МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ «БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ» КАФЕДРА ИНЖЕНЕРНОЙ ЭКОЛОГИИ И ХИМИИ

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ «КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МИНЕРАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ»

к лабораторным, лекционным и практическим занятиям по курсам «Химия», «Общая и неорганическая химия»

для студентов специальностей:
7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений (профилизация — Промышленное и гражданское строительство) 7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений (профилизация — Производство строительных изделий и конструкций) 7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений (профилизация — Автомобильные дороги 6-05-0732-02 Экспертиза и управление недвижимостью 6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств (профилизация — Промышленность строительных материалов) 6-05-0811-03 Мелиорация и водное хозяйство 6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование 6-05-0521-02 Природоохранная деятельность



Брест 2024

Методические указания содержат краткие теоретические положения о физико-химических процессах коррозии различных минеральных материалов, используемых в строительстве и строительных технологиях, и описание лабораторной работы, предусмотренной программами курсов «Химия» и «Общая и неорганическая химия» для студентов инженерных специальностей Брестского государственного технического университета. В методические указания включены сведения по технике безопасности при работе в химической лаборатории и индивидуальные контрольные задания для управляемой самостоятельной работы.

Составители: Басов С. В., к. т. н., доцент, доцент кафедры инженерной экологии и химии

Тур Э. А., к. т. н., доцент, заведующий кафедрой инженерной экологии и химии

Акулова О. А., к. т. н., заведующий кафедрой начертательной геометрии и инженерной графики УО «Брестский государственный технический университет»

Рецензенты: Сотников И. Т., Директор филиала «Брестреставрацияпроект», OAO «Белреставрация»

Павлова И. П., к. т. н., доцент, декан строительного факультета УО «Брестский государственный технический университет

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

ВВЕДЕНИЕ

Бетон и железобетон при их правильном изготовлении и применении являются долговечными материалами и могут служить на протяжении многих десятилетий. Но часто в процессе эксплуатации зданий и сооружений конструкции и материалы, из которых они изготовлены, подвергаются многочисленным природным, технологическим и эксплуатационным воздействиям.

Коррозия бетона — это процесс разрушения строительных материалов, изделий и конструкций под влиянием определенных физических, химических и биологических внешних и внутренних факторов.

Коррозия бетона почти всегда начинается с цементного камня (затвердевшего цемента), стойкость которого обычно меньше, чем каменных заполнителей. Цементный камень состоит из химических соединений, образовавшихся в процессе его твердения (двух- и трёхкальциевого силикатов, алюминатов и алюмоферритов кальция). В нем также имеются открытые и закрытые капиллярные ходы и поры, заполненные воздухом или водой. Таким образом, затвердевший цемент представляет собой микроскопически неоднородную систему (капиллярно-пористое тело). Агрессивными по отношению к цементному камню могут быть речные, морские, грунтовые, дренажные, сточные воды, а также находящиеся в воздухе кислые газы.

Грунтовые воды, особенно в районах промышленных предприятий, отличаются исключительным разнообразием по содержанию примесей, вредных для цементного камня. Например, на территории химических заводов грунтовые воды загрязнены минеральными и органическими кислотами, хлоридами, нитратами, сульфатами, солями аммония, железа, меди, цинка, никеля, а также щелочами. Грунтовые воды вблизи металлообрабатывающих предприятий нередко содержат сульфат железа и иные продукты травильных процессов.

Сточные воды заводов и фабрик еще в большей степени, чем грунтовые, обогащены веществами, вызывающими разрушения цементного камня. При спуске неочищенных сточных вод в реки и другие водоемы вода в них может стать агрессивной по отношению к бетону гидротехнических сооружений. В воздухе вблизи некоторых промышленных предприятий часто могут содержаться загрязнения, например: сернистый газ, хлористый водород, оксиды азота и др. Их концентрация обычно находится в пределах санитарных норм, т. е. не вредна для здоровья человека, но часто бывает достаточной, чтобы с течением времени привести к разрушению бетона.

Коррозионные воздействия многообразны. Насчитываются сотни веществ, которые могут входить в соприкосновение с цементным камнем и отрицательно влиять на него. Коррозионное разрушение строительных материалов носит разнообразный характер: химический, физический, физический.

Факторы, воздействующие на здания и сооружения, можно разделить на *внешние* (природные и искусственные) и *внутренние* (технологические и функциональные).

К внешним воздействиям относятся: температура, ультрафиолетовое излучение, радиация (в том числе солнечная), воздушные потоки (ветер), осадки и влага (дождь, град, снег; речные, морские, грунтовые, дренажные, сточные воды),

химические вещества, грозовые разряды, электромагнитные волны и блуждающие токи, звуковые колебания (шум), вибрация, биологические повреждения (грибы, водоросли, плесень, мхи), давление грунта, сейсмические волны и т. д.

К внутренним воздействиям относятся: нагрузки постоянные, временные и кратковременные (собственный вес, оборудование, мебель, люди и т. д.); технологический (функциональный) процесс (удары, вибрации, истирания, работа оборудования, пролив жидкости и т. д.); колебания температуры и влажности; химические вещества; биологические вредители.

Долговечность материалов, конструкций и зданий (сооружений) в целом определяется временем, в течение которого они сохраняют свои эксплуатационные качества на заданном уровне. Различают физическую и моральную долговечность и обратные им понятия – физический и моральный износ.

Физический износ обусловлен:

- силовыми воздействиями нагрузок, вызывающих объемное напряженное состояние материала или конструкции;
 - агрессивным воздействием окружающей среды.

Агрессивной является среда, под воздействием которой изменяется структура и свойства материалов конструкций, что приводит к непрерывному снижению их прочности и, соответственно, к постепенному разрушению.

Совокупность самопроизвольных процессов взаимодействия материала с агрессивной окружающей средой, приводящих к постепенному изменению его свойств и в конечном итоге — разрушению называют коррозией материала.

Вещества и явления, способствующие разрушению материала, называются *стимуляторами*, содействующими коррозии. Вещества, замедляющие коррозионное разрушение, называют *ингибиторами коррозии*.

Агрессивность и пассивность окружающей среды не имеет универсального характера, т. е. при одних условиях определенная среда может быть коррозионно-агрессивной, при других — она же благоприятна. Так, теплый влажный воздух агрессивен для большинства металлов и сплавов, а для цементного бетона наоборот благоприятен, так как упрочняет его.

По агрегатному состоянию агрессивные коррозионные среды бывают газовые, жидкие и твердые. Газовая среда — это оксиды азота (NO, NO₂), углекислый газ (CO₂), сернистый газ (SO₂). Жидкая среда — это растворы кислот, щелочей, солей, масла, нефть, растворители. Твердая среда — это пыль, грунты, осадки химических производств, продуктов сгорания топлива.

1 ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

1.1 Классификация минеральных материалов

Применяемые в современной строительной технологии материалы минерального происхождения можно условно разделить на три группы (по их поведению в агрессивных средах).

К первой группе относятся обычные бетоны и железобетоны на портландцементе и его производных, кладочные и штукатурные строительные растворы,

асбестоцементные изделия, силикатный кирпич и блоки, а также природные известняки и доломиты. Общее свойство этих материалов — содержание в них гидроксидов или карбонатов кальция и магния. Для них характерна относительно высокая щелочность, а также низкая кислотостойкость.

Ко второй группе относятся бетоны на жидком стекле, а также природные каменные материалы (горные породы), состоящие преимущественно из чистого кремнезема, различных солей, кремневых и поликремневых кислот, алюмосиликатов и других соединений, так называемые «кислые» горные породы. Эти материалы имеют высокую кислотостойкость и низкую щелочестойкость.

Плотные и прочные «кислые» изверженные горные породы – кварц, гранит, диабаз, базальт и др. – стойки не только к кислотам, но и щелочам низких и средних концентраций при нормальной температуре.

К третьей группе относится керамика — изделия из обожженной глины (кирпич, плитки, трубы и т. п.). Все керамические материалы и особенно плотные их разновидности имеют высокую кислотостойкость.

Существенная особенность большинства материалов указанных групп — полиминеральность их структуры (подавляющее большинство горных пород — граниты, диориты, сиениты, порфиры, доломиты и др. состоят из нескольких минералов) и значительная пористость, которая предполагает возможность фильтрации и подсоса воды или увлажнения вследствие конденсации паров. Даже такие относительно однородные горные породы, как известняки, содержат посторонние примеси и включения, часто существенно меняющие их состав и свойства. Еще более сложный состав имеют бетон, силикатный кирпич и другие искусственные камни.

Из перечисленных материалов в строительных конструкциях наиболее часто подвергаются коррозионному разрушению бетон и железобетон. Кинетика коррозионного разрушения этих материалов определяется наиболее слабым составляющим, обычно цементирующим веществом.

1.2 Виды коррозионных процессов минеральных материалов

Агрессивная окружающая среда негативно влияет на состояние строительных материалов. Воздействия солей, углекислого газа, воды, а также перепады температур (циклы заморозков-оттепелей) зачастую приводят к коррозии. Поэтому защита бетона от коррозии — важнейшая задача при строительстве или эксплуатации любых объектов.

Все виды коррозионных процессов минеральных материалов можно условно объединить в четыре группы: физические, физико-химические, химические и биологические.

1.2.1 Физическая коррозия

К числу физических воздействий, вызывающих коррозию минеральных материалов, относят их попеременное увлажнение и высыхание, которое сопровождается деформациями усадки и набухания материала; отложение растворимых солей в порах материала; попеременное замерзание и оттаивание и другие температурные воздействия.

К физическим факторам, приводящим к постепенному разрушению конструкций, относятся также все виды механических воздействий: удары волн, истирающее действие взвешенных частиц, ударные и вибрационные нагрузки и т. д.

Естественно, что конструкции, находящиеся в напряженном состоянии, при прочих равных условиях, подвержены более интенсивному разрушению. Температурные деформации неизбежны в массивных гидротехнических конструкциях, а также присущи всем конструкциям, работающим в специфических атмосферных или промышленных условиях, когда изменения температуры среды носят циклический характер.

При нарушении влажностного равновесия между материалом и окружающей средой в материале могут возникнуть значительные градиенты влажности, что приводит к появлению усадочных деформаций (при высушивании) или деформаций набухания (при насыщении водой).

Разрушение строительных конструкций под действием попеременного замораживания и оттаивания характерно для всех открытых сооружений, работающих в условиях атмосферных воздействий с одновременным насыщением их влагой. Как известно, объем воды при переходе в лед увеличивается приблизительно на 9 %. Естественно, что вода в порах и капиллярах при замораживании оказывает большое гидравлическое давление на их стенки. Многократное повторение перехода воды в лед приводит к постепенному разрушению структуры материала, объемному расширению, появлению трещин и в результате — к снижению его прочности.

Таким образом, морозостойкость минеральных материалов во многом зависит от величины их общей пористости. Чем меньше общая пористость, тем выше морозостойкость.

