например, между уже замерзшими частями. Разрушение может также вызываться ростом кристаллов льда в результате миграции воды из-за различия давления пара.

Разрушение происходит также в результате гидравлического давления, возникающего в результате движения воды через капилляры.

Расширение, сочетающееся с замерзанием в порах, близких к поверхности, проталкивает воду вовнутрь через малые поры, в которых могут возникать значительные напряжения, вызывающие разрыв материала. Бетон с достаточным воздухововлечением сжимается на морозе. Это было приписано миграции воды из геля к кристаллам льда, происходящей в результате того, что давление паров переохлажденной воды выше, чем давление льда при той же температуре. Фронт льда зарождается на поверхности и продвигается вовнутрь бетона. Схема образования льда сильно зависит от предыстории высушивания бетона. Растворимые соли в бетоне с достаточно высокой проницаемостью могут подниматься по капиллярам и кристаллизоваться в поровой структуре, когда имеет место испарение жидкости. Механические или термические напряжения, или воздушная усадка могут вызывать растрескивание бетона. Термические напряжения могут приводить к разрушению при низких температурах, даже если поры содержат мало воды или ее вовсе нет. Использование солей, предотвращающих обледенение, может вызвать разрушение поверхности, известное как солевое шелушение. Предполагаемые причины включают быстрое охлаждение, вызванное таянием льда; осмотические эффекты в сочетании с присутствием высоких концентраций, предотвращающих обледенение химических веществ в поверхностных слоях бетона, химическое разрушение. Поверхностное разрушение от истирания заметно зависит от В/Ц-отношения и от качества поверхностного слоя бетона. При высоком В/Ц оно зависит также от свойств заполнителя. Сопротивление истиранию может быть увеличено поверхностной обработкой, например, Na_2SiO_3 (жидкое стекло).

Разрушение бетона происходит и в результате физических процессов, протекающих в объеме бетона, находящегося под нагрузкой. Исследованиями Журкова С.Н. показано, что в данном случае механизм разрушения тесно связан с энергией межатомной связи и тепловым движением атомов. Теория теплового движения атомов в твердых телах детально разработана в известных работах Френкеля Я.И. В соответствии с теорией, положение атомов в твердом теле не является абсолютно фиксированным. Колебясь с частотой ν_0 около положений равновесия, атом может разорвать химическую связь и покинуть занимаемое им место. Энергию, необходимую для этого атом приобретает за счет хаотических тепловых флуктуаций. Флуктуации представляют собой кратковременные сосредоточения повышенной кинетической энергии на атомах твердого тела,

находящихся в тепловом движении, появляются, время от времени на каждом из атомов. Вероятность возникновения на данном атоме тепловой флуктуации зависит от величины флуктуации. Малые флуктуации возникают часто, большие редко. Время существования атома в связанном состоянии со своими соседями есть время ожидания флуктуации с величиной энергии, превосходящей энергию разрыва связи. Журков С.Н. показал, что энергия активации процесса разрушения равна энергии химической связи между атомами. Механическое разрушение есть временной процесс, в котором тепловые флуктуации играют решающую роль.

Находящиеся под напряжением межатомные связи разрываются тепловыми (термическими) флуктуациями и концентрация разорванных связей под нагрузкой непрерывно нарастает до тех пор, пока твердое тело бетона не разорвется на части. Следовательно, сущностью разрушения бетона под напряжением является постепенное накопление разорванных связей. Приложенная к бетону механическая сила, не разрывает связей между атомами, а только деформирует и возбуждает их. Разрыв химических связей осуществляется термическими флуктуациями за счет энергии теплового движения. Процесс разрушения бетона под напряжением можно разделить на стадии:

1. Возмущение межатомных химических связей под действием механической нагрузки.

2. Разрыв механически возбужденных связей термическими флуктуациями, создаваемыми тепловым колебательным движением.

3. Накопление разорванных химических связей в нагруженном бетоне, которое и приводит к разрыву его на части.

После разрыва химических связей образуются обрывки структуры радикалы со свободными валентностями. Благодаря большой химической активности радикалы вступают в химические реакции с другими группировками структуры, вследствие чего протекают вторичные распады химических связей и образуется разрушенная микрообласть, которая становится местом зарождения трещины в бетоне.

2.2.10. Выщелачивание

Выщелачивание бетона при просачивании или потоке воды иногда приводит к сильным повреждениям дамб, труб или трубопроводов и является потенциально важным при длительном хранении ядерных отходов. Чистая вода вымывает щелочи, растворяет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и разлагает гидратированные силикатные и алюминатные фазы. Конечный остаток состоит из гидратных форм кремнезема, оксидов Al и Fe. Все кальцийсодержащие компоненты исчезнут. На этой стадии цементное тесто разрушается. $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворяется ранее, чем другие фазы, но практи-

чески реакции идут одновременно, поскольку гидраты силикатных и алюминатных фаз имеют большую удельную поверхность.

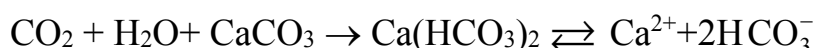
Скорость выщелачивания зависит от качества и формы бетонных изделий; скорости, с которой вода просачивается или протекает по ним; температуры и концентрации растворенных веществ в воде. Воздействие воды будет более сильным, если она мягкая. Парциальное давление CO_2 в незагрязненном воздухе на уровне моря равно 32 Па ($10^{-3,5}$ атм.). Расчеты показывают (табл. 2.1.8.11), что в воде, находящейся в равновесии с таким воздухом и не содержащей других растворенных веществ, основными видами частиц являются CO_2 , HCO_3^- и H^+ ; аналитическая концентрация CO_2 $[\text{CO}_2]=0,012$ ммоль/л и $\text{pH}=5,6$. В подземных водах $[\text{CO}_2]$ может быть выше, pH соответственно ниже.

Т а б л и ц а 2.10.1

Константы равновесия в системе $\text{CaO} - \text{CO}_2 - \text{H}_2\text{O}$

Реакция	Выражение для K	$\lg K$
$\text{CO}_{2(\text{газ})} \rightleftharpoons \text{CO}_2$	$[\text{CO}_2]/P_{\text{CO}_2}$	-1,42
$\text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{H}_2\text{CO}_3$	$[\text{H}_2\text{CO}_3]/[\text{CO}_2]$	-2,8
$\text{H}_2\text{CO}_3 \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{HCO}_3^-$	$[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]/[\text{H}_2\text{CO}_3]$	-3,5
$\text{HCO}_3^- \rightleftharpoons \text{H}^+ + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]/[\text{HCO}_3^-]$	-10,25
CaCO_3 (кальцит) $\rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-}$	$[\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}]$	-8,35
$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	$[1]/[\text{CO}_2]$	

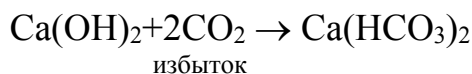
Раствор CO_2 может растворить CaCO_3 с образованием дополнительного количества ионов HCO_3^- :



И может также растворить $\text{Ca}(\text{OH})_2$ или Ca^{2+} и OH^- из $\text{C} - \text{S} - \text{H}$ или гидратных кальциевоалюминатных фаз. Во всех случаях количество Ca^{2+} , которое может раствориться в данном объеме раствора, ограничено равновесием с участием CO_3^{2-} . Термин «агрессивный» CO_2 используется, чтобы подчеркнуть то количество и скорость, с которой происходит его воздействие. Оно определяется как количество CO_2 на единицу объема раствора, которое может реагировать с CaCO_3 по вышенаписанному уравнению. Количество CO_2 иногда определяется и подсчитывается некорректно. Оно меньше, чем концентрация CO_2 , присутствующего в виде CO_2 или H_2CO_3 , т.к. когда в этом растворе растворяется CaCO_3 , концентрация всех частиц изменяется в соответствии с равновесиями. Природные воды могут содержать и другие анионы, такие, как SO_4^{2-} и на ранней стадии выщелачивания, ситуация усложняется присутствием гидроксидов щелочных металлов, поступающих из цементного порового раствора. В любой водной системе рассматриваемого типа равновесный состав раствора и

природа уравнений различных кислотно-основных реакций, равновесий осаждения и комплексообразования, а также баланса заряда и массы.

Процесс выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ можно описать обычными уравнениями химических реакций



Так как концентрация CO_2 в агрессивной водной среде практически не изменяется во времени, то скорость данной реакции v будет зависеть только от концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне и реакция будет мономолекулярной и можно записать:

$$v = K \cdot [\text{Ca}(\text{OH})_2].$$

Обозначим начальную концентрация $\text{Ca}(\text{OH})_2$, через $[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0$, X – уменьшение этой концентрации ко времени τ . Тогда константа скорости данной реакции будет равна:

$$K = \frac{1}{\tau} \ln \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0^{-x}}$$

или

$$K \cdot \tau = \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0^{-x}}.$$

Зависимость константы скорости от энергии активации и температуры дается уравнением:

$$K = K_0 \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}, K_0 = K \text{ при } E_a = 0.$$

Подставляя в эту формулу значение константы K , получаем:

$$\ln \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0^{-x}} = K_0 \cdot \tau \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}}.$$

Прочность бетона, как и любого материала, зависит от размеров наибольшего дефекта и уменьшается при повышении концентрации потока вещества, выходящего из бетона, и в первом приближении можно записать:

$$\ln S = \ln S_0 - K_2 \cdot \tau \cdot e^{-\frac{E_a}{RT}},$$

где S – мгновенная прочность;

S_0 – начальная прочность;

$K_2 = K_0 K_1$ – константа, характеризующая размер дефекта.

Последнее уравнение можно записать в виде:

$$\ln \frac{S}{S_0} = -K_1 \ln \frac{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0}{[\text{Ca}(\text{OH})_2]_0^{-x}}.$$

Анализ уравнения показывает, что если параметры среды постоянны, то прочность бетона убывает по экспоненциальному закону, долговечность же обратно пропорциональна концентрации вещества среды, в данном случае CO_2 , и энергии активации.

Первый член уравнения отражает зависимость прочности бетона от времени. Знак первого члена уравнения положительный, так как прочность бетона в нормальных воздушно-влажностных условиях растет.

Второй член уравнения характеризует влияние на прочность бетона среды, которое всегда снижает прочность. Если бетон эксплуатируется в агрессивной среде, содержащей CO_2 , концентрация которого превышает равновесную концентрацию, то его реальная прочность зависит от этих двух факторов, действующих в противоположных направлениях.

2.2.11. Огневое повреждение

При относительно низкой теплопроводности и высокой удельной теплоемкости бетон обеспечивает защиту стали от огня, хотя сам при этом значительно повреждается. При низких температурах цементное тесто расширяется при нагревании, но при 300°C имеет место сжатие, сопровождаемое потерей воды. Обычные заполнители продолжают расширяться, и результирующее напряжение приводит к потере прочности, шелушению и растрескиванию. Кварц резко расширяется при 573°C в результате полиморфных превращений, а кальцит начинает сжиматься при 900°C в результате разложения. Доменный шлак, используемый как заполнитель, более стоек. Ниже 500°C основными эффектами являются карбонизация и огрубление поровой структуры. Разложение $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при $450\text{--}550$ и CaCO_3 при температуре выше 600°C приводит к появлению CaO , который вновь гидратируется при охлаждении. Результирующее расширение может разорвать бетон, который противостоял воздействию огня без фактического разрушения. Выше 500°C поровая структура продолжает огрубляться, начинается кристаллизация $\beta\text{-C}_2\text{S}$. В зданиях, пострадавших от огневых повреждений, карбонизация продолжается в течение нескольких лет.

2.2.12. Защита бетона от коррозии

2.2.12.1. Первичная защита бетона от коррозии

Защита бетона от коррозии подразделяется на два типа: первичная защита от коррозии и вторичная защита от коррозии.

Под первичной защитой от коррозии подразумевается использование различных минеральных добавок для бетона, которые повышают плотность бетона. Однако следует понимать, что брать добавки в бетон больше, чем это необходимо нельзя, так как можно получить отрицательный

эффект. Как правило, используются добавки для бетона, которые повышают различные свойства его: это влагоудерживающие, стабилизирующие, пластифицирующие и др.

Наиболее широко используются химические добавки в бетон, которые позволяют сделать его с гораздо более хорошими эксплуатационными свойствами. Это обеспечивается за счет увеличения плотности бетона, что позволяет уменьшить проникновение различных агрессивных веществ из окружающей среды внутрь бетона. Химические добавки закрывают поры бетона, что приводит к повышению морозостойкости бетона.

Химические добавки, которые повышают прочность бетона, устойчивость к разрушению, подразделяют на следующие виды:

- 1) пластификаторы;
- 2) противоморозные добавки;
- 3) добавки, повышающие водонепроницаемость бетона;
- 4) воздухововлекающие добавки;
- 5) замедлители схватывания бетона;
- 6) антикоррозионные добавки для стальной арматуры.

Часто добавки, вводимые в бетон, оказывают комплексное воздействие, они изменяют сразу несколько свойств бетона.

2.2.12.2. Вторичная защита бетона от коррозии

Вторичная защита бетона от коррозии заключается в использовании специальных дополнительных покрытий для него, предотвращающих попадание на защитное покрытие предотвращающих попадание на поверхность бетона различных агрессивных веществ. Чаще всего используют различные лаки и краски, специальные защитные смеси, а также дополнительная гидроизоляция бетона, выдержка его на воздухе до процесса карбонизации. Защита бетона специальными красками. Верхний слой цементно-песчаного массива изобилует порами и трещинами, в которые проникает влага, разрушая его изнутри. Кроме того, бетон сильно пылит: за сутки 1 кв.м бетонной стяжки поднимает в воздух до 7 г мелких загрязняющих частиц. Окрашивание поверхности бетона специальными красками является решением этой проблемы. Чаще всего для защиты бетонных стен, как внутренних, так и наружных используют акриловые составы, которые подразделяют на органические и водные. Краски на органических растворителях образуют покрытия с высокой механической прочностью, устойчивые к перепадам температур, влаге и другим агрессивным воздействиям. Многие из них («Акрил-Люкс») допускают работу в зимний период. Однако эти краски обладают резким неприятным запахом, а также долго сохнут и поэтому в частных домах не используются. Водорастворимые акриловые краски на органической основе по прочности и долговечности покрытия. К специальным краскам относятся и

алкидные эмали. Наносятся не только на бетон, но и на любые другие поверхности. Алкидные смолы полимеризуются на воздухе, образуя гладкое и эластичное покрытие с хорошей адгезией. Алкидные покрытия намного прочнее акриловых, они органорастворимы, издают неприятный запах и долго сохнут.

Для защиты и отделки бетонных, каменных, кирпичных стен используются силикатные краски на основе жидкого стекла. Со всеми минеральными материалами силикатные составы образуют стойкие соединения на молекулярном уровне, проникая глубоко внутрь бетона. Достоинствами таких покрытий являются прочность, водостойкость, паропроницаемость, устойчивость к УФ-лучам, резким перепадам температур и открытому огню. На поверхности бетона, покрытого силикатными красками, не размножаются вредоносные микроорганизмы и плесень практически равна нулю. Силикатными красками защищают бетонные стены в подвальных помещениях. Стеклоянная основа придает силикатным краскам прозрачность и пониженную укрывистость, но это является как минусом, так и плюсом. При незначительных деформациях и ударах по бетону на силикатных покрытиях образуются трещины. Силикатные краски являются активным химическим реагентом, поэтому при нанесении их на бетон, необходимо использовать индивидуальные средства защиты: одежду, перчатки, маску для лица. Поставляют силикатные краски в двухтарной упаковке: жидкое стекло и сухая пигментная смесь. Их смешивают непосредственно перед защитной отделкой бетона.

Для защиты бетона используются силиконо-эмульсионные краски, которые сочетают в себе лучшие свойства акриловых и силикатных красок. Они образуют прочную, эластичную, паропроницаемую пленку, на которой не развиваются микроорганизмы типа микрогрибов. Силиконо-эмульсионные краски неагрессивны и не требуют повышенных мер безопасности при работе.

Для защиты бетона от коррозии используются и силиконо-модифицированные краски на акриловой основе и высокую паропроницаемость покрытия и надежную защиту бетона от климатических воздействий.

Покрытия для бетонного пола классифицируют по типу связующего, которое и определяет их специфику. Например, эпоксидные покрытия по бетону отличаются высокой твердостью и жесткостью, а полиуретановые эластичны и хорошо переносят ударные нагрузки. Кроме того, полиуретановые покрытия устойчивы к действию УФ-лучей. Использование полимерных покрытий дает уверенность в том, что вопрос защиты и отделки бетонного пола может быть закрыт на несколько десятилетий. Перед нанесением покрытия поверхность бетонного основания должна быть очищена от пыли, цементного молочка; должны быть удалены жировые, масляные и другие загрязнения.

Защитное покрытие на бетон наносят валиком или кистью. на бетон наносят валиком или кистью. Для удаления пузырьков воздуха поверхность бетона прокатывают зубчатым валиком. Для надежной защиты от коррозии бетонного пола нужно нанести 2-3 слоя краски.

Для защиты бетонного пола в гаражах и в других помещениях с высокой нагрузкой применяются резиновые краски. Они исключительно прочны и эластичны и, поэтому не образуют трещин, даже при значительных деформациях бетонного основания, не теряют своих свойств ни при высоких, ни при низких температурах. Рабочий диапазон защитных резиновых покрытий составляет от -50 до $+50^{\circ}\text{C}$ при среднем сроке службы 10 лет. Резиновые защитные покрытия по бетону, пожаробезопасны. Наносят резиновые краски на бетон кистью, валиком, распылителем. Для надежной защиты необходимо наносит 2-3 слоя. В сыром виде резиновый состав имеет неприятный сильный запах, поэтому следует использовать маску химической защиты. Затвердевшая же резиновая краска не вредна для здоровья человека. Для защиты бетона от коррозии применяются специальные пропитки, которые защищают бетон от влаги и газов, и служат в качестве первого слоя перед нанесением лакокрасочных материалов. Для обеспечения защиты бетона в различных грунтах с повышенным содержанием влаги, содержащих электролиты, применяются специальные покрытия полиизобутиленовыми пластинами. Для оклейки бетона используются и полиэтиленовая пленка и другие рулонные гидроизоляционные материалы.

2.3. Химическая коррозия металлоконструкций

2.3.1. Химическая коррозия металлов при высоких температурах

Химическая коррозия (ХК) металлов протекает в сухих газах или жидких неэлектролитах. В большинстве случаев это кислородосодержащие газы: сухой воздух, CO_2 , сухой водяной пар и чистый кислород, сернистый газ SO_2 и сероводород H_2S . ХК – это самопроизвольное разрушение металлов по законам обычных гетерогенных химических реакций.

Движущей силой ХК является термодинамическая неустойчивость металлов в газовых средах при определенных давлении, температуре, активности газовой среды. Способность металла сопротивляться коррозионному воздействию газа при высоких температурах называется жаростойкостью.

Чаще всего поверхность металла окисляется. При температурах $20-25^{\circ}\text{C}$ на поверхности металла образуются тонкие оксидные пленки, называемые природными. Несмотря на малую толщину всего 3-10 нм, они обладают очень хорошими защитными свойствами. Эти невидимые газом плотные пленки покрывают поверхность металла сплошным слоем.

Кристаллическая решетка таких оксидов подобна решетке металла. При нагреве растет толщина оксида и по мере удаления от поверхности металла все больше приближается к решетке компактного оксида. Защитные свойства толстых оксидных пленок, образующихся при высоких температурах, определяются способностью оксидного слоя целиком покрывать поверхность металла и проницаемостью самого оксида для ионов металла и кислорода.

Защитные свойства оксидного слоя характеризует коэффициент объема ϕ , равный отношению масс MeO и Me . При $\phi=1...2,5$ оксидный слой является плотным; при $\phi < 1$ образуются рыхлые пленки, не закрывающие доступ кислорода к металлу; а при $\phi > 2,5$ оксидная пленка растрескивается и осыпается под действием напряжений из-за большой разницы удельных объемов оксида и металла. Защитные свойства плотной оксидной пленки ($\phi=1...2,5$) зависят от диффузионной подвижности ионов металла и кислорода. Недостаток ионов металла или кислорода в узлах решетки оксида, также, как и избыток ионов металла между узлами, занятыми ионами кислорода, ускоряют диффузию и уменьшают защитные свойства оксида. Легирование элементами с большей активностью к кислороду, чем основной металл, сопровождается при окислении накоплением ионов этих элементов в оксидном слое, уменьшением дефектности кристаллической решетки и повышением защитных свойств оксидной пленки. При достаточно высокой концентрации легирующих элементов изменяется кристаллическая решетка оксида. Например, в хромистых сталях, начиная с 13% Cr вместо оксида FeO образуется шпинель $MeO \cdot Me_2O_3$.

Скорость окисления оценивают по скорости изменения массы металла ($г/(м^2 \cdot ч)$) или толщины оксидной пленки ($мкм/ч$).

Температурные зависимости скорости окисления металла определяют экспериментально в условиях, максимально приближенных к эксплуатационным. В табл. 2.3.1.1 представлена жаростойкость чистых металлов.

Т а б л и ц а 2.3.1.1

Металл	Жаростойкость	Определяющий фактор
Mg	Очень плохая	Рыхлые оксиды
Nb, Ta, Mo, W, Ti, Zr	Плохая	Плотные оксиды с плохими защитными свойствами
Cu, Fe, Ni, Co	Удовлетворительная	Плотные оксиды с большой дефектностью
Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, V	Хорошая	Плотные оксиды с хорошими защитными свойствами
Ag, Au, Pt	Отличная	Малое химическое сродство к кислороду

При температурах выше $450^{\circ}C$ магний имеет очень плохую жаростойкость, что связано с образованием рыхлого оксида MgO , у которого

коэффициент объема $\varphi=0,79$. В интервале 500-600°C скорость окисления Mg составляет $10^{-1} \dots 10^1$ г/(м²·ч).

Nb, Ta, Mo, W имеют плотные оксиды, но их защитные свойства ухудшаются при нагреве выше 550°C. У этих металлов $\varphi < 2,5$; поэтому возникают большие напряжения, вызывающие растрескивание оксидов. Оксид молибдена при нагреве испаряется. Оксиды Ti и Zr, образующиеся при нагреве, теряют кислород вследствие его большой растворимости в металле и не защищают от дальнейшего окисления. Это явление называется деградацией оксида. При высоких температурах и длительных выдержках оксид становится даже рыхлым. Для тугоплавких металлов скорости окисления на воздухе в интервале 700-800°C лежат в пределах 10^1 - 10^3 г/(м²·ч).

Металлы Cu, Fe, Ni, Co в интервале 500-600°C окисляются на воздухе со скоростью от 10^{-3} до 10^{-1} г/(м²·ч), а в интервале 700-800°C – от 10^{-1} до 1 г/(м²·ч). Относительно высокие скорости окисления у этих металлов связывают с большой дефектностью образующихся при нагреве оксидов. В процессе окисления железа и стали на поверхности растут несколько оксидов, у которых химический состав, кристаллическая структура и защитные свойства различны. Температурная зависимость скорости окисления железа на воздухе отражает изменения состава и структуры образующихся на поверхности оксидов (рис. 2.3.1.1).

До 560°C окисление идет медленнее, так как на поверхности образуются оксиды Fe₃O₄ и Fe₂O₃ с хорошими защитными свойствами. При дальнейшем нагреве единственным оксидом становится FeO с худшими защитными свойствами. Именно поэтому предельно допустимая рабочая температура нагрева чистого железа на воздухе составляет 560°C.

Металлы Al, Zn, Sn, Pb, Cr, Mn, Be обладают хорошей жаростойкостью. Скорость окисления хрома на воздухе в интервале 400-600°C менее 10^{-6} г/(м²·ч), а в интервале 700-800°C составляет 10^{-4} - 10^{-3} г/(м²·ч).

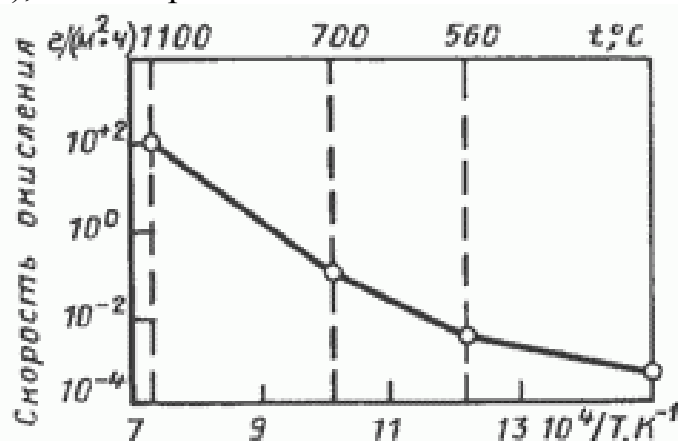


Рис. 2.3.1.1

2.3.2. Химическая коррозия металлов в газовых средах

Механизм процесса химической газовой коррозии сложен и определяется природой металла, образующихся продуктов и физико-химическими параметрами газовой среды. На начальных стадиях процесса происходит адсорбция молекул газа на чистой поверхности металла и в дальнейшем на поверхности оксида. В случае адсорбции химически активных газов этот процесс носит необратимый характер. Адсорбция кислорода сопровождается диссоциацией его молекул на атомы. Последующая их ионизация за счет электронов металла происходит при образовании связей $Me - O$. Образование пленки оксида предшествует перестройка поверхностных атомов металла и структуры пленки адсорбированного кислорода. Эта перестройка облегчается при наличии структурного соответствия между сопрягающимися кристаллографическими плоскостями металла и оксида. В дальнейшем рост пленки происходит за счет миграции или диффузии ионов металла и кислорода сквозь нее.

Кинетическая закономерность химической коррозии металлов определяется толщиной оксидной пленки. Толщина тонких пленок составляет от мономолекулярной до 40 нм. Такие пленки на поверхности металла невидимы. Пленки средней толщины порядка 40-50 нм соизмеримы с длиной волны видимых световых лучей. Эти пленки видимы благодаря их окраске. Толстые пленки достигают значительных толщин (окалина на стали). При толщинах в несколько десятков нм, когда скорость диффузии ионов мала (низкие температуры), кинетика описывается логарифмической (1), обратнологарифмической (2), или параболической (3) закономерностями:

$$h_* = h'_{*0} \cdot \ln \tau - c; \quad (31)$$

$$h_{*1}/h_* = c' - \ln \tau; \quad (32)$$

$$h_*^2 = 2A\tau, \quad (33)$$

где h_* – толщина оксидной пленки;

τ – время;

h'_{*0} , h_* , c , c' , A – константы.

Рост тонких пленок описывается теорией Кабреры и Мотта. Теория предполагает, что диффузия ионов затруднена, а электроны проходят через тонкий слой оксида за счет либо туннельного эффекта, либо термоионной эмиссии, ионизируя адсорбированный на поверхности оксида кислород. Создающееся в пленке за счет образования катионов на границе «металл – оксид» и анионов на границе «оксид – газ» сильное электрическое поле облегчает перенос ионов. В соответствии с этой теорией:

$$\frac{dh_*}{d\tau} = n_i \cdot v_i \cdot V / h_* \cdot v, \quad (34)$$

где v_i – подвижность ионов;

v – объем оксида, приходящийся на 1 ион металла;

n_i – концентрация межузельных ионов;

V – разность потенциалов на внутренней и внешней границах пленки.

Выражение (34) описывает параболический закон роста пленки, в котором $A = n_i \cdot v_i \cdot V \cdot v^{-1}$.

Модель образования тонких пленок, развитая Гримли и Трепнелом, базируется на учете хемосорбции кислорода на границе раздела «пленка – газ». По этой модели ионизация кислорода может происходить не только за счет электронов металла, но и передачей электрона от катиона. Последний при этом повышает свой положительный заряд. Изотермы окисления в этом случае описываются или логарифмической закономерностью (скорость окисления лимитируется переносом электронов), или линейной зависимостью (лимитирующие стадии – образование катионных вакансий на границе «оксид p -типа – газ», исчезновение катионных вакансий на границе «оксид p -типа – металл», образование межузельных катионов на границе «оксид n -типа – металл», перенос межузельных катионов в оксид n -типа), или кубической функцией (оксид n -типа при условии пропорциональности скорости диффузии анионных вакансий и напряженности поля). На кинетические закономерности роста тонких пленок сильное влияние оказывают: тип проводимости, вид зависимости скорости дрейфа ионов или вакансий от напряженности поля, характер лимитирующей стадии процесса (например, образование катионных вакансий на границе «оксид – кислород» или их исчезновения на границе «оксид – металл» и т.д.). Этим объясняется отсутствие единой непротиворечивой теории роста тонких пленок.

Кинетика образования толстых пленок в большинстве случаев описывается уравнением параболического типа:

$$h_*^2 \sim \tau. \quad (35)$$

Закономерность (35) была установлена Тамманом, а механизм процесса был выяснен Вагнером. Теория базируется на следующих положениях: оксидная пленка, свободная от макродефектов, служит диффузионным барьером для компонентов реакции окисления; рост оксидной пленки вызван диффузией катионов и анионов, а также миграцией электронов,двигающихся в том же направлении, что и катионы, причем электроны и ионы мигрируют независимо друг от друга; скорость химического взаимодействия на границах раздела фаз высока; на этих границах устанавливается термодинамическое равновесие.

Движущая сила процесса – свободная энергия образования оксида. В результате взаимодействия металла с кислородом в слое оксида возникает градиент химического потенциала компонентов.

Если представить перенос ионов и электронов через оксидную пленку как процесс прохождения тока через элемент, ЭДС которого E создается за счет реакции окисления металла, а электролитом и внешней цепью является оксид, то скорость роста пленки будет равна:

$$dn/d\tau = \frac{(l_k + l_a)l_o \cdot \alpha \cdot s \cdot E}{F} \cdot \frac{1}{h_*}, \quad (36)$$

где n – количество образовавшихся молекул оксида;

l_k, l_a, l_o – числа переноса катионов, анионов и электронов:

$$(l_k + l_a + l_o) = 1; \quad (37)$$

α – электропроводность оксида;

s – площадь пленки;

F – число Фарадея.

Уравнение (36) выражает параболический закон окисления. Поскольку α и l_i – функции химического потенциала кислорода μ_o , то параболический закон Вагнера можно записать:

$$dn/d\tau = \underbrace{\left\{ \frac{300}{F} \cdot \frac{s}{N \cdot e} \int_{\mu_o^i}^{\mu_o^e} (l_a + l_k) l_o \cdot \alpha \cdot \frac{1}{Z_*} \cdot d\mu_o \right\}}_{K_n} \cdot \frac{1}{h_*} = K_n \cdot \frac{1}{h_*}, \quad (38)$$

Химическая газовая коррозия может носить равномерный или локальный характер. Равномерная коррозия характеризуется степенью и интенсивностью процесса. При этом степень коррозии определяется изменением массы металла и глубиной коррозии.

Интенсивность коррозии характеризуется мгновенной скоростью коррозии в момент времени $d\tau$ и может быть выражена производной по времени от указанных выше величин степеней коррозии, например, скоростью изменения массы металла:

$$V_q = \frac{dq}{d\tau} = \frac{1}{s} \cdot \frac{dm}{d\tau}; \quad (39)$$

скоростью проникновения коррозии в металл:

$$V_h = \frac{dh}{d\tau} = \frac{1}{\rho} \cdot \frac{dq}{d\tau} = \frac{1}{\rho \cdot s} \cdot \frac{dm}{d\tau}; \quad (40)$$

скоростью роста оксидной пленки:

$$V_{h_*} = \frac{dh_*}{d\tau} = \frac{1}{\rho_*} \cdot \left(\frac{dq}{d\tau} + \frac{dq_*}{d\tau} \right) = \frac{1}{\rho_* \cdot s} \cdot \left(\frac{dm_*}{d\tau} - \frac{dm}{d\tau} \right). \quad (41)$$

На практике удобнее пользоваться значениями средней скорости коррозии, т.е. скорости, усредненной для интервала времени $(\tau_2 - \tau_1)$. Так, среднюю скорость роста оксидной пленки находят из выражения:

$$\bar{V}_{h_*} = \frac{h_{*2} - h_{*1}}{\tau_2 - \tau_1} = \frac{q_2 - q_1 + q_{*2} - q_{*1}}{\rho_* (\tau_2 - \tau_1)} = \frac{m_1 - m_2 + m_{*2} - m_{*1}}{\rho_* \cdot s (\tau_2 - \tau_1)}. \quad (42)$$

Аналогично определяют остальные характеристики средней скорости коррозии.

Локальная коррозия определяется аналогичными параметрами.

Степень локальной коррозии выражается средней глубиной межкристаллитной коррозии (МКК):

$$\bar{h} = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_i, \quad (43)$$

где N – число измерений глубины МКК, или средней глубины язвы:

$$\bar{h}_я = \frac{1}{N} \sum_{i=1}^N h_{яi}, \quad (44)$$

Основные показатели интенсивности локальной коррозии – средняя скорость роста язв или средняя скорость МКК. Скорость испарения оксида Q по Бэтти и Стикни:

$$Q = \varepsilon_i \cdot p_i (2\pi M_i RT)^{-\frac{1}{2}}, \quad (45)$$

где ε_i – вероятность реакции (отношение потока атомов металла, испарившегося с поверхности в виде i -го оксида, к потоку атомов кислорода, попадающих на поверхность металла;)

p_i и M_i – равновесное давление и молекулярная масса i -го оксида.

2.3.3. Методы защиты металлов от химической газовой коррозии

Чтобы защитить стальные конструкции от высокотемпературной газовой коррозии, особенно в среде кислорода, необходимо повысить жаростойкость стали. Это делается нанесением на поверхность стали покрытия из жаростойкого металла. На стальную поверхность наносят жаростойкие диффузионные или недиффузионные покрытия.

Диффузионные покрытия образуются при взаимной диффузии компонентов основы и среды – источника диффузанта. В качестве последней могут выступать твердые, жидкие и газовые среды. Широкое распространение получили методы нанесения диффузионных покрытий, при которых компоненты поступают к поверхности подложки в виде паров элементов или их газообразных соединений, например, галогенидов. В последнем случае диффузионному процессу предшествуют химические реакции: восстановление, диспропорционирование. Распространен порошковый метод, в котором обрабатываемый металл или сплав загружают в порошок (порошки) насыщающих элементов или их соединений (парофазное нанесение). В газофазном порошковом методе в смесь вводят активатор, например, галогениды металлов или аммония, переносчики элементов покрытия.

Состав недиффузионных покрытий необходимо выбирать таким образом, чтобы обеспечить совместимость материала покрытия и основы при температурах эксплуатации, а также высокую адгезию покрытия с осно-

вой. Эти покрытия наносят методами химического осаждения из газовой фазы, а также различными методами напыления: пламенного, плазменного, детонационного. В последние годы развиваются методы электронно-лучевого напыления покрытий в вакууме, а также напыления различных элементов и соединений с использованием электрических и магнитных полей (ионно-плазменное, в том числе, магнетронное, катодное напыление, нанесение покрытий в тлеющем и высокочастотном разряде). При достаточно высокой температуре процесса часть напыленного покрытия может превратиться в диффузионное. Применительно к проблеме жаростойких покрытий правильно выбранная композиция должна сочетать высокие механические свойства с высокой жаростойкостью в реальных условиях эксплуатации.

Для повышения жаростойкости стали используют алюминидные покрытия. Их действие основано на образовании защитной пленки Al_2O_3 , обладающей высокой стойкостью в среде хлоридов, но не сульфатов. Покрытия получают в основном порошковым газофазным методом в смесях, содержащих Al, Al_2O_3 и NH_4Cl (активатор). В качестве источника Al используют также порошок ферроалюминия с содержанием Al~50%, а также алюминиды железа и титаноалюминиевую лигатуру (35% Al). Температура алитирования 900...1000°C. Основной тип жаростойкого покрытия на тугоплавких металлах – силицидное покрытие. Его получают диффузионным силицированием в кремнийсодержащих средах, электролизом расплавов, напылением. При этом обычно образуются фазы $MeSi_2$. Их защитное действие объясняется образованием при окислении пленки SiO_2 . Высокой жаростойкостью обладают силициды $MoSi_2$ и WSi_2 , так как концентрация оксидов соответствующих металлов в образующейся на них пленке невелика. Повышение защитных свойств силицидных покрытий может быть достигнуто их легированием, нанесением барьерных слоев, тормозящих диффузию кремния в металл-основу. При температурах выше 1900°C эффективность защитного действия силицидных покрытий снижается. В качестве компонентов жаростойких покрытий в этих условиях могут выступать бориды металлов IVA-группы с добавками BN, а также оксиды Zr, Hf, тория, Mg и Al. Эти покрытия наносят напылением.

Защиту стальной арматуры от огня обеспечивает бетон, хотя сам при этом значительно повреждается.

2.4. Атмосферная коррозия металлоконструкций

Атмосферная коррозия (АК) – наиболее распространенный вид коррозии. В процессе эксплуатации металлических конструкций неизбежно увлажнение и загрязнение их поверхности, что является первопричиной возникновения и развития АК. Образование плёночной влаги на метал-

локонструкции зависит от следующих факторов: относительной влажности воздуха, температуры поверхности металла, атмосферных осадков, наличия в атмосфере гигроскопичных продуктов, состояния поверхности и пористости материала (металл, бетон, конверсионное покрытие). В воздухе содержится водяной пар, количество которого определяет величину абсолютной влажности. Влажностное состояние воздуха оценивается такими параметрами, как давление водяного пара $P_{\text{H}_2\text{O}}$ и относительная влажность W . Величина $P_{\text{H}_2\text{O}}$ может изменяться от 0 до максимального парциального давления $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$, соответствующего полному насыщению воздуха.

Абсолютная влажность увеличивается с повышением температуры. Каждому значению температуры при одинаковом атмосферном давлении соответствует определённое максимальное парциальное давление $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$. Эту температуру называют точкой росы $T_{\text{росы}}$.

Относительная влажность W характеризует степень насыщения воздуха водяным паром, то есть

$$W = \frac{P_{\text{H}_2\text{O}}}{P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}}, \quad (46)$$

где $P_{\text{H}_2\text{O}}$ – парциальное давление водяного пара, Па; $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$ – максимальное парциальное давление паров H_2O , Па.

