

Химическое сопротивление материалов



Структура курса «Химическое сопротивление материалов»

- 18 час лекций;
- 18 часов лабораторного практикума (4 работы по 4 часа);
- Разработка новой лабораторной работы;
- Финишная контрольная работа;
- Экзамен.



Литература

Основная литература

- 1. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии [Текст]: учеб. пособие / И. В. Семенова, Г. М. Флорианович, А. В. Хорошилов; под ред. И. В. Семеновой. 2-е изд., перераб. и доп. М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. 376 с.
- 2. Жук, Н. П. Курс теории коррозии и защиты металлов [Текст]: учеб. пособие / Н. П. Жук. М.: Металлургия, 1976. 472 с.: ил.
- 3. Шевченко, А. А. Химическое сопротивление неметаллических материалов и защита от коррозии [Текст]: учеб. пособие / А. А. Шевченко. М.: Химия КолосС, 2004. 248 с.: ил. (Учебники и учебные пособия для студентов высших учебных заведений).





Методическая литература

- 1. Лихачев В.А.,. Практикум по курсу «Химическое сопротивление материалов» [Текст]: учеб. пособие. – Киров : ВятГУ, 2016. – 86 с.
- Лихачев, В. А. Коррозия и защита строительных конструкций [Текст]: учеб. пособие / В. А. Лихачев, Е. Д. Глушков; ПРИП ФГБОУ ВПО ВятГУ, Киров, 2012. 96 с.



Классификация строительных материалов

- 1.Природные
- 2. Искусственные

1.Природные

- 1.1 Неорганические (горные породы);
- 1.2. Органические (дерево, солома, камыш и т.д.)



Строительные конструкционные материалы

Природные материалы (Горные породы)

Изверженные Осадочные Метаморфические (первичные) (вторичные) (видоизмененные) Обломочные (мрамор, кварцит, Глубинные (гранит, сиенит, (гравий, щебень ГЛИНИСТЫЙ песок, глина) дорит) сланец Излившиеся Химические (диабаз, базальт, (известняк, гипс) порфир) Органогенные

(мел, ракушечник)



Искусственные строительные конструкционные материалы

Искусственные строительные конструкционные материалы (искусственные строительные конгломераты (ИСК)) выполняются на основе вяжущих веществ и различаются по технологии на три вида:

- 1. Безобжиговые (бетон, железобетон, строительные шпаклевки и грунтовки);
- 2. **Обжиговые** (красный кирпич, керамические материалы, стекло, каменное расплавы, шлаки);
- 3. **Автоклавные** (силикатный кирпич, железобетонные плиты и блоки, асбоцементные изделия и т.д.)



Вяжущие вещества строительных материалов

- Основой строительных материалов являются вяжущие вещества, способные при взаимодействии с водой или при обжиге связываться друг с другом и с наполнителями строительных смесей, образуя искусственный камень.
- Вяжущимися свойствами обладают:
- Оксиды (CaO, MgO, Al₂O₃);
- Соли (CaSO₄, Na₂SiO₃);
- Гашеная известь (Ca(OH)₂), шлаки, цемент.
- Цемент многокомпонентное сложная вяжущая смесь, содержащая в своем составе различные виды вяжущих веществ в разной пропорции, отсюда много видов цементов: портландцемент, шлакопортландцемент, карбонатный портландцемент и т.д.



Химическое сопротивление (коррозия) бетона и железобетона



Бетон как строительный конструкционный материал

Бетон - сложный пористый искусственный композиционный материал, полученный путём затвердевания смеси вяжущего вещества (цемента), заполнителей (песка, гравия щебня,) и воды.



Состав бетона

В результате взаимодействия вяжущего вещества и наполнителей с водой образуется цементный камень, содержащий в себе разнообразные химические соединения, состав которых зависит от вида вяжущего (цемента).



Составляющие цементного камня

Са(ОН)₂ –гидродксид кальция (фаза С-Н)

5CaO*6SiO₂*5,5H₂O - гидросиликат кальция-1 (фаза C-S-H(1))

2CaO*SiO₂*1,17H₂O - гидросиликат кальция-2 (фаза C-S-H(2))

2CaO*Al₂O₃*19H₂O - гидроалюминат кальция (фаза C-A-H)

2CaO*Fe₂O₃*1,17H₂O- гидроферрит кальция (фаза C-F-H)

 $4CaO^*Al_2O_{3*}3CaSO_{4*}32H_2O_{\Gamma}$ гидросульфоалюминат кальция (фаза C-A-Cs-H)(эттрингит)



рН поровой воды внутри бетона

- Цементный камень бетона и железобетона при любой технологии получения всегда имеет поры, в которые в процессе эксплуатации попадает вода.
- В поровой воде растворяются составляющие цементного камня и прежде всего известь.
- Известь и другие фазы находясь в равновесии с водой в порах бетона, обеспечивают её рН в пределах 12-12,5. При таком рН внутри бетона устойчивы, как все его составляющие, так и арматура железобетона.