Важно понимать, что физико-химические процессы на поверхности строительных материалов протекают постоянно. Так, в частности, изменение температуры окружающей среды приводит к изменению относительной влажности воздуха, что, в свою очередь, сдвигает равновесное состояние системы в сторону образования растворов. После испарения влаги растворенные соли вновь кристаллизуются на поверхности и в порах материала. Таким образом, образовавшиеся на поверхности продукты взаимодействия материала с коррозионноагрессивными веществами непрерывно участвуют в цепи процессов кристаллизации-гидратации-растворения и тем самым обуславливают процессы коррозионного разрушения.

Механизм подобного разрушения объясняется возникновением *давления кристаллизации*. Точно измерить эту величину нельзя, но существует возможность ее термодинамической оценки.

Одной из солей, создающих наибольшие давления кристаллизации, является хлорид натрия (NaCl), широко используемый в составе солевых антифризов для посыпки дорог. В пределах большинства населенных пунктов следы воздействия хлорида натрия встречаются повсеместно на дорожных покрытиях, фундаментах, цоколях и фасадах зданий и сооружений.

Давление кристаллизации следует отличать от давления гидратации, создаваемое определенными солями при их переходе от безводной формы к кристаллогидрату. Так, например, в процессе гидратации гипса развивается давление более 200 Н/мм². Такому давлению не в состоянии противостоять ни один минеральный природный или искусственный материал. Если гипс образуется внутри плотной структуры материала, это ведет к неизбежному его разрушению.



Рисунок 1 — Штукатурка, отколовшаяся от цоколя здания вследствие кристаллизации солей (пример коррозионного действия капиллярно поднимающейся влаги в сочетании с сильными высолами)

В связи с этим необходимо учитывать два основных условия, приводящие к возникновению этого вида коррозии:

- 1. Наличие в грунте более 1 масс.% водорастворимых солей (особенно Na_2SO_4 , $MgSO_4$ и др.) или высокий уровень грунтовых вод с минерализацией не менее 3000 мг/л.
- 2. Теплота и сухость климата (дневные летние температуры 28–30 °C и выше при относительной влажности воздуха 45 % и менее).

В этих условиях происходят подсосы водных растворов через те части фундаментов и цоколей зданий и сооружений, которые находятся в грунте. Испарение воды и разрушение стен наблюдается на высоте 10–50 см от поверхности земли.

При особенно неблагоприятных температурах и влажности в порах материала такие соли, как Na_2SO_4 и другие, из безводных или маловодных форм могут переходить в соединения с большим количеством молекул связанной воды $(Na_2SO_4\cdot 10H_2O,\,MgSO_4\cdot 7H_2O\,$ и т. п.). Такой переход сопровождается увеличением объема твердой фазы в несколько раз с возникновением значительных давлений и, как следствие, напряжений в теле материала, вызывающих большие деформации.

1.2.2 Физико-химическая коррозия

Этот вид разрушения минеральных материалов происходит в основном из-за выщелачивания и осмотических явлений.

Коррозия выщелачивания, характерная для бетонов, обусловливается тем, что все составляющие цементного камня, в первую очередь – гидроксид кальция Ca(OH)₂, растворяются в воде. Растворимость гидросиликатов, гидроалюминатов и других соединений кальция значительно меньшая. Поэтому под действием воды на цементный камень или бетон вначале растворяется и уносится водой щелочь – гидроксид кальция, что сопровождается нарушением сформировавшейся структуры, уменьшением плотности и прочности. После вымывания

свободного $Ca(OH)_2$ и снижения его концентрации в фильтрующейся через бетон воде до определенной величины начинается разложение $3CaO\cdot 2SiO_2\cdot 3H_2O$ с выделением гидроксида кальция.

Аналогичные процессы последовательного разложения претерпевают и гидроферриты кальция ($CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot H_2O$; $4CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot 13H_2O$).

Длительное воздействие мягких вод на бетон может привести к полному вымыванию гидроксида кальция — выщелачиванию — и последующему разложению остальных гидратных соединений до аморфных рыхлых гидратов кремнезема, глинозема и оксида железа. Но и частичное вымывание $Ca(OH)_2$ из бетона или железобетона значительно снижает прочность. Известно, что выщелачивание из бетона 15–30 % (от общего его содержания в цементе) сопровождается уменьшением прочности на 40–50 %.

О выщелачивании гидроксида кальция можно судить визуально по белому налету и потекам на поверхности бетонных сооружений.

Выщелачивающее действие воды зависит от наличия в ней различных растворенных веществ. Наиболее интенсивно растворяется $Ca(OH)_2$ в мягкой воде, близкой по составу к дистиллированной. Присутствие в воде NaCl и Na_2SO_4 повышает растворимость $Ca(OH_2)$, а наличие гидрокарбонатов кальция $Ca(HCO_3)_2$ и магния $Mg(HCO_3)_2$ способствует уменьшению растворимости гидроксида кальция, причем тем значительнее, чем больше их в растворе.

При высокой временной жесткости воды в бетоне может образоваться малорастворимый карбонат кальция:

$$Ca(OH)_2 + Ca(HCO_3)_2 \rightarrow 2CaCO_3 + 2H_2O$$

Наличие CaCO₃ способствует повышению плотности и коррозионной стойкости бетона и железобетона.

Осмотические явления также часто играют существенную роль в развитии коррозионных процессов. Известно, что цементный камень, а также отдельные продукты его взаимодействия с заполнителями способны проявлять свойства, характерные для полупроницаемых перегородок (мембран). Если по одну сторону такой перегородки находится раствор какой-либо соли, а по другую – вода или раствор той же соли, но меньшей концентрации, то вследствие осмоса растворитель будет проникать со стороны менее концентрированного раствора в сторону более концентрированного до тех пор, пока концентрация растворов по обе стороны перегородки не станет одинаковой. В том случае, когда раствор находится в замкнутой ячейке, окруженной полупроницаемой пленкой, внутри этой ячейки возникает осмотическое давление, стремящееся разорвать ее стенки.

1.2.3 Химическая коррозия

К этому виду относятся: разрушения минеральных материалов кислотами, щелочами, растворами солей, различными органическими соединениями, всеми агрессивными газами; а так же биологические процессы, в результате которых образуются активные в химическом отношении продукты жизнедеятельности, приводящие к коррозии строительных конструкций из указанных материалов.

Коррозионная активность кислот определяется их природой, концентрацией, рН водных растворов, наличием окислительных свойств, а также температурой среды. Разрушительные действия кислот определяются и растворимостью

образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с материалами – чем выше их растворимость, тем сильнее коррозионное действие кислоты.

Процесс разрушения бетона в кислой среде протекает в форме реакций замещения. Образующиеся при этом продукты реакции легко растворимы и уносятся водой или выделяются в аморфном виде. Наиболее часто наблюдается коррозия бетона под действием углекислых вод (углекислотная коррозия), так как угольная кислота присутствует во многих природных водах. При этом вначале идет реакция между Ca(OH)₂ цементного камня и угольной кислотой (водным раствором углекислого газа) с образованием малорастворимого в воде карбоната кальция по схеме:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 + H_2O \rightarrow CaCO_3 + 2H_2O$$

Дальнейшее действие угольной кислоты на бетон приводит к образованию растворимого гидрокарбоната по реакции:

$$CaCO_3 + CO_2 + H_2O \rightarrow Ca(HCO_3)_2$$

Кроме угольной кислоты, большой коррозионной активностью обладают серная, соляная, азотная и другие неорганические кислоты. Под действием кислот на цементный камень образуются кальциевые соли и аморфные массы SiO_2 , $Al(OH)_3$, $Fe(OH)_2$. Для примера можно привести схему действия соляной кислоты. Она вступает в химическую реакцию с гидроксидом кальция, выделяющимся при твердении бетона, и образует легко растворимую соль — хлорид кальция ($CaCl_2$).

$$Ca(OH)_2 + 2HCl \rightarrow CaCl_2 + 2H_2O$$

Соответственно реакция соляной кислоты с основным гидросиликатом цементного камня может быть представлена схемой:

$$3\text{CaO} \cdot 2\text{SiO}_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{HCl} \rightarrow 3\text{CaCl}_2 + 2\text{SiO}_2 + \text{H}_2\text{O}.$$



Рисунок 2 — Коррозионное разрушение кирпичной кладки вследствие сильного увлажнения и засоленности

Из органических кислот активно влияют на минеральные строительные материалы уксусная, молочная и масляная, содержащиеся обычно в пищевых продуктах и отходах их изготовления.

В таких маслах и жирах, как льняное, хлопковое, тунговое, рыбий жир и т. п., содержатся высокомолекулярные кислоты жирного ряда, насыщенные и ненасыщенные (олеиновая, стеариновая, пальмитиновая и др.) в виде сложных эфиров и отчасти в свободном виде. Они также разрушают цементный камень и бетон. Это объясняется тем, что под действием оксида кальция на жиры и масла происходит их омыление с образованием соответствующих многоатомных спиртов (например, глицерина и др.) и жирных кислот. Последние реагируют с $Ca(OH)_2$, образуя различные растворимые соли. Растворы глицерина также агрессивно действуют на цементные бетоны, связывая гидроксид кальция цементного камня в легкорастворимый глицерат кальция $Ca(C_3H_7O_3)_2$:

$$Ca(OH)_2 + 2C_3H_8O_3 \rightarrow Ca(C_3H_7O_3)_2 + 2H_2O$$

Процесс коррозии бетона идет и в растворах некоторых типов гидролизующихся солей, образованных катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (например, $Al_2(SO_4)_3$, $FeCl_3$, $(NH_4)_2SO_4$ и т. п.).

Агрессивно действуют на бетон и растворы щелочей, например NaOH, KOH, NH₄OH и др., а также растворы солей, гидролизующихся с образованием ионов OH $^-$ (Na₂CO₃, K₃PO₄ и т. п.).

Магнезиальная коррозия. Специфическое влияние на бетонные конструкции оказывают растворы солей магния. В сточных и грунтовых водах, а также морской воде, эти соли присутствуют, как правило, в виде сульфата и хлорида магния.

В основе процессов коррозии, которые протекают в строительных материалах с участием растворов этих солей, лежат реакции их взаимодействия с гидроксидом кальция:

$$Ca(OH)_2 + MgSO_4 \rightarrow CaSO_4 + Mg(OH)_2$$

 $Ca(OH)_2 + MgCl_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2$

Связывание ионов OH^- в гидроксид магния создает благоприятные условия для растворения и гидролиза гидратных новообразований в цементном камне, что, в свою очередь, приводит к разрушению бетонных и железобетонных конструкций. Коррозия под действием $MgCl_2$ становится значительной, если его содержание в воде превышает 1,5–2 %,масс., а под действием $MgSO_4$ – при содержании его в водном растворе 0,5–0,75 %,масс.

Сульфатная коррозия. Наиболее часто в природных и производственных сточных водах присутствуют сульфаты в виде солей CaSO₄, Na₂SO₄ и др. Наличие сульфатов в воде, контактирующей с бетоном или железобетоном, приводит к повышению растворимости их составных частей, а также вызывает обменные реакции, сопровождающиеся образованием кристаллических продуктов. Это вызывает возникновение силовых напряжений в цементном камне, приводящих к нарушению его структуры, деформациям, снижению прочности и разрушению.

