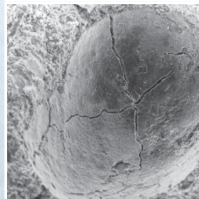


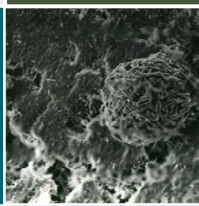
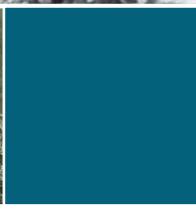
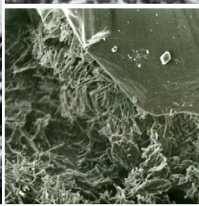
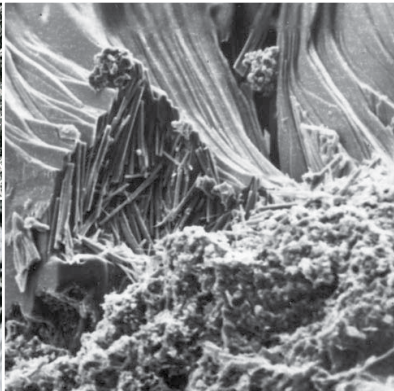
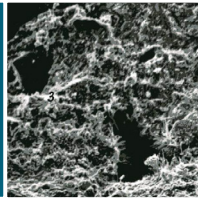
Министерство науки и высшего образования  
Российской Федерации  
Тольяттинский государственный университет  
Архитектурно-строительный институт



В.Н. Шишканова

# ДОЛГОВЕЧНОСТЬ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ, ИЗДЕЛИЙ И КОНСТРУКЦИЙ

Электронное учебное пособие



© ФГБОУ ВО «Тольяттинский  
государственный университет», 2022

ISBN 978-5-8259-1071-0

УДК 691:620.19(075.8)  
ББК 38.300.6я73

Рецензенты:

канд. техн. наук, директор ООО «Экспертный центр Кузнецова»  
*А.В. Кузнецов;*

канд. экон. наук, доцент центра архитектурных, конструктивных  
решений и организации строительства Тольяттинского  
государственного университета *Э.Д. Капелюшный.*

Шишканова, В.Н. Долговечность строительных материалов, изделий  
и конструкций : электронное учебное пособие / В.Н. Шишканова. – Толь-  
ятти : Изд-во ТГУ, 2022. – 1 оптический диск. – ISBN 978-5-8259-1071-0.

В пособии изложены проблемы долговечности строительных  
материалов, изделий и конструкций в современном строительстве.  
Приведены общие сведения о коррозии строительных материалов,  
проблеме сохранности и долговечности зданий и сооружений, эксплу-  
атируемых в условиях агрессивных сред, разновидностях коррозии  
и методах предупреждения и защиты конструкционных материалов  
от коррозии в условиях эксплуатации.

Предназначено для студентов, обучающихся в очной форме  
по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство».

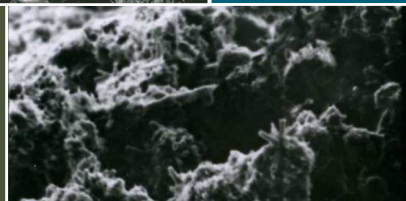
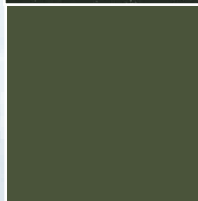
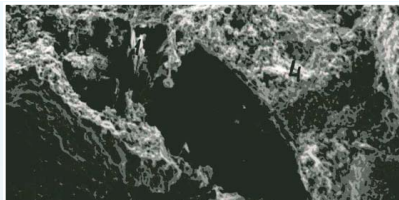
Текстовое электронное издание.

Деривативное электронное издание; в основе использовано  
печатное издание: Шишканова, В.Н. Долговечность строительных  
материалов, изделий и конструкций : учебное пособие по дисципли-  
не «Строительные материалы при реконструкции, восстановлении  
и капитальном ремонте зданий и сооружений» / В.Н. Шишканова. –  
Тольятти : Изд-во ТГУ, 2013. – 124 стр. : обл.

Рекомендовано к изданию научно-методическим советом  
Тольяттинского государственного университета.

Минимальные системные требования: IBM PC-совместимый  
компьютер: Windows XP/Vista/7/8; PIII 500 МГц или эквивалент;  
128 Мб ОЗУ; SVGA; CD-ROM; Adobe Acrobat Reader.

© ФГБОУ ВО «Тольяттинский  
государственный университет», 2022



Редактор *О.И. Елисева*  
Технический редактор *Н.П. Крюкова*  
Компьютерная верстка: *Л.В. Сызганцева*  
Художественное оформление,  
компьютерное проектирование: *Г.В. Карасева*

Дата подписания к использованию 26.04.2022.

Объем издания 3 Мб.

Комплектация издания: компакт-диск, первичная упаковка.

Заказ № 1-37-21.

Издательство Тольяттинского государственного университета  
445020, г. Тольятти, ул. Белорусская, 14,  
тел. 8 (8482) 44-91-47, [www.tltsu.ru](http://www.tltsu.ru)

## Содержание

ВВЕДЕНИЕ .....	5
1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ .....	8
2. АГРЕССИВНЫЕ СРЕДЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ НА МАТЕРИАЛЫ, ИЗДЕЛИЯ И КОНСТРУКЦИИ .....	14
3. КОРРОЗИЯ БЕТОНА, ЖЕЛЕЗОБЕТОНА И РАСТВОРА .....	20
3.1. Состав и твердение портландцемента. Структура цементного камня .....	21
3.2. Особенности коррозионных процессов бетона в агрессивных средах .....	25
3.3. Особенности совместно протекающих процессов коррозии бетона в сложной многокомпонентной сульфатно-хлоридно-магнезиальной системе .....	44
3.4. Влияние включений сульфатов в заполнителях на долговечность бетонов и растворов .....	46
3.5. Коррозия бетона, вызываемая реакцией щелочей цемента с диоксидом кремния из состава заполнителей ....	61
4. КОРРОЗИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ .....	69
5. КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ .....	77
6. КОРРОЗИЯ ПОЛИМЕРОВ .....	81
6.1. Деструкция полимеров. Основные виды деструкции .....	81
6.2. Коррозионная стойкость полимерных материалов .....	85
7. КОРРОЗИЯ БИТУМОВ .....	90
8. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ .....	92
9. КОРРОЗИЯ ДРЕВЕСИНЫ .....	106
10. КОРРОЗИЯ ПРИРОДНОГО КАМНЯ .....	116
11. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ .....	118
11.1. Морозостойкость .....	118
11.2. Трещиностойкость .....	123
11.3. Истираемость .....	128
11.4. Долговечность бетонов как функция процессов разрушения .....	132
ЗАКЛЮЧЕНИЕ .....	136
БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК .....	137

## ВВЕДЕНИЕ

Дисциплина «Строительные материалы при усилении, восстановлении и реконструкции зданий и сооружений» входит в базовую часть блока 1 «Дисциплины и модули» программы магистратуры «Строительство, эксплуатация и реконструкция зданий и сооружений» по направлению подготовки 08.04.01 «Строительство». Она базируется на освоении дисциплин «Химия» и «Строительные материалы», входящих в ОПОП бакалавриата по направлению подготовки 08.03.01 «Строительство».

Освоение данной дисциплины предшествует производственной практике (научно-исследовательской работе), подготовке к защите и процедуре защиты магистерской диссертации.

Данный курс является естественным завершением формирования профессиональных компетенций выпускника магистратуры.

Цель освоения дисциплины – сформировать у студентов профессиональные компетенции (ПК) в области использования инновационных ресурсосберегающих долговечных строительных материалов при усилении, восстановлении и реконструкции зданий и углубить знания в области строительного материаловедения.

Задачи дисциплины:

1) дать знания об инновационных ресурсосберегающих видах строительных материалов, повышающих надежность и долговечность зданий и сооружений;

2) сформировать понятия о причинах и механизмах разрушения материала и конструкций при эксплуатации зданий и сооружений, а также о способах предупреждения и защиты от разрушения отдельных элементов зданий и сооружений и всего сооружения в целом.

В процессе изучения дисциплины «Строительные материалы при усилении, восстановлении и реконструкции зданий и сооружений» студент формирует ПК-5, относящуюся к научно-исследовательской деятельности: способность разрабатывать методики, планы и программы проведения научных исследований и разработок, организовывать проведение экспериментов и испытаний, анализировать и обобщать их результаты.

Обучающиеся в процессе обучения должны

- знать:

- методики формулирования целей, постановки задач исследования;
- виды и методы проведения исследований в области строительства;
- правила составления технического задания, плана исследований в области строительства;
- перечень и количество ресурсов, необходимых для проведения исследования;
- методы обработки и систематизации результатов исследования и получения экспериментально-статистических моделей, описывающих поведение исследуемого объекта;
- способы обработки результатов исследований с помощью методов математической статистики;
- правовые, нормативные и организационные требования охраны труда при выполнении исследований;

- уметь:

- формулировать цели, ставить задачи исследования;
- выбирать способы или методику проведения исследований в области строительства;
- составлять техническое задание, программы для проведения исследований в области строительства, планировать исследования с помощью методов факторного анализа;
- правильно определить качество, перечень и количество ресурсов, необходимых для проведения исследования;
- проводить обработку и систематизацию результатов исследования и построение экспериментально-статистических моделей, описывающих поведение исследуемого объекта;
- формулировать выводы по результатам исследований, документировать результаты исследований, оформлять отчетную документацию;
- планировать мероприятия по соблюдению требований охраны труда при выполнении исследований;

- владеть:

- методикой формулирования целей, постановки задач исследования;
- методикой проведения исследований в области строительства;

- навыками составления технического задания, программы для проведения исследований в области строительства, планирования исследования с помощью методов факторного анализа;
- методиками определения количества и качества ресурсов, необходимых для проведения исследования;
- способами обработки результатов исследований с помощью методов математической статистики и других методов;
- навыками представления и защиты результатов проведенных исследований;
- приемами контроля соблюдения требований охраны труда при выполнении исследований, навыками оказания первой доврачебной помощи пострадавшим.

Данное пособие соответствует целям и задачам дисциплины «Строительные материалы при усилении, восстановлении и реконструкции зданий и сооружений».

В пособии изложены проблемы долговечности строительных материалов, изделий и конструкций в современном строительстве. Приведены общие сведения о коррозии строительных материалов, проблеме сохранности и долговечности зданий и сооружений, эксплуатируемых в условиях агрессивных сред, разновидностях коррозии и методах предупреждения и защиты конструкционных материалов от коррозии в условиях эксплуатации.

## 1. ОБЩИЕ ПОНЯТИЯ О ДОЛГОВЕЧНОСТИ МАТЕРИАЛОВ

Все здания и инженерные сооружения возводятся из строительных материалов. Каждый строительный материал обладает рядом присущих ему свойств. Одни материалы придают прочность, несущую способность и жесткость конструкциям и сооружениям в целом. Другие материалы предназначены для облицовки внутренних и наружных стен, придания неповторимости и законченности архитектурному облику сооружений. Следующая группа материалов объединяет строительные материалы специального назначения, необходимые для защиты конструкций от вредных воздействий среды, а также для повышения эксплуатационных свойств и создания комфорта: теплоизоляционные, акустические, гидроизоляционные, кровельные и герметизирующие, антикоррозионные, огнеупорные. Все материалы выполняют присущие им функции. Например, теплоизоляционные материалы предназначены для тепловой изоляции строительных конструкций, промышленного оборудования и трубопроводов, кровельные материалы защищают здания и сооружения от атмосферных осадков, изоляционные материалы применяются для защиты строительных конструкций от атмосферного воздействия, проникновения агрессивных грунтовых вод, а также для обеспечения водонепроницаемости конструкций из бетона, силикатного и красного кирпича и т. д.

Все материалы в сооружении подвергаются воздействию окружающей среды, которая оказывает на них разрушающее действие.

Поэтому правильный их выбор, умение оценить их качество и обеспечить нормальные условия эксплуатации конструкций из этих материалов — всё это необходимо для строителей любой специальности.

В соответствии с этим каждый материал кроме выполнения эксплуатационных функций должен обладать свойствами, обеспечивающими надежность и долговечность сооружения.

Искусственные строительные материалы, применяемые в конструкциях зданий и сооружений, изготовляют в сравнительно короткие технологические сроки. Эти сроки весьма малы по сравнению с многолетней продолжительностью службы зданий и сооружений.



Но к моменту передачи конструкций в эксплуатацию важно обеспечить состояние искусственных строительных материалов на уровне, отвечающем требованиям высшего качества готовой продукции.

Поэтому предэксплуатационный период является важнейшим, непосредственно влияющим на срок службы зданий и сооружений или их элементов. В результате технологической переработки сырья готовая продукция приобретает качественные характеристики, которые претерпевают последующие изменения в эксплуатационный период до критических значений. И чем прогрессивнее была технология при переработке сырья, тем выше, как правило, становятся и исходные качественные показатели ко времени передачи объекта в эксплуатацию. От этого момента времени начинается отсчет периода, именуемого *долговечностью*.

Свойство долговечности относится к комплексной характеристике качества строительных материалов, изделий и конструкций и выражается в их способности сопротивляться сложному воздействию внешних и внутренних факторов, проявляющихся в эксплуатационный период работы конструкции. О долговечности судят по продолжительности изменения до критических значений прочности или деформационной устойчивости — ключевых свойств в отношении данной конструкции здания или сооружения.

*Долговечность* — способность материала в течение определенного времени сохранять на допустимом уровне структурные параметры, сложившиеся в технологический период.

*Долговечность зданий и сооружений* — предельный срок службы зданий и сооружений, в течение которого они сохраняют требуемые эксплуатационные качества.

Различают долговечность моральную и физическую.

*Моральная долговечность* (срок морального износа) характеризуется сроком службы зданий и сооружений до того момента, когда они перестают отвечать изменяющимся условиям эксплуатации или режимам технологических процессов.

*Физическая долговечность* определяется продолжительностью износа основных несущих конструкций и элементов (например, каркаса, стен, фундаментов и др.) под воздействием нагрузок и физико-химических факторов.

При этом некоторые конструктивные элементы и части зданий и сооружений (лёгкое стеновое ограждение, кровля, перекрытия, полы, оконные переплёты, двери и пр.) могут иметь меньшую долговечность и заменяться при капитальном ремонте.

Постепенный *физический износ конструкций* происходит неравномерно в течение общего срока службы здания: в первый период после постройки – быстрее (что связано с деформациями конструкций, неравномерными осадками грунта и т. п.), а в последующий, более длительный, – медленнее (нормальный износ).

По окончании первого периода эксплуатации здания отдельные его конструкции могут нуждаться в специальном послеосадочном ремонте.

Долговечность сокращается при неправильной эксплуатации зданий и сооружений, перегрузках конструкций, а также при резко выраженных разрушающих влияниях окружающей среды (действие влаги, ветра, мороза и т. д.).

Большое значение для обеспечения долговечности имеет правильный выбор конструктивных решений с учётом особенностей климата и условий эксплуатации.

Повышение долговечности достигается путем применения строительных и изоляционных материалов, обладающих высокой стойкостью при замораживании и оттаивании, влагостойкостью, биостойкостью, а также защиты конструкций от проникновения в них разрушающих агентов и прежде всего влаги.

Время «жизни» здания или сооружения определяется долговечностью четырех его основных составляющих: фундамента, стен, оконных конструкций и крыши. А срок их службы, в свою очередь, во многом зависит от технологий и качества строительных материалов, ассортимент которых сегодня довольно широк. Главное здесь – не ошибиться и сделать грамотный выбор.

Таким образом, время «жизни» здания или сооружения зависит от срока службы материалов, из которых они изготовлены. Для определения этого периода проводятся специальные лабораторные исследования и экспертизы, по результатам которых и судят о возможностях того или иного изделия. Например, это могут быть испытания на морозостойкость, водостойкость или же проверка прочности.

