

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
СХІДНОУКРАЇНСЬКИЙ НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
імені ВОЛОДИМИРА ДАЛЯ

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

**«НАУКОВІ ЗАСАДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ
МАТЕРІАЛІВ»**

(Частина 2)

*(для здобувачів вищої освіти спеціальності
192 «Будівництво та цивільна інженерія»)*

(Електронне видання)

ЗАТВЕРДЖЕНО
на засіданні кафедри
будівництва, урбаністики та
просторового планування
Протокол № 9 від 28.03.2023 р.

Київ 2023

УДК 691(075.8)

Конспект лекцій з дисципліни «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» (Частина 2) (для здобувачів вищої освіти спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія») (Електронне видання) / Уклад.: Г.О. Татарченко, М.В. Білошицький, Н.І. Білошицька. – Київ: вид-во СНУ ім. В. Даля, 2023. – 116 с.

Конспект лекцій спрямований на вивчення і засвоєння студентами теоретичних основ з дисципліни «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» для здобувачів вищої освіти спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія» всіх форм навчання.

Конспект лекцій містить інформацію про основні проблеми забезпечення корозійної стійкості будівельних матеріалів, виробів та конструкцій в сучасному будівництві.

Конспект лекцій охоплює широкий спектр тем, вивчення яких є обов'язковим для здобувачів освіти зі спеціальності 192 «Будівництво та цивільна інженерія»: види корозійних руйнувань заліза і його сплавів; корозія бетону, залізобетону, неметалевих матеріалів, бітумів, деревини; біокорозія.

У конспекті лекцій викладені основні проблеми забезпечення корозійної стійкості будівельних матеріалів, виробів та конструкцій в сучасному будівництві. Наведено приклади корозії основних конструкційних металів і сплавів, металевих конструкцій. Розглянуто корозію неметалевих матеріалів і бітумів. Особливу увагу приділено питанням корозії бетону, залізобетону і біологічній корозії будівельних матеріалів.

Наприкінці конспекту лекцій наведено, список необхідної літератури і нормативних документів.

Укладачі:

Г.О. Татарченко, д.т.н., проф.
М.В. Білошицький, к.т.н., доц.
Н.І. Білошицька, к.т.н., доц.

Рецензент:

П.Є. Уваров, к.т.н., доц.

ЗМІСТ

Вступ	5
ТЕМА 7. КОРОЗІЯ ОСНОВНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ, МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ	8
7.1. Види корозійних руйнувань.	8
7.2. Корозія заліза і його сплавів.	11
7.3. Способи захисту металевих виробів і конструкцій від корозії.	15
7.4. Корозія арматурної сталі в залізобетонних конструкціях і способи її захисту.	18
ТЕМА 8. КОРОЗІЯ БЕТОНУ, ЗАЛІЗОБЕТОНУ	23
8.1. Склад і твердіння портландцементу. Структура цементного каменю. ...	24
8.2. Особливості спільно протікаючих процесів корозії бетону в складній багатокомпонентній сульфатно-хлоридно-магнезіальній системі.	38
8.3. Вплив включень сульфатів в заповнювачах на довговічність бетонів і розчинів.	41
8.4. Довговічність бетонів як функція процесів руйнування.	48
8.5. Методи захисту бетону від корозії.	51
ТЕМА 9. КОРОЗІЯ НЕМЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ	57
9.1. Корозія керамічних матеріалів.	57
9.2. Корозія силікатного скла.	63
9.3. Корозія полімерів. Деструкція полімерів. Основні види деструкції.	67
9.4. Корозійна стійкість полімерних матеріалів.	71
9.5. Корозія природного каменю.	75
9.6. Способи захисту.	75
ТЕМА 10. БІТУМИ. КОРОЗІЯ БІТУМІВ	77
10.1. Поняття бітумів.	77
10.2. Властивості бітумів.	78
10.3. Бітуми нафтові дорожні в'язкі.	79
10.4. Старіння, руйнування і застосування бітумів.	81

ТЕМА 11. КОРОЗІЯ ДРЕВЕНИ.	83
11.1. Стійкість деревини до дії води, кислот, лугів і солей.	83
11.2. Фактори, що впливають на біостійкість деревини.	88
11.3. Матеріали і вироби з деревини, які використовуються в будівництві. ..	89
11.4. Способи захисту.	90
ТЕМА 12. БІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ.	
12.1. Біокорозія металів.	93
12.2. Мікробіологічна корозія бетону.	95
12.3. Біокорозія органічних будівельних матеріалів.	105
12.3.1. Біокорозія полімерних матеріалів.	105
12.3.2. Біокорозія лакофарбових матеріалів.	106
12.3.3. Біокорозія деревини.	107
12.4. Способи захисту.	109
Література	114
Нормативні документи	114

Вступ

Забезпечення конструкційної надійності, довговічності й корозійної стійкості будівельних матеріалів закладається ще на стадії їх виготовлення. В процесі експлуатації корозія руйнує матеріали, забруднює навколишнє середовище продуктами корозії, знижує надійність конструкцій, призводить до порушення функцій різних виробничих та технологічних систем, що відбивається на життєзабезпеченні суспільства. Оцінка витрат, пов'язаних з корозією складається з витрат на захист матеріалів та конструкцій, на заміну пошкоджених частин, збитків від аварій та зупинки виробничих процесів, а іноді і нещасних випадків. Враховуючи соціальне значення корозії, важливо, щоб кожний фахівець будівельних спеціальностей був обізнаний у питаннях, які виникають через корозію, міг швидко і кваліфіковано дати оцінку пошкодженню і за допомогою нормативної документації дати рекомендації щодо захисту і забезпечення конструктивної надійності матеріалів або конструкцій в даному агресивному середовищі. Дисципліна «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» розглядає види та механізми корозії будівельних матеріалів і конструкцій; особливості впливу агресивних корозійних середовищ на стійкість і довговічність будівельних виробів. Наводяться прийоми і приклади проведення антикорозійних робіт. Відзначаються перспективні сучасні напрямки захисту будівельних конструкцій в агресивних середовищах.

Дисципліна «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» є необхідною складовою фахової підготовки для кваліфікованого виконання професійних обов'язків фахівців зазначеної спеціальності.

Вивчення дисципліни передбачено протягом одного семестру після ознайомлення з гуманітарними, культурно-освітніми та природничо-науковими дисциплінами кваліфікаційного рівня підготовки «бакалавр», на яких вона ґрунтується. У свою чергу, дана дисципліна є основою професійної підготовки і необхідна для засвоєння професійно-орієнтованих дисциплін для підготовки кваліфікаційного рівня «магістр».

Засвоєння теоретичних знань на лекціях та придбання навичок і умінь на практичних заняттях доповнюється самостійною роботою студентів, для чого передбачений окремий час, що збільшений згідно з вимогами Болонського процесу до якого Україна приєдналася у 2005 році.

Отже, дисципліна «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» є необхідною при підготовці фахівців до самостійного вирішення професійних задач в галузі проектування, будівництва та експлуатації об'єктів.

При підготовці спеціалістів, які повинні вміти самостійно переробляти інформацію, постійно оновлювати свої знання, приймати самостійне рішення як при проектуванні будівель та споруд і на будівничих майданчиках, так і у сфері цивільної інженерії вивчаються напрямки:

- загальні поняття про корозію і довговічність матеріалів;
- теорія газової корозії;
- внутрішні і зовнішні фактори газової корозії;
- хімічна корозія в рідких середовищах;
- теорія електрохімічної корозії;
- внутрішні і зовнішні фактори електрохімічної корозії;
- корозія основних конструкційних металів і сплавів, металевих конструкцій;
- корозія бетону і залізобетону;
- корозія неметалевих матеріалів;
- корозія бітумів;
- корозія деревини;
- біологічна корозія будівельних матеріалів.

Предметом дисципліни «Наукові засади забезпечення корозійної стійкості матеріалів» є: процеси, що мають місце у структурі будівельних матеріалів під впливом агресивних факторів довкілля і їх взаємозв'язок з довговічністю та надійністю будівельних матеріалів і конструкцій.

Завдання курсу – набуття знань та навичок, що мають бути вирішені в процесі викладання дисципліни, є теоретична та практична підготовка майбутніх фахівців з питань:

- систематизації сучасних уявлень про причини виникнення різних видів корозії будівельних матеріалів і механізм їх протікання;
- оцінювання ступеня агресивності експлуатаційних середовищ з метою грамотного вибору способів захисту конструкцій, будівель та споруд від корозії;
- застосування нормативних документів, що регламентують оцінку агресивності середовищ у відношенні до конструкційних матеріалів для вибору матеріалів для конкретних умов експлуатації і грамотного піклування про конструкції протягом всього періоду їх експлуатації.

Знання і навички, отримані при вивченні дисципліни, спрямовані на використання майбутніми фахівцями у професійній діяльності технологій, методів доведення і освоєння технологічних процесів будівельного виробництва, експлуатації, обслуговування будівель, споруд, інженерних систем, виробництва будівельних матеріалів, виробів та конструкцій, машин і устаткування.

ТЕМА 7

КОРОЗІЯ ОСНОВНИХ КОНСТРУКЦІЙНИХ МЕТАЛІВ І СПЛАВІВ, МЕТАЛЕВИХ КОНСТРУКЦІЙ

План:

- 7.1. Види корозійних руйнувань.
- 7.2. Корозія заліза і його сплавів.
- 7.3. Способи захисту металевих виробів і конструкцій від корозії.
- 7.4. Корозія арматурної сталі в залізобетонних конструкціях і способи її захисту.

Метали – це речовини, що володіють в звичайних умовах характерними, так званими металевими властивостями: високою електричною провідністю, високою теплопровідністю, металевим блиском, непрозорістю, негативним коефіцієнтом електричної провідності, пластичністю.

7.1. Види корозійних руйнувань

Корозія металів – мимовільне руйнування металів під дією навколишнього середовища.

Корозія призводить до колосальних втрат металів в результаті руйнування трубопроводів, цистерн, металевих частин будівельних конструкцій, корпусів судів тощо. Безповоротні втрати металів від корозії становлять до 15% від їх щорічного випуску.

Найбільш інтенсивна корозія спостерігається в будівлях і спорудах хімічних виробництв, що пояснюється дією різних хімічних агентів у вигляді газів, рідин і дрібнодисперсних частинок безпосередньо на будівельні конструкції, обладнання та споруди, а також проникненням цих агентів в ґрунт і дією їх на фундаменти.

Корозія металів являє собою складний фізико-хімічний процес.

Корозія починається з поверхні металу і поширюється вглиб. Корозійне руйнування металів в основному залежить від наступних факторів:

- хімічної природи металу або складу металевого сплаву і їх структури;

– хімічної природи навколишнього середовища і процентного вмісту в ній агресивних речовин (кисню, вологи, кислот, лугів);

– температури навколишнього середовища.

За характером корозійних уражень розрізняють загальну (суцільну) і місцеву корозію.

Загальна, або суцільна, корозія (рис. 7.1.1, а-в) вражає всю поверхню металу.

Суцільна корозія буває рівномірна (рис. 7.1.1, а), нерівномірна (рис. 7.1.1, б) і виборча (рис. 7.1.1, в), при якій корозійний процес поширюється переважно з будь-якої структурної складової сплаву, наприклад, знецинкування латуней.

Місцева корозія вражає окремі ділянки металу. Розрізняють такі її різновиди:

– *корозія плямами* (рис. 7.1.1, г) – корозійне руйнування у вигляді окремих порівняно великих плям, – корозія латуні в морській воді;

– *корозія виразками* (рис. 7.1.1, д) – корозійне руйнування у вигляді окремих виразок (раковин), характерне для сталевих конструкцій в землі;

– *точкова* (виразкова корозія, від англ. *pitt* – точка) – корозійне руйнування у вигляді окремих точок. Основна частина поверхні при цьому не кородує (рис. 7.1.1, е). Так поведуться аустенітні нержавіючі сталі в морській воді;

– *наскрізна корозія* – виразкова або точкова корозія, що руйнує, наприклад, листовий матеріал наскрізь (рис. 7.1.1, ж);

– *ниткоподібна корозія* (рис. 7.1.1, з) – корозійне руйнування поширюється у вигляді ниток, що найбільш характерно для корозії металів під плівками лакофарбових покриттів;

– *підповерхнева корозія* (рис. 7.1.1, и) – корозійний процес починається на поверхні, а потім поширюється під поверхнею металу.

Міжкристалітна корозія (рис. 7.1.1, к) – корозійний процес поширюється по межах зерен кристалів металу, що супроводжується втратою його міцності і пластичності (часто без зміни зовнішнього вигляду металу). До міжкристалітної корозії схильні багато сплавів: алюмінієві, нікелеві сплави, хромонікелеві, нержавіючі і вуглецеві сталі та ін.

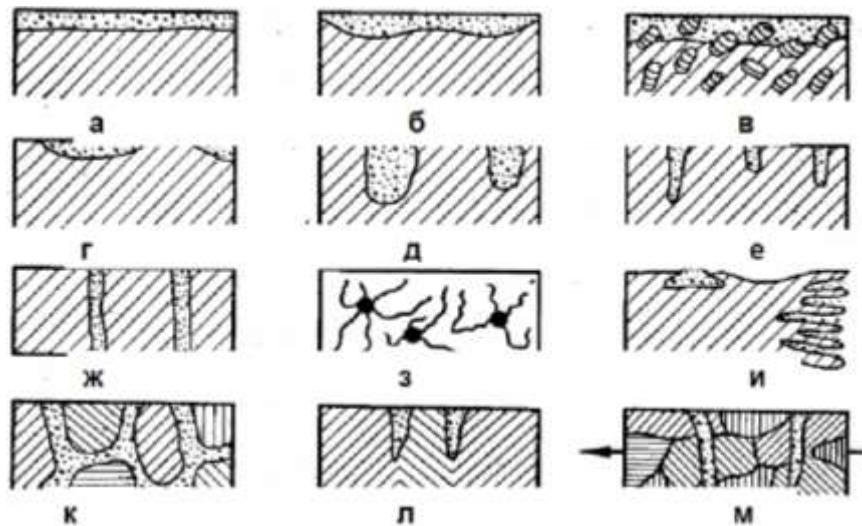


Рис. 7.1.1. Основні типи руйнування металів: а – суцільна рівномірна корозія; б – суцільна нерівномірна корозія; в – виборча корозія (руйнування однієї зі складових сплаву); г – плямиста місцева корозія; д – місцева виразкова корозія; е – місцева точкова корозія (пітінг); ж – наскрізна корозія; з – ниткоподібна корозія; и – підповерхнева корозія; к – міжкристалитна корозія; л – ножова корозія; м – корозійна крихкість (здатність руйнуватися під дією корозії без помітного поглинання механічної енергії).

Ножова корозія (рис. 7.1.1, л) – корозійне напруження виникає в окремих місцях у вигляді фігури, що нагадує овальну смугу надрізу ножом. Ножова корозія є різновидом міжкристалітної корозії. Цей вид корозії виникає в зварних конструкціях в дуже вузькій зоні на границі зварений шов - основний метал, наприклад, при зварюванні хромонікелевих сталей з підвищеним вмістом вуглецю.

Корозійне розтріскування (крихкість) (рис. 7.1.1, м) – особливий вид корозії, що спостерігається при одночасному впливі корозійного середовища і напружень, що розтягують (зовнішніх і внутрішніх). При цьому корозійний процес локалізується у вигляді вузької тріщини, що розповсюджується або міжкристалітно, або транскристалітно. Високу схильність до корозійного розтріскування проявляють алюмінієві, магнієві і мідні сплави в ряді середовищ.

Залежно від механізму процесу корозія може бути *хімічна* і *електрохімічна*.

Поверхнєве руйнування металу під дією газів при високій температурі або рідин називається хімічної корозією.

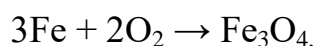
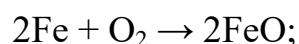
Хімічна корозія металів відбувається при їх руйнуванні в атмосфері сухих газів (при високій температурі) і в розчинах неелектролітів (на основі неполярних розчинників).

Сутність процесу хімічної корозії полягає в тому, що передача всіх електронів відбувається безпосередньо від металу до окиснювача в одному елементарному акті.

Найбільше поширення в практичних умовах має хімічна корозія при високих температурах, тобто газова корозія.

7.2. Корозія заліза і його сплавів

Поширений випадок газової корозії – окислення металів в атмосфері кисню. Наприклад, в разі окислення заліза при високих температурах протікають наступні хімічні реакції:



та інші, в результаті яких утворюється окалина. Окаліною є плівка продуктів, що утворюються в результаті газової корозії металів при їх окисненні киснем.

Окалина має складну будову і звичайно складається з декількох шарів (фаз), які утворені сполуками різного хімічного складу і кристалічної будови.

Наочним прикладом хімічної корозії є процес окислення при високих температурах металевої арматури печей, клапанів двигунів внутрішнього згоряння, лопаток газових турбін, елементів електродвигунів та інших деталей, а також окислення металу в рідинах органічного походження.

В результаті хімічного руйнування на поверхні металу утворюється плівка з продуктів корозії, зазвичай оксидів. У деяких випадках ця плівка оберігає під нею метал від подальшої корозії, тобто робить його більш пасивним по відношенню до навколишнього середовища.

Необхідна умова захисту металу від подальшої хімічної корозії – утворення на поверхні металу суцільної і щільної плівки. Це можливо, якщо об'єм оксиду заліза, що утворюється в ході корозії більше об'єму металу, що окислився.

Порівняно щільні оксидні плівки утворюються на поверхні алюмінію, свинцю, олова, нікелю. Рихлі оксидні плівки виникають в ході окислення барію, кальцію, магнію.

При окисненні заліза на сухому повітрі або атмосфері сухого кисню утворюється також досить щільна плівка, але вона в міру зростання розтріскується і відшаровується від металу.

На сталевих виробках при температурі 200...300°C з'являється видима плівка оксидів, яка росте з підвищенням температури.

Леговані сталі можна нагрівати без помітного окислення до більш високих температур.

Алюміній при високих температурах покривається тонкою плівкою оксиду, стійкого до температури плавлення. Ці властивості алюмінію використовують, додаючи його в інші сплави, що підвищує їх корозійну стійкість.

Мідь також окислюється на повітрі і утворює плівку, яка оберігає її від подальшого руйнування.

Електрохімічна корозія. У переважній більшості випадків корозія металів протікає за електрохімічним механізмом, сюди відноситься руйнування металів: в умовах атмосфери (атмосферна корозія), розчинах електролітів (рідинна корозія), ґрунті (ґрунтова корозія), в морській воді (морська корозія), прісних водах (річкових і озерних), бетоні, розплавах солей, стічних водах, харчових продуктах тощо.

Сутність електрохімічного механізму корозії металів полягає в тому, що атоми металу Me що окислюються і частки окиснювача O_x безпосередньо не контактують один з одним і передача електронів від атома Me до окиснювача O_x відбувається через зону провідності металу.

Отже, процес електрохімічної корозії металу складається фактично з двох реакцій:



де Me – атом металу; Me^{n+} – іон металу; Ox – частка окислювача; Red – відновна форма частинки окиснювача; n – число електронів.

В основі електрохімічної корозії металу лежить функціонування гальванічних пар, що мимовільно виникають в конструкціях і всякого роду виробках з металів, які утворюються за рахунок різниці потенціалів на різних ділянках металевої конструкції.

Різниця потенціалів виникає при контакті металів різної активності внаслідок неоднорідності складу сталі, чавуну або інших сплавів, при контакті частин одного і того ж металу, але піддавалися різній термічній і механічній обробки та ін. Необхідною умовою електрохімічної корозії є наявність контакту металевої конструкції з електропровідною рідиною, в якості якої може бути розчин електроліту, вода в парових котлах, ґрунтова вода або навіть тонка плівка вологи, яка утворюється на поверхні металу у вологому повітрі та ін.

Це найбільш поширений тип корозії. Вона відбувається в атмосферних умовах на морі, на землі, в різних кислотах і лугах. Значна частина будівельних матеріалів, конструкцій – каркаси і дахи будинків, ферми мостів, що стикаються з вологим повітрям, схильні до корозії.

Сутність процесу руйнування полягає в тому, що атоми, що знаходяться у вузлах кристалічної решітки металу, при контакті з розчином електроліту переходять в розчин у формі іонів, залишаючи еквівалентну кількість електронів в металі.

Перехід атомів металу в іони і розчинення їх в рідкому електроліті визначаються величиною нормального електродного потенціалу. Чим більш негативний нормальний електродний потенціал, тим більш різко виражене прагнення металу до розчинення в електролітах. Так, свинець розчиняється значно менше, ніж залізо.

Наприклад, при зануренні в будь-який електроліт двох різних металів вони утворюють гальванічну пару з певною різницею потенціалів.

Тоді в даній системі розвивається процес розчинення металу, що володіє більш негативним потенціалом. Цей метал стане анодом і буде посилати свої іони

в розчин електроліту, а інший – катодом і в присутності першого металу розчинятися в електроліті не буде. Якщо оцинковане залізо занурити в електроліт, то цинк розчиниться швидше заліза. Гальванопари при корозії утворюються не тільки між ділянками металів, що контактують з різними електродними потенціалами, але і між мікроскопічно малими кристалами одного і того ж сплаву, якщо вони різняться за хімічним складом і фізичними властивостями. У ряді випадків корозійне руйнування металів може проникати дуже глибоко і йти по границям розділу зерен (міжкристалітна корозія). Високохромисті сталі схильні до міжкристалітної корозії. Фази, збагачені хромом, мають позитивний потенціал, а фази, збіднені хромом, – негативний. Між цими фазами має місце окислення (руйнування) фаз, що володіють меншим потенціалом. Міжкристалітна корозія дуже небезпечна, так як за зовнішнім виглядом виявити її важко. Сталь поступово втрачає металевий блиск, різко знижуються її механічні властивості. Таким чином, електрохімічна корозія – це руйнування сплаву внаслідок появи електричного струму з безліччю мікрогальванічних елементів на поверхні металу, що кородує.

Напруження, що розтягують, які виникають на поверхні металу, збільшують швидкість корозії внаслідок руйнування захисної плівки і утворення тріщин. Таке руйнування називається корозійним розпресовуванням.

За характером руйнувань поверхні металу розрізняють рівномірну, точкову, виразкову, міжкристалітну, що розтріскується, селективну та інші види корозії.

При рівномірній або суцільній корозії метал кородує з однаковою швидкістю по всій поверхні. Спостерігається в сплавах, що не утворюють захисних плівок.

Нерівномірна корозія (суцільна) протікає з неоднаковою швидкістю на різних ділянках поверхні багатофазного сплаву.

Місцева (локальна) корозія відбувається лише на окремих ділянках поверхні металу і, як правило, починається в місцях, де порушена суцільність покриття.

Корозія окремими ділянками (плямами) полягає в утворенні місцевих пошкоджень незначної глибини.

При точкової корозії руйнування спостерігається на дуже малій поверхні у вигляді точок.

Корозія виразками починається на поверхні і поширюється вглиб, викликаючи спучування металу.

Виборча корозія розділяється на два види: компонентно-виборча та структурно-виборча.

7.3. Способи захисту металевих виробів і конструкцій від корозії

Для захисту металів від корозії застосовуються різні методи:

- 1) підвищення корозійної стійкості самого металу (легування металів);
- 2) захист металів за допомогою ізолюючих покриттів, які запобігають контакту металевого виробу із середовищем;
- 3) зниження агресивності середовища;
- 4) електрохімічні методи, які засновані на регулюванні електродного потенціалу виробу, що захищається в даному середовищі.

Легування – це введення до складу сталі певних елементів, що змінюють її фізико-механічні властивості і підвищують її корозійну стійкість. Це можуть бути добавки, що сприяють утворенню захисних плівок на поверхні сталі. Наприклад, хром і нікель, додані в сталь, дозволяють отримати стійкі нержавіючі сталі. Підвищується стійкість сталі також введенням Mn, Si, Ti та ін. Легування – дуже ефективний, хоча і дорогий спосіб підвищення корозійної стійкості металів.

Ізоляція поверхні металу від навколишнього середовища за допомогою покриттів є дуже поширеним способом захисту. Покриття, що застосовуються для захисту металів від корозії, підрозділяють на неметалеві і металеві.

Неметалеві (ізолюючі) покриття металу отримують шляхом фарбування лакофарбовими матеріалами.

Добре захищають сталеві конструкції від корозії фарби на основі таких пігментів, як свинцевий і залізний сурик, крон свинцевий і цинковий. Широко застосовуються безпігментні лаки – асфальтовий (бітум + полімер + розчинник +

алюмінієва пудра) і кам'яновугільні (сапун-лак: пек + ароматичні вуглеводні, полімеризовані з бензолу).

При виготовленні виробів тривалого користування (наприклад, чавунні і сталеві ванни) їх покривають емаллю. *Емалювання* – це покриття поверхні сметаноподібним силікатним шлікером, який потім при випалюванні 900...1000°C перетворюється в тонку склоподібну плівку.

Металізація це покриття елементів конструкцій тонким шаром металу або насичення поверхневих шарів різними металами шляхом дифузії їх із зовнішнього середовища при високій температурі (дифузійна металізація). Різновидами даного способу є гаряча металізація, електрохімічне осадження і плазмове напилення.

Приклад першого способу – *оцинкування* окремих закладних деталей збірних залізобетонних конструкцій.

Дифузійна металізація – це алітування (насичення Al), хромування (насичення Cr), азотування (насичення азотом при $t = 500...700^{\circ}\text{C}$ в середовищі аміаку), ціанування (спільний вплив на метал азотом і вуглецем).

Пасиваційний захист полягає в створенні на поверхні металу тонкої плівки оксидів, що роблять метал пасивним до впливу навколишнього середовища.

Існують наступні види пасивації: *фосфатування* – хімічний процес створення на поверхні тонкої плівки фосфатів і *воронення* – отримання на поверхні деталей і виробів з вуглецевої або низьколегованої сталі і чавуну шару оксидів заліза товщиною 1...10 мкм.

Електрохімічні методи захисту широко використовують для зниження швидкості корозії підземних або підводних споруд (трубопроводів, кабелів зв'язку, пальових та сталевих фундаментів), корпусів морських суден, естакад, морських бурових свердловин. Зазвичай дані методи застосовують в нейтральних середовищах, коли корозія протікає з кисневою деполяризацією.

До електрохімічних методів відносять протекторний захист і катодний електрозахист.

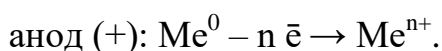
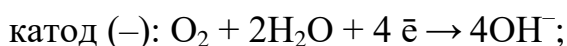
Протекторний захист здійснюють за допомогою контакту металу, що захищається з масивним протектором з більш активного металу. Метал, що

захищається і протектор утворюють гальванічний елемент в природних умовах, в якому метал, що захищається є катодом, а протектор – анодом. Для захисту виробів з заліза (сталі) в якості протекторів використовують цинк або сплави на основі магнію.

При *катодному електрозахисті* необхідний зсув електродного потенціалу виробу, що захищається досягається за допомогою зовнішнього джерела постійного струму і допоміжного анода.

Сутність катодного електрозахисту (захист з накладеним струмом) полягає в тому, що металева конструкція, яка захищається підключається до негативного полюса зовнішнього джерела постійного струму, тому вона буде катодом, а анодом служить допоміжний електрод (зазвичай сталь або чавун), який приєднується до позитивного полюса джерела струму. Дана система захисту функціонує в режимі електролізу.

Процеси, що протікають при катодному електрозахисті:



Зменшення агресивності середовища досягається застосуванням особливої категорії хімічних сполук, які називаються інгібіторами (сповільнювачами) корозії, присутність яких в невеликих кількостях (зазвичай менше 1%) значно зменшує руйнування металів. Захисна дія інгібіторів корозії обумовлена зміною стану поверхні металу внаслідок адсорбції або утворення з іонами металу важкорозчинних сполук, що утворюють на поверхні плівку, яка істотно тонше звичайних захисних покриттів. Вибір того чи іншого інгібітору корозії залежить від складу середовища. Найбільш поширені інгібітори – нітрат натрію, летючі інгібітори, плівкоутворювальні сполучення, жирові мастильні матеріали, полімерцементи на основі латексу та ін. Застосування інгібіторів корозії часто поєднують з катодним електрозахистом або нанесенням захисних покриттів.