Чем выше влажность, тем слабее энергия связи влаги с воздухом. Когда $P_{\text{H}_2\text{O}}$ приближается к $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$, образуются многочисленные микрокапли, которые постепенно укрупняются и осаждаются на поверхности конструкций в виде конденсата. Причиной его образования может быть быстрое охлаждение воздуха или перепад температуры. Другой причиной конденсирования воды является содержание в воздухе гигроскопической пыли или аэрозолей, снижающих $P_{\text{H}_2\text{O}}^{\text{max}}$. При любой влажности часть воды из воздуха переходит на поверхность конструкции за счёт сорбции. В сухом воздухе адсорбционный слой влаги соизмерим с толщиной молекулярного слоя воды. По мере повышения относительной влажности толщина слоя влаги на поверхности увеличивается и может достигать 1 мкм и более.

Атмосферную коррозию, протекающую под молекулярным слоем влаги (до 10 нм), называют сухой атмосферой коррозией. Сухая коррозия характеризуется поверхностным окислением металла по химическому механизму взаимодействия какого-либо реагента в газообразном виде. Например, O_2 воздуха и H_2S , как примесь в воздухе, взаимодействуют с поверхностью металла (потускнение никелевых, цинковых, оловянных покрытий, латунных изделий, почернение медных и серебряных покрытий). Дальнейшее увеличение влажности способствует увеличению

толщины плёнки воды. Адсорбционные процессы от моно- и полимолекулярных взаимодействий переходят к капиллярной конденсации; вода проявляет свойства электролита, что имеет решающее значение для процессов коррозии. В таких условиях начинается влажная коррозия. Оптимальный размер пор для капиллярной конденсации 10...1000 нм. Её могут стимулировать также шероховатость поверхности и загрязнения в виде твёрдых частиц. Интенсивная капиллярная конденсация, как и развитие коррозионных процессов, происходит при относительной влажности более 70...75%. Эти значения влажности считают критическими $W_{кр}$. Для различных металлов значения $W_{кр}$ находится в пределах между 50...70%.

Атмосферная коррозия при значениях влажности выше $W_{кр}$ протекает по электрохимическому механизму. При $W > 90\%$ скорость коррозии сталей подчиняется закону:

$$\mathfrak{G}_k = \frac{\mathfrak{G}_o}{l^{W_o - W}}, \quad (47)$$

где \mathfrak{G}_k – скорость коррозии при данной влажности W ; \mathfrak{G}_o – скорость коррозии при $W=100\%$; W_o – влажность, соответствующая насыщению; l – толщина плёнки влаги.

Активность воды в области значений относительной влажности между $W_{кр}$ и 100% возрастает примерно на порядок, поэтому скорость коррозии $\mathfrak{G}_{ск}$ при сверхкритической влажности $W_{ск}$ характеризуется уравнением

$$\mathfrak{G}_{ск} = \mathfrak{G}_o W_{ск}^2, \quad (48)$$

где $W_{ск} = (W - W_{кр}) / (100 - W_{кр})$.

Влажная атмосферная коррозия протекает по механизму электрохимической коррозии при полном погружении металла в электролит и связана с функционированием локальных микроэлементов.

Имеющиеся в воздухе загрязняющие вещества как органического, так и неорганического происхождения повышают коррозионную активность атмосферной влаги. Агрессивные газы SO_2 , H_2S , NO_2 , SO_3 и другие оказывают существенное влияние на химический состав атмосферных осадков, так как эффект их поглощения и растворения весьма высок. Один литр дождя при падении с высоты 1 км оmyвает более 500 м³ воздуха. Снег также адсорбирует большинство газов и твёрдых продуктов, сбрасываемых в атмосферу предприятиями.

Коррозионное воздействие на металлоконструкцию оказывают не только влага и газы, но и аэрозоли солей и частицы твёрдых веществ. Источниками аэрозолей солей являются разрушающиеся горные породы, солончаковые почвы, приморские зоны, имеющие повышенное содержание хлоридно-сульфатных натриевых солей. К агрессивным относят воздушные массы сухих степей и полупустынь, несущие карбонатно-сульфатные, хлоридные и силикатные натриевые соли. Твёрдые частицы,

попавшие на поверхность металлоконструкций, являются «ядрами» конденсации, стимулирующими на поверхности образование капиллярной влаги. Наибольшую коррозионную опасность представляют частицы, обладающие высокой гигроскопичностью, при растворении которых образуются агрессивные жидкие среды (например NaCl). Для прогнозирования коррозионной стойкости металлов необходимо учитывать химический состав воздуха в приземных слоях атмосферы, а также эксплуатационные особенности сооружений, размещаемых в различных районах страны. Характерная особенность атмосферной коррозии – её зависимость от сезонных колебаний метеорологических параметров. Интенсификация процесса наблюдается в весенне-летний и летне-осенний периоды, что совпадает с повышенными значениями W и количества атмосферных осадков. В средней полосе России наибольшее увлажнение фазовыми плёнками воды происходит при температуре 0...5°C. Если для металла продолжительность смачивания фазовыми плёнками воды является основным фактором развития коррозии, то для капиллярно-пористых материалов – циклическое замораживание и оттаивание. Температурный фактор оказывает неоднозначное влияние на процессы коррозии. Время увлажнения поверхности и содержание загрязнений в плёнках воды зависит от сезонных температур. Область температур естественной атмосферы можно ограничить диапазоном от –50 до +50°C.

В области положительных температур при сохранении плёнок влаги на поверхности металлоконструкций наблюдается увеличение скорости коррозии с повышением температуры. Однако в условиях естественной атмосферы при повышении температуры процесс испарения H₂O становится более интенсивным и поверхность высыхает. При отрицательных температурах коррозионные процессы замедляются. Квазижидкие плёнки воды толщиной несколько нанометров сохраняются на поверхности металлов при низких температурах воздуха от –10 до –20°C. Сохранение высокой подвижности молекул воды в адсорбционном состоянии способствует протеканию коррозионных процессов с достаточно высокой скоростью в области отрицательных температур. Механические загрязнения и особенно мицелии грибов способствуют сохранению водных плёнок на поверхности металлоконструкций в широком диапазоне температур.

Для определения скорости атмосферной коррозии кроме данных по влажности, температуре, загрязнённости окружающего воздуха, необходимы знания о продолжительности, степени увлажнения и характере загрязнения поверхности металла. Водородный показатель рН водных плёнок, воздухообмен и общая продолжительность эксплуатации металлоконструкций являются решающими факторами при развитии атмосферной коррозии. При рассмотрении системы «металл – среда» с позиции плохо организованной системы, где многие явления не детерминированы, а

причинность связей недостаточно изучена, процесс атмосферной коррозии можно описать математическими моделями.

Для построения модели атмосферной коррозии вводятся следующие понятия:

1) Коррозионный эффект (КЭ), характеризующий коррозионные потери, является функцией продолжительности увлажнения t металла адсорбционными или фазовыми (за счёт прямого попадания воды) плёнками, а также функцией концентрации C агрессивного компонента в атмосфере и в плёнке влаги на поверхности. Увлажнение поверхности зависит от влажности воздуха, температуры, солнечной радиации, воздухообмена и других факторов. Для определения скорости атмосферой коррозии предложена общая модель процесса:

$$\text{КЭ} = \vartheta_a t_a + \vartheta_\phi t_\phi, \quad (49)$$

где ϑ_a и ϑ_ϕ – скорость коррозии металла под адсорбционной и фазовой плёнками воды, соответственно; t_a и t_ϕ – продолжительность увлажнения поверхности адсорбционной и фазовой плёнками воды.

Разделение водных плёнок на адсорбционную и фазовую основано на различии их физико-химических свойств. Поверхностная и объёмная электропроводность воды в адсорбированном состоянии ниже, чем в объёмной фазе. Установлено, что при температурах до -20°C на поверхности твёрдых тел, в том числе и металлов, существует квазижидкая плёнка воды. Растворение газов в адсорбционной плёнке воды становится заметным только с определённых толщин. Например, диоксид серы SO_2 начинает растворяться только при наличии 5...8 молекулярных слоев воды. Толщины адсорбционных слоев влаги зависят не только от относительной влажности, но и от температуры воздуха и имеет максимум в температурной области, близкой к нулю (0°C). Область перехода адсорбционных плёнок воды к фазовым характеризуется толщинами 10...100 нм. Если предположить, что скорость коррозии металлов под адсорбированными плёнками описывается линейной функцией от концентрации загрязнения в атмосфере, то выражение для КЭ принимает вид:

$$\text{КЭ} = \vartheta_a t_a + \alpha C t_a + \vartheta_\phi t_\phi, \quad (50)$$

где α – коэффициент, характеризующий влияние загрязнения, например, SO_2 или аэрозоля хлорида, на коррозию; C – концентрация загрязнения атмосферы; t_ϕ – суммарная продолжительность увлажнения поверхности жидкофазными и смешанными осадками в виде дождя, снега и росы; t_a – суммарная продолжительность нахождения поверхности конструкции во влажном воздухе с $W > 80\%$ (за вычетом t_ϕ); ϑ_a и ϑ_ϕ – скорость коррозии металла под адсорбционной и фазовой плёнками воды.

Коэффициент α показывает, во сколько раз возрастает скорость коррозии металла при введении в условно чистую атмосферу $1 \text{ мг/м}^3 \text{ SO}_2$ или

при осаждении на поверхность металла 1 мг/м^2 хлоридов в сутки. Если принять во внимание, что атмосфера загрязнена несколькими загрязнителями, то выражение для КЭ примет вид:

$$КЭ = \vartheta_a t_a + t_a \sum_i^n \alpha_i C_i + \vartheta_\phi t_\phi. \quad (51)$$

Если металлоконструкция эксплуатируется в отапливаемом помещении, то $t_\phi = 0$. Поэтому выражение для КЭ будет иметь вид:

$$КЭ = \left(\vartheta_a + \sum_i^n \alpha_i C_i \right) t_a. \quad (52)$$

Зависимость скорости коррозии от относительной влажности W и концентрации диоксида серы SO_2 имеет вид:

$$\vartheta_k = 1,028 \cdot 10^{-3} (W - 48,4) C_{SO_2} = 1,028\eta, \quad (53)$$

где η – атмосферный фактор с учётом влияния SO_2 .

При значительных загрязнениях атмосферы кинетика коррозионного процесса будет другой, и модели должны строиться с учётом коррозионных эффектов, полученных экспериментально или измеренных в условиях эксплуатации металлоконструкций. Для описания влияния климатических условий на надежность и долговечность металлических сооружений Кохом было введено понятие технической жёсткости климата и погоды, под которым понимается интенсивность воздействия комплекса климатических факторов на эксплуатационные свойства материалов и надёжность машин, оборудования и сооружений.

2.5. Методы защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии

Методы защиты от атмосферной коррозии делятся на две группы:

- 1) методы, направленные на воздействие на металл или конструкцию;
- 2) методы, направленные на воздействие на среду.

Методы первой группы подразделяются следующим образом:

а) нанесение металлических, конверсионных, неметаллических и комбинированных покрытий;

б) легирование металлов. Небольшие количества Cu , P , Ni , Cr в стали способствуют значительному снижению скорости коррозии в морской воде и промышленной атмосфере примерно на 30...50%. Легирование стали 2% Ni и 3% Cr снижает скорость коррозии дополнительно на 50...70%, в том числе в тропической атмосфере. Высоколегированные стали и алюминий, применяемые в конструктивных элементах зданий и сооружений, отличаются стойкостью к потускнению в городских и сельских районах, а

сплав хастеллой (54% Ni, 17% Mo, 5% Fe, 15% Cr, 4% W) – в морских атмосферах.

Из методов второй группы распространены следующие:

а) снижение относительной влажности путём повышения температуры воздуха или поглощения содержащейся в нем влаги. Понижение W до 50% во многих случаях достаточно для предотвращения атмосферной коррозии. Метод эффективен за исключением случаев, когда коррозия вызывается агрессивными примесями в воздухе (кислыми или щелочными парами, летучими ингредиентами древесины, пластмасс);

б) использование парофазных (летучих) ингибиторов коррозии. В качестве ингибиторов коррозии целесообразно применение веществ универсального действия, ингибирующих также процессы старения и биоповреждений;

в) применение дополнительной защиты с помощью консервационных составов, легко снимаемых покрытий и микровосковых составов, которые увеличивают время эксплуатации металлических сооружений в атмосферных условиях и относятся к методам комплексной защиты.

3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ

3.1. Теория электрохимической коррозии

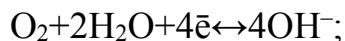
Электрохимическая коррозия (ЭХК) – это самопроизвольное разрушение металлов в жидких электропроводящих средах: электролитах, влажной атмосфере и почве; морской и речной воде, водных растворах солей, щелочей и кислот. При ЭХК устанавливается коррозионный ток и происходит растворение металла вследствие электрохимического взаимодействия с электролитом.

Поверхность металла в электролите электрохимически неоднородна, что приводит к образованию микрогальванических коррозионных элементов. На одних участках поверхности, называемых анодами, протекает реакция:

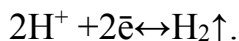


на других, называемых катодами, протекают реакции:

– в нейтральной среде



– в кислой среде



Когда коррозионный элемент разомкнут, на анодных и катодных участках реакции в прямом и обратном направлениях идут с одинаковой скоростью. Обратимые электродные потенциалы металлов $\varphi_{\text{обр}}$ зависят от характера электролита и температуры. Их рассчитывают по термодинамическим функциям. Для сравнительной оценки химической активности металлов используют стандартный обратимый электродный потенциал $\varphi_{\text{обр}}^{\circ}$, рассчитанный для температуры 298 К (25°C) и концентрации (активности) собственных ионов металла $C_M = 1$ моль/дм³.

В замкнутом коррозионном элементе скорости указанных реакций в прямом и обратном направлении становятся неодинаковыми. Реакция на аноде идет преимущественно в направлении ионизации металла, а на катоде – в направлении восстановления H^+ или O_2 . В результате возникает коррозионный ток: перемещения электронов в металле и ионов в электролите. Под влиянием этого на аноде и катоде устанавливаются необратимые электродные потенциалы $\varphi_{\text{необр}}$. По сравнению с обратимыми потенциалами они менее отрицательны для анода и менее положительны для катода. Разница значений необратимого и обратимого потенциалов пропорциональна силе тока в коррозионном элементе. Коэффициенты пропорциональности P_a и P_k называются поляризуемостью:

$$\varphi_{\text{обр}}^a - \varphi_{\text{необр}}^a = P_a I; \quad (54)$$

$$\varphi_{\text{обр}}^k - \varphi_{\text{необр}}^k = P_k I, \quad (55)$$

где I – сила тока.

Анодную P_a и катодную P_k поляризуемость металла в электролите определяют экспериментально. В определённых условиях некоторые металлы имеют большую анодную поляризуемость P_a и их называют пассивирующимися.

Значение коррозионного тока I , который устанавливается в коррозионном элементе и определяет скорость коррозии, рассчитывают по формуле

$$I = \frac{\varphi_{\text{обр}}^k - \varphi_{\text{обр}}^a}{P_k + P_a + R}, \quad (56)$$

где R – электрическое сопротивление коррозионного элемента.

Обратимый потенциал возможных катодных реакций $\varphi_{\text{обр}}^k$ зависит только от состава электролита и физических условий, в которых идёт процесс коррозии. Состав электролита определяется соотношением концентрации ионов H^+ и OH^- . Если ионов H^+ меньше, чем ионов OH^- , среду называют *щелочной*, если ионов H^+ больше – среду называют *кислой*, а если их концентрации равны – *нейтральной*.

При коррозии в нейтральных средах (влажный воздух, речная и морская вода, хорошо аэрированные почвы), а также в щелочной среде катодный процесс для большинства металлов идёт по реакции $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$, а при коррозии в кислоте и в плохо аэрированных почвах по реакции $- 2H^+ + 2e^- \leftrightarrow H_2 \uparrow$. Обратимые потенциалы этих реакций при нормальном давлении воздуха и температуре $25^\circ C$ в нейтральной среде составляют соответственно $+0,81V$ и $-0,42V$.

В окислительных кислотах в катодном процессе кроме H^+ участвуют анионы кислоты. Химический состав технически чистых металлов и сплавов определяет электродный потенциал металла $\varphi_{обр}^a$. Коррозийная стойкость будет тем выше, чем меньше разница между $\varphi_{обр}^k$ возможной катодной реакции и $\varphi_{обр}^a$ в конкретных условиях коррозии. Химический состав корродируемой поверхности определяет поляризацию анода P_a и катода P_k . Их значения снижаются с увеличением площади анода и катода. Фазовый состав и структура при одном и том же химическом составе стали влияют на электрохимические параметры.

Однофазные структуры более коррозионно-стойки по сравнению с многофазными, так как анодами в них являются дефектные участки кристаллов: дислокации, высоко- и малоугловые границы. При коррозии разрушаются только анодные участки. Площадь анодов в металлах и в однофазных сплавах не велика. Это увеличивает P_a , но уменьшает ток и скорость коррозии, металл с мелкокристаллической структурой корродирует быстрее, чем с крупнокристаллическим строением. В углеродистых сталях наименьшей коррозионной стойкостью обладает троостит. Коррозионная стойкость многофазных сплавов определяется, прежде всего, электродными потенциалами основной и вторичной фаз. Частицы анодных вторичных фаз не изменяют коррозионную стойкость сплава, так как они растворяются в начале процесса коррозии и поверхность становится однофазной. С увеличением дисперсности и площади катодных включений уменьшается P_k , а коррозионный ток растёт.

Электрическое сопротивление коррозионного элемента мало, так как металлы и электролит обладают высокой электрической проводимостью. Кроме того, анод непосредственно контактирует с катодом. Всё это объясняет приверженность металлов электрохимической коррозии. На коррозионную стойкость металлов оказывают влияние плёнки продуктов коррозии, образующиеся на корродируемой поверхности. Их защитные свойства проявляются с увеличением электрического сопротивления и поляризуемостей анода P_a и катода P_k . Электролит может растворять такие защитные плёнки и снижать коррозионную стойкость. Растворимость защитных плёнок у разнообразных металлов проявляется в различных электролитах. Пассивирующиеся металлы имеют коррозионную стойкость

в нейтральных и кислых окисляющих средах, а также в щелочах (кроме алюминия). Непассивирующиеся металлы стойки в нейтральных и щелочных средах, а в кислых средах, в особенности окисляющих, активны. По характеру разрушения различают равномерную и местную коррозию. Скорость равномерной коррозии оценивают удельной потерей массы в единицу времени ($\text{мг}/(\text{м}^2 \cdot \text{с})$) или уменьшением размера за определённый период времени ($\text{мкм}/\text{год}$).

В зависимости от условий, в которых протекает процесс коррозии, ЭХК называют атмосферной, морской, почвенной, кислотной, щелочной.

3.2. Электрохимическая коррозия в почвах и грунтах

Почва – внешний слой литосферы, формирующийся в результате одновременно протекающих процессов выветривания горных пород и почвообразования, обусловленного деятельностью микроорганизмов и растений. Грунт – это горные породы, не подвергаемые выветриванию и расположенные ниже зоны жизнедеятельности большинства микроорганизмов и растений.

Влажную почву и грунт, являющиеся гетерогенной капиллярно-пористой, а часто и коллоидной системой, можно считать проводниками второго рода, то есть электролитами, а процесс коррозии металла в почве и грунте можно рассматривать с позиции электрохимической теории. Почва и грунт – ионные проводники электрического тока даже при минимальной влажности, то есть при наличии в почве только химически или физико-химически связанной воды. Подземная электрохимическая коррозия – это процесс разрушения металла вследствие его взаимодействия с коррозионной средой (раствором почвенного электролита), при котором ионизация атомов металла и восстановление окислительной компоненты коррозионной среды протекают не в одном акте, и их скорости зависят от электродного потенциала. Электрохимическая коррозия сопровождается протеканием электрического тока. Различают следующие виды коррозии:

1) Подземная коррозия – коррозия в почвах и грунтах, вызываемая электрохимическими микро- и макропарами, возникающими на металле в местах соприкосновения его с коррозионной средой, играющей роль электролита. Коррозионные пары возникают при неоднородности металла сооружения, неоднородности структуры почвы и состава электролита, различии температуры, влажности и воздухопроницаемости почвы по трассе сооружения и т.д. Подземная биокоррозия вызывается жизнедеятельностью микроорганизмов, воздействующих на металл. Процесс завершается электрохимической коррозией.

2) Электрокоррозия – коррозия металлического подземного сооружения, вызванная проникновением токов утечки (например, с рельсов

электрифицированного транспорта или других промышленных электроустановок и сооружений). Электрокоррозия имеет разновидности:

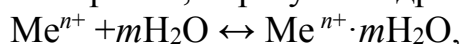
а) коррозия блуждающим током – электрохимическая коррозия металла под действием блуждающего тока;

б) коррозия внешним током, происходит при протекании через металл и электролит электрического тока от постороннего источника.

Различают также сплошную и местную коррозию, равномерную, неравномерную и контактную коррозию. Анодный процесс заключается в переходе металла анода в электролит в виде катионов с оставлением эквивалентного количества электронов в металле:

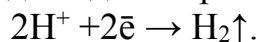


Катионы, переходя в электролит, образуют гидратированные ионы:



где m – количество молекул воды в гидратированном виде; n – валентность металла.

Освободившиеся электроны перемещаются по металлу от анодного участка к катодному, где участвуют в реакции восстановления. Катодный процесс сопровождается ассимиляцией, то есть поглощением избыточных электронов деполяризаторами электролита. При подземной коррозии деполяризация происходит за счёт разряда ионов водорода (водородная деполяризация) и ионизации атомов кислорода (кислородная деполяризация). В кислых средах водородная деполяризация протекает по реакции:



При наличии кислорода в электролите происходит кислородная деполяризация с образованием гидроксид-ионов:



Большинство почв и грунтов имеют нейтральную реакцию, поэтому процесс коррозии подземных металлических сооружений протекает с кислородной деполяризацией. Ионы Fe^{2+} и гидроксид-ионы OH^- образуют нерастворимый осадок $\text{Fe}(\text{OH})_2$, который может разлагаться:



Общая реакция коррозии складывается из двух сопряженных, но самостоятельно протекающих процессов: анодный и катодный. В большинстве случаев эти процессы протекают на различных участках, так как поверхность металлической конструкции состоит из некоторого числа микро- и макрокоррозионных пар, и скорость коррозии зависит от числа таких пар и интенсивности их работы. Такой механизм коррозии называется гетерогенно-электрохимическим. Если анодные и катодные процессы протекают на одном и том же участке, чередуясь, то это гомогенно-электрохимический механизм коррозии. Разрушение металла происходит только на анодных участках. На катодных участках потерь металла не наблюдается. По гомогенному механизму протекает коррозия чистых металлов. Наличие примесей и структурная неоднородность стали, микро-

структурная неоднородность прилегающих почвы или грунта, несплошность слоев оксида железа на стали приводят к возникновению микрокоррозионных элементов. Различный состав электролита и различные условия аэрации у отдельных участков поверхности металлического сооружения, контакт разнородных металлов приводят к возникновению макрокоррозионных гальванических элементов. Скорость сопряженного коррозионного процесса определяется скоростью той реакции, которая протекает с наименьшей интенсивностью. Процесс, кинетика которого определяет скорость коррозии, называется контролирующим. В плотных или увлажнённых почвах наблюдается катодный контроль при коррозии металлов. Анодный контроль характерен больше для сухих, рыхлых и хорошо аэрируемых почв, когда затруднен отвод катионов металла от анодного участка поверхности металлоконструкции. При равенстве скоростей анодного и катодного процессов наступает равновесие в системе «металл – почва». Потенциал металла относительно электролита, при котором наступает равновесие и растворение металла прекращается, называется равновесным потенциалом. Равновесные потенциалы металлических электродов, погруженных в раствор собственной соли с эквивалентной концентрацией ионов данного металла, равной 1 моль/дм³, измеренные относительно нормального водородного электрода, потенциал которого условно равен нулю, называются нормальными потенциалами. Нормальный потенциал является количественной мерой химической активности металлов в воде и водных растворах их собственных солей. Металлы образуют электрохимический ряд напряжений, в котором они расположены по убыванию их химической активности или по увеличению алгебраической величины нормального потенциала. Чем дальше в ряду напряжений металлы расположены друг от друга, тем больше разность потенциалов и большей величины ток возникает при замыкании цепи электродов.

При подземной коррозии металлы находятся не в растворах солей, а в растворах других электролитов, поэтому в электродных процессах на границе раздела «металл – электролит» могут принимать участие также ионы других металлов или ионы водорода H^+ . При этом на величину потенциала более весомое влияние по сравнению концентрацией собственных ионов оказывает водородный показатель рН, то есть концентрация ионов H^+ . Кроме того, влияют совместно протекающие различные процессы: образование ионов OH^- , выделение молекулярного водорода H_2 , реакции, приводящие к появлению оксидных и других плёнок. Установившийся в таких условиях потенциал отличается от нормального и называется стационарным, или естественным. Стационарный потенциал – это равновесный потенциал металла в данном конкретном электролите при отсутствии внешнего тока. При установлении стационарного естественного потенциала ток, идущий на растворение металла на анодных участ-

ках, полностью компенсируется током, идущим на восстановление O_2 на катодных участках. Стационарные потенциалы обычно измеряют относительно медносульфатного неполяризующегося электрода сравнения, который практически не изменяет потенциала при прохождении через него тока и имеет определённый равновесный потенциал, равный 0,34В относительно нормального водородного электрода.

Значение стационарного потенциала углеродистых и низколегированных сталей в грунте по отношению к медносульфатному электроду сравнения примерно одинаково и близко к $-0,55В$. В зависимости от состава и влажности грунтов, а также состояния защитных покрытий величина стандартного потенциала может колебаться на $\pm 0,2В$. Смещение потенциала в отрицательную сторону происходит при увеличении влажности, снижении удельного электрического сопротивления защитного покрытия. Во влажной и глинистой почве стационарный потенциал более отрицателен, чем в песчаной. Во влажной и глинистой почве он может достигать $-0,7...-0,8В$, а в песчаных $-0,3...-0,4В$ по отношению к медносульфатному электроду сравнения. Продукты коррозии, содержащиеся на поверхности металла, смещают величину стационарного потенциала в положительную сторону. Чем отрицательнее стационарный потенциал металлической конструкции в почве или грунте, тем сильнее она склонна подвергаться коррозии. Однако даже при отсутствии блуждающих токов и токов катодной защиты величина стационарного потенциала не является однозначным показателем коррозионной опасности подземного металлического сооружения.

Потенциал любого электрода при погружении его в электролит в той или иной степени изменяется, когда через него пропускается электрический ток и достигает значения, которое называется потенциалом под током, или поляризационным потенциалом. При этом происходит поляризация электрода.

Поляризация – это любое трансформирование поверхности металла, находящегося в электролите, возникающее в результате воздействия входящего или выходящего тока и связанное с изменением потенциала на границе раздела «металл – электролит».

Причиной возникновения поляризации является замедленное протекание какой-либо стадии коррозионного процесса. Такой замедленной стадией чаще всего является изменение концентрации катионов металла, водорода, свободного кислорода в приэлектродном слое. Такая поляризация называется концентрационной. Зависимость потенциала от концентрации ионов металла или водорода описывается уравнением Нернста:

$$\varphi_{\frac{Me^{n+}}{Me^0}} = \varphi_{\frac{Me^{n+}}{Me^0}}^0 + \frac{RT}{nF} \ln(C_{Me^{n+}}), \quad (57)$$

где $\varphi_{\frac{\text{Me}^{n+}}{\text{Me}^0}}$ – нормальный потенциал данного металла; R – универсальная газовая постоянная, равная 8,314 Дж/(моль·К); T – абсолютная температура; F – число Фарадея, равное 96480 Кл/моль; n – степень окисления металла, которую он проявляет в данной электродной реакции; $C_{\text{Me}^{n+}}$ – концентрация собственных ионов металла в растворе, моль/дм³.

Если замедленной стадией является процесс растворения металла на анодных участках поверхности, то наблюдается анодная поляризация, при которой потенциал металла смещается в более положительную сторону. При электрохимической коррозии металла любого вида имеет место поляризация. Поляризация задерживает разрушение металла, уменьшая скорость электрохимических процессов.

Процессы деполяризации уменьшают поляризацию, смещение потенциалов у электродов и увеличивают скорость коррозии.

Зависимости скоростей анодной и катодной реакции коррозионного процесса представлены на поляризационных коррозионных диаграммах (рис. 3.2.1).

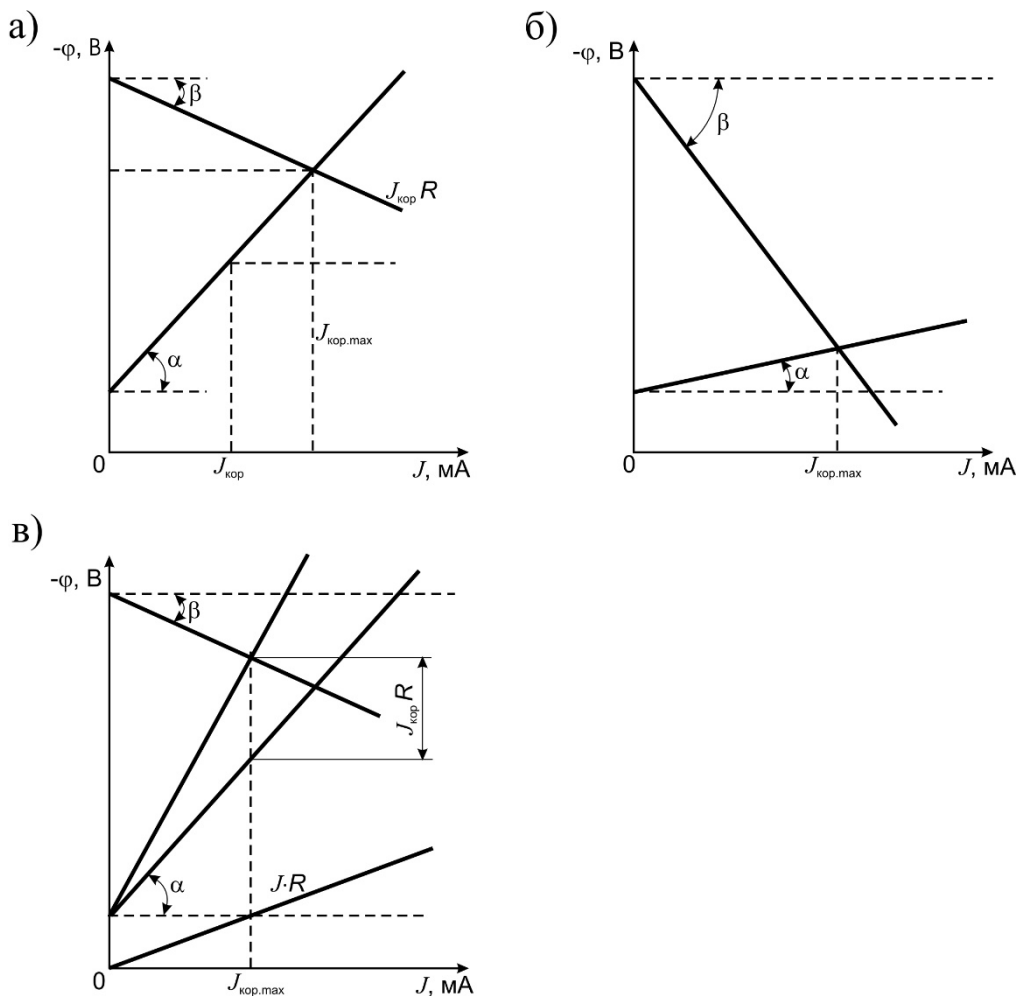


Рис. 3.2.1. Коррозионные диаграммы для различных контролирующих факторов процесса коррозии:
а – катодный контроль; б – анодный контроль; в - катодно-омический контроль

Наклон поляризационных кривых характеризует скорость протекания электродной реакции и находится в прямой зависимости от поляризационного сопротивления и силы тока: чем меньше угол наклона, тем больше скорость электродной реакции, так как снижается сопротивление электрода протеканию на нём реакции. Величины $\text{tg}(\alpha)$ и $\text{tg}(\beta)$ представляют собой поляризационные сопротивления катода R_k и анода R_a , соответственно. Сопротивления R_k и R_a определяют контролирующий фактор процесса коррозии.

Скорость коррозии металла в грунте и почве зависит от многих их свойств: структуры, пористости, влажности, минерализации грунтовых вод, рН, воздухопроницаемости, удельного электрического сопротивления и температуры среды. Влажность и водопроницаемость определяются структурой и пористостью почв и грунтов. Влажность – это степень наполнения водой почвы; она равна отношению массы воды, находящейся в единице объёма почвы, к массе твёрдого сухого вещества в этом же объёме. Влажность существенно влияет на коррозионный процесс. При увеличении влажности уменьшается удельное электрическое сопротивление почвы, и это стимулирует протекание коррозионных процессов. С влажностью почвы связана её аэрируемость, или воздухопроницаемость. Изменение этих свойств по глубине залегания подземного металлического сооружения является причиной образования пар дифференциальной аэрации: при недостатке кислорода образуется анод, а при его избытке – катод электрохимической пары.

Солевой состав почвы и значение рН почвенного электролита не являются однозначными показателями степени коррозионной активности почвы. В солончаковых почвах наблюдается значительное количество ионов Cl^- , поэтому эти почвы коррозионно-активны по отношению к стали. Кислые, гумусовые и болотные почвы имеют низкое значение водородного показателя рН. По величине рН почвы делятся на кислые с рН=0...5; нейтральные – с рН=6...8; щелочные – с рН=9...14. Минимальная агрессивность почвы для некоторых металлов наблюдается при следующих значениях рН: железо – 10...14; свинец – 7...8; алюминий – 6...7.

Присутствующие в почве ионы Cl^- и SO_4^{2-} затрудняют образование сплошных защитных плёнок. Высокое содержание хлоридов сопровождается интенсивной коррозией стали. Для алюминиевых конструкций опасно присутствие в почве и грунте растворимых хлористых солей, а для свинцовых оболочек кабелей опасно присутствие органических и азотистых соединений.

Интегральным показателем, характеризующим все перечисленные факторы, является удельное электрическое сопротивление почвы ρ , равное сопротивлению протеканию электрического тока в условном почвенном проводнике площадью поперечного сечения 1 м^2 и длиной 1 м . В определённом диапазоне между ρ и коррозионной активностью почвы существует прямая зависимость: чем меньше удельное электрическое сопротивление почвы, тем больше интенсивность коррозии. Величина ρ наиболее точно характеризует коррозионную активность почв и грунтов по отношению к стали.

Коррозионную активность грунтов по отношению к стали подземных сооружений оценивают по удельному сопротивлению грунта, по потере массы образцов и плотности поляризующего тока (табл. 3.2.1).

Т а б л и ц а 3 . 2 . 1

Коррозионная активность грунтов по отношению к стали

Коррозионная активность	Удельное электрическое сопротивление грунта, Ом·м	Потеря массы образца, г	Средняя плотность поляризующего тока, мА/см ²
Низкая	Свыше 100	До 1	До 0,05
Средняя	20...100	1...2	0,05...0,20
Повышенная	10...20	2...3	0,20...0,30
Высокая	5...10	3...4	0,30...0,40
Очень высокая	До 5	Свыше 4	Свыше 0,40

Коррозию подземных металлических сооружений вызывают и блуждающие токи. Основные источники блуждающих токов в земле – это пути электрифицированного рельсового транспорта, работающего на постоянном или переменном токе промышленной частоты (рельсы железных дорог, трамвая, метрополитена), линии электропередачи по системе «провод – земля». При протекании тягового тока по рельсам вследствие несовершенной электроизоляции происходит утечка тока в грунт, что сопровождается падением напряжения. Суммарный ток утечки зависит от параметров рельсового пути: чем меньше продольное и больше переходное сопротивление пути, тем меньше суммарное падение напряжения. Наличие блуждающих токов по трассе проектируемого подземного металлического сооружения определяется по результатам измерений разности потенциалов между проложенными в данном районе подземными металлическими конструкциями и землей. Для измерения разности потенциалов применяют высокоомные вольтметры с внутренним сопротивлением не менее 20 кОм . Контакт с грунтом осуществляется с помощью стального или неполяризующего электрода сравнения. Показания вольтметра рекомендуется отмечать через каждые $5...10$ минут в каждом измерении. Если разность потенциалов изменяется по величине и знаку или только по величине, то это указывает на наличие в земле блуждающих токов. Если же измеряемая разность потенциалов имеет устойчивый характер, то это указывает на наличие в земле токов почвенного происхождения, либо токов от линии

передач постоянного тока по системе «проводник – земля». Распределение блуждающих токов в земле зависит от потенциалов рельсов относительно окружающей среды, которые непрерывно изменяют свою величину в результате постоянного изменения нагрузки подвижного состава. В зависимости от числа и расположения электровозов потенциалы отдельных участков рельсового пути будут изменяться как по величине, так и по знаку.

Протекающие в земле блуждающие токи, встречая на своем пути металлические конструкции, проникают в них и текут на некотором протяжении, создавая анодные и катодные зоны.

Подземные сооружения, находящиеся под действием блуждающих токов, обладают обратной полярностью по отношению к грунту по сравнению с соответствующими участками рельсовой сети. Коррозия металла в поле блуждающих токов протекает по законам электролиза. При этом разрушение металла интенсифицируется процессами почвенной коррозии. Совпадение анодных зон коррозионных пар и блуждающих токов приводит к усилению коррозии. При больших потенциалах блуждающих токов наблюдается подавление тока анодной цепи макропар, возникающих в процессе почвенной коррозии, и распространение разрушения на все макроучастки сооружения в анодной зоне блуждающих токов. Длина этих зон определяется изменением потенциала на границе контакта «сооружение – грунт».