Наиболее жесткие требования по долговечности предъявляются к конструкционным материалам, работающим в экстремальных условиях: в агрессивной среде, при резкой смене температур и т. д. Для материалов несущих и ограждающих конструкций долговечность должна быть не менее срока службы здания и сооружения. Долговечность отделочных материалов может быть несколько ниже, поскольку она связана со сроками морального старения отделки.

В соответствии с вышеизложенным долговечность изделия или конструкции должна закладываться на стадии их проектирования, изготовления и обеспечиваться соответствующим комплексом свойств в данных условиях эксплуатации.

Более широким и емким свойством материалов, изделий и качеством конструкций из них, чем долговечность, является надежность.

**Надежность** — одно из основных комплексных свойств материалов, определяющих их способность выполнять свои функции в течение заданного времени и при данных условиях эксплуатации, сохраняя при этом в определенных пределах установленные характеристики. Сохранение такой надежности может быть обеспечено путем исключения «отказов», т. е. внезапного ухудшения свойств материала ниже уровня браковочного показателя, которым обеспечена его работоспособность.

Надежность представляет собой общие свойства, характеризующие проявление всех остальных свойств изделия в процессе эксплуатации.

Надежность складывается из долговечности, безотказности, ремонтпригодности и сохраняемости. Эти свойства связаны между собой.

**Долговечность** — свойство изделия или конструкции сохранять работоспособность до предельного состояния с необходимыми перерывами на ремонт. Предельное состояние определяется степенью разрушения изделия, требованиями безопасности или экономическими соображениями. Под долговечностью строительных изделий обычно подразумевают срок службы без потери эксплуатационных качеств в конкретных климатических условиях и в режиме эксплуатации.

Долговечность определяется совокупностью физических, механических и химических свойств материала. Ее нужно оценивать применительно к конкретным условиям эксплуатации.

Показатели долговечности и надежности строительных материалов и изделий напрямую связаны с затратами на эксплуатацию — ремонт зданий и сооружений.

Таким образом, долговечность, с одной стороны, зависит от состава, структуры и качества материала, т. е. совокупных свойств самого материала, и с другой — от интенсивности внешних воздействий: нагрузок, температуры, влажности и агрессивности среды. Поэтому для каждого конкретного материала его долговечность будет определяться областью применения, интенсивностью эксплуатационных нагрузок, качеством ухода в течение срока службы.

Долговечность прогнозируется с учетом экспериментальных и расчетных данных и количественно измеряется временем (в годах) от начала эксплуатации в заданном режиме до момента достижения предельного состояния. В строительных нормах и правилах, действующих в нашей стране, установлены следующие степени долговечности строительных конструкций: I степень со сроком службы не менее 100 лет; II — 50 лет; III — 20 лет.

**Безотказностью** называют свойство изделия сохранять работоспособность в определенных режимах и условиях эксплуатации в течение некоторого времени без вынужденных перерывов на ремонт. К показателям безотказности относят вероятность безотказной работы. *Отказом* называют события, при которых система, элемент или изделие полностью или частично теряют работоспособность. Потеря работоспособности вызывается такой неисправностью, при которой хотя бы один из основных параметров выходит за пределы установленных допусков.

**Ремонтопригодность** — свойство изделия, характеризующее его приспособленность к восстановлению исправного состояния и сохранению заданной технической характеристики в результате предупреждения, выявления и устранения отказов. Показателем ремонтпригодности является среднее время ремонта на один отказ данного вида, а также трудоемкость и стоимость устранения отказов.

**Сохраняемость** – свойство изделия сохранять обусловленные эксплуатационные показатели в течение и после срока хранения и транспортирования, установленного технической документацией. Сохраняемость количественно оценивается временем хранения и транспортирования до возникновения неисправности.

### **Выводы**

Надежность и долговечность материалов и конструкций при эксплуатации зданий и сооружений является важной научно-технической проблемой. Решение ее связано с изучением причин и механизма разрушения материала, с поиском надежных способов предупреждения и защиты от разрушения отдельных элементов зданий и сооружений.

### **Вопросы для контроля**

1. Понятие надежности и долговечности зданий и сооружений.
2. Физический износ зданий и сооружений.
3. Степени долговечности строительных конструкций.
4. Свойства, определяющие долговечность материалов, изделий и конструкций.
5. Понятия безотказности, ремонтпригодности и сохраняемости изделий.

## **2. АГРЕССИВНЫЕ СРЕДЫ, ДЕЙСТВУЮЩИЕ НА МАТЕРИАЛЫ, ИЗДЕЛИЯ И КОНСТРУКЦИИ**

Строительные конструкции и элементы зданий и сооружений в процессе эксплуатации подвергаются воздействию:

– газообразной среды в виде загрязненной атмосферы окружающего воздуха, смеси воздуха, водяных паров, газов, паров летучих веществ;

– твердой среды в виде пылей, загрязняющих атмосферу воздуха (взвешенные вещества) и осаждающихся на наружных поверхностях конструкций, сыпучих и кусковых технических продуктов грунта и асфальтовых покрытий, солей-антиобледенителей, грунтов, содержащих агрессивные компоненты;

– жидкой среды в виде атмосферных осадков, особенно кислотных дождей, технологических растворов и агрессивных природных или загрязненных поверхностных и минерализованных грунтовых вод. Загрязнение поверхностных и грунтовых вод, как правило, обусловлено бытовыми и техническими отходами, нефтепродуктами, утечками канализационных вод и технологических жидкостей.

Могут быть и различные комбинации указанных сред, а также их сочетание с электрическим током, световыми и радиационными излучениями. При этом в каждом отдельном случае среда может содержать один или несколько агентов.

Согласно СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» все среды по степени воздействия на строительные конструкции подразделяются:

- на неагрессивные (Н),
- слабоагрессивные (Сл),
- среднеагрессивные (Ср),
- сильноагрессивные (Си).

В основу классификации положены относительное снижение прочности материала в зоне коррозии и внешние проявления признаков коррозии в результате эксплуатации изделий в течение одного года (табл. 1).

Степень воздействия агрессивной среды

Показатели коррозии	Степень агрессивности среды			
	Н	Сл	Ср	Си
Снижение прочности, %	Нет	Менее 5	5–20	Более 20
Внешние признаки	Нет	Слабое поверхностное разрушение материала (шелушение)	Повреждение углов, появление волосяных трещин	Ярко выраженное разрушение материала (растрескивание)

**Степень агрессивности** определяется:

- для газообразных сред – видом и концентрацией газов в сочетании с температурой и влажностью окружающего воздуха;
- твердых сред – видом, растворимостью в воде и гигроскопичностью отдельных компонентов, содержащихся в пыли, в сочетании с температурой и влажностью окружающего воздуха, химическим составом и количеством растворимых солей в грунте;
- жидких сред – наличием и концентрацией агрессивных компонентов, температурой, величиной напора или скоростью движения жидкости у поверхности конструкций.

Наиболее распространенными являются жидкие и газообразные агрессивные среды.

**Жидкие среды** представляют собой водные растворы, отличающиеся степенью минерализации, жесткостью, кислотностью и щелочностью. Степень агрессивного воздействия жидких сред зависит от концентрации водородных ионов (рН). Концентрация ионов водорода характеризует химическую активность жидких агрессивных сред.

В кислой среде концентрация ионов водорода большая, в щелочной – малая. Введено понятие водородного показателя рН – отрицательного десятичного логарифма концентрации водородных ионов:  $pH = -\lg [H^+]$ . В зависимости от рН растворы делят на нейтральные, кислые и щелочные. При  $pH = 7$  раствор нейтральный, при  $pH < 7$  – кислый, при  $pH > 7$  – щелочной.

При диссоциации воды выделяются ионы водорода  $H^+$  и гидроксида  $OH^-$ :



Рассмотрим воду и ее растворы:

- а) вода рек и озер имеет слабощелочную реакцию;
- б) воды грунтовые и подземные содержат минеральные соли и другие примеси;
- в) морская вода содержит до 3500 мг/л солей (из них хлорида натрия 78 %, хлорида магния 11 %, сульфаты магния, кальция и калия соответственно 4,7; 3,6; 2,5 %);
- г) промышленные стоки могут содержать различные примеси, в том числе кислоты, щелочи, соли, нефтепродукты и т. д.;
- д) чистая неминерализованная вода (мягкая) агрессивна в отношении пористых цементных бетонов, вызывает выщелачивание извести и других растворимых солей, а также вызывает коррозию некоторых металлов (например, свинца).

**Кислоты** агрессивны по отношению к металлам, обычным бетонам на щелочной основе (высокоалитовый цемент), силикатному кирпичу, осадочным горным породам (известнякам, мраморам, доломитам и т. д.).

Керамические изделия, кирпич кислотоупорный хорошо противостоят кислотам. Бетон на жидком стекле хорошо противостоит только концентрированным кислотам, кроме плавиковой и кремнефтористоводородной. Агрессивность кислот определяется их природой, концентрацией, температурой. Минеральные кислоты: соляная, серная, фосфорная и азотная – обладают большей коррозионной активностью, чем органические. Из органических кислот наиболее агрессивны молочная, уксусная, масляная.

**Щелочи** (концентрированные и их растворы) при нагреве особенно разрушающе действуют на некоторые металлы, камни, бетоны, керамику. Особенно агрессивными являются концентрированные растворы едких щелочей – едкого натра и едкого калия.

При концентрации растворов щелочей до 5 % значительных разрушений цементного камня не наблюдается.



В зависимости от значения рН все жидкие среды делятся на пять групп:

- кислые, рН = 1–3;
- слабокислые, рН = 4–6;
- нейтральные, рН = 7;
- слабощелочные, рН = 8–10;
- щелочные, рН = 11–14.

**Растворы солей** вызывают коррозию материалов определенных составов, например цементных бетонов (сульфатная коррозия).

**Газообразная среда – атмосфера.** Загрязнение воздушного бассейна города обусловлено главным образом выбросами автомобильного транспорта и объектами теплоэнергетики. Автомобильный транспорт является источником диоксида углерода, окислов азота, летучих органических соединений, а объекты энергетики – источниками сернистых газов, сероводорода и пылей сложного химического состава. В атмосферном воздухе городов присутствуют примеси бензопирена, взвешенных веществ, аммиака, формальдегида, сероводорода, диоксида азота.

Уровень и интенсивность загрязнения атмосферы имеют динамику во времени и пространстве и связаны с сезонностью, близостью расположения крупных городских автомагистралей, а также с режимом нагрузок в системах отопления и горячего водоснабжения.

Воздух является носителем таких агрессивных компонентов, как углекислый газ ( $\text{CO}_2$ ), водяные пары, оксиды азота, хлор, хлористый водород, фтористый водород, сернистый газ, сероводород.

Действие газа на пористые материалы (бетон, кирпич, штукатурка, древесина) отмечается не только на поверхности, но и в более глубоких слоях. Так, проникновение газа в бетон невысокой плотности за длительный период может достигать 10 см, в плотный – 1–2 см.

Плотные материалы (металлы, изверженные горные породы) взаимодействуют с газом с поверхности.

Пористые материалы (известняки, бетоны, кирпичи) подвержены воздействию и снаружи, и внутри материала.

К агрессивным средам, воздействующим на материалы, изделия и конструкции, относятся и биологически активные продукты метаболизма бактерий, грибов, гифы грибов, корни растений.

Кроме того, в конкретных условиях эксплуатации на строительные конструкции могут оказывать повреждающее воздействие определенные физические процессы: температурные (низкие и повышенные температуры в интервале от  $-70$  до  $+50$  °С), замораживание и оттаивание, увлажнение и высушивание.

Бетон, являющийся самым распространенным строительным материалом, может повреждаться без воздействия внешней агрессивной среды. Одна из форм повреждения — расширение бетона с образованием трещин — может быть вызвана внутренними процессами. К таким процессам относятся:

- взаимодействие щелочей цемента и химических добавок с карбонатом магния из состава доломита и доломитизированного известняка с образованием нерастворимого гидроксида магния и растворимых щелочей, которые вновь вступают во взаимодействие с доломитом;
  - взаимодействие примеси гипса в заполнителе с алюминатами цементного камня с образованием этtringита  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ , имеющего объем больший, чем объем исходных твердых продуктов; данный процесс опасен в случае, если он развивается в порах затвердевшего бетона;
  - процессы перекристаллизации  $\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$  в этtringит  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 31\text{H}_2\text{O}$ , так называемое позднее образование этtringита;
  - взаимодействие щелочей цемента с реакционноспособным диоксидом кремния в заполнителях;
  - образование таумасита  $\text{CaSiO}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot \text{CaCO}_3 \cdot 15\text{H}_2\text{O}$
- и другие процессы.

Названные процессы относятся к процессам внутренней коррозии — взаимодействию компонентов бетона без обменных реакций с внешней средой.

### **Выводы**

Рассмотрены агрессивные среды, действующие на строительные материалы, изделия и конструкции. Согласно СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» все среды по степени воздействия на строительные конструкции подразделяются:

- на неагрессивные (Н),
- слабоагрессивные (Сл),
- среднеагрессивные (Ср),
- сильноагрессивные (Си).

В основу классификации положены относительное снижение прочности материала в зоне коррозии и внешние проявления признаков коррозии в результате эксплуатации изделий в течение одного года.

Степень агрессивности определяется:

- для газообразных сред – видом и концентрацией газов в сочетании с температурой и влажностью окружающего воздуха;
- твердых сред – видом, растворимостью в воде и гигроскопичностью отдельных компонентов, содержащихся в пыли, в сочетании с температурой и влажностью окружающего воздуха, химическим составом и количеством растворимых солей в грунте;
- жидких сред – наличием и концентрацией агрессивных компонентов, температурой, величиной напора или скоростью движения жидкости у поверхности конструкций.

Бетон, являющийся самым распространенным строительным материалом, может повреждаться без воздействия внешней агрессивной среды. Одна из форм повреждения – расширение бетона с образованием трещин – может быть вызвана внутренними химическими процессами.

### **Вопросы для контроля**

1. Виды агрессивных сред, действующих на материалы, изделия и конструкции.
2. Классификация сред по степени воздействия на строительные конструкции.
3. Определение степени агрессивности среды.
4. Жидкие агрессивные среды.
5. Воздействие на строительные материалы кислот, щелочей и растворов солей.
6. Действие на строительные материалы газообразной среды.

### 3. КОРРОЗИЯ БЕТОНА, ЖЕЛЕЗОБЕТОНА И РАСТВОРА

В настоящее время основным материалом для строительства зданий и сооружений является железобетон. Широкую область его применения предопределили высокая прочность и долговечность сооружений из железобетона, сравнительная простота работ и его универсальность – возможность придавать изделиям и конструкциям практически любую целесообразную форму.

При кажущейся простоте приготовления бетон – очень сложный материал, свойства которого формируются под воздействием многих технологических факторов не только в процессе твердения, но и в зависимости от эксплуатационных условий: воздействия влаги, перепадов температур и агрессивных сред.

При благоприятных сочетаниях технологических и эксплуатационных факторов можно получить бетон, обеспечивающий надежную службу сооружений на длительный расчетный период. Если же какое-либо звено в этой цепи не учтено или нарушено, то неизбежно преждевременное разрушение бетона.

Разрушение бетона легче предупредить, чем остановить начавшийся процесс. «Лечение» разрушившегося бетона является весьма дорогим и иногда малоэффективным мероприятием. Объясняется это тем, что процесс разрушения во многих случаях обусловлен глубокими структурными изменениями самого цементного камня.

Изделия и конструкции из цементного бетона и железобетона, находясь в эксплуатационных условиях, в основном проходят три этапа долговечности – упрочнение, стабилизацию и деструкцию.

Первый этап долговечности характеризуется упрочнением структуры или улучшением показателей свойств, второй – их относительной стабильностью, третий – деструкцией, т. е. медленным или быстрым нарушением структуры вплоть до ее критического состояния или даже до полного разрушения.