Широко використовують комбіновані методи захисту, ефективність яких перевищує сумарний ефект, який визначається застосуванням кожного з методів окремо.

7.4. Корозія арматурної сталі в залізобетонних конструкціях і способи її захисту

Стійкість залізобетонних конструкцій в умовах агресивного впливу визначається надійністю спільної роботи арматури з бетоном.

Захисна дія бетону по відношенню до арматури визначається здатністю цементного каменю за рахунок лужності пасивувати поверхню арматури. Відсутність міцного зчеплення арматури з бетоном, навіть часткове, може сприяти корозії арматури. Її розвиток призводить до зменшення площі перерізу арматури і викликає за рахунок збільшення об'єму продуктів корозії сталі (іржі) поява тріщин в бетоні і навіть відшаровування захисного шару.

Розпочатий процес корозії арматури зупинити важко. Краще йому запобігти на стадії виготовлення конструкції.

Причиною корозії є доступ кисню до поверхні арматурних стержнів. Якщо пори бетону повністю насичені водою, то доступ кисню до арматури припиняється. Однак вода може служити електролітом, викликаючи електрохімічну корозію.

Пасиваційний захист арматури в бетоні може бути при певному вмісті гідроксиду кальцію в цементному камені. Показник рН в бетоні або розчині може сягати понад 11,8. Величина показника рН твердіє цементного каменю залежить від виду цементу, вмісту води в цементному тісті, умов твердіння, віку бетону і виду добавок. Збільшенню рН сприяє наявність вільного $\text{Ca}(\text{OH})_2$, і чим більше в цементі аліту, тим вище рН.

Цементи за величиною зниження рН розташовуються в наступний ряд: швидкотверднучий ПЦ (високоалітовий) → (рядовий) ПЦ → ШПЦ.

У тій же послідовності знижуються захисні властивості цементів по відношенню до арматури.

Для надійного захисту арматури в бетоні необхідно, щоб лужність середовища бетону по рН була не нижче 11,8.

При менших значеннях рН можлива корозія арматури. Згодом рН клінкерних цементів зростає і в 90-добовому віці досягає максимально можливої величини –

14. Цього ж ефекту можна досягти за кілька годин пропарювання. Корозія цементного каменю призводить до істотного зниження рН за рахунок вимивання $\text{Ca}(\text{OH})_2$, і тому вона небезпечна не тільки для цементного каменю, а й арматури.

В процесі зберігання залізобетонних конструкцій і особливо при їх експлуатації в поверхневому шарі спостерігається процес карбонізації. Для цементного каменю карбонізація має позитивне значення, так як сприяє збільшенню міцності на 40...100%. Однак через падіння лужності ($\text{Ca}(\text{OH})_2$ замінюється CaCO_3) пасивація арматури істотно знижується, що призводить до її корозії. Швидкість карбонізації становить близько 1 мм на рік і за тривалий період може скласти 10...20 мм. Власне, цим і визначається відносна товщина захисного шару. Підвищення водоцементного відношення (В/Ц) і застосування цементу з добавками прискорюють карбонізацію. Бетони пористої структури і на неклінкерних в'язучих (шлакові та ін.) Не забезпечують пасивацію арматури. І тут потрібні спеціальні покриття арматури (цинк, алюміній, цементно-бітумні пасти тощо).

Захисний шар бетону для робочої арматури різних видів конструкцій (плити, балки) становить не менше 10...20 мм. У агресивних умовах експлуатації товщина захисного шару бетону істотно збільшується і залежить від ступеня агресивності середовища, виду конструкції і класу застосовуваної арматури. Для рідких агресивних середовищ мінімальна товщина захисного шару повинна бути 25...35 мм.

Закладні та деталі, що з'єднують, а також арматура в особливих випадках захищаються різними спеціальними покриттями. Захисні покриття виконуються з лаків, фарб, металів і можуть бути комбінованими.

Алюмінієві покриття передбачаються при агресивних середовищах, що містять сірчистий і вуглекислий газ, сірководень, тобто там, де цинкові покриття нестійкі. При контакті з бетоном алюмінієві покриття необхідно додатково захищати від агресивного впливу його середовища. Лакофарбові покриття допускаються в неагресивному середовищі і слабкоагресивному з вологістю менше 60%. При більшій вологості слід передбачати металеві покриття.

У середньо- та слабкоагресивних середовищах закладні та трубну арматуру слід виготовляти з хімічно стійких сталей марок 10ХСНД, 15ХСНД, 10ХНДП.

Захист конструкцій від корозії повинен передбачатися на стадії проектування.

Стандартом встановлені два види захисту: *первинна* і *вторинна*. Первинна полягає в доданні здатності бетону і залізобетону чинити опір впливу агресивних середовищ за допомогою забезпечення їх оптимального складу і структури при виготовленні конструкцій.

Вторинний захист пов'язано зі створенням умов, що виключають вплив агресивних середовищ на метал в процесі експлуатації конструкції.

Первинний захист забезпечується вибором стійких складових бетону та залізобетону, дотриманням необхідних технологічних параметрів приготування, ущільнення і затвердіння бетону. Геометрична конфігурація конструкцій повинна бути такою, щоб скупчення агресивних речовин зводилося до мінімуму. На стадії проектування слід передбачати необхідну товщину захисного шару.

Як дрібний заповнювач використовуються чисті піски: кварцовий при кислотній агресивності, карбонатний при впливі лугів. Модуль крупності піску повинен бути 2,0...2,5, з вмістом глинистих, мулистих і пилюватих частинок – не більше 1%. Якщо проектувана конструкція буде піддаватися впливу кислот, необхідно використовувати в якості крупного заповнювача фракційний щебінь з кислототривких гірських порід. Вода для замішування повинна задовольняти вимогам, що пред'являються до води звичайних бетонів. Як добавки використовують речовини, що підвищують щільність і стійкість бетону. Це мінеральні добавки і органічні пластифікуючі і гідрофобізуючі добавки. Введення прискорювачів твердіння – хлоридів не допускається в конструкціях з арматурою, що напружується, експлуатованих при вологості більше 60%.

Арматура може використовуватися всіх класів. Однак в сильноагресивних середовищах неприпустимо застосовувати термічно зміцнені сталі. У конструкціях, де допускається розкриття тріщин, діаметр арматури повинен бути більше 4 мм.

Одним з основних вимог забезпечення довговічності залізобетонних конструкцій є збереження пасивності арматури в них.

У ДБН В.2.6-163: 2010 «Сталеві конструкції. Норми проектування, виготовлення і монтажу» визначено, що антикорозійне покриття зварних з'єднань, а також ділянок закладних деталей і зв'язків належить виконувати у всіх місцях, де при монтажі та зварюванні порушено заводське покриття. Спосіб антикорозійного захисту і товщина шару, що наноситься повинні бути вказані в проекті.

Безпосередньо перед нанесенням антикорозійного покриття на поверхні закладних виробів, що захищаються, зв'язки і зварні з'єднання повинні бути очищені від залишків зварного шлаку, бризок металу, жирів та інших забруднень.

При виготовленні залізобетонних конструкцій в заводських умовах механічна очистка арматури від іржі хоча і трудомістка, але здійсненна, в той час як при зведенні масивних монолітних споруд, а також при проведенні різних ремонтних робіт, де арматура, що підверглася корозії, може виявитися в важкодоступних місцях (пазах, на висоті, в діючих цехах тощо), механічне очищення економічно не обґрунтоване, а іноді просто не здійсненне, до того ж завжди є небезпека пошкодження поверхні металу з подальшим активним розвитком корозійних процесів в місці пошкодження.

Прискореними і тривалими корозійними випробуваннями показано, що для важкого бетону на портландцементі безпечним (допустимим) корозійним ушкодженням арматурної сталі у вигляді суцільної рівномірної іржі є товщина шару іржі до 150 мкм.

Фазовий склад продуктів корозії арматурних сталей різних марок і технологій обробки, що кородують в умовах атмосфери, за основними складовими подібний і представлений гетитом, магнетитом. Зі збільшенням тривалості перебування арматурної сталі в умовах відкритої атмосфери вміст фаз гетиту в загальній масі продуктів корозії знижується, в той час як вміст магнетиту підвищується.

У теперішній час на практиці широко застосовуються модифікатори іржі для обробки іржавої поверхні металоконструкцій перед нанесенням лакофарбового покриття.

Експериментально встановлено, що обробка продуктів корозії арматури товщиною шару до 600 мкм модифікатором іржі СВ-1 не знижує її зчеплення з бетоном як гідротермального, так і нормального твердіння.

Застосування модифікаторів іржі для обробки прокородованих поверхонь не чинить негативного впливу на механічні характеристики арматури і її схильність до корозійного розтріскування на всіх досліджуваних класах арматурних сталей. Оптимальна товщина шару продуктів корозії на поверхні арматурної сталі, попередньо оброблюваної модифікатором іржі СВ-1 із забезпеченням її пасивності в конструкціях з важкого бетону на портландцементі, становить 300 мкм.

Якість антикорозійного покриття слід перевіряти відповідно до вимог ДСТУ Б А.2.4-15:2008. СПДБ. «Антикорозійний захист конструкцій будівель та споруд».

Питання для самоперевірки.

1. Види корозії металу за характером руйнування поверхні.
2. Сутність хімічної корозії металів.
3. Процес електрохімічної корозії металів.
4. Сутність процесу руйнування металу при корозії.
5. Способи захисту металевих виробів і конструкцій від корозії.
6. Підвищення корозійної стійкості металів їх легуванням.
7. Захист металів за допомогою ізолюючих металевих і неметалевих покриттів.
8. Застосування особливої категорії хімічних сполук (інгібіторів корозії) для зменшення агресивності середовища.
9. Електрохімічні методи захисту металів від корозії: протекторний захист і катодний електрозахист.
10. Корозія арматурної сталі в залізобетонних конструкціях.
11. Первинний та вторинний захист конструкцій від корозії.
12. Основна вимога забезпечення довговічності залізобетонних конструкцій – збереження пасивності арматури в них.
13. Обробка продуктів корозії арматури модифікаторами іржі.

ТЕМА 8

КОРОЗИЯ БЕТОНУ, ЗАЛІЗОБЕТОНУ

План:

- 8.1. Склад і твердіння портландцементу. Структура цементного каменю.
- 8.2. Особливості спільно протікаючих процесів корозії бетону в складній багатокомпонентній сульфатно-хлоридно-магнезійній системі.
- 8.3. Вплив включень сульфатів в заповнювачах на довговічність бетонів і розчинів.
- 8.4. Довговічність бетонів як функція процесів руйнування.
- 8.5. Методи захисту бетону від корозії.

В даний час основним матеріалом для будівництва будівель і споруд є залізобетон. Широку область його застосування визначили висока міцність і довговічність споруд із залізобетону, порівняльна простота робіт і його технологічність – можливість надавати виробам і конструкціям практично будь-яку форму.

При уявній простоті приготування бетон – дуже складний матеріал, властивості якого формуються під впливом багатьох технологічних факторів не тільки в процесі твердіння, а й в залежності від експлуатаційних умов: впливу вологи, перепадів температур і агресивних середовищ.

При сприятливих поєднаннях технологічних і експлуатаційних факторів можна отримати бетон, що забезпечує надійну службу споруд на тривалий розрахунковий період. Якщо ж яку-небудь ланку в цьому ланцюгу не враховано або порушено, то неминуче передчасному руйнуванню бетону.

Руйнування бетону легше попередити, ніж зупинити розпочатий процес. «Лікування» бетону, що зруйнувався являє собою досить дорогою і іноді малоефективний захід. Пояснюється це тим, що процес руйнування у багатьох випадках обумовлений глибокими структурними змінами самого цементного каменю.

Вироби і конструкції з цементного бетону та залізобетону, перебуваючи в експлуатаційних умовах, в основному проходять три етапи довговічності – зміцнення, стабілізацію і деструкцію.

Перший етап довговічності характеризується зміцненням структури або поліпшенням показників властивостей, другий – їх відносною стабільністю, третій – деструкцією, тобто повільним або швидким порушенням структури аж до її критичного стану або навіть до повного руйнування.

Деструкція найчастіше носить характер корозії, оскільки відповідні процеси її значною мірою протікають під впливом хімічних реакцій і фізико-хімічних впливів.

8.1. Склад і твердіння портландцементу. Структура цементного каменю

Перш ніж приступити до розгляду питань корозії бетону та залізобетону, необхідно дати коротку характеристику складових портландцементу і розглянути процеси твердіння, так як вплив навколишнього середовища пов'язано з їх поведінкою.

Вибір цементу для виготовлення конструкцій визначається агресивністю середовища, в якому буде працювати бетон. Крім того, цемент повинен задовольняти цілий ряд вимог, обумовлених технологією виготовлення залізобетонних конструкцій.

Основними складовими клінкерної частини портландцементу є трикальцієвий силікат (аліт), двокальцієвий силікат (беліт), трикальцієвий алюмінат і чотирикальцієвий алюмоферит і невелика кількість склоподібної речовини (табл. 8.1.1).

Таблиця 81.1.

Мінералогічний склад портландцементного клінкеру

Мінерал	Формула	Кількість, %
Трикальцієвий силікат (аліт)	$3\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_3S)	42...65
Двокальцієвий силікат (беліт)	$2\text{CaO}\cdot\text{SiO}_2$ (C_2S)	12...35
Трикальцієвий алюмінат	$3\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3$ (C_3A)	4...14
Чотирикальцієвий алюмоферит	$4\text{CaO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot\text{Fe}_2\text{O}_3$ (C_4AF)	10...18

Небажаними складовими частинами клінкеру є вільний оксид кальцію і оксид магнію. Шкідливий вплив проявляється в тому, що їх гідратація проходить в уже затверділому цементі. Тому збільшення об'єму, яке відбувається при цьому, може викликати розтріскування цементного каменю. Зміст CaO і MgO в клінкері допускається відповідно не більше 1 і 5%.

У клінкері можуть бути також лужні оксиди Na₂O і K₂O, що перейшли в нього з сировинних матеріалів і золи твердого палива. Їхній шкідливий вплив може проявитися в тих випадках, коли бетон виготовлений на заповнювачах, що містять опалоподібний кремнезем. Луги, реагуючи з двоокисом кремнію, утворюють у водному середовищі розчинні силікати калію і натрію зі збільшенням об'єму, що викликає розтріскування бетону. Зміст Na₂O і K₂O в цементах для таких бетонів обмежується до 0,6%.

При взаємодії з вологою повітря активність портландцементу падає, тому його оберігають від дії вологи.

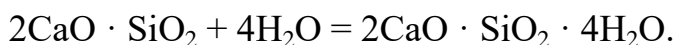
Перетворення цементного тіста в каменеподібне тіло обумовлено складними хімічними та фізико-хімічними процесами взаємодії клінкерних мінералів з водою, в результаті яких утворюються гідратні сполуки, практично нерозчинні в воді.

При змішуванні з водою частки портландцементу починають розчинятися, причому одночасно може відбуватися гідроліз (розкладання водою) і гідратація (приєднання води) продуктів розчинення з утворенням гідратних з'єднань.

За цією схемою (гідроліз і гідратація) взаємодіють з водою головні компоненти клінкеру аліт C₃S і беліт C₂S:



Якщо твердіння цементу відбувається при звичайній температурі, то двокальцієвий силікат не піддається гідролізу, а лише повільно гідратує:



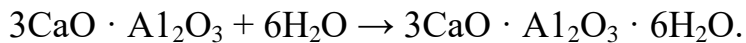
Необхідно підкреслити особливості цих реакцій:

– C₃S взаємодіє з водою набагато активніше, ніж C₂S;

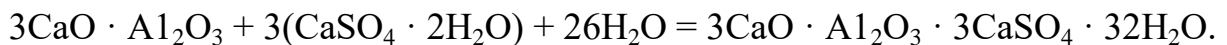
– при взаємодії силікатів кальцію з водою виділяється розчинний у воді компонент $\text{Ca}(\text{OH})_2$ – *повітряне ванно*, що створює лужну реакцію в цементі, що твердіє;

– C_3S виділяє $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в три рази більше, ніж C_2S ; загальна кількість $\text{Ca}(\text{OH})_2$ досягає 15% від маси цементного каменю.

Алюмінат кальцію C_3A піддається тільки гідратації, причому цей процес йде дуже швидко з утворенням великих кристалів гідроалюмінату кальцію:

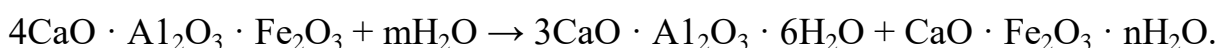


Добавка гіпсу, що вводиться при помелі клінкеру, змінює характер початкового періоду твердіння C_3A і уповільнює тужавіння цементу на кілька годин через утворення важкорозчинного гідросульфоалюмінату кальцію (етрінгіту):

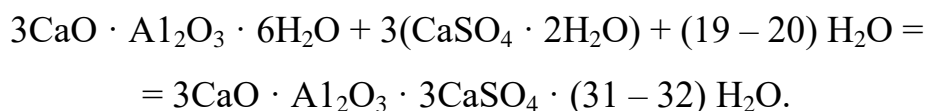


У насиченому розчині $\text{Ca}(\text{OH})_2$ етрінгіт спочатку виділяється в колоїдному тонкодисперсному стані, осідаючи на поверхні частинок $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$, уповільнює їх гідратацію, що призводить до уповільнення процесу тужавіння цементу. Кристалізація $\text{Ca}(\text{OH})_2$ з пересиченого розчину знижує концентрацію гідроксиду кальцію в розчині, що сприяє утворенню етрінгіту у вигляді довгих голкоподібних кристалів і, як наслідок, підвищенню міцності в ранні терміни твердіння цементу. Етрінгіт, що містить 31...32 молекули кристалізаційної води, займає втричі більший об'єм у порівнянні з сумою об'ємів реагуючих речовин (C_3A і сульфат кальцію). Заповнюючи пори цементного каменю, етрінгіт підвищує його механічну міцність і стійкість. Структура цементного каменю поліпшується ще й тому, що запобігає утворенню в ньому слабких місць у вигляді рихлих гідроалюмінатів кальцію.

Чотирикальцієвий алюмоферит C_4AF взаємодіє з водою повільніше, ніж C_3A , утворюючи гідроалюмінат і гідроферит кальцію:



Гідроалюмінат кальцію, вступаючи у взаємодію з добавкою гіпсу, утворює важкорозчинний гідросульфоалюмінат кальцію (етрінгіт):



Основний продукт твердіння портландцементу – гідросилікати кальцію практично нерозчинні в воді. Вони випадають з розчину спочатку у вигляді гелю. Цей гель пронизують, зміцнюючи його, кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Гель гідросилікатів кальцію з часом кристалізується. Решта продуктів взаємодії клінкеру з водою також беруть участь у формуванні структури цементного каменю і впливають на його властивості.

Процес гідратації зерен портландцементу через малу їх розчинність розтягується на тривалий час (місяці і роки). Щоб цей процес міг протікати, необхідна постійна присутність води в матеріалі, що твердіє.

При твердінні цементу на повітрі має місце також коксування гідроксиду кальцію, що протікає на поверхні цементного каменю.

Описані хімічні перетворення проходять паралельно з фізико-хімічними процесами структуроутворення, що виражаються в процесах молекулярного і колоїдного розчинення, колоїдизації і кристалізації. Ці процеси призводять до перетворення цементу, затвореного водою, спочатку в пластичне тісто, а потім в міцний камінь.

Цементний камінь складається з наступних компонентів:

– продукти гідратації цементу: а) гель гідросилікату кальцію та інші новоутворення, які мають властивості колоїдів;

б) відносно великі кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$ і еттрінгіту;

– не прореаговані зерна клінкеру, зміст яких зменшується в міру гідратації цементу;

– пори: а) пори гелю (менше 1 мкм); б) капілярні пори (від 0,1 до 10 мкм), розташовані між агрегатами частинок гелю; в) повітряні пори (від 50 мкм до 2 мм). Ці пори заповнені повітрям внаслідок вакууму, викликаного концентрацією при гідратації клінкеротвірних мінералів. Крім того, в цементному камені можуть з'явитися пори, що утворилися при залученні повітря завдяки введенню повітрозалучуючих добавок.

Зустрічаються десятки речовин, що можуть впливати на цементний камінь і виявитися для нього шкідливими. Незважаючи на різноманітність агресивних речовин, корозія цементного каменю за класифікацією, запропонованою В.М. Москвіним, розділяється на три види [1, 2, 3]:

1) розкладання складових цементного каменю, розчинення і вимивання гідрату окису кальцію;

2) утворення легкорозчинних солей в результаті взаємодії гідроксиду кальцію та інших складових частин цементного каменю з агресивними речовинами і вимивання цих солей (кислотна, магнезіальна корозія);

3) утворення в порах нових з'єднань, що займають більший об'єм, ніж вихідні продукти реакції, це викликає появу внутрішніх напружень в бетоні і його розтріскування (сульфоалюмінатна корозія).

Корозія першого виду (фізична корозія) обумовлена розчиненням і вимиванням (вилуговуванням) гідрату окису кальцію з цементного каменю. Слідом за цим розкладаються гідросилікати і гідроалюмінати кальцію. Корозія першого виду проявляється при дії на цементний камінь прісних вод.

Зміст гідрату окису кальцію, що утворився при гідролізі трикальцієвого силікату, в цементному камені через 1...3 місяці твердіння досягає 10...15% (в перерахунку на СаО), а розчинність при звичайних температурах – 1,3 г / л.

Вилуговування Са(ОН)₂ в кількості 15...30% загального вмісту в цементному камені викликає зниження його міцності на 40...50% і більше. Вилуговування можна помітити і по появі білих плям (пательоків) на поверхні бетону.

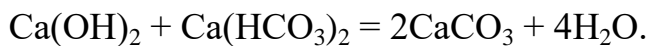
Після вимивання вільного гідроксиду кальцію і зниження його концентрації нижче 1,1 г / л починається розкладання гідросилікатів, а потім гідроалюмінатів і гідроферитів кальцію. В результаті вилуговування підвищується пористість цементного каменю і знижується його міцність.

Процес корозії першого виду прискорюється, якщо на цементний камінь діє м'яка вода або вода під напором.

Встановлено, що при втраті цементним каменем 10% CaO міцність знижується на 10%, при втраті 20% CaO – на 25%; при втраті 33% CaO настає повне руйнування.

Разом з тим вода сприяє інтенсифікації додаткової гідратації цементу, що раніше не вступив в реакцію з водою затворення в бетоні.

Якщо прісна вода була жорсткою (з високим вмістом бікарбонату кальцію), то виникає зміцнення структури в зв'язку з кристалізацією в порах середньої солі вуглекислого кальцію (карбонату):



Процес зміцнення в перший період експлуатації конструкції може виявитися ефективніше зниження міцності від розчинення кристалічного гідроксиду кальцію. Очевидно, що перший період (перший часовий елемент довговічності) виявиться з тим більшим ефектом зміцнення, чим більше в тілі бетону залишилося негідратованого цементу. Перший період змінюється відносною стабілізацією структури і властивостей цементного каменю, оскільки процес дифузії води і деструкції гальмується ущільненою структурою цементного каменю, особливо якщо в суміш були введені активні кремнеземисті добавки.

Таким чином, хоча корозія явно виражена (розчинення гідроксиду кальцію), але вона завуальована (може регресувати до рівноважного мінімуму).

Особливо небезпечна фізична корозія при безперервній фільтрації води крізь бетон (греблі, резервуари для зберігання води та ін.), Коли процес йде на внутрішній поверхні пір цементного каменю, сумарна величина якої на кілька порядків перевищує величину зовнішньої поверхні бетонного виробу. Проникаючи з напірної сторони під тиском в тіло бетону, вода повільно просувається в його порах і насичується гідроксидом кальцію. Пройшовши крізь товщу бетонного виробу, насичений розчин Ca(OH)_2 виступає на його відкритій поверхні у вигляді патьоків, поступово висихаючи і реагуючи з вуглекислим газом повітря, утворюючи білі нальоти і сталактити, що складаються в основному з CaCO_3 .

На місці кристаликів портландиту, що розчинилися в товщі цементного каменю залишаються пори, в результаті чого міцність каменю, а отже, і всього бетонного виробу знижується.

У разі просунутої корозії, коли вимивається значна частина гідроксиду кальцію, величина рН порової рідини зменшується і стають можливими процеси подальшого гідролітичного розпаду гідросилікатів кальцію, в основному С - S - Н (II), що супроводжуються зменшенням їх основності, наприклад:



В результаті відбувається значне послаблення гідросилікатного каркаса цементного каменю, а гідроксид кальцію що утворюється вимивається водою, залишаючи за собою пори і порожнечі.

Якщо вода, що контактує з бетоном, містить розчинені речовини, то до фізичної може приєднатися і *хімічна корозія*, що, як правило, призводить до значного прискорення процесу руйнування матеріалу. Залежно від виду розчиненого з'єднання, що викликає корозію, розрізняють вуглекислотну, магнезіальну, сульфатну та деякі інші типи хімічної корозії.

В цілому при впливі напірної води етапи зміцнення і стабілізації структури дуже малі, але їх можна дещо збільшити введенням активних кремнеземистих добавок з утворенням в тілі цементного каменю і бетону водонерозчинних гідросилікатів кальцію ($\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$). Цьому ж в деякій мірі сприяє підвищення щільності структури за рахунок оптимізації складу бетону і цементу, що застосовується (використання цементів з пониженим вмістом C_3S). Тут корозія не тільки явно виражена, вона прогресує, видаляючи з бетону кристали $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Захист від вилуговування забезпечується введенням в цемент активних мінеральних добавок і застосуванням щільного бетону. Такі мінеральні добавки (діатоміт, трепел та ін.) Містять аморфний кремнезем, який хімічно пов'язує $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в нерозчинний гідросилікат кальцію:



Процес вилуговування сповільнюється, коли в поверхневому шарі бетону утворюється малорозчинний CaCO_3 внаслідок природної карбонізації $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при взаємодії з CO_2 повітря.

Витримування на повітрі відформованих виробів сприяє підвищенню їх стійкості до вилуговування.

Виходячи з цього рекомендуються такі заходи попередження вилуговування.

1. Створення бетонів підвищеної щільності за рахунок зниження В/Ц і інтенсивного віброущільнення.

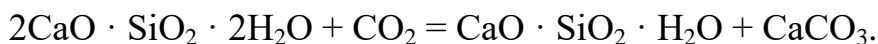
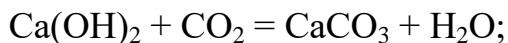
2. Використання цементів з обмеженим вмістом C_3S .

3. Введення в ПЦ активних мінеральних добавок, що пов'язують $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в малорозчинне з'єднання – гідросилікат кальцію.

4. Витримка бетонних виробів на повітрі, для того щоб на їх поверхні пройшов процес карбонізації та утворилася малорозчинна кірка з CaCO_3 .

Корозія другого виду (кислотна, магнезіальна) відбувається при дії на цементний камінь агресивних речовин, які, вступаючи у взаємодію зі складовими частинами цементного каменю, утворюють або легкорозчинні солі що вимиваються водою, або аморфні маси, що не володіють сполучними властивостями.

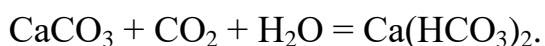
Вуглекислотна корозія викликається дією на цементний камінь розчиненого у воді діоксиду вуглецю CO_2 . Сама по собі дія вуглекислого газу на цементний камінь не небезпечна, а навпаки, дуже благотворно позначається на його довговічності завдяки реакціям карбонізації портландиту і декальцинації високоосновних гідросилікатів кальцію:



Утворюється щільна маса, що складається з водостійких карбонату і гідросилікатів кальцію, а пористість каменю зменшується (об'єм CaCO_3 , що утворюється на 11% більше, ніж вихідного $\text{Ca}(\text{OH})_2$), в результаті чого корозійна стійкість бетону збільшується. Подібний процес використовують як один з методів запобігання фізичної корозії: бетонні блоки перед зануренням у воду

витримують деякий час на повітрі, щоб дати можливість пройти реакції карбонізації за участю вуглекислого газу, що міститься в атмосфері.