Поведение железа в условиях электрохимической коррозии



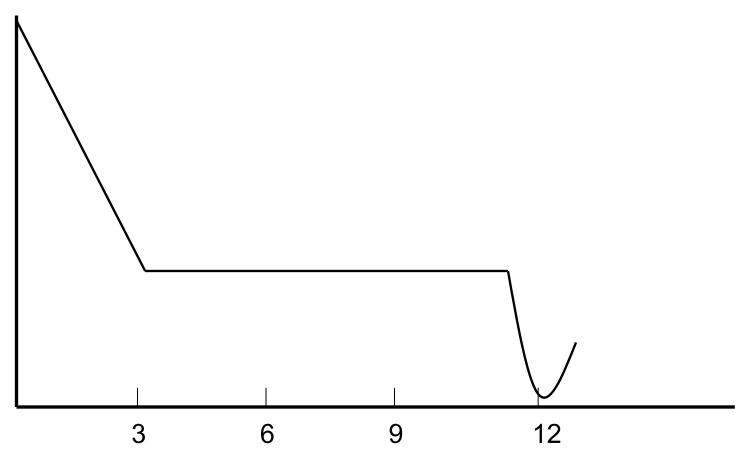


Рис. 1 Зависимость скорости коррозии железа от рН среды



Виды коррозии бетона и железобетона

Бетон и железобетон могут эксплуатироваться в разных средах, Отсюда различают следующие виды коррозии бетона и железобетона:

- •1. Коррозия в жидких средах
- •2. Коррозия в агрессивных атмосферах
- •3. Подземная коррозия.



Коррозия бетона и железобетона в жидких средах



- Самой распространенной коррозионной средой является вода.
- Вода становится опасной, когда начинает фильтроваться через бетон.
- Поэтому важно знать, есть или нет фильтрация воды через бетонную конструкцию, что ее вызывает.

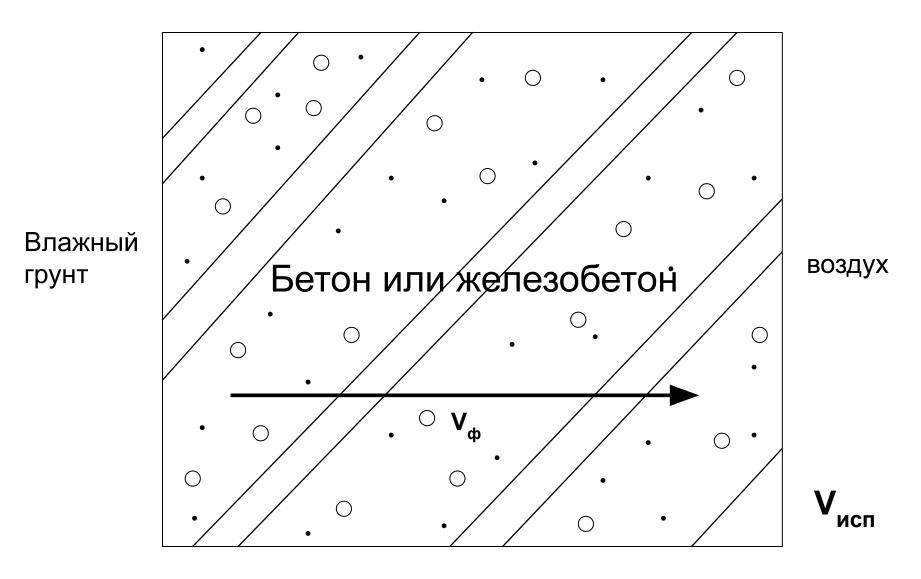


Рис. 5.1 Схема напорного сооружения

 V_{ϕ} -Скорость фильтрации природных вод через бетон; $V_{\text{исп}}$ -скорость испарения фильтрующихся вод с поверхности бетона со стороны воздуха



Движущие силы фильтрации

Таким образом, движущими силами фильтрации являются:

- 1.Градиент концентрации воды с разных сторон бетонной конструкции;
- 2.Сила притяжения в горизонтальных бетонных конструкциях.



- При эксплуатации бетонных сооружений возможны два случая:
- а) скорость фильтрации больше скорости испарения (V_ф>V_{исп}) **опасность для бетона высокая**
- б) скорость фильтрации меньше скорости испарения (V_ф<V_{исп}) **опасность не высокая**



1 случай : V_ф>V_{исп}

Фильтрующаяся через бетон вода растворяет и выносит на поверхность **Ca(OH)**₂.

На поверхности бетона происходит реакция взаимодействия извести с углекислым газом, присутствующем в воздухе:

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

На бетонной конструкции появляются меловые подтеки.