Деструкция чаще всего носит характер коррозии, поскольку соответствующие процессы ее в значительной мере протекают под влиянием химических реакций и физико-химических воздействий.

### 3.1. Состав и твердение портландцемента. Структура цементного камня

Прежде чем приступить к рассмотрению вопросов коррозии бетона и железобетона, необходимо дать краткую характеристику составляющих портландцемента (ПЦ), так как влияние окружающей среды связано с их поведением, а также рассмотреть процессы твердения.

Выбор цемента для изготовления конструкций определяется агрессивностью среды, в которой будет работать бетон. Кроме того, цемент должен удовлетворять целому ряду требований, обусловленных технологией изготовления железобетонных конструкций.

Основными составляющими клинкерной части ПЦ являются трехкальциевый силикат (алит), двухкальциевый силикат (белит), трехкальциевый алюминат, четырехкальциевый алюмоферрит и небольшое количество стеклообразного вещества (табл. 2).

Таблица 2

Минералогический состав портландцементного клинкера

Минерал	Формула	Количество, %
Трехкальциевый силикат (алит)	$3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_3\text{S})$	42–65
Двухкальциевый силикат (белит)	$2\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 (\text{C}_2\text{S})$	12–35
Трехкальциевый алюминат	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 (\text{C}_3\text{A})$	4–14
Четырехкальциевый алюмоферрит	$4\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 (\text{C}_4\text{AF})$	10–18

Для получения портландцемента клинкер размалывают в трубных или шаровых мельницах с гипсом и другими добавками. Располагая данными о минералогическом составе клинкера и зная свойства клинкерных минералов, можно заранее предопределить основные свойства цемента и особенности его твердения в различных условиях эксплуатации.

Нежелательными составными частями клинкера являются свободная окись кальция и окись магния. Их вредное влияние проявляется в том, что их гидратация проходит в уже затвердевшем цементе. Поэтому увеличение объема, которое происходит при этом,

может вызвать растрескивание цементного камня. Содержание СаО и MgO в клинкере допускается соответственно не более 1 и 5 %.

В клинкере могут быть также щелочные оксиды Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O, перешедшие в него из сырьевых материалов и золы твердого топлива. Их вредное влияние может проявиться в тех случаях, когда бетон изготовлен на заполнителях, содержащих опаловидный кремнезем. Щелочи, реагируя с двуокисью кремния, образуют в водной среде растворимые силикаты калия и натрия с увеличением объема, что вызывает растрескивание бетона. Содержание Na<sub>2</sub>O и K<sub>2</sub>O в цемен-тах для таких бетонов ограничивается до 0,6 %.

При взаимодействии с влагой воздуха активность портландце-мента падает, поэтому его предохраняют от действия влаги.

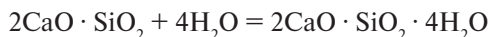
Превращение цементного теста в камневидное тело обуслов-лено сложными химическими и физико-химическими процессами взаимодействия клинкерных минералов с водой, в результате кото-рых образуются гидратные соединения, практически нераствори-мые в воде.

При смешивании с водой частицы портландцемента начинают растворяться, причем одновременно может происходить гидролиз (разложение водой) и гидратация (присоединение воды) продуктов растворения с образованием гидратных соединений.

По этой схеме (гидролиз и гидратация) взаимодействуют с во-дой главные компоненты клинкера – алит C<sub>3</sub>S и белит C<sub>2</sub>S:



Если твердение цемента происходит при обычной температуре, то двухкальциевый силикат не подвергается гидролизу, а лишь мед-ленно гидратируется:

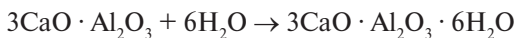


Необходимо подчеркнуть особенности этих реакций:

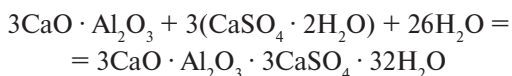
- C<sub>3</sub>S взаимодействует с водой намного активнее, чем C<sub>2</sub>S;
- при взаимодействии силикатов кальция с водой выделяется рас-творимый в воде компонент Ca(OH)<sub>2</sub> – *воздушная известь*, созда-ющая щелочную реакцию в твердеющем цементе;

- $C_3S$  выделяет  $Ca(OH)_2$  в 3 раза больше, чем  $C_2S$ ; общее количество  $Ca(OH)_2$  достигает 15 % от массы цементного камня.

Алюминат кальция  $C_3A$  подвергается только гидратации, причем этот процесс идет очень быстро с образованием крупных кристаллов гидроалюмината кальция:

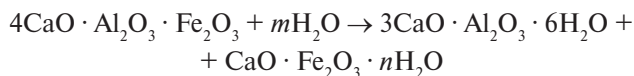


Добавка гипса, вводимая при помоле клинкера, изменяет характер начального периода твердения  $C_3A$  и замедляет схватывание цемента на несколько часов из-за образования труднорастворимого гидросульфоалюмината кальция (этtringита):

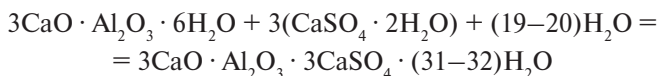


В насыщенном растворе  $Ca(OH)_2$  этtringит сначала выделяется в коллоидном тонкодисперсном состоянии, осаждаясь на поверхности частиц  $3CaO \cdot Al_2O_3$ , замедляет их гидратацию, что приводит к замедлению процесса схватывания цемента. Кристаллизация  $Ca(OH)_2$  из пересыщенного раствора понижает концентрацию гидроксида кальция в растворе, что способствует образованию этtringита в виде длинных иглоподобных кристаллов и, как следствие, повышению прочности в ранние сроки твердения цемента. Этtringит, содержащий 31–32 молекулы кристаллизационной воды, занимает вдвое больший объем по сравнению с суммой объемов реагирующих веществ ( $C_3A$  и сульфат кальция). Заполняя поры цементного камня, этtringит повышает его механическую прочность и стойкость. Структура цементного камня улучшается еще и потому, что предотвращается образование в нём слабых мест в виде рыхлых гидроалюминатов кальция.

Четырехкальциевый алюмоферрит  $C_4AF$  взаимодействует с водой медленнее, чем  $C_3A$ , образуя гидроалюминат и гидроферрит кальция:



Гидроалюминат кальция, вступая во взаимодействие с добавкой гипса, образует труднорастворимый гидросульфоалюминат кальция (этtringит):



Основной продукт твердения портландцемента – гидросиликаты кальция, они практически нерастворимы в воде. Они выпадают из раствора сначала в виде геля (жесткого студня). Этот гель пронизывают, укрепляя его, кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Гель гидросиликатов кальция со временем кристаллизуется. Остальные продукты взаимодействия клинкера с водой также участвуют в формировании структуры цементного камня и, естественно, влияют на его свойства.

Процесс гидратации зерен портландцемента из-за малой их растворимости растягивается на длительное время (месяцы и годы). Чтобы этот процесс мог протекать, необходимо постоянное присутствие воды в твердеющем материале.

При твердении цемента на воздухе имеет место также и карбонизация гидроксида кальция, протекающая на поверхности цементного камня.

Описанные химические превращения проходят параллельно с физико-химическими процессами структурообразования: молекулярным и коллоидным растворением, коллоидацией и кристаллизацией. Эти процессы приводят к превращению цемента, затворенного водой, вначале в пластичное тесто, а затем в прочный камень.

Цементный камень состоит из следующих компонентов:

– продукты гидратации цемента: а) гель гидросиликата кальция и другие новообразования, обладающие свойствами коллоидов; б) относительно крупные кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и этtringита;

– непрореагировавшие зерна клинкера, содержание которых уменьшается по мере гидратации цемента;

– поры:

а) поры геля (менее 1 мкм);

б) капиллярные поры (от 0,1 до 10 мкм), расположенные между агрегатами частиц геля;

в) воздушные поры (от 50 мкм до 2 мм). Эти поры заполнены воздухом вследствие образовавшегося вакуума, вызванного концентрацией при гидратации клинкерообразующих минералов. Кроме того, в цементном камне могут появиться поры, образовавшиеся при вовлечении воздуха благодаря введению воздухововлекающих добавок.



Встречаются десятки веществ, могущих воздействовать на цементный камень и оказаться для него вредными. Несмотря на разнообразие агрессивных веществ, *коррозия цементного камня* по классификации, предложенной В.М. Москвиным, разделяется на три вида:

- 1) разложение составляющих цементного камня, растворение и вымывание гидрата окиси кальция;
- 2) образование легкорастворимых солей в результате взаимодействия гидроокиси кальция и других составных частей цементного камня с агрессивными веществами и вымывание этих солей (кислотная, магнизиальная коррозия);
- 3) образование в порах новых соединений, занимающих больший объем, чем исходные продукты реакции, это вызывает появление внутренних напряжений в бетоне и его растрескивание (сульфоалюминатная коррозия).

### **3.2. Особенности коррозионных процессов бетона в агрессивных средах**

#### *Пресные воды*

Пресные чистые воды являются агрессивными к цементному бетону, так как способны растворять (вымывать, выщелачивать) гидроксид кальция цементного камня, что ведет к разрушению силикатов и алюминатов, увеличению проницаемости и снижению прочности бетона. Выщелачивание гидрата окиси кальция из цементного камня относится к процессам *коррозии первого вида* (физической коррозии).

Содержание гидрата окиси кальция, образовавшегося при гидролизе трехкальциевого силиката, в цементном камне через 1–3 месяца твердения достигает 10–15 % (считая на СаО), а растворимость при обычных температурах – 1,3 г/л.

Выщелачивание Са(ОН)<sub>2</sub> в количестве 15–30 % общего содержания в цементном камне вызывает понижение его прочности на 40–50 % и более. Выщелачивание можно заметить и по появлению белых пятен (потеков) на поверхности бетона.

После вымывания свободной гидроокиси кальция и падения ее концентрации ниже 1,1 г/л начинается разложение гидросилика-

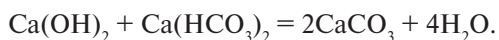
тов, а затем гидроалюминатов и гидроферритов кальция. В результате выщелачивания повышается пористость цементного камня и снижается его прочность.

Процесс коррозии первого вида ускоряется, если на цементный камень действует мягкая вода или вода под напором.

Установлено, что при потере 10 % окиси кальция прочность цементного камня снижается на 10 %, при потере 20 % CaO – на 25 %; при потере 33 % наступает полное разрушение.

Вместе с тем вода благоприятствует интенсификации дополнительной гидратации цемента, ранее не вступившего в реакцию с водой затворения в бетоне.

Если пресная вода была жесткой (с высоким содержанием бикарбоната кальция), то возникает упрочнение структуры в связи с кристаллизацией в порах средней соли углекислого кальция (карбоната):



Процесс упрочнения в первый период эксплуатации конструкции может оказаться эффективнее снижения прочности от растворения кристаллического гидроксида кальция. Очевидно, что в первом периоде (первый временной элемент долговечности) эффект упрочнения окажется тем больше, чем больше в теле бетона осталось негидратированного цемента. Первый период сменяется относительной стабилизацией структуры и свойств цементного камня, поскольку процесс диффузии воды и деструкции тормозится уплотнившейся структурой цементного камня, особенно если в смесь были введены активные кремнезёмистые добавки.

Таким образом, хотя коррозия явно выражена (растворение гидроксида кальция), но она завуалирована (может регрессировать до равновесного минимума).

Особенно опасна физическая коррозия при непрерывной фильтрации воды сквозь бетон (плотины, резервуары для хранения воды и пр.), когда процесс идет на внутренней поверхности пор цементного камня, суммарная величина которой на несколько порядков превышает величину внешней поверхности бетонного изделия. Проникая с напорной стороны под давлением в тело бетона, вода медленно продвигается в его порах и насыщается гидроксидом

кальция. Пройдя сквозь толщу бетонного изделия, насыщенный раствор  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  выступает на его открытой поверхности в виде потеков, постепенно высыхая и реагируя с углекислотой воздуха, образуются белые налеты и сталактиты, состоящие в основном из  $\text{CaCO}_3$ . На месте растворившихся кристалликов портландита в толще цементного камня остаются поры, в результате чего прочность камня, а следовательно, и всего бетонного изделия падает.

В случае продвинутой коррозии, когда вымывается значительная часть гидроксида кальция, величина рН поровой жидкости уменьшается, и становятся возможными процессы дальнейшего гидролитического распада гидросиликатов кальция, в основном  $\text{C-S-H}$  (II), сопровождающиеся уменьшением их основности, например:



В результате происходит значительное ослабление гидросиликатного каркаса цементного камня, а образующийся гидроксид кальция вымывается водой, оставляя за собой поры и пустоты.

Если вода, контактирующая с бетоном, содержит растворенные вещества, то к физической может присоединиться и *химическая коррозия*, что, как правило, приводит к значительному ускорению процесса разрушения материала. В зависимости от вида растворенного соединения, вызывающего коррозию, различают углекислотную, магниезильную, сульфатную и некоторые другие типы химической коррозии.

В целом при воздействии напорной воды этапы упрочнения и стабилизации структуры очень малы, но их можно несколько увеличить введением активных кремнеземистых добавок с образованием в теле цементного камня и бетона водонерастворимых гидросиликатов кальция ( $\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ). Этому же в некоторой степени способствует повышение плотности структуры за счет оптимизации состава бетона и применяемого цемента (использование цементов с пониженным содержанием  $\text{C}_3\text{S}$ ).

Здесь коррозия не только явно выражена, она прогрессирует, удаляя из бетона кристаллы  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ .

При оценке коррозионной стойкости бетона в пресных водах представляет интерес скорость повреждения бетона. Еще в 1950–1970-е годы в Научно-исследовательском институте бетона и желе-

зобетона (НИИЖБ) под руководством профессора В.М. Москвина были выполнены исследования механизма процессов коррозии бетона. Показано, что скорость процесса выщелачивания бетона уменьшается при введении в состав цемента минеральных добавок, связывающих часть гидроксида кальция в низкоосновные малорастворимые силикаты кальция. Кроме того, скорость коррозии снижается при уменьшении проницаемости бетона. Последующие обследования конструкций, находящихся в эксплуатации, позволили оценить скорость коррозии I вида в реальных условиях. Так, в плотине ГЭС на Ангаре глубина разрушения бетона вследствие выщелачивания (в отсутствие замораживания и оттаивания) за 50 лет была ограничена тонким наружным слоем растворной части бетона. Обнажена лишь наружная поверхность зерен крупного заполнителя. Не превышающее 10 мм повреждение бетона от выщелачивания обнаружено в подводной зоне после 70 лет эксплуатации шлюза на Волге. В то же время обследование резервуаров в Уфе показало, что в условиях периодического заполнения и опорожнения резервуаров за 40–70 лет эксплуатации бетон марок по водонепроницаемости W2–W4 вследствие выщелачивания извести в слое толщиной 10–20 мм утратил защитное действие по отношению к стали, развивается коррозия стальной арматуры. В качестве меры предупреждения данного вида коррозии Б.Р. Анваров предлагает в зависимости от сроков эксплуатации сооружения применять бетон марок по водонепроницаемости W8–W12 [2].

В СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии» для бетонных конструкций, подвергающихся постоянному воздействию вод с малой временной жесткостью, рекомендовано применение бетона марок не ниже W6. В настоящее время в связи с активным применением эффективных водоредуцирующих добавок изготовление бетона такого качества не представляет сложности.

Опасность коррозии возникает, если вода длительно фильтрует через трещины в бетоне. Вынос гидроксида кальция и вследствие этого снижение в трещине величины рН, активный подвод кислоты к поверхности стальной арматуры фильтрующей водой создают условия для электрохимической коррозии.

Защита от выщелачивания обеспечивается введением в цемент активных минеральных добавок и применением плотного бетона. Такие минеральные добавки (диатомит, трепел и др.) содержат аморфный кремнезём, который химически связывает  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в нерастворимый гидросиликат кальция:



В качестве активных минеральных добавок используются также микрокремнезём и метакаолин. Микрокремнезём (МК) представляет собой побочный продукт металлургического производства ферросилиция и его сплавов. Основным компонентом микрокремнезема является диоксид кремния в аморфной форме. Гранулометрический состав МК составляет 0,1 микрона, что в 100 раз меньше среднего размера зерна цемента.