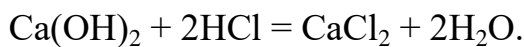
Вуглекислотна корозія має місце тоді, коли на бетон впливають підземні води, що містять агресивну вуглекислоту, тобто розчинену вуглекислоту підвищеної (у порівнянні з рівноважною) концентрації. Така концентрація CO₂ може виникнути при тривалому контакті води з газовою фазою пір, тріщин і пустот в гірських породах, збагаченої вуглекислим газом. Особливо небезпечна вода з вмістом розчиненого CO₂ більше 20 мг / л, що може бути результатом, наприклад, тривалого контакту води з повітрям, що містить більше 1% вуглекислого газу. При дії такої води на цементний камінь карбонат кальцію, що утворився по реакціях карбонізації портландиту і декальцінації високоосновних гідросилікатів кальцію, переходить у водний розчин у вигляді гідрокарбонату і потім виноситься водою назовні:



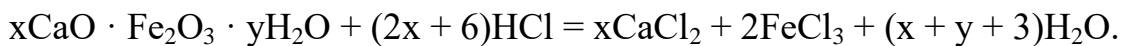
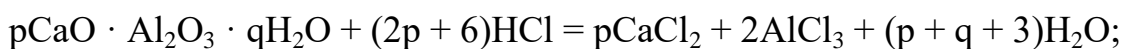
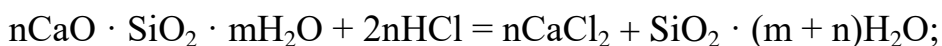
У міру розчинення карбонату збагачена вуглекислотою вода проникає до нових частинок гідроксиду і гідросилікатів кальцію і карбонізують їх, потім знову відбувається попередня реакція і т.д. до повного зникнення Ca(OH)₂ і значного руйнування гідросилікатної складової каменю. Виникаюча, як і при фізичній корозії, додаткова пористість призводить до падіння міцності каменю і можливого руйнування бетонних виробів.

Кислотна корозія відбувається при дії розчинів будь-яких кислот, що мають значення водневого показника рН <7; виняток становлять полікремнієва і кремнефтористоводнева кислоти. Вільні кислоти зустрічаються в стічних водах промислових підприємств, вони можуть проникати в ґрунт і руйнувати бетонні фундаменти, колектори та інші підземні споруди. Кислота утворюється також з сірчистого газу, що виходить з топок. В атмосфері промислових підприємств, крім SO₂, можуть міститися ангідриди інших кислот, а також хлор і хлористий водень. При розчиненні його у вологі, адсорбованій на поверхні залізобетонних конструкцій, утворюється соляна кислота. Крім того, вільні кислоти можуть утворитися внаслідок розчинення в капілярній вологі бетону газоподібних

речовин кислотного характеру, присутніх в атмосфері в якості природних або промислових забруднень, наприклад SO_2 , NO_2 , HCl та ін. В першу чергу під дією кислих вод руйнується портландит, наприклад:



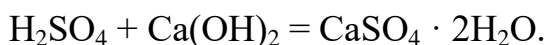
При достатній кислотності розчину може прослідувати також розкладання всіх інших компонентів цементного каменю, аж до повного переходу в розчин кальцію, алюмінію і заліза у вигляді розчинних хлоридів з одночасним утворенням гелю кремнієвої кислоти, наприклад:



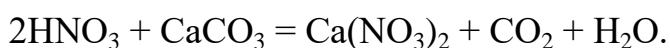
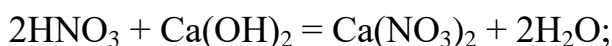
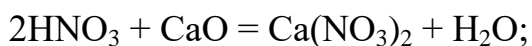
В результаті відбувається повна руйнація цементного каменю, а разом з ним і бетону. Таким чином, портландцементний камінь не є кислотостійким матеріалом, а в зонах з підвищеною небезпекою контакту з кислотами повинні використовуватися інші в'язучі речовини, наприклад кислототривкий цемент на основі рідкого скла.

Практично всі кислоти призводять до корозії цементного каменю, оскільки в ньому міститься велика кількість кристалічного $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Сірчана кислота вступає в хімічну взаємодію з гідратом окису кальцію, при цьому утворюється сіль, що збільшується в об'ємі ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$):



Азотна кислота, розчиняючись у воді, дисоціює на іони H^+ і NO_3^- і тому взаємодіє з лугами, основними оксидами і солями подібно іншим кислотам:



Кальцієва селітра, що утворюється, розчинена у воді, в результаті поступово відбувається вилугування вапна з втратою щільності і міцності цементного каменю.

Руйнують кристалічний $\text{Ca}(\text{OH})_2$, іменований часто як портландит в цементному камені, всі неорганічні кислоти, в тому числі і вугільна; остання – через стадію розчинного бікарбонату кальцію.

Однак серед мінеральних кислот є винятки, наприклад кремнієва або кремнійфтористо-воднева кислоти.

Солі кремнієвої кислоти, звані силікатами (наприклад, CaSiO_2), нерозчинні у воді за винятком солей натрію і калію (Na_2SiO_3 , K_2SiO_3), які, однак, практично не виникають в тілі цементного каменю. Найчастіше під впливом розчинення кремнієвої кислоти можуть виникати колоїди і гелі, особливо в присутності гідрокремнезему, наприклад опалу, здатні або набухати і створювати небезпечні внутрішні тиски, або висихати і збільшувати міцність за рахунок додаткового ефекту склеювання частинок.

Бетон на портландцементі захищають від безпосередньої дії кислот за допомогою захисних шарів з кислотостійких матеріалів.

Корозія під впливом органічних речовин. Органічні кислоти, як і неорганічні, швидко руйнують цементний камінь. Великою агресивністю відрізняються оцтова, молочна і винна кислоти. У приміщеннях тваринницьких комплексів (корівники, свинарники тощо), як правило, буває волога атмосфера і специфічні корозійні впливи. Жирні насичені і ненасичені кислоти (олеїнова, стеаринова, пальмітинова та ін.) руйнують цементний камінь, так як при дії гідрату окису кальцію вони обмилюються. Крім того, шкідливі і масла, що містять кислоти жирного ряду: лляне, бавовняне, а також риб'ячий жир.

З органічних кислот небезпеки не представляє щавлева кислота, так як її кальцієві солі нерозчинні в воді і ущільнюють пори.

«Отрутою» для цементу і цементного каменю є цукор та інші більш складні вуглеводи, тобто органічні речовини, молекули яких містять альдегідну ($\text{R}\cdot\text{CHO}$) або кетонну ($\text{R}_2\cdot\text{CO}$) групу і гідроксильні групи. З ними протікають реакції з утворенням або важкорозчинних комплексних речовин типу $\text{Ca}_3(\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7)_4\text{H}_2\text{O}$ та ін., або легкорозчинні у воді сахарат і глюконат кальцію, алюмінію або заліза. Вони вимиваються з тіла бетону, залишаючи каверни і пори замість міцного

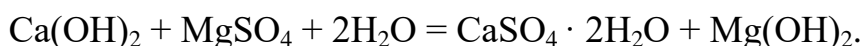
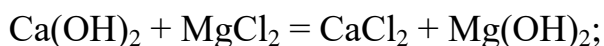
кристалічного $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Органічна корозія, що виникає під впливом рослинних масел, фруктових і овочевих соків, тваринних жирів або інших органічних речовин біогенного і небіогенного походження (наприклад, при виробництві синтетичних каучуків), завдають значної шкоди бетонним і залізобетонним конструкціям. Кожен раз в результаті відповідних реакцій утворюються легкорозчинні солі кальцію, знижується водневий показник (pH) рідкої фази, що само по собі вже сприяє розкладанню гідратованих мінералів цементного каменю, порушення загальної рівноваги в тілі бетону.

Нафта, нафтові продукти (гас, бензин, мазут, нафтові олії) не становлять небезпеки для бетону, якщо вони не містять нафтових кислот або сполучень сірки. Однак треба враховувати, що нафтопродукти легко проникають через бетон, тому його необхідно захищати шляхом нанесення захисного покриття з кислотостійкого цементу.

Продукти розгону кам'яновугільного дьогтю, що містять фенол, можуть агресивно впливати на бетон.

Магnezіальна корозія відбувається в воді, що містить розчинені солі магнію. Солі магнію зустрічаються в розчиненому вигляді в ґрунтових водах і завжди є у великій кількості в морській воді. Зміст солей у воді світового океану становить (в г/л): NaCl – 27,2; MgCl_2 – 3,8; MgSO_4 – 1,7; CaSO_4 – 1,2.

У морській воді катіон Mg^{2+} є другим за вмістом (після Na^+) і його середня концентрація близька до 1,5 г/л, що приблизно в 100 разів вище, ніж у типовій річковій воді. Спочатку солі магнію реагують з гідроксидом кальцію, утворюючи значно менш розчинний у воді гідроксид магнію, наприклад:



В результаті цих хімічних реакцій утворюється розчинна сіль (хлористий кальцій або двоводний сульфат кальцію), що вимивається з бетону.

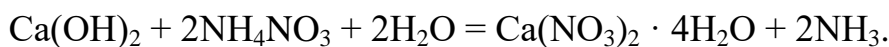
Морською водою зі складу каменю видаляється значно більше гідроксиду кальцію (при середній концентрації магнію 1,5 г/л – майже в три рази більше), ніж тією ж кількістю прісної води при фізичній корозії. При цьому істотно падає

лужність порового розчину (величина рН зменшується з 12,5 до 10,5), що порушує стійкість до гідролізу високоосновних гідросилікатів кальцію і робить можливою їх декальцінацію. В результаті гідросилікатний каркас частково заміщується рихлою масою, що складається з найдрібніших, не пов'язаних між собою кристаликів бруситу $Mg(OH)_2$, і міцність каменю різко падає.

Гідрат оксиду магнію не розчинний у воді, тому реакція йде до повного витрачання гідрату оксиду кальцію. В результаті даної корозії другого виду відбувається втрата міцності цементного каменю. Деструкції сприяють атмосферні умови – циклічне зволоження і висихання, заморожування і відтавання бетону, а також напружений стан конструкцій.

Заходи захисту від магнезіальної корозії ті ж, що і при корозії першого виду.

Корозія під дією мінеральних добрив. Особливо шкідливі для бетону аміачні добрива – аміачна селітра і сульфат амонію. Аміачна селітра, що складається в основному з нітрату амонію NH_4NO_3 , піддається гідролізу і тому дає в воді кислу реакцію. Нітрат амонію діє на гідрат оксиду кальцію:



Утворений нітрат кальцію добре розчиняється в воді і вимивається з бетону.

Хлористий калій KCl підвищує розчинність $Ca(OH)_2$ і прискорює корозію.

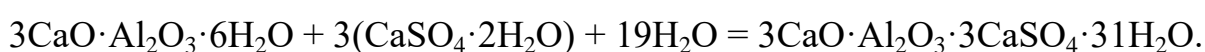
З числа фосфорних добрив агресивний суперфосфат, що складається в основному з монокальцієвого фосфату $Ca(H_2PO_4)_2$ і гіпсу, але містить ще й кілька вільної фосфорної кислоти.

Корозія третього виду об'єднує процеси, при яких компоненти цементного каменю, вступаючи у взаємодію з агресивним середовищем, утворюють сполуки, що займають більший об'єм, ніж вихідні продукти реакції. Це викликає появу внутрішніх напружень в бетоні і його розтріскування. Для цього виду характерна *сульфатна корозія*.

Сульфати, часто містяться в природній і промислових водах, вступають в обмінну реакцію з гідроксидом кальцію, утворюючи гіпс $CaSO_4 \cdot 2H_2O$. Руїнування цементного каменю в цьому випадку викликається кристалізаційним тиском кристалів двоводного гіпсу (гіпсова корозія).

Сульфоалюмінатна корозія. У природі дуже широко представлені сульфато-хлоридо-магнезіальні середовища, одним з найбільш типових представників яких є морська вода, що впливає на бетон морських споруд.

При впливі на бетон мінералізованої морської води можливі різні види корозії, коли аніон SO_4^{2-} взаємодіє з катіоном кальцію Ca^{2+} , утворюючи в присутності води $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, тобто кристалічний двоводний гіпс, слабо розчинний у воді, але внаслідок росту кристалів створює в порах механічні напруження і тріщини. Якщо у воді мало аніонів SO_4^{2-} , то можливо очікувати іншу реакцію

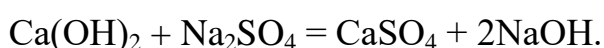


Нова кристалічна речовина іменується еттрінгітом і відрізняється в 2,5 рази більший об'єм, ніж кристали вихідного гідроалюмінату кальцію ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), що призводить до ще більш інтенсивного росту напружень всередині цементного каменю і мікротріщиноутворенню. Кристали еттрінгіту утворюються в цементному камені і проникають в пори і капіляри розчину сірчаноокислого натрію, або мірабіліту ($\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$).

Будівельники зіткнулися з руйнуванням від цього виду корозії на початку ХХ століття. Бетон на портландцементі в морських спорудах часто розтріскувався, а в тріщинах була видна біла маса з великих кристалів (вони за свою дію отримали назву «дракончіки» або «цементна бацила»). Згодом було встановлено, що причиною руйнування є утворення в цементному камені складного комплексного з'єднання: *гідросульфоалюмінату кальцію* (еттрінгіту).

Слідом за цим відбувається корозія сталеві арматури, посилення розтріскування бетону і руйнування конструкції. З сульфоалюмінатною корозією завжди треба рахуватися при будівництві морських споруд. Разом з тим можуть виявитися агресивними і стічні води промислових підприємств, а також ґрунтові води.

Якщо у воді міститься сульфат натрію, то спочатку з ним реагує гідрат окису кальцію



В подальшому утворюється гідросульфоалюмінат кальцію внаслідок взаємодії сульфату кальцію і гідроалюмінату.

Кристали гідросульфоалюмінату кальцію під мікроскопом мають вигляд тонких голок, іноді зібраних разом у вигляді зірочок.

При порівнянні стійкості до сульфатної агресії портландцементів, пуцоланових портландцементів і шлакопортландцементів було визначено, що найбільш нестійкими є зразки на високоалюмінатних цементах, потім зразки на пуцоланових цементах і на шлакопортландцементі. Стійкість бетонів на шлакопортландцементі обумовлюється низькою дифузійною проникністю цементного каменю, зниженим вмістом $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

Дія сульфатів залежить від значення рН агресивного розчину. При підвищенні температури сульфатна корозія слабшає, тому що знижується концентрація вапна в порах бетону, про що можна судити по зниженню рН. Повністю сульфатостійким цементом можна вважати той, який при введенні в нього надлишку гіпсу не дає розширення бетону. Це глиноземні і гіпсошлакові цементами.

Для запобігання сульфоалюмінатної корозії використовують щільні бетони на спеціальному сульфатостійкому портландцементі зі зниженим вмістом в ньому $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$ або інших сульфатостійких цементах.

8.2. Особливості спільно протікаючих процесів корозії бетону в складній багатокомпонентній сульфато-хлоридо-магnezіальній системі

Для оцінки впливу магнію на розвиток процесу корозії бетону в магnezіальних середовищах проведено порівняння результатів досліджень в сульфато-хлоридо-натрієвих і сульфато-хлоридо-магnezіальних розчинах.

Аналіз отриманих даних показав, що агресивність сульфато-хлоридо-магnezіального розчину більше, ніж сульфато-хлоридо-натрієвого, що виражається в більшому поглинанні сульфатіонів, значних деформаціях розширення і меншому коефіцієнті стійкості. Причому при малих концентраціях магnezіального і натрієвого розчинів (100 мг-екв / л по іонам Na^+ і Mg^{2+}) їх

агресивність по відношенню до бетону розрізняється несуттєво; при високих концентраціях розчинів (1500 мг-екв / л по іонам Na^+ і Mg^{2+}) агресивність магнезіальних солей набагато вище натрієвих.

Вплив сульфато-хлоридо-магнезіального розчину визначається спільним впливом складових частин агресивного розчину і співвідношенням їх кількостей. При малому вмісті сульфатів вплив сульфатної складової середовища на бетон послаблюється присутністю іонів Mg^{2+} і Cl^- за рахунок утворення більш щільного шару продуктів корозії, що підтверджується великим поглинанням бетоном іонів Mg^{2+} в порівнянні з сульфато-магнезіальним розчином і менш інтенсивним проникненням іонів Mg^{2+} вглиб зразків. При високому вмісті сульфатів в розчині магнезіальних солей швидкість корозії бетону визначається розвитком процесів корозії *III виду*; їх розвиток посилюється присутністю іонів Mg^{2+} і Cl^- .

Встановлено, що механізм впливу сульфато-магнезіальних, хлоридо-магнезіальних і сульфато-хлоридо-магнезіальних середовищ різний. Швидкість процесу багато в чому визначається фазовим складом, структурою і товщиною шару (плівки) продуктів корозії, що утворюються на поверхні зразків бетону і розчину в магнезіальних середовищах.

Ступінь агресивного впливу магнезіальних середовищ залежить не тільки від концентрації іонів Mg^{2+} в агресивному середовищі, а й від виду аніонів, з якими пов'язаний магній (іони хлориду, сульфату), і співвідношення їх кількості. На підставі цього прийнята класифікація магнезіальних середовищ на хлоридо-магнезіальні, сульфато-магнезіальні і сульфато-хлоридо-магнезіальні.

Результати досліджень бетонів в складних багатокомпонентних сульфато-хлоридо-натрієвих розчинах показали, що вплив хлоридів на кінетику поглинання зразками іонів SO_4^{2-} залежить від концентрації сульфатів в розчині і кількісного співвідношення іонів SO_4^{2-} : Cl^- .

У досліджуваному діапазоні концентрацій сульфато-хлоридо-натрієвих розчинів встановлено, що підвищення вмісту в розчині хлоридів призводить до уповільнення процесів сульфатної корозії при низьких і високих концентраціях

сульфатів (1000 і 2000 мг/л). При помірних концентраціях сульфатів (4000 мг/л) вплив хлоридів на швидкість сульфатної корозії практично відсутній.

Дослідження стійкості бетону в сульфато-магнезіальних середовищах показали, що корозія бетону в розчинах $MgSO_4$ розвивається як складний процес, що включає елементи магнезіальної і сульфатної корозії. Руйнування бетону в розчинах сульфату магнію обумовлено переважним розвитком процесів сульфатної корозії.

Швидкість магнезіального процесу в розчині і бетоні в сульфато-хлоридо-магнезіальних середовищах визначається дією тієї солі, кількість якої переважає. Присутність іншої солі зрушує агресивність даного розчину або в сторону її ослаблення, або збільшення.

Рентгенофазовим аналізом встановлено, що в розчинах магнезіальних солей вплив сульфат-іонів на цементний камінь бетону проявляється в утворенні гіпсу, еттрінгіту і таумазиту в зразках на високоалюмінатному портландцементі, гіпсу і таумазиту в зразках на сульфатостійкому портландцементі. Присутність іонів Cl^- в агресивному розчині викликає утворення оксихлоридів магнію і солі Фріделя. Крім бруситу і гідросилікатів магнію, в шарі продуктів корозії виявлено утворення карбоалюмоферитних фаз магнію: $Mg_6Al_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (гідротальцит), $Mg_6Fe_2CO_3(OH)_{16} \cdot 4H_2O$ (піроауріт).

Швидкість корозії бетону в розчинах сульфату магнію і змішаних сульфато-хлоридо-магнезіальних розчинах значно знижується при зменшенні вмісту мінералу C_3A в досліджуваних портландцементях. Набагато менше впливає мінералогічний склад портландцементу на стійкість бетону в розчинах хлориду магнію.

Стійкість бетону в розчинах сульфату магнію і сульфато-хлоридо-магнезіальних середовищах значно підвищується при збільшенні марки бетону по водонепроникності. Заміна бетону нормальної проникності (W4) на бетон особливо низької проникності (W8) в цих умовах дає не менший захисний ефект, ніж застосування сульфатостійкого портландцементу. Однак в розчинах хлориду магнію збільшення марки бетону по водонепроникності від W4 до W8 не

призводить до значного підвищення стійкості бетону, оскільки його дифузійна проникність для хлорид-іонів змінюється в цьому випадку набагато менше, ніж для сульфат-іонів.

Оцінка агресивності сульфато-магнезійних середовищ повинна виконуватися відповідно до ДСТУ Б В.2.6-193: 2013 залежно від змісту в середовищі сульфатів і бікарбонатів.

8.3. Вплив включень сульфатів в заповнювачах на довговічність бетонів і розчинів

У вапняках, пісках і пісковиках зустрічаються гіпс і ангідрит в формі гнізд, скупчень зерен.

Найчастіше з сульфатів в заповнювачі для бетонів і розчинів присутній гіпс. Наявність гіпсу як компонента заповнювача небажано через його низьку міцність і здатність реагувати з алюмінатними фазами цементного каменю. В результаті чого відбувається руйнування монолітних бетонів і розчинів кладок в швах кладки будівель. Руйнування характеризується збільшенням в об'ємі, пученням і різким погіршенням міцності (рис. 8.3.1 і 8.3.2) [4].



Рис. 8.3.1. Руйнування розчину в швах кладки будівлі



Рис. 8.3.2. Зруйнований монолітний бетон житлового будинку

Вивчення цементного зруйнованого монолітного бетону методом електронної мікроскопії показує присутність в ньому зерен гіпсу, що розчиняються розміром 100...120 мікрон і поруч еттрінгіту у вигляді окремих кристалів або зростків, сферолітів (рис. 8.3.3).



Рис. 8.3.3. Контактна поверхня заповнювача з короткими окремими кристалами еттрінгіту ($\times 2000$). Зруйнований бетон житлового будинку

Рентгеноструктурним аналізом визначено, що всі зразки зруйнованих розчинів мають однаковий склад: еттрінгіт, кальцит, кварц, глинисті мінерали і відрізняються один від одного тільки кількісним вмістом еттрінгіту.

Процес внутрішньої корозії бетону і розчину на гіпсовмісному заповнювачі розвивається таким чином [4].

На першій стадії при приготуванні бетону і розчину відбувається розчинення гіпсу, розчинність якого досить велика – 2,09 г/л. При цьому іони Ca^{2+} і SO_4^{2-} дифундують в пори цементного каменю. Вода, що заповнює пори цементного

каменю в зоні контакту з зерном гіпсу, насичується сірчаноокислим кальцієм. Розчин сірчаноокислого кальцію, контактуючи з мінералами алюмінату кальцію, що гідратують, утворює менш розчинний (на два порядки менше, ніж гіпс) на перших порах дрібнодисперсний еттрінгіт.



Підвищення концентрації в воді іонів кальцію і сульфату забезпечує значне пересичення і прискорення утворення еттрінгіту. Поступово маса дрібного еттрінгіту утворює сфероліти (рис. 8.3.4 і 8.3.5), які заповнюють пори цементного каменю, ущільнюють контактну зону гіпсу з цементним каменем (рис. 8.3.6).

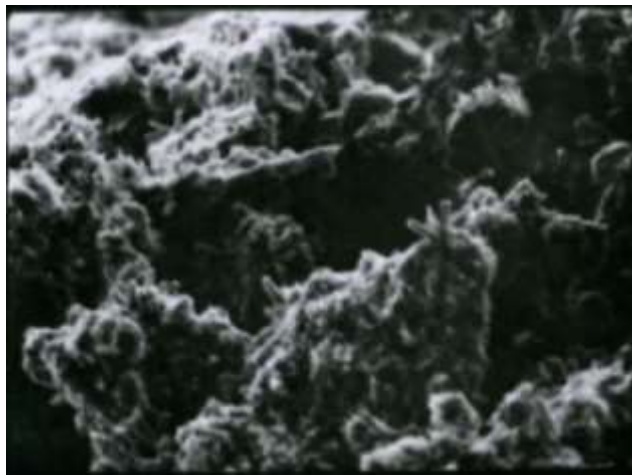


Рис. 8.3.4. Сфероліти еттрінгіту в контактній зоні зерна гіпсу з цементним каменем. Вік зразка – 28 діб ($\times 3000$)

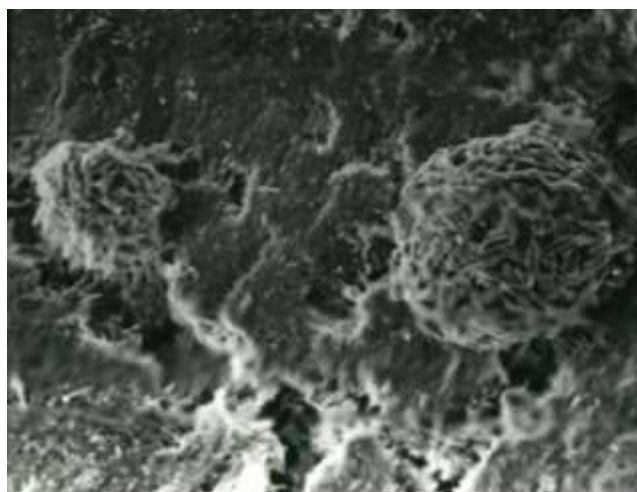


Рис. 8.3.5. Утворення сферолітів еттрінгіту всередині пори. Вік зразка – 1 рік ($\times 2000$)

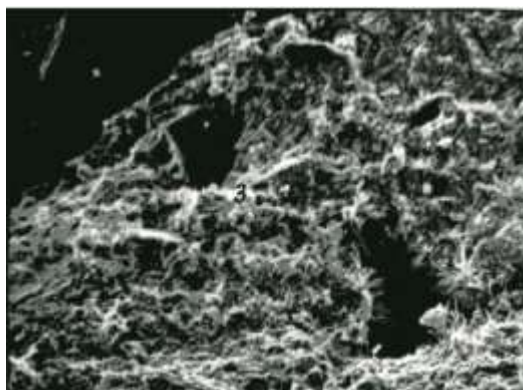


Рис. 8.3.6. Контактна зона «гіпс - цементний камінь». Вік зразка – 9 місяців ($\times 1500$). 1 – кристал гіпсу; 2 – портландит; 3 – еттрінгіт

У міру гідратації цементу в розчинній частині цементного каменю відбувається накопичення гідрату окису кальцію $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Концентрація гіпсу в зоні з високою концентрацією $\text{Ca}(\text{OH})_2$ досягає критичної величини, починається осадження з утворенням і зростанням кристалів гіпсу $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$



Утворення еттрінгіту з початком появи вторинного гіпсу не зменшується, а триває в процесі розчинення зерен гіпсу (рис. 8.3.7 і 8.3.8). Реакція взаємодії починається з поверхні зерна гіпсу і поступово захоплює внутрішні шари.

Тривалі спостереження показали, що зерна гіпсу малого діаметра повністю вступили в реакцію з утворенням еттрінгіту, а залишки великих зерен в шарі еттрінгіту продовжують розчинятися з утворенням вторинного гіпсу. Оскільки об'єм новоутворень еттрінгіту в 2,6...3 рази більше об'єму вихідних продуктів реакції, відбувається зменшення пір, і в результаті спостерігається дуже щільне прилягання цементного каменю до зерен заповнювача.

Надалі об'єм новоутворень стає більше об'єму пір, в яких вони відкладаються, виникає кристалізаційний тиск з подальшим руйнуванням стінок пір. Як показали мікроскопічні дослідження, тріщини що утворилися в цементному камені заповнюються еттрінгітом і продуктами триваючої гідратації цементу, тобто йде процес заліковування новоутвореннями тріщин в цементному камені. Міцність цементного каменю не знижується, а навіть спостерігається деяке її підвищення. І нарешті, кристалізаційний тиск зростаючих зерен еттрінгіту

на стінки пір досягає такого рівня, що відбувається руйнування структури цементного каменю.