При действии на бетон водных растворов с большим содержанием Na_2SO_4 и K_2SO_4 наступает преимущественно гипсовая коррозия, т. к. бетон разрушается вследствие кристаллизации дигидрата сульфата кальция — гипса ($CaSO_4$: $2H_2O$) в порах и капиллярах цементного камня.

Химическая коррозия бетона и железобетона происходит и при взаимодействия с некоторыми газами. Действие газов на бетон при низкой влажности воздуха обычно бывает незначительным, но при повышенной влажности и температуре оказывается очень агрессивным. В результате контактирующие с воздушно-газовой средой конструкции быстро выходят из строя.

Такая коррозия часто встречается на производственных предприятиях и не менее опасна, чем влияние агрессивных жидких сред. Важная особенность ее состоит в том, что при воздействии на железобетон агрессивных жидких сред процессы разрушения конструкций определяются скоростью коррозии самого бетона, при этом коррозия арматуры начинает проявляться, как правило, уже после разрушения защитного слоя бетона. В отличие от этого в агрессивной газовоздушной среде на первое место выступают процессы коррозии арматуры, которые определяют скорость развития коррозии всей конструкции.

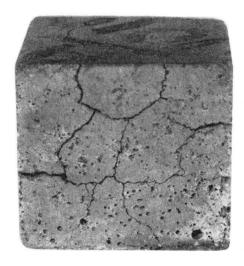


Рисунок 3 – Образец цементного раствора, подвергшийся сульфатной коррозии

Сульфоалюминатная коррозия. Типичный пример коррозии кристаллизации — образование «цементной бациллы» — гидросульфоалюмината кальция, который занимает объем в два с половиной раза больше исходного алюмината кальция. В результате возникают внутренние напряжения, приводящие к образованию трещин, так как давление кристаллизации механически разрушает структуру цементного камня.

Такой процесс коррозии за счет образования и кристаллизации гидросульфоалюмината кальция часто наблюдается при нанесении гипсовой штукатурки на бетонные поверхности:

$$3CaO \bullet Al_2O_3 + 3CaSO_4 \bullet 2H_2O + 26H_2O \rightarrow 3CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 3CaSO_4 \bullet 32H_2O$$
 алюминат кальция гипс вода гидросульфоалюминат кальция

Существуют две формы гидросульфоалюмината кальция: трёхсульфатная форма — эттрингит — $3CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 3CaSO_4 \bullet 32H_2O$ и моносульфатная форма —

3CaO•Al₂O₃•CaSO₄•12H₂O. Известно, что при обычных температурах в первую очередь образуется эттрингит, но в результате дальнейшего взаимодействия с гидроалюминатом кальция переходит в моносульфатную форму. Плотность кристаллического гидросульфоалюмината составляет 1,48 г/см³. В жидкой фазе, заполняющей поры цементного камня, эттрингит кристаллизуется с образованием игольчатых кристаллов (гексагональные призмы). При значительном развитии кристаллы гидросульфоалюмината сращиваются, образуя сферолиты.

1.2.4 Биологическая коррозия

Среди различных типов коррозии строительных материалов и конструкций особое место занимает биологическая коррозия — разрушения, вызванные микробиологическими воздействиями.

Биологическая коррозия — это процессы повреждения бетона, вызванные продуктами жизнедеятельности живых организмов (бактерии, грибы, мхи, лишайники и микроорганизмы), поселяющихся на поверхности строительных конструкций.

Микроорганизмы-биодеструкторы способны уничтожить буквально любые строительные материалы и конструкции. Биоповреждения минеральных строительных материалов сводятся к нарушению сцепления составляющих компонентов этих материалов в результате воздействия органических кислот микробного происхождения. Бетонные конструкции разрушаются вследствие химических реакций между цементным камнем и продуктами жизнедеятельности микроорганизмов.

С точки зрения условий развития процессов биологической коррозии, связанных с жизнедеятельностью микроорганизмов, следует различать два основных случая биокоррозии.

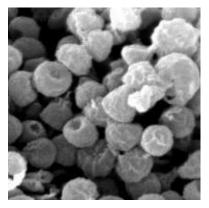
В первом случае биоорганизмы находятся в непосредственном контакте с наружной или внутренней (для пористых материалов) поверхностью строительной конструкции. В процессе метаболизма они взаимодействуют с материалом, в результате чего снижается прочность или ухудшаются другие эксплуатационные качества материала (происходит повреждение материала и сокращение сроков его службы).

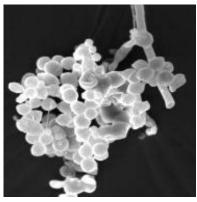
Во втором случае биоорганизмы являются продуцентами веществ, агрессивных по отношению к строительному материалу, но непосредственно со строительной конструкцией не связаны. Коррозионные процессы могут развиваться на расстоянии от места обитания биоорганизмов, вырабатывающих агрессивные вещества. Например, тионовые бактерии, поселяющиеся на поверхности карбонатного слоя бетона, разрушают цементный камень, изменяя рН воды за счет образуемой ими кислоты.

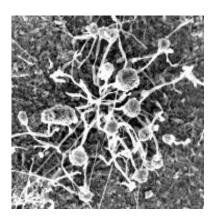
Сильнее всего разрушают цементный камень динитрифицирующие бактерии. Значительно понижают прочность многих минеральных материалов анаэробные азотнофиксирующие, уролитические и другие бактерии. В результате жизнедеятельности динитрифицирующих бактерий образуется серная кислота. Анаэробные азотнофиксирующие бактерии образуют масляную кислоту. Уролитические бактерии действуют в основном на мочевину, содержащуюся в сточных водах, гидролизуя ее. При этом выделяются аммиак и угольная кислота, которые могут взаимодействовать с минеральными строительными

материалами, образуя легкорастворимые соли. Степень активности микроорганизмов, вызывающих коррозию минеральных материалов, зависит от условий внешней среды: температуры, аэрации, pH, наличия растворенных солей в воде и почве и др.

Биологическая коррозия распространена в наибольшей степени в условиях техногенных сред, т. е. в сооружениях, где с поверхностью бетона строительных конструкций соприкасаются органические вещества. Высокая влажность, наличие органических веществ, жиров, аммиака, растворов солей – все это создает благоприятные условия для интенсивного развития микроорганизмовбиодеструкторов. Это характерно для пищевой и микробиологической промышленности, производственных сооружений сельскохозяйственного назначения (животноводческих и птицеводческих комплексов, кормозаготовительных цехов, силосных хранилищ и т. п.). В этом случае и сами вещества, образующиеся в технологическом цикле, и отходы производства могут содержать агрессивные вещества, обусловливающие органогенную коррозию. Они же могут служить средой для развития микроорганизмов, продукты жизнедеятельности которых будут усиливать агрессивное воздействие среды. Например, исследование микрофлоры бетона, кирпича, штукатурки на ряде мясокомбинатов показало, что во всех пробах строительных материалов присутствуют микроорганизмы, способные вызывать коррозию.







aspergillus-niger-sporen

cladosporium-herbarum

stachybotrys

Рисунок 4 — Микрофотографии грибков и бактерий, вызывающих биологическую коррозию

Предотвратить возникновение биологической коррозии гораздо легче, чем потом бороться с ее последствиями. Поскольку биологическая коррозия развивается в условиях повышенной влажности, эффективным средством профилактики может быть надежная гидроизоляция строительных материалов с помощью специальных материалов (пропиток, красок, защитных штукатурок, облицовки плитами и оклеечными покрытиями). На практике уже давно реализована идея добавления в лакокрасочные материалы специальных биоцидных и ингибирующих добавок. Для предотвращения возникновения биологической коррозии при обработке строительных материалов используются фунгициды (защита от грибов), альгициды (защита от водорослей) и бактерициды (защита от бактерий).

Биоциды, используемые в качестве добавок для защиты от биокоррозии, должны быть не только эффективными, но и безопасными при применении, а также не оказывать вредного влияния на окружающую среду.

Для защиты строительных материалов от биологической коррозии существуют защитные лакокрасочные материалы со специальными фунгицидными добавками, подавляющими рост и жизнедеятельность микроорганизмовбиодеструкторов.

1.3 Особенности процессов коррозии бетона и железобетона

Как известно, бетон представляет собой твердую композицию, образующуюся в результате сложных физико-химических процессов гидратации компонентов цемента и минеральных заполнителей различной степени дисперсности.

Профессор В. М. Москвин впервые предложил классифицировать коррозионные процессы, возникающие в цементных бетонах под действием жидких агрессивных сред по основным признакам, как коррозию I, II и III вида.

1.3.1 Коррозия бетона I вида

Это процесс разложения составляющих цементного камня водой, а так же растворение и вымывание (выщелачивание) образовавшегося при этом или ранее имевшегося гидроксида кальция. К ней также относят процессы, протекающие в бетоне под действием вод с малой временной жесткостью (например, «кислотные дожди»). Некоторые составляющие цементного камня растворяются в воде и уносятся при ее фильтрации сквозь толщу бетона.

Коррозия бетона I вида может протекать с разной скоростью. Например, в плотном массивном бетоне гидросооружений процесс коррозии бетона идет медленно, результат процессов может сказаться через несколько десятилетий. Но, например, в тонкостенных бетонных оболочках градирен вымывание гидроксида кальция и разложение составляющих цементного камня происходит очень быстро и уже через несколько лет может вызвать необходимость ремонтных работ.

Если через бетон начинает фильтроваться вода, то разложение гидросиликатов и отчасти гидроалюминатов кальция, содержащегося в цементном камне, ускоряется, и тогда из бетона выносится водой значительное количество гидроксида кальция. Бетон становится высокопористым и теряет прочность. После вымывания свободного гидроксида кальция и снижения его концентрации до 1,1 г/л начинается разложение гидросиликатов, затем гидроалюминатов и гидроферритов кальция. В соответствии с изменением растворимости гидроксида кальция меняется и скорость коррозии 1 вида. В результате вышеперечисленных процессов снижается прочность цементного камня (бетона) за счет увеличения его пористости.

Следует отметить, что процессы разложения составляющих цементного камня в толще бетона и вымывание гидроксида кальция настолько задерживаются, когда на поверхности бетона под воздействием диоксида углерода, содержащегося в воздухе, из гидроксида кальция образуется карбонат кальция. Поэтому, например, бетонные блоки для подводных гидротехнических сооружений, до опускания в воду выдерживают несколько месяцев на воздухе для карбонизации извести в поверхностном слое.

1.3.2 Коррозия бетона II вида

Это процесс образования легкорастворимых солей в результате химического взаимодействия составляющих цементного камня с веществами, находящимися в окружающей среде, а также вымывание растворимых продуктов реакции.

Наряду с продуктами, вымываемыми водой, в теле бетона могут осаждаться аморфные массы, не обладающие вяжущей способностью. В результате развития таких процессов бетон с течением времени может превратиться в малопрочную, ноздреватую массу. Из коррозионных процессов 2 вида особенное практическое значение имеет углекислотная и магнезиальная коррозия. К коррозии бетона II вида относят также процессы разрушения бетона и железобетона, протекающие под действием неорганических и органических кислот, а также минеральных удобрения (суперфосфата, аммиачной селитры и т. п.) и животные и растительные масла.