Степень пуццолановой активности зависит от содержания реактивного кремнезема, но на практике между двумя видами материала с высоким содержанием кремнезема существует довольно незначительное различие. Микрокремнезем может обеспечить прочность на сжатие, намного превышающую прочность обычных бетонов, и здесь ограничивающим фактором является только прочность заполнителя. При добавлении МК в количестве до 30 % в сочетании с суперпластификатором можно получить смеси с отношением «вода/вяжущее» ниже 0,3. Такие бетоны могут достигать очень высокой ранней прочности. Они нашли широкое применение там, где осуществляется выдерживание во влажном режиме.

Эффект заполнения пор, создаваемый пуццолановыми сферическими микрочастицами, способствует значительному уменьшению капиллярной пористости и проницаемости бетона. Фактически непроницаемый бетон можно получить при умеренном содержании МК и сравнительно низком содержании обычного портландцемента. Поскольку МК оказывает большее влияние на проницаемость, чем на прочность, бетон с содержанием МК всегда будет гораздо менее проницаемым, чем бетон эквивалентной прочности на обычном портландцементе. Оптимальным является введение микрокремнезема совместно с суперпластификаторами, так как повышенное содержание микрокремнезема отрицательно сказывается на реологических свойствах бетона.

При изучении влияния высокоактивного метакеолина на пористость и водопоглощение мелкозернистого бетона было установлено, что с увеличением количества высокоактивного метакеолина водопоглощение и пористость уменьшаются во всех мелкозернистых бетонах (рис. 1).

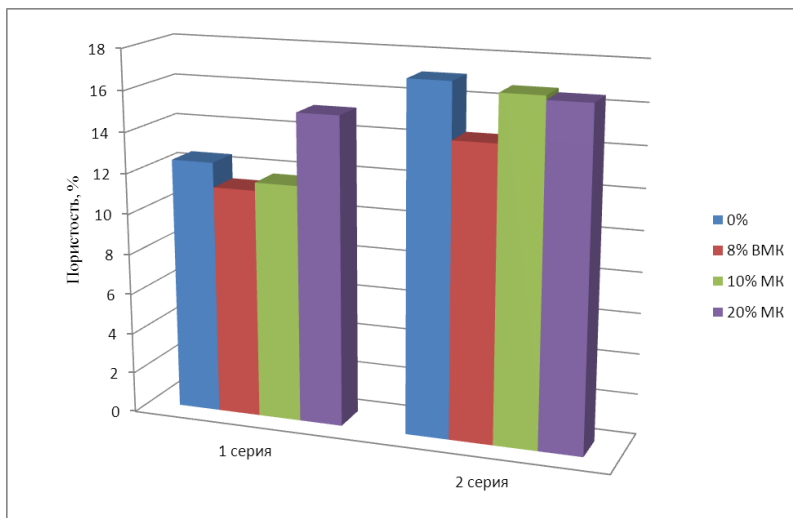


Рис. 1. Показатели пористости бетона

В результате реакции между метакеолином и  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  происходит формирование и оптимизация структуры порового пространства. Достижение высокой прочности связано с сокращением пористости за счет образования и роста первичных кристаллических гидросиликатных фаз, возможной перекристаллизации и образования вторичных кристаллов, заполняющих пространство на микроуровне.

Определяющими показателями здесь являются удельная поверхность и пустотельность смеси. Удельная поверхность цемента  $4000 \text{ см}^2/\text{г}$ , а наполнители цемента – метакеолин и микрокремнезем – с удельной поверхностью  $12\ 000\text{--}13\ 000$  и  $200\ 000\text{--}300\ 000 \text{ см}^2/\text{г}$  соответственно. Вследствие этого увеличивается тонкость помола, гидратация цемента происходит быстрее.

Экспериментально установлено, что при замене портландцемента высокоактивным метаксаолином в количестве 5–8 % обеспечивается наибольшая прочность коррозионностойкого бетона при сжатии; при увеличении же дозировки показатели начинают снижаться. Установлена оптимальная степень замены портландцемента высокоактивным метаксаолином в составе мелкозернистого бетона, равная 8 %, что обеспечивает наибольшую прочность как при сжатии, так и при изгибе. Таким образом, введение метаксаолина в мелкозернистую бетонную смесь должно производиться в строго определенных дозировках, не превышающих 8 % от массы цемента. Превышение установленной дозировки метаксаолина приводит к резкому снижению прочности мелкозернистых бетонов.

В процессе изготовления бетонов необходимо использовать добавку высокоактивного метаксаолина совместно с гиперпластификатором, который способствует снижению водопотребности бетонной смеси и увеличению прочности готовых бетонных изделий. Микроструктура цементного камня представлена на рис. 2 и 3.

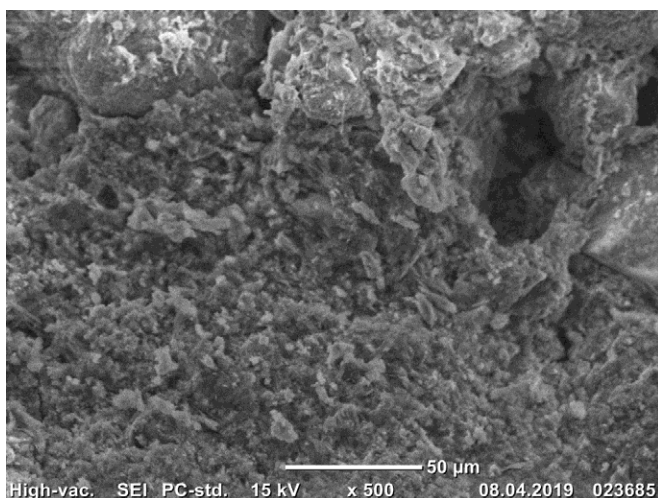


Рис. 2. Микроструктура цементного камня в составе с метаксаолином без суперпластификатора

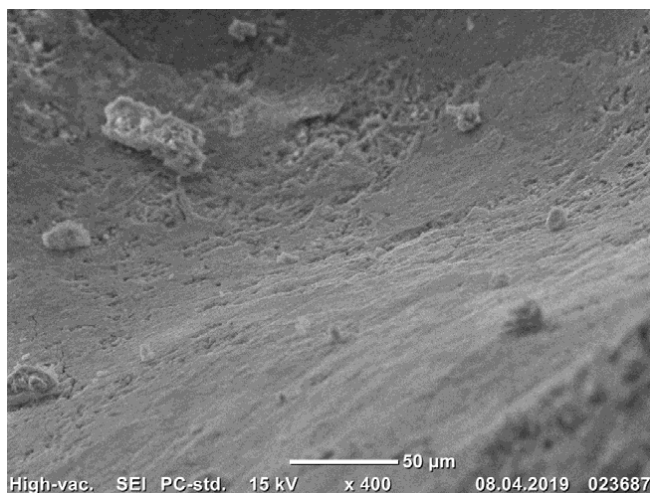


Рис. 3. Микроструктура цементного камня в составе с метакаолином и суперпластификатором Sika ViscoCrete-25 RU

По результатам проведенных экспериментальных исследований отмечено, что прочность бетонов, выдержанных в нормальных условиях твердения, выше, чем у образцов подверженных пропариванию. Это можно объяснить тем, что при пропаривании (повышении температуры) цементного камня с увеличением в нем добавки высокоактивного метакаолина его структура становится менее плотной. Снижение плотности, а в результате этого и прочности цементного камня в режиме пропаривания объясняется происходящим процессом полимеризации метакаолина.

Процесс выщелачивания замедляется, когда в поверхностном слое бетона образуется малорастворимый карбонат кальция вследствие естественной карбонизации гашеной извести при взаимодействии с углекислым газом воздуха. Выдерживание на воздухе отформованных изделий способствует повышению их стойкости к выщелачиванию.

Исходя из этого рекомендуются следующие меры предупреждения выщелачивания:

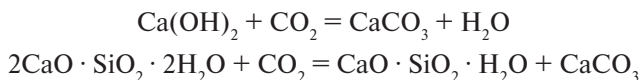
- 1) создание бетонов повышенной плотности за счет снижения водоцементного отношения (В/Ц) и интенсивного виброуплотнения;
- 2) использование цементов с ограниченным содержанием  $C_3S$ ;



- 3) введение в ПЦ активных минеральных добавок, связывающих гидроксид кальция в малорастворимое соединение — гидросиликат кальция;
- 4) выдерживание бетонных изделий на воздухе, для того чтобы на их поверхности прошел процесс карбонизации и образовалась малорастворимая корка из карбоната кальция.

**Коррозия второго вида** (кислотная, магнизиальная) происходит при действии на цементный камень агрессивных веществ, которые, вступая во взаимодействие с составными частями цементного камня, образуют либо легкорастворимые и вымываемые водой соли, либо аморфные массы, не обладающие связующими свойствами.

**Углекислотная коррозия** вызывается действием на цементный камень растворенного в воде диоксида углерода  $\text{CO}_2$ . Само по себе действие углекислого газа на цементный камень не опасно, а наоборот, весьма благотворно сказывается на его долговечности благодаря реакциям карбонизации портландита и декальцинации высокоосновных гидросиликатов кальция:



Образуется плотная масса, состоящая из водостойких карбоната и гидросиликатов кальция, а пористость камня уменьшается (объем образующегося  $\text{CaCO}_3$  на 11 % больше, чем исходного  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ), в результате чего коррозионная стойкость бетона увеличивается. Подобный процесс используют как один из методов предотвращения физической коррозии: бетонные блоки перед погружением в воду выдерживают некоторое время на воздухе, чтобы дать возможность пройти реакции карбонизации с участием углекислого газа, содержащегося в атмосфере.

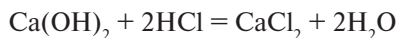
Углекислотная коррозия имеет место тогда, когда на бетон воздействуют подземные воды, содержащие агрессивную углекислоту, т. е. растворенную углекислоту в повышенной (по сравнению с равновесной) концентрации. Такая концентрация углекислого газа может возникнуть, например, при длительном контакте воды с газовой фазой пор, трещин и пустот в горных породах, обогащенной углекислым газом. Особенно опасна вода с содержи-

ем растворенной двуокиси углерода более 20 мг/л, что может быть результатом, например, длительного контакта воды с воздухом, содержащим более 1 % углекислого газа. При действии такой воды на цементный камень карбонат кальция, образовавшийся по реакциям карбонизации портландита и декальцинации высокоосновных гидросиликатов кальция, переходит в водный раствор в виде гидрокарбоната и затем выносится водой наружу:

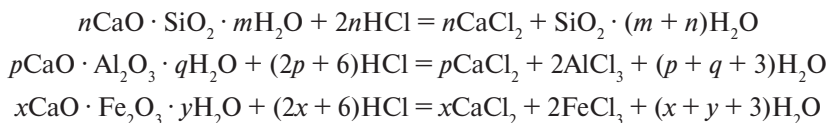


По мере растворения карбоната обогащенная углекислотой вода проникает к новым частицам гидроксида и гидросиликатов кальция и карбонизирует их, затем вновь происходит предыдущая реакция и т. д., до полного исчезновения гидроксида кальция и значительного разрушения гидросиликатной составляющей камня. Возникающая, как и при физической коррозии, дополнительная пористость приводит к падению прочности камня и возможному разрушению бетонных изделий.

**Кислотная коррозия** происходит при действии растворов любых кислот, имеющих значения водородного показателя  $\text{pH} < 7$ ; исключения составляют поликремниевая и кремнефтористоводородная кислоты. Свободные кислоты встречаются в сточных водах промышленных предприятий, они могут проникать в почву и разрушать бетонные фундаменты, коллекторы и другие подземные сооружения. Кислота образуется также из сернистого газа, выходящего из топок. В атмосфере промышленных предприятий кроме диоксида серы могут содержаться ангидриды других кислот, а также хлор и хлористый водород. При растворении его во влаге, адсорбированной на поверхности железобетонных конструкций, образуется соляная кислота. Кроме того, свободные кислоты могут образоваться вследствие растворения в капиллярной влаге бетона газообразных веществ кислотного характера, присутствующих в атмосфере в качестве природных или промышленных загрязнений, например диоксидов серы и азота, соляной кислоты и др. В первую очередь под действием кислых вод разрушается портландит:



При достаточной кислотности раствора может последовать также разложение всех других компонентов цементного камня, вплоть до полного перехода в раствор кальция, алюминия и железа в виде растворимых хлоридов с одновременным образованием геля кремниевой кислоты, например:

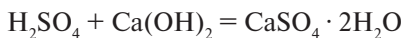


В результате происходит полное разрушение цементного камня, а вместе с ним — и бетона. Таким образом, портландцементный камень не является кислотостойким материалом, а в зонах с повышенной опасностью контакта с кислотами должны использоваться другие вяжущие вещества, например кислотоупорный цемент на основе жидкого стекла.

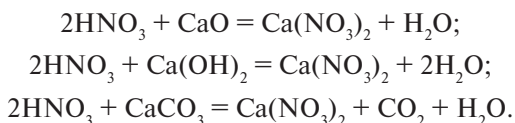
Практически все кислоты приводят к коррозии цементного камня, поскольку в нем содержится большое количество кристаллического гидроксида кальция.

Скорость коррозии бетона зависит от концентрации кислоты и растворимости образующихся кальциевых солей. Быстрая коррозия бетона наблюдается в растворах соляной, серной, уксусной, муравьиной, молочной кислот, кальциевые соли которых имеют высокую растворимость. В растворе соляной кислоты с  $\text{pH} = 1$  скорость коррозии рядовых бетонов марки по водонепроницаемости W4 может достигать 6 см в год.

Серная кислота вступает в химическое взаимодействие с гидратом окиси кальция, при этом образуется двуводный сульфат кальция — соль, увеличивающаяся в объеме:



Азотная кислота, растворяясь в воде, диссоциирует на ионы  $\text{H}^+$  и  $\text{NO}_3^-$  и поэтому взаимодействует с основаниями, основными окислами и солями подобно другим кислотам:



Образующаяся кальциевая селитра растворима в воде, и таким образом постепенно происходит выщелачивание извести с потерей плотности и прочности цементного камня.

Кристаллический гидроксид кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , именуемый часто как портландит в цементном камне, разрушают все неорганические кислоты, в том числе и угольная; последняя — через стадию растворимого бикарбоната кальция.

Однако среди минеральных кислот имеются и исключения, например кремниевая или кремнефтористоводородная кислоты. Соли кремниевой кислоты, называемые силикатами (например  $\text{CaSiO}_2$ ), не растворяются в воде, за исключением солей натрия и калия ( $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{SiO}_3$ ), которые однако практически не возникают в теле цементного камня. Чаще под влиянием растворения кремниевой кислоты могут возникать коллоиды и студни (гели), особенно в присутствии гидрокремнезема, например опала, способные либо набухать и создавать опасные внутренние давления, либо высыхать и увеличивать прочность за счет дополнительного эффекта склеивания частиц.

Повышение марки бетона по водонепроницаемости до W8 и выше предупреждает коррозионное повреждение бетона. Однако это относится лишь к сильно разбавленным растворам кислот. У рядовых бетонов марок по водонепроницаемости W4 заметная коррозия наблюдается при  $\text{pH} = 6,5$  и ниже, у бетонов особо низкой проницаемости (марок W10–W12) — при  $\text{pH} = 3,5$  и ниже.

Таким образом, мерами защиты от коррозии бетона в кислых средах могут являться технологические мероприятия, направленные на снижение проницаемости бетона. Такие меры эффективны лишь при значении  $\text{pH}$  выше указанных граничных значений. При меньших значениях  $\text{pH}$  требуется вторичная защита изолирующего типа. Бетон на портландцементе защищают от непосредственного действия кислот с помощью защитных слоев из кислотостойких материалов.