Блуждающие токи смещают величину поляризационного потенциала сооружения в анодных зонах в положительную сторону относительно стационарного потенциала, а в катодных зонах – в более отрицательную область значений. Если анодная зона блуждающих токов устойчива, то интенсивность процесса коррозии не зависит от величины рН грунтов и от их солесодержания. Степень коррозионной опасности, в основном, определяется поверхностной плотностью тока утечки. Существенным фактором, ограничивающим блуждающие токи, является изоляция подземного сооружения. Сопротивление изоляции подземной металлической конструкции – наиболее существенный фактор ограничения блуждающих токов, воздействующих на сооружение.

В знакопеременной зоне влияния блуждающих токов материальные потери от коррозии снижены. По мере увеличения частоты тока отклонение от закона Фарадея также увеличивается. Степень несимметрии блуждающих токов по амплитуде, а также неравенство продолжительности анодных и катодных импульсов могут быть охарактеризованы усреднённым коэффициентом γ :

$$\gamma = \frac{q^+}{q^+ + q^-}, \quad (58)$$

где q^+ и q^- – количество электричества, «стекающего» с сооружения во время анодных и катодных импульсов соответственно.

Оценку степени коррозионной опасности в знакопеременных зонах производят, измеряя разность потенциалов «сооружение – грунт». Коэффициент несимметричности блуждающих токов рассчитывают по формуле

$$\gamma = \frac{S^+}{S^+ + S^-}, \quad (59)$$

где S^+ и S^- – суммарная площадь положительных и отрицательных импульсов за время измерения соответственно.

При планиметрировании анодных и катодных импульсов за нулевую линию принимают линию стационарного потенциала $\varphi_{ст}$. Для стали принято $\varphi_{ст}=0,55$ В, для Pb – $\varphi_{ст}= 0,44$ В, а для Al – $\varphi_{ст}=-0,7$ В.

Коэффициент γ изменяется в пределах от 0 до 1. Устойчивому катодному состоянию сооружения соответствует предельное значение $\gamma=0$, а устойчивому анодному состоянию – $\gamma=1$.

Знакопеременный блуждающий ток со значительным преобладанием катодных импульсов создает условия, приближающиеся к условиям коррозионной безопасности (табл. 3.2.2).

Т а б л и ц а 3 . 2 . 2

Оценка степени коррозионной безопасности в знакопеременных зонах

Коэффициент несимметричности γ	Степень опасности электрокоррозии и рекомендации по защите
До 0,3 0,3...0,6	Безопасная зона Сравнительно опасная зона. Катодная поляризация осуществляется во вторую очередь после защиты в устойчивых анодных зонах.
Свыше 0,6	Опасная зона. Катодная поляризация осуществляется наравне с защитой в устойчивых анодных зонах

В результате воздействия блуждающих токов на сооружениях из металла могут создаваться условия для искрообразования и процесса электрохимической коррозии. Продукты коррозии, образующиеся на поверхности стали в грунтах при воздействии переменного тока, более плотные, чем продукты коррозии при действии постоянного тока. Неравномерность и несплошность их активизируют действие переменного тока, так как в местах оголения металла резко возрастает плотность тока утечки, вследствие чего активно развиваются локальные поражения стали в виде питтингов и глубоких язв, создающие опасность сквозных повреждений.

Смещение электродного потенциала металлоконструкции, вызванного переменным током, измеряют по схеме с компенсацией стационарного потенциала (рис. 3.2.1).

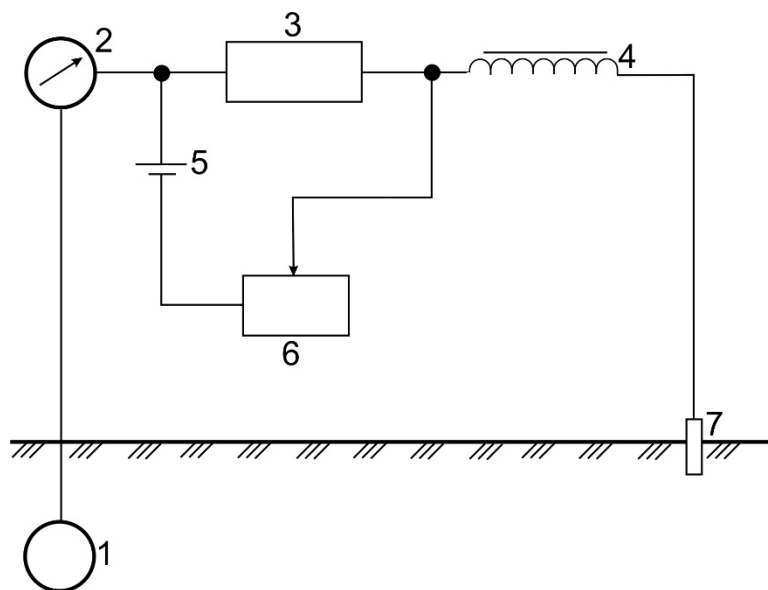


Рис. 3.2.1. Компенсационная схема измерения разности потенциалов «сооружение – грунт»:

1 – сооружение; 2 – милливольтметр; 3 – сопротивление 100 Ом;
4 – дроссель индуктивностью не менее 100 мГ; 5 – элемент типа 1,6-ФМЦ-V-3,2;
6 – регулируемое сопротивление 500 Ом;
7 – медносульфатный электрод сравнения

Если смещение электродного потенциала в отрицательную сторону на протяжении замеров неизбежно совпадает с увеличением переменного потенциала подземного сооружения по отношению к земле, то оно связано с воздействием переменного тока и свидетельствует о наличии коррозионной опасности.

3.3. Методы защиты от подземной ЭХК коррозии

Защита подземных металлических сооружений делится на пассивную и активную. К пассивной защите относятся: изоляция сооружения от контакта с окружающим грунтом и ограничение влияния блуждающих токов. Активной защитой является создание защитного потенциала сооружения по отношению к окружающей среде.

Изоляция металлоконструкции от контакта с окружающей средой осуществляется выбором соответствующего для данной конструкции защитного покрытия, в наибольшей степени отвечающего условиям эксплуатации; рациональным выбором места расположения металлического сооружения; использованием специальных способов прокладки в

каналах, блоках, туннелях, коллекторах. Протяжённые подземные металлические сооружения должны прокладываться по трассам с наименьшей коррозионной опасностью: не агрессивные грунты, отсутствуют свалки мусора, промышленных отходов, стоки вод промышленных и коммунальных предприятий.

Влияние блуждающих токов уменьшают с помощью мероприятий по снижению силы блуждающих токов непосредственно на их источниках и на подземных металлических конструкциях, подверженных действию этих токов. Для этого следует относить сооружения на расстояние более 500 м от полосы отвода железной дороги, электрифицированной переменным током; относить трассу сооружения на расстояние более 100 м от рельсового пути постоянного тока.

Покрытия, защищающие подземные металлические сооружения от коррозии, должны отвечать следующим требованиям:

- 1) быть химически-, атмосферо- и биостойкими, эластичными и сплошными;
- 2) иметь хорошую адгезию к металлу конструкции;
- 3) обладать высокой диэлектрической проницаемостью;
- 4) обладать высокой механической прочностью;
- 5) сохранять защитные свойства при отрицательных и положительных температурах;
- 6) сопротивляться осмосу и электроосмосу;
- 7) не должен содержать компонентов, вызывающих коррозию защищаемого металла.

Защитные покрытия делятся на нормальные, усиленные и очень усиленные. В зависимости от используемых материалов покрытия бывают:

- а) полимерные, экструдированные из расплава, сплавляемых на трубах из порошков, накатываемые на трубы из эмалей, из липких изоляционных лент;
- б) битумные и каменноугольные мастики.

На стальных подземных большой протяженности газопроводах, нефтепроводах, нефтепродуктопроводах применяют полимерные, битумно-резиновые, битумно-полимерные и другие защитные покрытия, которые в зависимости от защитной способности делятся на два типа: нормальные и усиленные.

На газопроводах с давлением до 1,2 МПа, нефтегазопроводах и их ответвлениях, предназначенных для газоснабжения городов, населенных пунктов в сельской местности и промышленных предприятиях, защитное покрытие выбирают в зависимости от условий прокладки, температуры и диаметра трубопровода.

На магистральных трубопроводах диаметром 1020 мм и более независимо от удельного сопротивления грунта, а также на всех трубопроводах, прокладываемых в засоленных почвах любого района страны, в болотис-

тых, заболоченных и поливных почвах; на подводных переходах и в поймах рек, на переходах через автомобильные и железные дороги, на территориях компрессорных, газораспределительных и насосных станций; на пересечениях с различными трубопроводами, на участках промышленных и бытовых стоков, свалок мусора и шлака, на участках трубопроводов углеводородов применяются усиленные защитные покрытия. Во всех остальных случаях применяют защитные покрытия нормального типа.

Защитные покрытия очень усиленного типа применяют на стальных трубопроводах, прокладываемых в земле, в пределах территории городов и населённых пунктов, промышленных предприятий и на подземных ёмкостях сжиженного газа. Это битумно-полимерные, битумно-минеральные, полимерные, этиленовые и другие покрытия.

Защитная способность противокоррозионных покрытий с течением времени снижается в результате воздействия на них почвенного электролита и катодной поляризации при электрохимической защите. Качественную оценку состояния защитного покрытия производят по величине его электрического сопротивления (табл. 3.3.1).

Т а б л и ц а 3 . 3 . 1

Оценка качества защитных покрытий

Качество покрытия	Повреждения защитных покрытий	Примерные пределы удельного сопротивления, Ом·м
Отличное	Нет	10000 и выше
Хорошее	Очень мелкие и в единичном количестве	10000...1000
Удовлетворительное	Мелкие в небольшом количестве	1000...100
Плохое	Заметные на значительной площади	100...10
Очень плохое	Покрытие сильно разрушено	10...5
Совершенно разрушенное покрытие	Следы покрытия на сооружении	Меньше 5

В табл. 3.3.2 представлены конструкции некоторых битумных покрытий, а в табл. 3.3.3 – конструкции полимерных защитных покрытий.

Т а б л и ц а 3 . 3 . 2

Типы и материалы защитных битумных покрытий

Тип защитного	Материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее
---------------	------------------------------	-----------------------

покрытия		каждого слоя	общая
Нормальный	Грунтовка битумно-полимерная или битумная с расходом 0,1 кг/м ²	–	–
	Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	4,0	–
	Обмотка стеклохолста	–	–
	Наружная обёртка	0,5	4,5
Усиленный	Грунтовка битумно-полимерная или битумная с расходом 0,1 кг/м ²	–	–
	Мастика битумно-резиновая или битумно-полимерная	5,5	–
	Обмотка стеклохолста	–	–
	Наружная обёртка	0,5	6,0
Очень усиленный (для труб всех диаметров и ёмкостей для сжиженного газа)	Грунтовка битумная	–	–
	Мастика битумно-асбополимерная или битумно-гальковая	2,5	–
	Обмотка из стеклохолста	–	–
	Мастика битумно-асбополимерная или битумно-гальковая	2,5	–
	Обмотка из стеклохолста	–	–
	Мастика битумно-асбополимерная или битумно-гальковая	2,5	–
	Наружная обертка	В зависимости от материала	7,5

Таблица 3.3.3

Типы и материалы защитных полимерных покрытий

Тип защитного покрытия	Материалы защитного покрытия	Толщина, мм, не менее	
		каждого слоя	общая
Нормальный	Грунтовка полимерная или битумно-полимерная с расходом 0,1 кг/м ²	–	–
	Лента полиэтиленовая изоляционная липкая	0,5	–
	Наружная обёртка	1,0	1,5
Усиленный	Грунтовка полимерная или битумно-полимерная с расходом 0,1 кг/м ²	–	–
	Лента поливинилхлоридная изоляционная	0,7	–
	Наружная обёртка	1,0	1,7
Очень усиленный (для труб всех диаметров и ёмкостей для сжиженного газа)	Грунтовка полимерная	0,1	–
	Изоляционная лента в три слоя	0,5	–
	Наружная обёртка	В зависимости от материала	2,6

Защита подземных металлических сооружений от коррозии принудительной анодной и катодной поляризацией называется электрохимической. Катодную поляризацию металлических подземных конструкций осуществляют таким образом, чтобы создаваемые на всей поверхности металлической конструкции поляризационные потенциалы по абсолютной величине были в определённом диапазоне: минимальные значения представлены в табл. 3.3.4, а максимальные – в табл. 3.3.5. Под поляризационным потенциалом понимают потенциал, который приобретает подземная металлическая конструкция в результате поляризации внешним током. Значения максимальных защитных потенциалов ограничены вследствие того, что при более отрицательных потенциалах покрытие отслаивается от металла под действием сил, действующих на границе раздела «металл – покрытие» в результате скопления миграционной воды под действием электроосмотического явления.

Таблица 3.3.4

Минимальные значения защитных поляризационных потенциалов

Металл конструкции	Электрод сравнения		Среда
	водородный	медносульфатный	
Сталь	–0,55	–0,85	Во всех средах
Свинец	–0,20	–0,50	Кислая
	–0,42	–0,72	Щелочная
Алюминий	–0,55	–0,85	Во всех средах

Таблица 3.3.5

Максимальные значения защитных поляризационных потенциалов

Металл конструкции	Защитное покрытие	Электрод сравнения		Среда
		водородный	медносульфатный	
Сталь	С защитным покрытием	-0,80	-1,10	Во всех средах
	Без защитного покрытия	Не ограничивается		
Свинец	С защитным покрытием	-0,80	-1,10	Кислая
	Без защитного покрытия	-1,00	-1,30	Щелочная
Алюминий	С частично поврежденным покрытием	-1,08	-1,38	Во всех средах

Катодную поляризацию осуществляют установками дренажной и катодной защиты, а также протекторными установками.

3.3.1. Электродренажная защита

Это наиболее эффективный метод защиты подземных металлических сооружений от блуждающих токов. В основу этого вида защиты положен принцип устранения анодных зон на сооружении. Это достигается дренажем (отводом) блуждающих токов с анодных зон сооружения в рельсовую часть цепи электротяги, имеющей отрицательный или знакопеременный потенциал. Потенциал металлического подземного сооружения смещается в отрицательную сторону, а анодные зоны, образованные утечкой блуждающих токов, ликвидируются. При этом катодные зоны в местах входа блуждающих токов в сооружение сохраняются. Электрический дренаж работает только в том случае, когда разность потенциалов «сооружение – элемент рельсовой сети» положительна или искусственно становится положительной. Электродренажную защиту осуществляют с помощью установок прямого, поляризованного и усиленного дренажа. Прямой дренаж прост по конструкции и имеет реостат для регулирования дренируемого тока (рис. 3.3.1.1).

Прямой электродренаж применяется в том случае, когда потенциал сооружения φ_c постоянно выше потенциала элемента рельсовой сети φ_r , в который отводится блуждающий ток. Во избежание утечки блуждающего тока в землю в пункте дренирования разность потенциалов «сооружение – рельсы» $\Delta\varphi_{cp}$ должна быть больше разности потенциалов «сооружение – земля» $\Delta\varphi_{cz}$. Прямой дренаж имеет двухстороннюю проводимость, поэтому имеет применение в том случае, когда исключена возможность стекания токов рельсовой сети в сооружение. Поляризованный дренаж

применяется в тех случаях, когда потенциал сооружения φ_c по отношению к потенциалам рельсов φ_r и земли φ_z положительный или знакопеременный, то есть направление блуждающего тока меняется. Поляризованный дренаж обладает односторонней проводимостью, которая достигается применением релейно-контактной аппаратуры, полупроводниковых диодов или их комбинаций. Усиленный дренаж – это комбинация вентильной электродренажной установки и станции катодной защиты. Усиленный электродренаж используют при положительном или знакопеременном по отношению к земле потенциале сооружения, что обусловлено действием нескольких источников блуждающих токов. Назначение усиленного электродренажа – создание защитного отрицательного потенциала на сооружении в тот момент, когда участок рельсового пути приобретает потенциал более положительный, чем потенциал близко расположенного сооружения.

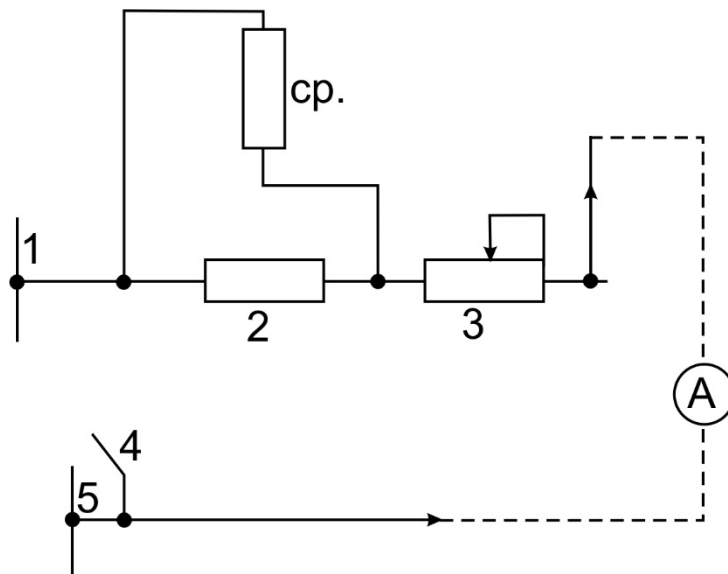


Рис. 3.3.1.1. Принципиальная схема прямого электрического дренажа:
 1 – рельс; 2 – предохранитель; 3 – регулируемое сопротивление;
 4 – рубильник; 5 – сооружение (трубопровод, металлоконструкция);
 CP – сигнальное реле; A – амперметр для контроля тока

3.3.2. Протекторная защита

Это разновидность катодной защиты, требующая внешнего источника тока. Протекторную защиту осуществляют катодной поляризацией сооружения путём присоединения к нему через изолированный проводник анодного протектора, имеющего более отрицательный потенциал по отношению к окружающему грунту, чем защищаемое сооружение.

На рис. 3.3.2.1 представлена установка протекторной защиты.

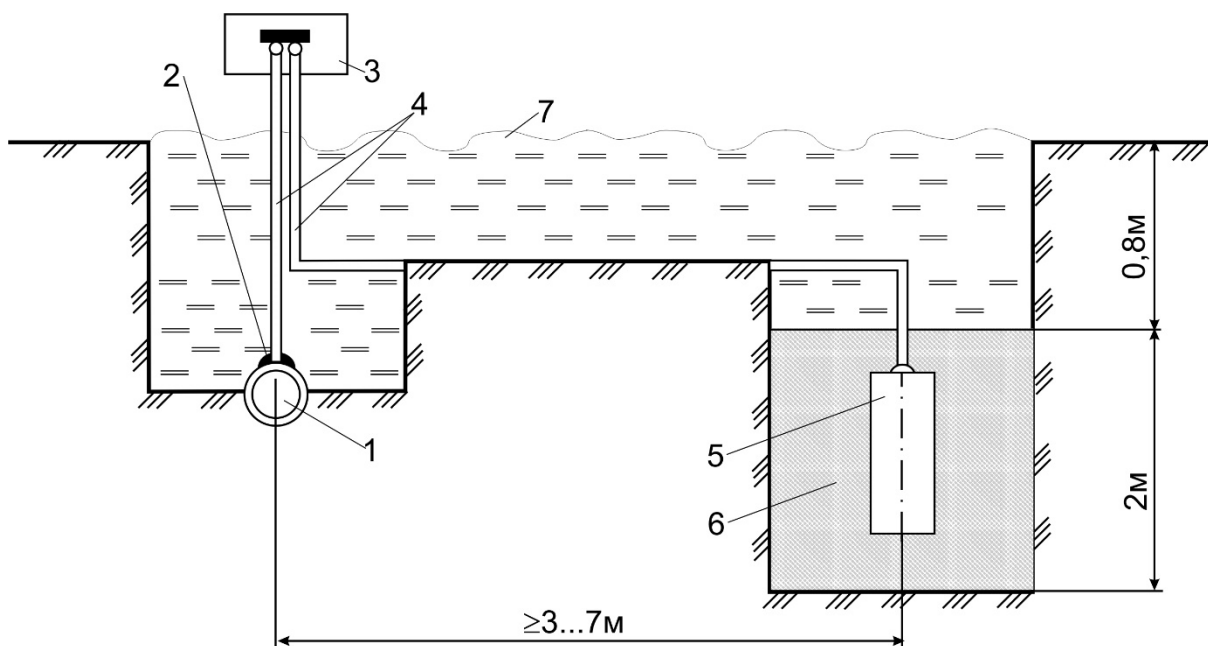


Рис. 3.3.2.1. Схема одиночной установки:
 1 – защищаемое сооружение; 2 – контакт с сооружением; 3 – контрольно-измерительная колонка; 4 – изолированный провод; 5 – протектор; 6 – заполнитель-активатор; 7 – насыпной грунт

Поляризованный ток необходимый для защиты, создается крупным электрохимическим элементом, в котором катодом является металл защищаемого сооружения, а анодом – более электроотрицательный металл. Энергоотдача такого элемента незначительна, поэтому создают не один элемент, а несколько. Протекторы изготавливают из сплавов на основе магния, цинка или алюминия, то есть металлов, имеющих более электроотрицательный потенциал, чем железо. Лучший эффект в почвенных условиях имеют магниевые сплавы. Для защиты подземных сооружений используют протекторы: ПМ5У, ПМ10У, ПМ20У; протекторы с анодами: ПМ5, ПМ10, ПМ20.

Аноды изготавливают из магниевых сплавов марки МПУ и МПУ-вч (магниевый протекторный универсальный и магниевый протекторной высокой чистоты). Внутри анода помещается контактный стальной сердечник для подключения к протектору.

Используются протекторы с активатором. Активатор – это смесь солей, в которую помещен анод с целью повышения эффективности протекторной установки. В присутствии активатора снижается собственная коррозия, уменьшается анодная поляризация, снижается сопротивление растеканию тока с протектора, устраняются причины образования плотных слоёв продуктов коррозии на поверхности протектора. Активатор обеспечивает стабильный во времени ток в цепи «протектор – сооружение» и увеличивает срок службы протектора. Наибольшее применение нашёл

активатор, состоящий из следующих компонентов: сульфат натрия гранулированный Na_2SO_4 – 25%; сульфат кальция CaSO_4 – 25%; глина бентонитовая – 50%.

Стационарные потенциалы протекторов с анодами из сплава МПУ и МПУ-вч относительно медносульфатного электрода сравнения соответственно равны $-1,6$ В и $-1,62$ В. Теоретическая токоотдача для указанных протекторов составляет 2332 А·ч/кг. Для защиты подземных сооружений могут быть применены магниевые аноды марок: П1-69, П2-69, П3-69 и П4-69, используемые для защиты морских нефтепроводов от коррозии. Протекторы этой серии выпускают без активатора, для защиты подземных сооружений их следует применять с активатором, количество которого зависит от размеров протектора и диаметра скважины. Условия применения протекторной защиты во многом зависят от внешних факторов, а именно: степени оголения металла защищаемого сооружения, наличия блуждающих токов и параметров, определяющих свойства грунта. Протекторная защита – это эффективный метод защиты подземных сооружений, проложенных в грунтах с удельным сопротивлением не более 50 Ом·м, при условии, что блуждающие токи невелики или отсутствуют, а также если они вызывают анодные или знакопеременные смещения потенциалов подземных металлоконструкций, средние значения которых не превышают 0,1В.

Плотность необходимого защитного тока для подземных сооружений не должна превышать 10 мА/м². Наилучший эффект протекторной защиты достигается, когда подземное сооружение электрически не связано с другими заземленными конструкциями и имеет хорошее защитное покрытие. Протяженность зоны для протекторной защиты может быть до 70 м. Протекторы с активатором размещают в скважинах или шурфах в грунтах с удельным электрическим сопротивлением не более 50 Ом·м. Если протекторный анод без активатора, то его устанавливают в грунтах с удельным сопротивлением не более 10 Ом·м.

Протекторы желательно устанавливать глубже как в вертикальном, так и в горизонтальном направлениях. При глубине укладки более 1,5 м разница между сопротивлениями растеканию тока горизонтально и вертикально размещённых протекторов составляет 1...2%. Формы и размеры протектора оказывают определённое влияние на сопротивление растеканию. Наименьшее сопротивление растеканию при неизменной массе имеют протекторы с удлинённой формой. Для более эффективного использования протекторных анодов необходимо высоту столба активатора увеличивать и выполнять соотношение $l_{\text{ак}}/l_{\text{ан}} > 3$ (где $l_{\text{ак}}$ – высота столба активатора; $l_{\text{ан}}$ – длина анода). Как правило, протекторы устанавливают в стороне от защищаемого сооружения. Допускается при принятии вынужденных решений устанавливать протекторы под трубопроводами. Расстояние от протектора до защищаемого сооружения принимается равным от 5 до 10 м, так как при более близком расстоянии протекторов

может произойти повреждение защитного покрытия солями растворяющегося протектора.

В табл. 3.3.2.1 приведена классификация протекторов.

Т а б л и ц а 3 . 3 . 2 . 1

Классификация протекторов в зависимости от коррозионной активности грунта

Удельное сопротивление грунта, Ом·м	Коррозионная активность грунта	Методы электрохимической защиты
1000...250	Низкая	Катодная поляризация только на магистральных трубопроводах и отводах от них. Катодная защита
250...100		
100...50	Средняя	То же
50...20		Катодная защита. Магниевые протекторы массой 5 кг
20...10	Повышенная	Катодная защита. Магниевые протекторы массой 10 кг
10...5	Высокая	Катодная защита. Магниевые и цинковые протекторы массой 10...20 кг (при $pH \leq 4$ такие протекторы не применяют)
До 5	Весьма высокая	Катодная защита. Магниевые и цинковые протекторы массой 20 кг (при $pH \leq 4$ такие протекторы не применяются)

Протекторные установки применяют для электрохимической защиты следующих подземных металлических сооружений:

- а) резервуаров и газопроводов сжиженных газов, не имеющих контактов со смежными протяжёнными металлическими конструкциями;
- б) внутриквартальных газопроводов природного газа или вводов газопроводов к потребителям, которые не обеспечены защитными потенциалами;
- в) отдельных участков водопроводов, изготовленных из стальных труб;
- г) участков стальных трубопроводов, электрически отсечённых от общей сети изолирующими границами и изолирующими вставками.

3.3.3. Катодная защита внешним током

Катодная поляризация возникает с помощью наложенного электрического тока от внешнего источника, обычно выпрямителя, который преобразует переменный ток промышленной частоты в постоянный. Отрицательный полюс источника подключают к защищаемому сооружению, которое выполняет функции катода. Анодом является специальное анодное заземление, подключаемое к положительному полюсу источника. Постоянный ток проходит от анодного заземления к защищаемому сооружению,

создаёт в земле электрическое поле, которое обуславливает уменьшение потенциала сооружения, что и приводит к прекращению в нём анодных коррозионных процессов. В простейшем случае получается трёхэлектродная система. Коррозионная диаграмма при полной поляризации такой системы представлена на рис. 3.3.3.1. Так как почвенный электролит обладает высокой электропроводностью, то омическим сопротивлением можно пренебречь. Для прекращения работы такого элемента « $\varphi_{ок} - \varphi_{оа}$ » необходимо, чтобы катод был поляризован до точки «б», соответствующей первоначальному уровню потенциала анода $\varphi_{оа}$, то есть $\varphi_{оа} = \varphi_{ок}$.

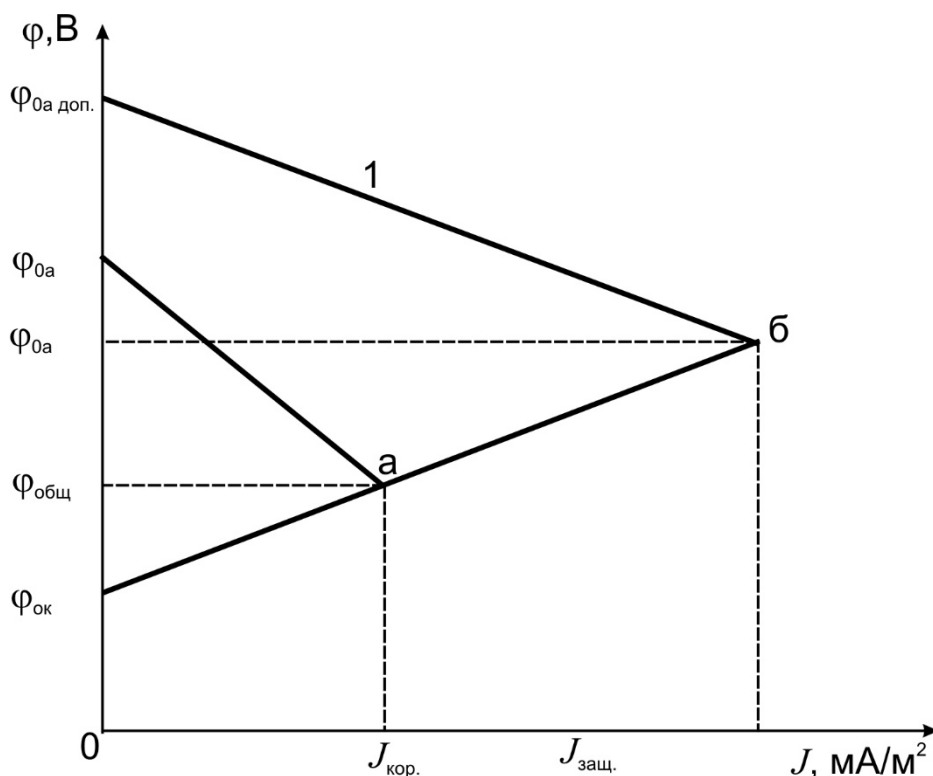


Рис. 3.3.3.1. Коррозионная диаграмма для случая полной поляризации

Это достигается подключением к двухэлектродной системе « $\varphi_{ок} - \varphi_{оа}$ » дополнительного электрода $\varphi_{ок, доп.}$ поляризация которого изображается прямой 1. При этом общий потенциал полученной трёхэлектродной системы становится равным первоначальному потенциалу анодного участка (при разомкнутой цепи коррозионной пары). Защита с помощью катодной станции по принципу действия одинакова с протекторной защитой, но более эффективная и применяется для ликвидации анодных зон протяжённых сооружений. Катодную защиту внешним током применяют для предохранения подземных сооружений от почвенной коррозии, а от коррозии блуждающими токами в тех случаях, когда применение устройства электрического дренажа невыгодно по экономическим соображениям. Для защиты сооружения значительной протяжен-

ности используют несколько установок. На заводах и предприятиях осуществляют совместную электрозащиту подземных металлических сооружений от почвенной коррозии и коррозии блуждающими токами при помощи установок катодной защиты.

Катодные станции или преобразователи имеют плавную или ступенчатую регулировку выпрямляемого напряжения. Катодные станции работают от промышленной сети переменного тока напряжением 220, 127 и 110 В. Автоматические катодные станции снабжены специальными блоками, обеспечивающими автоматическое регулирование электрических параметров защиты: тока или напряжения, мощности. К автоматическим катодным станциям относят и преобразователи типа ПАСК. Система автоматического регулирования поддерживает постоянным заданный защитный потенциал при изменении защитного потенциала подземного металлического сооружения.

3.3.4. Анодные заземления

Анодные заземления выполняются с использованием малорастворимых материалов, таких как железокремниевые сплавы С-15 ЗЖК, АКО, графитопласт АТП-1, искусственный графит МГ, пропитанный резолюной фенолформальдегидной смолой, углеграфит. На практике получили распространение заземлители из чёрных металлов: старые балки, стальные и чугунные трубы, изношенные рельсы, уголки или прутки. Анодные заземления подразделяются на протяжённые и сосредоточенные. Чаще применяют сосредоточенные комбинированные анодные заземления, выполненные из вертикальных электродов, горизонтально соединённых полосой. В случае, когда удельное сопротивление нижних слоев земли значительно меньше, чем верхних, возможно эффективное применение глубинных анодных заземлений на глубине 15...50 м и более. Такие заземлители отводят анодные и блуждающие токи в глубокие пласты земли и тем самым обеспечивают уменьшение влияния токов катодной защиты на соседние подземные сооружения. Основным качественным показателем заземлителей – это стабильность сопротивления растеканию. Анодные заземления рекомендуется размещать на участках с минимальным удельным сопротивлением грунта: в поймах рек, на заболоченных участках с высоким уровнем грунтовых вод; на территории парков и садов, скверов, огородов, на газонах и бульварах, на площадях, спортплощадках и стадионах.

3.4. Электрохимическая коррозия в водных средах

Коррозия в водных средах имеет свои специфические особенности. Согласно нормативным документам такую коррозию подразделяют:

- а) на коррозию при полном погружении (в отдельных случаях при эксплуатации конструкции в воде её называют подводной);
- б) на коррозию при неполном погружении;
- в) на коррозию по ватерлинии;
- г) на коррозию при переменном погружении.

Электрохимическая коррозия, протекающая в водных средах, сопровождается возникновением двух сопряжённых зон разрушения: анодной, в которой наблюдается переход металла в раствор в виде гидратированных ионов (при этом в металле остаётся эквивалентное количество электронов), и катодной зоны, на поверхности которой происходит ассимиляция избыточных электронов депполяризаторами (атомы, молекулы, ионы). Депполяризаторы на катодных участках восстанавливаются. Наличие электронной проводимости у металла и ионной проводимости у раствора позволяет анодным и катодным процессам протекать на различных участках поверхности металла. Если в системе «металл – водный раствор» не протекает других электродных процессов, то анодный процесс можно выразить уравнением



Продолжительность протекания анодного процесса невысока, так как накопление электронов в металле и катионов в растворе будет создавать сильное смещение потенциала в отрицательную область значений. На рис. 3.4.1 представлена схема процесса окисления металла в водной среде.

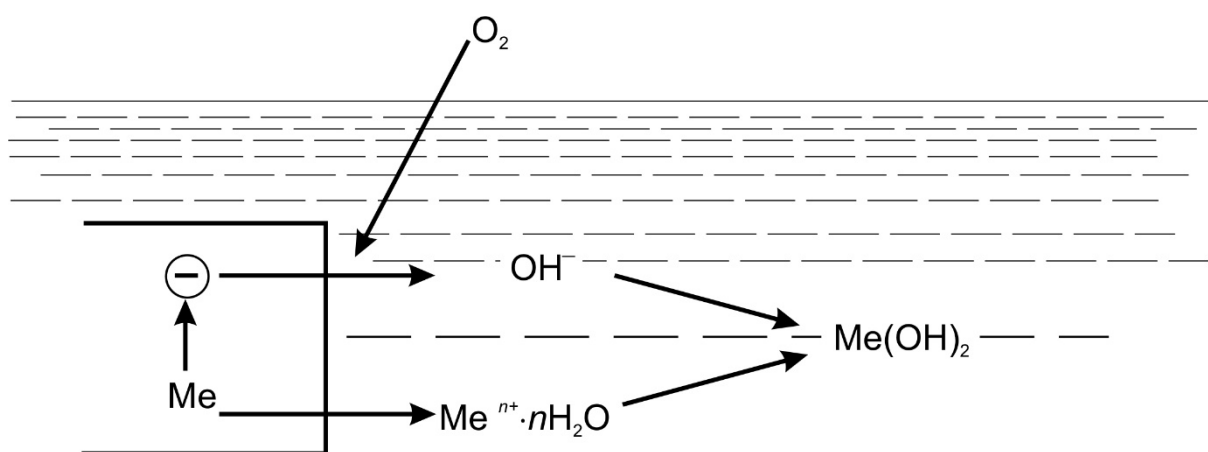
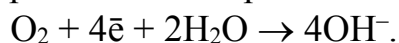


Рис. 3.4.1. Схема электрохимического окисления металла в водной среде

Однако при поглощении образовавшихся электронов депполяризатором на катодных участках поверхности металла анодный процесс будет

продолжаться неограниченно долго. В нейтральных водных средах коррозия протекает с кислородной деполяризацией по схеме:



Катодный процесс кислородной деполяризации делится на две основные стадии: диффузия кислорода катодным участком поверхности металла (концентрационная поляризация кислорода) и присоединение электронов молекулами кислорода, то есть собственно катодная реакция деполяризации.

Катодный процесс может тормозиться инертностью электродной реакции ассимиляции электронов, но в большей степени он лимитируется замедленным характером диффузии молекул кислорода к катодным участкам. При интенсивном подводе кислорода в условиях сильного перемешивания доминирующей становится реакция ассимиляции, а при полном погружении металла в спокойную или немного перемешиваемую воду лимитирующей становится диффузия кислорода.

В зависимости от характера распределения химической и физической неоднородности металла анодные участки могут располагаться равномерно на поверхности в виде нитей, точек, язв и по границам зёрен. При полном погружении металлической конструкции в водную среду процесс коррозии зависит от солевого состава среды, концентрации солей, жёсткости воды, величины рН, температуры, содержания кислорода и скорости движения воды. Солевой состав морской воды следующий, мас. %: NaCl – 77,8; MgCl₂ – 10,9; MgSO₄ – 4,7; CaSO₄ – 3,9; K₂SO₄ – 2,5; CaCO₃ – 0,3.

Ионный состав морской воды приводится в табл. 3.4.1.

Т а б л и ц а 3 . 4 . 1

Ионный состав морской воды

Ионный состав, % от общего солевого состава				
Анионы				
Cl ⁻	SO ₄ ²⁻	HCO ₃ ⁻	Br ⁻	F ⁻
55,04	7,68	0,41	0,19	0,004
Катионы				
Na ⁺	Mg ²⁺	Ca ²⁺	K ⁺	Sr ²⁺
30,61	3,69	1,16	1,10	0,04

Хлориды и сульфаты, содержащиеся в воде, ускоряют коррозию, так как ионы хлора активируют анодный процесс. Однако при увеличении концентрации ионов хлора в воде уменьшается растворимость кислорода и скорость коррозии. Растворённый гидрокарбонат кальция Ca(HCO₃)₂ реагирует с подщелочной средой у катодных участков с образованием труднорастворимого карбоната кальция по реакции:



Карбонат кальция CaCO₃ выделяется на катодных участках плотным слоем и защищает металл.

На рис. 3.4.2 представлена диаграмма Пурбе, позволяющая определить влияние величины рН на коррозионную устойчивость стали.