Таким образом, коррозию бетона II вида согласно классификации профессора В. М. Москвина принято подразделять на 5 типов:

- * кислотную (протекающую под действием неорганических кислот, за исключением поликремниевой и кремнефтористоводородной);
- * углекислотную (развивается под воздействием на цементный камень воды, содержащей свободный диоксид углерода в виде слабой угольной кислоты);
 - * магнезиальную (протекающую под воздействием магнезиальных солей);
- * протекающую под воздействием органических кислот (на предприятиях пищевой и химической промышленности. Основное отличие высокая скорость коррозии);
- * протекающую под воздействием минеральных удобрений (аммиачная селитра, суперфосфат, сульфат аммония).

1.3.3 Коррозия бетона III вида

Это процесс образования в цементном камне (под влиянием проникающих в него веществ) соединений, имеющих больший объем, чем исходные продукты реакции, что приводит к разрушению структурных элементов бетона, развитию внутренних напряжений и образованию трещин в бетоне.

Основным признаком служит накопление в значительных количествах в порах и капиллярах бетона данных соединений. Наибольшее практическое значение из 3 вида коррозии бетона получила сульфатная и сульфоалюминатная коррозия.

Сульфатная коррозия является одним из самых распространенных видов разрушения цементного камня. Сульфаты, содержащиеся в природных и промышленных сточных водах, вступают в химическую реакцию с гидроксидом кальция Ca(OH)₂ с образованием двуводного гипса (гипсовая коррозия). Протекание данного вида коррозии зависит от минералогического состава используемого цемента. Существуют производственные нормативы, ограничивающие процентное содержание трехкальциевого алюмината 3CaO•Al₂O₃ в портландцементном клинкере. Кроме того, протекание сульфатной коррозии возможно при значительных концентрациях сульфатов, содержащихся в воде для затворения бетонных смесей.

Сульфоалюминатная коррозия является наиболее опасным видом коррозии бетона. Образование эттрингита $3CaO \bullet Al_2O_3 \bullet 3CaSO_4 \bullet 32H_2O$ сопровождается увеличением объема твердой фазы продуктов реакции в 2 раза по сравнению с объемом реагирующих веществ. Давление растущих кристаллов данной двойной комплексной соли на структурные элементы цементного камня может достигать значений, превышающих значения предела прочности бетона.

Очевидно, что в реальных условиях эксплуатации на бетонные конструкции одновременно воздействуют различные агрессивные факторы, вызывающие, в различной степени, коррозию всех указанных видов. Как правило, наиболее интенсивно идут процессы, вызывающие коррозию II вида. Установлено, что в зависимости от состава и структуры бетона, вида конструкций, характера и величины рабочих нагрузок и условий эксплуатации основное разрушающее действие на бетон оказывают сульфатная коррозия; коррозия выщелачиванием; общекислотная коррозия, включая и углекислотную; магнезиальная коррозия; коррозия за счет подсоса и кристаллизации солей; биологическая коррозия; многократное попеременное замораживание и оттаивание воды в порах бетона; коррозия под действием органических соединений; усадка и набухание цементного камня при изменении влажности; химическое воздействие различных агрессивных газов; различные механические воздействия (истирающее действие движущейся воды, шлама и т. п.); осмотическое давление на пленки гелей.

1.3.4 Классификация сред по степени агрессивного воздействия

Степень агрессивного воздействия на бетоны и железобетонные конструкции определяется *для жидких сред* — наличием и концентрацией агрессивных агентов, температурой, величиной напора или скоростью движения жидкости у поверхности конструкции и зависит от плотности бетона; *для газовых сред* — видом и концентрацией газов, растворимостью их в воде, влажностью и температурой среды; *для твердых тел* (соли, аэрозоли, пыли) — дисперсностью, растворимостью в воде, влажностью окружающей среды.

По показателю бетоны условно делятся на три вида, характеризующиеся водосодержанием бетонной смеси при затворении, маркой бетона по водонепроницаемости и водопоглощением бетона по массе. Степень агрессивного воздействия жидких сред зависит от концентрации водородных ионов рН, содержание свободной углекислоты, магнезиальных солей, едких щелочей, сульфатов. С понижением значение рН степень агрессивного воздействия среды на бетон возрастает. Жидкие агрессивные среды, содержащие углекислоту, активно вза-имодействуют с цементным бетоном, разрушая его. Однако агрессивность этих сред зависит от концентрации углекислоты и жесткости воды.

Агрессивными газами являются: кислород, водные пары, углекислый газ, аммиак, сернистый ангидрид, сероводород, окислы азота, хлор, хлористый водород, фтористый водород. В зависимости от вида и концентрации газов газовоздушные среды условно делятся на 4 группы: А, В, С, Д (таблица 1).

Таблица 1 – Классификация газовоздушных сред

Газ	Нормативная концентрация газа (мг/м ³) в среде группы			
1 a3	A	В	С	Д
CO ₂	До 2000	Свыше 2000	_	_
SO ₂ (сернистый ангидрид)	До 0,5	0,5–10	10–200	Свыше 200
HF	До 0,05	0,05–5	5–10	Свыше 10
H ₂ S (сероводород)	До 0,01	0,01–5	5–100	Свыше 100
Окись азота	До 0,1	0,1–5	5–25	Свыше 25
Cl ₂	До 0,1	0,1 до 1	1–5	Свыше 5
HCl	До 0,05	0,05–5	5–10	Свыше 10

Указанные агрессивные газы — кислые, и при растворении их в воде образуются кислоты. Степень агрессивности растворов, как и самих газов, возрастает от группы А до группы Д, т. е. по мере повышения концентрации растворенных газов испытывают воздействие газовоздушных сред при температуре до +50 °C. При повышении температуры до +70 °C степень агрессивного воздействия среды увеличивается примерно на одну ступень. По относительной влажности W все газовоздушные среды относятся к одной из 3-х зон: сухой — с относительной W < 60 %; нормальной — 61–75 %; и влажной — более 75 %. По растворимости твердые среды делятся на малорастворимые (менее 2 г/л) и хорошо растворимые (более 2 г/л).

Область применения различных строительных конструкций в зависимости от зоны влажности, группы агрессивности и степени воздействия газовоздушных сред определена техническими нормативно-правовыми актами (ТНПА) Республики Беларусь.

В зависимости от глубины разрушения бетона при коррозии различают слабо-, средне- и сильноагрессивные среды, а также неагрессивные среды (таблица 2).

Таблица 2 – Допустимая глубина (см) разрушения бетона за 50 лет эксплуатации

Степень агрессивности воды или среды	Конструкции		
степень агрессивности воды или среды	железобетонные	бетонные	
Неагрессивная	1	2	
Слабоагрессивная	1–2	2–4	
Среднеагрессивная	2–4	4–6	
Сильноагрессивная	более 4	более 6	

В большинстве случаев на строительные конструкции действует многофазная среда. Например, воздушная среда промышленных предприятий содержит в своем составе взвешенную жидкостную фазу в виде тумана и твердую в виде пыли.

1.3.5 Подземная (почвенная) коррозия бетона и железобетона

На агрессивность грунта по отношению к бетону и железобетону влияют несколько факторов.

- 1) Влажность грунта. Грунт подразделяется на сухой, нормальный и влажный. Сухой грунт встречается редко и опасности не представляет. Нормальный и влажный грунт способствует увлажнению бетона и железобетона, появлению в нём капиллярной влаги и растворению активных составляющих грунта с последующим взаимодействием с составляющими цементного камня.
 - 2) Агрессивность грунтовых вод (прежде всего их рН).
 - а) озёрные грунтовые воды (рН = 6,5–7,4) низкая коррозионная активность;
- б) речные грунтовые воды (pH = 6–8,2) средняя коррозионная агрессивность;
- в) грязные речные, болотные, загрязнённые грунтовые воды промышленных предприятий и городов (pH = 6-8,2) высокая агрессивность грунта.
- 3) *Периодичность подъёмов грунтовых вод.* При подъёме (опускании) грунтовых вод создаются условия вымывания компонентов из цементного камня со всеми вытекающими последствиями: повышением пористости бетона, нейтрализацией бетона, коррозией арматуры и растрескиванием бетона вдоль арматуры.
 - 4) Наличие фильтрации грунтовых вод через бетон.
- 5) Солевой (минералогический) состав грунта. Прежде всего это величина концентрации ионов SO_4^{2-} и Cl^- , которые, попадая в бетон, начинают взаимодействовать с составляющими цементного камня. В зависимости от плотности бетона содержание сульфатов от 0,5 до 15 г/кг делает грунт средне- и высокоагрессивным по отношению к бетону. Хлориды опасны при концентрациях более 0,75 г/кг.
- 6) Подземная коррозия бетона может осложняться электрокоррозией. Влажный бетон плохо, но всё-таки проводит ток, поэтому утечки тока или блуждающий ток может попадать в арматуру железобетона. Арматура начинает работать как заземлитель, нижняя часть арматуры становится анодом и растворяется (окисляется) по закону Фарадея. Усиленная коррозия арматуры нижней части здания приводит к потере несущей способности фундамента, здание оседает, растрескивается и рассыпается.

Для предотвращения электрокоррозии нельзя использовать закладные элементы и элементы арматуры в качестве обратного провода при сварке. Электрокоррозия часто возникает там, где применяется постоянный ток, в таких случаях необходимо предотвращать возможные утечки тока. При опасности электрокоррозии применяется бетон с повышенной плотностью. Нельзя вводить в бетон добавки типа ингибиторов коррозии, которые понижают сопротивление бетона, запрещается допускать облив бетона электролитами. Защитный слой под арматурой должен быть не менее 20 миллиметров.

1.3.6 Причины коррозии

Бетон имеет капиллярно-пористую структуру и подвержен наибольшему воздействию агрессивных сред в сравнении с другими материалами.

В таблице 3 приведены признаки, причины и степень опасности коррозии бетона и железобетона в зависимости от вида коррозионного повреждения, а также меры по защите от коррозии.