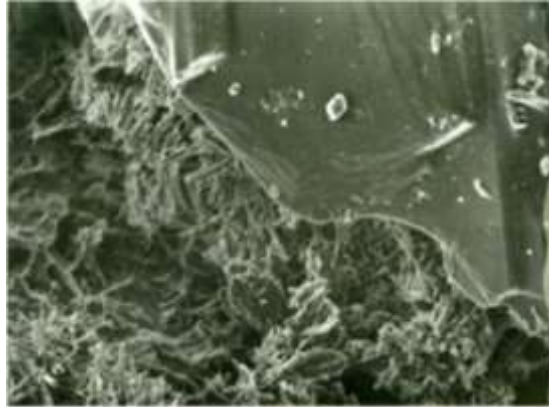


Рис. 8.3.7. Роз'їдання зерна гіпсу з утворенням еттрінгіту. Вік зразка – 1 рік ($\times 1500$)

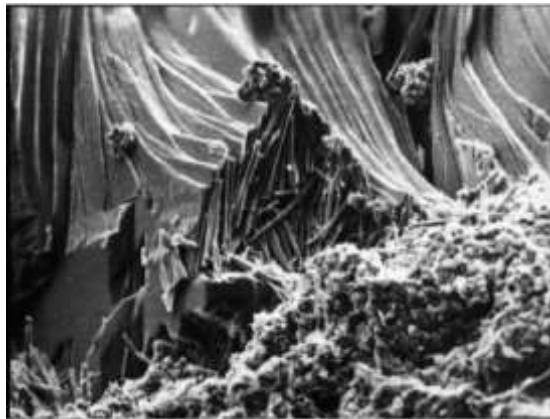


Рис. 8.3.8. Утворення еттрінгіту на поверхні зерна гіпсу. Вік зразка – 1,5 року ($\times 2000$)

У цементному камені в місцях скупчення еттрінгіту з'являються усадочні тріщини (рис. 8.3.9).

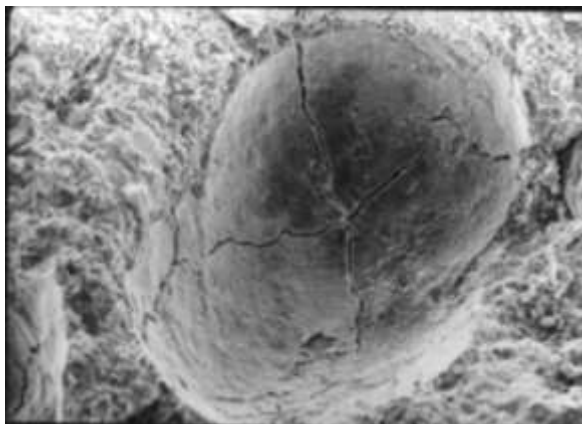


Рис. 8.3.9. Усадкові тріщини в матриці від заповнювача, що випав (частина матриці покрита еттрінгітом). Вік зразка – 3,5 роки ($\times 450$)

Дослідження Н. Грамотна [5] показують, що гіпс заповнювача вступає в реакцію з лугом цементу з утворенням портландиту, а потім іони сульфату, що виділилися беруть участь в утворенні еттрінгіту. Термодинамічна можливість утворення гідросульфоалюмінату кальцію (ГСАК) за запропонованою Н. Грамондом схемою проаналізовано на прикладі реакцій в табл. 8.3.1 (схеми 2 і 3). Результати розрахунку значення енергії Гіббса не виключають можливість утворення ГСАК за цією схемою.

Таблиця 8.3.1

Реакції утворення високосульфатної форми гідросульфоалюмінату кальцію

№ схеми	Рівняння реакції	ΔG^0_{298} , ккал/моль
1	$3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	-62,76808
2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + \text{NaOH} \rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-20,61242
3	$3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaOH}$	-0,5464

Тонкі пластинки портландиту врастають в пористу контактну зону цементного каменю з гіпсом, концентруючись на поверхні зерен гіпсу. В кавернах і порах, що утворилися після розчинення гіпсу, поруч з дрібними і крупними кристалами гіпсу, що вирости, нової генерації також присутні пластинки портландиту (рис. 8.3.6, 8.3.10 і 8.3.11). Однак їх наявність можна пояснити утворенням твердої фази $\text{Ca}(\text{OH})_2$ при пересичені рідкої фази іонами Ca^{2+} .



Рис. 8.3.10. Вкраплення новоутвореного портландиту в цементний камінь. Вік зразка – 28 діб ($\times 300$). 1 – гіпс; 2 – портландит

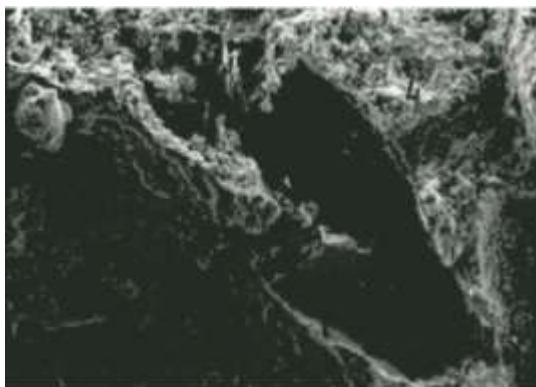


Рис. 8.3.11. Порожнина, що утворилася після розчинення зерна гіпсу поруч з порою від залученого повітря. Вік зразка – 9 місяців ($\times 300$). 1 – портландит; 2 – пора; 3 – порожнина від розчинення; 4 – цементний камінь

Ступінь руйнування структури залежить від кількості еттрінгіту що утворився, що, в свою чергу, визначається кількістю і розміром зерен гіпсу, що міститься в заповнювачі, мінералогічним складом і видом цементу (кількістю SO_3 , C_3A , наявністю в ньому активної добавки), тонкістю його помелу, умовами експлуатації бетонів і розчинів, їх пористістю, проникністю і складом.

Зі збільшенням розміру зерна гіпсу вплив його на міцність і деформативні характеристики бетонів і розчинів зменшується. Найбільший вплив на довговічність бетонів і розчинів надають зерна розміром від 0 до 2,5 мм. Хоча великі зерна гіпсу менш небезпечні, проте можливість їх подрібнення в процесі приготування бетонної і розчинної суміші не дозволяє збільшити допустиму їх кількість в заповнювачі.

Характер і ступінь впливу гіпсу знаходяться в залежності від виду і мінералогічного складу цементу.

Так, для підвищення сульфатостійкості цементу в його клінкері обмежують вміст C_3A і C_3S , а також вводять різні гідравлічні добавки, що зв'язують гідрат оксиду кальцію, чим і знижують його концентрацію в рідкій фазі цементного каменю. Утворення гідросульфоалюмінату кальцію при обмеженому вмісті в клінкері C_3A лімітується наявністю C_3A у місця реакції, зі збільшенням вмісту C_3A утворення гідросульфоалюмінату кальцію буде лімітуватися кількістю іонів SO_4^{2-} у місця реакції.

Обмеження в клінкері C_3A не вирішує остаточно проблему сульфатної корозії. Одним з методів підвищення сульфатостійкості портландцементів є заміщення C_3A на C_4AF , проте показано, що підвищення вмісту C_4AF знижує сульфатостійкість низькоалюмінатних цементів і тому він не повинен перевищувати 15%.

Найбільший вплив гіпс, що міститься в заповнювачах, надає на розчини та бетони, виготовлені на бездобавочному портландцементі. Активні мінеральні добавки (опока) значно знижують негативний вплив гіпсу. Високу сульфатостійкість в розчинах на гіпсовмістному заповнювачі показують пуцолановий і сульфатостійкий бездобавочні цементі.

8.4. Довговічність бетонів як функція процесів руйнування

Для попередження або зниження шкідливого впливу домішок гіпсу необхідно, щоб розчини та бетони з моменту виготовлення знаходилися в найбільш сприятливих умовах для тверднення і набуття міцності. Особливо необхідно забезпечити належний догляд за тверднучим бетоном в монолітних конструкціях, створюючи влітку вологе, а взимку тепле і вологе середовище для його твердіння.

Пропарювання бетону за рахунок прискорення внутрішнього процесу утворення еттрінгіту призводить до розширення бетону в початкові терміни твердіння. З отриманням досить високої міцності на ранній стадії подальше утворення еттрінгіту йде в затверділому бетоні, що знижує його негативний вплив на міцність і довговічність бетону.

Важливою характеристикою бетонів в даному випадку є величина вільних деформацій. Показники вимірювань відносної деформації бетону зі збільшенням кількості гіпсу в заповнювачі підвищуються.

Стійкість бетонів і розчинів на гіпсовмісних заповнювачах залежить від водоцементного відношення і складу бетонної і розчинної суміші. Зі зменшенням водоцементного відношення, збільшенням щільності і міцності цементного каменю зменшується розширення бетонів і розчинів і збільшується їх стійкість.

Значний інтерес представляє визначення залежності міцності і величини деформації бетону від кількості гіпсу, введеного в крупний заповнювач. Виготовляли зразки бетону з В/Ц = 0,61 на гравії з вмістом 5,5 і 9,5% SO₃. Гіпс вводили у вигляді щебню фракції 5...10 мм.

Міцність в 28 діб і міцність в процесі періодичного зволоження вище у зразків бетону з меншою кількістю гіпсу в гравії, причому міцність в 28 діб зразків, що містять 5,5 і 9,5% гіпсу, практично не змінюється протягом усього терміну випробування. Порівнюючи міцність бетонів на заповнювачі, що містить гіпс в дрібній і крупній фракції, можна сказати, що в початковий період твердіння міцність бетону при крупнозернистому гіпсі набагато вище міцності бетону при дрібнозернистому гіпсі. До 50 циклів зволоження і висушування міцність даних зразків бетону з вмістом гіпсу в заповнювачі 9,5% однакова. Міцність зразків бетону при крупнозернистому гіпсі при всіх термінах тверднення набагато вище міцності аналогічних зразків з дрібнозернистим гіпсом.

Лужна корозія може відбуватися в двох формах: під дією концентрованих розчинів лугів на затверділий цементний камінь і під впливом лугів, наявних в клінкері цементу.

Якщо бетон насичується концентрованим розчином лугу (їдкого натрію або калію), а потім висихає, то під впливом вуглекислого газу в порах бетону утворюються сода (Na₂CO₃·10H₂O) і поташ (K₂CO₃·1,5H₂O), які, кристалізуючись, розширюються в об'ємі і руйнують цементний камінь.

Більше руйнується від дії сильних лугів бетон на цементі з високим вмістом алюмінатів кальцію внаслідок утворення розчинних алюмінатів натрію і калію.

Корозія, що викликається *лугами цементу*, відбувається внаслідок процесів, що відбуваються всередині бетону між його компонентами. У складі цементного клінкеру завжди міститься різна кількість лужних сполук. У складі наповнювачів для бетону, в гравії і піску, зустрічаються реакційно-здатні модифікації кремнезему: опал, халцедон, вулканічне скло, різні крем'янисті сланці. Вони вступають при звичайній температурі в руйнівні для бетону реакції з лугами цементу. В результаті утворюються в'язкі відкладення, що набухають (аморфні

гідросилікати натрію або калію) білого кольору на поверхні зерна реакційно-здатного заповнювача, з'являється мережа тріщин, поверхня бетону місцями спучується і лушиться. Руйнування бетону може відбуватися через 10...15 років після закінчення будівництва.

При наявності в заповнювачі реакційно-здатного кремнезему застосовують портландцемент з вмістом лугів не більше 0,6% (в перерахунку на $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$) і вводять в цемент активні мінеральні добавки (діатоміт, трепел та ін.), що хімічно зв'язують луги.

При будівництві будівель і споруд необхідно перш за все визначити характер можливого впливу середовища на бетон, а потім розробити і здійснити необхідні заходи для запобігання корозії.

Біохімічна корозія бетону. Бетони і будівельні розчини особливо в будівлях і спорудах м'ясної, цукрової, молочної, кондитерської та інших галузей промисловості можуть піддаватися біохімічній корозії.

Мікробіотичне заселення бетону може відбуватися за певних специфічних умов: наявність в будівельному матеріалі неорганічних і органічних речовин, живильного середовища; рівень рН; окислювально-відновний потенціал середовища; вологість; температура.

Поряд з живильним середовищем і джерелами енергії більшості мікроорганізмів необхідна висока вологість. Деякі мікроорганізми можуть значний час обходитися без вологи і навіть самі виробляти воду, але для росту колонії цього зазвичай буває недостатньо.

Причиною заселення будівельних матеріалів мікроорганізмами є можливість задоволення їх харчових і енергетичних потреб. Заселення матеріалів різними мікроорганізмами обумовлюється насамперед екологічними факторами навколишнього середовища.

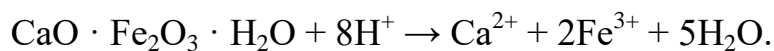
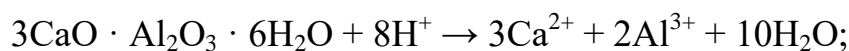
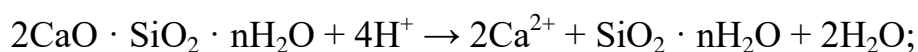
Заселення будівельних матеріалів мікроорганізмами відбувається в три стадії:

- 1) заселення і адсорбція мікроорганізмів на поверхні матеріалу;

2) утворення колоній мікроорганізмів і накопичення продуктів їх метаболізму;

3) стимулювання процесів біоруйнування за рахунок одночасного впливу мікроорганізмів, вологості, температури, хімічно агресивних середовищ.

Гриби в процесі своєї життєдіяльності виділяють різні мінеральні та органічні кислоти (оцтову, лимонну, молочну, яблучну, мурашину та ін.), які взаємодіють з основними (лужними) сполуками цементного каменю і руйнують його, перетворюючи гідросилікати, гідроалюмінати і гідроферити в солі, що не володіють в'язучими властивостями:



Цементний камінь перероджується і втрачає свої будівельно-механічні властивості.

Гриби, що поселились на поверхні цементного каменю, зменшують рН середовища таким чином, і створюють оптимальну для свого розвитку кислотність середовища. Певний вплив на руйнування бетону надає зростання біомаси грибів і створюваний нею механічний тиск на поверхню пір.

Органічні кислоти і вуглекислота, що виділяють гриби (спільно з CO_2 повітря) нейтралізують бетон. З втратою лужної реакції рідка фаза пір бетону втрачає здатність підтримувати сталеву арматуру в залізобетоні в пасивному стані. Розвивається корозія сталевих арматур в бетоні.

Технологічний пил з органічних речовин, осідаючи на поверхні конструкцій, створює сприятливі умови для розвитку грибів і бактерій.

8.5. Методи захисту бетону від корозії

Методи захисту бетону від корозії дуже різноманітні, але можуть бути зведені в три основні групи: 1) правильний вибір цементу; 2) виготовлення особливо щільного бетону; 3) застосування захисних покриттів.

Регулювання складу і правильний вибір типу цементу припускають, що для бетону, призначеного для використання в корозійному середовищі, повинен бути обраний цемент такого складу, який би забезпечив максимальний опір агресивному впливу середовища. Наприклад, при наявності небезпеки сульфатної корозії (морська вода, висока концентрація гіпсу в ґрунтовій вологі тощо) використовують бетон, приготований на сульфатостійкому портландцементі, що містить менше 5% C_3A . В цьому випадку еттрінгіт, що утворюється може розміститися в порах цементного каменю, і внутрішнього напруження не виникає. Фізична і вуглекислотна корозія (основні типи корозії в м'якій воді) можуть бути ефективно уповільнені максимальним зниженням вмісту в цементному камені $Ca(OH)_2$, наприклад шляхом використання пуцоланового, глиноземистого цементу або шлакопортландцементу. Таким же шляхом може бути значно уповільнена і магнезіальна корозія.

Зниження пористості цементного каменю, або, що те ж саме, підвищення його щільності, являє собою ефективний і універсальний спосіб боротьби з усіма типами корозії, так як при цьому, по-перше, зменшується загальна поверхня взаємодії каменю з водою, а отже, і загальна швидкість корозійного процесу, а по-друге, сповільнюється проникнення агресивної рідини всередину бетону, тобто. обмежується зона корозійного руйнування. Взагалі причиною виникнення пористості цементного каменю є обов'язкова присутність у складі цементного тіста надлишкової води, що вводиться для додання тісту необхідної пластичності. Ця вода в ході реакцій твердіння цементних мінералів не включається до складу продуктів гідратації і гідролізу, а просто випаровується на етапі тужавіння і твердіння тіста. На її місці залишається досить розвинена система пір і капілярів з діаметрами, як правило, істотно менше мікрона (2...100 нм). Загальна величина пористості каменю зазвичай виходить близькою до 30%, а величина питомої поверхні (сумарна поверхня пір в розрахунку на 1 г каменю) – до $100 \text{ м}^2/\text{г}$. Ця внутрішня поверхня в основному і піддається хімічній і фізико-хімічній атакам при корозійних процесах.

Щоб знизити пористість, необхідно зменшити вміст в тісті надлишкової води, але так, щоб це не призвело до істотного зниження його пластичності. Для цього в цементне тісто вводять водознижуючі добавки, або *пластифікатори*, що представляють собою поверхнево-активні речовини (ПАР), що адсорбуються на поверхні твердих частинок, ослабляють взаємодію між ними і, таким чином, знижують внутрішнє тертя в тісті і підвищують його пластичність. Традиційні пластифікатори дозволяють знизити водо-цементне відношення на 5...15%, а більш сильні водознижуючі добавки (суперпластифікатори) – на 30%. В якості пластифікаторів звичайно використовують такі ПАР, як лігносульфонати натрію і кальцію, технічні мила, продукти гідролізу білків і вуглеводів, а в якості суперпластифікаторів водорозчинні солі сульфонованих полімерів, наприклад, з'єднання типу $\text{Na-O-SO}_2\text{-R}$, де R – ланцюг нафталін- або меламін-формальдегідний полімер, приєднаний через атом вуглецю.

Найбільш помітна зміна властивостей бетону спостерігається при просочуванні його спеціальними полімерними складами. По суті, такі *цементно-полімерні бетони* є новими матеріалами зі своєю технологією, властивостями, методами розрахунку, раціональною областю застосування. Підвищується довговічність цементно-полімерних бетонів, корозійна і хімічна стійкість, морозостійкість. Ефект від просочення бетонів полімерами зазвичай становить десятки відсотків у порівнянні з не просоченими бетонами.

Перспективність методу просочення бетону полягає ще і в тому, що, змінюючи технологію і вид просочення матеріалу, можна отримувати цементно-полімерні бетони з найрізноманітнішими властивостями: теплоізоляційні, електроізоляційні, хімічно стійкі, конструкційні та ін.

Важливою перевагою методу просочення є те, що спеціальній обробці можуть бути піддані різні вихідні бетони (капілярно-пористі тіла), як уже існуючі, так і ті що виробляються за спрощеною технологією (наприклад, без віброущільнення). При цьому можна обробляти або весь об'єм бетону, або тільки його поверхню або окремі ділянки.

Позитивними властивостями – швидкий набір міцності (тільки час охолодження сірки), висока міцність, хімічна стійкість, низьке водопоглинання і висока морозостійкість – мають *сірчані бетони*, в яких в якості в'язучої речовини використовують технічну сірку або сірковмісні відходи різних виробництв.

Найбільш перспективні сірчані будівельні матеріали для виготовлення конструкцій, в період експлуатації яких пред'являються підвищені вимоги по стійкості до агресивних середовищ, морозо- і атмосферостійкості, проникності. До таких конструкцій відносяться елементи дорожніх покриттів (тротуарні плитки, торцеві шашки, бортові камені, дорожні огорожі); конструкції, схильні до сольової агресії (підлоги, зливні лотки, фундаменти); інженерні споруди (колекторні кільця, каналізаційні труби, очисні споруди); футеровочні блоки.

Для виготовлення хімічно стійких сірчанних бетонів використовують хімічно стійкі наповнювачі та наповнювачі: кварц, андезит, золу-винесення та ін., Крім діабазу.

Сірчані бетони мають і недоліки. Зокрема, під дією сонячної радіації і атмосферних чинників відбувається зміна структурної будови сірки за рахунок переходу з одного алотропного стану в інше. Це небезпечно появою внутрішніх напружень, які можуть привести до порушення цілісності матеріалу, і погіршенням його експлуатаційних показників.

Розроблено технології отримання бетонів, просочених полімерною сіркою, що включають наступні операції: розплав сірки, що містить 3...4% за масою фосфору, нагрів суміші до 150...155°C і інтенсивне її перемішування. Потім в розплав на 3 години занурюють висушені до постійної маси бетонні вироби. Просочення проводять в спеціальній камері. Після закінчення 3 годин надлишки сірки зливають, і температура піднімається до 180...200°C, при якій вироби витримують протягом однієї години, а потім охолоджують в проточній воді.

Бетони, просочені полімерною сіркою, перевершують за міцністю и стиранням, стійкості до органічних розчинників – вироби просочені звичайною сіркою. Такі вироби в багатьох випадках трохи поступаються полімербетонам на

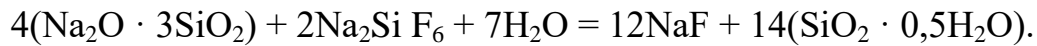
основі синтетичних смол і знаходять застосування не тільки в будівництві, але і в багатьох інших галузях промисловості.

Різні захисні покриття та облицювання, що повністю ізолюють бетон від агресивного середовища, застосовують при експлуатації бетону в сильнокорозійному середовищі, коли вищеописані методи не можуть забезпечити захист від корозії. Найпростішими видами таких покриттів є масляні фарби і органічні полімерні лаки, що наносяться на суху поверхню бетону. Більш високі захисні властивості і довговічність забезпечує *гідрофобізація* – просочення поверхневого шару бетону органічними (природними або синтетичними) або кремнійорганічними полімерами, а також сіркою з метою закупорки відкритих пір і капілярів. Речовину-гідрофобізатор вводять в уже затверділий бетон у вигляді мономера (з подальшою полімеризацією) або у вигляді розчину або розплаву полімеру. Використовується також метод об'ємної гідрофобізації, коли водну емульсію полімеру (наприклад, бітуму або полівінілацетату) вводять до складу рідкої бетонної суміші. Досить ефективним є метод поверхневої гідрофобізації пір, при якому кремнійорганічний полімер не закупорює пори і капіляри, а утворює на їх поверхні суцільні тонкі плівки, які надають цим поверхням водовідштовхувальні (гідрофобні) властивості. В результаті ці пори і капіляри стають недоступними для рідкої води, але залишаються проникними для водяної пари (матеріал «дихає»).

Для захисту бетону від корозії використовують також неорганічні покриття, що наносяться на поверхню в рідкому вигляді з подальшим затвердінням або формуються на поверхні бетону в результаті цілеспрямованого хімічного впливу. Як приклад можна привести процес *флюатування*, при якому на поверхню бетону наносять водний розчин $MgSiF_6$ або якого-небудь іншого флюату, тобто водорозчинної солі H_2SiF_6 . В результаті реакції фтороксилату з портландиту, що входять до складу цементного каменю, утворюється міцна і водонепроникна плівка, що складається з нерозчинних фторидів і гелю кременевої кислоти:



Використовують також захисні силікатні обмазки, які містять натрієве рідке скло разом з фторосилікатом натрію, що тверднуть по реакції:



Питання для самоперевірки.

1. Мінералогічний склад клінкеру портландцементу.
2. Гідроліз і гідратація клінкерних мінералів портландцементу.
3. Види корозії цементного каменю.
4. Фізична корозія цементного каменю.
5. Заходи попередження вилуговування гідроксиду кальцію з бетонів.
6. Вуглекислотна корозія цементного каменю.
7. Кислотна корозія цементного каменю.
8. Корозія цементного каменю під впливом органічних речовин.
9. Магnezіальна корозія цементного каменю.
10. Корозія бетонів під дією мінеральних добрив.
11. Корозія цементного каменю третього виду.
12. Руйнування бетонів в результаті утворення в цементному камені гідросульфоалюмінату кальцію.
13. Сульфоалюмінатна корозія бетонів і розчинів.
14. Вплив включень сульфатів в заповнювачі на довговічність бетонів і розчинів.
15. Лужна корозія цементного каменю.
16. Допустимий вміст в заповнювачах аморфних різновидів кремнезему, розчинного в лугах.
17. Біохімічна корозія бетонів і розчинів.
18. Методи захисту бетонів і розчинів від корозії.

ТЕМА 9

КОРОЗИЯ НЕМЕТАЛЕВИХ МАТЕРІАЛІВ

План:

- 9.1. Корозія керамічних матеріалів.
- 9.2. Корозія силікатного скла.
- 9.3. Корозія полімерів. Деструкція полімерів. Основні види деструкції.
- 9.4. Корозійна стійкість полімерних матеріалів.
- 9.5. Корозія природного каменю.
- 9.6. Способи захисту.

9.1. Корозія керамічних матеріалів

У будівельній практиці керамічними називають матеріали і вироби, виготовлені формуванням і випаленням глин. Міцність, довговічність, декоративність багатьох видів будівельної кераміки, а також поширеність в природі сировинних матеріалів зумовили їх широке застосування. Керамічні штучні будівельні вироби за щільністю прийнято умовно ділити на дві основні групи: *пористі і щільні*. Водопоглинання пористих виробів складає 6...20% за масою. Щільні вироби характеризуються водопоглинанням менше 6%.

До керамічних матеріалів пред'являються різні вимоги відповідно тим діям, які вони відчують при використанні їх в будівництві.

Водостійкість. Однією з причин руйнування більшості будівельних матеріалів, що володіють високою пористістю, є вода. Такі матеріали, як бетон, цегла, черепиця, керамічна облицювальна плитка, насичуючись водою, збільшуються у вазі до 30% і більше.

Вода, проникаючи в пори матеріалу, поступово розчиняє кристалічні частинки, внаслідок чого зчеплення між ними порушується або слабшає, що в підсумку призводить до зниження міцності.

Причиною зниження міцності при зволоженні є оборотна адсорбція води і розчинних в ній речовин. Адсорбційний шар води знижує поверхневу енергію твердого тіла і полегшує процес утворення нових поверхонь при деформації. До

зниження міцності будівельних матеріалів призводить також розклинююча дія водних плівок, що роз'єднують мікроелементи кристалічної структури.

Негативного впливу на конструкції надає капілярне підсмоктування при безпосередньому контакті будівельних матеріалів з морськими або мінералізованими ґрунтовими водами, а також промисловими стічними водами, що містять розчинні солі, які на хімічному рівні реагують з компонентами будівельних матеріалів або підвищують їх розчинність.

Майже всі процеси руйнування оздоблювальних покриттів фасадів, таких як лицьова цегла, облицювальна керамічна і бетонна плитка, штукатурка, пов'язані з впливами на них вологи і розчинних солей.

Основні фактори, що впливають на водостійкість будівельних матеріалів, – розчинність в воді речовин, що складають матеріал, і розклинююча дія молекул води.

Мірою водостійкості служить коефіцієнт розм'якшення, чисельно рівний відношенню міцності зразка, насиченого водою, до міцності сухого зразка:

$$K_{\text{розм}} = R_{\text{нас}} / R_{\text{сух}}$$

Значення $K_{\text{розм}}$ змінюється від 0 до 1. Матеріал водостійкий, якщо $K_{\text{розм}} > 0,8$.

Водостійкість керамічних матеріалів залежить від ступеня спікання, тобто від кількості і складу скляної фази, що утворюється.

Г.М. Матвеев зробив спробу оцінити стійкість окремих силікатів до дії води та її парів, а також зіставити вплив різних оксидів металів на водостійкість керамічних матеріалів термодинамічним методом. Щоб пояснити закономірність руйнування керамічних матеріалів у воді, необхідно знати ізобарні потенціали силікатів, що розчиняються і відповідних іонів, що розглядаються в якості кінцевих продуктів розчинення.