Процессы выделения H_2 и образования гидроксид-ионов OH^- или восстановления O_2 зависят от рН. На диаграмме это линии «в» и «г». Линии «а» соответствует реакция:

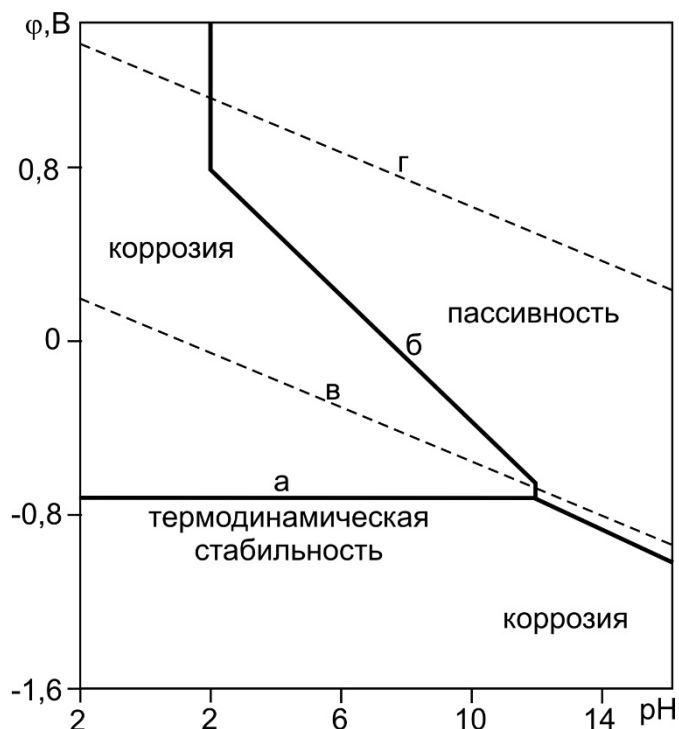
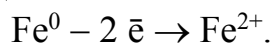


Рис. 3.4.2. Диаграмма Пурбе для систем «Fe – H₂O» при температуре 298 К

В области, лежащей ниже линии «а», железо находится в термодинамически устойчивом состоянии и не подвергается коррозии. В области между линиями «а» и «б» железо корродирует. Правее линии «б» находится область, где образуются оксиды железа. Это область пассивности. В этой области железо неустойчиво, но вследствие образования плёнки из оксидов железа коррозия железа тормозится. При рН меньших, чем необходимо для полной пассивации железа, существует опасность образования питтинга. Зависимость скорости коррозии от температуры имеет сложный характер. Если лимитирующей стадией является диффузия кислорода, то при повышении температуры одновременно начинают действовать несколько факторов, по-разному влияющих на скорость коррозии: уменьшается растворимость кислорода, но увеличиваются скорость диффузии кислорода и конвекция. На скорость коррозии большое влияние оказывает движение коррозионной среды. Эта зависимость носит сложный характер. Вначале скорость коррозии увеличивается, а затем по мере увеличения поступления кислорода наступает некоторая пассивация. При дальнейшем увеличении скорости

потока среды скорость коррозии снова возрастает. В морской воде, содержащей большое количество хлоридов, с увеличением скорости обтекания металлического сооружения интенсифицируется коррозия.

Влияние кислорода на скорость коррозии наиболее заметно проявляется при неравномерном его поступлении к корродирующему металлу. Хорошо аэрируемая поверхность становится катодом, а плохо снабжаемая – анодом. Наиболее интенсивно коррозия протекает несколько выше уровня ватерлинии в зоне капиллярного поднятия и зоне орошения поверхности при набегании волны. В этих местах скорость коррозии в 3...5 раз больше, чем в зоне полного погружения. При полном погружении скорость коррозии стали составляет 0,18 г/(м²·ч), в зоне обрызгивания средняя годовая скорость равна – 0,5 г/(м²·ч), а в зоне недосягаемости для брызг и волн – только 0,01...0,05 г/(м²·ч). Ниже ватерлинии скорость коррозии уменьшается. Механизм коррозии в зоне ватерлинии объясняется с позиций теории щелевой коррозии. Мениск агрессивной среды на границе раздела «металл – электролит – воздух» у ватерлинии следует рассматривать как узкую щель, в которую непрерывный доступ электролита затруднен. Особенно чувствительны к щелевой коррозии металлы, корродирующие с анодным контролем. Если скорость коррозии определяет кинетика катодного процесса, то скорость коррозии в щелях будет ниже, чем на свободно омываемой поверхности. Такие сплавы, как Х13, Х17, АМц, АМг, которые корродируют с анодным контролем, в щелях разрушаются сильнее, чем на свободно омываемой поверхности. Усиленная щелевая коррозия возникает также в застойных зонах конструкции. Скорость коррозии зависит и от состава стали.

Низколегированные и конструкционные стали мало отличаются по коррозионной устойчивости между собой. Для обычной углеродистой стали скорость коррозии составляет 0,09 мм/год, для стали с содержанием 0,6% Сu – 0,08 мм/год, а с содержанием 3,8% Ni – 0,07 мм/год. Примесь Сг, начиная с 3%, уменьшает коррозионные массовые потери, хотя и незначительно, но уже при содержании Сг 5% развивается точечная коррозия стали. Стойкость коррозионностойких сталей обеспечивает их пассивность. Однако в морской воде, содержащей ионы Cl⁻, которые разрушают оксидную пассивную плёнку, коррозионностойкие стали склонны к местной коррозии, особенно при слабой аэрации. Максимальная скорость точечной коррозии стали марки 10Х18Н9Т (сталь со структурой аустенита) в морской воде составляет 1,85 мм/год. При скорости движения морской воды 1,2...1,5 м/с скорость местной коррозии снижается до 0,09...0,1 мм/год.

В табл. 3.4.1 представлена коррозионная скорость металлов в морской воде.

Таблица 3.4.1
Коррозионная стойкость металлов в морской воде

Наименование и состав сплава	Скорость коррозии, мм/год				Стойкость к коррозионной эрозии
	Полное погружение		Зона волны (половина высоты прилива)		
	Средняя	Максимальная	Средняя	Максимальная	
1	2	3	4	5	6
Низкоуглеродистая сталь (без окалины)	0,12	0,40	0,30	0,50	низкая
То же, с окалиной	0,09	0,90	0,20	1,00	низкая
Чугун серый	0,15	–	0,40	–	низкая
Медь (холоднокатаная)	0,04	0,08	0,02	0,18	плохая
Томпак (10% Zn)	0,04	0,05	0,03	–	плохая
1	2	3	4	5	6
Латунь (30% Zn)	0,05	–	–	–	удовлетворительная
Латунь (22% Zn), 2% Al, 0,02% As	0,02	0,18	–	–	хорошая
Латунь (60...40% Zn)	0,06	обесцинкование	0,02	обесцинкование	хорошая
Бронза (5% Sn, 0,1% P)	0,03	0,10	–	–	хорошая
Алюминиевая бронза (7% Al, 2% S)	0,03	0,08	0,01	0,05	хорошая
Никель	0,02	0,10	0,04	–	хорошая
Хромистая сталь X13	–	0,28	–	–	удовлетворительная
Хромоникелевая сталь 10X18Н9Т или X25Н20	–	0,02	–	–	хорошая
Цинк (99,5% Zn)	0,03	0,03	–	–	хорошая
Титан	0	0	0	0	хорошая

3.4.1. Методы защиты от электрохимической коррозии в водной среде

Методы защиты от коррозии делятся на следующие группы: а) нанесение лакокрасочных композиционных и многослойных покрытий; б) электрохимическая защита; в) обработка коррозионной среды ингибиторами коррозии; г) выбор металла, метода его обработки и рациональной конструкции.

Лакокрасочные покрытия образуются на поверхности металла, дерева, штукатурки, стекла в результате нанесения на них жидких лакокрасочных материалов и последующего их отверждения или высыхания. Основой

лакокрасочных материалов является плёнкообразующие вещества – олифы и лаки. Если олифа или лак берутся в смеси с пигментами и наполнителями, то образующееся противокоррозионное покрытие будет композиционным. Влияние наполнителей на диффузионные свойства лакокрасочных покрытий заключается в создании барьеров и препятствия, удлиняющих путь диффундирующим молекулам агрессивной среды.

Коэффициент снижения проницаемости γ при введении наполнителя с частицами кубической формы выражается уравнением

$$\gamma = 1 + 1,03v_f, \quad (60)$$

где $v_f = V_f / (V_f + V_m)^{-1}$; v_f – объёмная концентрация наполнителя (пигмента); V_f – объём пигмента или наполнителя; V_m – объём плёнкообразователя.

Малопроницаемые для воды и кислорода плёнки композиционных покрытий удовлетворяют следующим требованиям:

- а) создавать надёжный защитный барьер;
- б) эффективно тормозить протекание коррозионного процесса;
- в) обеспечивать длительный срок службы защищаемой металлоконструкции.

Первое требование легко выполняется нанесением покрытия в несколько слоев, а частицы наполнителя (пигмента) обеспечивают закупоривание возникающих в плёнке пор. Для эффективного торможения коррозионного процесса в краску добавляют цинковую пыль или алюминиевую пудру, которые выполняют функции протектора. В качестве связующих используют синтетические смолы, обладающие высоким ионным сопротивлением и требующие небольшого количества растворителей: фенолоформальдегидные, акриловые, алкидные, хлорвиниловые и другие смолы. Однако лакокрасочные плёнки не способны полностью препятствовать протеканию катодного процесса, возникающего при эксплуатации окрашенной металлической конструкции. В табл. 3.4.1.1 и 3.4.1.2 представлены данные по скорости диффузии воды и кислорода через плёнки краски.

Т а б л и ц а 3 . 4 . 1 . 1

Скорость диффузии молекул воды через плёнку толщиной 0,1 мм

Плёнкообразующий компонент	Пигмент	Скорость диффузии воды, г/(см ² ·год)
Глифталевый лак	–	0,828
То же	Чешуйчатый алюминий	0,200
Фенолоформальдегидный лак	–	0,718
То же	Чешуйчатый алюминий	0,191
Эпоксикаменноугольная смола	–	0,391
Льняное масло	Литопон	1,125
Хлоркаучук	15% оксида железа (III)	1,272
Эпоксиполиамид		1,810

Т а б л и ц а 3 . 4 . 1 . 2

Скорость диффузии молекул кислорода через плёнку
краски толщиной 0,1 мм

Плёнкообразующий компонент	Пигмент	Скорость диффузии кислорода, г/(см ² ·год)
Битум	–	0,053
Эпоксикаменноугольная смола	–	0,002
Полистирол	–	0,013
Поливинилбутираль	–	0,027
Эпоксиполиамид	15% оксида железа (III)	0,002
Хлоркаучук		0,006

Из композиционных лакокрасочных покрытий наиболее перспективными являются цинконаполненные покрытия. Необходимый электрический контакт между частицами цинка обеспечивается высоким содержанием металлического цинка в композиции, а также уменьшением объёма покрытия при высыхании. Цинконаполненное покрытие пористо и поэтому общая поверхность смачиваемых цинковых частиц больше, чем смачиваемая поверхность подложки. Защитное действие цинконаполненного покрытия заключается в следующем. При погружении в воду система «подложка-покрытие» приобретает электродный потенциал цинка, что обеспечивает блокирование коррозии подложки. Этот период длится 5...10 месяцев. Затем потенциал системы становится положительнее потенциала цинка. Этот второй период продолжается в течение нескольких десятков лет. Сдвиг потенциала системы в положительную сторону объясняется явлениями катодной и анодной поляризуемости в системе «Fe – Zn». Катодная поляризуемость и превращение локальных токов коррозии подложки объясняется наличием на ней в большом количестве ингибиторов коррозии. В случае цинкосиликатного покрытия – это CaCO₃, Zn(OH)₂, NaOH, Na₂CO₃, Na₂SiO₃, Fe₂SiO₃ и другие. Эти соединения накапливаются в порах покрытия в период активного электрохимического действия цинка. Анодная поляризуемость цинка объясняется образованием на поверхности его частиц гидроксидной плёнки Zn(OH)₂, пассивирующей цинк.

Длительная и надёжная защита стали от коррозии цинкосиликатными покрытиями в естественных средах объясняется одновременным действием электрохимического и гидроизолирующего факторов. Вначале действует электрохимический фактор, а затем по мере смещения потенциала в положительную область начинают преобладать ингибиторный и изолирующий факторы. В период ингибиторного действия цинкосиликатного покрытия имеют место кратковременные сдвиги потенциала системы «Fe – Zn» в область отрицательных значений, которые возникают вследствие разного рода нарушений пассивных плёнок как в условиях общей коррозии, так и в условиях коррозионно-механических разрушений,

что регулирует надежность защиты и её длительность. Защитный эффект цинконаполненных покрытий зависит от содержания коррозионной среды. Если в коррозионной среде отсутствуют ингибиторы, то цинкосиликатные покрытия не обладают значительным защитным эффектом. Введением в цинкосиликатные покрытия ингибиторов можно повысить защитные свойства этих покрытий. Вместо цинкового порошка можно использовать алюминиевые и марганцевые порошки.

3.4.2. Многослойные разнородные покрытия

Лакокрасочные покрытия редко бывают однослойными, так как при однократном нанесении не может быть получено ровное беспористое покрытие. С увеличением числа слоев увеличивается сплошность покрытия. Многослойные покрытия обычно имеют высокие показатели по только одному или нескольким техническим свойствам.

В современной технике широко применяется «принцип многослойных разнородных покрытий». Принцип основан на таком подборе различных материалов для отдельных слоев покрытия, который обеспечивает возможность максимально использовать наиболее важные для данного слоя технические свойства. Например, перхлорвиниловые покрытия отличаются значительной прочностью на разрыв, пластичностью и химической стойкостью, но обладают крайне низкой адгезией. Покрытия же из глифталево-масляного лака обладают высоким показателем адгезионной прочности, но имеют низкие показатели прочности на разрыв и химической стойкости. Многослойное покрытие, состоящее из масляно-глифталево-грунтовки и перхлорвинилового лака, отличается хорошей адгезией и химической стойкостью. Многослойные комбинированные покрытия долговечнее благодаря последовательному включению в работу первоначально органических слоев, а по мере их износа – протектирующих.

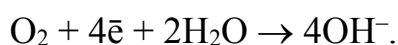
3.4.3. Защита ингибиторами коррозии

Этот вид защиты применяется преимущественно при условии ограниченного объема коррозионной среды. По характеру действия обработка коррозионной среды может производиться двумя методами: а) удаление из состава среды стимуляторов коррозии, например, O_2 и CO_2 ; б) введение в коррозионную среду замедлителей коррозии. В большинстве случаев коррозионную среду обрабатывают вторым методом.

Ингибиторы коррозии в водных средах классифицируют на анодные, катодные и смешанные. Первые замедляют анодную реакцию, вторые –

катодную, а третьи – обе реакции одновременно. Условно ингибиторы подразделяют на неорганические и органические, а в зависимости от способа действия – на плёнообразующие и адсорбирующие. Эффективность действия ингибиторов зависит от pH среды, поэтому их дополнительно разделяют на кислотные, щелочные и для нейтральных сред.

Катодные ингибиторы снижают скорость растворения металла за счёт повышения перенапряжения катодного процесса. Катодными реакциями, как известно, являются реакции выделения водорода, восстановления кислорода и других деполяризаторов. Торможение ингибитором катодных реакций может происходить в результате уменьшения концентрации деполяризатора из-за взаимодействия с ним, вследствие затруднения доступа деполяризатора к поверхности металла или за счёт использования продуктов катодной реакции для её замедления. Последний случай реализуется при использовании в качестве ингибиторов неорганических соединений, содержащих катионы Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , As^{3+} , Bi^{3+} и Sb^{3+} . Эти ингибиторы образуют на катоде нерастворимые осадки (гидроксиды и карбонаты), которые экранируют катодную поверхность металла от коррозионной среды, что тормозит катодный процесс и снижает коррозионный ток. Например, для защиты стальных трубопроводов в качестве ингибитора используется гидрокарбонат кальция $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. На катоде протекает реакция:



Вследствие этой реакции происходит подщелачивание воды у поверхности металла и протекает другая реакция:



Образовавшийся труднорастворимый карбонат кальция CaCO_3 изолирует поверхность металла от коррозионной водной среды. По отношению к железу в водной среде ингибиторами являются $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, ZnSO_4 , BaCl_2 , ZnCl_2 и другие. Ингибиторы, повышающие перенапряжение катодного процесса AsCl_3 и $\text{Bi}_2(\text{SO}_4)_3$, эффективны только при коррозии с водородной деполяризацией в кислых средах. В кислых средах катодными ингибиторами в большинстве своём являются органические вещества – декстрин, уротропин и азотсодержащие соединения. В отличие от анодных, катодные ингибиторы не являются опасными, так как при малых концентрациях не вызывают усиления коррозии.

Анодные ингибиторы замедляют коррозионный процесс вследствие снижения скорости анодной реакции ионизации металла. Возможны два варианта торможения анодного процесса: за счёт смещения ингибитором потенциала металла в положительную сторону с переводом металла в устойчивое пассивное состояние или образование на его анодных участках кроющих защитных плёнок. Эти фазовые и адсорбционные плёнки

уменьшают эффективную анодную поверхность, что приводит к торможению анодной реакции и уменьшению коррозионного тока. К анодным ингибиторам относятся щелочные растворы NaOH, Na₂CO₃, триэтаноламин и другие. Гидроксид натрия, сода и фосфаты обладают буферным действием, поэтому применяются для защиты стали в водных средах при концентрации ингибитора 10 моль/м³. Они проявляют защитное действие только в присутствии кислорода, без которого образование защитных фазовых и адсорбционных плёнок невозможно. В случае применения фосфатов образующаяся плёнка состоит из гидроксида железа, уплотненная фосфатом железа. Силикаты и полифосфаты являются смешанными ингибиторами. Силикаты представляют собой соединения переменного состава $n\text{Na}_2\text{O} \cdot m\text{SiO}_2$, образуют в водной среде коллоидные системы. Растворы высокомолекулярных силикатов натрия содержат следующие частицы:

- ионы: Na^+ , OH^- , HSiO_3^- , $n\text{SiO}_5^{2-}$;
- молекулы: Na_2SiO_3 , $\text{Na}_2\text{Si}_2\text{O}_5$, H_2SiO_3 , $\text{SiO}_2 \cdot n\text{NaOH}$;
- комплексные соединения: $(\text{SiO}_3)_x$, $(\text{H}_2\text{SiO}_3)_x$, $(\text{SiO}_2)_x$, $[m\text{SiO}_2 \cdot n\text{SiO}_2 \cdot x\text{H}_2\text{O}]^{2-}$, $(\text{SiO}_2)_x \cdot n\text{H}_2\text{O} \cdot y\text{SiO}_2$ и другие.

Силикаты эффективно замедляют коррозию только в водных средах с концентрацией солей 100...500 мг/л. Силикаты малых концентраций увеличивают скорость коррозии. Полифосфаты эффективно защищают металлоконструкции от коррозии в морской воде при концентрации 400 мг/дм³.

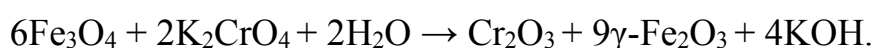
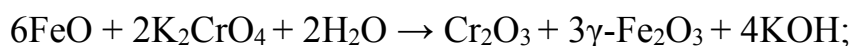
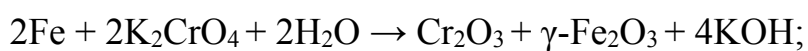
Для защиты теплообменной аппаратуры от коррозии и накипи наибольшее применение находят гексаметафосфат натрия (Na₃PO₄)₆, триполифосфат натрия Na₃P₃O₁₀, трифосфат натрия Na₃PO₄·10H₂O и дифосфат натрия Na₂HPO₄·12H₂O. Использование полифосфатов повышает срок службы стальных и оцинкованных труб в системе водоснабжения примерно в 3 раза.

Ингибиторы окисляющего действия, введённые в коррозионную среду, тормозят анодную реакцию растворения металла благодаря образованию на его поверхности оксидов. Однако если в воде присутствуют ионы Cl⁻, то ингибиторы окисляющего действия могут стимулировать точечную коррозию. Окислительные замедлители опасны, если коррозия имеет катодный контроль, так как в этом случае ингибитор действует как катодный деполяризатор.

К окислительным анодным замедлителям коррозии относятся хроматы, дихроматы, нитрит натрия и другие. При отсутствии в воде значительных количеств ионов Cl⁻ в нейтральной среде наличие 0,1% или даже 0,01% K₂Cr₂O₇ сильно снижает коррозию железа, алюминия и их сплавов. Чем больше содержание в коррозионной среде хлоридов, тем больше должна быть концентрация хроматов, дихроматов калия или натрия.

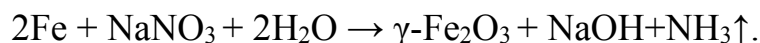
Ингибирующее действие хроматов объясняется тем, что хромат-ионы CrO_4^{2-} и дихромат-ионы $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ адсорбируются на анодных участках поверхности металла и тормозят реакцию растворения металла, окисляя его до труднорастворимых оксидов, которые образуют на его поверхности непроницаемую защитную плёнку.

В нейтральной водной среде в отсутствие кислорода на поверхности стали протекают реакции:



Пассивность стали вызвана образованием плёнки оксидов толщиной около 1 мкм, которая состоит из 25% Cr_2O_3 и 75% $\gamma\text{-Fe}_3\text{O}_4$.

Защитное действие нитритов состоит в образовании защитной оксидной плёнки:



В аэрированных водных растворах концентрация нитритов должна составлять 10^{-2} моль/дм³. При отсутствии аэрации и при повышении температуры концентрацию нитритов необходимо увеличивать. Если в коррозионной среде присутствуют другие анионы, то концентрацию нитритов также необходимо увеличивать; агрессивность последних уменьшается в ряду: $\text{SO}_4^{2-} > \text{Cl}^- > \text{NO}_3^-$.

Несмотря на хорошие защитные свойства, использование неорганических ингибиторов сопряжено с некоторыми трудностями: высокой токсичностью хроматов и дихроматов, низкой стабильностью силикатов и фосфатов в воде и ограниченным кругом защищаемых металлов и сплавов. Поэтому в настоящее время в большом объёме используются для защиты от коррозии, особенно в нейтральной водной среде, органические ингибиторы: органических кислот – ароматических, жирных, олефиновых, оксикарбоновых; азот- и серосодержащие соединения: алифатические амины, алкилоламыды, имидазолины, азолы, аминокислоты, тиолы, тиоамиды, триазолы. Из солей ароматических карбоновых кислот наиболее изучен и используется бензоат натрия $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$, который хорошо защищает сталь и чугун в нейтральных водных растворах при наличии кислорода или воздушно-оксидной плёнки на поверхности.

В воде с высоким содержанием хлоридов и сульфатов его защитные свойства уменьшаются. Совместно с NaNO_3 бензоат натрия эффективно тормозит коррозию стали, чугуна, меди в охлаждающих системах двигателей внутреннего сгорания, где в качестве рабочей жидкости используются растворы этиленгликоля.

Из солей карбоновых кислот жирного ряда хорошо подавляют коррозию стали натриевые соли алифатических кислот. С ростом длины углеводородной цепи защитное действие анионов карбоновых кислот возрастает, однако в присутствии хлоридов и сульфатов эффективность их защитного действия снижается. Анионы каприловой $C_8H_{17}COOH$ и пеларгоновой $C_9H_{19}COOH$ кислот полностью защищают сталь в дистиллированной воде при незначительных концентрациях $0,0001 \dots 0,0005$ моль/л.

Натриевая соль адипиновой кислоты $HOOC-(CH_2)_5-COOH$ тормозит коррозию стали в 2-3%-ном растворе $NaCl$. Хорошими защитными свойствами обладают также натриевые соли винной и глюконовой кислот. Способность глюконатов тормозить коррозию при высоких температурах позволяет использовать их для защиты металлов, работающих в контакте с охлаждающими смесями в композиции с солями цинка, фосфатами, бензоатами. Важное преимущество глюконатов – они нетоксичны. Это позволяет использовать их в системах водоснабжения. Комплексное соединение борной кислоты с глюконатом кальция используется для защиты отопительных и охлаждающих систем. Защитная концентрация составляет $0,01 \dots 0,05\%$, а степень защиты близка к 100%.

В процессе добычи нефти или газа от них отделяют пластовую воду с высокой степенью минерализации ($250 \dots 300$ мг/дм³). Эта вода содержит очень агрессивные ионы Cl^- и SO_4^{2-} , а также H_2S и CO_2 . После отделения от нефти пластовая вода обратно закачивается в нефтяные пласты. При этом наблюдается сильная коррозия оборудования и коммуникаций. Для защиты от коррозии этого оборудования используют катионоактивные поверхностноактивные вещества типа четвертичных аммониевых солей и четвертичных солей пиридиния, алкилимидазолины. Успешно применяются триалкилбензилметиламмоний хлорид $\{[(C_nH_{2n+1})N^+CH_2C_6H_5]Cl^-$ (где $n=7 \dots 9$), смеси оксиэтилалкил имидазолинов на основе кубовых остатков синтетических жирных кислот фракции C_{20} и выше (ингибиторы ИКБ-2, ИКБ-4, ИКБ-2-2, ИКБ-8, АНПО и другие). Эти ингибиторы хорошо защищают от сероводородной коррозии черные металлы в нейтральных и сильно минерализованных средах; сложные смеси полиалкилпиридинов (ингибиторы И-1А, И-1В, И-2В) хорошо защищают чёрные и цветные металлы от сероводородной и кислотной коррозии.

На рис. 3.4.3.1 представлены поляризационные диаграммы, отражающие влияние ингибиторов на ход поляризации в растворе электролитов.

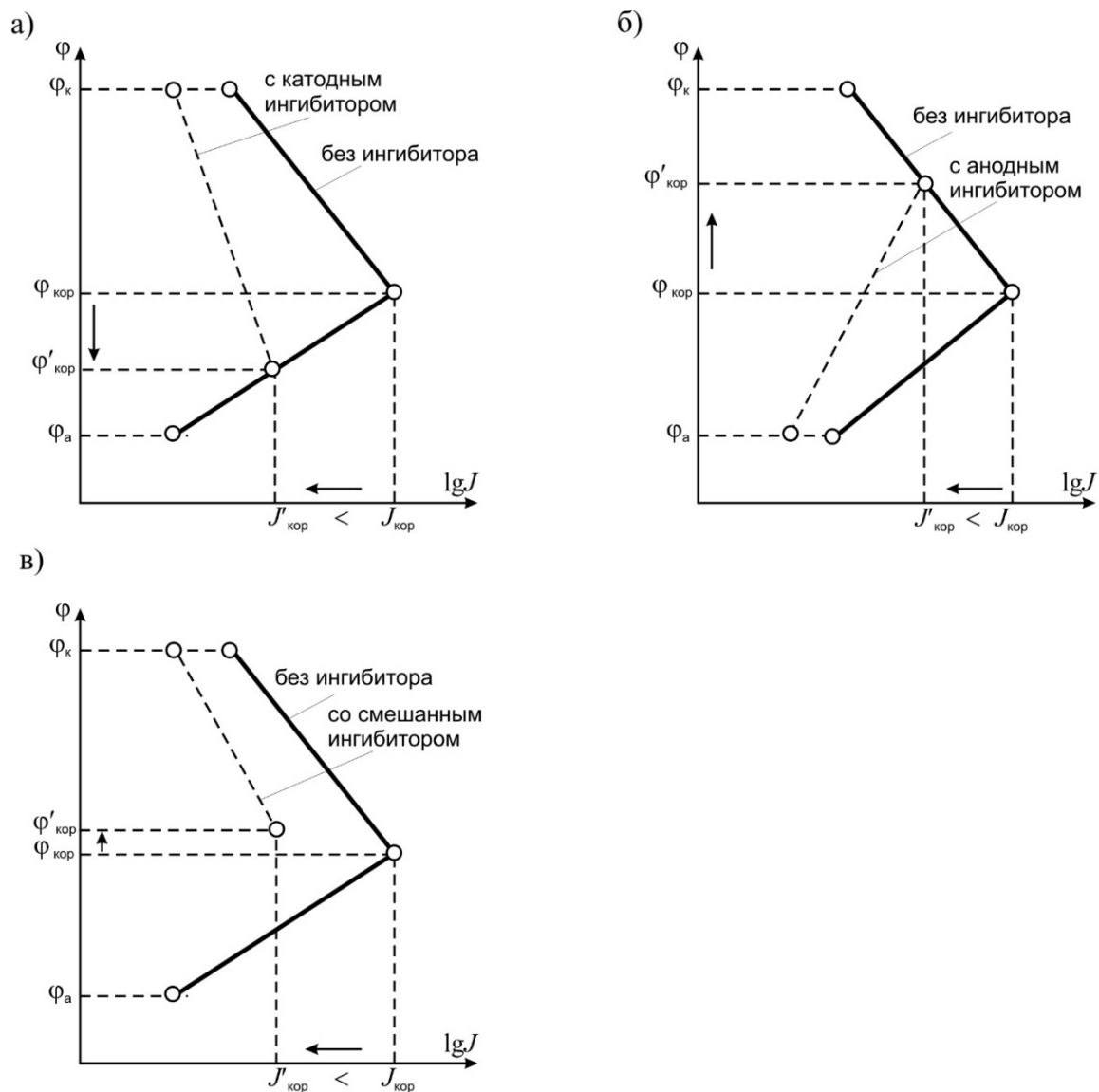


Рис. 3.4.3.1. Поляризационные диаграммы

3.5. Электрохимическая защита в водной среде

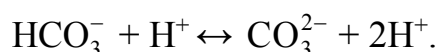
Критериями электрохимической защиты металлоконструкций в водных средах являются защитный потенциал и защитная плотность тока. Стационарный потенциал стали в природных коррозионных средах в среднем составляет 0,44 В. Наиболее часто используется контроль по значениям потенциалов. В табл. 3.5.1 приведены значения защитных потенциалов некоторых металлов в природных коррозионных средах.

Таблица 3.5.1

Значения защитных
и минимально допустимых потенциалов металлов

Металл	Потенциал относительно электрода сравнения, В	
	защитный	допустимый
Сталь	-0,53	-0,18...-1,28
Свинец	-0,28	-0,57...-0,98
Алюминий	-0,63	-0,88...-1,08
Цинк	-0,88	До -1,08
Медь и её сплавы	-0,13	До -0,38

Плотность тока в процессе эксплуатации может меняться из-за нарушения изоляции металлической конструкции или при образовании на катодных поверхностях металлоосадка. Осадки металлов возникают в прикатодном слое вследствие подщелачивания раствора. Это приводит к смещению основного карбонатного равновесия в сторону образования карбонатов:



Вследствие переноса электротока в прикатодном слое в электролите увеличивается концентрация катионов Ca^{2+} и Mg^{2+} , и на поверхности катода образуются труднорастворимые соединения CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$, которые формируют катодные осадки. В данном случае такие соединения CaCO_3 и $\text{Mg}(\text{OH})_2$ являются неорганическими катодными ингибиторами. Наличие на катодных участках труднорастворимых осадков затрудняет прохождение коррозионного тока и требует меньшей плотности защитного тока.

В табл. 3.5.2 представлена защитная плотность тока для стальных конструкций.

Появление катодных осадков позволяет применять периодическую поляризацию: в момент отсутствия защитного тока защита обеспечена катодными осадками. Электрохимическую защиту металлоконструкций в водной среде применяют в сочетании с защитными покрытиями или в сочетании с ингибиторами.

Электрохимическую защиту в сочетании с протекторами используют преимущественно тогда, когда нужен ток небольшой силы. Достоинство протекторной защиты – независимость от источника тока, простота монтажа, возможность применения локальной защиты, а недостаток – безвозвратная потеря материала протектора.

Таблица 3.5.2
Защитная плотность тока для стальных конструкций, эксплуатируемых
в природных коррозионных средах

Среда	Конструкция	Состояние защищаемой конструкции	Защитная плотность тока, мА/м ²
Пресная вода	Трубы, резервуары, понтоны, шлюзы, плотины	Лакокрасочное покрытие или гидроизоляция	0,03...0,6
		Старое лакокрасочное покрытие	0,5...5
	Герметичные перегородки, глубокие колодцы, резервуары	Отсутствие покрытия	30...120
	Теплообменники	Отсутствие гидроизоляции	100...300
Морская вода	Суда на стоянке, доки, понтоны, резервуары	Лакокрасочное покрытие	0,5...15
		Старое лакокрасочное покрытие	10...40
	Движущиеся суда	Лакокрасочное покрытие	3...50
	Герметичные перегородки, балластные танки	Отсутствие покрытия	100...200 (вначале) 30...120 (через некоторое время)
	Литые стальные гребные винты	Отсутствие покрытия	До 500

Электрохимическая защита наложением тока от внешнего источника отличается высокой эффективностью (почти до 100%), возможностью регулировки поляризующего тока и поддержания определённого значения потенциала. Недостатки – высокая стоимость установки и необходимость систематического контроля, а также профилактического ремонта.

3.6. Электрохимическая коррозия стальной арматуры в железобетонных конструкциях

3.6.1. Общие сведения о стальной арматуре

Бетон в чистом виде для строительства применяется не очень часто. Обычно бетон армируют с помощью металлических стержней, в результате чего получаются железобетонные конструкции. Именно они и подвергаются электрохимической коррозии, а точнее разрушается электрохимически стальная арматура.

Коррозия арматуры в бетоне не всегда совпадает по причинам с коррозией бетонного камня. Обычно бетон защищает арматуру от коррозии, но если в бетоне появляются трещины, куда попадает влага,

сернистые газы, O_2 , CO_2 и содержащийся в атмосфере хлор, сероводород и др., то разрушается и стальная арматура. При углекислотной коррозии стойкость бетонного камня повышается вследствие карбонизации, в то время как арматура подвергается коррозии. Грунтовые минерализованные воды являются агрессивными как по отношению к бетонному камню, так и к арматуре. Обычно железобетонные конструкции выходят из строя быстрее, чем бетон, вследствие коррозии и арматуры и бетона. Длительный опыт эксплуатации железобетонных конструкций, зданий, сооружений показывает, что одной из причин их преждевременного разрушения является коррозия стальной арматуры, вызываемая коррозией самого бетона. В настоящее время при изготовлении ненапряженных железобетонных конструкций для армирования применяют обычную углеродистую сталь – пластичную или низколегированную. Для предварительно напряженных конструкций используется высокопрочная сталь. Однако применение в обычных железобетонных конструкциях высокопрочных сталей нецелесообразно. Однако, если до приложения эксплуатационных нагрузок в растянутых зонах железобетона за счет натяжения арматуры предварительно сжать бетон, то опасность трещинообразования резко снизится. Такие конструкции получили название предварительно напряженных (преднапряженных). Так как в преднапряженных конструкциях растяжение арматуры до момента исчезновения искусственного созданных сжимающих напряжений в бетоне не может вызвать образование трещин в бетоне, то использование несущей способности арматурной стали и бетона значительно возрастает. Таким образом, роль стальной арматуры в бетоне заключается в предотвращении трещинообразования в бетоне при изгибе и других нагружениях.

3.6.2. Классификация стальной арматуры

Существует несколько классификаций стальной арматуры:

1. По механическим характеристикам арматуры сталь делают на следующие классы:

а) А – I – А – VII; В – I (низкоуглеродистую) – В – II (углеродистую);

Термически упрочненную сталь дополнительно обозначают индексом «т», а упрочненную вытяжкой сталь обозначают индексом «в» (например, АШв; Ат-IV).

Для обозначения арматурной проволоки периодического профиля к индексу «В» добавляют «р», что означает «рифленая» (например, Вр-II).

Количество проволок в арматурных прядях обозначают цифрой после индекса (например, П-7 – семипроволочная арматурная прядь). К индексу арматурных канатов «К» добавляют две цифры, первая из которых соответствует количеству прядей, а вторая – числу проволок в одной пряди (на-

пример, К2×7 – двухрядовый канат, каждая прядь которого состоит из 7 проволок). Стержни арматурной стали класса А-I изготавливают круглыми, гладкими, а других классов – периодического профиля. Сталь периодического профиля классов А-II и А_Т-IV прокатывают с выступами: двумя продольными и поперечными, расположенными по винтовой линии, а сталь классов А-III, А-IV, А-V и А_Т-VII – с поперечными выступами, размещенными «елочкой». Арматурные стали разных классов с одинаковым рисунком периодического профиля различают по цвету окрашенных концов: для классов А-IV и А_Т-V – синий; для А_Т-VI – зеленый и для А_Т-VII – желтый.

На рис. 3.6.2.1 представлены виды арматурной стали.

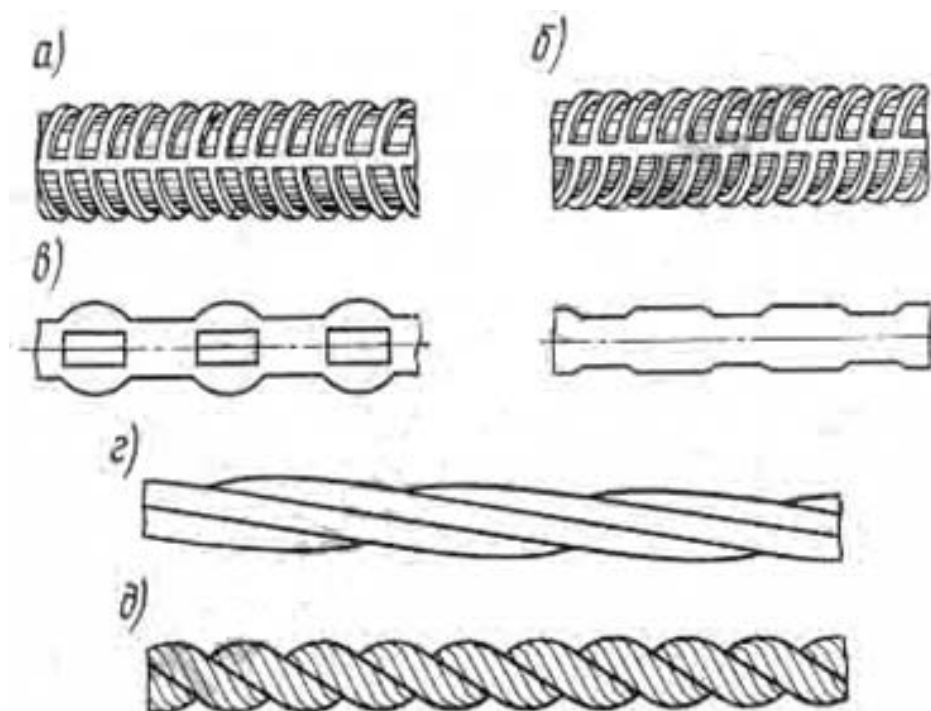


Рис. 3.6.2.1. Виды арматурной стали:
а – периодического профиля классов А-II и А_Т-IV; б – то же классов А-III и А-IV, А_Т-VI и А_Т-VII; в – проволока высокопрочная периодического профиля;
г – пряди; д – канаты

В табл. 3.6.2.1 представлена характеристика арматурных сталей.