Таблица 3 – Признаки, причины и степень опасности коррозии бетона и железобетона

	м 	T	
Вид коррози-	Признаки	Степень опасности	
онного повре-	-	коррозионного	Меры защиты
ждения	коррозии	повреждения	_
1	2	3	4
1. Морозная	Шелушение поверхности,	В зависимости от глу-	Замена разру-
деструкция	наличие на поверхности бетона	бины деструкции бетона	шенных
бетона	сетки трещин, полное разру-	и массивности кон-	слоёв бетона
	шение.	струкции снижение не-	новым доброка-
		сущей способности кон-	чественным
		струкции вплоть до об-	бетоном.
		рушения.	
2. Коррозия	Увеличение объёма наружных	Снижение сечения кон-	Удаление продук-
бетона в агрес-	слоёв бетона с образованием		тов коррозии и
сивной газовой	рыхлого слоя, не имеющего	полное разрушение	восстановление
среде (оксиды	прочности. Чёткая граница	стальной арматуры.	сечения стальной
серы, азота)	между повреждённым и непо-		арматуры и бетона.
	вреждённым слоем бетона.		1 71
3. Коррозия	Увеличение объёма наружных	Снижение сечения кон-	Удаление продук-
	слоёв бетона с образованием		тов коррозии и
рах кислот	рыхлого слоя, не имеющего		восстановление
1		стальной арматуры.	сечения стальной
	между повреждённым и непо-	1 21	арматуры и бетона.
	вреждённым слоем бетона.		1 31
	Коррозия арматуры		
4. Внутренняя		Процесс развивается во	Высушивание бе-
	отделение кусков растворной		
(*)	части бетона и зёрен заполни-		
	теля. В отдельных случаях по-		10
	явление на поверхности капель		
	вязкого геля силикатов щелоч-		
	ных металлов, образовавшихся		
	в результате коррозионного		
	процесса.		
5. Коррозия	Наличие на поверхности желе-	Опасна снижением ра-	Восстановление
стальной	зобетонной конструкции пятен		сечения арматуры
арматуры		турных стержней, поте-	
	щин вдоль арматурных стерж-		
	ней. Причиной коррозии арма-		восстановление
	туры является карбонизация		защитного слоя
	защитного слоя или проника-		
	ние в бетон солей хлоридов.	тонных конструкций	
	_	вплоть до обрушения.	
6. Электро-	Наличие на поверхности желе-		Удаление источ-
коррозия сталь-	зобетонной конструкции пятен		
ной арматуры	ржавчины, образование тре-		трическая изоля-
	щин вдоль арматурных стерж-	_	ция, замена по-
	ней. Обрыв арматуры, концы		вреждённой ар-
	стержней острые.		матуры на новую.
	•	•	

Продолжение таблицы 3

1	2	3	4
7. Биологи-	Увеличение объёма наружного	Разрушение наружных	Удаление про-
ческая коррозия	слоя штукатурки или бетона,	слоёв штукатурки и бе-	дуктов корро-зии,
штукатурки и	образование на поверхности	тона, утрата декоратив-	обработка биоци-
бетона (пораже-	рыхлого не имеющего прочно-	ных качеств конструк-	дами, восстанов-
ние грибами)	сти слоя, изменение цвета	ции.	ление утраченно-
	(тёмносерый, чёрный, корич-		го слоя с приме-
	невый).		нением биоцидов.
8. Биологи-	Увеличение объёма наружного	Разрушение наружного	Удаление разру-
ческая корро-	слоя штукатурки или бетона,	слоя бетона при высо-	шенного слоя,
зия, вызванная	образование на поверхности	кой концентрации серо-	замена его плот-
тионовыми бак-	рыхлого не имеющего прочно-	водорода со скоростью	ным бетоном,
териями в серо-	сти слоя. Процесс развивается	до 1 см в год.	нанесение покры-
водо-родной	послойно с чёткой границей		тий изолирующе-
среде	между здоровым и повреждён-		го типа.
	ным бетоном.		
Применание: (*) puvrneuugg konnosug бетоп	а вызвана взаимолейсті	рием пеакшионно-

Примечание: (*) внутренняя коррозия бетона вызвана взаимодействием реакционноспособного кремнезёма заполнителя со щелочами цемента, добавок, солей из окружающей среды.

1.3.7 Коррозия арматуры в бетоне

Следует отметить явление защитного действия бетона по отношению к арматуре, которое выражается в способности цементного камня пассивировать сталь.

Отсутствие коррозии стали в железобетоне объясняется её пассивностью в щелочной среде. Если же поверхность арматуры остается активной (или пассивируется частично) при изготовлении конструкции (либо в процессе ее эксплуатации), то будет иметь место коррозия арматуры.

Для сохранения пассивного состояния арматурной стали в железобетоне необходим ее постоянный контакт с поровой жидкостью, имеющей высокую щелочность. В обычном плотном бетоне нормального твердения, приготовленном на портландцементе, существует значительный запас гидроксида кальция, обеспечивающего щелочную среду. Однако, если цемент содержит определенные активные гидравлические добавки, то значительная часть гидроксида кальция может ими связывается. Это связывание интенсифицируется при тепловой обработке бетона, что приводит к существенному снижению щелочности поровой жидкости.

В связи с этим, следует отметить, что существуют бетоны, которые сами по себе не могут обеспечить сохранность арматуры по рассмотренному механизму, так как имеют пониженное значение щелочности поровой жидкости. К ним относятся цементные или силикатные бетоны автоклавного твердения, бетоны на гипсоцементно-пуццолановом вяжущем. Сохранность арматуры в таких бетонах обеспечивается нанесением на арматуру специальных защитных покрытий: цементно-битумных, цементно-полистирольных, цементно-латексных и др.

1.4 Коррозия каменных и керамических материалов

Физико-химические свойства природных каменных материалов определяются свойствами горных пород (изверженных, осадочных и метафорических), из которых они получены.

Изверженные кристаллические и стекловидно-аморфные породы имеют хорошую кислостойкость, достаточную стойкость к действию щелочей, а также высокую морозостойкость. Они широко применяются в строительстве зданий и сооружений, в особенности при устройстве фундаментов, стен, перекрытий и других конструкций.

Осадочные породы также широко используются в строительстве, но они не отличаются высокой коррозионной стойкостью (кроме песка и гравия, сохранивших свойства первичных пород и обладающих высокой кислотостойкостью и достаточной щелочестойкостью).

Из метаморфических пород наиболее распространены в строительстве песчаники, кварциты и мрамор. Они обладают примерно такими же химическими свойствами, как и те породы, из которых они образовались. Коррозионная стойкость песчаников зависит главным образом от характера природного цемента, связывающего песчаный, в основном кварцевый скелет этого материала (например, известковые песчаники – кислотостойки и достаточно щелочестойки, а железистые песчаники высокой коррозионной стойкостью не отличаются).

Морозостойкость, водостойкость и устойчивость к действию солевых растворов у песчаников зависит от их пористости и природы цементирующих веществ. При чередовании смачивания и высыхания стойкость песчаников при замерзании заметно снижается, особенно, если в них присутствуют глинистые примеси.

Кварциты (разновидность песчаников) состоят из зерен кварца, сцементированных кремнистым цементом или без цементации (кристаллические кварциты) – обладают высокой кислотостойкостью и стойкостью к действию щелочей.

Mpamop — разновидность известняков и доломитов с зернами $CaCO_3$ или $MgCO_3 \cdot CaCO_3$, скрепленных непосредственным сцеплением кристаллов. Он широко применяется в виде полированных плит, блоков, плитки и др. в качестве облицовочно—декоративного материала. Однако мрамор, особенно на неполированных поверхностях, не обладает высокой коррозионной стойкостью и разрушается, если в воздухе имеются сернистые газы (SO_2 , SO_3).

Силикатный кирпич и другие силикатные изделия. Силикатный кирпич изготовляется из смеси кварцевого песка, содержащего не менее 90 % SiO₂, и быстрогасящейся извести. После автоклавной обработки извести и кремнезема песка кирпич отвердевает, превращаясь в гидросиликат кальция по реакции:

$$Ca(OH)_2 + SiO_2 \rightarrow CaO \cdot SiO_2 \cdot H_2O$$

Присутствие в силикатном кирпиче оксида кальция (извести) делает его коррозионно нестойким даже против слабых водных растворов минеральных и органических кислот (особенно при повышенной влажности). Силикатный кирпич нельзя эксплуатировать и при повышенных температурах, т. к. при 600 °С и более в нем значительно расширяется оксид кремния, что приводит к разрушению кирпича.

Кроме силикатного кирпича в строительстве широко применяются другие силикатные изделия — стеновые блоки, облицовочные плиты, ступени и др. Несмотря на особенности технологии производства отдельных изделий и разную их прочность, физико-химические и коррозионные свойства этих материалов такие же, как у обычного силикатного кирпича.

Керамические материалы. Большинство керамических материалов, особенно плотные, имеют хорошую коррозионную стойкость к кислотам и удовлетворительную — к раствором щелочей. Однако обыкновенный глиняный кирпич, состоящий в основном из кремнезема и глинозема, не стоек против действия водных растворов щелочей, а также растворов минеральных и органических кислот, образующих с глиноземом легкорастворимые, вымываемые соли.

Естественно, что независимо от химических процессов, увлажнение кирпича само по себе снижает его прочность и морозостойкость. Поэтому химическая и физическая коррозия поражает прежде всего места, подверженные систематическому увлажнению: фундаменты, стены влажных помещений.

Керамические плитки благодаря высокому содержанию алюминосиликатов стойки к действию большинства органических и минеральных кислот (кроме плавиковой). Их устойчивость к действию растворов щелочей зависит от состава и плотности плитки.

2 МЕРЫ ПО ЗАЩИТЕ БЕТОНА ОТ КОРРОЗИИ

Существует ряд методов борьбы с коррозией, одни методы борьбы начинаются еще на начальном этапе приготовления бетонной смеси, другие методы направлены на уничтожение причин и последствий коррозии. К примеру, на стадии изготовления бетонной смеси, в нее добавляют ингибиторы и ряд других добавок, благодаря которым в месте контакта арматуры и бетона создается тонкий слой оксидной плёнки, защищающий от ржавления. Также при изготовлении железобетонных конструкции следует проводить армирование в зависимости от состава бетонной смеси, так как при несоответствии состава бетона и арматуры может возникнуть коррозия.

Кроме основных методов защиты арматуры и самого бетона существуют вторичные методы защиты, это нанесение определенных защитных составов для пропитывания поверхности бетона. Каждый из существующих методов не обеспечивает полной защиты и поэтому защита должна быть комплексной, то есть сочетающей сразу все виды и методы защиты.

Таким образом, для защиты бетона и повышения его долговечности следует применять и первичную, и вторичную защиту.

К методам первичной защиты относится введение различных модифицирующих добавок. Они могут быть пластифицирующие, стабилизирующие, водоудерживающие, а также регулирующие схватывание бетонных смесей, их плотность, пористость и т. д.

К методам вторичной защиты относится нанесение различных защитных покрытий.

- *Биоцидные материалы* уничтожают и подавляют грибковые образования на бетонных конструкциях. Принцип действия заключается в проникновении химически активных элементов в структуру бетона и заполнении ими микротрещин и пор.
- Оклеечные покрытия применяются при воздействии жидких сред (к примеру, если бетонная свая подтапливается подземными водами), в грунтах,

а также в качестве непроницаемого подслоя в облицовочных покрытиях. Это могут быть рулоны нефтебитума, полиэтиленовая плёнка, полиизобутиленовые пластины и т. п.

- Уплотивне пропитки придают бетону высокие гидрофобные свойства, резко повышают водонепроницаемость и снижают водопоглощение материала. Благодаря этим свойствам их применяют в условиях повышенной влажности и в местах, где присутствует необходимость обеспечения специальных санитарно-гигиенических требований.
- Лакокрасочные покрытия (акриловые, силикатные, модифицированные силиконом, эпоксидные и т. д.) образуют атмосферостойкую, прочную и долговечную защиту. Например, акриловые материалы предотвращают разрушение, создавая полимерную пленку. Еще одним плюсом подобного метода борьбы с коррозий является защита поверхности от грибков и микроорганизмов при условии введения в рецептуру краски соответствующих биодобавок.
- *Лакокрасочные мастичные покрытия* используются при воздействии жидких сред, а также при непосредственном контакте бетона с твердой агрессивной средой.