***Коррозия под влиянием органических веществ.*** Органические кислоты, как и неорганические, быстро разрушают цементный камень. Большой агрессивностью отличаются уксусная, молочная и винная кислоты. В помещениях животноводческих комплексов (коровни-

ки, свинарники и т. п.), как правило, бывает влажная атмосфера и специфические коррозионные воздействия. Жирные насыщенные и ненасыщенные кислоты (олеиновая, стеариновая, пальмитиновая и др.) разрушают цементный камень, так как при действии гидроксида кальция они омыляются. Кроме того, вредны и масла, содержащие кислоты жирного ряда: льняное, хлопковое, а также рыбий жир.

Из органических кислот опасности не представляет щавелевая кислота, так как ее кальциевые соли нерастворимы в воде и уплотняют поры.

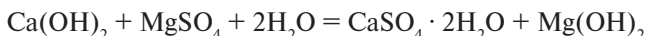
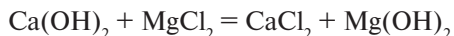
«Ядом» для цемента и цементного камня являются сахар и другие более сложные углеводы, т. е. органические вещества, молекулы которых содержат альдегидную ( $R \cdot CHO$ ) или кетонную ( $R_2 \cdot CO$ ) группу и гидроксильные группы. С ними протекают реакции с образованием либо труднорастворимых комплексных веществ типа тетрагидратцитрата кальция  $Ca_3(C_6H_5O_7)_2 \cdot 4H_2O$  и др., либо легкорастворимых в воде сахарата и глюкозата кальция, алюминия или железа. Они вымываются из тела бетона, оставляя каверны и поры вместо прочного кристаллического гидроксида кальция. Органическая коррозия, возникающая под влиянием растительных масел, фруктовых и овощных соков, животных жиров или других органических веществ биогенного и небиогенного происхождения (например при производстве синтетических каучуков), наносит чувствительный вред бетонным и железобетонным конструкциям. Каждый раз в результате соответствующих реакций образуются легкорастворимые соли кальция, снижается водородный показатель (рН) жидкой фазы, что само по себе уже способствует разложению гидратированных минералов цементного камня, нарушению общего равновесия в теле бетона.

Нефть, нефтепродукты (керосин, бензин, мазут, нефтяные масла) не представляют опасности для бетона, если они не содержат нефтяных кислот или соединений серы. Однако надо учитывать, что нефтепродукты легко проникают в бетон, поэтому его необходимо защищать путем нанесения защитного покрытия из кислотоупорного цемента.

Продукты разгонки каменноугольного дегтя, содержащие фенол, могут агрессивно влиять на бетон.

**Магнезиальная коррозия** происходит в воде, содержащей растворенные соли магния. Соли магния встречаются в растворенном виде в грунтовых водах и всегда содержатся в большом количестве в морской воде. Содержание солей в воде Мирового океана составляет (в г/л): NaCl – 27,2; MgCl<sub>2</sub> – 3,8; MgSO<sub>4</sub> – 1,7; CaSO<sub>4</sub> – 1,2.

В морской воде катион Mg<sup>2+</sup> является вторым по содержанию (после Na<sup>+</sup>) и его средняя концентрация близка к 1,5 г/л, что примерно в 100 раз выше, чем в типичной речной воде. Первоначально соли магния реагируют с гидроксидом кальция, образуя значительно менее растворимый в воде гидроксид магния, например:



В результате этих химических реакций образуется растворимая соль (хлористый кальций или двуводный сульфат кальция), вымываемая из бетона.

Морской водой из состава камня извлекается значительно больше гидроксида кальция (при средней концентрации магния 1,5 г/л – почти в три раза больше), чем тем же количеством пресной воды при физической коррозии. При этом существенно падает щёлочность порового раствора (величина pH уменьшается с 12,5 до 10,5), что нарушает устойчивость к гидролизу высокоосновных гидросиликатов кальция и делает возможной их декальцинацию. В результате гидросиликатный каркас частично замещается рыхлой массой, состоящей из мельчайших, не связанных между собой кристалликов брусита Mg(OH)<sub>2</sub>, и прочность камня резко падает.

Гидрат окиси магния не растворим в воде, поэтому реакция идет до полного израсходования гидрата окиси кальция. В результате данной коррозии второго вида происходит потеря прочности цементного камня. Деструкции благоприятствуют атмосферные условия – циклическое увлажнение и высыхание, замораживание и оттаивание бетона, а также напряженное состояние конструкций.

Меры защиты от магнезиальной коррозии те же, что и при коррозии первого вида.

**Коррозия под действием минеральных удобрений.** Особенно вредны для бетона аммиачные удобрения – аммиачная селитра и сульфат аммония. Аммиачная селитра, состоящая в основном из нитрата аммония  $\text{NH}_4\text{NO}_3$ , подвергается гидролизу и поэтому дает в воде кислую реакцию. Нитрат аммония действует на гидрат окиси кальция:



Образующийся нитрат кальция хорошо растворяется в воде и вымывается из бетона.

Хлористый калий  $\text{KCl}$  повышает растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  и ускоряет коррозию.

Из числа фосфорных удобрений особенно агрессивен суперфосфат, состоящий в основном из монокальциевого фосфата  $\text{Ca}(\text{H}_2\text{PO}_4)_2$  и гипса, но содержащий еще и некоторое количество свободной фосфорной кислоты.

### ***Хлоридные среды***

Хлориды опасны агрессивным воздействием на стальную арматуру. Попадая в бетон с исходными материалами и из окружающей среды, они вызывают депассивацию и коррозию стальной арматуры. С повышением влажности и температуры среды скорость диффузии хлоридов в бетоне увеличивается, что характерно для районов с жарким влажным климатом. Установлено, что с изменением температуры и влажности климата за последние 100 лет срок службы железобетонных конструкций снизился на 7,9–10,2 года.

Некоторое количество хлоридов может попасть в бетон с исходными материалами: цементом, заполнителями, водой затворения, добавками. Реальное количество хлоридов, которое может вызвать коррозию стальной арматуры, зависит от многих факторов, главными из которых является состав цемента. Коррозия начинается в случае, если количество хлоридов в каждом из перечисленных материалов достигает предельно допустимого для каждого материала и превышает 0,4 % массы цемента, т. е. количество, разрешенное нормами СП 28.13330.2017 «Защита строительных конструкций от коррозии». В бетоне на алитовом среднем высокоалюминатном портландцементе коррозия стальной арматуры начи-

нается при содержании хлоридов более высоком, чем это указано в СП 28.13330.2017.

Основным средством первичной защиты стальной арматуры от хлоридной коррозии в бетоне является назначение нормированных значений проницаемости и толщины защитного слоя.

Известный метод первичной защиты — применение добавок — ингибиторов коррозии стали в бетоне — имеет ограниченный срок действия и невысокий защитный эффект. При использовании ингибиторов увеличение критического количества хлоридов в зоне стальной арматуры в зависимости от вида ингибитора может составлять до двух раз.

При необходимости выполняется дополнительная (вторичная) защита в хлоридных средах, заключающаяся в изоляции поверхности бетона непроницаемыми лакокрасочными покрытиями, уплотняющими пропитками и другими аналогичными мерами. Имея высокую эффективность в начальный период эксплуатации, такие виды защиты в большинстве случаев повреждаются и требуют восстановления, что не всегда возможно, например в конструкциях морских сооружений.

Хлоридная коррозия арматуры полностью исключается при использовании композитной неметаллической арматуры. Это направление активно развивается в нашей стране.

#### ***Биологически активные среды. Биохимическая коррозия бетона***

Бетоны и строительные растворы особенно в зданиях и сооружениях мясной, сахарной, молочной, кондитерской и других отраслей промышленности могут подвергаться биохимической коррозии.

Микробиотическое заселение бетона может происходить при определенных специфических условиях: при наличии в строительном материале неорганических и органических веществ, питательной среды, при определенном уровне pH, окислительно-восстановительного потенциала среды, влажности, температуры.

Наряду с питательной средой и источниками энергии большинству микроорганизмов необходима высокая влажность. Некоторые микроорганизмы могут значительное время обходиться без влаги и даже сами производить воду, но для роста колонии этого обычно бывает недостаточно.

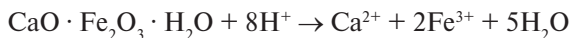
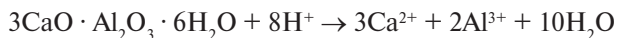
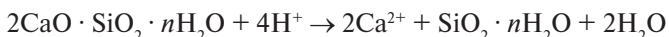


Причиной заселения строительных материалов микроорганизмами является возможность удовлетворения их пищевых и энергетических потребностей. Заселение материалов различными микроорганизмами обуславливается прежде всего экологическими факторами окружающей среды.

Заселение строительных материалов микроорганизмами происходит в три стадии:

- 1) заселение и адсорбция микроорганизмов на поверхности материала;
- 2) образование колоний микроорганизмов и накопление продуктов их метаболизма;
- 3) стимулирование процессов биоразрушения за счет одновременного воздействия микроорганизмов, влажности, температуры, химически агрессивных сред.

Грибы в процессе своей жизнедеятельности выделяют различные минеральные и органические кислоты (уксусную, лимонную, молочную, яблочную, муравьиную и др.), которые взаимодействуют с основными (щелочными) соединениями цементного камня и разрушают его, превращая гидросиликаты, гидроалюминаты и гидроферриты в соли, не обладающие вяжущими свойствами:



Цементный камень перерождается и теряет свои строительно-механические свойства.

Грибы, поселяясь на поверхности цементного камня, уменьшают рН среды, то есть создают оптимальную для своего развития кислотность среды. Определенное влияние на разрушение бетона оказывает рост биомассы грибов и создаваемое ею механическое давление на поверхность пор.

Выделяемые грибами органические кислоты и углекислота (совместно с углекислым газом воздуха) нейтрализуют щелочи бетона. С утратой щелочной реакции жидкая поровая фаза бетона теряет способность поддерживать стальную арматуру в железобетоне в пассивном состоянии. Развивается коррозия стальной арматуры в бетоне.

Технологическая пыль из органических веществ, осаждающаяся на поверхности конструкций, создает благоприятные условия для развития грибов и бактерий.

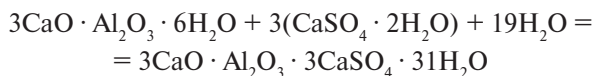
**Коррозия третьего вида** объединяет процессы, при которых компоненты цементного камня, вступая во взаимодействие с агрессивной средой, образуют соединения, занимающие больший объем, чем исходные продукты реакции. Это вызывает появление внутренних напряжений в бетоне и его растрескивание. Характерной коррозией этого вида является **сульфатная коррозия**.

Сульфаты, часто содержащиеся в природной воде и промышленных водах, вступают в обменную реакцию с гидроксидом кальция, образуя гипс  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ . Разрушение цементного камня в этом случае вызывается кристаллизационным давлением кристаллов двуводного гипса (гипсовая коррозия).

### ***Сульфоалюминатная коррозия***

В природе весьма широко представлены сульфатно-хлоридно-магнезиальные среды, одним из наиболее типичных представителей которых является морская вода, воздействующая на бетон морских сооружений.

При воздействии на бетон минерализованной морской воды возможны разные виды коррозии, когда анион  $\text{SO}_4^{2-}$  взаимодействует с катионом кальция  $\text{Ca}^{2+}$ , образуя в присутствии воды  $\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , т. е. кристаллический двуводный гипс, слабо растворимый в воде, но вследствие роста кристаллов создающий в порах механическое напряжение и трещины. Если в воде мало анионов  $\text{SO}_4^{2-}$ , то возможно ожидать другую реакцию:

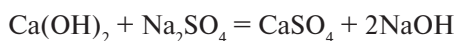


Новое кристаллическое вещество именуется этtringитом, отличается в 2,5 раза большим объемом, чем кристаллы исходного гидроалюмината кальция ( $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ), что приводит к еще более интенсивному росту напряжений внутри цементного камня и образованию микротрещин. Кристаллы этtringита образуются в цементном камне и при проникновении в поры и капилляры раствора сернокислого натрия, или мирабилита ( $\text{Na}_2\text{SO}_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ).

Строители столкнулись с разрушением от этого вида коррозии в начале XX в. Бетон на портландцементе в морских сооружениях часто растрескивался, а в трещинах была видна белая масса из крупных кристаллов (они из-за высокой скорости и необратимости процесса получили название «дракончики» или «цементная бацилла»). Впоследствии было установлено, что причиной разрушения является образование в цементном камне сложного комплексного соединения: *гидросульфоалюмината кальция* (этtringита).

Вслед за этим происходит коррозия стальной арматуры, усиление растрескивания бетона и разрушение конструкции. С сульфоалюминатной коррозией всегда надо считаться при строительстве морских сооружений. Вместе с тем могут оказаться агрессивными сточные воды промышленных предприятий, а также грунтовые воды.

Если в воде содержится сульфат натрия, то вначале с ним реагирует гидрат окиси кальция:



В последующем идет образование гидросульфоалюмината кальция вследствие взаимодействия получающегося сульфата кальция и гидроалюмината.

Кристаллы гидросульфоалюмината кальция под микроскопом имеют вид тонких игл, иногда собранных вместе в друзы наподобие звездочек.

При сравнении стойкости к сульфатной агрессии портландцементов, пуццолановых портландцементов и шлакопортландцементов было определено, что самыми нестойкими являются образцы на высокоалюминатных цементах; у образцов на пуццолановых цементах стойкость выше; образцы на шлакопортландцементов самые стойкие. Стойкость бетонов на шлакопортландцементов обуславливается низкой диффузионной проницаемостью цементного камня, пониженным содержанием  $\text{Ca(OH)}_2$ .

Действие сульфатов зависит от значения pH агрессивного раствора. При повышении температуры сульфатная коррозия ослабевает, так как снижается концентрация извести в порах бетона, о чем можно судить по снижению pH. Полностью сульфатостойким цементом можно считать тот, который при введении в него избытка

гипса не дает расширения бетона. Это глиноземистый и гипсошлаковый цементы.

Для предотвращения сульфатоалюминатной коррозии используют плотные бетоны на специальном сульфатостойком ПЦ с пониженным содержанием в нем трехкальциевого алюмината  $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$  или бетоны на других сульфатостойких цементах.

### **3.3. Особенности совместно протекающих процессов коррозии бетона в сложной многокомпонентной сульфатно-хлоридно-магнезиальной системе**

Для оценки влияния магния на развитие процесса коррозии бетона в магнезиальных средах проведено сравнение результатов исследований в сульфатно-хлоридно-натриевых и сульфатно-хлоридно-магнезиальных растворах.

Анализ полученных данных показал, что агрессивность сульфатно-хлоридно-магнезиального раствора больше, чем сульфатно-хлоридно-натриевого, что выражается в большем поглощении сульфат-ионов, больших деформациях расширения и меньшем коэффициенте стойкости. Причем при малых концентрациях магнезиального и натриевого растворов (100 мг-экв/л по ионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) их агрессивность по отношению к бетону различается несущественно; при высоких концентрациях растворов (1500 мг-экв/л по ионам  $\text{Na}^+$  и  $\text{Mg}^{2+}$ ) агрессивность магнезиальных солей намного выше натриевых.

Воздействие сульфатно-хлоридно-магнезиального раствора определяется совместным влиянием составных частей агрессивного раствора и соотношением их количеств. При малом содержании сульфатов воздействие сульфатной составляющей среды на бетон ослабляется присутствием ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$  за счет образования более плотного слоя продуктов коррозии, что подтверждается большим поглощением ионов  $\text{Mg}^{2+}$  по сравнению с сульфатно-магнезиальным раствором и менее интенсивным проникновением ионов  $\text{Mg}^{2+}$  вглубь образцов. При высоком содержании сульфатов в растворе магнезиальных солей скорость коррозии бетона определяется развитием процессов коррозии III вида; их развитие усиливается присутствием ионов  $\text{Mg}^{2+}$  и  $\text{Cl}^-$ .