По условиям применения арматура делится на напрягаемую и на ненапрягаемую. Напрягаемую арматуру получают предварительно ее натягивая. Натяжение служит для увеличения прочности железобетонной конструкции путем предотвращения образования трещин, уменьшения прогибов и снижения собственной массы конструкции, поскольку по весу требуется значительно меньше арматуры.

Таблица 3.6.2.1

Характеристика арматурных стержней

Класс бетона	Марка бетона	Диаметр, мм	Наименьшее допустимое значение, МПа		Относительное удлинение, %, не менее	Угол загиба в холодном состоянии, град.
			Предел текучести	Временного сопротивления разрыву		
1	2	3	4	5	6	7
Горячекатанная стержневая сталь						
A-I	Ст3	6-40	240	380	25	180, C=0,5
A-II	Ст5	10-90	300	500	18	180, C=32
A-III	25Т2С	6-4=	400	600	14	90, C=32
	35ГС					
A-IV	30ХГ2С	10-32	600	900	6	45, C=52
	60ГС,800					
	20ХГ2Ц					
	20ХГ2Т					
A-V	23Х2Г2Ц	10-18	800	1050	6	45, C=52
	23Х2Г2Т					
Стержневая, упрочненная выпяжкой						
A-IIв	Ст5	10-90	450	500	8	90, C=31
	25Г2С					
	35ГС					
A-IIIв			550	600	6	45, C=52
Стержневая термически упрочненная						
A-IV	30ХГ2С	10-32	600	900	8	-
A-V	65ГС	10-40	800	1050	7	-
A-VI	-	10-40	1000	1200	6	-
A-VII	-	10-40	1200	1400	5	-
A-К	-	6 и 7	1400	1600	5	180, C=5d
		9 и 9	1300	1500	4	-

Окончание табл. 3.6.2.1

1	2	3	4	5	6	7
Холодотянутая проволочная						
В-I	Ст-3	3-3,5 6-8	- -	550 455	22 25	180, C=3d (4 перегиба)
В-II	-	3-5	-	1200-1400	-	180, C=20-30 мм
ВрIV	-	3-8	-	1800-1300	-	180, C=7.5-15 мм
Арматурные пряди						
П-3	-	4-8	1520	1900	3.5	-
П-7	-	1	1200	1500	4	-
Арматурные канаты						
К1x7	-	-	-	1900	-	-
К2x19	-	-	-	1700	-	-
К3=3	-	-	1700-1450	1850-1630	5-6	-
К7=3	-	-	1750-1310	1950-1630	5-6	-
К7=7	-	-	-	1900	-	-
19	-	-	-	-	-	-
37	-	-	-	-	-	-

3.6.3. Сцепление арматуры с бетоном

Основные виды арматурных изделий: плоские арматурные решетки и пространственные арматурные каркасы. Чтобы бетон смог защитить стальную арматуру от электрохимической коррозии необходимо обеспечить надежное сцепление ее с бетоном. Это создается тремя основными факторами:

1. Сопротивлением бетона усилиям смятия и среза, обусловленным выступами и другими неровностями на поверхности арматуры, то есть механическим зацеплением арматуры за бетон.

2. Силами трения, возникающими на поверхности арматуры благодаря обжатию арматурных стержней при его усадке.

3. Адгезией поверхности арматуры с бетоном благодаря вязкости коллоидной массы цементного теста.

Наиболее влияние на сцепление арматуры с бетоном оказывает первый фактор, который обеспечивает около 75% от общей величины сцепления. Большое влияние на сцепление арматуры с бетоном оказывает седиментация твердых частиц и выжимание воды при твердении бетонной смеси. Это приводит в подвижных составах бетона к тому, что сцепление арматуры с бетоном становится различным для стержней в направлении бетонирования и перпендикулярно ему в нижней или верхней части сечения изделия, бетонизируемого за один прием. Периодический профиль арматуры в сильной степени смягчает неблагоприятное влияние седиментации. Исследования показали, что механизм сцепления зависит от несовершенств контакта арматуры с бетоном. Исследованиями, проведенными в ВНИИжелезобетона, было установлено, что в малых объемах бетон, обладая повышенным сопротивлением сдвигу и отрыву, хрупок. В зоне смятия появляются трещины, направление которых зависит от того, при каком уровне напряжений смятия они появились. В своих исследованиях Гото обнаружил наличие системы контактных трещин, локализующихся вблизи поверхности арматуры.

Таким образом, рассматривая комплексно влияние перечисленных факторов на сцепление арматуры с бетоном, можно утверждать, что это сцепление сопровождается образованием трещин, которые с течением времени приводят к появлению трещин в бетоне и проникновению воды и др. агрессивных веществ окружающей среды в бетон, к поверхности раздела «арматурная сталь – бетон».

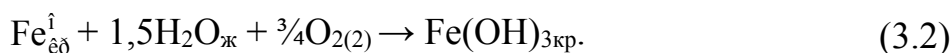
3.6.4. Зависимость электрохимической коррозии стальной арматуры от ее фазового состава и структуры

Стали, используемые в качестве арматуры, с позиций химии, являются твёрдыми растворами углерода в железе, содержащими также примеси

марганца, кремния, фосфора, серы и других элементов. В стали присутствуют фазы: α -железо с небольшим содержанием углерода, фосфора и кремния в виде твёрдого раствора – феррит; карбид железа Fe_3C – цементит; эвтектоидная смесь феррита и цементита – перлит; твёрдый раствор углерода в γ -железе – аустенит; эвтектическая смесь цементита и аустенита – ледебурит; дисперсный раствор углерода в α -железе – мартенсит; дисперсный раствор цементита в α -железе – троостит; грубая дисперсия цементита в α -железе – сорбит и различные неметаллические включения в виде сульфидов, нитридов, фосфидов, а также растворённые газы. Все стали имеют кристаллическую структуру, состоящую из многих отдельных кристаллов, имеющих неправильную форму. Кристаллы ориентированы по отношению друг к другу произвольно под большими углами. Это приводит к образованию поверхностей раздела между ними. Химическое различие отдельных зёрен, наличие в структуре примесей и включений являются причиной неоднородности поверхности стали. Кроме того, на поверхности стали могут находиться плёнки, а в структуре возможно образование воздушных пузырей и микротрещин. Главными фазами в стали являются феррит, аустенит и цементит. Самой химически активной фазой является феррит. Его стационарный электрохимический потенциал такой же, как и у чистого железа, то есть $\varphi^\circ = -0,44\text{В}$.

Структурная неоднородность или гетерогенность стали при соприкосновении с электролитами приводит к возникновению микрогальванических коррозионных пар. Катодами являются оксидные плёнки, а анодами – всегда феррит.

Термодинамическая неустойчивость железа объясняется большой отрицательной величиной изобарно-изотермического потенциала (энергии Гиббса) ΔG его взаимодействия с водой и кислородом воздуха с образованием соответствующих гидроксидов:



Значения ΔH° , ΔS° и ΔG° для данных реакций приведены в табл. 3.15.

Т а б л и ц а 3 . 1 5

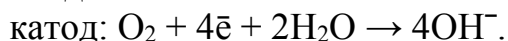
Значения термодинамических параметров

Номер реакции	ΔH_{298}° , кДж/моль	ΔG_{298}° , кДж/моль	ΔS_{298}° , кДж/моль
3.1	-282,06	-246,21	-120,00
3.2	-395,09	-338,41	-189,43

Данные таблицы подтверждают, что железо в присутствии воды и кислорода очень неустойчиво и переходит в $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Приведенные выше реакции невозможны только при отсутствии воды и при парциальном давлении кислорода, равном $10^{-80,2}$ атм, так как в воздухе всегда присутствуют пары воды, а парциальное давление кислорода равно только 0,21 атм и, следовательно, предотвратить протекание реакций (3.1) и (3.2) является трудной технической задачей. Введение в состав стали легирующих добавок может сильно затормозить коррозию. Для изготовления арматуры для железобетона используются обычные углеродистые и низколегированные стали, содержащие не более 3% легирующих компонентов. Коррозионная стойкость таких сталей в обычных условиях невысока. В результате термической обработки на поверхности арматурной стали появляется слой окалина, состоящей из оксидных плёнок. Электродный потенциал стали под этими плёнками становится более электроположительным, что увеличивает разность потенциалов между катодом и анодом и ускоряет коррозию. Процессы электрохимической коррозии стимулируют также следы ржавчины на поверхности арматурной стали, образовавшейся при хранении на складах (рис. 3.6.2.2).

Процессы, протекающие на анодных и катодных участках, в нейтральной среде выражаются уравнениями электродных реакций:



Электроны движутся от анода к катоду внутри арматурной стали, а ионы OH^- – от катода к аноду через раствор, с которым он контактирует. Чтобы протекали анодные и катодные процессы, необходим постоянный приток кислорода, а поверхность стальной арматуры должна быть влажной.

Цементный камень железобетона – структура пористая. Поры заполнены водой, в которой растворяются щелочные компоненты камня, $\text{Ca}(\text{OH})_2$, хлориды и другие соединения. Поэтому коррозия стальной арматуры зависит от pH порового раствора. Если pH выше 11,5, а ионы Cl^- отсутствуют, то оксид осаждается в виде тонкой защитной плёнки, которая практически непрерывна, а скорость коррозии очень низка. Стальная арматура становится пассивной. При более низких значениях pH оксид или оксигидроксид железа образуют рыхлые структуры и коррозия ускоряется. Если в поровом электролите железобетона присутствуют ионы хлора Cl^- , то они вызывают местные разрывы пассивной плёнки даже при высоких значениях pH, то есть в щелочной среде. Открытые зоны стальной арматуры становятся анодами, а незатронутые области – катодами. Как правило, области разрывов пассивной плёнки малы, поэтому плотность коррозионного тока на анодах может быть очень высокой, вызывая образование раковин и локализованное уменьшение pH, что усиливает коррозию. Высокие отношения Cl^-/OH^- в поровом растворе благоприятствуют образованию раковин.

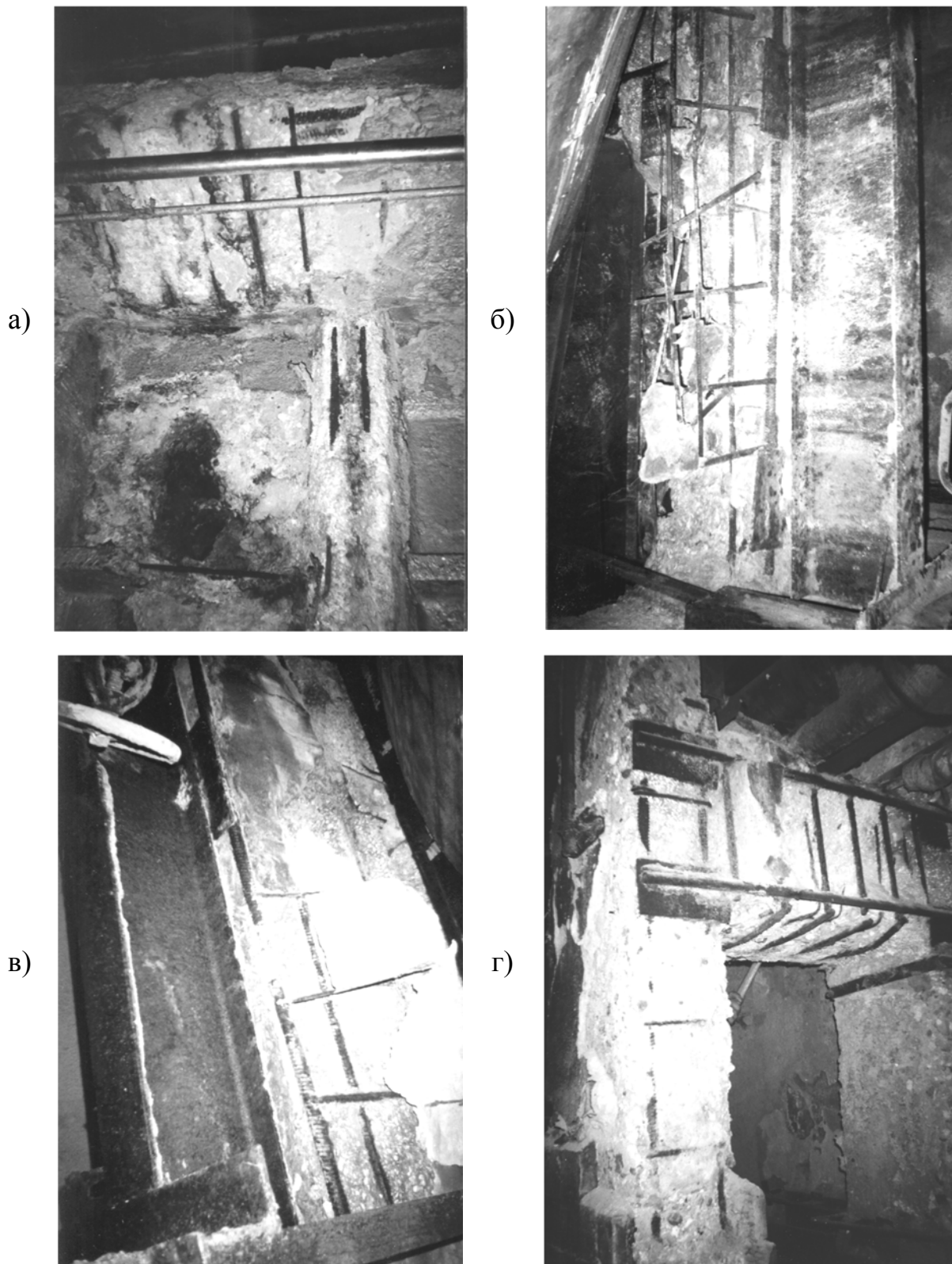


Рис. 3.6.2.2. Состояние строительных железобетонных конструкций

Электрохимическую коррозию стальной арматуры можно предотвратить, если уменьшить проницаемость цементного камня и содержание O_2 и H_2O в бетоне. Однако поддержание пассивной плёнки требует присутствия некоторого количества кислорода O_2 , а если

поступление O_2 очень ограничено, как в случае бетона, помещённого во влажный грунт или глубоко под воду, то он может быть весь использован. Теоретически коррозия может протекать путём восстановления молекул воды до H_2 , но практически скорость коррозии больше, чем в том случае, когда существует пассивная плёнка.

Основные способы предотвращения коррозии стальной арматуры в железобетоне:

- а) изготовление менее проницаемого бетона;
- б) катодная защита, при которой прикладывается напряжение между арматурой и проводящим покрытием;
- в) ложные аноды, в которых электроположительный металл или сплав внедрён в бетон и электрически связан с арматурой;
- г) использование ингибиторов коррозии, таких как нитрат кальция $Ca(NO_3)_2$, которые стабилизируют или изменяют оксидную плёнку и удаляют кислород;
- д) нанесение инертных покрытий на сталь из органических материалов;
- е) нанесение анодных гальванических покрытий преимущественно из цинка на арматурную сталь.

Однако есть сведения, что эти покрытия замедляют процесс гидратации, ослабляют прочность контакта стальной арматуры с цементным камнем.

Из всех перечисленных методов предотвращения электрохимической коррозии стальной арматуры в бетоне наиболее эффективным является создание на границе контакта «цементный камень – стальная арматура» прочного контактного слоя, состоящего из вещества, имеющего строение, отличное от структуры цементного камня и стали. Многочисленные исследования контактного слоя показывают, что цементное тесто растворяет ржавчину, но вследствие высоких внутренних напряжений формирующийся цементный камень способен разрушить поверхностный слой арматурной стали.

Внедрение в поверхностный слой стали и обжатие арматурного стержня приводит к повышению прочности сцепления бетона с арматурой. Контактные слои образуются независимо от степени окисленности стальной поверхности, но их строение оказывает значимое влияние на прочность сцепления. Д.М. Черненко считает, что контакт арматуры с бетоном осуществляется через интерметаллический слой. В.Ф. Журавлев показал, что образующиеся в контактном слое трёхкальциевый гидроферрит и гидроалюминат кальция обладают высокими вяжущими свойствами. Образование таких соединений определяет прочность сцепления и предотвращает электрохимическую коррозию стальной арматуры в бетоне.

Прочность сцепления также зависит от структуры стали: мартенситная сталь повышает прочность сцепления, а цементит – уменьшает. Леггирующие элементы, такие как Ni, Mn, Si, повышают адгезионную прочность на границе «бетон – стальная арматура»

4. ОСОБЫЕ ВИДЫ ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ

Характер коррозионного разрушения определяется условиями протекания коррозии. Известно, что коррозия делится на сплошную и местную или локальную. Сплошная коррозия захватывает всю поверхность металлической конструкции или изделия. Если потеря металла не превышает технически обоснованных норм, то сплошная коррозия не представляет значительной опасности, так как практически не влияет на несущую способность конструкции. Более опасна местная, или локальная, коррозия, хотя потери металла в этом случае меньше, чем при сплошной коррозии. При этом надежность работы конструкций и сооружений катастрофически снижается. Наиболее распространёнными и опасными видами локальной коррозии являются межкристаллитная (МКК), щелевая (ЩК), питтинговая (ПК) и контактная коррозия (КК).

4.1. Межкристаллитная коррозия

Металлы и сплавы представляют собой поликристаллические вещества, состоящие из мелких беспорядочно ориентированных и сросшихся между собой кристаллов, образующих отдельные зёрна. Границы между кристаллами составляют переходную зону с сильно искажённой кристаллической решёткой, вследствие чего эти границы обладают избыточной энергией, а значит, и повышенной химической активностью. В коррозионной среде границы зёрен интенсивно корродируют, что приводит к избирательному разрушению кристаллов.

Коррозия такого типа приводит к катастрофическому понижению прочности и пластичности металла и сплава, преждевременному разрушению ответственных конструкций, аппаратов, машин, то есть к уменьшению их долговечности. Межкристаллитная коррозия (МКК) наблюдается у высокохромистых и хромоникелевых сплавов железа, у алюминия и его магниевоалюминиевых и медноалюминиевых сплавов; никеля и сплавов никель-хром-молибден, никель-молибден. Причиной МКК перечисленных материалов является распад некоторых твёрдых растворов с выделением новых фаз по границам зёрен. Это происходит при термической обработке или сварке. Однако развитие МКК определяется и составом коррозионной среды.

Особенно опасна МКК нержавеющей сталей, которая возникает при неправильном режиме термической обработки, сварки и определяется в значительной степени содержанием углерода в стали. Межкристаллитная коррозия нержавеющей, особенно аустенитных, сталей объясняется обеднением твёрдого раствора стали по границам зёрен хромом вследствие выпадения карбидов хрома $Cr_{23}C_6$ при нагревании в интервале температур

400...850°C. Коэффициент диффузии атомов углерода больше, чем у атомов хрома, поэтому в образовании карбидов участвует практически весь углерод, а хром – только находящийся у границ зёрен. Обеднение пограничных участков зёрен хромом снижает их пассивирующую способность; кроме того, возникают коррозионные микропары: зерно – катод, а обедненная хромом активная граница зерно – анод. Межкристаллитная коррозия – это коррозия, возникающая вследствие структурной неоднородности металла.

Эффективными средствами борьбы с МКК, особенно аустенитных хромоникелевых сталей, являются:

1) снижение содержания углерода в стали до значения, меньшего 0,015%;

2) легирование аустенитной хромоникелевой стали титаном, ниобием и танталом, которые образуют с углеродом карбиды и стабилизируют его;

3) термическая обработка аустенитной хромоникелевой стали, заключающаяся в аустенизации с последующей стабилизацией. Последняя операция заключается в нагреве стали при температуре 870°C в течение 4 часов. При этом карбиды коагулируют. Вместе с этим происходит выравнивание содержания хрома за счёт диффузии его в объединённые хромом области. Одновременно происходит снятие механических напряжений, обусловленных осаждением карбидов.

Термическую обработку нержавеющей аустенитных сталей проводят также и при температуре 1050...1100°C с последующим быстрым охлаждением в воде.

Частным случаем МКК является ножевая коррозия основного металла, сосредоточенная в узкой околошовной зоне сварного шва. Остальной металл характеризуется при этом высокой коррозионной стойкостью и сохраняется в пассивном состоянии. Увеличение неомогенности аустенита в узкой околошовной зоне происходит в результате нагрева сталей выше температуры 1300°C и последующего выделения вторичных фаз по границам зёрен в зоне раздела «наплавленный металл – основной металл». Установлено, что ширина обедненной хромом зоны составляет 2...3 мкм. Содержание хрома в ней менее 10%. В агрессивной среде, например, в электролите, эта зона становится анодом. По границам зёрен в узкой перегретой зоне, прилегающей к сварному шву, образуется также сетка дендритных выделений карбидов титана. Перегрев стали приводит к росту зёрен, при этом уменьшается их общая поверхность и увеличивается толщина слоя карбидов хрома на границе зёрен. Последующая низкотемпературная закалка (отжиг) сварных швов позволяет предотвратить ножевую коррозию.

Для борьбы с ножевой коррозией рекомендуется применять для изготовления конструкции низкоуглеродистые хромоникелевые стали;

избегать нагрева околошовной зоны до температур, близких к 1300°C; подвергать сварные соединения стабилизирующему отжигу при температуре 870...1150°C, при котором карбиды хрома растворяются и образуются менее растворимые карбиды титана и ниобия.

4.2. Щелевая коррозия

Щелевая коррозия проявляется там, где при эксплуатации конструкций, машин, аппаратов в них имеются зазоры, щели или застойные зоны. Наличие щелей в металлической конструкции вызывает интенсивное разрушение металла. Щелевая коррозия наблюдается в атмосфере, морской воде и в других электролитах. Наибольшей склонностью к щелевой коррозии обладают пассивирующиеся металлы и сплавы: нержавеющие стали, алюминиевые сплавы, железо, хром, никель, титан и другие металлы. Щелевая коррозия вызывается торможением катодного процесса кислородной деполяризации вследствие затруднённости доставки кислорода в узких щелях. Металл в щели при этом становится анодом, а катодом является металл открытой поверхности, где катодная деполяризация протекает без затруднений. Возникает интенсивно работающая гальванопара, и металл в щели, являющийся анодом, растворяется. В щелях конструкции накапливаются продукты коррозии – соли соответствующих металлов, которые подвергаются гидролизу, вследствие чего рН коррозионной среды уменьшается, что приводит к увеличению интенсивности растворения анодов.

Специфической формой щелевой коррозии является нитевидная коррозия. Такая коррозия распространяется на поверхности металла под защитным покрытием в атмосферных условиях. Этот вид коррозии наблюдается на стали, сплавах магния и алюминия, на которые нанесены металлические покрытия из олова, серебра, золота, а также фосфатные и лакокрасочные покрытия. Нитевидная коррозия не ведет к разрушению металла, она только ухудшает его внешний вид. Нитевидная коррозия на стали проявляется в виде сетки, состоящей из «нитей» шириной не более 2 мкм, которые заполнены красно-коричневыми продуктами коррозии и оканчиваются активными точками роста, содержащими зелено-голубые продукты коррозии с двухвалентными ионами железа. Кислород поступает к точкам роста, переводит продукты коррозии в $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Так пути миграции кислорода к центрам коррозии и формируют «нити».

Для защиты от щелевой коррозии используют следующие методы: уплотнение зазоров и щелей различными полимерными материалами, смазками, герметиками, исключая попадание в них кислорода и влаги; конструирование конструкций, сооружений, машин, оборудования без щелей и зазоров; подбор материалов, обладающих малой склонностью к щелевой коррозии. Эффективными методами борьбы с нитевидной коррозией являются: поддержание низкой относительной влажности в

складских помещениях (ниже 65%), нанесение на поверхность изделий покрытий с высокой адгезией к металлу.

4.3. Питтинговая (точечная) коррозия

Питтинговая коррозия – один из наиболее опасных видов коррозионного разрушения, заключающийся в образовании сквозных поражений – точечных язв, или питтингов. При питтинговой коррозии отдельные участки поверхности металла растворяются с большой скоростью, в то время как остальная поверхность может находиться в пассивном состоянии.

Особенностью питтинговой коррозии является то, что она характерна для пассивирующихся металлов – аустенитные стали, Zn, Ni, перлитные стали, сплавы алюминия, в средах, содержащих ингибиторы. Питтинговая коррозия протекает на отдельных ограниченных участках поверхности металла вследствие повреждения пассивной плёнки. Питтинговая коррозия чаще всего возникает в растворах, содержащих наряду с окислителями (кислород, растворённый в электролите) ионы галогенов, являющихся активаторами пассивного состояния. Наиболее сильными активаторами являются ионы хлора Cl^- и брома Br^- . Так, на нержавеющей стали, находящейся в морской воде, питтинг возникает через несколько месяцев. Благоприятными условиями для возникновения питтинга являются обрастание металлов морскими организмами, наличие щелей, застойных зон и мест, в которых отсутствует движение морской воды. Согласно современным представлениям питтинг является анодом, который растворяется с большой скоростью за счёт контакта с неповреждённой пассивной плёнкой, являющейся катодом. Рост питтинга в глубину объясняется неблагоприятным соотношением поверхностей анодных и катодных участков: малая поверхность анода отвечает большей плотности коррозионного тока. Возникновению питтинга способствуют ионы-активаторы, например хлор-ионы, которые, абсорбируясь на поверхности пассивной плёнки, взаимодействуют с ней и, разрушая её, вызывают образование пары «металл – пассивная плёнка». Наиболее часто питтинговая коррозия возникает в морской воде, водно-спиртовых растворах, содержащих растворённый хлороводород HCl, рассолах холодильных машин и рефрижераторов, в системах оборотного водоснабжения химических предприятий.

Для защиты от питтинговой коррозии применяют коррозионностойкие металлы и сплавы – высокохромистые, хромоникелевые стали с молибденом и кремнием, например, X18H12M2T или X20H20.

Для растворов с повышенной концентрацией галогенид-ионов при высоких температурах рекомендуется применять титан. Эффективным средством борьбы с питтинговой коррозией являются ингибиторы. В качестве ингибиторов применяют сульфаты, карбонаты, хроматы и нитраты. Наиболее эффективным ингибитором питтинговой коррозии является нитрат натрия $NaNO_3$. Питтинговую коррозию можно предотвратить, применяя катодную или анодную защиту.

4.4. Контактная коррозия

Контакт разнородных металлов и сплавов и воздействие коррозионной среды приводят к возникновению контактной коррозии вследствие образования макропар.

Металл, имеющий более отрицательный электрохимический потенциал, является анодом макропары и будет корродировать более интенсивно, чем металл с более положительным значением потенциала (катод). Об опасности контактной коррозии в первом приближении можно судить по величине стандартных электродных потенциалов. При электрохимической коррозии возникает коррозионный ток $i_{\text{кор}}$. Чем больше $i_{\text{кор}}$, тем выше скорость коррозии. В общей случае можно записать:

$$\text{Коррозионный ток} = \frac{\text{Движущая сила}}{\text{Торможение процесса}}$$

или

$$i_{\text{кор}} = \frac{\Delta G}{R + P} = \frac{\varphi_{\text{к}}^{\circ} - \varphi_{\text{а}}^{\circ}}{R + P_{\text{а}} + P_{\text{к}}}, \quad (61)$$

где ΔG – изменение изобарно-изотермического потенциала, пропорциональное изменению электродвижущей силы коррозионного элемента, определяемой как разность равновесных потенциалов катода $\varphi_{\text{к}}^{\circ}$ и анода $\varphi_{\text{а}}^{\circ}$; R – электрическое сопротивление; $P_{\text{а}}$ и $P_{\text{к}}$ – анодная и катодная поляризуемость, соответственно.

Из формулы видно, что чем больше разность потенциалов контактируемых металлов, тем больше скорость коррозии.

Контактная коррозия определяется также соотношением площадей контактируемых металлов. Контактная коррозия наиболее опасна в морской воде, некоторых активных нейтральных средах, кислых средах и атмосфере.

При контакте разнородных металлов в нейтральных средах в большинстве случаев на катоде протекает процесс кислородной деполяризации. В первом приближении можно считать, что при стационарном потенциале катода скорость ионизации кислорода близка к 10^{-6} А/см². В неподвижной среде значение предельного диффузионного тока близко к $3 \cdot 10^{-5}$ А/см². Реакции кислородной деполяризации будут протекать с кинетическим ограничением при потенциалах более отрицательных, чем стационарный потенциал катода, на величину:

$$\Delta E = b \lg(3 \cdot 10^{-5} / 10^{-6}) \cong 0,12 \cdot 1,48 \cong 0,18. \quad (62)$$

Если разница стационарных потенциалов электродов в случае коррозии с кислородной деполяризацией превышает это значение, то в данной паре «катод – анод» скорость катодного процесса определяется

движением кислорода к катоду, то есть скорость контактной коррозии при равенстве площадей катода и анода будет близка к значению предельного диффузионного тока. Естественно, движение среды увеличивает предельный диффузионный ток и интенсифицирует контактную коррозию. Для снижения данного вида коррозии контактирующие металлы должны иметь наименьшую разность стационарных потенциалов в эксплуатационных условиях. По значению стационарных потенциалов металлы делятся на следующие группы:

- 1) магний и его сплавы;
- 2) кадмий, цинк, алюминий и их сплавы;
- 3) свинец, олово и их сплавы, железо и стали перлитного типа;
- 4) медь, хром, никель, кобальт;
- 5) титан и их сплавы, коррозионноустойчивые стали, серебро, золото, платина.

Опыт показывает, что металлы, отнесённые к одной группе, могут эксплуатироваться в контакте друг с другом. Контакт металлов, отнесенных к различным группам, приводит к коррозии металла, являющегося анодом в паре. Особенно опасны контакты магния и его сплавов практически со всеми металлами, кроме кадмия и сплавов алюминия с аустенитной сталью и металлами, отнесёнными к четвёртой группе в приведённой выше классификации. Однако на практике встречаются варианты, когда не удастся избежать контактов разнородных металлов. В этих случаях эффективным средством борьбы с контактной коррозией является изоляция металлов неметаллическими материалами: нанесение лакокрасочных и других изоляционных покрытий.

4.5. Коррозия металлов под напряжением

подавляющее большинство металлических конструкций и изделий эксплуатируются в условиях одновременного воздействия коррозионной среды и механического напряжения. Поверхностные дефекты, напряжения в металле и воздействие агрессивной среды приводят к коррозии под напряжением. При этом возникают трещины, которые распространяются как по границам кристаллов (интеркристаллитное разрушение), так и через тело зерна (транскристаллитное разрушение).

Выделяют пять типов коррозии под напряжением, отличающихся характером действия механических усилий: 1) коррозия напряжённого металла; 2) коррозионное растрескивание; 3) коррозионная усталость; 4) коррозионная кавитация; 5) фреттинг-коррозия.

Существует несколько концепций, раскрывающих механизм процесса коррозии под напряжением: адсорбционно-электрохимическая, сорбционная и электрохимическая теория. По указанным концепциям, а также по результатам анализа случаев разрушения элементов конструкций

предложено рассматривать процесс коррозии под напряжением как следствие циклического механо-электрохимического эффекта в агрессивных средах. В местах поверхностных дефектов и на участках концентрации напряжений образуются микротрещины. Среда химически воздействует, увеличивая растрескивание и электрохимически способствуя ускорению развития трещины. Образуется микрокоррозионная пара: вершина трещины, представляющая собой обнажённые кристаллы металла – анод, а остальная поверхность под оксидной плёнкой – катод. Выделяющиеся на аноде продукты коррозии закупоривают трещину и расклинивают её. Образующийся на катоде водород частично восстанавливает оксидную плёнку. Макрокоррозионная пара перемещается по поверхности конструкции. Интенсивное выделение водорода на катоде способствует охрупчиванию и разрушению металла вследствие наводороживания и образования гидридов металла. Процесс коррозии под напряжением вызывают следующие факторы:

- 1) структурная гетерогенность поверхности;
- 2) неоднородность оксидных плёнок;
- 3) наличие загрязнений,
- 4) щелевой эффект, микротрещины, локальные внутренние и внешние напряжения;
- 5) градиенты концентраций агрессивных веществ в электролите и неравномерное его распределение по поверхности металлической конструкции.

Перечисленные факторы действуют непрерывно во времени и циклически по мере развития трещины. Причиной возникновения зародышей трещин является скопление дислокаций. Плоское скопление дислокаций, порождающее трещину, образуется в том случае, когда движение дислокации блокируется каким-либо препятствием.

Приложение механических напряжений к металлической конструкции приводит к увеличению общей скорости коррозии, причём в кислых средах коррозионный эффект более значителен. Однако если коррозионный процесс сосредотачивается в отдельных местах напряжённого металла, то существует опасность хрупкого разрушения. Под действием растягивающих напряжений в коррозионной среде наблюдается коррозионное растрескивание, которому подвержены углеродистые, низколегированные и нержавеющие стали, сплавы на основе меди, алюминия, титана, магния и других металлов. Коррозионное растрескивание под напряжением протекает только при совместном действии коррозионной среды и растягивающих напряжений. Отсутствие одного из этих факторов не вызывает хрупкого разрушения.

Разрушение металла при действии циклических напряжений и агрессивной среды называется коррозионной усталостью. В отличие от коррозионного растрескивания разрушение под действием циклических

напряжений может происходить и в инертной среде (в вакууме или сухом воздухе) и называется усталостью.

Сравнительной характеристикой сопротивления этому виду разрушения служит величина условного предела коррозионной усталости, равная механическому напряжению, при котором металл не разрушается при заданном числе циклов, обычно $10^7 \dots 10^8$ циклов. В табл. 4.5.1 представлены данные о стойкости некоторых металлов и сплавов к коррозионной усталости.

Т а б л и ц а 4 . 5 . 1

Коррозионная усталость некоторых металлов

Металл	Предел усталости на воздухе, МПа	Предел усталости в соленой воде, МПа
Углеродистая сталь	24,6	4,9
Сталь 18-8	35,2	17,6
Никель	23,2	15,1
Медь	6,9	7,0
Алюминий	4,2	0,15

Из табл. 4.5.1 видно, что коррозионная усталость металлов и сплавов на основе железа, никеля, алюминия наступает раньше при воздействии солёной воды.

Коррозионная усталость характеризуется потерей циклической прочности $\Delta\sigma_N$:

$$\Delta\sigma_N = \Delta\sigma_N^y + \Delta\sigma'_N + \Delta\sigma''_N, \quad (63)$$

где $\Delta\sigma_N^y$ – потеря прочности вследствие коррозионной усталости; $\Delta\sigma'_N$ – потеря прочности вследствие коррозии; $\Delta\sigma''_N$ – потеря прочности вследствие водородного охрупчивания;

$$\Delta\sigma_N^y = \sigma_b - \sigma_c; \quad (64)$$

здесь σ_b – предел выносливости на воздухе за число циклов N ; σ_c – предел выносливости в среде за число циклов N .

Причинами коррозионной усталости и коррозионного разрушения являются электрохимические процессы, протекающие в вершине коррозионной трещины, и адсорбция поверхностно-активных компонентов коррозионной среды, вызывающей облегчение деформации и способствующей распространению трещины.

Механическое воздействие на металл, создаваемое непосредственно коррозионной средой, приводит к коррозионной кавитации. Двигаясь с высокой скоростью, коррозионная среда создает зоны с пониженным давлением в виде вакуумно-паровых пузырьков. Разрушение поверхности металла происходит вследствие пульсирующих гидравлических ударов

при заполнении пузырьков жидкостью. Действующие напряжения в некоторых случаях способны увеличить скорость коррозии до нескольких десятков миллиметров в сутки, ослабляя поверхностные элементы структуры металла (кристаллиты включения) и выкрашивая их в раствор. Механизм коррозионной кавитации близок к механизму коррозионно-усталостного разрушения. Коррозионной кавитации подвержены центробежные насосы, гидротурбины и другое оборудование.

Коррозионная эрозия возникает в результате истирающего воздействия на металл другого твёрдого тела, вызванная одновременным воздействием механических напряжений и агрессивной среды или непосредственного истирающего действия коррозионной среды (например, воды на трубы, насосы и другое). В первом случае эрозия называется фреттинг-коррозией, при которой происходит разрушение (износ) не самого металла, а поверхностных оксидных плёнок или адсорбционных соединений, образующихся на поверхности металла под воздействием окружающей среды. Разрушение в этих условиях состоит из двух последовательных процессов: механического износа защитной плёнки и химического или электрохимического взаимодействия металла с окружающей средой. Постоянное механическое снятие поверхностных плёнок металла увеличивает скорость электродных процессов на несколько порядков. Образующиеся при износе продукты окисления также усиливают износ, действие которого вызывает изменения структуры поверхностного слоя металла: искажение решётки, фрагментация зёрен и другое.

4.5.1. Защита металлических конструкций от коррозии под напряжением

Защита металлоконструкций от коррозии под напряжением сводится к проведению мероприятий, предотвращающих действие механического или химического факторов.

К мероприятиям, исключаяющим действие механического фактора, относятся:

1) уменьшение чувствительности металлов к коррозионному растрескиванию вследствие уменьшения шероховатости поверхности металла и рационального конструирования, сводящегося к устранению резких переходов;

2) полное снятие остаточных внутренних напряжений в металле, особенно растягивающих напряжений, при использовании метода термообработки как отпуск;

3) создание в поверхностном слое сжимающих остаточных напряжений механическим и термическим способом (обкатка роликами, быстрое охлаждение равномерно нагретого металла).