Залежно від величини ізобарного потенціалу стійкість окремих силікатів може бути представлена у вигляді ряду: Be, Zn, Fe, Sr, Mg, Ca, Ba, Li, Na, K, де стійкість падає в ряду зліва направо.

Таким чином, водостійкість силікатів підвищується з підвищенням валентності атомів; збільшенням координаційного числа; збільшенням іонного радіусу і сили поля катіона.

Кислотостійкість. Стійкість керамічних матеріалів по відношенню до мінеральних кислот в основному визначається стійкістю склофази.

Керамічні матеріали, особливо кислотоупори, добре протидіють дії соляної, сірчаної, азотної, винної, оцтової, фосфорної кислот і зовсім не стійкі до дії плавикової (фтористоводневої) і концентрованої кремнефтористоводневої (H_2SiF_6) кислот.

На відміну від звичайних сильних кислот плавикова кислота руйнує каркас з кремнекисневих тетраедрів. Руйнування силікату йде по реакції $\text{SiO}_2 + 4\text{HF} = \text{SiF}_4\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$ з утворенням летючого фториду кремнію.

В плавиковій кислоті практично нерозчинні наступні матеріали: корундова кераміка, залізооксидна, цирконієва. Одним з кращих керамічних матеріалів, стійких до дії фтору, плавикової кислоти і їх з'єднань, є щільно обпалена флюоритна (CaF_2) кераміка, виготовлена шлікерним литтям.

Лугостійкість більшості кислототривких керамічних матеріалів не перевищує 60%. Підвищена їх розчинність в лугах пов'язана з наявністю в них значної кількості багатой кремнеземом склофази складного алюмосилікатного складу (40...50%) і вільного тонкодисперсного кремнезему.

Стійкими до розчинів лугів визнані кераміка на основі відходів збагачення азбестових руд, на основі серпентиту і залізооксидна кераміка.

Висоли на цегляній кладці – типовий дефект, який може з'явитися незабаром після її зведення.

Утворення висолів як на стінах, викладених лицьовою цеглою, так і на кладці з будівельної цегли, є негативним фактом: в першому випадку – з точки зору естетики, у другому – з точки зору міцності зв'язку цегельної основи з облицювальним матеріалом.

Практикою будівництва відзначено, що висоли на цегляній кладці можуть з'являтися навіть в тому випадку, якщо цеглини відрізняються високими фізико-механічними характеристиками, а їх лицьові поверхні мають рівне забарвлення.

Висоли на цегляній кладці майже завжди з'являються в процесі будівельних робіт, особливо коли роботи затягуються. Цегляні стіни недобудованих будівель зі змінною кількістю вмісту вологи тривалий час піддаються дії природної циркуляції повітря, що створює сприятливі умови для кристалізації розчинних солей на поверхні кладки. Незавершена цегляна кладка, що не укрита від атмосферних опадів, завжди схильна до значного зволоження. Велика кількість вологи може бути внесена в кладку разом з намоклою на будівельному майданчику цеглою і розрідженим розчином кладки. Як правило, на такій кладці незабаром з'являються рясні висоли.

Основна причина появи висолів на цегляній стіні – розчинні сполуки, що містяться в цеглі, будівельних розчинах, ґрунтових водах і атмосферних опадах, що проникають в кладку. У цеглі залишається сульфат кальцію, що не розклався під час випалу, який в подальшому входить до складу висолів. В кладочних розчинах найбільш небезпечні оксиди лужних металів. Інтенсивність висолів в такому випадку залежить від вмісту лугів в портландцементі, який зазвичай становить до 1%. Ґрунтові води, що проникають в цегляну кладку внаслідок поганої або пошкодженої гідроізоляції, містять зазвичай хлориди, сульфати натрію і нітрату калію, нітрати, хлориди і сульфати кальцію і магнію. Атмосферні опади особливо сприяють виникненню висолоутворення, коли в дощовій вологі розчинені кислі гази SO_2 , SO_3 і H_2S .

Висоли на цегляних стінах в більшій мірі утворюються на затінених або мало освітлюваних сонцем ділянках фасадів будівель, де відбувається повільне випаровування вологи, що проникла в кладку.

Висоли утворюються виключно через міграції солей в результаті зміни вологості цегли і концентрації солей, а також відмінності зовнішньої і внутрішньої структури керамічного матеріалу.

Утворення плям на поверхні цегляної кладки можливе тоді, коли існують умови для міграції розчинних солей по капілярній системі керамічного матеріалу. В цьому відношенні структура матеріалу є дуже важливим фактором виникнення висолоутворення. Пори цегли, а також вода, яка переміщається по капілярній системі, мають вирішальний вплив на процес утворення висолів. У свою чергу, порова структура цегли залежить від складу керамічної сировини, її попередньої підготовки, способу і умов сушки і випалу виробів.

Встановлено, що загальна пористість цегли в недостатній мірі характеризує здатність матеріалу до капілярного підсосу, так як дифузія води і розчинів солей в цеглі залежить також від вологості цегляної кладки і швидкості руху повітря. Якщо цегла має крупні пори, то всередині неї може відбуватися кристалізація значних кількостей солей, що запобігає утворенню плям на поверхні кладки. Якщо цегла щільна, а пори дуже дрібні, то навіть незначна кількість солей може призвести до утворення висолів. З цієї причини досить складно встановити гранично допустимі (безпечні) кількості розчинних солей в цеглі, при яких висолоутворення не буде.

Висоли можуть утворюватися не тільки на лицьових поверхнях цегли, але і на швах цегляної кладки. В цьому випадку головним джерелом розчинних з'єднань є затверділий розчин кладки. Враховуючи, що компонентами такого розчину найчастіше бувають портландцемент і пісок, можна вважати, що висоли, що утворюються на швах цегляної кладки – це результат корозії цементного каменю, при якій відбувається вилугування гідроксиду кальцію з подальшою його карбонізацією вуглекислим газом повітря.

Сольова корозія керамічної цегли. В процесі експлуатації будівель нерідко можна спостерігати лущення і викришування будівельної цегли. Ці дефекти характерні для погано обпаленої будівельної цегли.

Першопричиною описаних дефектів є волога, яка, проникаючи в цегляну кладку, розчиняє солі, що містяться в стіновому керамічному матеріалі і затверділому розчині кладки. Небезпечні по відношенню до цегляної кладки гази кислотного характеру (SO_2 , SO_3 , H_2S), ґрунтові і технологічні води. Утворені

сольові розчини можуть мати агресивний характер. Вони акумулюються в порах цегли в умовах концентрації парогазоводяного середовища. Концентрація сольових розчинів в різних місцях цегляної кладки в залежності від умов (температури, ступеня зволоження конструкції тощо) може бути різною. При підвищенні температури сольові розчини мігрують до поверхні кладки, волога поступово випаровується, в результаті чого на поверхні кладки утворюються висоли. Останні не тільки псують зовнішній вигляд кладки, а й є найпершими ознаками можливих руйнівних процесів лицьової цегли.

Кристали солей, заповнюючи пори зовнішніх шарів цегли, чинять на них тиск, здатний руйнувати поверхневі шари керамічного матеріалу. Це і призводить до лущення лицьової поверхні облицювального матеріалу. При кристалізації солей в порах, віддалених від відкритої поверхні, спочатку відбувається утворення безводних сполук або сполук, що містять невелику кількість кристалізаційної води. Надалі такі солі переходять в гідрати з великим вмістом води. Зростання кристалогідратів пов'язане зі збільшенням їх в об'ємі і виникненням великого внутрішнього (кристалізаційного) тиску, який призводить до руйнування стінового керамічного матеріалу, що виражається в викришуванні цегляної кладки.

Встановлено також, що при утворенні в порах матеріалу кристалогідратів створюється великий парціальний тиск, який розриває стінки пір. Описаний вид руйнування керамічного матеріалу отримав назву *сольової форми фізичної корозії*.

Сольова корозія призводить до утворення численних тріщин в цеглі, в які може проникати атмосферна волога. Її замерзання обумовлює також деструкцію керамічного матеріалу. Таким чином, руйнування (викришування) цегляної кладки посилюється при спільному впливі багатоводних кристалогідратів і замерзлої води. Однак сольова корозія пористих будівельних матеріалів більш небезпечна, ніж чисто фізичне руйнування кераміки під впливом замерзлої води.

Руйнівні сили, що виникають під дією сольової корозії, залежать від багатьох чинників: якості керамічної сировини (хімічного і мінерального складу), ступеня

випалу матеріалу, фізико-хімічних властивостей стінового матеріалу (міцності, пористості, морозостійкості) і, нарешті, від умов експлуатації і кліматичних особливостей, що призводять до розвитку сольовий форми фізичної корозії будівельних матеріалів. До таких належать різко континентальний клімат, середня хмарність. До приватних умов, що призводить до інтенсивного розвитку корозії, відносяться середня температура повітря в 13 год в червні, липні і серпні вище 30°C; середня кількість днів у році, в які відносна вологість повітря за будь-який з добових термінів, не перевищуючи 30%, досягає 160 діб! Помірний розвиток корозії відзначається в тих випадках, коли середня температура повітря в 13 год в червні, липні і серпні в межах 25...27°C, середня кількість днів у році з відносною вологістю повітря в один з термінів спостережень менше 30% становить від 75 до 140 діб.

Перераховані умови і визначають утворення багатоводних кристалогідратів, що викликають розвиток сольовий корозії будівельного матеріалу, яка є причиною руйнувань червоної лицьової цегли.

9.2. Корозія силікатного скла

Скло – прозорий (безбарвний або забарвлений) крихкий матеріал. Найбільш поширене силікатне скло, основний компонент якого оксид кремнію. Отримують його головним чином при охолодженні розплаву, що містить кремнезем і часто оксиди магнію, кальцію, бору, свинцю та ін.

Скло широко застосовується в різних галузях техніки, будівництва, промисловості, в декоративному мистецтві, побуті (наприклад, віконне, кварцове скло).

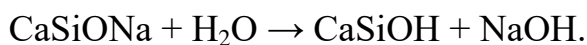
Фізичні і фізико-хімічні властивості силікатного скла дуже різноманітні. Зокрема, їх щільність коливається від 2,2 (кварцове скло) до 8,0 (свинцево-силікатне скло). Скло, як правило, представляє собою досить міцний (модуль пружності 44...87 ГПа), але крихкий матеріал, вкрай чутливий до механічних дій, особливо ударних. Найбільша міцність характерна для малолужного алюмосилікатного скла, найменша – для боро- і свинцевосилікатного скла з

високим вмістом B_2O_3 і PbO . Звичайне скло може бути значно зміцнене шляхом створення стискаючих напружень в поверхневому шарі, наприклад методами термічного загартування, іонного обміну, взаємодії з кислими газами.

Скло відрізняється високою довговічністю, морозостійкістю, незаймистістю, жорсткістю, а також стійкістю до дії вологи, сонячної радіації, перепаду температур. Все це робить скло дуже значущим матеріалом в народному господарстві.

Що стосується хімічних властивостей, то більшість технічного силікатного скла характеризується високою стійкістю до дії вологої атмосфери, води і кислот (крім HF і H_3PO_4).

Водостійкість. У вигляді тонкого порошку скло вже при звичайних умовах повільно реагує з водою. При цьому зі структури скла вилугується в основному оксид натрію, переходячи в розчин у вигляді гідроксиду, а в твердому каркасі скла, що залишається, місце катіонів натрію заміщають атоми водню в складі силанольних груп:



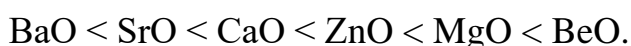
Таким чином, в разі повного завершення реакції ми отримуємо в твердому залишку каркасний гідросилікат кальцію.

Встановлено, що водостійкість силікатного скла залежить в основному від його хімічного складу. Так, оксиди елементів I групи найбільш сильно знижують водостійкість скла. Зі збільшенням вмісту їх в склі зростає число розривів зв'язків $Si-O-Si$, відбувається деполімеризація і збільшується розрихленість кремнекисневого каркаса, зменшується опір агресивній дії розчину і полегшується дифузія іонів металу в розчин. За ступенем впливу на зниження стійкості у воді оксиди елементів I групи можна розташувати в ряд:



Введення оксидів елементів II групи в лужно-силікатне скло підвищує його водостійкість і зменшує гігроскопічність.

Ці оксиди можна розташувати в наступний ряд:



Найбільш стійкі до впливу води безлужне скло алюмоборосилікатного складу.

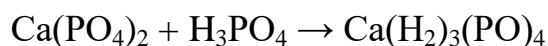
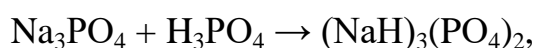
Кислотостійкість матеріалів залежить від багатьох факторів.

До них можна віднести:

- склад матеріалу;
- щільність матеріалу;
- концентрацію кислоти;
- температуру.

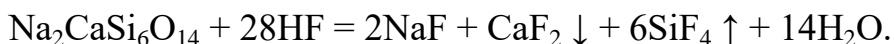
Концентровані кислоти діють слабше, ніж розбавлені двома-трьома об'ємами води, і кислотостійкість матеріалу залежить від складу, зростаючи при зменшенні змісту в них Fe_2O_3 , CaO , MgO і збільшенні вмісту Al_2O_3 .

В результаті впливу мінеральних кислот на *силікатне скло*, так само як і при впливі води, на поверхні утворюється плівка, що захищає його від подальшого руйнування, яка складається в основному з гелю кремнієвої кислоти і нерозчинних у воді і розчинах кислот силікатів. Ця плівка є дифузійним шаром, через який до поверхні скла надходить агресивний реагент, а в зворотному напрямку рухаються продукти руйнування, що переходять в розчин, або адсорбуються в плівці. Чим щільніше плівка, тим більше ускладнена дифузія, тим повільніше руйнується скло. Так, при обробці кальцієвого натрієвосилікатного скла ортофосфорною кислотою на склі утворюються її продукти, що складаються з силікагелю, Na_3PO_4 і $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$. Потім протікає подальша взаємодія фосфорної кислоти з утворенням кислих розчинних солей:

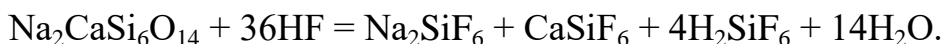


Солі переходять в розчин, а на поверхні утворюється плівка з силікагелю, швидкість зростання товщини якої з плином часу сповільнюється, що пояснюється захисною дією поверхневого покриву, що затрудняє доступ реагенту до внутрішнього шару скла.

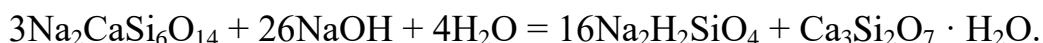
Сильне хімічне руйнування скла відбувається під дією фтористоводневої кислоти вже при кімнатній температурі. Якщо кількість HF невелика, йде так зване матове травлення скла по реакції



При надлишку HF відбувається прозоре травлення без виділення газу та утворення нерозчинного фториду кальцію:



Лугостійкість. Водні розчини лугів досить швидко руйнують скло, особливо при нагріванні. В основі механізму лужної корозії скла лежить прискорене вилучення (вилуговування) з нього діоксиду кремнію, в результаті чого структура скла руйнується, наприклад по реакції



Підігріті луги концентрацією більше 15...20% агресивні майже до всіх матеріалів (сталь, бетон, кераміка, бітум і більшість полімерів). Матеріали, що містять кремнезем, при взаємодії з концентрованим розчином лугу швидко руйнуються, тому що протікає реакція



з утворенням розчинного кремнекислотного натрію.

Руйнування скла лужним розчином є складним фізико-хімічним процесом. На початку, при зіткненні скла з розчином лугу, поверхня його гідролізується, причому утворюються кремнієва кислота та інші продукти гідролізу. В контакт з твердим склом і продуктами гідролізу кремнієва кислота здатна, очевидно, полімеризуватися, утворюючи при цьому на поверхні скла проміжний шар-плівку. З одного боку, розчин лугу з певною швидкістю руйнує цю плівку, з іншого – дифундує через неї до поверхні скла і гідролізує глибші його шари, сприяє її утворенню. Залежно від складу плівки, що утворюється, мабуть, має деякі захисні властивості і в якійсь мірі оберігає скло від лужного руйнування.

9.3. Корозія полімерів. Деструкція полімерів. Основні види деструкції

Корозія полімерів

Полімери – це загальна назва, дана широкому колу речовин, що володіють високою молекулярною масою (зазвичай більше 5000), комплекс властивостей яких залишається практично незмінним при додаванні або видаленні одного або декількох складових ланок. *Мономер* – вихідне низькомолекулярне з'єднання, що використовується для отримання соєвого молока. Олігомери займають проміжне положення між мономерами і полімерами. Вони мають молекулярну масу менше 5000. Фізичні властивості олігомерів змінюються при додаванні або видаленні одного або декількох складових ланок його молекули.

Деструкція полімерів. Основні види деструкції

При переробці, а також в процесі експлуатації виробів з полімерів відбувається поступове їх руйнування – *деструкція*. У більшості випадків одночасно впливають кілька факторів: як хімічних (гідроліз, окислення тощо), так і фізичних (тепло, світло, іонізуюче випромінювання, механічна енергія тощо).

Процес деструкції незворотній і протікає з розривом хімічних зв'язків основного макромолекулярного ланцюга, що призводить до зниження молекулярної маси і до небажаних змін в структурі і фізичних властивостях полімеру і виробів з нього, що часто робить полімер непридатним для подальшої експлуатації.

Основні види деструкції полімерів

Хімічна деструкція (під впливом хімічних реагентів). Вона може протікати під дією води, спиртів, кислот, лугів, фенолів, аміаку, кисню тощо. Найбільш поширеним видом хімічної деструкції є гідролітична деструкція (гідроліз), що каталізується кислотами і лугами. Хімічна деструкція найбільш характерна для гетероланцюгових полімерів (целюлоза, білки, поліаміди, поліефіри, поліуретани тощо). Вона відбувається в основному з розривом зв'язку вуглець - гетероатом.

Окислювальна деструкція протікає під впливом кисню або озону при одночасному тепловому і світловому впливі. Процеси, що відбуваються при цьому носять назву *старіння*.

Окислювальна деструкція починається з приєднання кисню до ланки молекули. Швидкість цієї реакції визначається хімічним складом макромолекули, швидкістю дифузії кисню в товщу полімеру. Приєднання кисню може викликати утворення різних нових функціональних груп (гідроксильних, карбонільних, перекисних). Поява в складі полімеру таких груп збільшує його полярність, тому окислення супроводжується погіршенням діелектричних властивостей, зменшенням пружності, підвищенням крихкості матеріалу. Зазначені функціональні групи легко розпадаються до вільних радикалів, які активізують процес окислення полімеру особливо під дією тепла.

Термічна деструкція протікає при нагріванні полімерів і в значній мірі залежить від їх хімічної будови.

Цей процес йде по радикальному механізму і супроводжується розривом хімічних зв'язків і зниженням молекулярної маси полімеру. Термічна деструкція прискорюється в присутності сполук, що легко розпадаються на вільні радикали. Однак ця деструкція може йти і за іонним (іонно-радикальному) механізму. При підвищеній температурі швидкість деструкції зростає. Для різних полімерів існує свій поріг термічної стійкості. Більшість з них руйнуються вже при 200...300°C, але є і термостійкі полімери, як, наприклад, політетрафторетилен, який витримує тривале нагрівання понад 400°C.

Фотохімічна деструкція. Вироби з полімерних матеріалів при експлуатації на повітрі завжди піддаються дії світла. Це призводить до їх передчасного «старіння», пов'язаного з розривом полімерного ланцюга під дією енергії світла з довжиною хвилі від 300 до 400 нм. Активними центрами найчастіше є кисневмісні групи. Кисень повітря при цьому сприяє окисленню полімеру (фотоокислення). Найбільш ушкоджуються від фотоокислення плівкові матеріали і волокна.

Фотохімічна деструкція залежить від тривалості та інтенсивності освітлення. Так, поліетилен руйнується при природному освітленні протягом 2...3 років, а в темряві при звичайній температурі за цей же термін ніяких змін в структурі полімеру не спостерігається. Жорсткість плівок з бутадієнстирольного каучуку

після 20 днів природного опромінення за рахунок деструкції збільшується в 8...17 разів, а в темряві за 3 роки жорсткість цього матеріалу зростає тільки в два рази.

Радіаційна деструкція відбувається під впливом рентгенівських променів, електронів, протонів, нейтронів. В результаті розриваються хімічні зв'язки (C - C, C - H) з утворенням низькомолекулярних продуктів і мікрорадикалів, що беруть участь в подальших реакціях. Опромінення полімерів часто призводить до їх деструкції. Але іноді відбувається і поліпшення властивостей полімеру, що опромінюється. Наприклад, поліетилен після радіаційної обробки набуває високу термічну і хімічну стійкість за рахунок ініційованих опроміненням реакцій зшивання з утворенням просторової структури.

Радіаційне старіння призводить до зниження міцності і збільшення модуля пружності при згині склопластиків. Це супроводжується зміною структурних параметрів полімеру. Встановлено, що при збільшенні дози поглинання ядерного випромінювання від 0,1 до 5 од. спостерігається зниження руйнівного напруження приблизно в три рази.

Механічна деструкція відбувається під дією механічних навантажень, які значно перевищують межі міцності цих матеріалів. Це один з найпоширеніших видів деструкції полімерів, так як полімерні матеріали в процесі експлуатації можуть піддаватися різним видам деформації. При механічній деструкції відбувається зміна структур і властивостей полімерів, пов'язана з розривом макромолекул. Такий розрив у присутності кисню повітря сприяє виникненню вільних радикалів, які ініціюють ланцюговий процес окисної деструкції. Це прискорює процес руйнування полімерів.

Біологічна деструкція полягає в появі в полімері мікроорганізмів у вигляді цвілі. Вони погіршують гігієнічні властивості, пластичність і зовнішній вигляд полімерів. Пігменти, що утворюються мікроорганізмами, нерівномірно забарвлюють полімерні і органічні матеріали з утворенням сірих, зелених, чорних або рожевих плям. При цьому знижуються механічні властивості матеріалів. Харчуються бактерії мікронаповнювачами, пластифікаторами і тим самим

прискорюють старіння. Наприклад, ПВХ плівки стають крихкими, так як з'їдається пластифікатор.

Природні полімери на відміну від штучних самі є джерелами живлення для мікроорганізмів. Цю проблему вирішують шляхом підбору стійких пластифікаторів, наповнювачів, стабілізаторів і антисептиків.

З метою попередження або уповільнення старіння полімерів до них додають різні стабілізатори: антиоксиданти, фотостабілізатори, пасиватори тощо.

Антиоксиданти – інгібітори термооксидної деструкції полімерів, що протікає по ланцюговому радикальному механізму. Дія антиоксидантів заснована на їх здатності обривати ланцюговий процес окислення. Вони блокують полімерні радикали, що утворилися при окисленні, утворюючи новий малоактивний радикал, який не здатний продовжувати реакційний ланцюг.

В якості блокуючих ланцюг антиоксидантів застосовують алкілфеноли (алкофени), ароматичні аміни, двохатомні феноли, тобто органічні речовини з рухомим атомом водню в О-Н або N-H групі і громіздким органічним ароматичним радикалом.

Крім антиоксидантів, що обривають ланцюги, а часто і спільно з ними застосовують речовини, що руйнують гідроперекиси. Такими речовинами є різні сульфідні і фосфідні.

Стабілізатори, здатні дезактивувати вільні радикали, можуть застосовуватися також і для боротьби з механічною деструкцією виробів, які піддаються змінному навантаженню.

Фотостабілізатори – підвищують стійкість полімерів до фотохімічної деструкції. Для цього використовуються органічні сполуки, які здатні поглинати світлову енергію.

Такими фотостабілізаторами, що заздалегідь вводяться в полімер, можуть бути похідні оксібензофенону, піперидину, ефіри саліцилової кислоти тощо.

Стабілізатори, які гальмують старіння полімерів під впливом радіоактивного випромінювання, називаються антирад. Це в основному ароматичні з'єднання з конденсованими кільцями.

Більшість полімерних матеріалів, що застосовуються в будівництві, є горючими. Для зменшення горючості до полімерів додають антипірени, з яких найбільше поширення мають галогеновмісні і фосфорорганічні сполуки.

При деструкції деяких полімерів можливе виділення різних агресивних і отруйних речовин. Так, термічна деструкція полівінілхлориду, що протікає при температурах вище 200°C, супроводжується виділенням HCl. Тому до нього додають спеціальні стабілізатори, які вступають в реакцію з хлороводнем, поглинаючи його.

9.4. Корозійна стійкість полімерних матеріалів

Особливістю полімерів і будівельних матеріалів на їх основі є висока корозійна стійкість до різних видів агресивних впливів. Тому більшість полімерів використовуються як антикорозійні матеріали.

Поліетилен – один з найлегших полімерів, його щільність менше щільності води (0,92...0,97 г/см³). У поєднанні з високою межею міцності при розтягуванні (12...32 МПа) це дає високий коефіцієнт конструктивної якості. Відмінні характеристики поліетилену сприятливо поєднуються з незначним водопоглинанням (0,03...0,04%), високу хімічну стійкість і морозостійкість.

При кімнатній температурі поліетилен стійкий до розведеної сірчаної та азотної кислот. Соляна, фтористоводнева і фосфорна кислоти в будь-яких концентраціях не впливають на властивості поліетилену.

Концентровані HNO₃ і H₂SO₄ викликають корозію поліетилену.

Поліетилен відрізняється високою водостійкістю, він не змочується водою і іншими полярними рідинами. При кімнатній температурі він не розчинний ні в одному з відомих розчинників. Тільки при високих температурах поліетилен розчиняється в деяких розчинниках. Мінімальний термін служби поліетилену в агресивних середовищах наведено в табл. 9.4.1.

Вплив агресивного середовища на термін служби поліетилену

Агресивне середовище	Концентрація, %	t°C	Мінімальний термін служби, років
Водень хлористий	–	30	5
Кислоти:			
HNO ₃	30	30	2
H ₂ SO ₄	40	50	6
HCl	35	20	8
H ₃ PO ₄	75	50	4

Під дією кисню повітря, ультрафіолетових променів і тепла фізико-механічні та діелектричні властивості поліетилену погіршуються («старіння»), при цьому різко знижується величина відносного подовження і погіршується морозостійкість.

При малих навантаженнях поліетилен має високу корозійну стійкість (довговічність). Істотне зниження міцності поліетилену спостерігається при значних зовнішніх навантаженнях і одночасній дії агресивного середовища – води. Висока корозійна стійкість поліетилену дозволяє застосовувати його у виробництві труб і плівок для гідроізоляції. Для уповільнення старіння під впливом світлових променів в поліетилен при його переробці вводять стабілізатор (як правило, сажу – 2...3% по масі), а для запобігання від гризунів при виготовленні додають кам'яновугільний пек. Для підвищення механічної міцності поліетиленові плівки армують склотканиною або синтетичними волокнами і з'єднують з підосною – папером або тканиною.

Поліізобутилен – продукт полімеризації ізобутилену (C₄H₈). Поліізобутилен так само, як і поліетилен, нестійкий до дії сонячного світла (в тому числі ультрафіолетового випромінювання) в присутності кисню повітря. Поліізобутилен стійкий до дії вологи, кислот і лугів; розчиняється в нижчих спиртах та кетонах; розчинний у вуглеводнях, їх галогенопохідних, ефірі.

Поліізобутилен використовують в якості корозієстійкого матеріалу з наповнювачами у вигляді листового обкладувального матеріалу. Як наповнювачі використовують тальк, сажу, азбест та ін. Листи зварюють між собою і приклеюють клеєм № 88 до бетонних і металевих поверхонь.