Антикоррозийные покрытия можно применять везде, где существует подобная необходимость для бетона. Конструкции из этих материалов встречаются в полах и стенах жилых помещений, фундаменте, гаражных комплексах, оранжереях, теплицах, очистных сооружениях, коллекторах. Также при выборе защитных средств следует учитывать особенности воздействия среды, возможное физическое и химическое воздействие на бетонные и железобетонные строительные конструкции.

Меры по борьбе с коррозией бетона III вида (сульфатной и сульфаалюминатной) — строгий контроль качества сырья для производства бетонных и железобетонных конструкций (цемента, добавок для бетонов и растворов, содержания сульфатов и хлоридов в воде, применяемой для затворения бетонной смеси).



Рисунок 5 – Комплексная защита бетона от коррозии

ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ

1 Техника безопасности

При выполнении лабораторной работы студент должен уметь правильно обращаться с химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с электрооборудованием, газовыми горелками, едкими веществами, растворами электролитов, знать меры первой медицинской помощи.

Работа со стеклянной посудой. Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все-таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

Первая помощь. При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2 %-м раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

Работа с электрооборудованием. Постоянный и, особенно, переменный электрический ток способен вызывать разнообразные поражения. Электрический ток, проходя через живой организм, оказывает термическое (ожоги), электрохимическое (разложение крови с нарушением ее состава) и биологическое воздействие. Человек ощущает постоянный электрический ток, имеющий силу 5–7 мА, переменный – 0,5–1,5 мА. Поэтому при работе с электрическим током необходимо соблюдать все меры предосторожности. Категорически запрещается касаться руками части электроприборов, находящиеся под напряжением. Для предотвращения электротравматизма применяется электрическая изоляция открытых токоведущих частей приборов, защитное заземление, зануление, защитное отключение и т. д.

Первая помощь. При поражении электрическим током следует немедленно выключить ток рубильником или перерубить провод. Затем следует отделить пострадавшего от электрического прибора или провода, что нужно делать в резиновых перчатках или при помощи сухой веревки (сухой шерстяной ткани). Брать пострадавшего необходимо не за тело, а за одежду.

Если пострадавший находится в сознании, имеет устойчивое дыхание и пульс, его следует уложить, расстегнуть одежду, стесняющую дыхание, создать приток свежего воздуха, растереть и согреть тело и обеспечить полный покой.

Если пострадавший потерял сознание и дышит редко, судорожно, со всхлипыванием, а дыхание постепенно ухудшается или прекращается, то необходимо немедленно вызвать врача и до его прибытия делать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. Для этого пострадавшего освобождают от стесняющей дыхание одежды, удаляют изо рта посторонние предметы, если рот стиснут,

раскрывают его, выдвинув нижнюю челюсть или осторожно разжав зубы дощечкой, металлическим предметом.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо обязательно вызывать врача — независимо от состояния пострадавшего.

Работа с газовыми горелками. Газ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при использовании природного газа необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с газовыми горелками необходимо ознакомиться с инструкцией по их эксплуатации. Во избежание ожога нельзя касаться руками нагретых пробирок, верхней частим газовой горелки.

Первая помощь. При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2 %-м раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

При отравлении газом пострадавшему нужно обеспечить свежий воздух.

Работа с электронагревательными приборами. При использовании электронагревательных приборов необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с ними необходимо ознакомиться с инструкцией по их эксплуатации. Во избежание термического ожога нельзя касаться руками нагревательных элементов электрической плитки.

Первая помощь. При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2 %-м раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

Серная кислота. Представляет опасность, так как вызывает сильные химические ожоги и при внешнем воздействии, и при попадании внутрь.

Первая помощь. При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10–15 минут. Затем пораженное место обработать 2 %-м раствором питьевой соды. В случае поражения глаз — обильное промывание водой в течение 10–15 минут. При попадании кислоты внутрь — обильное питье, вызывать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Гидроксиды натрия и калия. При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза возникают сильные химические ожоги.

Первая помощь. При попадании на кожу растворов щелочи место поражения немедленно промыть большим количеством воды в течение 10–15 минут. Затем на пораженное место положить примочку 2 %-го раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза — немедленное интенсивное промывание водой в течение длительного времени, затем, в обязательном порядке, обратиться за помощью в медицинское учреждение.

Соли многих металлов обладают общетоксическим действием и способны поражать различные органы человеческого организма.

Первая помощь. При попадании на кожу водных растворов солей металлов следует немедленно промыть пораженное место большим количеством воды. При попадании растворов солей вовнутрь следует вызвать рвоту и затем обратиться за помощью в медицинское учреждение.

2 ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение основ физико-химических процессов коррозии минеральных строительных материалов.

В качестве образцов в лабораторных опытах могут быть использованы следующие материалы: керамический и силикатный кирпич, природные камни, мел, мрамор, образцы газосиликатных блоков, асбестоцементных труб и листов, бетоны на цементном вяжущем и др.

Опыт № 1

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ РАЗБАВЛЕННЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ И ОРГАНИЧЕСКИХ КИСЛОТ НА МИНЕРАЛЬ-НЫЕ МАТЕРИАЛЫ

Известно, что оксиды углерода, азота, серы и др. входят в состав продуктов горения различных видов топлива. Реагируя с атмосферной влагой, они образуют соответствующие кислоты, которые выпадают в виде «кислотных дождей» на поверхность различных материалов, вызывая агрессивное коррозионное воздействие, которое проявляется тем сильнее, чем более растворимы в воде образующиеся соли.

- 1. Поместите в пробирку (или в химический стакан) небольшой образец мрамора.
- 2. Добавьте 5 мл 0.1М раствора серной кислоты H_2SO_4 (иммитация «кислотного дождя»), которая превращает карбонат кальция в растворимый гипсовый камень:

$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \bullet 2H_2O + CO_2$$

- 3. Запишите свои наблюдения и уравнение реакции. Объясните, почему наблюдаемый процесс химической коррозии усиливается коррозией физической, учитывая, что образующийся гипс увеличивается в объеме на 10–15 %.
 - 4. Повторите опыт с мрамором, используя в качестве агрессивной среды:
 - разбавленную соляную кислоту (HCl);
 - разбавленную азотную кислоту (HNO3);
 - разбавленную уксусную кислоту (СН3СООН);
 - другие разбавленные органические кислоты по заданию преподавателя.

Запишите свои наблюдения (интенсивность и скорость процесса в каждом случае) и уравнение реакции.

Сделайте вывод, какая из разбавленных кислот в качестве «кислотного дождя» является более агрессивной средой для мрамора.

Опыт № 2

ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИ-АЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И СОЛЕВЫХ АНТИФРИЗОВ

Очевидно, что попадание кислот в строительные материалы вызывает образование соответствующих солей. Однако соли сами по себе могут являться частью коррозионной среды в местах их промышленного производства, складирования или применения, например в качестве минеральных удобрений или солевых антифризов.

Сульфат аммония $(NH_4)_2SO_4$ производится в больших количествах, так как является хорошим и широко используемым азотным удобрением. При повышении температуры возможно его взаимодействие с гидроксидом кальция $Ca(OH)_2$, входящим в состав строительных материалов по схеме:

$$(NH_4)_2SO_4 + Ca(OH)_2 \longrightarrow t \rightarrow CaSO_4 \bullet 2H_2O + 2NH_3 \uparrow$$

- 1. Поместите в пробирку 2–3 микрошпателя сульфата аммония $(NH_4)_2SO_4$ и добавьте 5 мл насыщенного раствора $Ca(OH)_2$.
- 2. Аккуратно нагрейте содержимое пробирки в пламени горелки (или на водяной бане), отмечая происходящие в ней изменения. Запишите уравнение реакции и свои наблюдения (ОПЫТ ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ!).
- 3. Сделайте вывод, к каким последствиям может привести образование данных продуктов реакции. Каковы причины возможного коррозионного разрушения строительных материалов в этом случае?

Опыт № 3 КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

Природные воды могут содержать большое количество растворенных солей магния (сульфатов и хлоридов). Значительное содержание этих солей характерно для многих грунтовых вод, а также для морской воды, которая является активной коррозионной средой для большинства минеральных строительных материалов.

Практическая нерастворимость образующегося основного продукта реакции магнезиальной коррозии — гидроксида магния $Mg(OH)_2$ приводит к тому, что любая растворимая в воде соль магния при действии на материалы содержащие гидроксид кальция $Ca(OH)_2$ (например, бетоны, силикатный кирпич и др.) обуславливает их разрушение по одному и тому же механизму:

$$MgCl_2 + Ca(OH)_2 \rightarrow CaCl_2 + Mg(OH)_2 \downarrow$$

- 1. Поместите в пробирку небольшой образец цементного бетона, силикатного кирпича (или другого материала по заданию преподавателя).
- 2. При помощи измерительного цилиндра отмерьте и добавьте в пробирку с образцом 5 мл 0.5М раствора хлорида магния (MgCl₂).
- 3. Аккуратно нагрейте содержимое пробирки в пламени горелки (или на водяной бане), отмечая происходящие в ней изменения.
- 4. **Сделайте вывод**, почему приведенная реакция является практически необратимой и какой механизм коррозионного разрушения строительных материалов имеет место в этом случае.

Опыт № 4

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ НА КЕРАМИЧЕСКИЕ МАТЕРИАЛЫ

Большинство керамических материалов подвергаются коррозионному разрушению под действием растворов щелочей.

- 1. Поместите в пробирку небольшой образец керамического кирпича или плитки (по заданию преподавателя).
- 2. При помощи измерительного цилиндра отмерьте и добавьте в пробирку с образцом 5 мл 2M раствора гидроксида натрия (NaOH).
- 3. Аккуратно нагрейте содержимое пробирки в пламени горелки (или на водяной бане), отмечая происходящие в ней изменения.
- 4. Сделайте вывод, какой механизм коррозионного разрушения керамических материалов имеет место в проведенном опыте.

Опыт № 5

ПОЛУЧЕНИЕ ДИГИДРАТА СУЛЬФАТА КАЛЬЦИЯ CaSO4 • 2H2O (ПРОДУКТ СУЛЬФАТНОЙ КОРРОЗИИ ЦЕМЕНТНОГО КАМНЯ)

Наиболее часто в природных и производственных сточных водах присутствуют сульфаты в виде солей $CaSO_4$, Na_2SO_4 . Наличие сульфатов в воде, контактирующей с бетоном или железобетоном, приводит к повышению растворимости их составных частей, а также вызывает обменные реакции, сопровождающиеся образованием кристаллических продуктов. Это вызывает возникновение напряжений в цементном камне, приводящих к нарушению его структуры, деформациям, снижению прочности и разрушению.