- При постепенном вымывании Са(ОН)₂ и других компонентов бетона наблюдается 2 процесса:
 - 1. Возрастает пористость бетона
 - 2. Происходит его нейтрализация (рН внутри бетона уменьшается)



Увеличение пористости → увеличивает **фильтрацию**, и снижает рабочие **характеристики** бетона.

И при очень больших порах может появиться **морозильный эффект**.



- При снижении рН внутри бетона (при нейтрализации его) до рН =11,5 начинается коррозия в нем арматуры с образованием объемной ржавчины;
- Внутри бетона возникают высокие внутренние **напряжения**;
- Бетон начинает растрескиваться вдоль арматуры.



Трещины вдоль арматуры





При втором условии **V**_ф<**V**_{исп} реакция:

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

(100%) (130%)

происходит в поверхностных слоях бетона.



Образующийся при этом малорастворимый мел заполняет поры бетона, и происходит уплотнение поверхностных слоёв бетона со стороны



Фильтрация воды через бетон уменьшается, а, следовательно, вымывание составляющих бетона и его нейтрализация не происходят.

Все гидротехнические сооружения (например, плотины), проектируются с учетом, чтобы $\mathbf{V}_{\phi} \! < \! \mathbf{V}_{\mathsf{исп}}$



Кислотная коррозия

- В промышленных цехах не исключен пролив кислот на плиты перекрытия.
- Кислые растворы с рН < 3-4 взаимодействуют со всеми составляющими цементного камня в результате связи в цементном камне нарушаются и он разваливается.
- Кислые растворы еще более опасны по отношению к железобетону, так как приводят к быстрой нейтрализации бетона, в результате чего начинается коррозия арматуры, сопровождающаяся растрескиванием бетона, и конструкция разваливается еще быстрее.



Кислотная коррозия бетона и железобетона

- •Чем выше концентрация кислот, тем меньше в них устойчивость бетона
- •Контакт бетона с кислыми средами должен быть исключен.



Щелочная коррозия

Для бетона и железобетона **низко** концентрированные щелочи(С< 50 г/л) не опасны, т.к. в их составе уже есть малорастворимая щелочь Ca(OH)₂

Для бетона опасны растворы щелочей с концентрацией более 50г\л, которые начинают взаимодействовать с некоторыми составляющими цементного камня (SiO₂ Al₂O₃)



Щелочная коррозия

Взаимодействие составляющих цементного камня с концентрированными щелочами приводит к образованию растворимых или гелеобразных соединений:

$SiO_2 + 2NaOH \rightarrow NaSiO_3 + H_2O$ $AI_2O_3 + 2NaOH \rightarrow 2NaAIO_2 + H_2O$

Бетон и железобетон начинают разрушаться, поэтому контакт бетона и железобетона с концентрированными щелочами также должен быть **исключен**



Коррозия в NaCl

- Раствор NaCl попадая в поры бетона взаимодействует с наиболее активной его составляющей известью.
- NaCl + Ca(OH)₂→CaCl₂ + NaOH
- В результате этой реакции получаются **растворимые** продукты коррозии, они вымываются, растёт пористость бетона и бетон теряет свои несущие свойства.
- Еще более опасен NaCl по отношению к железобетону, т.к. вызывает коррозию арматуры даже при исходном pH = 12,5



Коррозия бетона и железобетона в серосодержащих средах

Коррозионное воздействие жидких сред с компонентами, которые вступают во взаимодействие с составляющими бетона и образуют при этом нерастворимые объёмные соединения.

$$Ca(OH)_2 + Na_2SO_4 + 2H_2O = CaSO_4 \times 2H_2O + 2NaOH$$
100%
230%

В бетоне появляются высокие внутренние напряжения, он растрескивается у кусками отпадает



Магнезиальная коррозия

• В сточных и грунтовых водах часто встречаются соли магния, в частности хлорид магния (MgCl₂)

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

 Mg(OH)₂ – нерастворимое основание, поэтому в результате такой реакции происходить нейтрализация бетона со всеми вытекающими последствиями.



Атмосферная коррозия бетона и железобетона

Коррозия бетона и железобетона в условиях агрессивной атмосферы.

Любая сухая атмосфера для бетона и железобетона **не опасна**.



Атмосферная коррозия бетона и железобетона

При влажности > 60% внутри бетона появляется капиллярная влага, в ней растворяются газы, присутствующие в загрязнённой агрессивной атмосфере, и начинается их взаимодействие с составляющими цементного камня.