Полістирол – один з найбільш застосовуваних полімерів. Полістирол відрізняється мінімальним водопоглинанням серед полімерів, має високу хімічну стійкість до багатьох агресивних середовищ: до водних розчинів лугів, сірчаної, фосфорної, борної кислот будь-якої концентрації, до 10...36% -вої соляної, 1...29% -вої оцтової, 1...90% -вої мурашиної і інших органічних кислот, воді, спирту, бензину, рослинних масел і розчинів солей. Концентрована азотна кислота і інші окиснювачі руйнують полістирол.

Полістирол стійкий до впливу лугів будь-якої концентрації при температурі до +50°C, а також до дії солей (AlCl₃, CuSO₄, NaCl). Однак він зовсім не стійкий до дії хлорного вапна, розчинний в ароматичних і хлорованих аліфатичних вуглеводнях.

Полістирол – твердий прозорий пластик, без запаху, горить киплячим полум'ям.

Емульсійний полістирол застосовують для виготовлення антикорозійного полістирольно-цементного покриття в легких і ніздрюватих бетонах.

Полістирол використовують для виготовлення декоративних плит «Поліформ» і для отримання теплоізоляційного пінополістиролу. Пінополістирол екологічно чистий і не створює живильного середовища для грибків і бактерій.

Найбільшого поширення в будівництві набули матеріали на основі **полівінілхлориду** (ПВХ). Це лінолеум, декоративні панелі «Полідекор», декоративна обробна плівка, погонні вироби та ін.

Хімічна промисловість випускає полівінілхлорид емульсійним і суспензійним методами. Емульсійний і суспензійний полівінілхлорид – порошки білого кольору. При нормальній температурі він нешкідливий. При нагріванні вище 100°C помітно розкладається з виділенням HCl. Цінними властивостями полівінілхлориду є стійкість до дії кислот, лугів, мастил. Полівінілхлорид погано

розчиняється в більшості розчинників і добре розчинний у хлорбензолі, діоксині та суміші ацетону і бензолу.

При додаванні в полівінілхлорид не більше 10% пластифікатора виходить жорсткий матеріал під назвою вініпласт. При звичайній температурі вініпласт має стійкість проти дії соляної кислоти, концентрацією до 50%, 90% – сірчаної кислоти, 50% – азотної, 10% – оцтової, а також розчинів їдких лугів. Листи вініпласту легко склеюються 10% -вим розчином перхлорвінілової смоли на ацетоні і приклеюються до бетонних, цегляних і кам'яних поверхонь. Листи можна зварювати для суцільного покриття фундаментів, цоколів та інших споруд, що забезпечує довговічний захист від дії агресивних середовищ.

Поліпропілен – тверда молочно-біла речовина з температурою плавлення близько 170°C. Для поліпропілену характерні високі ударна міцність, стійкість до багаторазового вигину і стирання, низька паро- і газопроникність. Поліпропілен досить стійкий до старіння, не розчиняється в органічних розчинах, стійкий до дії киплячої води, лугів, розчинних солей, руйнується в неорганічних кислотах.

Недоліком поліпропілену є чутливість до окислення – під дією прямого сонячного світла він через кілька місяців стає крихким. Інший недолік поліпропілену – низька морозостійкість (до -20°C) і погана склеюваність (застосовують поліхлоропренові клеї).

Застосовується поліпропілен у виробництві труб холодного та гарячого водопостачання, каналізації, дренажу і газо-, паро- і водонепроникних плівок.

Особливе місце серед полімерів займають **фторопласти**. Наприклад, політетрафторетилен – тверда молочно-біла речовина з температурою розкладання близько 415°C. По хімічній стійкості він не поступається, а іноді і перевершує золото і платину, абсолютно стійкий до кислот, окиснювачам і лугів.

Вироби з політетрафторетилену можуть застосовуватися при температурах від -250 до +250°C. Політетрафторетилен застосовують для виготовлення тонкостінних труб, плівок, антифрикційних деталей і для отримання просочень.

Із синтетичних смол в будівництві широко використовують **епоксидні полімери** та матеріали на їх основі. Затверділі епоксидні смоли стійкі до впливу

лугів, миючих засобів, окиснювачів і більшості неорганічних кислот; слабо стійкі до впливу органічних кислот і деяких розчинників (кетонів, хлорованих вуглеводнів). Епоксидні смоли мають гарну адгезію до металів, скла, кераміки, бетону, каменю та інших матеріалів. Вони застосовуються для приготування клеїв, лаків, фарб, полімербетонів і розчинів. Епоксидно-діанові смоли застосовують для створення композицій, які використовуються у вигляді фарбувальної гідроізоляції. Найбільш водостійкими є композиції на основі смол ЭД-20 и ЭД-18

9.5. Корозія природного каменю

Неодмінною умовою тривалої служби кам'яних матеріалів в спорудах є правильний їх вибір з урахуванням експлуатаційного середовища, мінімального складу і структури матеріалу. Однак навіть найміцніші породи при постійному хімічному впливі атмосферних факторів і різних мікроорганізмів руйнуються, тобто відбувається процес вивітрювання. Основні причини вивітрювання природних кам'яних матеріалів в спорудах: замерзання води в порах і тріщинах, що викликає внутрішні напруження; зміни температури і вологості, що ведуть до появи мікротріщин, розчинна дія води. Активний вплив на руйнування природного каменю надає хімічна корозія під дією газів (O_2 , CO_2 , SO_3 та ін.), що містяться в атмосфері, і речовин, розчинених в ґрунтовій або морській воді. Різні мікроорганізми і рослини (мохи, лишайники), оселившись в порах і тріщинах каменя, витягають для свого харчування лужні солі, виділяючи при цьому органічні кислоти, які, взаємодіючи з деякими складовими компонентами каменю, викликають його руйнування. Такий вид корозії називається *біологічним руйнуванням*.

9.6. Способи захисту

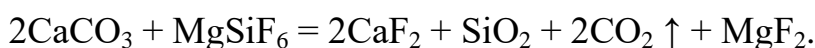
Стійкість матеріалів проти вивітрювання тим вище, чим менше їх пористість і розчинність. Тому всі заходи щодо захисту кам'яних матеріалів від вивітрювання

спрямовані на запобігання їх від впливу води та на підвищення поверхневої щільності. Ці заходи можуть бути конструктивними і хімічними.

Конструктивний захист від зволоження припускає влаштування належних стоків води, надання виробам гладкої поверхні і такої форми, при якій вода, яка потрапляє на них, не затримується і не проникає всередину матеріалу.

Фізико-хімічні методи захисту природного каменю зводяться до гідрофобізації його поверхні кремнійорганічними рідинами: ущільнення поверхневого шару каменю шляхом його просочення мономером з подальшою полімеризацією в порах при термокаталітичній або радіаційної обробці.

Для захисту карбонатних порід найбільш ефективним методом є *флюатування*. В результаті взаємодії з поверхневим шаром каменю відбувається наступна реакція:



Отримувані новоутворення практично не розчиняються у воді. Вони відкладаються в порах, зменшуючи пористість і змочуваність поверхні, швидкість капілярного підсосу води, крім того, перешкоджають забрудненню облицювання пилом.

Питання для самоперевірки.

1. Водостійкість керамічних матеріалів.
2. Коефіцієнт розм'якшення як міра водостійкості матеріалів.
3. Стійкість керамічних матеріалів в мінеральних кислотах.
4. Лугостійкість керамічних матеріалів.
5. Причини появи висолів на цегляній стіні.
6. Сольова корозія керамічної цегли.
7. Фізико-хімічні властивості силікатного скла.
8. Залежність водостійкості силікатного скла від їх хімічного складу.
9. Кислотостійкість силікатного скла.
10. Руйнування скла під дією водних розчинів лугів.
11. Основні види деструкції полімерів.
12. Особливість полімерів і будівельних матеріалів на їх основі.
13. Використання полімерів в якості антикорозійних матеріалів.
14. Вплив агресивного середовища на термін служби поліетилену.
15. Недоліки полімерів.
16. Хімічна корозія природного каменю.
17. Стійкість кам'яних матеріалів проти вивітрювання.
18. Фізико-хімічні методи захисту природного каменю.

ТЕМА 10

БІТУМИ. КОРОЗІЯ БІТУМІВ

План:

- 10.1. Поняття бітумів.
- 10.2. Властивості бітумів.
- 10.3. Бітуми нафтові дорожні в'язкі.
- 10.4. Старіння, руйнування і застосування бітумів.

10.1. Поняття бітумів

Бітуми (від лат. bitumen – гірська смола, нафта) – тверді або смолоподібні продукти, що представляють собою суміш вуглеводнів та їх азотистих, косневих, сірчистих і металовмісних похідних, а також продукти їх окислення і полімеризації. Бітуми нерозчинні в воді, повністю або частково розчиняються в бензолі, хлороформі, сірковуглеці та ін. органічних розчинниках; щільністю 0,95...1,50 г/см³.

Бітуми застосовувалися в якості будівельного матеріалу ще в глибоку давнину в якості в'язучого і водоізолюючого матеріалу.

До *бітумних матеріалів* належать такі:

Природні бітуми – в'язкі рідини або твердоподібні речовини, що складаються з суміші вуглеводнів і їх неметалічних похідних: сірки, азоту, кисню та ін. Природні бітуми утворилися в результаті природного процесу окисної полімеризації нафти. Природні бітуми зустрічаються в місцях нафтових родовищ, утворюючи лінзи, а іноді й асфальтові озера. Однак природні бітуми в чистому вигляді зустрічаються рідко, частіше вони пронизують осадові гірські породи.

Асфальтові породи – пористі гірські породи (вапняки, доломіт, пісковики, глини, піски), просочені бітумом. З цих порід витягують бітум або їх розмелюють і застосовують у вигляді асфальтового порошку.

Нафтові (штучні) бітуми, одержувані переробкою нафтової сировини, залежно від технології виробництва можуть бути: *залишкові*, одержувані з гудрону шляхом подальшого глибокого відбору з нього масел; *окислені*,

одержувані окисленням гудрону в спеціальних апаратах (продування повітрям); *крекінгові*, одержувані переробкою залишків, що утворюються при крекінгу нафти.

Гудрон – залишок після відгону з мазуту масляних фракцій; він є основною сировиною для отримання нафтових бітумів, використовується у вигляді в'язучої речовини в дорожньому будівництві.

До **дьогтьових матеріалів** відносять різні види дьогтю і пеки, одержувані в результаті сухої перегонки кам'яного вугілля, деревини тощо.

Всі ці матеріали відносяться до **органічних в'язучих речовин**. Найбільш широке застосування вони отримали в промислово-цивільному, гідротехнічному, дорожньому будівництві у вигляді покрівельних, гідроізоляційних і ущільнюючих матеріалів – *асфальтобетону, асфальторозчину*. Органічні в'язучі добре поєднуються з гумою і полімерами, що дозволяє значно поліпшити якість бітумних матеріалів відповідно до вимог сучасного будівництва.

Елементарний склад бітумів коливається в межах: вуглецю 70...80%, водню 10... 5%, сірки 2... %, кисню 1... %, азоту 0...2%. Ці елементи знаходяться в бітумі у вигляді вуглеводнів та їх сполук із сіркою, киснем і азотом. Хімічний склад бітумів вкрай складний. Так, в них можуть знаходитися суміші вуглеводнів метанового і нафтенного рядів і їх кисневих, сірчистих і азотистих похідних. Все різноманіття з'єднань, що утворюють бітум, можна звести в три групи: *тверда частина, смоли та олії*.

За своєю будовою бітум представляє колоїдну систему, в якій дисперговані асфальтени, а дисперсійним середовищем є смоли та олії. Асфальтени бітуму, дисперговані у вигляді частинок розміром 18...20 мкм, що являються ядрами, кожне з них оточене оболонкою спадної щільності – від важких смол до мастил.

10.2. Властивості бітумів

Властивості бітуму, як дисперсної системи, визначаються співвідношенням, що входять в нього складових частин: олій, смол і асфальтенів. Підвищення вмісту асфальтенів і смол тягне за собою зростання твердості, температури

розм'якшення і крихкості бітуму. Навпаки, масла, частково розчиняють смоли, роблять бітум м'яким і легкоплавких. Зниження молекулярної маси олій і смол також підвищує пластичність бітуму.

Фізичні властивості органічних і неорганічних в'язучих речовин, і матеріалів, що виготовляються на їх основі, різні. Для органічних речовин на відміну від мінеральних характерні гідрофобність, атмосферостійкість, розчинність в органічних розчинниках, підвищена деформативність, здатність розм'якшуватися при нагріванні аж до повного розплавлення. Ці властивості зумовили застосування органічних в'язучих для виробництва покрівельних, гідроізоляційних і антикорозійних матеріалів, а також їх широке поширення в гідротехнічному і дорожньому будівництві.

Хімічні властивості. Найбільш важливою властивістю є хімічна стійкість бітумів і бітумних матеріалів до дії агресивних речовин, що викликають корозію цементних бетонів, металів і інших будівельних матеріалів. Бітумні матеріали добре чинять опір дії лугів (з концентрацією до 45%), фосфорної кислоти (до 85%), а також сірчаної (з концентрацією до 50%), соляної (до 25%) і оцтової (до 10%) кислот. Менш стійкі бітуми в атмосфері, що містить оксиди азоту, а також при дії концентрованих розчинів кислот (особливо окисляючих). Бітум розчиняється в органічних розчинниках. Завдяки своїй хімічній стійкості і економічності бітумні матеріали широко застосовують для хімічного захисту залізобетонних конструкцій, сталевих труб тощо.

10.3. Бітуми нафтові дорожні в'язучі

Органічні в'язучі речовини, використовувані в дорожньому будівництві:

1. Бітуми нафтові дорожні в'язучі.
2. Бітуми дорожні рідкі.
3. Бітумні емульсії.
4. Добавки до бітумів.
5. Дьогтьові в'язучі речовини.

В'язкі нафтові дорожні бітуми виготовляють з окислених і неокислених продуктів прямої перегонки нафти і компаундуванням окислених і неокислених, продуктів одержуваних при прямій перегонці нафти і селективним поділом нафтопродуктів. Допускається використовувати крекінг-залишок як компонент сировини окислення.

Залежно від глибини проникнення голки при 25°C в'язкі дорожні нафтові бітуми виготовляють наступних марок: БНД 200/300, БНД 130/200, БНД 90/130, БНД 60/90, БНД 40/60, БН 200/300, БН 130 / 200, БН 90/130, БН 60/90.

В'язкі бітуми розрізняються. БНД (бітуми нафтові дорожні) і БН (бітуми нафтові). В'язкі нафтові дорожні бітуми виробляють п'яти марок БНД 40/60, БНД 60/90, БНД 90/130, БНД 130/200, БНД 130/200; нафтові (БТ) – чотирьох марок. БН 60/90, БН 90/130, БН 130/200, БН 200/300. Букви БНД означають «бітум нафтовий дорожній», цифри дробі 40/60, 60/90 тощо, вказують на допустимі для марки межі показників глибини проникнення стандартної голки при 25°C, побічно характеризують в'язкість бітуму.

Бітуми марок БНД відрізняються гарним зчепленням з кам'яними матеріалами і мають досить високу пластичність при негативних температурах, стійкі до кліматичних впливів. В'язкі нафтові дорожні бітуми застосовують для приготування гарячих, теплих і холодних асфальтобетонних сумішей, для поверхневої обробки, просочення, а також для розрідження з метою отримання рідких бітумів, що застосовуються для приготування холодного асфальтобетону, поверхневої обробки та для змішування на дорозі та ін. В'язкі бітуми відносяться до тієї або іншої марки на підставі трьох основних показників глибини проникнення голки, температури розм'якшення і розтяжності Глибина проникнення голки і розтяжність нормуються при двох температурах 25°C и 0°C.

В'язкі дорожні нафтові бітуми є горючими речовинами з мінімальною температурою займання 368°C. Гранично допустима концентрація парів вуглеводнів бітумів в повітрі робочої зони складає 300 мг/м³. За ступенем впливу на організм, бітуми є малонебезпечними речовинами і відносяться до 4-го класу небезпеки. При роботі з бітумом приміщення повинно бути обладнане припливно-

втяжною вентиляцією і повинні застосовуватися засоби індивідуального захисту. При загорянні невеликих кількостей бітуму його слід гасити піском, кошмою або пінним вогнегасником, розвинену пожежу слід гасити пінним струменем. Відходи виробництва бітуму (гази окислення) знешкоджуються спалюванням в печі.

Гарантійний термін зберігання бітумів – один рік з дня виготовлення. Важливими показниками бітумів марок БНД є показник зчеплення і температура крихкості. Найчастіше бітуми покращують додаванням модифікуючих добавок, типу ПАР. Покращені бітуми і їх суміші, властивості яких оптимізовані спеціальною хімічною обробкою і додаванням пластифікаторів, застосовують головним чином для влаштування верхніх шарів покриттів з метою забезпечення підвищеної теплостійкості і динамічної міцності.

Бітуми широко використовуються для захисту від корозії різних металевих і неметалевих виробів, агрегатів тощо. Також бітуми знайшли застосування в якості плівкоутворюючих речовин в лакофарбовій промисловості. На їх основі виготовляють мастики, лаки, емалі і компаунди.

Бітуми є тверді або рідкі суміші високомолекулярних вуглеводнів і їх неметалічних похідних.

За походженням розрізняють бітуми *природні і штучні*. У будівництві застосовують в основному штучні, одержувані шляхом термічної обробки залишків перегонки нафти.

Властивості бітумів залежать від їх хімічного складу і ступеня полімеризації. Чим вище ступінь полімеризації, тим більшою щільністю володіє бітум, тим вище температура його розм'якшення і вище стійкість до дії агресивних середовищ.

Нафтові бітуми практично не змочується нею і практично не розчиняються в ній. Вони добре розчиняються в органічних розчинниках (бензол, бензин, гас, чотирихлористий вуглець, спирт тощо).

10.4. Старіння, руйнування і застосування бітумів

Під впливом світла, тепла, кисню повітря бітумні матеріали старіють, особливо швидко в тонкому шарі. В процесі старіння деякі складові частини

бітумних матеріалів випаровуються або окислюються, інші агрегуються і ущільнюються. При цьому пластичність бітумів зменшується, а крихкість збільшується, що призводить до появи тріщин.

Встановлено, що бітуми і матеріали на їх основі, виготовлені із застосуванням кислотостійких наповнювачів, стійкі при тривалому впливі сірчаної кислоти при концентрації не вище 50%, соляної – 30%, азотної – до 25%, оцтової – до 70% і фосфорної – до 80 %.

Тривала дія концентрованих лугів поступово викликає руйнування бітумів.

В антикорозійній техніці застосовують бітуми в поєднанні з іншими матеріалами, так як вони текучі не тільки при підвищеній температурі, а й під дією механічних навантажень при нормальних температурах. На основі бітумів готують емульсії, мастики гарячі і холодні, асфальтові бетони і розчини. Бітуми є основною сировиною для виготовлення покрівельних і більшості гідроізоляційних матеріалів. Бітуми для гідроізоляції застосовують в основному у вигляді фарбувальної ізоляції. Для цього зазвичай використовують бітуми БН 70/30 і БН 90/10.

Питання для самоперевірки.

1. Що таке бітуми?
2. Що відносять до бітумних матеріалах?
3. Охарактеризуйте фізичні властивості бітумів.
4. Охарактеризуйте хімічні властивості бітумів.
5. Які органічні в'язучі використовують в дорожньому будівництві?
6. Дайте характеристику бітуму нафтовому дорожньому в'язучому.
7. Залежність властивостей бітумів від їх хімічного складу і ступеня полімеризації.
8. Старіння бітумних матеріалів.
9. Руйнування бітумів і матеріалів на їх основі під дією кислот і лугів.
10. Бітуми як основна сировина для виготовлення гідроізоляційних і покрівельних матеріалів.

ТЕМА 11

КОРОЗІЯ ДРЕВЕНИ

План:

- 11.1. Стійкість деревини до дії води, кислот, лугів і солей.
- 11.2. Фактори, що впливають на біостійкість деревини.
- 11.3. Матеріали і вироби з деревини, які використовуються в будівництві.
- 11.4. Способи захисту.

Деревина складається з тісно зрощених між собою клітин, різноманітних за формою і розмірами. Основними складовими частинами деревини є лігнін, який цементує окремі структурні елементи деревини і надає їй жорсткість, і целюлоза. Крім того, до складу деревини входять екстрактивні речовини (смола, віск, масла) і мінеральні.

11.1. Стійкість деревини до дії води, кислот, лугів і солей

Корозія деревини полягає в її руйнуванні при впливі хімічно агресивних речовин – кислот, лугів, солей, в рідкому, твердому або газоподібному стані.

При дії холодної води на деревину відбувається розчинення певної кількості водоекстрактивних речовин. При підвищенні температури кількість розчинних екстрактивних речовин починає зростати. Зі збільшенням часу кип'ятіння кількість розчиненої речовини деревини безперервно зростає.

При дуже високих температурах (близько 280°C) водяна пара діє як деструктивний агент на деревину вже в перші секунди обробки, при цьому лігнін розм'якшується, пластифікується, а потім конденсується.

Рідкі і тверді речовини діють на деревину безпосередньо, а газоподібні – лише на вологу поверхню деревини, утворюючи на ній хімічно агресивні розчини.

Пил деяких речовин, наприклад, калійних солей, осідає в порах і щілинах деревини, розширюється при зволоженні і послаблює зв'язки між її волокнами.

Корозія деревини протікає по-різному в залежності від характеру корозійного середовища, її концентрації і температури.

При дії на деревину розчинів кислот або кислих солей відбувається гідроліз (руйнування) целюлози, що викликає втрату міцності деревини. Руйнування деревини під впливом лугів пояснюється розчиненням лігніну і частково целюлози. Таку ж дію на деревину надають розчини концентрованих сірчано-кислих солей.

Деревина стійка в умовах слабких корозійних середовищ. Хвойні породи деревини завдяки вмісту в них смоли мають більшу хімічну стійкість, ніж листяні породи. Вони стійкі до дії розбавлених розчинів оцтової, соляної, фосфорної і плавикової кислот, а також розчинів нейтральних солей будь-яких концентрацій, до дії розчинів аміаку, гідроксидів кальцію і барію. В таких середовищах деревина набагато довговічніша, ніж метал, бетон і залізобетон, для яких такі середовища хімічно агресивні.

Середні і сильні агресивні середовища, наприклад, мінеральні кислоти (азотна, міцна сірчана, хромові) концентрації вище 5%, надають руйнівну дію на деревину, тим активніше, чим вище їх концентрація і температура. При цьому деревина набуває спочатку кольорове, потім темне забарвлення, розчиняються целюлоза і лігнін, порушуються зв'язки між волокнами і міцність деревини різко зменшується.

Водні розчини їдких лугів повільно руйнують (розщеплюють) деревину; таку ж дію на деревину надають солі заліза, алюмінію і цинку.

Захист деревини від корозії полягає в усуненні руйнівного впливу цього процесу шляхом конструктивних і захисних заходів.

Конструктивний захист від корозії є в більшості випадків достатнім для конструкцій, що експлуатуються в слабких хімічно агресивних середовищах. Дерев'яні конструкції в цих умовах повинні виготовлятися з смолистої хвойної деревини, що краще чинять опір проникненню агресивних речовин. Елементи конструкцій повинні мати крупні клеєні або брущаті перетини з мінімальною поверхнею контакту з навколишнім середовищем. Вони повинні мати мінімальну кількість вузлових з'єднань і металевих кріплень. Там, де агресивні речовини присутні у вигляді пилу, наприклад, в складах калійних добрив, конструкції не

повинні мати пазів і горизонтальних поверхонь, зручних для осідання пилу. Цим вимогам відповідають в першу чергу суцільні клеєні дерев'яні конструкції.

Захисні покриття використовують на додаток до зазначених конструктивних заходів. Дерев'яні конструкції, експлуатовані в умовах слабого хімічно агресивного середовища, додатково захищають лакофарбовим покриттям, ізолюючими деревину від навколишнього середовища. Для цього використовують фарби, лаки та емалі, стійкі до даного агресивного середовища. Найчастіше для цього застосовують фенолформальдегідну смолу. Деревина, просочена цією смолою, набуває стійкість при температурі до 75...125°C до дії розчинів сірчаної, соляної, фосфорної кислот, а також витримує вплив багатьох газів (хлору, фтористого водню).

Біостійкість деревини.

Біостійкість – властивість матеріалів і виробів довготривало чинити опір дії грибків і бактерій, що викликають гниття або інші руйнівні біологічні процеси.

Розрізняють біостійкість натуральну (природну) і придбану.

Натуральна біостійкість залежить в основному від породи деревини, її стану і умов експлуатації (зберігання).

Придбана ж обумовлена головним чином властивостями і кількістю введеного в деревину спеціальної захисної речовини.

Деревина в процесі зберігання і при експлуатації (в готових виробах) піддається впливу різних чинників:

- механічних навантажень;
- температури і вологості навколишнього середовища;
- сонячного світла;
- агресивних рідин і газів;
- грибів, комах тощо.

Здатність деревини чинити опір руйнуванню від дії зазначених факторів називають її *стійкістю*.

Звернемося до найбільш руйнівного для деревини фактору – *біологічного*.

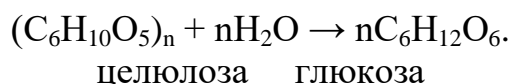
Основні причини біоруйнування деревини

Дерево – живий організм, і, вмираючи, воно «утилізується» в природі до повного зникнення. Тому для того щоб зупинити цей природний процес у виробках з деревини, людині потрібно чимало зусиль.

У «переробці» беруть участь гризуни, комахи, рослини, включаючи найпростіші, і мікроорганізми.

Гниття деревини. Основною причиною руйнування деревини є гниття – біологічне розкладання деревини дереворуйнуючими грибами і мікроорганізмами. Цей процес стає можливим тільки в певних, сприятливих для розвитку грибів умовах. Так, наявність води в деревині має бути менше 18...20%, а мінімальний об'єм повітря в залежності від виду грибів – від 5 до 20%. Характер гниття залежить від того, якими ферментами гриб впливає на деревину, які компоненти клітинних оболонок і в якій послідовності він руйнує.

Живильним середовищем для дереворуйнуючих грибів є розчинний цукор (глюкоза) – продукт розкладається ними целюлози. За допомогою ферменту, що виділяється грибом, нерозчинна у воді целюлоза гідратує і переходить в розчинну речовину – *глюкозу*:



У тілі грибів глюкоза окислюється киснем повітря, утворюючи вуглекислий газ і воду. Отже, для життєдіяльності грибів необхідні волога і кисень повітря, ось чому легко загниває деревина, яка перебуває в умовах змінної вологості (стовпи, палі тощо). Гниття деревини розвивається при вологості більше 18...20%, хоча спори зберігають життєздатність і в сухій деревині.

При *деструктивному типі гниття* розкладаються тільки целюлоза, геміцелюлоза і інші полісахариди, що входять до складу деревини. Інтенсивність руйнування в цьому випадку залежить від вмісту в деревині лігніну: чим менше лігніну, тим інтенсивніше відбувається руйнування. Гриб впливає своїми ферментами на всю деревну масу, не залишаючи здорових ділянок тканини. В результаті деревина розтріскується, кришиться, а в кінцевій стадії гниття легко

розсипається в порошок. При цьому деревина поступово приймає світло або темно-бурого забарвлення з червонуватим або сіруватим відтінком (бура деструктивна гниль).

При *корозійному типі гниття* розкладаються як полісахаридний комплекс клітинних оболонок, так і лігнін. Однак при поразенні різними грибами цей процес протікає неоднаково. В одному випадку в деревині утворюються порожнини, заповнені залишками білої нерозкладеної целюлози (строката корозійна гниль). В інших випадках в кінцевій стадії руйнування деревина рівномірно або смугами світлішає, набуваючи білого, світло-жовту або «мармурового» забарвлення (біла корозійна гниль). При корозійному типі гниття, на відміну від деструктивного, розкладається не деревна маса суцільно, а лише окремі ділянки, що чергуються з неураженими ділянками. Для такої гнилі характерні ямки, отвори, порожнини різної форми і розмірів.

При корозійній гнилі деревина розщеплюється на волокна, кришиться, але довго зберігає в'язкість, її об'єм не зменшується.