Установлено, что механизм воздействия сульфатно-магнезиальных, хлоридно-магнезиальных и сульфатно-хлоридно-магнезиальных сред различен. Скорость процесса во многом определяется фазовым составом, структурой и толщиной слоя (пленки) продуктов коррозии, образующихся на поверхности образцов бетона и раствора в магнезиальных средах.

Степень агрессивного воздействия магнезиальных сред зависит не только от концентрации ионов  $Mg^{2+}$  в агрессивной среде, но и от вида анионов, с которыми связан магний (ионы хлорида, сульфата), и соотношения их количеств. На основании этого принята классификация магнезиальных сред на хлоридно-магнезиальные, сульфатно-магнезиальные и сульфатно-хлоридно-магнезиальные.

Результаты исследований бетонов в сложных многокомпонентных сульфатно-хлоридно-натриевых растворах показали, что влияние хлоридов на кинетику поглощения образцами ионов  $SO_4^{2-}$  зависит от концентрации сульфатов в растворе и от количественного соотношения ионов  $SO_4^{2-}$  и  $Cl^-$ .

В исследуемом диапазоне концентраций сульфатно-хлоридно-натриевых растворов установлено, что повышение содержания в растворе хлоридов приводит к замедлению процессов сульфатной коррозии при низких и высоких концентрациях сульфатов (1000 и 2000 мг/л). При умеренных концентрациях сульфатов (4000 мг/л) влияние хлоридов на скорость сульфатной коррозии практически отсутствует.

Исследования стойкости бетона в сульфатно-магнезиальных средах показали, что коррозия бетона в растворах сульфата магния развивается как сложный процесс, включающий элементы магнезиальной и сульфатной коррозии. Разрушение бетона в растворах сульфата магния обусловлено преимущественным развитием процессов сульфатной коррозии.

Скорость магнезиального процесса в растворе и бетоне в сульфатно-хлоридно-магнезиальных средах определяется действием той соли, количество которой преобладает. Присутствие другой соли сдвигает агрессивность данного раствора либо в сторону ее ослабления, либо увеличения.

Рентгенофазовым анализом установлено, что в растворах магнезиальных солей воздействие сульфат-ионов на цементный камень

бетона проявляется в образовании гипса, этtringита и таумазита в образцах на высокоалюминатном ПЦ и гипса и таумазита в образцах на сульфатостойком ПЦ. Присутствие ионов  $\text{Cl}^-$  в агрессивном растворе вызывает образование оксихлоридов магния и соли Фриделя. Кроме брусита и гидросиликатов магния в слое продуктов коррозии обнаружено образование карбоалюмоферритных фаз магния:  $\text{Mg}_6\text{Al}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (гидротальцит),  $\text{Mg}_6\text{Fe}_2\text{CO}_3(\text{OH})_{16} \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (пироаурит).

Скорость коррозии бетона в растворах сульфата магния и в смешанных сульфатно-хлоридно-магнезиальных растворах значительно понижается при уменьшении содержания минерала  $\text{C}_3\text{A}$  в исследуемых портландцементных. Гораздо меньше влияет минералогический состав ПЦ на стойкость бетона в растворах хлорида магния.

Стойкость бетона в растворах сульфата магния и в сульфатно-хлоридно-магнезиальных средах значительно повышается при увеличении марки бетона по водонепроницаемости. Замена бетона нормальной проницаемости (W4) на бетон особо низкой проницаемости (W8) в этих условиях дает не меньший защитный эффект, чем применение сульфатостойкого ПЦ. Однако в растворах хлорида магния увеличение марки бетона по водонепроницаемости от W4 до W8 не приводит к значительному повышению стойкости бетона, поскольку его диффузионная проницаемость для хлорид-ионов изменяется в этом случае гораздо меньше, чем для сульфат-ионов.

Оценка агрессивности сульфатно-магнезиальных сред должна выполняться в соответствии со СП 28.13330.2017 в зависимости от содержания в среде сульфатов и бикарбонатов.

#### **3.4. Влияние включений сульфатов в заполнителях на долговечность бетонов и растворов**

В известняках, песках и песчаниках встречается гипс и ангидрит в форме гнезд, скоплений зерен.

Чаще всего из сульфатов в заполнителе для бетонов и растворов присутствует гипс. Присутствие гипса как компонента заполнителя нежелательно ввиду его низкой прочности и способности реагировать с алюминатными фазами цементного камня, в результате чего

происходит разрушение монолитных бетонов и кладочных растворов в швах кладки зданий. Разрушение характеризуется увеличением в объеме, пучением и резким ухудшением прочностных характеристик (рис. 4 и 5).

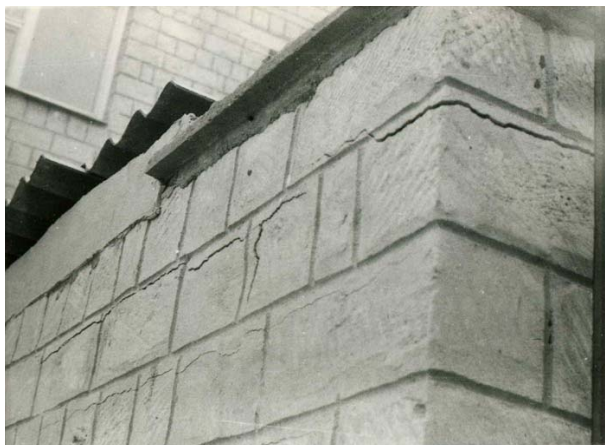


Рис. 4. Разрушение кладочного раствора в швах кладки здания



Рис. 5. Разрушенный монолитный бетон жилого дома

Изучение цементного разрушенного монолитного бетона методом электронной микроскопии показывает присутствие в нем растворяющихся зерен гипса размером 100–120 микрон и этtringита в виде отдельных кристаллов или сростков, сферолитов (рис. 6).

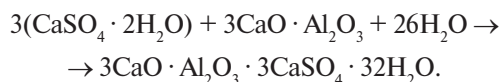


Рис. 6. Контактная поверхность заполнителя с короткими отдельными кристаллами этtringита (ув. 2000×). Разрушенный бетон жилого дома

Рентгеноструктурным анализом определено, что все образцы разрушенных растворов имеют одинаковый состав (этtringит, кальцит, кварц, глинистые минералы) и отличаются друг от друга только количественным содержанием этtringита.

Процесс внутренней коррозии бетона и раствора на гипсосодержащем заполнителе развивается следующим образом.

На первой стадии при приготовлении бетона и раствора происходит растворение гипса, растворимость которого достаточно велика – 2,09 г/л. При этом ионы  $\text{Ca}^{2+}$  и  $\text{SO}_4^{2-}$  диффундируют в поры цементного камня. Вода, заполняющая поры цементного камня в зоне контакта с зерном гипса, насыщается серноокислым кальцием. Раствор серноокислого кальция, контактируя с гидратирующимися минералами алюмината кальция, образует менее растворимый (на два порядка меньше, чем гипс), на первых порах мелкодисперсный этtringит:





Повышение концентрации в воде ионов кальция и сульфата обеспечивает большое пересыщение и ускорение образования этtringита. Постепенно масса мелкого этtringита образует сфероли-ты (рис. 7, 8), которые заполняют поры цементного камня, уплотня-ют контактную зону гипса с цементным камнем (рис. 9).

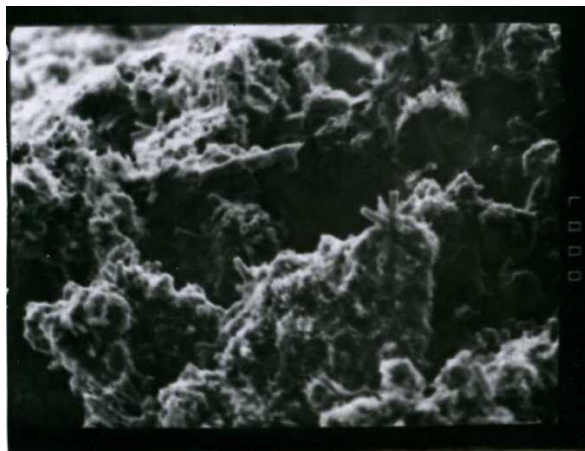


Рис. 7. Сфероли-ты этtringита в контактной зоне зерна гипса с цементным камнем, образец в возрасте 28 сут. (ув. 3000×)

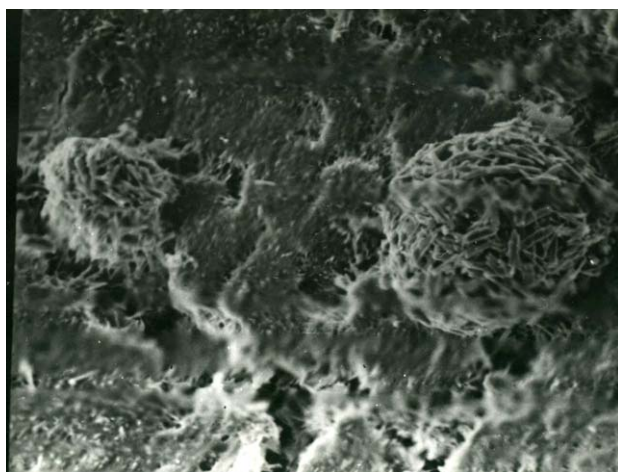


Рис. 8. Образование сфероли-тов этtringита внутри поры, образец в возрасте 1 года (ув. 2000×)

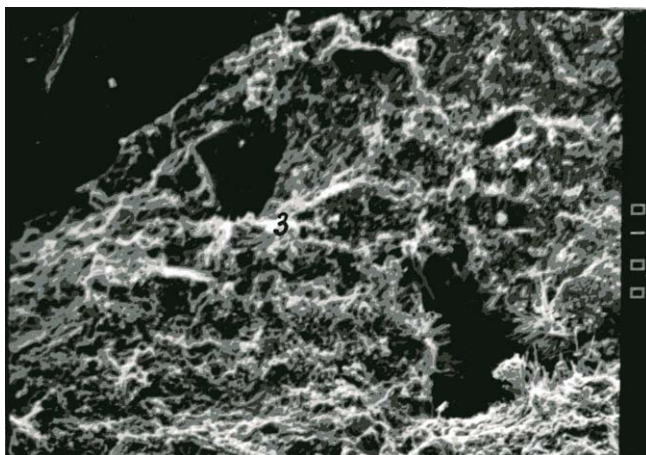


Рис. 9. Контактная зона «гипс – цементный камень», образец в возрасте 9 месяцев (ув. 1500×): 1 – кристалл гипса; 2 – портландит; 3 – этtringит

По мере гидратации цемента в растворной части цементного камня происходит накопление гидрата окиси кальция  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ . Концентрация гипса в зоне с высокой концентрацией  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  достигает критической величины, начинается осаждение с образованием и ростом кристаллов гипса:



Образование этtringита с началом образования вторичного гипса не затухает, продолжается растворение зерен гипса с образованием на его поверхности этtringита (рис. 10 и 11). Реакция взаимодействия начинается с поверхности зерна гипса и постепенно захватывает внутренние слои.

Длительные наблюдения показали, что зёрна гипса малого диаметра полностью вступили в реакцию с образованием этtringита, а остатки крупных зерен в слое этtringита продолжают растворяться с образованием вторичного гипса. Поскольку объем новообразованного этtringита в 2,6–3 раза больше объема исходных продуктов реакции, происходит уменьшение пор, и в результате наблюдается очень плотное прилегание цементного камня к зернам заполнителя.

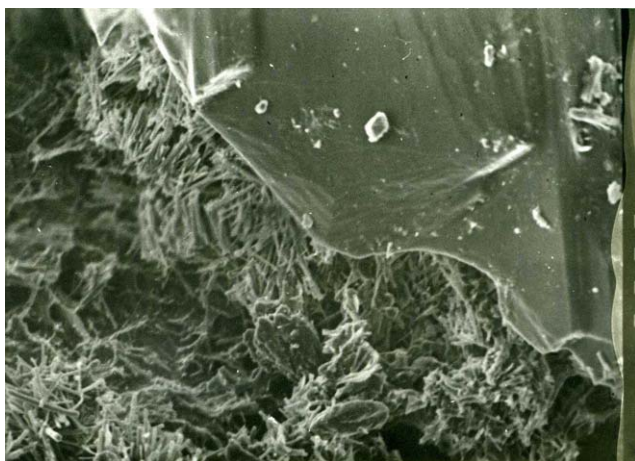


Рис. 10. Разъедание зерна гипса с образованием этtringита, образец в возрасте 1 года (ув. 1500×)



Рис. 11. Образование этtringита на поверхности зерна гипса, образец в возрасте 1,5 года (ув. 2000×)

В дальнейшем объем новообразований становится больше объема пор, в которых они откладываются, возникает кристаллизационное давление с последующим разрушением стенок пор. Как показали микроскопические исследования, образовавшиеся трещины в цементном камне заполняются этtringитом и продуктами

продолжающейся гидратации цемента, т. е. идет процесс залечивания новообразованиями трещин в цементном камне. Прочность цементного камня не снижается, а даже наблюдается некоторое ее повышение. И наконец, кристаллизационное давление растущих зерен этtringита на стенки пор достигает такого уровня, что происходит разрушение структуры цементного камня.

В цементном камне в местах скопления этtringита появляются усадочные трещины (рис. 12).

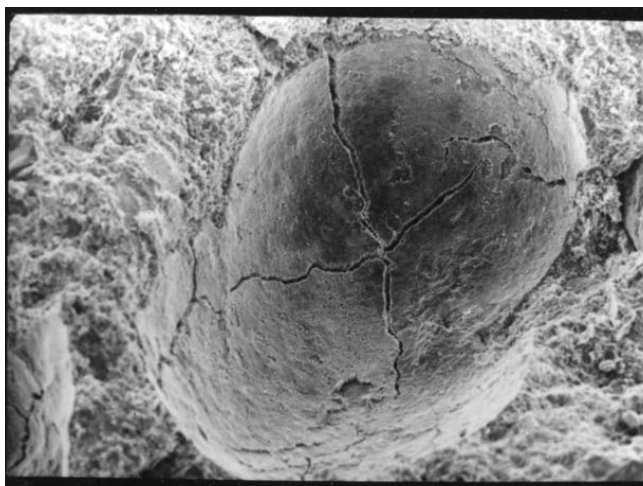


Рис. 12. Усадочные трещины в матрице от вывалившегося заполнителя (часть матрицы покрыта этtringитом), образец в возрасте 3,5 года (ув. 450×)

Из исследований британского ученого Н.Дж. Крэммонда [53] следует, что гипс заполнителя вступает в реакцию со щелочью цемента с образованием портландита, а затем выделившиеся ионы сульфата участвуют в образовании этtringита. Термодинамическая возможность образования гидросульфоалюмината кальция (ГСАК) по предложенной Н.Дж. Крэммондом схеме проанализирована на примере реакций в табл. 3 (схема 2). Результаты расчета значения энергии Гиббса не исключают возможность образования ГСАК по этой схеме.

Реакции образования высокосульфатной формы  
гидросульфоалюмината кальция

Номер схемы	Уравнение реакции	$\Delta G_{298}^0$ , ккал/моль
1	$3(\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$	-62,76808
2	$\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{NaOH} \rightarrow$ $\rightarrow \text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{Na}_2\text{SO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	-20,61242
3	$3\text{Na}_2\text{SO}_4 + 3\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 32\text{H}_2\text{O} \rightarrow$ $\rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O} + 6\text{NaOH}$	-0,5464

Тонкие пластинки портландита вырастают в пористую контактную зону цементного камня с гипсом, концентрируясь на поверхности зерен гипса. В кавернах и порах, образовавшихся после растворения гипса, рядом с выросшими мелкими и крупными кристаллами гипса новой генерации также присутствуют пластинки портландита (рис. 13 и 14). Однако наличие их можно объяснить образованием твердой фазы гидроксида кальция при пересыщении жидкой фазы ионами  $\text{Ca}^{2+}$ .