Классификация агрессивных атмосфер

- Согласно Алексееву С.Н. в атмосфере могут присутствовать **3 группы газов** :
- 1. Газы, образующие при реакции с Ca(OH)₂, **нерастворимые** или малорастворимые соли с небольшим объёмом. Это СО₂, пары плавиковой кислоты, пары щавелевой кислоты, т.д. Наиболее часто на практике встречаются атмосферы с повышенным содержанием



Атмосферная коррозия бетона и железобетона

При повышенном содержании углекислого газа в воздухе в поровой влаге бетона происходит следующая реакция:

$$Ca(OH)_2 + CO_2 \rightarrow CaCO_3 + H_2O$$
 (1)

Образующийся по реакции мел СаСО₃ по объему лишь на 30% больше исходной извести Са(ОН)₂, поэтому такие газы по отношению к бетону представляют не очень высокую опасность.



Атмосферная коррозия бетона в присутствии газов 1 группы

Газы 1 группы представляют опасность для железобетона, т.к. реакция (1) приводит к нейтрализации бетона, рН внутри бетона снижается с 12,5до 11,5.

Эта нейтрализация может идти долго (30-50лет) в зависимости от концентрации CO_2 в воздухе. Но как только она пройдет, начинается коррозия арматуры с образованием объёмных продуктов коррозии, и бетон начинает растрескиваться вдоль арматуры.



Атмосферная коррозия бетона в присутствии газов 2 группы

2.Газы,образующие при реакции с $Ca(OH)_2$ нерастворимые объемные продукты коррозии. Это серосодержащие газы SO_3 , SO_2 , H_2S .



Атмосферная коррозия бетона в присутствии газов 2 группы

При взаимодействии этих газов с известью протекают следующие реакции:

$$Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$$

 $Ca(OH)_2 + SO_3 \rightarrow CaSO_4 + H_2O$
 $Ca(OH)_2 + H_2S \rightarrow CaS + 2H_2O$
 $\downarrow O_2$
 $CaSO4$



Атмосферная коррозия бетона в присутствии газов 2 группы

Все газы при взаимодействии с Са(ОН) дают один продукт: CaSO₄ – гипс, который по объёму в 2,3раза больше, чем Са(ОН), Вначале бетон уплотняется, затем в поверхностных слоях начинают возрастать внутренние напряжения, и бетон начинает трещать и отслаиваться с оголением наполнителей.



Атмосферная коррозия бетона в присутствии газов 3 группы

3.Газы, образующие при взаимодействии с Са(ОН)₂ растворимые продукты коррозии. Газы этой группы разделяются на две подгруппы.

Подгруппа A: Cl₂ пары HCl, HBr, HI, CH₃COOH.

При взаимодействии с такими газами образуются растворимые соли.



Атмосферная коррозия бетона в присутствии газов 3 группы

Растворимые соли вымываются из бетона, в результате чего постепенно растёт пористость бетона и уменьшаются его несущие свойства. Кроме того, эти газы могут вызывать локальную коррозию арматуры с образованием объёмных продуктов даже при рH=12-12,5

Т.о. газы этой подгруппы опасны как по отношению к бетону, так и по отношению к арматуре железобетона.



Атмосферная коррозия бетона в присутствии газов 3 группы

Подгруппа В: азотосодержащие газы $(NO_2,NO, пары HNO_3)$ $Ca(OH)_2+2 HNO_3 \rightarrow Ca(NO_3)_2+2H_2O$ Газы группы В опасны по отношению к бетону.По отношению к арматуре железобетона эти газы опасности не представляют, так как являются ингибиторами коррозии.



ПОДЗЕМНАЯ 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 приводит к увлажнению бетона и железобетона. В поровой влаге растворяются компоненты грунта и начинают взаимодействовать с цементным камнем и арматурой.



- 2) Агрессивность грунтовых вод (прежде всего их рН):
- а)озёрные грунтовые воды (рН=6,5-7,4)- низкая коррозионная активность;
- б) речные грунтовые воды(рН=6-8,2) средняя коррозионная агрессивность;
- в) грязные речные, болотные воды (pH=6-8,2) высокая агрессивность грунта.



- 3)Периодичность подъёмов грунтовых вод.
- При подъёме (опускании) грунтовых вод создаются условия вымывания компонентов из цементного амня со всеми вытекающими последствиями: повышением пористости бетона, нейтрализации бетона, коррозией арматуры и растрескиванием бетона вдоль арматуры.



- 4)Наличие фильтрации грунтовых вод через бетон.
- 5) Солевой состав грунта, прежде всего концентрацией ионов SO₄ Cl⁻, которые, попадая в бетон, начинают взаимодействовать с составляющими цементного камня.



- 6) Подземная коррозия железобетона может осложняться электрокоррозией. Влажный бетон плохо, но всё-таки проводит ток, поэтому утечки тока или блуждающий ток может попасть на арматуру железобетона.
- Усиленная коррозия арматуры нижней части здания приводит к потере несущих свойств фундамента, здание оседает, растрескивается и рассыпается.