Розрізняють три стадії гниття: I, II і III.

На I стадії гриб поширюється головним чином в серцевинних променях і судинах, не зачіпаючи оболонки клітин деревини. Під дією виділень гриба уражена деревина набуває оливкового, бузково-сірого («синява») або червонувато-бурого відтінку. Фізико-механічні властивості деревини не змінюються, псується тільки її зовнішній вигляд деревини.

На другій стадії відбувається інтенсивне руйнування клітинних оболонок. В ураженій деревині з'являються дрібні тріщини або ямки. Міцелій гриба розростається і утворює кремово-білі плівки або темні скупчення у вигляді характерних ліній, штрихів або крапок. Фізико-механічні властивості деревини різко погіршуються.

На третій стадії завершується процес руйнування деревної маси і повністю проявляються структура і забарвлення, притаманні тому чи іншому типу гниття. Уражена деревина стає дуже легкою, розпадається на окремі шматки або

розщеплюється на волокна. У ядровій гнилі виділяють і *четверту стадію* – утворення дупла.

Комахи та інші технічні шкідники. Комахи ушкоджують ослаблені дерева і мертву деревину при її зберіганні в лісі, на складах (вусачі, короїди, златки, свердлильники, лжекороїди, рогохвости, терміти та ін.), А також дерев'яні конструкції, будівлі, меблі, музейні експонати тощо.

У лісі великої шкоди деревині хвойних порід завдають чорні хвойні вусачі і сходовий смугастий деревник. Вони прогризають в деревині ще стоячих ослаблених дерев ходи, які роблять її непридатною для будівництва та переробки.

Деревину в будівлях, меблях та ін. руйнують точильник і будинковий чорний вусач, які живуть в ній з покоління в покоління, приводячи її в повну непридатність. Найбільш поширені точильники меблевий і домовий. Меблевий точильник – це жук довжиною 3...4 мм, поширений практично повсюдно. Він відкладає яйця в щілини дерев'яних перекриттів, віконних рам, плінтусів, стін дерев'яних будинків, на нефарбовані, шорсткі частини меблів, в старі льотні отвори, уникаючи гладкої, особливо полірованої поверхні. Віддає перевагу хвойним породам. Домовий точильник дещо більший – довжиною 5...7 мм, і полює стару деревину в місцях, що піддаються впливу вологи або морозів. На відміну від «всеїдного» меблевого, будинковий точильник меблі не чіпає. Зараження легко виявити по отворах в деревині і найтоншого пилу («бурого борошна») на підлозі, вікнах, меблях тощо.

До технічних шкідників відносять і деяких морських двостулкових молюсків, що руйнують підводні дерев'яні частини гідротехнічних споруд і суден (наприклад, корабельний черв'як).

11.2. Фактори, що впливають на біостійкість деревини

Деревина різних порід в одних і тих же умовах поводить по-різному. В основному – за рахунок наявності в ній смолистих і токсичних речовин. Наприклад, сосна проявляє більшу стійкість до біологічних впливів, ніж ялина або ялиця, що обумовлено великою кількістю смоли що міститься в ній, дуб

більш стійкий, ніж ясен через те що в його деревині містяться дубильні та інші екстрактивні речовини.

У межах однієї породи біостійкість залежить від щільності – деревина з більшою щільністю руйнується повільніше.

Підвищується стійкість деревини і зі збільшенням віку.

Опір загнивання залежить і від того, з якої частини стовбура взята деревина. Як правило, ядро має більшу стійкість, ніж заболонь, так само як і деревина комлевої нижньої частини стовбура в порівнянні з верхньою частиною.

Ще одна важлива деталь: деревина, заготовлена в вегетаційний період, більш схильна до загнивання. Саме тому для будівництва краще використовувати деревину зимової заготівлі, і зовсім не тому, що вологість її взимку менше. Навпаки, взимку вологість свіжезаготовленої деревини на 20...25% вище, ніж в розпал літа.

11.3. Матеріали і вироби з деревини, які використовуються в будівництві

Лісоматеріали після механічної обробки деревини поділяються на крупні, пиляні, луцнені, стругані. Піломатеріали діляться на круглі будівельні колоди, обрізні дошки, необрізні дошки, горбиль.

Вироби з деревини, так звані погонні вироби: плінтуси, карнизи, поручні, паркет, зовнішня дошка, фанера, віконні та дверні блоки тощо. Плитні матеріали: деревостружкові, деревоволокнисті плити, цементно-стружкові.

Вогнезахист дерев'яних матеріалів

Деревина – це екологічно чистий матеріал з високою міцністю, пружністю, малою щільністю і низькою теплопровідністю. Деревина є природним композитом, що складається з органічних сполук целюлози, лігніну. Це обумовлює займістість деревини і схильність її до біокорозії (руйнування мікроорганізмами).

В умовах пожежі незахищені дерев'яні конструкції досить легко займаються, що служить головною причиною їх обвалення і чималого збитку. Захист деревини від вогню здійснюється вогнезахисними покриттями, просоченнями. До

вогнезахисних покриттів відносяться лаки, фарби, обмазки, покриття, що спучуються. Всі види покриттів створюють на поверхні деревини шар, на певний час ізолюючий деревину від терморозкладання.

Просочення здійснюються під тиском (в автоклаві), методом гарячехолодних ванн; рідкі просочення – розчини солей, фосфорних сполук та ін. наносяться на поверхню пензлем, фарбопультом.

Найбільш ефективними вогнезахисними просоченнями є фосфоровмісні з'єднання, які вступають в хімічне модифікування деревини з компонентами деревного комплексу (целюлоза, лігнін). Добре зарекомендували себе просочення – похідні фосфорних кислот: ефіри, аміни тощо.

Біозахист дерев'яних матеріалів

Руйнування деревини в основному відбувається під дією мікроорганізмів і циклічних змін вологості, що призводить до розтріскування. *Деструкція целюлози* – наслідок впливу ферментів і мінеральних кислот, які є продуктами життєдіяльності мікроорганізмів.

11.4. Способи захисту

Найбільш поширені методи захисту деревини від біопшкоджень засновані на її просоченні рідкими антисептиками або їх розчинами (міпора, КСД-А, картоїдкомпаунд).

Антисептики, володіючи токсичністю по відношенню до грибів, повинні бути нешкідливими для людей і тварин. Застосовують антисептики, які не знижують міцності деревини і не викликають корозії металевих кріплень. Крім того, антисептики повинні бути стійкі в умовах експлуатації. Для повітряних умов зазвичай застосовують антисептики, розчинні у воді. Антисептування дерев'яних елементів, що піддаються дії води (шпали, стовпи, палі та ін.), здійснюють нерозчинними маслянистими речовинами.

Водорозчинні антисептики – неорганічні і деякі органічні – застосовують у вигляді розчинів, суспензій і паст. Основні антисептики цієї групи – солі і водорозчинні смоли: фторид натрію NaF технічний, кремнефторид натрію NaSiF₆,

препарати ХХЦ (суміш хлориду цинку і натрієвого або калієвого хромату) і МХ ХЦ (суміш хлориду цинку, хромату мідного купоросу), органорозчинні препарати типу ПЛ (розчини пентахлорфенолу в легких нафтопродуктах).

Маслянисті антисептики не розчиняються у воді, тому їх використовують для консервації деревини, що знаходиться на відкритому повітрі, у воді або землі. Токсичність антисептиків цієї групи обумовлюється зазвичай наявністю в них фенолу і його похідних – антраценового і кам'яновугільного креозотового масел.

Антисептичні пасти – бітумну, силікатну, екстрактову – застосовують як обмазки для захисту від гниття дерев'яних конструкцій при підвищеній вологості повітря, а також для елементів, що знаходяться в ґрунтах зі змінною вологістю.

Сілілірована деревина

Деревина має здатність поглинати вологу з повітря, причому вологість деревини має суттєвий вплив на фізичні і механічні властивості деревини. При підвищенні вологості деревини на 30% її механічна міцність знижується на 70%. Збільшення вологості деревини призводить до її загнивання. В даний час внаслідок екологічних забруднень атмосферна волога часто містить кислотні агенти. Дерев'яні зовнішні конструкції в результаті контакту з кислотною атмосферою вологою схильні до значних гідролітичних руйнувань. *Гідрофобізація* здійснюється за допомогою полімерів і кремнійорганічних сполук.

Традиційними гідрофобізаторами деревино-целюлозних матеріалів є кремнійорганічні сполуки (КОС). Для створення стійкого ефекту гідрофобізації необхідно провести сілілірування деревини. Просочення здійснюється автоклавним способом, методом гарячо-холодних ванн з перепадом температур 20...65°C, тривалість просочення не менше семи годин.

Використовуються також процеси послідовного фосфорилування і сілілірування в м'яких умовах, при цьому взаємодія кремнійорганічних сполук з деревиною відбувається не безпосередньо, а через фрагменти її фосфорильованої частини. Фосфоровмісні органічні сполуки (ФОС) мають високу проникаючу здатність, повністю заповнюють міжкліткову структуру деревини. При послідовному просоченні деревини ФОС і КОС кремнійорганічні з'єднання

входять в міжклітинний простір деревини, причому спостерігаються щільні губчасті відкладення КОС, які в деяких місцях повністю заповнюють внутрішні порожнини судин деревини.

Як ФОС використовується 40% -вий розчин тріхлоретілфосфату (ТХЕФ), як КОС – 10% -вий розчин алкоксіорганосіланів в чотирехлористому вуглеці, наприклад, метілтріпропоксісілан, метілтрібутоксісілан, тріметілбутоксісілан.

Деревина після процесів м'якого фосфорилування - сілілірування переходить в розряд важкогорючих, біостійких матеріалів з наявністю гідрофобних властивостей.

Питання для самоперевірки.

1. Стійкість деревини до дії води.
2. Руйнівний вплив на деревину мінеральних кислот.
3. Руйнування деревини при дії на неї водних розчинів їдких лугів.
4. Біостійкість деревини.
5. Основні причини біоруйнування деревини.
6. Фактори, що впливають на біостійкість деревини.
7. Конструктивні заходи щодо захисту деревини від корозії.
8. Вогнезахист дерев'яних матеріалів.
9. Методи захисту деревини від біоруйнування.

ТЕМА 12

БІОЛОГІЧНА КОРОЗІЯ БУДІВЕЛЬНИХ МАТЕРІАЛІВ

План:

- 12.1. Біокорозія металів.
- 12.2. Мікробіологічна корозія бетону.
- 12.3. Біокорозія органічних будівельних матеріалів.
 - 12.3.1. Біокорозія полімерних матеріалів.
 - 12.3.2. Біокорозія лакофарбових матеріалів.
 - 12.3.3. Біокорозія деревини.
- 12.4. Способи захисту.

Під біокорозією розуміють порушення функціональних властивостей матеріалів і конструкцій об'єктами живої природи. До біовпливів відносяться гризуни (щури, миші, хом'яки та ін.), терміти, хробаки, молюски (рапани, мідії, устриці тощо), грибкові ураження, бактерії, зелені і блакитні водорості, мохи, коріння рослин тощо.

В більшості випадків біокорозія супроводжує інші види корозії матеріалів, які спостерігаються в ґрунті та рідких середовищах (морська, річкова і стічні води). Ушкодження можуть бути зумовлені такими факторами:

а) біомеханічні, коли пошкодження утворені проникненням кореневої системи рослин і дерев через дефекти структури комунікацій, колекторів та ін. Або проростанням водоростей або моху прямо на конструкції. Або гризуни просто механічно дроблять матеріали;

б) біохімічні (наприклад, хробаки виділяють секрети зі своїх залоз, які призводять до корозії сталі або бактерії, як продукти своєї життєдіяльності, утворюють агресивні гази або кислоти).

12.1. Біокорозія металів

Найбільш руйнівним для металів є біохімічний фактор, від якого завдаються великі збитки каналізаційним системам, підземним та підводним конструкціям.

Тільки в нафтовій промисловості близько 80% корозійних пошкоджень труб і устаткування пов'язано з впливом мікроорганізмів. Найбільший збиток будівельним металоконструкціям та обладнанню спричиняють такі мікроорганізми, як бактерії (мікробіологічна корозія) і гриби (мікологічна корозія).

Мікробіологічна корозія підрозділяється на два види:

- аеробну (протікає в присутності кисню);
- анаеробну, що протікає без доступу кисню (як правило, в умовах стоків): метанове бродіння, гниття органічних речовин, амоніфікація сечовини, сульфатредуруючі бактерії.

Так, тіонові бактерії живуть у середовищі, насиченому киснем, і сприяють окислюванню сірки сульфідів, тіосульфідів та інших сполук, що містять сірку, внаслідок чого, у кінцевому підсумку утворюється сірчана кислота. Значення рН при цьому знижується до 5 або 1. У такому середовищі руйнується не тільки сталь, але й інші метали (цей вид корозії був зафіксований при будівництві Київського метрополітену). Там корозія болтів та інших кріпильних з'єднань досягала 0,4 мм/рік.

Аеробні нітрифікуючі бактерії – забезпечують свою життєдіяльність за рахунок окислення аміаку і амонійних солей до азотної кислоти, що також призводить до зниження рН.

Джерелом життєдіяльності залізобактерій служить процес окиснення 2-х валентного заліза у 3-х валентне, а електрон бактерії використовують для нейтралізації пероксиду водню, який виділяється в процесі їх життєдіяльності. Цей процес призводить до утворення гідроксиду заліза, який перетворюється на іржу.

Анаеробні бактерії призводять до утворення вуглеводів, цукру, азотної кислоти, вуглекислого газу.

Мікологічна корозія обумовлена дією продуктів життєдіяльності грибів – метабонітів. Цей вид найбільш поширений у гумусовому ґрунті. Існує багато видів грибів, а їх вигляд залежить від температурно-вологісного режиму. Вони

розселяються великими колоніями, але зараження може здійснюватися і спорами. Умовами зараження грибами є не тільки волога, але і різні забруднення поверхні. Руйнування відбувається продуктами життєдіяльності грибів, які, наприклад, порушують захисні плівки металів і прискорюють корозію.

На жаль, на сьогоднішній день спеціальних нормативних документів по боротьбі з біокорозією не розроблено.

Для захисту металів від цього виду корозії застосовують:

- обробку експлуатаційних середовищ засобами, що пригнічують ріст бактерій – бактерицидами (мідний купорос CuSO_4 , Cl_2 , срібна вода, концентрацією 0,1...0,5 мг/л)
- аерація середовища;
- забарвлення металів захисними біоцидними лакофарбовими покриттями (оксидними, фосфатними);
- підвищення якості стикових з'єднань колекторів, підземних комунікацій і використання біоцидних складів для закарбування стиків;
- розробка конструктивних спеціальних матеріалів, що володіють бактерицидними властивостями.

12.2. Мікробіологічна корозія бетону

Процес руйнування неметалевих будівельних матеріалів, таких як бетон, цегла, штукатурка, різного призначення сухі будівельні суміші також пов'язаний з дією на них мікроорганізмів. При цьому пошкодження або руйнування таких конструкцій викликано комплексним впливом мікроорганізмів, фізичної і хімічної корозії.

Мікробіологічна корозія цементних бетонів зустрічається в житлових і промислових будинках, транспортних і гідротехнічних спорудах, частіше уражаються елементи відстійників, градирень, колекторів, трубопроводів, опори комунікацій, підлоги підприємств харчової промисловості. Зовнішніми ознаками пошкодження мікроорганізмами мінеральних будівельних матеріалів є їх спучування, розтріскування, відколювання цілих фрагментів штукатурки або

цегли, на підлозі і стінах проступають темні плями. Часто цим явищам сприяють кліматичні умови (висока вологість, перепади температур). Вважається, що середовище, яке контактує з бетоном і залізобетоном, буде небезпечним, коли має $pH = 7,2 \dots 7,6$, а $E_h \leq 0,1$.

Як правило, будівля з бетону (або цегли) уражається грибами і бактеріями дуже сильно, при цьому фасад уражається звичайно цвілевими грибами і бактеріями на велику глибину (>5 мм), а внутрішні приміщення, в яких спостерігаються ознаки протікання, практично тільки бактеріями різних видів. Крім зазначених видів біоуражень, необхідно назвати і пошкодження паразитуючою рослинністю (зелені розводи на будинках), збудниками якої є водорість *Algae*, що призводить відчутного руйнування.

Значне ураження мікроорганізмами як фасадних будівельних матеріалів, так і матеріалів для внутрішніх приміщень може вплинути на зниження санітарно-гігієнічної характеристики будинків. Фасадні будівельні матеріали пошкоджуються переважно грибами і бактеріями, серед яких присутні як споротвірні, так і неспоротвірні форми. У штукатурці, як правило, гриби не спостерігаються через значну лужну реакцію матеріалу, що є згубною для росту і розвитку мікроміцетів. Штукатурка як правило уражається бактеріями.

Мікроорганізми створюють на поверхні конструкцій агресивне середовище з продуктів своєї життєдіяльності у вигляді кислот, кислих газів, сульфідів, аміаку та інших агресивних речовин. Широкі дослідження впливу бактерій на бетон установили, що найбільше руйнують цементний камінь і бетон дінитрифікуючі бактерії, що окислюють сірку. У результаті діяльності цих бактерій утворюється сірчана кислота, що і руйнує бетон. Значно знижують міцність бетону й анаеробні азотфіксуючі бактерії. Вони утворюють масляну кислоту, яка також є агресивною. У цьому випадку зменшуються сили зчеплення складових частин каменю внаслідок утворення олеату кальцію і відбувається розкладання вапна та гідратних новоутворів під впливом іонів водню.

Найбільш небезпечними щодо бетону і залізобетону є тіонові нітрифікуючі, вуглеводоокислюючі й сульфатредуючі бактерії, а також гриби, що утворюють

у результаті своєї життєдіяльності неорганічні й органічні кислоти. Небезпечні для бетону й уролітичні бактерії. Вони діють в основному на сечовину (що міститься в стічних водах), гідролізують її, виділяючи при цьому аміак і вугільну кислоту. Аміак може взаємодіяти в присутності вапна цементу із сульфатами води й утворювати легкорозчинну сіль $\text{CaSO}_4 \cdot (\text{NH}_4)_2\text{SO}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$.

Механізм дії біогенної сірчаноокисlotної корозії виявляється в наступному. Летючі сполуки сірки (H_2S , органічні полісульфіди) перетворюються бактеріями через проміжну ступінь у вигляді елементарної сірки. Сірчана кислота виробляється бактеріями роду *Thiobacillus*, які називають «пожирателями бетону». У свіжозамішаному бетоні, який має високолужне середовище ($\text{pH} > 12$), ці бактерії не заселяються. Але в результаті карбонізації значення pH зменшується до 9 і нижче, а в такому середовищі розвиваються вищевказані бактерії і їх різновиди. Унаслідок життєдіяльності бактерій pH на поверхні бетону знижується ще більше – до 5 і менше, і створюються умови, необхідні для розвитку цих небезпечних для бетону бактерій. У каналізаційних системах особливо піддаються корозії ділянки з високою концентрацією летючих сполук сірки.

Біогенна сірчаноокисlotна корозія залежить як від потоку стічних вод, так і від пори року. У місцях завихрень потоку стічних вод (наприклад, на насосних станціях) завжди вивільняється більше летючих сполук сірки. У літні місяці їх концентрація ще підвищується, тому що в цей період створюються більш сприятливі умови для бактерій, через більш високі температури. Споживання населенням білків (молоко і молочні продукти, м'ясо і м'ясні продукти), використання сульфатовмісних миючих засобів і частково більш високі температури стічних вод (наприклад, унаслідок зливу в каналізацію гарячої води з пральних машин) також створює сприятливі умови для мікроорганізмів, які беруть участь у біогенній сірчаноокисlotній корозії [6].

Утворення летючих сполук сірки H_2S здійснюється бактеріями в анаеробних умовах (без кисню) із сульфатів у стічних водах за такою реакцією:



Але навіть незначні сліди кисню можуть загальмувати діяльність цих бактерій. Методи боротьби з біогенною сірчаною корозією можна розділити на пасивні й активні.

Метою активних заходів є мінімізація умов, що сприяють біогенному утворенню сірчаної кислоти. До них відносяться: запобігання утворенню H_2S і емісія H_2S та інших летючих сульфідів зі стічних вод. Це досягається за допомогою спеціального конструювання каналізаційної мережі і відповідних умов експлуатації, а саме: достатній ухил каналізаційного трубопроводу; запобігання застою стічних вод або турбулентності і завихрень потоку; вентиляція шахт (щоб було надходження кисню); очищення і промивання каналізаційних систем; видалення осаду за допомогою механічного чищення; по можливості підтримка температури стічних вод на рівні нижче $20^{\circ}C$, наприклад, за рахунок додавання свіжої води.

Пасивні методи захисту спрямовані на захист бетону від дії сірчаної кислоти. До них відносяться: нанесення покриттів і шпаклівок на синтетичній основі; обшивання синтетичними плівками і плитами, а також захисними керамічними елементами. Ефективним методом захисту також є нанесення синтетичних смол, але цей спосіб дуже дорогий і виконується в декілька етапів, а саме: очищують поверхню пісковим струменем, нагрівають основу до $+20^{\circ}C$ і наносять смолу в кілька шарів товщиною до 3 мм.

Одним з видів споруд, які через їх особливості сильно піддаються мікробіологічним впливам, є градирні (охолоджувальні вежі). У них утворюється пароповітряна суміш, що відводить теплову енергію, при цьому внутрішні стінки вежі рівномірно нагріваються приблизно до $30^{\circ}C$. Протягом більшої частини року пара має відносну вологість повітря 95% і великих коливань температури не відбувається. Таким чином, тут створюються сприятливі умови для життя і розмноження бактерій.

На бетонних поверхнях охолоджувальних веж із $pH = 5...6$ існують бактерії, що біологічним способом утворюють неорганічні кислоти, такі як азотну і сірчану, що й обумовлює пошкодження бетону у вигляді відшаровування піску і

відколювання цілих фрагментів бетону. Бактерії утворюють азотну кислоту (нітрифікати), що сприяє зниженню рН до 5...6, а кальцієва складова в результаті цього переходить у розчин $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

У такому разі найбільш дієвим способом боротьби з біокорозією є обробка експлуатаційних середовищ бактерицидами – водним розчином мідного купоросу (0,1...0,3 мг/л) і хлором (0,4...0,5 мг/л). Ефективним є облицювання конструкцій кислотостійкими матеріалами (плиткою або цеглою).

Стічні води каналізаційних труб є сприятливим середовищем для розвитку анаеробних бактерій, внаслідок активності яких концентрація сірчаної кислоти на вологій поверхні труб може досягати 23%. При несприятливих умовах бетонні труби круглого перерізу кородують у середньому зі швидкістю 3 мм/рік. Установлено, що шар анаеробних бактерій в каналізаційних трубах складає від декількох міліметрів до декількох сантиметрів і утворюється нижче рівня стічних вод. Цей бактеріальний шар розподіляється рівномірно по всій довжині труб (у 1 см³ цього шару міститься більше 108 видів анаеробних бактерій). Товщина бактеріального шару залежить від сили тертя в граничному шарі «стінка труби – стічна вода» і забруднення стічних вод. Сила тертя залежить, у свою чергу, від густини стічних вод, ухилу каналізаційних труб і інших параметрів. Повністю усунути можливість утворення бактеріального шару на поверхні каналізаційних труб практично неможливо, але встановлені норми щодо допустимої товщини бактеріального шару.

На підприємствах харчової промисловості біокорозія розвивається в наслідок прискореного розмноження грибів і бактерій при виробництві харчової олії, м'ясопродуктів, пива, вина, безалкогольних напоїв, мальтозо-паточної і кондитерській продукції, дріжджів та ін. Тому слід приділяти особливу увагу вибору видів бетону й антисептиків [6].

Дослідження довели, що застосування процесу кремнефторизації значно сповільнює, але не припиняє корозію цементного бетону при його контакті з тваринними жирами. Магnezіальні цементи не стійкі в агресивному середовищі жирів і не можуть використовуватися у виробничих приміщеннях. Не можна

застосовувати сірчаний цемент у бетонах для покриття підлоги, тому що під впливом нагрітого жиру відбувається її руйнування.

Існують бетони стійкі до органічних агресивних середовищ, наприклад, пластбетон на основі фурфурол-ацетонового мономеру (мономер ФА), але він виділяє в повітря фурфурол і ацетон. Санітарно-хімічні й токсикологічні дослідження показали, що як у ранній термін, так і при підвищених температурах концентрації летючих компонентів пластбетону у вигляді фурфуролу й ацетону значно нижче допустимих концентрацій цих речовин у повітрі і тим більше у виробничих приміщеннях. Тому пластбетон на основі мономеру ФА можна рекомендувати як матеріал для будівельних конструкцій на підприємствах харчової промисловості. Його також застосовують у легкій, хімічній і медичній галузях промисловості. З метою застосування світлих і кольорових пластбетонів, хімічно стійких при контакті з органічними речовинами, було запропоновано синтетичне в'язуче – термопластична епоксидна смола ЕД-6.

На дріжджових виробництвах живильне середовище, на якому вирощуються пекарські дріжджі, є сприятливим для розвитку всіх мікроорганізмів, а в умовах сильної аерації можуть розвиватися і різні види бактерій. У результаті штукатурка стін і стелі покривається тріщинами глибиною до 5 см, темними плямами і чорним нальотом, який змивається тільки водою під тиском, що ще більш інтенсифікує руйнування цементного бетону, викликаючи вилугування з нього вільного вапна.

Технологічне середовище пивоварних виробництв приводить до руйнування не тільки підлоги і стін, але й фундаментів, нижньої частини колон, теплоізоляції варочних котлів, труб. Руйнування будівельних бетонних конструкцій протікає дуже швидко. Свіже пиво активніше руйнує глиноземистий цемент, ніж портландцемент, але і портландцемент у складі звичайних бетонів руйнується теж доволі швидко. Тому цементні бетону не придатні для влаштування підлоги на пивзаводах, тому що корозія призводить до частих ремонтів, простоїв виробництва, погіршення санітарного стану.

Аналогічний стан у цехах з виробництва безалкогольних напоїв. Цукор, есенції, плодово-ягідні екстракти, сусло для виробництва хлібного квасу є досить сильним середовищем, що викликає біокорозію мінеральних будівельних матеріалів, у тому числі цементного каменю і бетону. Стічні води цих виробництв, що містять кальціновану соду, хлорне вапно, які використовують при митті посуду і підлоги, також сприяють руйнуванню цементних бетонів. Вода внаслідок дифузії проникає в глибину бетону, насичується вапном і з часом вимиває його з бетону у вигляді гідроксиду кальцію. У результаті один з елементів кристалічного зростка, що забезпечує високу міцність цементного каменю, руйнується. Тому на вищевказаних виробництвах фахівці рекомендують застосовувати безцементні пластбетони на основі фурфуролацетонного мономеру або епоксидних смол, що мають бактерицидні властивості.

Досвід експлуатації будівель на мальтозопаточному і кондитерському виробництвах показав, що після 3...4 місяців експлуатації конструкції виходять з ладу або мають ознаки руйнування. Це пов'язано з тим, що до складу продукції таких виробництв входять сахароза, мальтоза, глюкоза, фруктоза, які є досить агресивними по відношенню до цементних бетонів.

У кондитерських цехах самими агресивними середовищами є карамельна і мармеладна маса, яблучне пюре і цукрові сиропи, тому що в конструкціях утворюються легкорозчинні солі металів. Кращим захистом у цих галузях виробництва є використання в конструкціях епоксидних пластбетонів, що мають підвищену корозійну стійкість, особливо їх рекомендують для влаштування підлог.

Залізобетонні ємкості виноробної промисловості повинні мати високу хімічну стійкість до дії винопродуктів, органічних кислот, спиртів, ефірів, дубильних і барвних речовин, засобів для миття і дезінфекції, а також непроникність і водостійкість, високу механічну міцність, гладку поверхню, що запобігає скупчуванню і розвитку мікроорганізмів. Такі великі вимоги ускладнюють застосування залізобетонних резервуарів без спеціальних захисних покриттів унаслідок їх малої корозійної стійкості.