Рис. 13. Вкрапления вновь образовавшегося портландита в цементный камень, образец в возрасте 28 сут. (ув. 300×): 1 – гипс; 2 – портландит

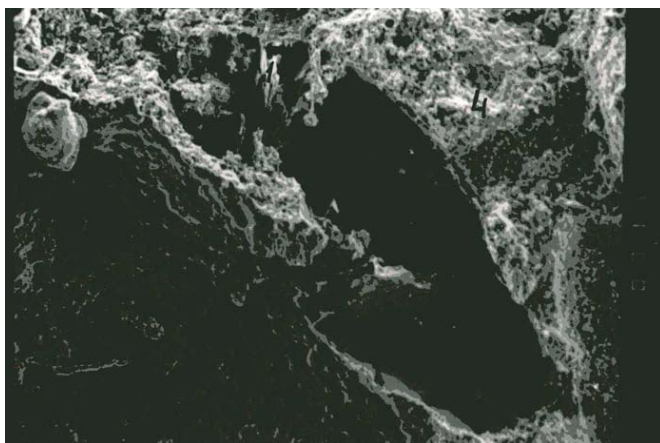


Рис. 14. Полость, образовавшаяся после растворения зерна гипса рядом с порой от вовлеченного воздуха, образец в возрасте 9 месяцев (ув. 300×):  
1 – портландит; 2 – пора; 3 – полость от растворения;  
4 – цементный камень

Степень разрушения структуры зависит от количества образовавшегося этtringита, что в свою очередь определяется количеством и крупностью зерен гипса, содержащегося в заполнителе, минералогическим составом и видом цемента (количеством оксида серы (VI), трехкальциевого алюмината, наличием в нем активной добавки), тонкостью его помола, условиями эксплуатации бетонов и растворов, их пористостью, проницаемостью и составом.

С увеличением размера зерна гипса влияние на его прочностные и деформативные характеристики бетонов и растворов уменьшается. Наибольшее влияние на долговечность бетонов и растворов оказывают зёрна размером до 2,5 мм. Крупные зёрна гипса менее опасны, однако возможность их измельчения в процессе приготовления бетонной и растворной смеси не позволяет увеличить допустимое их количество в заполнителе.

Характер и степень влияния гипса зависят от вида и минералогического состава цемента.

Так, для повышения сульфатостойкости цемента в его клинкере ограничивают содержание трехкальциевых алюминатов ( $C_3A$ ) и силиката ( $C_3S$ ), а также вводят различные гидравлические добавки, связывающие гидрат окиси кальция, чем понижают его концен-



трацию в жидкой фазе цементного камня. Образование гидросульфатоалюмината кальция при ограниченном содержании в клинкере  $C_3A$  лимитируется наличием  $C_3A$  у места реакции. С увеличением содержания  $C_3A$  образование гидросульфатоалюмината кальция будет лимитироваться количеством ионов  $SO_4^{2-}$  у места реакции.

Ограничения в клинкере  $C_3A$  не решают окончательно проблему сульфатной коррозии. Одним из методов повышения сульфатостойкости портландцементов является замещение фазы  $C_3A$  на  $C_4AF$ , однако показано, что повышение содержания четырехкальциевого алюмоферрита понижает сульфатостойкость низкоалюминатных цементов, и потому оно не должно превышать 15 %.

Наибольшее влияние гипс, содержащийся в заполнителях, оказывает на растворы и бетоны, изготовленные с бездобавочным портландцементом. Активные минеральные добавки (опока) значительно снижают отрицательное влияние гипса. Высокую сульфатостойкость в растворах на гипсосодержащем заполнителе показывают пуццолановый и сульфатостойкий бездобавочный цементы.

Для предупреждения или снижения вредного действия примесей гипса необходимо, чтобы растворы и бетоны с момента изготовления находились в наиболее благоприятных условиях для твердения и набора прочности. Особенно необходимо обеспечить надлежащий уход за твердеющим бетоном в монолитных конструкциях, создавая летом влажную, а зимой теплую и влажную среду для его твердения.

Пропаривание бетона за счет ускорения внутреннего процесса образования этtringита приводит к расширению бетона в первоначальные сроки твердения. С получением достаточно высокой прочности на ранней стадии дальнейшее образование этtringита идет в затвердевшем бетоне, что снижает его отрицательное влияние на прочность и долговечность бетона (рис. 15 и 16).

Это свидетельствует о том, что коррозионные процессы, вызванные изменением кристаллов этtringита, его частичной дегидратацией и образованием гипса новой генерации при периодическом увлажнении и высушивании, на прочность бетонов влияют незначительно.

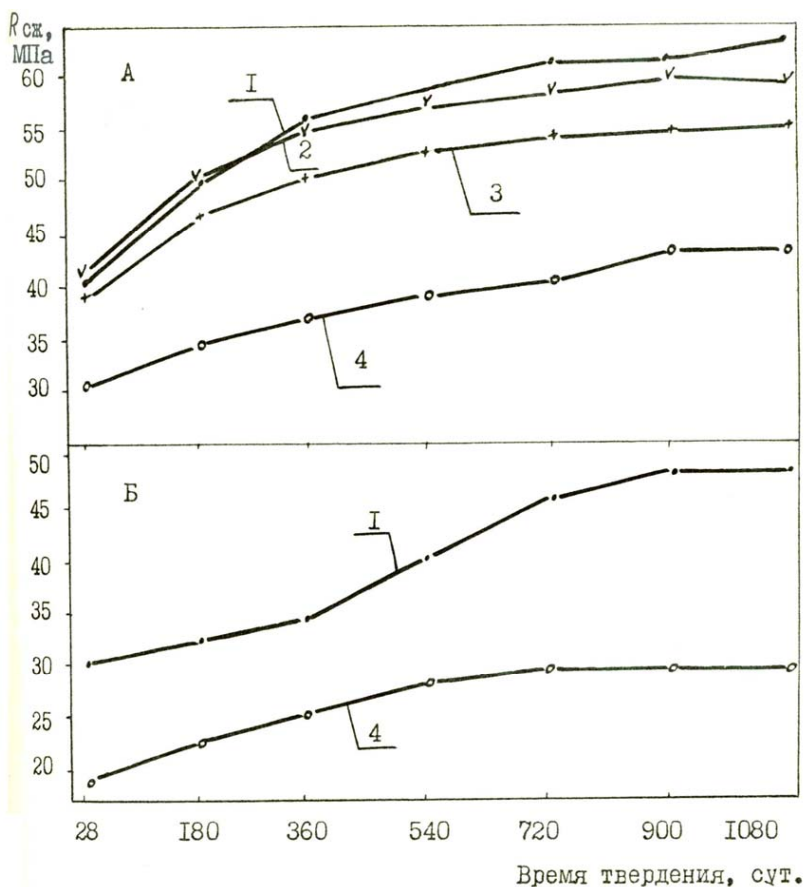


Рис. 15. Прочность бетонов с В/Ц = 0,45 состава Ц : П : Щ = 1 : 1,3 : 2,6 (А) и В/Ц = 0,61 состава Ц : П : Щ = 1 : 2,06 : 4 (Б) на портландцементе с  $C_3A = 10\%$  при твердении в воде. Содержание в мелком заполнителе гипса (в пересчете на  $SO_3$ ): 1 – 1,5; 2 – 2,7; 3 – 2,9; 4 – 9,5 %



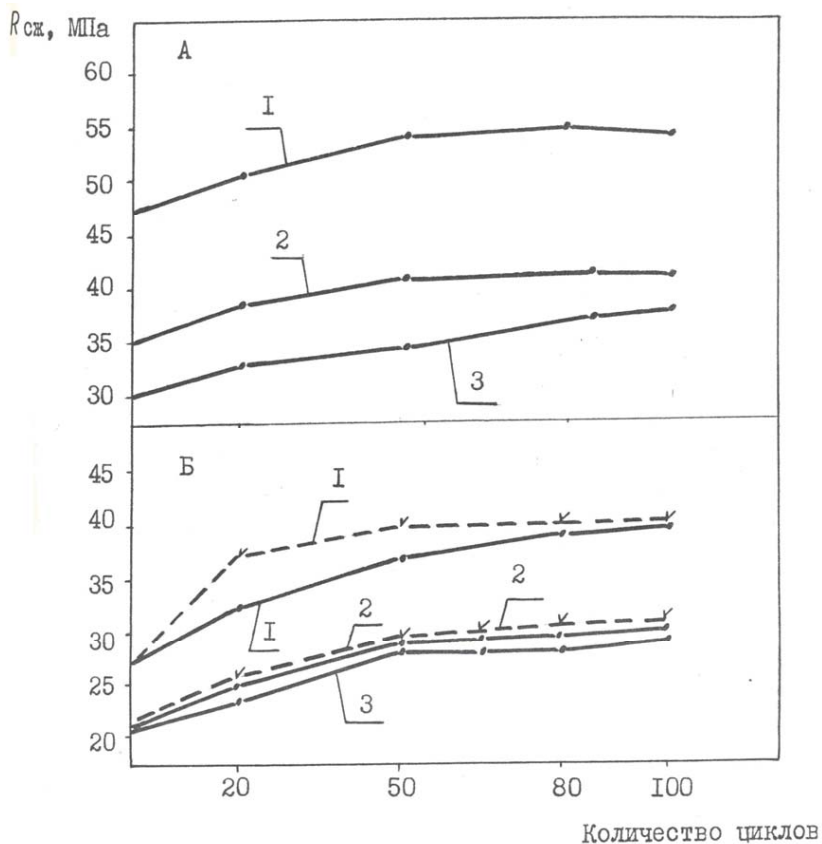


Рис. 16. Прочность бетонов с В/Ц = 0,45 состава Ц : П : Щ = 1 : 1, 3 : 2, 6 (А) и В/Ц = 0,61 состава Ц : П : Щ = 1 : 2, 06 : 4 (Б) на портландцементе (сплошные линии) и сульфатостойком цементе (пунктирные линии) при периодическом увлажнении и высушивании. Количество гипса в мелком заполнителе (в пересчете на  $SO_3$ ): 1 – 1,5; 2 – 5,5; 3 – 9,5 %

Важной характеристикой бетонов в данном случае является величина свободных деформаций. Результаты измерений показывают, что относительная деформация бетона с увеличением количества гипса в заполнителе повышается (рис. 17).

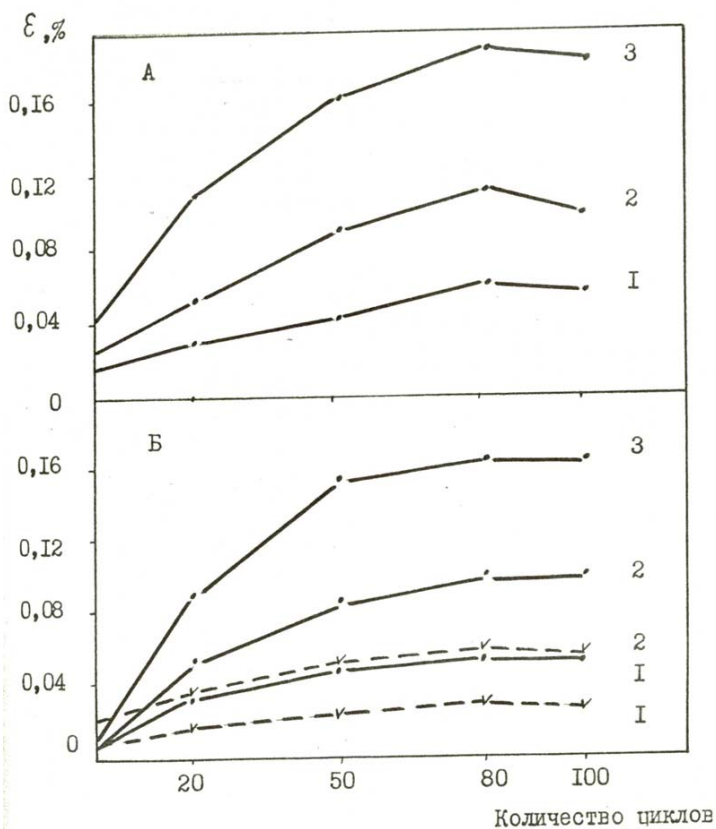


Рис. 17. Деформация бетонов с В/Ц = 0,45 (А) и В/Ц = 0,61 (Б) на портландцементе с  $C_3A = 10\%$  (сплошные линии) и сульфатостойком цементе с  $C_3A = 5\%$  (пунктирные линии) при периодическом увлажнении и высушивании. Количество гипса в мелком заполнителе:

1 – 1,5; 2 – 5,5; 3 – 9,5 %

Стойкость бетонов и растворов на гипсо-содержащих заполнителях зависит от водоцементного отношения и состава бетонной и растворной смеси. С уменьшением водоцементного отношения, увеличением плотности и прочности цементного камня уменьшается расширение бетонов и растворов и увеличивается их стойкость.

Из табл. 4 видно, что прочность в менее плотном бетоне (В/Ц = 0,61) нарастает быстрее, чем в плотном (В/Ц = 0,45), однако это увеличение прочности прекращается через 1,5 года в менее

плотном бетоне. В то же время в плотном бетоне рост прочности продолжается.

Таблица 4

Изменение прочности бетонов при выдерживании в воде

В/Ц	Содержание SO <sub>3</sub> , %		Отношение прочности к прочности в 28 суток (%) в возрасте, сут.					
	в мелком заполнителе	всего от веса цемента	180	360	540	720	900	1080
0,45	1,5	6,1	121	136	142	149	149	155
0,45	9,5	17,0	112	120	127	132	142	140
0,61	1,5	8,0	106	115	134	152	160	160
0,61	9,5	23,0	121	137	147	158	158	158

Деформация образцов бетона с В/Ц = 0,45 в 28 суток в 2–3 раза выше деформации образцов бетона с В/Ц = 0,61 (0,016–0,048 и 0,005–0,012 соответственно). К 80 циклам увлажнения и высушивания деформации образцов бетона плотной и неплотной структуры одинаковы (рис. 17).

Значительный интерес представляет определение зависимости прочности и величины деформации бетона от количества гипса, введенного в крупный заполнитель. Изготавливали образцы бетона с В/Ц = 0,61 на гравии с содержанием 5,5 и 9,5 % SO<sub>3</sub>. Гипс вводили в виде щебня фракции 5–10 мм. Результаты испытаний представлены в виде графиков на рис. 18.

Прочность в 28 суток и прочность в процессе периодического увлажнения выше у образцов бетона с меньшим количеством гипса в гравии, причем прочность в 28 суток образцов, содержащих 5,5 и 9,5 % гипса, практически не меняется в течение всего срока испытания. Сравнивая прочность бетонов на заполнителе, содержащем гипс в мелкой и крупной фракции (рис. 18), можно сказать, что в начальный период твердения прочность бетона при крупнозернистом гипсе гораздо выше прочности бетона при мелкозернистом гипсе. К 50 циклам увлажнения и высушивания прочность данных образцов бетона с содержанием гипса в заполнителе 9,5 % одинакова. Прочность образцов бетона при крупнозернистом гипсе, содержа-

щем 5,5 %  $SO_3$ , при всех сроках твердения гораздо выше прочности аналогичных образцов с мелкозернистым гипсом.

В ходе исследований прочностных и деформативных характеристик бетонных образцов выявлено, что долговечность бетонов зависит не только от количества гипса в заполнителях и его крупности, но и от состава и плотности бетона.