При действии на бетон водных растворов с большим содержанием Na_2SO_4 и K_2SO_4 наступает преимущественно гипсовая коррозия, т. к. бетон разрушается вследствие кристаллизации дигидрата сульфата кальция — гипса $(CaSO_4 2H_2O)$ в порах и капиллярах цементного камня.

Нанесите на предметное стекло большую каплю раствора хлорида кальция $CaCl_2$. Прибавьте к нему каплю раствора сульфата натрия Na_2SO_4 . Предметное стекло поместите на край электроплитки и упарьте влагу. Снимите предметное стекло с электроплитки при помощи щипцов и оставьте на 3-4 мин остывать. Рассмотрите полученные кристаллы $CaSO_42H_2O$ под микроскопом. Зарисуйте форму полученных кристаллов в рабочей тетради, запишите уравнение реакции образования двуводного гипса.

Сделайте вывод о последствиях сульфатной коррозии.

дополнительные опыты

Опыт № 6

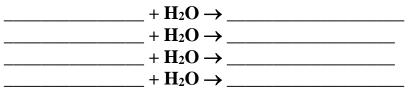
ПОЛУЧЕНИЕ ВОДНОЙ ВЫТЯЖКИ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА И ОПРЕДЕЛЕНИЕ ЕЁ ИОННОГО СОСТАВА

Насыпьте в пробирку немного порошка портландцемента (на 0,5 см от дна). Налейте дистиллированную воду почти до верха пробирки и энергично взболтайте до получения однородной суспензии. Через 3—4 минуты содержимое пробирки отфильтруйте на воронке с бумажным фильтром. Прозрачный фильтрат разделите на две порции. К содержимому одной порции прилейте раствор карбоната натрия, к содержимому другой — 2 капли фенолфталеина.

В состав портландцемента входят четыре основных минерала:

- трёхкальциевый силикат (алит) **3CaOSiO**₂ (C₃S);
- двухкальциевый силикат (белит) **2CaOSiO**₂ (C_2S);
- четырёхкальциевый алюмоферрит (целит) **4CaOAl₂O₃Fe₂O₃** (C₄AF);
- трёхкальциевый алюминат **3CaOAl₂O₃** (C₃A).

При взаимодействии с водой каждого из минералов происходят реакции:



При взаимодействии алита с водой образуется сильное основание — гидроксид кальция, молекулы которого практически необратимо диссоциируют в водном растворе по уравнению:

$$Ca(OH)_2 \rightarrow Ca^{2+} + 2OH^{-}$$

ется в цвет.

Ионы Ca^{2+} можно обнаружить в фильтрате добавлением к нему водного раствора карбоната натрия. При этом ионы CO_3^{2-} связывают ионы Ca^{2+} в нерастворимый в воде карбонат кальция:

Опыт № 7

РАЗРУШЕНИЕ БЕТОНА НА ОСНОВЕ ПОРТЛАНДЦЕМЕНТА С ПОМОЩЬЮ КИСЛОТЫ (опыт выполняется в вытяжном шкафу).

Поместите в пробирку небольшой образец бетона на основе портландцемента и небольшими порциями прилейте концентрированную хлороводородную (соляную) кислоту объёмом 2–3 мл, перемешивая содержимое пробирки стеклянной палочкой. Добавьте дистиллированную воду примерно до половины объёма пробирки и перемешайте.

Содержимое пробирки отфильтруйте на воронке с бумажным фильтром. Фильтрат разделите на две части.

К одной части фильтрата добавьте оксалат аммония (NH₄)₂C₂O₄ (для обнаружения ионов кальция).

К другой части фильтрата добавьте роданид калия **KSCN** (для обнаружения ионов железа Fe^{3+}).

Основными компонентами бетона на основе портландцемента являются:

 $Ca(OH)_2$ – гидроксид кальция;

 $2CaO\cdot SiO_2\cdot nH_2O$ – гидросиликаты кальция;

3СаО·Al₂O₃·6H₂O – трехкальциевый гидроалюминат;

 $CaO \cdot Fe_2O_3 \cdot mH_2O$ – гидроферриты кальция.

 $CaCl_2 \rightarrow$ _____ + ____ $AlCl_3 \rightarrow$ ____ + ____ $FeCl_3 \rightarrow$ ____ + ____

• Обнаружить ионы кальция Ca^{2+} , перешедшие в раствор, можно добавлением к фильтрату водного раствора оксалата аммония.

При этом ионы $C_2O_4^{2-}$ связывают ионы Ca^{2+} в нерастворимый в воде оксалат кальция:

 $Ca^{2+} + C_2O_4^{2-} \rightarrow CaC_2O_4$, Молекулярное уравнение: $CaCl_2 + (NH_4)_2C_2O_4 \rightarrow \underline{\hspace{1cm}} + \underline{\hspace{1cm}}$ Полное ионное уравнение: $\underline{\hspace{1cm}} + \underline{\hspace{1cm}} + \underline{\hspace{1cm}$

• Обнаружить ионы кальция $\mathbf{Fe^{3+}}$, перешедшие в раствор, можно добавлением к фильтрату водного раствора роданида калия. При этом ионы $\mathbf{SCN^{-}}$ реагируют с ионами $\mathbf{Fe^{3+}}$ с образованием роданида железа (III), имеющего характерную кроваво-красную окраску.

Fe³⁺ + **SCN**⁻ → **Fe**(**SCN**)₃
Молекулярное уравнение: **FeCl**₃ + __**KSCN** → ____ + ____
Полное ионное уравнение:
___ + ___ + ___ + ___ → ___ + ___ + ____

Опыт № 8

ОТЛИЧИЕ ПРИРОДНОГО ГИПСА ОТ СТРОИТЕЛЬНОГО ГИПСА

Поместите на вогнутые стёкла небольшие порции (по 10–15 г) природного и строительного гипса. К каждой из них прилейте немного воды и перемешайте так, чтобы получилась тестообразная масса. Из теста скатайте шарики и оставьте их на стёклах на 15–20 мин. Затем шарики слегка сожмите пальцами и оцените их прочность. Как можно объяснить различие в прочности шариков?

Напишите уравнение реакции.

 $CaSO_4 \cdot 0,5H_2O + \underline{\hspace{0.4cm}} H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O$

3 ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ И КОНТРОЛЬНЫЕ ВОПРОСЫ

- 1. Запишите уравнения химических реакций, протекающих при взаимодействии:
 - 1.1 гидроксида кальция и соляной кислоты;
 - 1.2 гидроксида кальция и уксусной кислоты;
 - 1.3 гидроксида кальция и угольной кислоты;
 - 1.4 гидроксида кальция и сульфата магния;
 - 1.5 гидроксида кальция и сульфата алюминия;
 - 1.6 гидроксида кальция и хлорида железа (III);
 - 1.7 гидроксида кальция и глицерина;
 - 1.8 гидроксида кальция, оксида углерода (IV) и воды;
 - 1.9 гидроксида кальция, оксида серы (VI) и воды;
 - 1.10 карбоната кальция, оксида углерода (IV) и воды;
 - 1.11 карбоната кальция и азотной кислоты.

Приведите примеры коррозионного разрушения минеральных строительных материалов, где возможно протекание записанных уравнений химических реакций.

- 2. К каким последствиям может привести высокая временная жесткость воды затворения бетона и железобетона? Приведите уравнение возможной химической реакции.
- 3. Возможна ли магнезиальная коррозия бетонных конструкций, контактирующих с грунтовыми водами с содержанием хлорида магния 0,02 моль/кг. Ответ подтвердите расчетами.
- 4. Возможна ли магнезиальная коррозия железобетонных гидротехнических сооружений, контактирующих с морской водой с содержанием сульфата магния 0,15 моль/кг. Ответ подтвердите расчетами.
- 5. Каким образом можно увеличить морозостойкость керамических строительных материалов?
- 6. Какой коррозионный процесс наиболее вероятен при постоянном контакте бетонной конструкции с проточной дистиллированной водой?
- 7. Объясните причину коррозионного разрушения внутренней поверхности плохо теплоизолированных керамических печных труб, вентиляционных колодцев и т. п. вследствие образования жидкого конденсата.
- 8. Как влияет влажность окружающего воздуха на коррозионную стойкость минеральных строительных материалов при контакте с различными газами?
- 9. Почему силикатный кирпич, газосиликатные блоки и другие силикатные материалы нельзя использовать в конструкциях нагреваемых до температур 600 °C и выше? Какой тип коррозии возможен в данном случае?
- 10. Гидрофобизация поверхности фундаментов и цоколей зданий и сооружений способствует или препятствует коррозионному разрушению материалов, из которых они изготовлены? Ответ аргументируйте.
- 11. Как влияет рН коррозионной среды на долговечность керамических плиточных и природных каменных материалов?

4 TECT «Физико-химические основы процессов коррозии минеральных строительных материалов»

1. При сульфатной коррозии цементного камня и бетона:

- 1) растворяются компоненты цементного камня;
- 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- **3**) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
- 4) нерастворимые компоненты цементного камня превращаются в растворимые;
- 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся химических соединений.

2. При углекислотной коррозии цементного камня и бетона:

- 1) растворяются компоненты цементного камня;
- 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- 3) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
- 4) нерастворимые компоненты цементного камня превращаются в растворимые;
- 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся химических соединений.

3. При магнезиальной коррозии цементного камня и бетона:

- 1) растворяются компоненты цементного камня;
- 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- 3) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
- 4) нерастворимые компоненты цементного камня превращаются в растворимые;
- 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся химических соединений.

4. При сульфоалюминатной коррозии цементного камня и бетона:

- 1) растворяются компоненты цементного камня;
- 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- 3) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
- 4) нерастворимые компоненты цементного камня превращаются в растворимые;
- 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся химических соединений.

5. При коррозии цементного камня и бетона под действием минеральных удобрений:

- 1) растворяются компоненты цементного камня;
- 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- 3) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
- **4)** нерастворимые компоненты цементного камня превращаются в растворимые;

- 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся химических соединений.
- 6. При коррозии цементного камня и бетона под действием органических кислот:
 - 1) растворяются компоненты цементного камня;
 - 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- 3) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
- 4) нерастворимые компоненты цементного камня превращаются в растворимые;
- 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся химических соединений
- 7. При коррозии цементного камня и бетона под действием неорганических кислот:
 - 1) растворяются компоненты цементного камня;
 - 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- **3**) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
- 4) нерастворимые компоненты цементного камня превращаются в растворимые;
 - 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся веществ.
 - 8. При физической коррозии (коррозии І вид1) цементного камня и бетона:
 - 1) растворяются компоненты цементного камня;
 - 2) образуются рыхлые компоненты, не обладающие вяжущими свойствами;
- **3**) возникают внутренние напряжения, происходит растрескивание цементного камня;
 - 4) происходит вымывание составляющих цементного камня;
- 5) происходит увеличение объёма вновь образующихся химических соединений.
 - 9. В состав строительного гипса:
- 1) на две молекулы сульфата кальция приходится 0,5 молекулы кристаллизационной воды;
- 2) на молекулу сульфата кальция приходится 1,5 молекулы кристаллизационной воды;
- **3**) на молекулу сульфата кальция приходится 2 молекулы кристаллизационной воды;
- **4**) на две молекулы сульфата кальция приходится 1 молекула кристаллизационной воды;
 - 5) не содержится кристаллизационной воды.
 - 10. Известковый строительный раствор это:
 - 1) раствор строительной извести в воде;
 - 2) смесь известкового теста с песком;
 - 3) смесь известняка с водой;
 - 4) смесь извести-пушонки с песком и водой;
 - 5) известковое молоко.