К мероприятиям, снижающим влияние химического фактора, относят:

1) соблюдение принципа соответствия материалов эксплуатационным средам;

2) применение специальных сплавов, защитных покрытий, например, цинковых или алюминиевых;

3) использование катодной защиты, если коррозионный фактор имеет электрохимическую природу;

4) применение протекторной защиты (для аустенитных сталей эффективны протекторы из цинка, алюминия, кадмия и некоторых солей в среде 10%-х водных растворов хлорида натрия NaCl и H₂O; для латуней – цинк и кадмий в 28%-м растворе NH₄OH);

5) применение ингибиторов коррозии, таких как нитраты и нитриты калия, натрия и аммония в котельводе или обработанного сульфатного щелока;

б) регулирование pH среды добавлением буферных веществ.

К мероприятиям, воздействующим одновременно на механический и химический факторы, относятся:

1) отпуск и нанесение защитных покрытий;

2) поверхностное упрочнение и применение защитных покрытий;

3) устранение концентраторов напряжений вследствие рационального конструирования и применение электрохимической или химической защиты, или нанесение защитных покрытий и другие сочетания.

Защита металлоконструкций от коррозионной усталости с помощью электрохимических металлопокрытий основана на:

а) изоляции поверхности металла от воздействия агрессивной среды, вызывающей коррозию;

б) электрохимической защите;

в) создании сжимающих напряжений в поверхностных слоях металла.

При этом покрытие должно быть катодом по отношению к металлу конструкции, не иметь сквозных пор, обладать высокой адгезией, не должно быть хрупким и понижать сопротивление усталости на воздухе. Покрытием, удовлетворяющим этим требованиям, является цинковое покрытие, а также хромовое при предварительном упрочнении стали холодным наклёпом. Эффективны также электрохимические покрытия из олова, свинца, меди и серебра в качестве изолирующих слоев. Для изоляции металла от действия коррозионной среды используются и неметаллические покрытия, которые должны быть непроницаемыми и устойчивыми в коррозионно-активных средах.

Для предотвращения коррозионной усталости необходимо добавлять в водные среды ингибиторы коррозии, например, 0,2 г/дм³ бихромата натрия Na₂Cr₂O₇, включение ингибирующих пигментов, таких как ZnCr₂O₄ в грунтовые слои лакокрасочных покрытий. Упрочнение поверхности металла дробеструйным методом предотвращает коррозионную усталость. В водных средах возможна катодная и протекторная защита.

4.6. Коррозия при ионизирующем излучении

Ионизирующее α -, β - и γ -излучения – мощный энергетический фактор, воздействующий как на металлические, так на бетонные и железобетонные сооружения. Излучение не изменяет механизм коррозии, но усиливает коррозионное разрушение некоторых металлов и бетона в атмосферных условиях, а также оказывает воздействие на кинетику процесса. Коррозия, протекающая под воздействием излучения, определяется тремя эффектами:

$$v_K = f(\mathcal{E}_p, \mathcal{E}_{дс}, \mathcal{E}_{фр}), \quad (65)$$

где \mathcal{E}_p – радиолитный эффект; $\mathcal{E}_{дс}$ – деструктурирующий эффект; $\mathcal{E}_{фр}$ – фоторадиационный эффект.

Радиолитный эффект заключается в действии излучения на коррозионную среду, прежде всего воду. Под действием ионизирующего излучения происходит радиолит воды на пероксид водорода H_2O_2 , озон O_3 и радикалы $\dot{O}H$ и $\dot{O}H_2$, являющиеся энергичными катодными деполяризаторами, и поэтому радиолитный эффект стимулирует катодный процесс.

Радиолит воды в порах бетона приводит к развитию цепного процесса, приводящего к разрыву химических связей, накоплению разорванных связей и появлению трещин в бетоне.

Радиолитный эффект стимулирует коррозию металлов, не склонных к пассивации и не имеющих на поверхности конверсионных плёнок. Согласно теории «многоэлектронных систем» Г.В. Акимова, любую металлоконструкцию можно рассматривать как совокупность множества электрохимических элементов субмикроскопического размера. Коррозионный эффект k_3 на участке, занимаемом микроэлементом, характеризуется выражением

$$k_3 = A \cdot i_3, \quad (66)$$

где $A = \eta \cdot E_3$; E_3 – электрохимический эквивалент; η – выход по току разрушающейся структурной составляющей.

Тогда коррозионный ток i_3 можно выразить уравнением

$$i_3 = \frac{\Phi_{кн} - \Phi_{ан}}{R + P_k + P_a}, \quad (67)$$

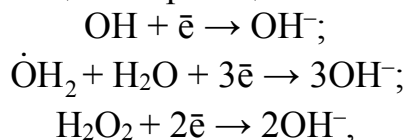
где $\Phi_{кн}$ и $\Phi_{ан}$ – начальные потенциалы катода и анода микроэлемента; R – электрическое сопротивление коррозионной среды; P_k и P_a – катодная и анодная поляризация соответственно.

Наибольшее влияние на величину коррозионного тока i_3 оказывает P_k и P_a , так как они характеризуют сопротивление протеканию электродных процессов, поэтому все факторы, облегчающие эти процессы, усиливают коррозию.

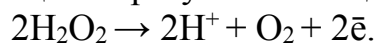
Суммарный эффект коррозии металлоконструкции в данных условиях

$$k_{общ} = \sum k_{3,i}. \quad (68)$$

Радиолиз воды, протекающий по реакциям:

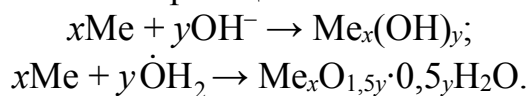


ускоряет коррозионные процессы. Накопление гидроксид-ионов OH^- в поровом растворе бетона приводит к растворению кремнезёмистых компонентов бетона с последующими реакциями, приводящими к разрушению структуры бетона. Продукты радиолиза возникают не только на поверхности электрода, но и во всем объёме раствора, а также в порах бетона. Образующиеся радикалы $\dot{\text{H}}$, $\dot{\text{O}}\text{H}$, $\dot{\text{O}}\text{H}_2$ существуют в растворе доли секунды, а пероксид водорода сохраняется долгое время после воздействия излучения. Пероксид водорода H_2O_2 может ускорять, но может и замедлять коррозионный процесс в результате анодной реакции:



Эта реакция ингибирует анодный процесс ионизации металла, поглощая часть тока, что приводит к снижению η и уменьшению величины k_3 . Для определённых металлов может возникнуть область пассивного состояния.

Деструктурирующий эффект Эдс обусловлен упругим и тепловым взаимодействием металла с частицами излучения. Ионизирующее излучение, особенно тяжёлыми α -частицами, приводит к появлению в структуре твёрдого тела различных дефектов: вакансий, дислокаций, пустотелых каналов, атомов внедрения и других дефектов. В оксидных плёнках в результате воздействия излучения происходят аналогичные процессы и возникают изменения структуры оксида и поверхностного слоя металла. Возрастает скорость диффузии различных компонентов раствора через оксидную плёнку и наблюдается увеличение её ионной проводимости. Ионизирующее излучение вызывает изменение структуры оксидов, вследствие чего увеличивается их толщина. Происходит снижение защитной способности защитной плёнки, так как она легче растворяется в электролите. Радиолиз воды стимулирует дальнейший рост оксидного слоя на металле в результате возможных реакций:



Более рыхлая структура оксидов с большим количеством микродефектов имеет повышенную склонность к гидратации. Деструктурирующий эффект стимулирует анодный процесс.

Фоторадиационный эффект $\text{Э}_{\text{ФР}}$ также обусловлен воздействием ионизирующего излучения на оксидную плёнку. Этот эффект учитывает фотоэлектрохимические явления, возникающие на границе раздела «оксид – электролит», вследствие образования дополнительного количества носителей тока определённого типа. Фоторадиационный эффект $\text{Э}_{\text{ФР}}$ изменяет

полупроводниковые свойства оксидных плёнок. Он проявляется в ограниченной области значений потенциалов. Указанный эффект влияет на кинематику процесса коррозии в меньшей степени, чем Эр и Эдс. Ионизирующее излучение может интенсифицировать процесс коррозии в результате тепловых эффектов. При поглощении энергии излучения металлом или другим твёрдым телом, например бетоном, выделяется большое количество теплоты (1МэВ соответствует $1 \cdot 10^{11}$ кДж). Заряженные частицы, достигающие поверхности металла, вызывают более интенсивное протекание коррозионных процессов.

Рассматриваемые эффекты влияют на коррозионные процессы различно. Радиолитный эффект в зависимости от условий может облегчать протекание катодного и анодного процессов, а может и замедлять коррозию металлов. Значение Эр невелико. Проявление радиолитного эффекта возможно в двух случаях: при наличии агрессивных веществ, например, соляной кислоты HCl, облегчающих анодный процесс, и при условиях, стимулирующих использование радикалов в катодной реакции (при наличии в растворе ионов переменной валентности). Деструктурирующий эффект приводит к значительному ускорению процесса коррозии, поскольку влияет на связь оксида и поверхности металла. Максимальное его проявление приводит к полной потере защитных свойств оксидных плёнок. Деструктурирующий эффект создаёт условия для протекания коррозии, поскольку увеличивает количество дефектов в конверсионном покрытии.

Фоторадиационный эффект Эфр стимулирует катодный процесс металлов, образующих оксиды *p*-типа (Cu, Ni, Cr) и, наоборот, замедляет коррозию металлов с оксидами *n*-типа, снижая перенапряжение реакции выделения O₂. Этот эффект перекрывается деструктурирующим эффектом. Установлено, что железо в условиях воздействия вторичного γ - и β -излучения разрушается с большей скоростью, чем в отсутствие излучения. В водных растворах протекание катодной реакции облегчается, что обеспечивает увеличение в 2...4 раза скорости коррозии железа при всех видах излучения.

Для защиты от коррозии при воздействии излучения в водных растворах рекомендуется использовать коррозионно-стойкие аустенитные стали, что можно объяснить их лёгкой пассивируемостью и адсорбционно-фазовым строением пассивной плёнки на этих сталях. Эти же стали следует использовать при облучении изделий в атмосферных условиях. Для защиты бетона от ионизирующих излучений следует вводить добавки, которые поглощают излучение в большей степени, чем другие компоненты структуры бетона. При этом их структурные преобразования не должны вызывать физической коррозии бетона.

5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ

5.1. Бактериальная коррозия

Биокоррозия – это процесс коррозионного разрушения материала под действием микроорганизмов. «Реагентами» биосферы являются практически все виды организмов флоры и фауны: микробы, бактерии, низшие и высшие растения, грибы всех видов, насекомые, животные, птицы.

Биокоррозию можно рассматривать самостоятельно, но она чаще протекает совместно с атмосферной или почвенной, в водных растворах или в электролитах; она инициирует и интенсифицирует эти виды коррозии. Биокоррозии подвержены подземные и надземные сооружения, оборудование нефтяной промышленности, топливные системы самолётов, трубопроводы при контакте с почвой и водными средами и другие. Проблема защиты конструкций от биокоррозии имеет межотраслевой характер.

Биокоррозию подразделяют на бактериальную, протекающую в водных средах при наличии особого вида бактерий (в почве, воде, топливе); микологическую (грибную) – в атмосферных условиях, при контакте с почвой, при увлажнении поверхности, при наличии загрязнений, спор, мицелий и продуктов жизнедеятельности грибов.

Микроорганизмы могут воздействовать на материалы, обладающие высокой коррозионной стойкостью. Наличие микробов в растворах нейтральных солей средних концентраций приводило к катастрофическим разрушениям оборудования из кислотоупорных сталей, алюминиевых сплавов, свинца и других металлов и материалов.

Бактериальная коррозия протекает при температуре 6...40°C при pH=1...10,5 в присутствии органических и неорганических веществ, включающих элементы: углерод, серу, азот, фосфор, калий, железо, водород, кислород и другие. Разрушение материала прямо или косвенно связано с жизнедеятельностью бактерий: на поверхности материала или в растворе создаются агрессивные химические соединения; изменяются электрохимические потенциалы среды в связи с изменением концентрации кислорода в растворе.

Микроорганизмы быстро размножаются и легко приспосабливаются к изменяющимся физическим, химическим и биологическим условиям среды. Это объясняется способностью бактерии образовывать ферменты, необходимые для трансформации питательных сред.

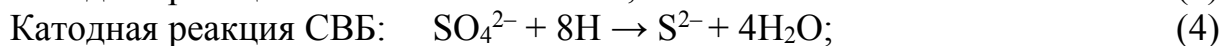
Бактерии, которые используют в качестве источника энергии неорганические вещества, относятся к группе литотрофных. К таким бактериям относят:

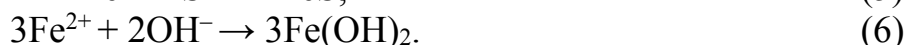
- а) водородные, окисляющие водород до H_2O ;
- б) нитрифицирующие, окисляющие аммиак до HNO_3 ;
- в) тионовые, окисляющие сероводород H_2S до элементарной серы, или элементарную серу до H_2SO_4 , или сульфат железа (II) до сульфата железа (III);
- г) железобактерии, окисляющие двухвалентное железо до трёхвалентного в нейтральной среде;
- д) метанобразующие, стимулирующие природный синтез метана из CO_2 и H_2 в анаэробных условиях;
- е) сульфатвосстанавливающие (СВБ), жизнедеятельность которых происходит за счёт процесса восстановления сульфатов до сероводорода H_2S ; они нуждаются в органических веществах, углеводородах; СВБ – основные разрушители нефти и нефтепродуктов, существенен их вклад и в биокоррозию металлов;
- ж) нитратвосстанавливающие, вызывающие в почве процесс денитрификации – восстановления окисленных форм азота по схеме: нитрат-нитрат – азот – аммиак.

В коррозионном процессе участвуют бактерии многих видов, совместно обуславливающие коррозию. Часто анаэробные условия могут быть созданы деятельностью аэробных бактерий. При аэрации почвы восстанавливающие бактерии погибают, а окисляющие – развиваются. В природе аэробные и анаэробные бактерии существуют совместно. В почве наиболее интенсивная коррозия наблюдается в болотистых местах с $pH=6,8...7,8$, насыщенных органическими остатками с пониженным содержанием кислорода. Поверхность таких металлических конструкций, как трубопроводы, становится анодной по отношению к участкам, контактирующим с более аэрированной почвой, и коррозия ускоряется. В анодных зонах происходит окисление гидроксида железа(II) железобактериями. Бактерии могут инициировать коррозию меди, свинца и других металлов с образованием сульфидов.

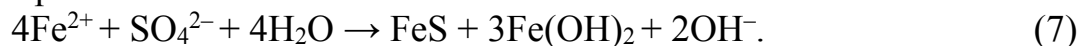
Процессы бактериальной коррозии протекают при участии упомянутых видов бактерий. Электрохимическая коррозия металлов происходит при деполяризации локальных элементов.

В аэробных условиях процесс протекает при участии кислорода воздуха (анодное растворение стали, катодная деполяризация и образование продуктов коррозии). При участии бактерий имеет место и анаэробная коррозия. Гидрогеназоактивный штамм сульфатвосстанавливающих бактерий является эффективным катодным деполяризатором при анаэробной коррозии стали:





Суммарно:



При развитии бактерий образуется FeS, который способствует усилению процесса коррозии. В бактериальной среде, восстанавливающей сульфаты, существует два типа деполяризации: ферментативный и деполяризация катода твёрдым сульфидом железа. Сульфидный механизм основной в бактериальной коррозии стали. Исследования показали, что в средах, содержащих СВБ и сероводород, процесс коррозии стали марки Ст3 стимулируется анодной реакцией при воздействии продуктов жизнедеятельности бактерий. Это объясняется разрыхлением прочной адгезионной плёнки FeS продуктами метаболизма СВБ.

Высокая коррозионная активность СВБ связана с интенсификацией катодного процесса, обусловленного потреблением атомного водорода по важной для микроорганизмов реакции (4). Присутствие элементарной серы увеличивает скорость коррозии. Сера аналогична кислороду в аэрируемых электролитах; течение процесса зависит от скорости диффузии элементарной серы к поверхности металла, то есть от интенсивности перемешивания раствора. Если перемешивание раствора отсутствует, то сера на поверхности металла распределяется неравномерно, вследствие чего возникает питтинг: в начальной стадии происходит связывание ионов железа сульфид-анионами S^{2-} в нерастворимый сульфид железа FeS, который экранирует анодную зону от раствора. Однако образование FeS сопровождается накоплением ионов гидроксония H_3O^+ , то есть подкислением электролита внутри питтинга. В результате концентрация серы в анодной зоне уменьшается, а на катодных участках – увеличивается. Это приводит к интенсификации катодного процесса и питтинг развивается автокаталитически.

Увеличение числа бактерий сдвигает потенциал стального электрода в отрицательную область на 50...70 мВ. Затем потенциал смещается в положительную сторону. В период развития бактерий происходит анодная и катодная деполяризация и, когда бактерии переходят от одной фазы развития к другой, механизм реакции меняется.

В табл. 5.1.1 представлено влияние электродного потенциала на бактериальную коррозию.

Т а б л и ц а 5 . 1 . 1

Влияние электродного потенциала на биокоррозию

Приэлектродный потенциал, В	Среда	Коррозия
+0,6...+0,4	Аэробная, pH>6,5	Нет
+0,6...+0,4	Аэробная, pH<6,5	Есть
+0,4...+0,2	Анаэробная	Слабая
+0,2...+0,1		Средняя
+0,1...-0,1		Сильная

Когда действие бактерий уменьшается, поляризация увеличивается и образующийся FeS тормозит анодный процесс. Концентрация ионов водорода при этом сдвигается от pH=7,0...7,2 до pH=7,8...8,0. Дальнейшее превращение сульфидов FeS_{1...4} в Fe₃S₄ сопровождается большими внутренними напряжениями, которые разрушают плёнки сульфидов железа, и поверхность металла обнажается.

Микроорганизмы, обладающие гидрогеназной активностью в анаэробных условиях, стимулируют коррозию.

Метановые бактерии воздействуют на металл как деполяризаторы по схеме:



Железо окисляется и гетеротрофами в присутствии нитратов. Они используют водород и восстанавливают нитраты.

Железобактерии окисляют железо до Fe³⁺, участки под осадком Fe(OH)₃ в присутствии O₂ становятся анодами, и процесс локальной коррозии ускоряется. Особенно сильно подвержены биокоррозии элементы конструкций оборудования ГЭС (затворы, напорный трубопровод, камеры гидротурбин, каркас градирен, трубопровод водопадающих и дренажных систем и др.), которые выполнены из углеродистых сталей. Они имеют следующие повреждения: отложения толщиной до 15 мм и диаметром до 25 мм, под которыми были язвы до 3 мм глубиной. При большом числе таких биоповреждений прочностные характеристики металлических конструкций резко снижаются. Исследования показали, что в состав продуктов коррозии входили гидроксид железа в α- и β-форме, оксид железа (II), оксид железа (III), CaCO₃, оксид кремния SiO₂ и органические вещества. Обнаружены железомарганцевые бактерии. Водохранилища имеют свой определённый состав микробиоценозов и поэтому механизм коррозии очень сложен. В сточных водах химических производств обнаружены бактерии, стимулирующие биоповреждения оборудования и сооружений. Наибольшее воздействие оказывают тионовые бактерии. В культуральной жидкости, представляющей собой белково-витаминный концентрат с содержанием лизина 24,9г/дм³, подкисленный серной кислотой с pH=2, наиболее сильной коррозии подвергается сталь 12×13Г18Д, легированная Cu, а наименьшей – аустенитная сталь 12×18Н10Т. Селективное растворение происходит за счёт комплексообразования Cr и Ni с органическими кислотами, аминокислотами, сульфолипидами и другими.

В подземной коррозии труб и повреждениях изоляции покрытий основное участие принимают бактерии. Состав топлива, наличие влаги, pH среды и температура способствуют развитию СВБ в бензобаках. В табл. 5.1.2 представлена коррозия сталей в среде бактерий *Brevibacterium Sp.*

Т а б л и ц а 5 . 1 . 2

Коррозия сталей в среде *Brevibacterium Sp.*

Сталь	Средняя скорость коррозии, $v_k \times 10^{-3}$ г/(дм ² ·сутки)	Коррозия
12×20Н2Т	11,25	Межкристаллическая
12×13Г18Д	5513,69	Равномерная
09Г2С	178,40	Язвенная
12×18Н10Т	3,20	Питтинговая

5.2. Грибная (микологическая) коррозия

Это разрушение строительных материалов, металлов и металлических покрытий при воздействии агрессивных сред, которые сформировались в результате жизнедеятельности грибов. Грибная коррозия – частный случай биоразрушения материалов конструкций в специфических условиях эксплуатации. Грибы «всеядны». Они разрушают древесину, кожу, шерсть, пергамент, бумагу, картон, нефть, продукты переработки нефти, все синтетические полимерные материалы, сталь, бетон, железобетон, силикатное стекло, кремнийорганические материалы, природную и синтетическую резину, лакокрасочные покрытия, асфальт, природный камень, смазочные материалы, горючее и другие материалы. Грибы – это обширная группа микроорганизмов, объединяющая свыше 100 тыс. видов.

В отличие от бактерий мицелиальные грибы непосредственно коррозию не вызывают. Поражения возникают в процессе жизнедеятельности гриба на негрибостойких материалах (лакокрасочные покрытия, топливо, загрязнения поверхности металла веществами органического происхождения и т.д.). Причиной поразительной всеядности грибов является наличие ферментного аппарата, вырабатывающего ферменты или энзимы – вещества белковой природы, которые являются эффективными катализаторами разнообразных химических процессов. То, что человек получает продукты в химических реакторах при высоких температурах и давлениях, грибы осуществляют в обычных условиях. Грибы обладают всеми группами известных в настоящее время ферментов, поэтому они разрушают практически все органические тела, на которые попадают их споры.

Известны грибы-разрушители преимущественно определённых субстратов. Например, порчу авиационных топлив вызывает *Cladosporium resinae*, повреждения полимерных материалов – *Penicillium* и другие.

Гриб *Cl.resinae* разрушает хранилища нефтепродуктов. Развитие грибов начинается на границе раздела водной и топливной фаз. Концентрация воды в нефтепродуктах составляет $1:10^4$, и этого количества достаточно для заселения грибов. Коррозия топливных баков самолётов в результате сочетания обводнения топлив и загрязнения хлоридами,

продуктами коррозии, поверхностно-активными веществами, механическими частицами, микроорганизмами наблюдается на дне баков. Грибной коррозии подвергаются и забивка фильтров насосов, топливомеров, топливопроводов. Коррозия возрастает по мере накопления воды, загрязнений и микроорганизмов. Грибная коррозия эксплуатирующихся машин и сооружений представляет большую опасность, так как при этом снижаются прочностные, электроизоляционные и другие свойства. Повреждения грибами имеют характерные признаки и особенности. Грибы – это совершенно особый вид земных организмов. Они некоторыми свойствами похожи на растения и на животных, не являясь при этом ни растениями, ни животными. В клетках грибов отсутствует хлорофилл, и они не могут самостоятельно синтезировать питательные вещества. По способу питания грибы – гетеротрофы и как гетеротрофные бактерии потребляют углерод из готовых органических соединений: если от умерших организмов, то это грибы – сапрофиты, если от живых – паразиты. Грибы потребляют углерод и из ядов (фенола, цианидов и др.). Характерной особенностью грибов является их способность расти в форме ветвящихся нитей, которые называются гифами. Они образуют вегетативное тело гриба, получившее название мицелия. Такое строение грибного тела сильно увеличивает поверхность соприкосновения его с окружающей средой, и в силу этого делает его активным участником окислительных процессов органических веществ в природе. У некоторых грибов гифы распадаются на короткие клеточки, получившие название оидий, которые служат средством вегетативного развития. Таковую же функцию выполняет и почкующийся мицелий. Бесполое размножение грибов может происходить путём образования спор или конидий. Грибы могут размножаться и половым путём; после слияния двух клеток у них образуются зигоспоры (у мукоровых грибов) или аскоспоры (у дрожжей или плесневых грибов).

На основе ряда морфологических признаков грибы делятся на пять классов:

- 1) архимицеты;
- 2) фикомицеты;
- 3) аскомицеты;
- 4) базидиомицеты;
- 5) несовершенные грибы.

Видовое многообразие грибов, их высокая приспособляемость к условиям обитания приводит к тому, что объём материалов, повреждаемых грибами, значительно превышает объём разрушений, стимулируемый бактериями.

Если для развития перечисленных выше бактерий необходимы специальные условия, то для развития грибов достаточно незначительного загрязнения и временного повышения влажности.

Воздушная среда, содержащая CO₂, NH₃, этиловый спирт C₂H₅OH и другие вещества, стимулирует развитие отдельных видов грибов. Вода составляет главную часть клеточного тела гриба, поэтому именно вода является основным фактором, способствующим развитию грибов. Пыль, оседающая на поверхность конструкции, содержит споры грибов и органические соединения, необходимые для питания грибницы. Частицы пыли гигроскопичны и сохраняют влагу на поверхности материала. Грибы развиваются в достаточно широком температурном интервале – от 0...+45°C, а грибы термофилы живут и развиваются и при более высоких температурах. Некоторые грибы – психрофилы способны развиваться и при более низких температурах. Сильное движение воздуха оказывает отрицательное влияние на развитие грибов, так как препятствует оседанию спор на поверхность материала и повреждает мицелий. Значительное изменение pH водной среды неблагоприятно отражается на развитии грибов.

Грибы – продуценты кислот представляют особую опасность для материалов, так как стимулируют коррозию.

Микологическую коррозию можно разделить на 4 стадии:

1) прораствание спор (конидий) или вегетативных элементов гриба с учётом адаптивных возможностей культуры, стимулирующей на первых этапах преимущественно контактный обмен;

2) развитие мицелия с последующим формированием визуально наблюдаемых колоний гриба; локальное накопление и проявление активности метаболитов гриба, в частности органических кислот;

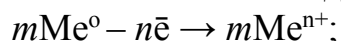
3) развитие коррозионных процессов; разрушение полимеров под действием гидролаз и оксидоредуктаз; появление градиентов концентрации кислорода – акцептора электронов;

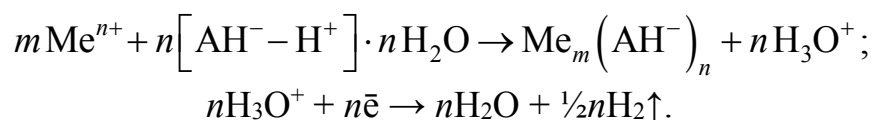
4) обильное спорообразование грибов; локальные или сплошные повреждения резко выражены.

На металлах возникает катодная или анодная деполяризация.

Воздействие грибов на металлы представляется следующим образом. На первой стадии происходит внедрение гиф гриба в доступные участки поверхности металла. Большое значение здесь имеет состояние поверхности, качество защитного покрытия, наличие предварительного повреждения в результате атмосферной коррозии, контакт металла с материалами, являющимися питательным субстратом для грибов. На второй стадии происходит действие продуктов метаболизма на металл, в особенности органических кислот. Увеличение скорости коррозии в присутствии грибов происходит вследствие активирования или разрушения защитных и пассивных плёнок.

Аэробные гетеротрофы (несовершенные грибы) создают кислотную среду, стимулируют коррозию металлов по следующим реакциям:





Действие на металл оказывают органические кислоты, продуцируемые грибами. В зависимости от количества продуцируемых кислот несовершенные грибы делятся на три группы:

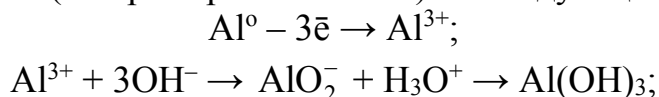
а) грибы *P.chrgsogenium*, *A.nigez*, *A.orgzae*, выделяющие большое количество таких органических кислот, как щавелевая, фумаровая, янтарная, малеиновая, яблочная, лимонная, глюконовая, винная, молочная;

б) грибы *Aspergillus*, *Penicillium* и *Trichoderma*, выделяют небольшое количество этих кислот;

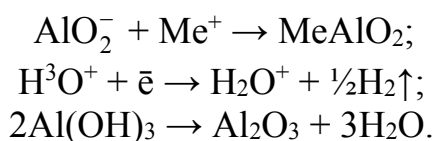
в) грибы *Mucor sp.*, *Alternazia tenuls*, выделяют ничтожно малое количество указанных кислот.

Выделяемые грибами органические кислоты повышают агрессивность среды, стимулируют процессы коррозии металлов и деструкцию полимеров и служат источником углерода для дальнейшего развития грибов.

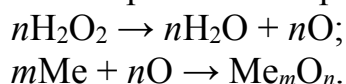
Несовершенные грибы создают щелочную среду и стимулируют коррозию металлов (на примере алюминия) по следующим реакциям:



или



Окисленные ферменты грибов действуют на металл с выделением пероксида водорода, а затем атомарного кислорода по реакциям:



Продукты коррозии стимулируют процесс разложения H_2O_2 . Ферменты, выделяемые грибами, – мощный фактор биоповреждений металлоконструкций и машин. К таким ферментам относятся оксиредуктазы: каталаза, пероксидаза, полифенолоксидаза; и эстеразы: фосфаталаза, липаза. Продукты липазы разрушают резины, битумы; продукты дегидрогеназы, каталазы, пероксидазы – строительные материалы; фосфатазы – фенопласты. Разрушение многих полимерных материалов происходит в результате действия целого комплекса реакций окислительно-восстановительных, этерификации, гидролиза, декарбонирования. Алканы, входящие в состав нефтепродуктов, разрушаются в результате термального окисления; алкены разрушаются по реакции гидратации двойной связи с образованием эпокси групп, эталонов и диолов. Стимулирование электрохимической коррозии металлов происходит из-за появления концентрационных элементов на поверхности

конструкций в результате накопления продуктов жизнедеятельности грибов, повышающих агрессивность среды. При этом происходит разрушение защитных пассивных плёнок на металле и деполяризация катодного или анодного процессов. Изменение ЭДС коррозионных элементов приводит к локализации процесса коррозии. Протеканию локальной коррозии способствует неравномерность распределения колоний грибов, а также образование сероводорода H_2S , сульфидов, ионов гидроксония H_3O^+ , гидрат-ионов и других.

Большую опасность микологическая коррозия представляет для радиоэлектронной аппаратуры (РЭА). Радиоэлектронная аппаратура – радиопередатчики, радиоприёмники, радиолокаторы, измерительные приборы, приборы управления автоматическими станками, полётом самолётов, движением поездов, медицинская автоматика, телевизоры, компьютеры – стала показателем, характеризующим уровень развития любой страны. Надёжность функционирования РЭА – это ключ к безотказной работе сложных функциональных механизмов, обеспечивающих обороноспособность страны. Радиоэлектронная аппаратура представляет собой набор самых разнообразных материалов – пластмасс, резин, металлов, лакокрасочных покрытий, которые являются питательной средой для грибов. Именно грибы, особенно плесневые, наносят наиболее значительный ущерб, поскольку они самые массовые микроорганизмы. Эти грибы, развиваясь, не только снижают механические свойства органических материалов, но и ухудшают их диэлектрические характеристики, образуют токопроводящие перемычки. Мицелий гриба может обусловить снижение поверхностного сопротивления с 10^{12} до 10^3 Ом, а такое сопротивление недостаточно для надёжной работы аппаратуры. Кроме того, мицелий грибов удерживает влагу, а это создаёт в аппаратуре повышенную влажность воздуха при достаточно низкой влажности окружающей среды. Повышенная влажность, постоянная изменчивость грибов, миграция катодных и анодных фаз, сочетание аэробных и анаэробных процессов приводят к появлению значительных коррозионных повреждений и создают предпосылки к возникновению отказов в работе РЭА. Особенно опасна микологическая коррозия для электронных носителей информации. Исследования показывают, что значительному обрастанию микрогрибами подвергаются нитролаки и молотковые эмали. Не подвержены обрастанию или обрастают слабо фторопласты и их композиции, полиэтилен высокого давления, герметики. Установлено, что наиболее интенсивно поражаются грибами детали из фенопласта марки СП 2-342-02, гетинакса марок 1-1 и 1-5, текстолита марки ПТ, полиэтилена низкого давления. Основные факторы, снижающие физико-механические и защитные свойства лакокрасочных покрытий (ЛКП), – это влажность воздуха, температура, метаболиты грибов. Наибольшее снижение прочности ЛКП наблюдается в первые 15...30 суток, в период активного роста и жизнедеятельности

грибов. Металлы и металлические покрытия также подвержены воздействию микрогрибов. Продукты коррозии обнаружены на поверхности углеродистых и низколегированных сталей, алюминиевых сплавов и латуней, металлопокрытий, а также избирательно – на высоколегированных сталях. Независимо от метода получения цинковых покрытий на них наблюдается слабый рост микрогрибов в виде прорастаний конидий с образованием коротких ветвящихся гиф. Но если цинковое покрытие получено из цианистого электролита, то биокоррозия его интенсивнее. На хромовых покрытиях наблюдается подобная картина. Потемнение поверхности с образованием лёгкого налёта продуктов коррозии наблюдается на цинковых, кадмиевых, медных и комбинированных «медь – никель – хром» покрытиях.

В стране построено колоссальное количество подземных стальных трубопроводов для подачи газа, нефти, воды. Условием надёжной работы их является хорошая изоляция, которую делают из битумных или битумно-полимерных материалов, а в особо ответственных случаях – из липкой полимерной плёнки. До недавнего времени агрессивность грунта определялась такими факторами, как влажность грунта, количество солей в грунте. В настоящее время стало ясно, что учёта этих факторов недостаточно. Стали частыми случаи, когда коррозия трубопроводов интенсивно протекает в «благонадёжных» грунтах. Причина одна – биокоррозия. Установлено, что в засыпанной после укладки труб траншее условия для развития микрогрибов заметно лучше, чем в материнском грунте. Анализ случаев повреждения трубопроводов водоснабжения и идентификации микроорганизмов свидетельствуют о комплексном протекании процессов. Наблюдаются сезонные колебания микрофлоры: зимой доминируют железобактерии, летом – СВБ. В процессах принимают участие микрогрибы *Cl.resinae*, микроводоросли, вступающие в ассоциации с бактериями. Повреждения носят локальный характер, глубина повреждений иногда достигает критических величин и выводит из строя трубопроводы. В теплообменных системах водоснабжения образуются слизевые обрастания за счёт развития таких микроорганизмов, как *Candida*, *Torula*, *Aerobacter* и другие. Микрогрибы повреждают даже такие строительные материалы, как ситаллы. Материалы и химические вещества, используемые для биозащиты, воздействуют на микрогрибы. Однако наиболее устойчивые и жизнеспособные из них адаптируются и в процессе адаптации повышается активность грибов, появляется способность ферментного воздействия на материалы.

Активность у микрогрибов к полимерным материалам и ЛКП на 1...2 порядка выше, чем у стандартизированных культур.

Важный фактор развития грибов – их небольшая экспозиция (1...2 суток) при температуре до 20°C, которая стимулирует рост колоний. В табл. 5.2.1 представлено воздействие грибов на металлы и покрытия.

Т а б л и ц а 5 . 2 . 1

Воздействие грибов на металлы и покрытия

Металл подложки	Покрытие	Интенсивность обрастания, балл	Наличие коррозии
1	2	3	4
Ст 3	Фторсополимер Ф-32	0	–
	ПТФЭ (фторопласт-4)	0	–
	Полиэтилен П-4070	1	+
	Резина НО 68-1	2	+
	Резина МБС	0	–
АД1М	Герметик «Виксинт»	0	–
	ЛКП МЛ-12	3	+
Сталь 10 кп	ЛКП ПФ-223	2	+
	ЛКП КО-813	3	+
	ЛКП ЭП-690	2	+
АМч 6	ЛКП ЭП-140	1	+
	ЛКП ХСЭ-26	2	+
Ст 3	ЛКП ХВ-714	1	+
АМч 3	ЛКП ЭП-525	0	–
АД1М	Нитролак АК20А	3	–
	ЛАК СБ-1	1	–
АЛ 2	Шпатлёвка ХВ-00-5	0	–
Ст 3	Грунт ГФ-02	1	–
	Грунт АГ10С	1	–
	ФЛТ-42	2	–
Ст 3	Грунт ГФ-02	1	–
	Грунт АГ10С	1	–
	ФЛТ-42	2	–
Ст 10	Н6, Н12, Н12×3	2	+
Ст 3		2	+
Ст 25		2	+
Ст 3		2	–
Ст 20	Ц9Хр	4	+
	Кд 6	2	+
	Х3	3	+
	Н6Х3	2	–
40×13 12×18Н10Т А 12 ЭП 853 ЭП 899 А Мч 6 Ал 9 Д12АМ-1 Д16Т ЛС59-1 Л63	Анодирование	4	+
		2	+
		3	+
		0	–
		4	–
		5	+
		4	+
		4	+
		2	–
		3	–
		2	–

Окончание табл. 5.2.1

1	2	3	4
Ст08кп	Ц15 (цианистый), хромотографирование (Хр)	1	+
	Ц15 (полиэтиленполиаминовый), Хр	2	+
	Кд12 (цианистый), Хр	0	+
	Кд12 (полиэтиленполиаминовый), Хр	0	+
	К9 (кислый)	0	-
Ст 3	М15 (кислый)	0	+
	М15 (цианистый)	0	+
	М15 (полиэтиленполиаминовый)	0	+
	Хим Н18	0	-
	Х12 (блестящий)	1	-
	Х6Х9	0	-
	М9Н3Х0,5	0	+
Л12	09	0	+
Д16АТ	Анодирование, Хр	0	-
АД1М	Анодирование, Хр	0	-

5.3. Защита металлов от биокоррозии

Защита металлов от этого вида коррозии заключается в предотвращении, ограничении и полном уничтожении микроорганизмов. Достигается это следующими действиями:

а) повышением коррозионной стойкости металлов и лакокрасочных покрытий;

б) применением полимерных материалов и ЛКП, включающих биоцидные добавки;

в) обработкой поверхности конструкций и машин смесью, включающей гидрофобизирующие, ингибирующие добавки и биоциды (на поверхности образуется гидрофобная плёнка, которая препятствует удержанию воды и ухудшает условия для закрепления микрогрибов). Фунгициды (биоциды), поражают микроорганизмы, но они не должны влиять на защищаемый материал;

г) поддержанием определённых условий эксплуатации: относительная влажность не должна быть более 80%, температура – не более 20°C, воздухообмен и чистый воздух; отсутствие загрязняющих веществ на поверхности защищаемой конструкции; вводом в агрессивные водные среды эффективных добавок бактерицидов; применением катодной и протекторной защиты; применением средств консервации, содержащих ингибиторы коррозии.