Традиційно захисні покриття на внутрішній поверхні залізобетонних ємкостей створюють шляхом обробки розчинами сірчаної і винної кислот, сумішшю парафіну, каніфолі і бітуму. З розвитком хімії високомолекулярних сполук з'явилися захисні покриття для підприємств виноробної промисловості, такі як бакелітовий і гліфталевий лаки, лак ВХЛ-400, вініпласт, поліметілметакрилат, епоксидні смоли, епросини, поліефірні смоли та ін. Але у зв'язку з крихкістю, низькою механічною міцністю і токсичністю їх застосування обмежене.

Найбільш ефективним захистом у цьому випадку служать плівкові покриття, що складаються з епоксидної смоли, тальку, поліетиленполіаміну й етилового спирту.

Для антисептування харчових об'єктів застосовують дезінфікуючі розчини, наприклад, вітчизняний антисептик «Катмін Б» і спеціальні покриття з додаванням біоцидних препаратів, ефективних для боротьби з небажаними бактеріями. З 1999 р. зареєстровано дезінфікуючий засіб «Септабик» (ізраїльського виробництва), який не містить хлору, альдегідів, фенолів і відноситься до третього класу помірковано небезпечних сполук без подальших наслідків. Цей засіб призначений для медичної дезінфекції при інфекціях бактеріальної, вірусної і грибової етіології в установах різного призначення, у тому числі для дезінфекції поверхонь і устаткування в харчовій промисловості.

Для дезінфекції і стерилізації в харчовій промисловості застосовують розчини препаратів «Біопаг» і «Фосфопаг», що є універсальними дезінфікуючими засобами нового покоління. Вони мають антимікробну дію стосовно багатьох мікроорганізмів: бактерій, анаеробної інфекції тощо.

Для житлових і промислових будівель нехарчового призначення при реконструкції, реставрації і ремонті, особливо вологих підвальних приміщень, цоколів будинків і вологих приміщень найкраще використовувати «Картоцид-компаунд» різних марок, але після попереднього висушування поверхні.

Однією з серйозних причин руйнування мінеральних матеріалів у вигляді штукатурки, бетону, природного каменю, цегли є їх гідрофільність. Замерзання

води в порах матеріалу викликає його руйнування, а заселення пор грибами і водоростями призводить до біокорозії. Для вирішення цієї проблеми існує спосіб гідрофобізації. Гідрофобізатори проникають вглиб матеріалу, вистилають поверхню його капілярів і роблять їх такими, що не змочуються, а гігроскопічний матеріал – водовідштовхувальним. Середовище під гідрофобізованою поверхнею зберігає здатність «дихати», бо капіляри тільки трохи звужуються. Мінеральні матеріали після обробки гідрофобізаторами висихають, легшають, збільшують міцність і морозостійкість, у них підвищуються теплоізоляційна здатність. До того ж це один із способів боротьби з висолами, тому що солі, які містяться в камені або цеглі нікуди не пропадають і не виходять назовні. Сучасні гідрофобізатори – це матеріали на основі кремнійорганічних сполук. До них відносяться «Асолін-ВС», «Аквастоп-А», «Тіпром ОФ», «Тіпром К».

«Асолін-ВС» – кремнійорганічний гідрофобізатор (німецького виробництва), який призначений для нанесення на керамічну і силікатну цеглу, мінеральну штукатурку, мінеральні фарби, бетон, азбоцемент, штучний камінь на цементній основі і на природний камінь, але є непридатним для обробки синтетичних фарб.

«Аквастоп-А» (російський препарат) є пожежобезпечним, не містить органічних розчинників, але має меншу глибину проникання в матеріал, хоча це має значення тільки для погановбираючих матеріалів. Так, на щільних бетонах захисне покриття має товщину 2...3 мм, а на керамічній цеглі – кілька сантиметрів.

Препарати «Тіпром ОФ» і «Тіпром К» є екологічно чистими, не містять розчинників і розводяться водою. Вони добре проникають у матеріал і створюють глибокий водовідштовхувальний шар. Слід відзначити великий термін їх служби – 10 років. Після обробки цими препаратами морозостійкість матеріалу збільшується в кілька разів, а міцність зростає на 24...26%. Різновидом цих препаратів є «Тіпром В». Його застосовують для захисту цоколів, відливів, балконів. Він може застосовуватися як ґрунт для будь-яких фасадних фарб, у тому числі на водній основі, при цьому зменшується витрата фарби вдвічі, а термін служби збільшується в 3...6 разів. Якщо до його складу доданий антисептик, він

набуває фунгіцидного ефекту і на обробленій поверхні грибні колонії вже не з'являться.

До матеріалів, що потребують захисту від біокорозії, відносяться також герметики. На поверхні прозорих або білих герметиків під впливом цвілевих грибів з'являються плями і нальоти від коричневого до чорного кольору, що негативно позначається на зовнішньому вигляді споруди. У різних країнах проводяться дослідження з розробки конструктивних і хімічних способів захисту герметизуючих матеріалів від ураження цвілевими грибами, особливо матеріалів на основі кремнійорганічних сполук, незалежно від наявності в їх складі фунгіцидів.

На основі цих досліджень вироблені наступні рекомендації із захисту герметизуючих полімерних матеріалів:

- обов'язкове додавання антисептиків до їх складу;
- не допускати постійного зволоження герметика;
- герметик при необхідності треба обробляти чистою водою (без миючого засобу);
- поверхня герметика має бути чистою і періодично дезинфікуватися.

Додатковими заходами боротьби є підтримка в приміщенні відповідних температури і вологості повітря.

Для гідроізоляції конструкцій і споруд використовують гідроізоляційні матеріали, які умовно можна розділити на дві групи: традиційні та матеріали проникаючої дії.

Традиційні матеріали при всіх їх позитивних якостях мають ряд істотних недоліків. Але, створюючи щільну, міцну захисну плівку, вони працюють окремо від матеріалу самої конструкції, через несумісність їх реологічних деформативних властивостей. Це приводить до їх відшарування з наступною втратою захисних функцій.

Більш перспективними є матеріали проникаючої дії, застосування яких значно підвищує експлуатаційні характеристики, наприклад, бетону. Принцип їх дії полягає в проникненні під впливом осмотичного тиску хімічно активних

речовин у капілярно-пористу структуру бетону, де, взаємодіють зі складовими цементного каменю. Наслідком є ущільнення структури бетону, перекривається доступ воді, але не повітрю. Глибина проникнення такого герметика в бетон може досягати 100 мм і більше (суцільним фронтом) залежно від щільності основи. До таких матеріалів відносяться суміші «Віатрон» «Гідротекс», мастика «Гіпердесмо», «Акватрон», «Пенетрон», гнучка цементна мембрана «Фенікс», «Еволіт-гідро» та ін. Кожна марка має свою область застосування. Ці препарати не токсичні і вирішують цілий ряд завдань, а саме гідроізоляційний захист конструкцій, антибактеріальна санація, теплоізоляція будинків і споруд.

12.3. Біокорозія органічних будівельних матеріалів

12.3.1. Біокорозія полімерних матеріалів

В останні роки в промисловості й будівництві досить широко впроваджуються синтетичні полімерні матеріали. Раніше передбачалося, що пластики не піддаються дії біокорозії, але такі випадки спостерігаються досить часто. Результати досліджень показали, що самі по собі пластмаси менш піддані руйнуванню мікроорганізмами, ніж їх складові компоненти, такі як стабілізатори, пластифікатори, барвники, наповнювачі, що робить полімерні матеріали більш уразливими для мікроорганізмів, змінюючи їх забарвлення, викликаючи втрату еластичності й зниження міцності.

Є припущення, що для мікроорганізмів пластифікатори і стабілізатори служать живильним середовищем, тому що до їх складу входять ефіри жирних кислот, а вони дуже сильно піддаються руйнуванню грибами. Інші вчені затверджують, що гриби уражають полімери з довгими ланцюжками молекул, типу поліетилену, полівінілхлориду, полістиролу, витягаючи з них вуглець. У процесі впливу на матеріал гриби, виділяючи ензими, руйнують довгі ланцюги молекул, розчленовуючи їх на більш короткі фрагменти, після чого вони стають доступні грибам.

Після ураження матеріалу грибами настає його повна деструкція, причому гриби створюють сприятливі умови і для розмноження бактерій, під впливом яких відбувається руйнування поверхні полімеру.

Для надання полімерним матеріалам стійкості до мікробіологічної корозії у ряді випадків можна обмежитися регулюванням температурного режиму, особливо на складах при їх зберіганні. Найбільш надійним способом є антисептування, причому введення антисептика більш ефективно на стадії виготовлення полімерного матеріалу.

12.3.2. Біокорозія лакофарбових матеріалів

Вплив біокорозії зазнають також багато видів лакофарбових матеріалів. Можуть уражатися мікроорганізмами емульсійні фарби і такі, що містять лляну олію, на основі алкідних смол, поліуретанів та ін. Так, цвілеві гриби звичайно утворюються на зволжених пофарбованих поверхнях стін, стель, віконних блоків, при цьому з'являються чорні й коричневі плями, відбувається відшарування фарби. Ураження може бути прямим і непрямим. Установлено, що гриби синьої гнилі можуть уражати лакофарбову плівку, розвиваючись не на поверхні, а під нею.

Попередити біологічні пошкодження лакофарбових матеріалів, таких як лаки, фарби, емалі і мастики, без погіршення їхніх експлуатаційних характеристик можна доданням до їх складу фунгіцидів, наприклад, «Картоциду» (це препарат нового покоління і відноситься до металовмісних сполук) у кількості 4%. При санації приміщень з підвищеною вологістю (підвали житлових будинків і споруд, овочесховища тощо) бажано після обробки «Картоцидом» покрити оброблені поверхні гідроізолюючими матеріалами.

Останнім досягненням науки є використання в якості біодобавок для лакофарбової продукції і сухих сумішей (шпаклівки, штукатурки, ґрунтовки) наночастинок срібла, антисептичні властивості якого відомі з глибокої давнини.

12.3.3. Біокорозія деревини

Одним з важливих завдань при використанні об'єктів, виконаних з деревини і деревних матеріалів, є підвищення терміну їх служби. Відомо, що для заготівлі 20 млн. м³ деревини, що йде на протигнільні ремонтні роботи, щорічно вирубується ~ 300 тис. га лісу.

Деревина як будівельний матеріал відрізняється високими механічними і теплотехнічними властивостями, а низька щільність, транспортабельність, декоративність обумовлює економічну доцільність широкого її застосування в будівництві. Поряд з цим деревина має ряд недоліків, пов'язаних із впливом біологічних агентів – грибів, цвілі і комах. Деревина як субстрат, будучи неоднорідною за складом і структурою, є живильною речовиною і місцем існування мікроорганізмів, що селяться в ній. Якщо умови істотно міняються в часі, змінюються і комплекси мікроорганізмів.

Вологість і застій повітря сприяють розвитку грибів у деревині. При огляді конструкцій необхідно звертати увагу на характерні ознаки ураження деревини, а саме: наявність мокрих плям і цвілі на стелі, перегородках, конструкціях типу крокв, балок та ін.; прогини і хиткість дерев'яних перекриттів; специфічний грибний запах у закритих приміщеннях; зміна кольору деревини, її руйнування, глухий звук при ударі. При наявності хоча б однієї з цих ознак треба провести більш ретельне обстеження конструкцій з їх розкриттям.

Існують такі види грибів, що уражають деревину: гриби цвілі; гриби синяви; гриби гнилі; гриби помірної гнилизни. Основними елементами живлення грибів є вуглець, азот, фосфор, залізо, кальцій і магній, джерелом енергії служить глюкоза. Якщо глюкоза знаходиться в нерозчинній формі, наприклад, у вигляді целюлози, паперу, бавовни, деревини, то гриби виділяють ензими, що переводять ці матеріали в зручну для засвоєння форму. Здатність цвілевих грибів уражати таке широке коло матеріалів пояснюється наявністю в них великого набору ферментів, склад яких може змінюватися залежно від джерела живлення. Фумарова, глюконова, щавлева, бурштинова та інші кислоти, що є проміжними продуктами цього процесу, викликають корозію органічних матеріалів – роз'їдання, зниження

маси, зміна забарвлення, втрата міцності. Крім цього ураження деревини цвілью робить її гігроскопічною, що сприяє виникненню гнилизни.

Найбільшу небезпеку мають гриби, що викликають гнилизну. Для свого живлення вони використовують стінки клітин, що різко знижує міцність деревини. Швидкість росту грибів гнилі залежить від вологості, температури і провітрювання приміщення.

Специфіка пиломатеріалів з деревини полягає в тому, що їх виготовляють зі свіжозрубаного круглого лісу, заболонь яких має ще живі клітини. Прийнято розрізняти наступні типи грибкових уражень свіжозрубаної деревини: цвіль; забарвлення заболоні; брунатність (зустрічається тільки в листяних порід). Усі ці пошкодження супроводжуються зміною кольору деревини залежно від характеру зараження деревини і поширення в ній грибів розрізняють поверхневе і глибоке забарвлення і два види ураження – підшарову і підкладкову синяву. До поверхневого відноситься забарвлення, що проникає углиб деревини менш ніж на 2 мм, тобто приблизно на величину пропуску на стружку. До глибокого відносяться добре помітні на поверхні забарвлення, що проникають вглиб деревини більше ніж на 2 мм. Такий вид ураження деревини призводить до істотного зменшення в'язкості, в порівнянні зі здоровою деревиною, тому її застосування для виготовлення відповідальних деталей, що мають ударні навантаження, обмежене.

Існує багато видів грибів, які руйнують деревину. Вони розрізняються між собою за формою, будовою і забарвленням грибниці, шнурів, плодових тіл і спор, а також за швидкістю і ступенем руйнування деревини. Часто ураження деревини має комплексний характер. Будь-яке біологічне пошкодження створює сприятливі умови для виникнення інших видів уражень. Наприклад, свіжозрубаний ліс піддається нападу комах, таких як жук-вусань і терміти. Коли в деревині з'явилися канали, проїдені жуками, займатися шприцуванням цих каналів вже марно, тому що жуки звідти вже пішли.

Необроблений антисептиками або іншими захисними засобами сухий лісоматеріал також легко уражається термітами, причому терміти сильніше всього

уражають вже уражену грибами деревину. Тому більше шести місяців навіть чиста, але не оброблена антисептиком деревина лежати не може. Зберігати її треба обов'язково в провітрюваних приміщеннях, не припустиме створення «парникового ефекту».

Серед шкідників мертвої деревини в будівлях особливо поширені точильники, вусані й слоники деревогризи. За силою руйнування деревини вони не поступаються грибам, але мають осередковий характер, тому що жуки з покоління в покоління відкладають яйця в те саме місце, а це сильно послаблює дерев'яні конструкції і може призвести до їх обвалення.

12.4. Способи захисту

Основними методами захисту дерев'яних конструкцій від біопшкоджень є проведення конструктивних заходів і застосування хімічних методів захисту.

Конструктивні заходи розробляють на стадії проектування будівництва, ремонту або реконструкції цивільних будинків з різним функціональним призначенням разом з прийнятими при цьому архітектурно-планувальними і конструктивними рішеннями. Основним їх завданням є виключення можливості зволоження дерев'яних конструкцій у період експлуатації будинків. Конструктивні заходи дають також змогу висушувати сиру деревину в будинках, хоч використання сирих лісоматеріалів не рекомендується.

Дуже небезпечним джерелом зволоження є конденсація вологи. У всіх випадках вона пов'язана з перепадом температур. Конденсація може бути безперервною (систематична конденсація) протягом тривалого періоду експлуатації або пульсуюча, що діє короткочасно але з багаторазовим повторенням (диференціальна конденсація). Сконденсована волога може випадати як на поверхні, так і в товщі матеріалів. Конденсація відбувається протягом усього часу, поки температура матеріалу залишається нижче температури точки роси повітря, що омиває матеріал. При цій температурі повітря температура точки роси тим вища, чим більша його відносна вологість.

У разі застосування паропроникних матеріалів у зовнішніх стінах будинків з опаленням виникає систематичний дифузійний рух водяної пари, спрямований у

бік меншого парціального тиску. У районах з холодним кліматом такий рух вологи встановлюється на весь зимовий період у напрямку з приміщення назовні. При утепленні стін зовні конденсація не відбувається, тому що температура шарів стіни, прикритих теплоізоляційним матеріалом, залишається вище температури точки роси.

Пароізолюючий шар на холодній зовнішній поверхні стіни перешкоджає виходу водяної пари і на внутрішній поверхні відбувається конденсація вологи. Улаштування такого шару на теплій поверхні стіни, навпаки, перешкоджає прониканню пари з приміщення в стіну, така конструкція забезпечує висихання матеріалу стіни навіть якщо його первинна вологість була підвищеною.

Використовують конструкції дахів з поєднаною дією: влаштовують з холодної сторони покриття паронепроникним руберойдом, щоб водяна пара не проникала в товщу теплоізоляційного матеріалу а знизу укладають шари пароізоляції. Кращим є рішення, коли під покрівельним матеріалом влаштовують повітряний прошарок, зв'язаний із зовнішнім повітрям. Таким чином можна досягти висихання матеріалу.

Для запобігання загниванню дошок підлоги або плитних матеріалів, що укладаються на ґрунт або на піщану подушку, треба провітрювати підпілля, застосовувати сухі матеріали основи або влаштовувати суцільний пароізолюючий шар. У дощатих перекриттях слід влаштовувати продухи, а кінці балок, що вставляються в гнізда, обмазувати або обертати гідроізоляційними матеріалами й укладати із зазором не менше 3 см між стінкою гнізда і торцем.

У горищних перекриттях, щоб уникнути конденсату на конструкціях, які несуть навантаження, необхідно, щоб тепле повітря з приміщень не проникало через перекриття.

Хімічний захист деревини від біокорозії передбачає застосування антисептиків. Антисептики повинні відповідати таким вимогам: безпечність для людей; ефективність дії проти всіх різновидів мікроорганізмів, на які вони спрямовані; економічність; хімічна стабільність; не проявляти активність щодо фізичних і хімічних властивостей матеріалу; не погіршувати інші показники якості виробів.

Крім того, антисептики повинні мати специфічні властивості: не впливати на обробку матеріалу; не підвищувати його горючість; добре проникати в деревину, щоб забезпечити захист на якомога більшу глибину; добре розчинятися у воді або в доступних легких органічних розчинниках; не надавати запаху деревині після її обробки.

Хімічні речовини, які використовують для знищення тих чи інших видів шкідливих організмів, називаються пестицидами. Пестициди широко застосовують для боротьби з мікроорганізмами, що викликають слизоутворення у водних системах і біологічне обростання устаткування, для захисту органічних целюлозовмісних матеріалів, від руйнування мікроорганізмами (гриби, бактерії та ін.), а також для знищення в них хвороботворних мікробів.

Мінімальна кількість пестициду або його мінімальна концентрація, необхідна для повного знищення бактерій, називається бактеріцидною, а для пригнічення їх розвитку – бактеріостатичною. Вимоги до пестицидів:

- знищувати і пригнічувати розвиток усіх видів мікроорганізмів, що є в даному виробництві при такій концентрації, щоб його застосування було економічно доцільне з урахуванням його вартості;

- бути хімічно стійким у даних умовах застосування (рН середовища, температура та ін.);

- не взаємодіяти хімічно з продуктом, що захищається, наприклад, з целюлозою;

- не адсорбуватися і не утримуватися волокнистою масою деревини;

- не утруднювати процес виробництва (спінюватися, прилипати тощо);

- не призводити обладнання до корозії;

- не мати неприємного запаху ;

- не погіршувати якість кінцевої продукції;

- бути нетоксичним для людей, тварин і усіх видів риби, що є у водоймах, куди скидаються стічні води;

- бути недефіцитним і зручним у застосуванні.

За способом застосування найбільш зручними є водорозчинні пестициди, що звичайно не вимагають добавок, а вводяться у вигляді водного розчину. Вибір

антисептика і спосіб його застосування залежать від призначення та умов його використання. Самим перспективним у даний час препаратом для боротьби з біокорозією є серія препаратів «Картоцид-компаунд», що відповідає всім перерахованим вище вимогам.

Для захисту деревини від інших видів корозії існує ще комплексний підхід. При зволоженні дерев'яні конструкції деформуються (розбухають або всихають), у результаті чого елементи жолобляться, розтріскуються, а в клеяних з'єднаннях виникають внутрішні напруження, що знижують їх міцність і довговічність. Природно, що захищена від вологи деревина не піддається і біокорозії. Для захисту від набрякання деревину просочують гідрофобними речовинами або покривають поверхню водостійкими фарбами і лаками. Але така обробка повністю не усуває сорбційного зволоження. Щоб повніше захистити деревину від набрякання, її просочують петролатумом, розплавом сірки, кремнійорганічними полімерами, гідрофобними антисептиками, поліетиленгліколем.

Просочення підвищує опір стиранню, загниванню і дії хімічно агресивних середовищ. Просочену деревину застосовують для опор, стояків, щитів опалубки. Кремнійорганічні полімери мають гідрофобну дію, високу тепло- і термостійкість, здатність хімічно зв'язуватися з деревиною. Це особливо важливо для клеєних конструкцій. Недоліком цього способу є забарвлення деревини жовтим відтінком, що позначається на її декоративних властивостях.

Гідрофобні антисептики корисно застосовувати в тих випадках, коли деревина знаходиться в умовах мінливої вологості повітря або змінних коротких періодів зволоження і висихання. Захист можна проводити шляхом занурення деталей у розчин, короткочасного просочення під вакуумом або шляхом поверхневого нанесення рідких складів на деревину.

При обробці поліетиленгліколем можна використовувати сирі заготовки. Після просочення деревина набухає не більше ніж на 0,5%, тобто в 10 разів менше, ніж до обробки. Оброблену деревину можна стругати, шліфувати, свердлити, склеювати та фарбувати. Для склеювання придатні карбамідні і фенольні клеї, а для фарбування – поліуретановий лак.

Ацетилювання – це обробка деревини парами оцтового ангідриду з невеликою кількістю пари азотної і соляної кислот при $T = 100...130^{\circ}\text{C}$ протягом 8...16 год. У результаті ацетилювання значно зменшується розбухання деревини, підвищується стійкість до загнивання і ураження комахами. Таку оброблену деревину можна застосовувати на відкритому повітрі.

Вибір лакофарбових покриттів для захисту деревини досить широкий – від олійних фарб і оліфи до синтетичних емалей холодного і гарячого сушіння, але їх треба антисептувати. Для прозорої обробки і водозахисну застосовують перхлорвініловий лак та покриття на основі алкідних і вінілових полімерів, а також хлорованого каучуку. Гарні захисні властивості мають фарби й емалі, наповнені алюмінієвою пудрою, яка надає поверхні відсвіту і не перешкоджає волого- і повітрообміну деревини. Їх використовують для фарбування та надання важкозапалювальності клеєним балкам, фермам, панелям стін, козиркам, навісам над платформами.

Питання для самоперевірки.

1. Діагностика ушкоджень і методи відновлення експлуатаційних властивостей будівельних матеріалів і конструкцій.
2. Способи боротьби з біокорозією конструкцій з деревини.
3. Гідрофобізація – як засіб захисту від біокорозії.
4. Захист устаткування від біоушкодження в харчовій промисловості.
5. Корозія полімерних та гумових будівельних матеріалів і виробів.
6. Види біоушкоджень промислової продукції будівельного призначення.
7. Протикорозійні покриття у будівництві.
8. Класифікація і властивості антикорозійних лакофарбових покриттів.
9. Механізм дії біогенних видів корозії.
10. Захисна дія антикорозійних ґрунтовок.

ЛІТЕРАТУРА

1. Москвин В.М. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В.М. Москвин, Ф. Иванов, С.Н. Алексеев, Е.А. Гузеев. - М. : Стройиздат, 1980. – 536 с.
2. Горчаков, Г.И. Строительные материалы : учебник / Г.И. Горчаков. – М. : Высш. шк., 1981. – 412 с.
3. Горчаков, Г.И. Строительные материалы : учебник / Г.И. Горчаков, Ю.М. Баженов. – М. : Стройиздат, 1986. – 687 с.
4. Розенталь, Н.К. Гипсосодержащие пески как заполнители для строительных растворов / Н.К. Розенталь, В.Н. Шишканова, Е.А. Морозов. – М.: Строительные материалы. – 1991. – № 2. – С. 20–22.
5. Grammond, H.J. Quantitative X-ray diffraction analysis of ettringite thaumasite and gypsum in concrete and mortars / H.J. Grammond. – Cement and Concrete Reseach. – 1985. – Vol. 15. – № 3. – P. 431–441.
6. Горшин С.Н. Экологические аспекты биоразрушений и меры защиты деревянных конструкций / С.Н. Горшин. – М.: Стройиздат, 1984. – 115 с.
7. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976.
8. Штарк И. Долговечность бетона / И. Штарк, В. Бернд: Пер. с нем. А. Тулганова; Под ред. П. Кривенко. – К. : Оранта, 2004. – 295 с.
9. Бабушкин В.И. Защита строительных конструкций от коррозии, старения и износа / В.И. Бабушкин. – Харьков: Вища школа, 1989. – 166 с.
10. Чехов А.П. Захист будівельних конструкцій від корозії: навч. посібник / А. П. Чехов, В. М. Глущенко. – К. : Вища школа, 1994. – 224 с.
11. Чернявский В.Л. Адаптация бетона / В.Л. Чернявский; Днепропетровск: Изд-во «Нова ідеологія», 2002. – 115 с.
12. Бабушкін В.І. Захист будівельних конструкцій та споруд від агресивних дій з рішенням практичних задач: навч. посібник / [В.І. Бабушкін, А.А. Плугін, І.Е. Казімагомедов, О.О. Скорик]. – Х.: УкрДАЗТ, 2006. – 214 с.
13. Герасимов В. В. Прогнозирование коррозии металлов / В. В. Герасимов. – М.: Металлургия, 1989. – 120 с.

14. Дорофеев В.С. Технологическая поврежденность строительных материалов и конструкций: монография / В.С. Дорофеев, В.Н. Выровой. – Одесса.- Изд-во «Місто майстрів», 1998. – 165 с.

15. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах. Справочник. – М.: Металлургия, 1986. – 173 с.

Нормативні документи

1. ДСТУ Б В.2.6-193:2013. Захист металевих конструкцій від корозії. Вимоги до проектування; введ. 01.01.2014. – Київ; Мінрегіон України.

2. ДСТУ Б В.2.7-47-96 «Бетони. Методи визначення морозостійкості.»

3. ДСТУ Б В.2.6-145:2010 у частині другого розділу «Бетонні та залізобетонні конструкції».

Навчальне видання

КОНСПЕКТ ЛЕКЦІЙ

з дисципліни

«НАУКОВІ ЗАСАДИ ЗАБЕЗПЕЧЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ
СТІЙКОСТІ МАТЕРІАЛІВ»

(Частина 2)

(для здобувачів вищої освіти спеціальності

192 «Будівництво та цивільна інженерія»)

(Електронне видання)

Укладачі:

ТАТАРЧЕНКО Галина Олегівна

БІЛОШИЦЬКИЙ Микола Володимирович

БІЛОШИЦЬКА Наталія Іванівна

Техн. редактор

Н.І. Білошицька

Оригінал - макет

М.В. Білошицький

Підписано до друку _____

Формат 60×84/16. Папір типограф. Гарнітура Times.

Друк офсетний. Умов. друк. арк. ____. Обл.-вид. арк. ____.

Тираж ____ прим. Вид. № _____. Замовл. № _____. Ціна договірна.

Видавництво Східноукраїнського національного університету
імені Володимира Даля

Адреса видавництва: м. Київ, вул. Іоанна Павла II буд 17, Телефон: +38(050) 218
04 78, факс (064 52) 4 03 42

E-mail: vidavnictvosnu.ua@gmail.com