5 ЗАДАЧИ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОГО РЕШЕНИЯ

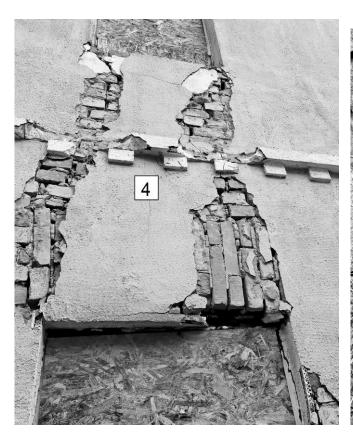
- **1.** Сколько (мл) соляной кислоты ($\omega = 36.5 \%$, $\rho = 1.2 \text{ г/мл}$) потребуется для полного разрушения образца цементного порошка массой 40 г состава: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 55 \%$, $2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 = 25 \%$, $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 = 4 \%$, $4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 = 16 \%$?
- **2.** В канализационный коллектор, ошибочно построенный из силикатного кирпича, попадают промышленные сточные воды, содержащие HCl в количестве 13 г на 1 м³ воды. Рассчитать, какое количество извести растворится из кирпичных стен коллектора за месяц его эксплуатации, если за сутки через него проходит 100 м³ сточных кислых вод, а в реакцию вступает 40 % содержащейся в них кислоты.
- **3.** В канализационный коллектор, ошибочно построенный из силикатного кирпича, попадают промышленные сточные воды, содержащие азотную кислоту в количестве 10 г на 1м³ воды. Рассчитать, какое количество извести (Ca(OH)₂) растворится из кирпичных стен коллектора за месяц его эксплуатации, если за сутки через него проходит 200 м³ сточных кислых вод, а в реакцию вступает 50 % содержащейся в них азотной кислоты.
- **4.** Состав минерала асбеста можно выразить формулой $3MgSiO_3$ •CaSiO₃ (или в виде оксидов 3MgO•CaO•4SiO₂). Определить массовую долю оксида кремния в асбесте.
- **5.** При обжиге каолиновой глины $(Al_2O_3 \bullet SiO_2 \bullet 2H_2O)$, содержащей 12,8 % примесей, получено 12 т муллита $(3Al_2O_3 \bullet 2SiO_2)$. Определите массу каолиновой глины, необходимой для данного производства.
- **6.** Определите чистоту (%) природного гипса (CaSO₄•2H₂O), если при нагревании до 120 °C образца минерала массой 20 г потеря массы составила 2,83 г (примеси не содержат воду).
- **7.** Для получения извести-пушонки (Ca(OH)₂) к негашёной извести (CaO) добавили воду, масса которой составляет 96,4 % массы исходной извести. Во сколько раз масса использованной воды превышает массу воды, которая необходима по уравнению реакции гашения?
- **8.** Вычислите объём (M^3) углекислого газа, выделившегося при обжиге природного магнезита $(MgCO_3)$ массой 500 т, в котором доля (%) карбоната магния равна 84 %.
- **9.** Вычислите массу (кг) известняка (доля карбоната кальция в нём составляет 98 %) в исходной шихте для получения глинозёмистого цемента (CaO• Al_2O_3), если масса железистого боксита Al_2O_3 • nH_2O в шихте была равна 1250 кг, а массовая доля оксида алюминия в боксите 40.8 %.

приложение

Результаты протекания коррозии бетона и минеральных материалов на недвижимых объектах историко-культурного наследия Республики Беларусь



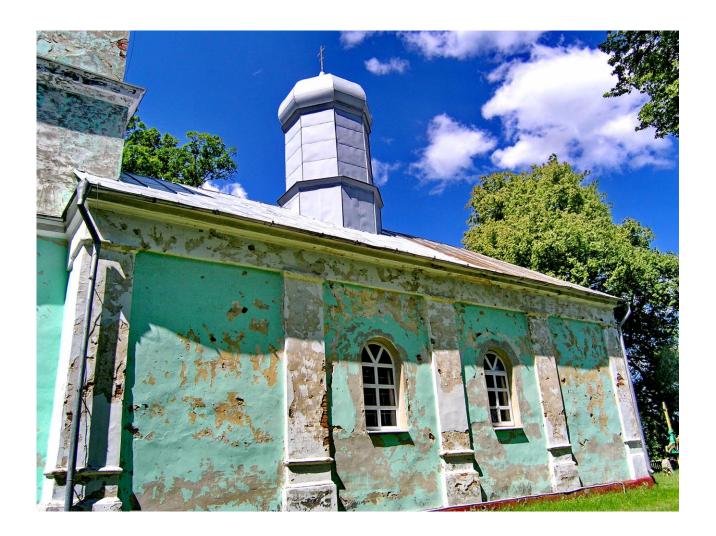




















РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА

- 1. Москвин, В. М. Коррозия бетона / В. М. Москвин. М.: Стройиздат, 1953. 384 с.
- 2. Бабушкин, В. И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона / В. И. Бабушкин. М.: Стройиздат, 1968. 188 с.
- 3. Никитин, Н. К. Химия в реставрации: справ. пособие / М. К. Никитин, Е. П. Мельникова. Л. : Химия, 1990. 304 с.
- 4. Реставрация памятников архитектуры / С. С. Подъяпольский [и др.]. М. : Стройиздат, 1988. 267 с.
- 5. Ратинов, В. Б. Химия в строительстве / В. Б. Ратинов, Ф. М. Иванов. М. : Стройиздат, 1969.-198 с.
- 6. Ивлиев, А. А. Реставрационные строительные работы / А. А. Ивлиев, А. А. Калыгин. М.: ПрофОбрИздат, 2001. 272 с.
- 7. Фрёссель, Ф. Ремонт влажных и повреждённых солями строительных сооружений / Ф. Фрёссель. М.: ООО «Пэйнт-медиа», 2006. 320 с.
- 8. Брок, Т. Европейское руководство по лакокрасочным материалам и покрытиям : пер. с англ. / Т. Брок, М. Гротеклаус, П. Мишке; под ред. Л. Н. Машляковского. М. : Пэйнт-Медиа, 2004. 548 с.
- 9. Скальный, В. С. Проблемы сохранения, причины разрушения и первичное обследование недвижимых памятников архитектуры и истории. Монография / В. С. Скальный, Е. В. Косыгин. Орел: ГАУ, 2003. 201 с.
- 10. Пруцын, О. И. Реставрация и реконструкция архитектурного наследия. Теоретические и методические основы реставрации исторического и архитектурного наследия / О. И. Пруцын. М.: Академия реставрации, 1996. 91 с.
- 11. Тур, Э. А. К вопросу о сохранении объектов историко-культурного наследия в г. Бресте / Э. А. Тур, С. В. Басов // Вестник Брестского государственного технического университета. -2018. -№ 1: Строительство и архитектура. C. 17–21.
- 12. Физико-химические исследования аутентичных строительных растворов и окрасочных составов здания Тюрьмы № 1 в г. Гродно / Э. А. Тур [и др.] // Вестник Брестского государственного технического университета. -2022. № 2: Технические науки (строительство, машиностроение, геоэкология), экономические науки. -C. 68-74.
- 13. Свято-Рождества-Богородицкая церковь-крепость оборонительного типа в д. Мурованка Гродненской области как объект историко-культурного наследия Республики Беларусь / Э.А. Тур [и др.] // Вестник Брестского государственного технического университета. − 2023. − № 2: Технические науки (строительство, машиностроение, геоэкология), экономические науки. − С. 32−38.

СОДЕРЖАНИЕ

ТЕОРЕТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	3
Введение	3
1 Теоретические основы процессов коррозии минеральных материалов	4
1.1 Классификация минеральных материалов	4
1.2 Виды коррозионных процессов минеральных материалов	5
1.2.1 Физическая коррозия	5
1.2.2 Физико-химическая коррозия	7
1.2.3 Химическая коррозия	8
1.2.4 Биологическая коррозия	12
1.3 Особенности процессов коррозии бетона и железобетона	14
1.3.1 Коррозия бетона I вида	15
1.3.2 Коррозия бетона II вида	15
1.3.3 Коррозия бетона III вида	
1.3.4 Классификация сред по степени агрессивного воздействия	16
1.3.5 Подземная (почвенная) коррозия бетона и железобетона	17
1.3.6 Причины коррозии	
1.3.7 Коррозия арматуры в бетоне	
1.4 Коррозия каменных и керамических материалов	20
2 Меры по защите бетона от коррозии	22
ПРАКТИЧЕСКАЯ ЧАСТЬ	24
1 Техника безопасности	24
2 Лабораторная работа	
3 Задания для самостоятельной работы и контрольные вопросы	
4 Tect	
5 Задачи для самостоятельного решения	
ПРИЛОЖЕНИЕ. Результаты протекания коррозии бетона и минеральных	
материалов на недвижимых объектах историко-культурного наследия	
Республики Беларусь	35
РЕКОМЕНДУЕМАЯ ЛИТЕРАТУРА	38

Составители:

Басов Сергей Владимирович Тур Элина Аркадьевна Акулова Ольга Александровна

МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

«КОРРОЗИЯ БЕТОНА И МИНЕРАЛЬНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ. СОВРЕМЕННЫЕ МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ ОТ КОРРОЗИИ»

к лабораторным, лекционным и практическим занятиям по курсам «Химия», «Общая и неорганическая химия»

для студентов специальностей:
7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений
(профилизация — Промышленное и гражданское строительство)
7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений
(профилизация — Производство строительных изделий и конструкций)
7-07-0732-01 Строительство зданий и сооружений
(профилизация — Автомобильные дороги
6-05-0732-02 Экспертиза и управление недвижимостью
6-05-0713-04 Автоматизация технологических процессов и производств
(профилизация — Промышленность строительных материалов)
6-05-0811-03 Мелиорация и водное хозяйство
6-05-0714-04 Технологические машины и оборудование
6-05-0521-02 Природоохранная деятельность

Ответственный за выпуск: Тур Э. А. Редактор: Винник Н. С. Компьютерная вёрстка: Соколюк А. П. Корректор: Дударук С. А.

Подписано в печать 24.04.2024 г. Формат 60х84 ¹/₁₆. Бумага «Performer». Гарнитура «Times New Roman». Усл. печ. л. 2,33. Уч. изд. л. 2,5. Заказ № 421. Тираж 30 экз. Отпечатано на ризографе учреждения образования «Брестский государственный технический университет». 224017, г. Брест, ул. Московская, 267. Свидетельство о государственной регистрации издателя, изготовителя, распространителя печатных изданий № 1/235 от 24.03.2014 г.