Защита металлов от биокоррозии возможна и с помощью покрытий из металлов, которые являются ядами для микроорганизмов (цинк, свинец).

Соединения этих металлов, а также оксиды меди и другие являются биоцидами. Коррозия металлов замедляется после очистки поверхности металлических изделий, машин, конструкций от загрязнений всех видов и уменьшением шероховатости поверхности изделий, введением в растворы, предназначенные для нанесения покрытий, биоцидных веществ, таких как борная кислота и её соли, полиамины, полиимины, оксихинолин и его производные и другие, а также удалением из раствора веществ, которые могут адсорбироваться на поверхности и в порах покрытия и служить питательной средой для микроорганизмов. Такими веществами являются: крахмал, сахара, столярный клей, декстрин, цианиды, аминокислоты и другие. Хорошими биоцидными веществами являются бензотриазол, йодаллилутротропин, полиэтиленимин, некоторые алифатические и ароматические альдегиды. Их рекомендуется вводить в качестве добавок в электролиты для нанесения покрытий.

Эффективную защиту водоохлаждающих систем от биоповреждений обеспечивает комплексный цинк-хромат-фосфатный ингибитор коррозии. В нейтральных водных средах от биоповреждений защищают фосфонаты и борглюконаты. Фосфонаты – фосфорорганические соединения, состоящие из органического радикала и функциональной группы – фосфатаниона. Их рекомендуется использовать с солями цинка. Они стабильно пассивируют металл и ингибируют процесс биокоррозии. Борглюконаты – новый класс ингибиторов биокоррозии. Они не токсичны. Их ингибирующий эффект сравним с эффектом хроматов. В отношении микроорганизмов они проявляют биостатические свойства, поэтому их следует использовать в качестве добавок в замкнутые гидросистемы и в различные электролиты (фосфотирования, цинкования).

Катодная защита – один из эффективных методов замедления роста микроорганизмов. Это объясняется следующим образом: ионы водорода H^+ поступают к катоду в большем количестве, чем могут быть использованы микроорганизмами; на катоде ионы водорода восстанавливаются до молекулярного водорода, который образует защитную плёнку; в анодной зоне на поверхности металла образуется избыток гидроксид-ионов, вследствие чего происходит подщелачивание: рН увеличивается до 9...10 и создаются среды, подавляющие развитие бактерий и грибов. Поддержание соответствующих условий эксплуатации достигается: проветриванием помещений, осушением воздуха окружающей среды, обескислороживанием, поддержанием чистоты в помещениях, применением биоцидных (дезинфицирующих) веществ. Воздух очищают динамическими или статическими способами. Наиболее доступен способ статического осушения с применением твёрдых адсорбентов-поглотителей влаги, таких как активированный уголь, силикагель, цеолит, феррогель, активированный боксит, которые имеют капиллярно-пористую структуру, нетоксичны, обладают высокой механической прочностью, отсутствием

деформации при поглощении паров воды, инертны по отношению к металлам и другим материалам, способностью к многократной регенерации с сохранением первоначальных свойств. Наилучшими адсорбентами-поглотителями являются силикагель и цеолит. Обескислороживание используется для защиты изделий от аэробных микроорганизмов. Для создания бескислородной среды изолированные объёмы заполняют инертными или нейтральными газами: азотом, диоксидом углерода CO_2 , гелием, аргоном, криптоном, ксеноном. Азот N_2 применяют для консервации различных приборов и аппаратуры, которые помещают в металлические герметичные контейнеры. Срок защиты 10 и более лет. Защита от биоповреждений происходит за счёт замедления метаболизма аэробных бактерий и грибов вследствие недостатка кислорода, влаги и загрязнений.

Защиту от атмосферной биокоррозии обеспечивают масла и смазочные материалы, плёнки, бумага, ткани, пропитанные дезинфицирующими средствами (биоцидами). На поверхность металлических изделий наносят соответствующие растворы периодическим распылением их в замкнутом пространстве или в условиях с ограниченным обменом воздуха, предварительной пропиткой упаковочных материалов, вкладышей и поглотителей. Смазочные материалы и масла имеют углеводородную природу, поэтому разрушаются микроорганизмами и становятся коррозионно-активными. Для защиты масел и смазочных материалов от биоразрушений применяют механические, физические и химические методы. К механическим относят методы очистки от примесей и загрязнений; к физическим – ультрафиолетовое, тепловое и γ -излучение, обезвоживание. Химические методы основаны на введении в масла и смазки биоцидных (дезинфицирующих) веществ, которые дополнительно являются антиокислителями или гидрофобизаторами (дифениламин и полисилоксаны, соответственно). Для повышения биостойкости смазочных масел в них вводят фенолмеркуролеат или дифторэтан, а также их смесь в количестве 0,1...0,2%. В смазочные материалы, загущенные церезином, полиэтиленом и другими углеводородами, вводят гексилрезорцин или 4-капроилрезорцин. Применяют также трибутилоловооксид, 8-оксихинолин и гетероциклические серосодержащие соединения в количестве 0,1...1%.

Четвертичные аммониевые соли – диметиламмонийхлорид и его смесь с оксалатом хрома, а также эфиры фосфиновой и ксантогенатовой кислот, эффективны в жидких маслах в количестве 0,003...0,05%. Из летучих ингибиторов коррозии биоцидными являются изотиоционат, лёгкие фракции каменноугольной смолы, бромтан, диаллиловый эфир хлорной кислоты. Введение в топливо четвертичных аммониевых солей, цинковых солей синтетических жирных кислот, цинковые и ртутные соли уксусной и олеиновой кислот в количестве 0,05...0,1% подавляет рост микроорганизмов на 70...80%. В резервуарах с ракетным топливом водной

подушкой рост гриба *Cladosporium resinae* замедляется производными 2-меркаптопиридина, 1-оксида в соответствующей концентрации.

Для подавления развития сульфатовосстанавливающих бактерий используют вещества – бактерициды, относящиеся к классам аминов, имидов, четвертичных солей аминов и других органических соединений, содержащих Cl, Br, N, Se. Эти соединения представлены в табл. 5.3.1.

Т а б л и ц а 5 . 3 . 1

Вещества, подавляющие развитие сульфатовосстанавливающих бактерий

Вещество	Применение
1	2
Органические соединения, содержащие Cl, Br, N, Se	Используют в концентрации 0,1...0,2 г/см ³ для подавления развития и предотвращения образования биогенного H ₂ S
4-метил-5,6-дигидро-2п-пиран	Обеспечивает высокую степень подавления сульфатовосстанавливающих бактерий (СВБ)
Аммиачный комплекс 2,4,5-трихлор-фенолята меди	Используют в концентрации 0,001...1,0% для подавления СВБ
Модифицированный полиалкилпирин	Используют в количестве 2,5...3,0 мг/дм ³ для подавления роста СВБ
Пропиламиноэтанол	Используют для предотвращения роста СВБ
Смесь соединений: метилэтил-кетона, ацетона, этилацетата, муравьиной кислоты, пропионовой кислоты, уксусной кислоты	Используют в концентрации 0,1...0,01% для предотвращения роста СВБ
Глифтор	Используют в концентрации 0,0025% для подавления роста СВБ, обеспечивает 100%-е подавление
Четвертичные аммониевые соли тиоэфиров 1,4-тиазинов	Используют в промышленных водах и кислых средах для замедления биокоррозии
Ацетильные производные нафтеновых кислот	Используют для подавления бактерий. Эффективны при разбавлении 1:100000
Смесь органических соединений: толлитриазола, метасиликата натрия, нитрита натрия, буры, борной кислоты добавляют до pH=7,5...8	Предназначена для защиты металлов и сплавов в водных средах

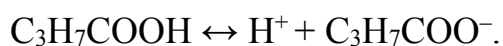
Некоторые представленные в табл. 5.3.1 бактерициды предотвращают образование биогенного H₂S на 98...99%. Большой бактерицидной активностью обладают производные дихлормалеиновой кислоты.

Для уничтожения бактерий в ряде случаев возможно применение газообразных антисептиков: метилбромид, озона O₃, пропиленоксида, β-пропиолактона, формальдегида, этиленоксида. Имеющиеся в материале органические вещества снижают действие озона против бактерий; для эффективного действия глутарового альдегида необходимо, чтобы pH>7. Диоксид углерода CO₂ замедляет развитие бактерий при температурах около 5°C.

5.4. Микробиологическая коррозия бетона

Это наименее изученный вид коррозии бетона и железобетона, хотя серьёзные повреждения бетонных сооружений биохимическими процессами были зарегистрированы во многих странах мира. Английский учёный Смит обнаружил в поверхностном слое водопроводного канала нитрифицирующие бактерии. В образцах, взятых в более глубоких слоях, были обнаружены другие бактерии: *Vibrio denitrificans*, *Micrococcus radiatus*, *Bacterium croceum*. Было установлено, что из трёх видов бактерий только *Bacterium croceum* сильно разрушает бетон.

Исследованиями Т.С. Нагибина, Н.В. Нечаевой и Л.И. Рубенчика показано, что сильнее всего разрушают цементный камень и бетон динитрифицирующие бактерии. Эти бактерии способны окислять серные соединения хозяйственно-бытовых сточных вод сначала до сероводорода, а затем до серной кислоты, которая воздействует на бетон. В бетоне по норме должно содержаться 1% SO₃, в разрушенном же бетоне содержание SO₃ составляет 42,95%. Сильно снижают прочность бетона и анаэробные азотнофиксирующие бактерии. Анаэробные азотнофиксирующие бактерии образуют масляную кислоту, которая разрушает цементный камень. Масляная кислота C₃H₇COOH слабая, но диссоциирует на ионы водорода и кислотного остатка:



Ионы водорода взаимодействуют с известью, содержащейся в бетоне, и с гидросиликатами кальция и разлагают их, что приводит к уменьшению сцепления между фазами цементного камня. Уролитические бактерии разлагают мочевины, содержащуюся в сточных водах, на аммиак и CO₂. В присутствии извести цементного камня аммиак NH₃ взаимодействует с сульфатами воды с образованием легкорастворимой соли CaSO₄·(NH₄)₂SO₄·3H₂O.

Активность микроорганизмов, вызывающих коррозию цементного камня и бетона, зависит от условий внешней среды: температуры, pH, Eh, аэрации и солесодержания воды и почвы. Бактерии и микробы могут быть активными как в аэробных, так и в анаэробных условиях. На поверхности коллекторов и труб величина pH за счёт действия микроорганизмов может достигать pH=1, что ускоряет разрушение цементного камня и бетона.

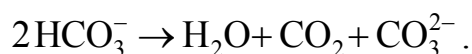
Скорость проникновения микроорганизмов в глубь бетона может достигать 6,3...12,7 мм в год.

Методы борьбы с коррозией подобного рода должны заключаться в следующем:

- а) предупреждение выделения сероводорода;
- б) повышение pH сточных вод до pH=10;
- в) окисление сульфатов;

г) выбор материалов и защитных покрытий, стойких в данных условиях, а именно: следует применять глиноземистый цемент, использовать карбонатный заполнитель и полимерные защитные покрытия.

Поверхность бетонных сооружений часто обрастает растениями, которые защищают бетон. Ночью растения выделяют диоксид углерода CO_2 , а днем за счёт фотосинтеза они в большей степени его поглощают, предохраняя тем самым карбонатную плёнку на бетоне от растворения. При таком растворении нарушается равновесие между свободным CO_2 и гидрокарбонатными ионами:



Анион CO_3^- взаимодействует с катионами Ca^{2+} , образуя карбонат кальция CaCO_3 , который откладывается на поверхности бетона, образуя дополнительный защитный слой.

5.5. Биокоррозия деревянных конструкций

Древесина как строительный материал отличается высокими механическими и теплотехническими свойствами. Её ценные конструктивные свойства – прочность, малый вес, транспортабельность и индивидуальность изготовления строительных деталей – обуславливают экономическую целесообразность широкого применения древесины для изготовления деревянных конструкций. Однако древесина имеет и значимый недостаток – при определённых условиях подвергается воздействию биологических агентов – дереворазрушающих грибов и насекомых. Биоповреждения являются одной из основных причин уменьшения применения этого уникального природного материала.

Практический опыт человечества подтверждает, что деревянные конструкции, если они правильно эксплуатируются, могут служить неограниченно долго.

Древесина повреждается при неправильном хранении, транспортировке и в постройках. Деревянные части зданий наиболее часто разрушаются под действием домовых грибов и насекомых. Домовой гриб «Кориолус вапорариус» называют «белым огнем» и по эффективности разрушения сравним с пожаром.

Знания об особенностях строения древесины и её физико-химических свойствах позволяют выяснить условия, при которых могут возникать процессы гниения, а также раскрывают возможности более рационального использования древесины в строительстве.

Древесные породы делятся на следующие категории:

1) Ядровые, в разрезе ствола которых есть выраженное ядро, отличающееся темным цветом и пониженным содержанием воды, а также

присутствием ядерных веществ в тканях. К ним относятся: сосна, кедр, дуб, лиственница, вяз, тополь.

2) Заболонные, у которых нет ядра, а вся древесина одинакова по цвету и содержанию влаги. К ним относятся: берёза, осина, ольха, клён, граб.

3) Спелодревесные, у которых ядровая древесина не отличается по цвету от заболони, но имеет пониженную влажность и другие свойства ядра. К ним относятся: ель, пихта, бук, липа.

По механическим свойствам ядро мало отличается от заболони, но более стойко к загниванию для большинства древесных пород. По сравнению с заболонью ядро отличается малой проницаемостью для жидкостей, низким водопоглощением, что существенно отражается на результатах пропитки лесоматериалов антисептическими составами. Так, если заболонная древесина хвойных пород подвергается сквозной пропитке облегченными диффузионными методами, то ядро их не пропитывается даже в автоклавных установках. Древесина любого дерева состоит из клеток, разнообразных по своей форме и величине и имеющих клеточную оболочку и полость. Элементарные клетки образуют древесные волокна, располагающиеся, главным образом, вдоль ствола дерева. На 99% древесина состоит из органических веществ, которые в основном являются высокомолекулярными соединениями, и только от 0,2 до 1,2% от её массы составляют минеральные вещества, образующие при сжигании золу. Основными компонентами древесного вещества являются целлюлоза, гемицеллюлоза и лигнин.

Необходимым условием развития дерева является наличие влаги. Вода в дереве является составной частью живых клеток, а также заполняет полости клеток. Всю воду, содержащуюся в древесине, делят на следующие типы:

- 1) капиллярная, находящаяся в полостях клеток;
- 2) гигроскопическая, находящаяся в стенках древесных волокон;
- 3) химически связанная, входящая в состав молекул вещества древесины.

При высушивании вначале испаряется капиллярная вода, затем гигроскопическая, а химически связанная вода удаляется только при сухой перегонке древесины. После сушки в течение нескольких часов при 100–105°C из древесины испаряется практически вся вода, кроме химически связанной. Масса такой древесины становится постоянной и называется массой абсолютно сухой древесины.

Различают четыре степени влажности древесины:

- 1) свежесрубленного дерева, которая в ядровой части колеблется от 30 до 50%, а в заболонной доходит до 180%. Хвойные породы содержат влаги больше, чем лиственные;

2) воздушно-сухой древесины, которая в среднем равна 15%. Для достижения такой влажности требуется около года воздушной сушки срубленного леса;

3) комнатно-сухой древесины, равной 8...13%. Такую влажность приобретает древесина, находящаяся в сухом отапливаемом помещении при нормальной влажности воздуха, равной 65%. Эта влажность может колебаться с изменением влажности воздуха;

4) мокрой древесины, долго находившейся в воде, влажность которой максимальна и составляет 200...250%.

Как и все продукты живой природы, древесина при определённых режимах влажности подвержена биологическому разрушению. Среди организмов, повреждающих и разрушающих древесину, ведущее место занимают грибы.

Дереворазрушающие грибы относятся к классу базидиальных (*Basidiomycetes*) и отчасти к классу сумчатных (*Ascomycetes*) грибов. В благоприятных условиях споры грибов прорастают и образуют гифы, которые состоят из многочисленных клеток. Клетка имеет оболочку, заполнена протоплазмой с одним у первичной грибницы ядром или несколькими ядрами у вторичной грибницы и клеточным соком, содержит также запасные питательные вещества и отбросы жизнедеятельности. Гифы выделяют ферменты, разлагающие органические вещества древесины на более простые соединения, доступные для питания гриба. Благодаря многоклеточному строению грибница имеет относительно большую поверхность, через которую осмотическим путём в неё поступают питательные вещества. Питание гриба обеспечивается глубинной частью грибницы, которая погружена в древесину и пронизывает ее во всех направлениях. Внутренняя грибница состоит из тонкостенных, морфологически похожих друг на друга гифов с большим содержанием цитоплазмы.

Внутренняя грибница различных грибов сходна по внешнему виду и строению. Часть грибницы, разрастающаяся по поверхности древесины – поверхностная или воздушная, состоит из более широких и толстостенных гифов, которые отличаются большим разнообразием и характерны для каждого вида гриба.

Внешний вид грибницы зависит от характера роста и окраски воздушных гифов. Если гифы растут только на поверхности древесины, грибница имеет плоский, стелющийся вид. Если гифы поднимаются в воздух, над поверхностью древесины, то грибница имеет вид пышных ватообразных скоплений. Со временем грибница уплотняется и меняет внешний вид. Изменения грибницы позволяют грибам сохранить жизнеспособность при неблагоприятных условиях.

Видоизменения грибницы представляют собой плёнки, шнуры, ризоморфы и склероции. Плёнки – плотные скопления грибницы, образующиеся на поверхности гнилой древесины или в её щелях и трещинах.

Шнуры – шнурообразные тяжи из нескольких гифов, растущих параллельно или имеющих ветвистое строение. Шнуры образуют многие грибы и встречаются шнуры на поверхности поражённой древесины. Они имеют специфический цвет, толщину и консистенцию, характерные для определённого вида гриба. Шнуры служат для быстрого распространения гриба и помогают ему выживать при неблагоприятных внешних условиях.

Из гифов воздушного мицелия возникают жгутовидные образования – ризоформы или кожистые плёнки – сирроции. Они могут развиваться не только на поверхности, но и под корой или в трещинах. Ризоформы имеют вид толстых ветвящихся шнуров тёмно-коричневого или черного цвета. Иногда воздушный мицелий образует шаровидные скопления – склероции, представляющие собой плотные тела, образованные тесным переплетением гифов, богатых различными питательными веществами и содержащих мало воды. Склероции развиваются на поверхности древесины или у корней. Склероции предохраняют грибы от неблагоприятных внешних условий и, прежде всего, от недостатка влаги. Склероции легко отламываются и в благоприятных условиях прорастают. На определённой стадии развития грибница образует плодовые тела, на поверхности и внутри которых образуются споры, служащие для размножения. Плодовое тело представляет собой плотное переплетение гифов, по цвету, форме и консистенции характерное для определённого вида гриба. Оно обычно развивается в виде плёнки или шляпок – наростов. Консистенция плодовых тел со временем меняется. Они становятся более плотными и твёрдыми. Плодовые тела образуют большое количество спор, которые после созревания выпадают из них и легко переносятся ветром, насекомыми и людьми на большие расстояния. Так, за одни сутки плодовое тело домового гриба образует около 3 млн спор, имеющих микроскопические размеры и ничтожный вес.

Жизнеспособность спор неодинакова. Так, споры видов грибов *Stereum* сохраняют способность к прорастанию только в течение нескольких недель, тогда как споры гриба *Merulius lacrymans* остаются живыми в течение трёх лет.

Дереворазрушающие грибы могут размножаться и вегетативным путём, то есть кусочками грибницы, гифами, из которых в благоприятных условиях вырастают грибы. Грибы не имеют хлорофилла, поэтому для своей жизнедеятельности они используют органические вещества, созданные другими организмами. Чаще всего грибы поселяются на мертвой – срубленной и обработанной древесине, реже – на растущих деревьях.

В зависимости от способа добывания органических веществ для питания грибы делятся на сапрофитов и паразитов. Сапрофиты развиваются на мертвой древесине, паразиты – на растущих деревьях.

Грибы проникают внутрь растущего дерева через повреждения коры, сучьев, корней.

Заражение срубленных деревьев происходит через раны, оставшиеся после удаления сучьев, и торцы. Окоренные брёвна и пиломатериал могут поражаться грибами по всей поверхности. Некоторые грибы (сапрофиты) проникают через трещины и щели во внутренние слои древесины и разлагают сердцевину, а затем продвигаются к поверхности древесины. Другие, наоборот, сначала разлагают поверхность древесины, а затем постепенно проникают вовнутрь.

В соответствии с типом повреждения грибы, поражающие древесину, делятся на четыре группы:

- 1) грибы плесени;
- 2) грибы синёвы;
- 3) грибы гнили;
- 4) грибы умеренной гнили.

Грибы плесени обычно развиваются на поверхности, и их можно удалить щеткой. Интенсивное поражение неметаллических материалов плесневыми грибами связано с тем, что они мало специализированы по отношению к субстрату и обладают высокой приспособляемостью к изменениям условий среды обитания. Основными элементами питания грибов являются углерод и азот, в меньших количествах: фосфор, железо, кальций и магний. Источником энергии для грибов служит глюкоза. Если глюкоза находится в готовом состоянии, грибы легко используют её для своего развития. Если органические вещества находятся в нерастворимой форме, в виде древесины, целлюлозы, бумаги, хлопка, грибы выделяют ферменты, переводящие эти материалы в удобную для питания форму.

Способность плесневых грибов поражать широкий круг материалов объясняется наличием у них большого набора ферментов, состав которых может меняться в зависимости от источников питания. Плесневые грибы окрашивают поверхность древесины в грязно-зелёный цвет. Грибы плесени в процессе жизнедеятельности сначала используют для питания наиболее доступные вещества, сосредоточенные в сердцевинных лучах, переходя затем к содержимому клеточных стенок трахеид и используя в основном вторичную клеточную стенку, наиболее богатую целлюлозой. Плесневые грибы, благодаря наличию у них редуктаз, способны к неполному разрушению углеводов в присутствии кислорода воздуха, вследствие этого они являются возбудителями окислительного брожения. Фумаровая, глюконовая, щавелевая, янтарная и другие кислоты, являющиеся промежуточными продуктами этого процесса, вызывают коррозию органических материалов – разъедание, снижение веса, изменение окраски, снижение прочности.

Грибы синёвы чаще всего поражают заболонь и образуют черные или серые пятна. Они проникают на большую глубину и для своего питания используют неструктурные элементы древесины – сахараиды и крахмалы. Грибы синёвы способны разрушать стенки паренхимных клеток

сердцевинных лучей и смоляных ходов. Переход грибов синёвы к разрушению клеточных стенок трахеид сопровождается изменением характера мицелий и образованием своеобразных деструктурирующих гифов, внедряющихся в клеточную стенку вызывающих ее разрушение.

Грибы синёвы и плесени успешно развиваются на древесине, имеющей влажность 50...100% при 20...25°C. При высыхании древесины развитие их замедляется, а при влажности древесины ниже 30% прекращается полностью. На свежераспиленной древесине различают следующие типы грибных поражений:

- 1) плесень;
- 2) заболонные окраски на древесине разных пород;
- 3) побурение только на древесине лиственных пород.

Плесень – это налёт на поверхности древесины, образованный в результате скопления окрашенных спор, органов спороношения и мицелия. Мицелий – вегетативное тело гриба, состоящее из гифов. Древесина под таким налетом не изменяет цвета, хотя и пронизана гифами грибов.

Заболонные грибные окраски – это несвойственные цвета древесины, появляющиеся в заболони в результате скопления в клетках окрашенных гифов грибов или выделяемого грибами пигмента. На поверхности древесины с заболонными окрасками при высокой влажности воздуха может развиваться воздушный мицелий и органы спороношения в виде пушистого и порошистого окрашенного налёта. Иногда на поверхности такой древесины образуются плодовые тела со спорами внутри. Эти плодовые тела часто похожи на мелкие, округлые тёмноокрашенные крупинки диаметром от 0,1 до 0,5 мм. При обильном появлении таких плодовых тел поверхность древесины выглядит как бы покрытой чёрными щетинками или точками. Грибы синёвы вызывают не только синева-серую окраску, но и розовую, коричневую и желтую. По характеру заражения древесины и распространения в ней гифов грибов различают поверхностные и глубокие окраски, а также подслоную и прокладочную синёву.

Окраски, не проникающие в глубь древесины более чем на 2 мм, являются поверхностными. Поверхностные окраски часто имеют вид мелких округлых или слегка вытянутых вдоль волокон пятен диаметром 1–2 см. Эти пятна представляют собой колонии попавших на древесину спор или других репродуктивных частей гриба. Окраски, хорошо заметные на поверхности и проникающие в глубь древесины более чем на 2 мм, являются глубокими. Среди них различают сплошные, охватывающие всю заболонь, и пятнистые, охватывающие отдельные участки заболони.

Окраска, встречающаяся только во внутренних слоях древесины, является подслоной синева. Она возникает тогда, когда грибы прекращают своё развитие в наружных слоях древесины после её заражения и до появления окраски, но продолжают развиваться внутри древесины.

Прокладочная синёва, а иногда плесень, возникают при укладке пиломатериалов на прокладке из необработанного антисептиком сортамента или на сырые и заражённые рейки. Эти поражения ограничиваются местами соприкосновения пиломатериалов с прокладками и в зависимости от условий и вида гриба могут быть глубокими и поверхностными. На основе вышесказанного можно утверждать, что синёва – недопустимый порок древесины хвойных пород.

Изменение цвета древесины лиственных пород в результате естественного отмирания живых клеток и параллельно начинающейся деятельности гриба называется побурением, которое характеризуется изменением цвета заболони в сторону буроватых и сероватых тонов. Побурение возникает под влиянием ферментов. Этот процесс можно блокировать нагреванием свежей древесины до 70...100°C или воздействием антисептиков.

Однако грибы плесени и синёвы представляют собой первичный комплекс разрушителей древесины, создающих при длительном воздействии благоприятную среду для последующего развития более опасных, быстро и сильно разрушающих древесину грибов гнили – домовых и складских грибов. Наиболее опасными из них являются настоящий (серо-пепельный), белый, пленчатый (коричневый), желто-зеленый (пластинчатый) или шахтный домовые грибы, а в некоторых условиях – столбовой и шпальный чешуйчатый гриб. Столбовой гриб поражает главным образом древесину, находящуюся в открытых сооружениях: мостах, эстакадах, столбах линий связи и шпалах железнодорожных путей. Шпальный гриб встречается совместно со столбовым в открытых сооружениях и на лесоскладах. Особенно сильно этот гриб поражает железнодорожные шпалы и деревянные части морских и речных судов.

Однако наибольшую опасность для древесины представляют грибы, вызывающие гниль. Самым разрушительным из них является гриб *Coniophora puteana*. Процесс гниения древесины заключается в «осахаривании» клетчатки, при котором целлюлоза древесины в присутствии грибного фермента присоединяет молекулы воды и превращается в глюкозу, служащую легко усваиваемым питательным веществом для грибов. Глюкоза с помощью ферментов гриба окисляется кислородом воздуха и распадается на воду и диоксид углерода. Выделяющуюся при расщеплении сахара энергию гриб использует для развития.

По внешним признакам различают два основных типа гнилей: коррозионную (ситовидную) и деструктивную (трухлявую).

В начальной стадии коррозионные гнили имеют вид бледно-жёлтых или бледно-коричневых полосок и пятен в заболони. Во второй стадии пятна увеличиваются и на них появляются белые штрихи, идущие вдоль волокон. В конечной стадии в местах белых выцветов появляются углубления, древесина постепенно становится мягкой, легко расщепляется

на отдельные волокна, но не крошится, а сохраняет некоторую вязкость. Грибы, вызывающие коррозионную гниль, разрушают, главным образом, лигнин клеточных стенок, почти не затрагивая целлюлозных волокон, что в некоторых случаях приводит к обогащению гнилой древесины целлюлозой. Под влиянием окислительных ферментов, выделяемых лигнинразрушающими грибами, и за счёт освобождения целлюлозы древесина на последней стадии разложения обычно светлеет. Гнили коррозионного типа или светлее окружающей их здоровой древесины (белая гниль), или имеют на более тёмном фоне белые пятна (пестрая гниль). Коррозионную гниль вызывают, в основном, паразитные грибы, развивающиеся на растущих деревьях в лесу – сосновая губка, корневая губка и другие. Иногда она бывает и на срубленной древесине.

При деструктивном гниении древесина в начальной стадии приобретает желтоватый или коричневатый оттенок. Во второй стадии она становится более тёмной и менее твёрдой. В конечной стадии гниения древесина имеет тёмно-коричневый цвет, заметно теряет в весе и объёме, покрывается трещинами вдоль и поперёк волокон, в результате чего она кажется сложенной из многочисленных призм или кубиков. Древесина снижает прочность, легко ломается, крошится, растирается пальцами в порошок.

Деструктивную гниль вызывают грибы, разрушающие гемицеллюлозы и целлюлозу, входящие в состав клеточных стенок древесины и обычно не затрагивающие лигнин, как бы освобождающийся в процессе разложения, вследствие чего древесина постепенно темнеет. Деструктивная гниль развивается на срубленной древесине всех пород в тех случаях, когда она длительное время находится в неблагоприятных условиях службы (в зданиях или сооружениях) или хранения. В большинстве случаев гниение начинается с наружной стороны древесины, распространяясь по всему периметру и постепенно проникая внутрь древесины. В некоторых случаях гниль может появляться во внутренних слоях, когда споры грибов попадают в древесину через глубокие наружные трещины.

Третий тип гнили – смешанная гниль, занимающая по внешнему виду промежуточное положение между коррозионной и деструктивной. Дереворазрушающие грибы, вызывающие смешанную гниль, разрушают целлюлозу и лигнин клеточных стенок примерно с одинаковой скоростью. Смешанную гниль вызывают многие складские грибы и некоторые грибы, поражающие растущие деревья. Разрушительная активность грибов зависит от внешних условий. В полах первого этажа, на лагах особенно активен настоящий серо-пепельный домовый гриб; в междуэтажных перекрытиях белый домовый гриб разрушает древесину обычно с той же скоростью, как и настоящий домовый гриб; в чердачных перекрытиях настоящий домовый гриб значительно менее опасен, чем плёнчатый или белый домовые грибы. Настоящий домовый гриб, а иногда и плёнчатый

белый, при благоприятных условиях разрушают древесину перекрытия примерно в течение года.

Столбовой гриб отличается хорошей способностью развиваться в условиях резких перепадов температур и влажности древесины, поэтому при определённых условиях он является наиболее опасным дереворазрушающим грибом. Менее опасными дереворазрушающими грибами являются белый складской, жёлтый складской, а также шпальный чешуйчатый. Для них характерно более медленное развитие. Большинство из них вызывают очаговое, преимущественно поверхностное разрушение. Складские грибы обычно разрушают древесину не только во время её хранения, но и после укладки.

Дереворазрушающие грибы развиваются в определённых специфических для каждого гриба условиях. Большое значение для их развития имеют влажность воздуха и древесины, температура окружающей среды, наличие в ней кислорода. Большинство грибов хорошо развиваются только при высокой относительной влажности, равной 80...95%. Грибница дереворазрушающих грибов имеет тонкие клеточные стенки и плохо приспособлена к высыханию. При уменьшении влажности грибница начинает отмирать.

Ферменты, выделяемые грибами, превращают составные части древесины в растворимые в воде соединения, доступные для потребления грибами. Это превращение возможно только при наличии в древесине некоторого количества свободной влаги. В процессе усвоения грибами органических питательных веществ и кислорода образуются CO_2 и вода, которая увлажняет древесину. Так, например, грибы *Merulius lacrymans* в процессе разложения 1 м^3 древесины со средней плотностью 500 кг/м^3 выделяют 139 дм^3 воды. В процессе разложения древесины лигниноразрушающие грибы не повышают её влажности, а целлюлозоразрушающие грибы выделяют значительное количество воды. Грибы *Merulius lacrymans* вызывают мокрую гниль древесины. Необходимую энергию грибы получают в процессе аэробного дыхания. Потребность в кислороде у грибов различна. Грибница *Merulius lacrymans* при отсутствии кислорода в течение двух дней отмирает. Однако некоторые грибы могут длительно развиваться при низком содержании кислорода. Недостаток кислорода приостанавливает развитие большинства грибов даже при полном насыщении древесины водой.

Для большинства дереворазрушающих грибов благоприятна влажность выше гигроскопической, при этом объём свободной влаги должен быть не менее 10%. Для домовых грибов наиболее благоприятна влажность древесины, равная 30...60%. Такая влажность чаще всего бывает в недавно срубленной или сплавленной древесине, а также в деревянных частях зданий и столбов, соприкасающихся с грунтом.

Активная жизнедеятельность дереворазрушающих грибов возможна только при положительных температурах. Однако понижение температуры ниже 0°C обычно не приводит к гибели большинства грибов. Особой стойкостью отличаются споры и плодовые тела. Грибница, находящаяся в поражённой древесине, хорошо противостоит действию низких температур и способна в течение длительного времени выдерживать целый ряд неблагоприятных условий. При температуре ниже 2...3°C большинство грибов не растёт и не разрушает древесину, при температурах от 3 до 10°C гниение протекает очень медленно.

Для каждого гриба имеется определённая оптимальная температура, при которой наблюдается максимальная скорость его развития. В зависимости от оптимальной температуры роста грибы искусственно делят на следующие группы:

- 1) грибы, развивающиеся при низкой температуре от 20 до 24°C;
- 2) грибы, развивающиеся при средней температуре от 24°C до 32°C;
- 3) грибы, развивающиеся при высокой температуре, выше 32°C.

Дереворазрушающие грибы по-разному приспосабливаются к колебаниям температур. Этим в значительной степени определяется распространённость того или иного их вида, например, домовых грибов в различных частях здания. Так, *Merulius lacrymans* не поражает древесину на открытых складах, в неотапливаемых помещениях. Он встречается в полах первого этажа. Гриб *Poria vaporario* – в междуэтажных, а гриб *Cniophora cerebella* – в чердачных перекрытиях. Колебания температур в природных условиях оказывают стимулирующее действие на развитие грибов, особенно на их плодоношение.

На жизнедеятельность дереворазрушающих грибов оказывает влияние величина рН субстрата, то есть степень кислотности древесины, которой они питаются. Грибы способны в определённых пределах регулировать рН питательной среды. Лигниноразрушающие грибы регулируют рН древесины до значений, соответствующих кислотности живого растущего дерева и обычно подкисляют среду меньше, чем целлюлозоразрушающие. Однако целлюлозоразрушающие грибы выделяют много органических кислот, особенно щавелевой.

На рост и активность дереворазрушающих грибов оказывает влияние концентрация азота в древесине. Установлено, что гифы грибов проникают в древесину и разрастаются в ней по сердцевинным лучам, в которых сосредоточена основная масса азотных соединений древесины.

В табл. 5.5.1 представлены данные по стойкости древесины к гниению.

Таблица 5.5.1

Классификация древесины по стойкости к гниению

Тип	Порода	
	Заболонь	Ядро, спелая древесина, ложное ядро
Стойкие	Сосна	Лиственница, дуб, ясень, сосна
Среднестойкие	Пихта, ель, лиственница	Пихта, ель, бук
Малостойкие	Бук, граб, дуб, клен, береза	Вяз
Нестойкие	Ольха, осина, липа	Береза, ольха, осина

5.6. Методы защиты деревянных конструкций от биокоррозии

Основным способом повышения биологической стойкости деревянных изделий и конструкций является их обработка антисептическими веществами. Антисептики прекращают жизнедеятельность дереворазрушающих грибов или предупреждают заражение ими. Такие вещества должны быть:

- 1) безвредными для человека и животных;
- 2) токсичными к дереворазрушающим грибам;
- 3) нелетучими и невымываемыми из пропитанной древесины;
- 4) проникать в древесину на достаточную глубину и допускать последующую её обработку;
- 5) не вызывать коррозию металлов и не снижать их механические свойства.

Антисептики делятся на водорастворимые и органорастворимые.

В строительстве для защиты древесины широко используют фторид натрия NaF и кремнефторид аммония $(\text{NH}_4)_2\text{SiF}_6$. Для пропитки древесины, работающей в открытых сооружениях (шпалы, столбы, мостовые и переводные брусья), используют каменноугольные или сланцевые масла. Древесина, пропитанная этими маслами, не поглощает воду, не набухает, не проводит электричество и не вызывает коррозии металлов.

По характеру действия на грибную клетку антисептики условно делятся на две группы:

- 1) внутриклеточные яды, блокирующие определённые ферменты или их группы;
- 2) вещества, блокирующие обязательные для дереворазрушающих грибов экзоцеллюлярные процессы.

К первой группе относятся водорастворимые или ограниченно растворимые в воде антисептики. Вещества этой группы могут резко изменять окислительно-восстановительный потенциал и концентрацию ионов водорода H^+ в клетке.

Ко второй группе относятся труднорастворимые в воде вещества, вводимые в древесину в летучих органических или маслянистых растворителях. Эти антисептики блокируют ферменты типа гидролаз. Кроме того, они могут оказать действие на ферменты, катализирующие внеклеточные

окислительные процессы, предшествующие гидролизу углеводных компонентов клеточной стенки древесины. К последней группе относятся ранее широко использовавшиеся дистилляты каменноугольной смолы – креозоты различного состава, нефтяные масла. Их применяют при контакте древесины с землей, для обработки опор линий электропередач и связи, шпал, деталей мостов. Эти же антисептики используют и для обработки древесины, используемой в береговых сооружениях. По экологическим соображениям использование этих антисептиков ограничено. В настоящее время наибольшее распространение в качестве антисептика получил пентахлорфенол (ПХФ) и его производные. Это соединение применяют в виде 4...9%-х растворов в нефтепродуктах и других органических растворителях. Препараты на основе ПХФ отличаются высокой эффективностью и придают древесине водоотталкивающие свойства. Однако ПХФ и его производные обладают высокой токсичностью по отношению к животным и человеку, поэтому ими запрещено обрабатывать внутренние помещения.

Ранее также широкое применение имели нафтенаты тяжелых металлов, фторид натрия и кремнефтористый аммоний. Эти антисептики обеспечивали достаточно надежную защиту древесины. Так, фторид натрия при расходе 2...4 кг/м³ обеспечивал защиту на 25...40 лет, а кремнефтористый аммоний – на 40...50 лет при расходе 3...4 кг/м³. В настоящее время применение нафтенатов тяжелых металлов прекращено по экологическим соображениям, а фторида натрия – вследствие его химической активности к распространенным строительным материалам.

Получили распространение также борсодержащие антисептики, например, антисептик ББ-32 на основе борной кислоты и буры. Этот антисептик хорошо растворяется в воде, обладает высокой диффузионной способностью. Препараты на основе борной кислоты безопасны для людей и животных, поэтому его применение целесообразно для защиты элементов конструкций, соприкасающихся с пищевыми продуктами и сельхозпродукцией. Однако такие антисептики легко вымываются из древесины.

6. КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ И СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ

6.1. Коррозия бетона в органических жирах и маслах природного происхождения

Основные исследования по коррозии бетона и железобетона проведены Ли и Чуйко. По мнению Ли, минеральные масла, нефть, горючие масла и нефтяные дистилляты не оказывают заметного вредного влияния на затвердевший бетон, поскольку компоненты масел и нефтей, являясь органическими веществами, химически не взаимодействуют с неорганическими компонентами цементного камня. Легкие минеральные масла легко и свободно проникают в поры бетона. Однако растительные и животные масла, содержащие свободные карбоновые ненасыщенные кислоты: олеиновая, линолевая и др. кислоты вредны для бетона. Содержание этих кислот зависит от процессов окисления жиров и масел. Глицериды и другие сложные эфиры подвергаются гидролизу при контакте с цементным камнем, распадаясь на спирты и кислоты, с $\text{Ca}(\text{OH})_2$ они образуют соответствующие соли. Главным фактором, определяющим агрессивность растительных и животных жиров, является их вязкость, которая характеризует степень их проникновения в поры бетона; содержание органических кислот в маслах и жирах зависит от степени окисляемости их. При гидролизе жиров образуется глицерин, который хотя и медленно взаимодействует с известью цементного камня бетона.

Масла типа кокосового, льняного, лядрового, оливкового, пальмового, репейного, тунгового, хлопкового и рыбий жир при постоянном контакте с бетоном являются агрессивными. Агрессивными по отношению к бетону являются также фенол, крезол и другие кислотные органические соединения и ацетат аммония. Многие органические вещества являются поверхностно-активными, поэтому при адсорбции на поверхности бетона, понижают его поверхностное натяжение, что снижает прочность бетона. Поэтому маловязкие органические вещества являются агрессивными, так как способны проникать в поры бетона и взаимодействовать с компонентами бетона.

6.2. Коррозия металлов в жидких неэлектропроводящих средах – продуктах переработки нефтей

6.2.1. Особенности коррозии в неводных средах

К неэлектропроводящим неводным средам относятся неполярные природные жидкости, такие как нефть и нефтепродукты. Обладающие

высоким удельным сопротивлением от 10^5 до 10^{22} Ом·м и не образующие электролитов. Нефть – это смесь углеводородов метанового, нафтенового и ароматического рядов, но первые два преобладают. Высокомолекулярная часть нефтей, не подвергнутая переработке состоит из углеводородной и неуглеводородной частей и содержит гетероорганические соединения. В состав углеводородной части входят асфальтены и смолы. Неуглеводородная часть нефти включает не только углерод и водород, но и кислород, азот, серу и металлы (например, ванадий).

Продукты переработки нефти представляют собой этилированные и неэтилированные авиационные и автомобильные бензины, реактивные, дизельные и котельные топлива, мазуты, масла и смазочные материалы различных типов. Многие нефтепродукты содержат значительное количество непредельных углеводородов и поэтому могут окисляться. Хлорированные углеводороды представляют собой высокоподвижные прозрачные жидкости. При контакте их с водой и воздухом, а также с металлами и продуктами их коррозии – оксидами хлорированные углеводороды подвержены химическим превращениям, в первую очередь, гидролизу. Это стимулирует коррозию металла. Хлорированными углеводородами являются четыреххлористый углерод CCl_4 , CH_2Cl_2 – хлороформ, дихлорэтан – CH_2Cl_2 , тетрахлорэтилен – C_2Cl_4 и др. Растворимость таких газов как кислород и сероводород в органических жидкостях выше, чем в воде. Все неполярные органические жидкости характеризуются более малым чем вода поверхностным натяжением, поэтому смачивают практически все твердые тела, в том числе и металлы, поэтому под каплей воды в первый момент ее контакта с металлической поверхностью возникает тонкая прослойка неводной жидкости. Постепенно поверхность металла под неводной средой окисляется или сульфидизируется и становится гидрофильной. Благодаря этому происходит инверсия смачиваемости металла, углеводородная прослойка прорывается и капля электролита приходит в непосредственное соприкосновение с металлом. Вслед за этим происходит разрушение защитной пленки, после чего развивается интенсивная коррозия металла. Начало взаимодействия металла с органическими неполярными жидкостями сопровождается индукционным периодом, в течение которого на поверхности металла происходит образование капель воды и их растекание из-за инверсии смачиваемости по сульфидированной поверхности. Затем начинается разрушение защитной пленки сульфида на металле, а через 500-600 часов происходит интенсивное разрушение металла под действием рыхлого осадка сульфида железа. Аналогично разрушаются металлы в неводных средах в присутствии кислорода воздуха с той лишь разницей, что индукционный период более длительный, а коррозия металла после разрушения оксидной пленки протекает с меньшей интенсивностью, чем в присутствии сероводорода. В органических жидкостях растворяется вода.

Растворимость воды уменьшается в ряду: непредельные, ароматические и алифатические углеводороды. Растворимость воды уменьшается с увеличением молекулярной массы углеводородов и увеличивается при повышении температуры. Вода уже находится в неводных жидкостях в виде эмульсии, стабилизированной поверхностно-активными примесями этих жидкостей. В хлорорганических углеводородах растворимость воды ниже, чем просто в углеводородах. Например, в тетрахлорэтилене растворимость воды при температуре 25°C составляет всего 0,011%. Все нефтепродукты и хлорорганические углеводороды растворяют кислорода намного больше, чем воды. Растворимость кислорода зависит от плотности и температуры нефтепродукта. Чем меньше плотность и температура нефтепродукта, тем выше растворимость кислорода. Коррозионная агрессивность нефтепродуктов определяется содержанием в них веществ, способных в процессе хранения и перекачки к самоокислению и затем к взаимодействию через водные прослойки с контактирующими с ними металлами. К этим веществам относятся серосодержащие соединения: сероводород H_2S , элементарная сера S , меркаптаны, сульфидная, сульфоновая, серная и сернистая кислоты, а также кислородсодержащие углеводороды: карбоновые кислоты, спирты, гидроперекиси, угольная кислота. При контакте металлов с непредельными углеводородами процесс их окисления усиливается вследствие каталитического действия металлов и их оксидов. В коррозионном отношении органические хлорпроизводные более агрессивны по отношению к металлам, так как они в большей или меньшей степени подвергаются гидролизу с образованием кислых и других растворимых в воде органических соединений, придающих воде кислые свойства.

Катализаторами процесса гидролиза хлорпроизводных органических соединений являются различные металлы и их соли. По степени стимулирования и стойкости к коррозии в некоторых хлорорганических веществах конструкционные металлы могут быть расположены в ряд: титан – сталь 10X18H9T – алюминий – железо – медь. Это обусловлено различной степенью разрушения защитных пленок этих металлов и скоростью образования на этих металлах продуктов коррозии. Так как продукты гидролиза хлорорганических соединений обладают кислыми свойствами, то попадая в водную фазу, переводят коррозионный процесс с кислородной на кислородно-водородную деполяризацию, что вызывает повышенную агрессивность хлорорганических жидкостей. Процессы коррозии металлов, протекающие при хранении и перекачке углеводородных топлив, зависят от температуры нефтепродуктов, частоты и скорости заполнения и опорожнения резервуара и объема газозаполненного пространства, определяемого типом крыши резервуара – плавающей или стационарной.

6.3. Защита металлов от коррозии в органических неэлектропроводящих средах

Уменьшить коррозию металлических емкостей и трубопроводов, контактирующих с неводными органическими материалами можно, уменьшая коррозионную агрессивность последних и повышая коррозионную стойкость металлов, которые соприкасаются с органическими жидкостями – продуктами переработки нефтей. Для этого используются защитные покрытия и повышающие защитную способность покрытий – ингибиторы коррозии.

Защитные покрытия на внутреннюю поверхность стальных емкостей и резервуаров наносят следующим образом: емкость освобождают от органических жидкостей, обеспечивают вентиляцией и устройствами для проведения изоляционных работ. Проводят очистку металлических поверхностей от различных загрязнений. На подготовленную поверхность наносят грунтовочный слой, после чего наносят несколько слоев лакокрасочных покрытий с промежуточным отверждением каждого слоя путем сушки. После отверждения слоев проводят контроль за сплошностью нанесенных слоев лакокрасочных покрытий.

К защитным покрытиям для изоляции внутренних поверхностей емкостей, резервуаров и трубопроводов от агрессивной неводной жидкости, предъявляют следующие требования: покрытия должны обладать стойкостью и обеспечивать защиту металлов в нефтях, нефтепродуктах и других неводных жидкостях, в том числе и в водной фазе этих сред и в достаточно широком интервале температур: от -50°C до $+50^{\circ}\text{C}$ и не ухудшать качество хранимых неводных органических материалов, не накапливать в опасных размерах заряды статического электричества; иметь срок службы не менее 5 лет и отверждаться при температуре $10-25^{\circ}\text{C}$. Большинству перечисленных требований отвечают полимерные материалы на основе эпоксидных, полиэфирных, полиуретановых, хлоркаучуковых смол. Эти смолы отверждаются при комнатной температуре, поэтому ими покрывают внутренние поверхности емкостей и резервуаров. Лакокрасочные материалы, содержащие цинковые и алюминиевые порошки, обладают свойствами протекторов. Для изготовления цинконаполненных лакокрасочных материалов используют связующие: эпоксидные, полиуретановые, хлоркаучуковые смолы, а также используются связующие на неорганической основе: силикаты щелочных металлов кремнийорганических смол. Эпоксидные смолы модифицируют различными пленкообразователями, что расширяет область их применения. Полиуретановые смолы позволяют получать очень прочные и эластичные покрытия с высокой коррозионной стойкостью. Отверждение их протекает с выделением тепла и это является преимуществом полиуретановых смол. Недостаток этих смол – необходимость применения

токсичных отвердителей. Однако после связывания с полиуретановой смолой отвердителей токсические свойства их исчезают. Лакокрасочные материалы на основе хлоркаучуков обладают высокой коррозионной стойкостью к действию концентрированных растворов солей и нефтепродуктов; устойчивы к атмосферным осадкам; имеют повышенные физико-механические свойства и малую склонность к растрескиванию

Введение в защитные покрытия ингибиторов коррозии повышает их защитную способность. Высокую коррозионную стойкость показали покрытия на основе эпоксидных смол, нанесенных по цинконаполненной протекторной эпоксидной грунтовке. Эффективно применение присадок в неводных жидкостях, способных образовывать на поверхности металла защитные ингибированные пленки барьерного типа. В качестве таких присадок для топлив и масел используются соединения, содержащие амины, аминспирты, их соединения с сульфокислотами, жирными кислотами, эфирами, альдегидами, кетонами. В качестве ингибиторов коррозии в водонефтяных средах нашли применение алифатические амины и диамины и их производные, например, марки ИКБ-2, СК-378; четвертичные аммониевые основания (Алкамон ОС-2); производные пиридина (катапины, КПИ, И-І-А и др.). Присадки и ингибиторы коррозии являются поверхностно-активными веществами (ПАВ), имеющими дифильное строение и способные образовывать на защищаемой поверхности металлов или на границе раздела жидких фаз особые ориентированные и структурированные пленки барьерного типа. По структуре эти пленки подобны жидким кристаллам или биологическим мембранам. Для уменьшения коррозионной агрессивности и возрастания защитной способности таких нефтепродуктов, как масла и топлива в присутствии воды используют присадки с высокими поверхностно-активными свойствами, к которым относятся амины, нафтенаты металлов, аммониевые соли ряда кислот, производные янтарного и малеинового ангидридов, нитрованные и серненные масла, нейтрализованные различными основаниями.

В хлорорганических жидкостях для торможения процесса коррозии используют два типа добавок: стабилизаторы и ингибиторы. Стабилизаторы снижают скорость окисления и гидролиза хлорорганических углеводородов, а ингибиторы формируют на защищаемой поверхности металлов особый барьер, препятствующий непосредственному контакту металла с хлорорганической жидкостью.

Стабилизаторы состоят из акцентров кислых продуктов гидролиза и их соединений, связывающих следы влаги в них. К таким присадкам относят азотсодержащие, кислородсодержащие, серосодержащие и фосфорсодержащие соединения, а также неорганические и металлоорганические соединения. Некоторые присадки выполняют функции и стабилизаторов, и ингибиторов. Для защиты от коррозии нижних частей резервуаров из

металла, где скапливается минерализованная вода, используются протекторы, представляющие собой электроды из легких сплавов на основе магния, цинка и алюминия с различными добавками, обладающими более отрицательными электродными потенциалами, чем металл защищаемого сооружения. Марки протекторов следующие: ПМР, МГП, АГП.

6.4. Старение и долговечность полимеров

6.4.1. Факторы свойств и факторы состояния полимеров

Под старением следует понимать изменения состава, структуры и свойств полимерного материала, которые протекают под действием физических и химических процессов, инициируемых эксплуатационными факторами окружающей среды. Степень старения материала оценивают по величине относительного снижения выбранного свойства (показателя качества).

Основными свойствами полимеров являются:

а) прочность, твёрдость, внутренние напряжения и их концентрация на отдельных участках, износостойкость, хрупкость, пластичность;

б) светостойкость, стойкость к жёстким облучениям (γ -излучению и УФ-лучам), светопоглощение, цветостойкость;

в) влагостойкость и стойкость к другим растворителям, бензостойкость, гидрофобность, кислото- и щёлочестойкость;

г) тепло-, термо- и морозостойкость;

д) плотность, проницаемость для определённых веществ;

е) химическая стойкость: стойкость к кислотам, щелочам, окислителям, восстановителям, озону;

ж) биостойкость: биоцидность, биоповреждаемость, обрастаемость;

з) коррозионная активность к металлам: при контакте, через воздух, при длительном воздействии;

и) электротехнические свойства: электропроводность, электросопротивление;

к) свойства поверхности раздела: адсорбционная способность, шероховатость, гидрофильность, адгезия.

Внешние эксплуатационные факторы делятся на следующие виды:

а) солнечный свет и ультрафиолетовое облучение;

б) радиоактивное облучение: α -, β -, γ -лучи;

в) влага: вода нейтральная или ионизированная и характер её действия;

г) воздух и его компоненты: кислород и озон;

д) температура: повышенная, пониженная и её перепады;

е) микроорганизмы: бактерии, грибы, актиномицеты;

ж) силовые нагрузки: механические (постоянные или переменные), растяжения, сжатия, давление, истирание и т.д.;

з) активность среды: рН, диффузионная подвижность молекул; постоянный или переменный контакт; наличие ингибиторов, окислительная или восстановительная среда.

Различают также факторы состояния полимеров:

а) химический состав: полимер, сополимер и природа добавок;

б) химическое строение: алифатические цепи, природа и количество функциональных групп, наличие ароматических радикалов;

в) структура: взаимное расположение молекул, разветвление цепей, конформация, а также наличие сшивок;

г) молекулярная масса: наличие мономеров или полимеров с низкой молекулярной массой; образование надмолекулярных структур: глобул, сферолитов;

д) фазовое состояние: кристаллическое, аморфное: стеклообразное, высокоэластичное, вязкотекучее; гомогенное или гетерогенное;

е) межмолекулярное взаимодействие: водородная связь, дисперсионное, ориентационное, индукционное;

ж) фазовый состав: одна фаза или наличие второй жидкой, твёрдой, газообразной фазы;

з) деформация: упругая, высокоэластичная, вязкотекучая;

и) реология: переход неравновесного состояния в равновесное; гибкость полимерных цепей и внутреннее вращение молекул.

Старение полимеров – сложный процесс, состоящий из нескольких стадий, которые в зависимости от условий эксплуатации и действующих факторов среды могут оказывать решающее влияние на прочностные и другие характеристики полимерных материалов.

Основной процесс старения – деструкция, протекающая с разрывом химических связей в основной цепи макромолекул и приводящая к уменьшению молекулярной массы. Деструкция приводит к деполимеризации цепей и последовательному отщеплению молекул мономеров от концов макромолекул. При этом также расширяется спектр молекулярно-массового распределения.

Процесс деструкции делится на две группы: беспорядочную и цепную.

Беспорядочная деструкция под действием факторов среды и вследствие концентрации энергии на определённом виде молекулярной связи в полимере протекает по случайному закону единичными актами разрыва макромолекул, осколки которых существуют как устойчивые молекулы. Химическая деструкция – это гидролиз, ацидолиз, аминолиз гетерогенных полимеров, протекает по этому механизму. Глубина деструкции зависит от количества низкомолекулярных реагентов и времени воздействия.

При понижении температуры, удалении реагента деструкция останавливается, причём на любой стадии; она может быть доведена до предела, то есть до образования устойчивых молекул. При температурной и кислотной деструкции клетчатки, целлюлозы, крахмала конечными продуктами являются моносахариды.

Деструкция полиамидов под действием щелочей и полимеров с двойными связями $C=C$ под воздействием озона O_3 протекает аналогично.

Цепная деструкция под влиянием факторов среды включает несколько актов распада цепей. Она может проходить по радикальному и ионному механизмам. Стимулируют цепную деструкцию тепло, свет, излучение высоких энергий. Полиметилметакрилат при нагреве подвергается цепной деструкции.

Влияние таких природных факторов, как свет, воздух, содержащий кислород O_2 , влага, температура и её колебания вызывает наибольший объём процессов атмосферного старения. Значительный вклад в эффект повреждаемости вносит фактор света.

По характеру протекания процесса различают три типа старения:

- 1) равномерное, протекающее с одинаковой скоростью во всем объёме полимерного материала;
- 2) неравномерное, протекающее с различной скоростью в различных участках материала;
- 3) избирательное, характерное для многокомпонентных полимерных материалов, в которых изменения компонентов происходят с различными скоростями.

Процессу деструкции предшествуют другие процессы, протекающие в полимерах:

- структурирование – процесс образования новых связей между макромолекулами и свободными радикалами, что сопровождается изменением структуры и молекулярной массы полимеров;

- сшивание – образование поперечных химических связей между макромолекулами; изменение надмолекулярной структуры – перестройка физической структуры, характеризуемая различными видами взаимного упорядочения макромолекул;

- кристаллизация – фазовый переход I рода, приводящий к пространственному упорядочению макромолекул в полимере.

- полимерное превращение – фазовый переход I рода одной кристаллической модификации макромолекул полимера в другую;

- аморфизация – фазовый переход I рода, приводящий к пространственному разупорядочению макромолекул в полимерном материале.

Все перечисленные процессы можно рассматривать как явление релаксации в полимерах, то есть как изменение физического состояния объектов старения во времени, обусловленное установлением термодинамического равновесия.

Старению полимеров способствуют процессы сорбции – поглощение вещества полимером и десорбции – удаление вещества из структуры полимера. Сорбция может быть поверхностной – адсорбцией и объёмной – абсорбцией.

При старении полимеров протекает процесс пластификации – повышение пластичности или эластичности полимеров при образовании или миграции веществ – пластификаторов в результате старения.

Стеклование – переход полимера из высокоэластичного или вязкотекучего состояния в стеклообразное.

Пластификация и стеклование связаны с изменением структуры полимеров. Пластификация может сопровождаться набуханием полимера.

Под действием внешних или внутренних напряжений в полимерном материале происходит ориентация, то есть перестройка структурных элементов, приводящая к преимущественному расположению осей макромолекул в направлении действующих сил. Многократные циклические нагрузки приводят к усталости полимера.

Увеличение деформации во времени под действием постоянного напряжения приводит к ползучести полимерного материала. При недостаточной пластичности или упругости происходит нарушение сплошности полимера в массе или на поверхности, и в обоих случаях образуются трещины. Процесс разрушения объекта старения завершается потерей целостности под действием механического напряжения.

Продолжительность эксплуатации объекта от момента нагружения до его разрушения под действием термофлуктуационного распада, активированного механическим напряжением, называется механической долговечностью.

Деструкция приводит к резкому снижению прочности полимерных материалов и появлению текучести при низких температурах. Старение полимеров обуславливается переходом гомогенной исходной молекулярной структуры в гетерогенную, когда наряду с молекулярными цепями происходит укрепление макромолекул за счёт глубокого сшивания молекулярных цепей. Это приводит к появлению хрупкости, жёсткости, растрескиванию полимерных материалов и покрытий. Старение полимеров приводит к снижению механических свойств полимерных материалов и работоспособности деталей машин, ведёт к необратимым эффектам повреждения конструкций, вызывающим отказы. Проблема старения усложняется различностью химической природой полимеров, что обуславливает не идентичность механизмов процессов деструкции и структурирования молекулярных цепей. Незначительное изменение в структуре, появление новой функциональной группы или ингредиента резко изменяет стабильность полимера. Изменение таких факторов среды, как температура, влажность, загрязнение поверхности, также вызывают колебания стабильности полимеров. Если набор и сочетание факторов определяют механизм процесса, то от их количественных выражений зависит кинетика или интенсивность процесса.

6.4.2. Методы и средства защиты от старения

Методы защиты полимеров от старения делятся на два вида:

- 1) методы активной защиты;
- 2) методы пассивной защиты.

Первые направлены на ослабление воздействующих факторов, вторые – на повышение стабильности полимерного материала. Комбинированные методы защиты совмещают вышеуказанные подходы.

Для повышения стойкости полимера к старению в него вводят специальные вещества – стабилизаторы, которые замедляют только определённый вид старения:

- 1) термостабилизаторы – повышают стойкость полимера к термическому старению;
- 2) акцепторы свободных радикалов – вещества, образующие с радикалами стабильные продукты, комплексы или малоактивные радикалы;
- 3) акцепторы продуктов – соединения, дезактивирующие каталитически активные продукты старения;
- 4) вещества, повышающие светостойкость полимеров, называются светостабилизаторами;
- 5) антиоксиданты – вещества, повышающие стойкость полимерных материалов к окислительному старению;
- 6) стабилизаторы, повышающие стойкость к озонному старению, – антиозонанты;
- 7) антипирены – вещества, понижающие горючесть объекта старения;
- 8) вещества, повышающие стойкость полимеров к радиационному излучению, – антирады;
- 9) противоутомители – вещества – стабилизаторы процесса старения при механическом воздействии на полимерный материал.

Ингибиторы коррозии, биоциды также обладают свойствами стабилизаторов старения. При введении в полимер нескольких из перечисленных веществ возможны три варианта их действия: независимое, суммарное (синергизм) и антагонизм. Третий вариант ослабляет эффект действия каждого из введённых веществ. Ингибиторы коррозии и биоциды вводятся в полимерную смесь на стадии производства деталей конструкций и наносятся на их поверхность при эксплуатации. Это активный метод защиты, а в сочетании с перечисленными выше обеспечивает комплексную защиту.

Стабилизацию полимеров осуществляют на стадии производства и применяют чаще других методов. Добавки, вводимые в полимеры, снижают эффект действия основных факторов среды или тормозят развитие одной из основных реакций в механизме старения полимеров. Например, добавки, повышающие устойчивость полимера против действия ультрафиолетовых лучей, поглощают их в большей степени и при этом не разрушаются. Эти же добавки могут взаимодействовать с радикалами, образовавшимися под действием ультрафиолетовых лучей, и прекращать цепную реакцию в начале её развития.

Первые добавки называются «экранирующими агентами», вторые – «деактиваторами возбужденного состояния».

Первые добавки должны обладать строением электронной оболочки, которому отвечает максимум спектра пропускания в той же области, что и спектр пропускания полимера, во втором – электронным строением, которому отвечает максимум спектра поглощения, приходящегося на ту же область, что и максимум спектра люминесценции полимера. Хорошими ингибиторами старения являются газовая сажа, оксид железа (до 1%) и фталоцианин (до 0,1%). Такие ингибиторы старения, как никелевые комплексные соединения, например, тетраметилбутилфенолята никеля, действуют как деактиваторы возбужденного состояния. Такие соединения одновременно поглощают солнечные лучи. Разработаны антиоксиданты – стабилизаторы окислительного старения. Они также делятся на две группы: вещества, обрывающие цепь окислительных реакций, и вещества, предотвращающие разложение гидроперекисей по радикальному механизму. Первые реагируют со свободными радикалами в период их образования, вторые – разрушают гидроперекиси до неактивных продуктов. К первой группе относятся антиоксиданты аминного и фенольного типа, в молекулах которых содержится подвижный атом. Защитное действие этих антиоксидантов характеризуется величиной индукционного периода при данной температуре. Индукционный период зависит от количества вводимого антиоксиданта. Существует предельная концентрация в полимере, ниже которой защитное действие его не проявляется. Существует и оптимальная концентрация антиоксиданта, при которой стабилизирующий эффект наибольший.

Антиоксиданты превентивного действия – сульфиды, меркаптаны, тиофосфаты, соли диалкилдитиокарбоминовых кислот – относятся ко второй группе. Эти антиоксиданты не оказывают влияния на величину индукционного периода, но значительно тормозят кинетику процесса присоединения кислорода к полимерным цепям.

Целесообразно вводить в полимеры антиоксиданты обеих групп, и при этом может возникнуть эффект синергизма. Ингибиторы аминного и сульфидного типов при отдельном применении имеют невысокую величину индукционного периода. При применении их в смеси с постоянной общей концентрацией наблюдается увеличение индукционного периода с максимумом при близких молярных концентрациях этих веществ. Таким действием обладает смесь дилаурилтиодипропионата и ионола при стабилизации пропилена или фосфаты и фенол при стабилизации ненасыщенных полимеров.

К перспективным ингибиторам старения относятся вещества, которые предотвращают процессы деструкции и сшивания в начальный период, а также обладают свойствами ингибиторов коррозии и биоповреждений.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Акимов, Г.В. Основы учения о коррозии и защите металлов [Текст] / Г.В. Акимов. – М.: Металлургиздат, 1946. – 356 с.
2. Алексеев, С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне [Текст] / С.Н. Алексеев. – М.: Госстройиздат, 1962. – 215 с.
3. Томатов, Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов [Текст] / Н.Д. Томатов. – М.: АН СССР, 1960. – 590 с.
4. Розенфельд, И.Л. Атмосферная коррозия металлов [Текст] / И.Л. Розенфельд. – М.: АН СССР, 1960. – 277 с.
5. Москвин, В.М. Коррозия бетона [Текст] / В.М. Москвин. – М.: Госстройиздат, 1952. – 337 с.
6. Мощанский, Н.А. Плотность и стойкость бетона [Текст] / Н.А. Мощанский. – М.: Госстройиздат, 1951. – 175 с.
7. Справочник «Защита от коррозии, старения, биоповреждений машин, оборудования и сооружений» [Текст] / под ред. А.А. Герасименко. – Т.1. – М.: Машиностроение, 1987. – 688 с.
8. Москвин, В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы из защиты [Текст] / В.М. Москвин, Ф.М. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. – М.: Стойиздат, 1980. – 187 с.
9. Бланчник, Р. Микробиологическая коррозия [Текст] / Р. Бланчник, В. Занова. – М.: Химия, 1965. – 256 с.
10. Биостойкость строительных материалов и конструкций [Текст]. – М.: Госстрой СССР, 1983. – 225 с.
11. Кондратьев, С.Ф. Защита древесины [Текст] / С.Ф. Кондратьев. – Киев: Наукова Думка, 1976. – 198 с.
12. Микроорганизмы и низшие растения – разрушители материалов и изделий [Текст] / под ред. М.В. Горленко. – М.: Наука, 1979. – 264 с.
13. Химические средства предохранения неметаллических материалов от разрушения микроорганизмами [Текст] / под ред. Н.Н. Мельникова. – М.: Лаб. науч.-техн. инф., 1959. – 185 с.
14. Тейлор, Х. Химия цемента [Текст] / Х. Тейлор. – М.: Мир, 1996. – 560 с.
15. Smith G. Bacteria and disintegration of cement. The Proceedings of the Leinnen Society of Neu Wall, XXVI (1901).
16. Рубенчик, Л.И. Микроорганизмы как фактор коррозии бетона и металлов [Текст] / Л.И. Рубенчик. – Киев: АН УССР, 1950. – 227 с.
17. Нагибина, Т.С. Влияние канальных газов на разрушение Люберецкого кирпичного канала [Текст] / Т.С. Нагибина // Сб. «Очистка сточных вод». – М.: Академия коммунального хозяйства, 1934. – 270 с.
18. Нечаева, Н.В. Роль микроорганизмов в растворении цемента и бетона [Текст] / Н.В. Нечаева // Микробиология. – 1938. – Вып. 6. – Т.VII. – 168 с.

19. Пауэрс, Т. Физические свойства цементного теста и камня [Текст] / Т. Пауэрс // 4-й Международный конгресс по химии цемента. – М.: Стройиздат, 1961. – С.165.
20. Стольников, В.В. Исследования по гидротехническому бетону [Текст] / В.В. Стольников. – М.: Госэнергоиздат, 1962. – 166 с.
21. Ступаченко, П.П. Структурная пористость и ее связь со свойствами цементных, силикатных и гипсовых материалов [Текст] / П.П. Ступаченко // Тр. Дальневосточного политехнического ин-та. – 1964. – Т. 63. – Вып. 1.– 197 с.
22. Торвальдсон, Т. Солестойкость растворов и бетонов [Текст] / Т. Торвальдсон // 3-й Международный конгресс по химии цемента. – М.: Госстройиздат, 1958. – 267 с.
23. Шестоперов, С.В. Долговечность бетона [Текст] / С.В. Шестоперов. – М.: Автотрансиздат, 1966. – 500 с.
24. Вернигорова, В.Н. Физико-химические основы образования модифицированных гидросиликатов кальция в композиционных материалах на основе системы $\text{CaO-SiO}_2\text{-H}_2\text{O}$ [Текст] / В.Н. Вернигорова. – Пенза: ЦНТИ, 2001. – 394 с.
25. Черненко, Д.М. Исследование некоторых вопросов сцепления металла с бетоном [Текст] / Д.М. Черненко. – Л.: Знание, 1957. – 65 с.
26. Журавлев, В.Ф. Сцепление цементного камня с различными материалами [Текст] / В.Ф. Журавлев, Н.П. Штейерт // Цемент. – 1952. – №1. – С. 5.

ОГЛАВЛЕНИЕ

ПРЕДИСЛОВИЕ	3
Введение	6
1. ДОЛГОВЕЧНОСТЬ – ОСНОВА СТРОИТЕЛЬНОГО МАТЕРИАЛОВЕДЕНИЯ	8
1.1. Бетон – динамическая искусственная открытая система.....	8
1.1.1. Концепция долговечности	17
1.2. Периоды долговечности	18
1.3. Внутренние напряжения, механическое воздействие и долговечность.....	19
1.3.1. Влияние заполнителя на долговечность бетона	20
1.3.2. Однородность заполнителя.....	24
1.4. Состояние воды в бетоне и долговечность.....	28
1.5. Атомная структура и долговечность	31
1.6. Коррозия строительных материалов и долговечность	32
1.6.1. Долговечность бетона и классификация химической коррозии.....	35
1.7. Классификация агрессивных сред.....	36
1.7.1. Газовоздушная среда	36
1.7.2. Водная среда.....	37
1.7.2.1. Природные воды. Классификация и свойства.....	38
1.7.2.2. Промышленные и хозяйственно-бытовые сточные воды.....	43
1.7.3. Грунты и почвы.....	46
2. ХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МЕТАЛЛОВ	47
2.1. Особенности структуры цементного камня и бетона и ее влияние на коррозионные процессы	47
2.1.1. Микроструктура цементного камня	47
2.1.2. Дефекты в микроструктуре цементного камня	49
2.1.3. Макроструктура бетона.....	52
2.1.4. Фазовый состав цементного камня и бетона	55
2.1.5. Особенности структуры бетонной смеси и бетона	62
2.1.6. Соединения щелочей в портландцементе	65
2.1.6.1. Источники поступления щелочей в цемент.....	65
2.1.6.2. Щелочные системы в клинкерах.....	66
2.1.6.3. Гидратация щелочных компонентов клинкера	69
2.1.6.4. Кремнезем в заполнителях	71
2.1.7. Расширение бетона. Щелоче-силикатные реакции	72
2.1.7.1. Механизм взаимодействия гидроксидов натрия и калия с кремнеземом заполнителя и расширение.....	75

2.1.7.2. Щелоче-силикатные реакции в бетонах, приготовленных из композиционных цементов.....	85
2.2. Другие виды коррозии бетона	86
2.2.1. Сульфатная коррозия	86
2.2.2. Внутренняя сульфатная коррозия.....	88
2.2.3. Сульфатная коррозия в грунтовых водах.....	89
2.2.4. Композиционные цементы и сульфатостойкость.....	89
2.2.5. Хлоридная коррозия.....	90
2.2.6. Углекислотная коррозия	91
2.2.7. Коррозия в морской воде	92
2.2.8. Смешанные формы химической коррозии. Кислотная коррозия.....	93
2.2.8.1. Влияние свойств бетона и типа цемента на химическую коррозию.....	94
2.2.9. Физическая коррозия.....	94
2.2.10. Выщелачивание	96
2.2.11. Огневое повреждение.....	99
2.2.12. Защита бетона от коррозии.....	99
2.2.12.1. Первичная защита бетона от коррозии	99
2.2.12.2. Вторичная защита бетона от коррозии	100
2.3. Химическая коррозия металлоконструкций	102
2.3.1. Химическая коррозия металлов при высоких температурах	102
2.3.2. Химическая коррозия металлов в газовых средах	105
2.3.3. Методы защиты металлов от химической газовой коррозии.....	108
2.4. Атмосферная коррозия металлоконструкций	109
2.5. Методы защиты металлоконструкций от атмосферной коррозии.....	114
3. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ	115
3.1. Теория электрохимической коррозии.....	115
3.2. Электрохимическая коррозия в почвах и грунтах.....	118
3.3. Методы защиты от подземной ЭХК коррозии.....	127
3.3.1. Электродренажная защита.....	132
3.3.2. Протекторная защита	133
3.3.3. Катодная защита внешним током	136
3.3.4. Анодные заземления	138
3.4. Электрохимическая коррозия в водных средах	139
3.4.1. Методы защиты от электрохимической коррозии в водной среде.....	143
3.4.2. Многослойные разнородные покрытия.....	146

3.4.3. Защита ингибиторами коррозии.....	146
3.5. Электрохимическая защита в водной среде	151
3.6. Электрохимическая коррозия стальной арматуры в железобетонных конструкциях	153
3.6.1. Общие сведения о стальной арматуре	153
3.6.2. Классификация стальной арматуры.....	154
3.6.3. Сцепление арматуры с бетоном	158
3.6.4. Зависимость электрохимической коррозии стальной арматуры от ее фазового состава и структуры	158
4. ОСОБЫЕ ВИДЫ ЛОКАЛЬНОЙ ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКОЙ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ И СПЛАВОВ	163
4.1. Межкристаллитная коррозия	163
4.2. Щелевая коррозия	165
4.3. Питтинговая (точечная) коррозия	166
4.4. Контактная коррозия.....	167
4.5. Коррозия металлов под напряжением.....	168
4.5.1. Защита металлических конструкций от коррозии под напряжением	171
4.6. Коррозия при ионизирующем излучении	173
5. БИОЛОГИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ	176
5.1. Бактериальная коррозия	176
5.2. Грибная (микологическая) коррозия	180
5.3. Защита металлов от биокоррозии	187
5.4. Микробиологическая коррозия бетона	191
5.5. Биокоррозия деревянных конструкций.....	192
5.6. Методы защиты деревянных конструкций от биокоррозии.....	202
6. КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МЕТАЛЛОВ В ЖИДКИХ ОРГАНИЧЕСКИХ СРЕДАХ И СТАРЕНИЕ ПОЛИМЕРОВ	204
6.1. Коррозия бетона в органических жирах и маслах природного происхождения.....	204
6.2. Коррозия металлов в жидких неэлектропроводящих средах – продуктах переработки нефтей	204
6.2.1. Особенности коррозии в неводных средах	204
6.3. Защита металлов от коррозии в органических неэлектропроводящих средах.....	207
6.4. Старение и долговечность полимеров	209
6.4.1. Факторы свойств и факторы состояния полимеров	209
6.4.2. Методы и средства защиты от старения.....	213
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК	215

Учебное издание

Вернигорова Вера Никифоровна
Саденко Сергей Михайлович

**ДОЛГОВЕЧНОСТЬ
СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**
Учебное пособие

В авторской редакции
Верстка Н.В. Кучина

Подписано в печать 18.04.16. Формат 60x84/16.
Бумага офисная «Снегурочка». Печать на ризографе.
Усл.печ.л. 12,79. Уч.-изд.л. 13,75. Тираж 80 экз.
Заказ № 337.

Издательство ПГУАС.
440028, г. Пенза, ул. Германа Титова, 28.