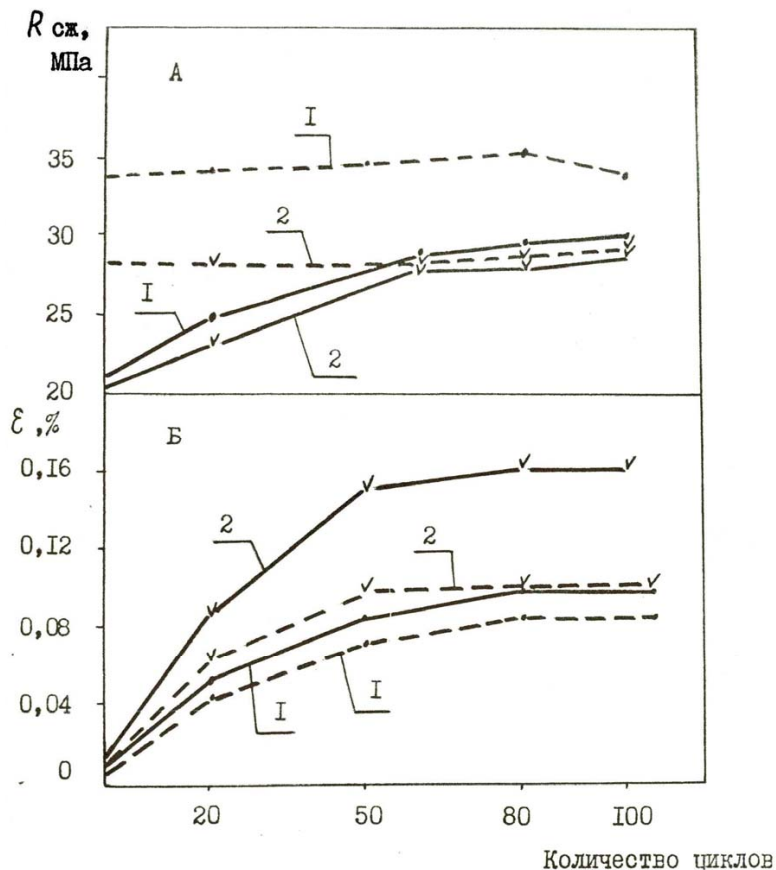


Рис. 18. Прочность (А) и деформация (Б) бетонов с В/Ц = 0,61 на гипсосодержащем мелком (сплошные кривые) заполнителе и гипсосодержащем крупном (пунктирные кривые) заполнителе и портландцементе с  $C_3A = 10\%$  при периодическом увлажнении и высушивании. Количество гипса в заполнителе: 1 – 1,5; 2 – 9,5 %

В соответствии с требованиями ГОСТ 26633–2015 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия» допустимое содержание в заполнителях сульфатов (гипс, ангидрит и др.) в пересчете на  $\text{SO}_3$  – не более 1,5 % для крупного заполнителя и 1,0 % по массе – для мелкого заполнителя.

### **3.5. Коррозия бетона, вызываемая реакцией щелочей цемента с диоксидом кремния из состава заполнителей**

Щелочная коррозия может происходить в двух формах: под действием концентрированных растворов щелочей на затвердевший цементный камень и под влиянием щелочей, имеющихся в клинкере цемента.

Если бетон насыщается **концентрированным раствором щелочи** (едкого натра или калия), а затем высыхает, то под влиянием углекислого газа в порах бетона образуются сода ( $\text{Na}_2\text{CO}_3 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ ) и поташ ( $\text{K}_2\text{CO}_3 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ ), которые, кристаллизуясь, расширяются в объеме и разрушают цементный камень.

Сильнее разрушается от действия сильных щелочей бетон на цементе с высоким содержанием алюминатов кальция вследствие образования растворимых алюминатов натрия и калия.

Коррозия, вызываемая **щелочами цемента**, происходит вследствие процессов, протекающих внутри бетона между его компонентами. В составе цементного клинкера всегда содержится разное количество щелочных соединений. В составе заполнителей для бетона (гравий и песок) встречаются реакционноспособные модификации кремнезема: опал, халцедон, вулканическое стекло, различные кремнистые сланцы. Они вступают при обычной температуре в разрушительные для бетона реакции со щелочами цемента. В результате образуются набухающие студенистые отложения (аморфные гидросиликаты натрия или калия) белого цвета на поверхности зерна реакционноспособного заполнителя, появляется сеть трещин, поверхность бетона местами вспучивается и шелушится. Разрушение бетона может происходить через 10–15 лет после окончания строительства.

При наличии в заполнителе реакционноспособного кремнезема применяют портландцемент с содержанием щелочей не более 0,6 % (в пересчете на  $\text{Na}_2\text{O} + \text{K}_2\text{O}$ ) и вводят в цемент активные минеральные добавки (диатомит, трепел и др.), химически связывающие щелочи.

В соответствии с требованиями ГОСТ 26633–2015 «Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия» допустимое содержание в заполнителях аморфных разновидностей диоксида кремния, растворимого в щелочах (халцедон, опал, кремьен и др.), — не более 50 ммоль/л [10].

При строительстве зданий и сооружений необходимо прежде всего определить характер возможного действия среды на бетон, а затем разработать и осуществить необходимые меры для предотвращения коррозии.

Скорость процесса щелочной коррозии зависит от состава цемента, вида и количества химических добавок — общего числа щелочей, которые растворимы в бетоне. При повышении кислотности скорость коррозии увеличивается. Наличие щелочей в жидкой фазе бетона зависит от содержания определенного объема растворимых щелочей и влаги в бетоне.

Заполнители, содержащие доломит и доломитизированный известняк, допускается применять лишь в случае, если опытным путем доказано отсутствие повреждения бетона от расширения (реакции взаимодействия карбоната магния со щелочами цемента и химических добавок). При наличии в составе заполнителей минералов, содержащих растворимый в щелочах кремнезем, следует предусматривать в качестве мер защиты от коррозии следующие мероприятия:

- подбор состава бетона с минимальным расходом цемента;
- изготовление бетона на цементах с содержанием щелочи не более 0,6 % в расчете на  $\text{Na}_2\text{O}$ ; содержание щелочей в бетоне в расчете на  $\text{Na}_2\text{O}$  не должно превышать 3 кг/м<sup>3</sup> при условии использования портландцемента без минеральных добавок или портландцемента класса ЦЕМ I;
- изготовление бетона на портландцементах с минеральными добавками, пуццолановом портландцементе и шлакопортландцементе;

- применение активных минеральных добавок в составе бетона;
- введение в состав бетона гидрофобизирующих и газовыделяющих добавок;
- запрет на применение в бетоне противоморозных добавок и добавок ускорителей твердения, содержащих соли натрия и калия – поташ, нитрит натрия, сульфат натрия, формиат натрия и др.;
- введение добавок солей лития;
- разбавление заполнителей с примесями реакционноспособных пород заполнителем, не содержащим реакционноспособных компонентов;
- создание сухих условий эксплуатации по СП 50.13330.2012.

*Методы защиты бетона от коррозии* весьма разнообразны, но могут быть сведены в три основные группы: 1) правильный выбор цемента; 2) изготовление особо плотного бетона; 3) применение защитных покрытий.

*Регулирование состава* и правильный выбор типа цемента предполагают, что для бетона, предназначенного к использованию в коррозионной среде, должен быть выбран цемент такого состава, который бы обеспечил максимальное сопротивление агрессивному воздействию среды. Например, при наличии опасности сульфатной коррозии (морская вода, высокая концентрация гипса в почвенной влаге и т. д.) используют бетон, приготовленный на сульфатостойком портландцементе, содержащем менее 5 % трехкальциевого алюмината. В этом случае образующийся эттрингит может разместиться в порах цементного камня, и внутренних напряжений не возникает. Физическая и углекислотная коррозия (основные типы коррозии в мягкой воде) могут быть эффективно предотвращены максимальным снижением содержания в цементном камне гидроксида кальция, например, путем использования пуццоланового, глиноземистого цемента или шлакопортландцемента. Таким же путем может быть значительно замедлена и магнезиальная коррозия.

*Снижение пористости* цементного камня, или, что то же самое, повышение его плотности, представляет собой эффективный и универсальный способ борьбы со всеми типами коррозии, так как при этом, во-первых, уменьшается общая поверхность взаимодействия камня с водой, а следовательно, и общая скорость коррозионного

процесса, а во-вторых, замедляется проникновение агрессивной жидкости внутрь бетона, т. е. ограничивается зона коррозионного разрушения. Вообще причиной возникновения пористости цементного камня является обязательное присутствие в составе цементного теста избыточной воды, вводимой для придания тесту необходимой пластичности. Эта вода в ходе реакций твердения цементных минералов не включается в состав продуктов гидратации и гидролиза, а просто испаряется на этапе схватывания и твердения теста. На ее месте остается весьма развитая система пор и капилляров с диаметрами, как правило, существенно меньше микрона (2–100 нм). Общая величина пористости камня обычно получается близкой к 30 %, а величина удельной поверхности (суммарная поверхность пор в расчете на 1 г камня) – к 100 м<sup>2</sup>/г. Эта внутренняя поверхность в основном и подвергается химической и физико-химической атакам при коррозионных процессах.

Чтобы снизить пористость, необходимо уменьшить содержание в тесте избыточной воды, но так, чтобы это не привело к существенному снижению его пластичности. Для этого в цементное тесто вводят водопонижающие добавки, или *пластификаторы*, представляющие собой поверхностно-активные вещества (ПАВ), адсорбирующиеся на поверхности твердых частиц, ослабляющие взаимодействие между ними, тем самым снижающие внутреннее трение в тесте и повышающие его пластичность. Традиционные пластификаторы позволяют снизить водоцементное отношение на 5–15 %, а более сильные водопонижающие добавки (суперпластификаторы) – на 30 %. В качестве пластификаторов обычно используют такие ПАВ, как лигносульфонаты натрия и кальция, технические мыла, продукты гидролиза белков и углеводов, а в качестве суперпластификаторов – водорастворимые соли сульфонированных полимеров, например соединения типа Na–O–SO<sub>2</sub>–R, где R – цепь нафталин- или меламинформальдегидного полимера, присоединенная через атом углерода.

Наиболее заметное изменение свойств бетона наблюдается при пропитке его специальными полимерными составами. По существу такие *цементно-полимерные бетоны* являются новыми материалами со своей технологией, свойствами, методами расчета, рациональной



областью применения. Они отличаются повышенной долговечностью, коррозионной и химической стойкостью, морозостойкостью. Эффект от пропитки бетонов полимерами обычно составляет десятки процентов по сравнению с беспропиточными бетонами.

Перспективность метода пропитки бетона заключается еще и в том, что, изменяя технологию и вид пропитывающего материала, можно получать цементно-полимерные бетоны с самыми различными свойствами: теплоизоляционные, электроизоляционные, химически стойкие, конструкционные и др.

Важным преимуществом метода пропитки является то, что специальной обработке могут быть подвергнуты различные исходные бетоны (капиллярно-пористые тела), как уже существующие, так и изготавливаемые по упрощенной технологии (например без виброуплотнения). При этом можно обрабатывать либо весь объем бетона, либо только его поверхность или отдельные участки.

Положительными свойствами: быстрым набором прочности (только время остывания серы), высокой прочностью, химической стойкостью, низким водопоглощением и высокой морозостойкостью — обладают *серные бетоны*, в которых в качестве вяжущего вещества используют техническую серу или серосодержащие отходы различных производств.

Наиболее перспективны серные строительные материалы для изготовления конструкций, в период эксплуатации которых предъявляются повышенные требования по стойкости к агрессивным средам, морозо- и атмосферостойкости, проницаемости. К таким конструкциям относятся элементы дорожных покрытий (тротуарные плитки, торцовые шашки, бортовые камни, дорожные ограждения), конструкции, подверженные солевой агрессии (полы, сливные лотки, фундаменты), инженерные сооружения (коллекторные кольца, канализационные трубы, очистные сооружения), футеровочные блоки.

Для изготовления химически стойких серных бетонов используют химически стойкие заполнители и наполнители: кварц, андезит, золу-унос и др., кроме диабазы.

Серные бетоны имеют и недостатки. Одним из недостатков является то, что под действием солнечной радиации и атмосфер-

ных факторов происходит изменение структурного строения серы за счет перехода из одного аллотропного состояния в другое. Это опасно появлением внутренних напряжений, которые могут привести к нарушению целостности материала и ухудшению его эксплуатационных показателей.

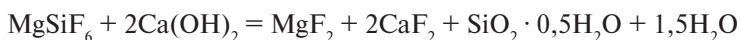
В НИИЖБ разработана технология получения бетонов, пропитанных полимерной серой, включающая следующие операции: расплав серы, содержащей 3–4 % по массе фосфора, нагрев смеси до 150–155 °С и интенсивное ее перемешивание. Затем в расплав на 3 часа погружают высушенные до постоянной массы бетонные изделия. Пропитку проводят в специальной камере. По истечении трех часов излишки серы сливают, и температура поднимается до 180–200 °С, при ней изделия выдерживают в течение 1 часа, а затем охлаждают в проточной воде.

Бетоны, пропитанные полимерной серой, превосходят по прочности, истираемости, стойкости к органическим растворителям изделия, пропитанные обычной серой. Такие изделия во многих случаях незначительно уступают полимербетонам на основе синтетических смол и в перспективе найдут применение не только в строительстве, но и во многих других отраслях промышленности.

Различные *защитные покрытия и облицовки*, полностью изолирующие бетон от агрессивной среды, применяют при эксплуатации бетона в сильнокоррозионной среде, когда вышеописанные методы не могут обеспечить защиту от коррозии. Простейшими видами таких покрытий являются масляные краски и органические полимерные лаки, наносимые на сухую поверхность бетона. Более высокие защитные свойства и долговечность обеспечивает *гидрофобизация* — пропитка поверхностного слоя бетона органическими (природными или синтетическими) или кремнийорганическими полимерами, а также серой с целью закупорки открытых пор и капилляров. При этом вещество-гидрофобизатор вводят в уже затвердевший бетон в виде мономера (с последующей полимеризацией) или в виде раствора или расплава полимера. Используется также метод объемной гидрофобизации, когда водную эмульсию полимера (например битума или поливинилацетата) вводят в состав жидкой бетонной смеси. Весьма эффективным является метод поверхностной

гидрофобизации пор, при котором кремнийорганический полимер не закупоривает поры и капилляры, а образует на их поверхности сплошные тонкие пленки, придающие этим поверхностям водоотталкивающие (гидрофобные) свойства. В результате эти поры и капилляры становятся недоступными для жидкой воды, но остаются проницаемыми для водяных паров (материал «дышит»).

Для защиты бетона от коррозии используют также неорганические покрытия, наносимые на поверхность в жидком виде с последующим отверждением или формируемые на поверхности бетона в результате целенаправленного химического воздействия. В качестве примера можно привести процесс *флюатирования*, при котором на поверхность бетона наносят водный раствор гексафторсилката магния ( $\text{MgSiF}_6$ ) или какого-либо другого флюата, т. е. водорастворимой соли кремнефтористоводородной кислоты ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ). В результате реакции фтороксилата с портландитом, входящим в состав цементного камня, образуется прочная и водонепроницаемая пленка, состоящая из нерастворимых фторидов и геля кремнекислоты:



Используют также защитные силикатные обмазки, включающие натриевое жидкое стекло вместе с фторосиликатом натрия и твердеющие по реакции



### Выводы

Рассмотрены вопросы получения бетонов высокой коррозионной стойкости в наиболее распространенных агрессивных средах: сульфатных, хлоридных, кислых и др. Показано, что коррозионная стойкость бетона определяется двумя главными показателями — низкой проницаемостью для агрессивных сред и пониженной реакционной способностью с компонентами агрессивной среды. Использование бетонов высокой коррозионной стойкости позволяет создавать бетонные и железобетонные конструкции, обладающие высокой долговечностью в агрессивных средах, без применения дополнительной (вторичной) защиты от коррозии.

### Вопросы для контроля

1. Минералогический состав клинкера портландцемента.
2. Гидролиз и гидратация клинкерных минералов портландцемента.
3. Виды коррозии цементного камня.
4. Физическая коррозия цементного камня.
5. Меры предупреждения выщелачивания гидроксиды кальция из бетонов.
6. Углекислотная коррозия цементного камня.
7. Кислотная коррозия цементного камня.
8. Коррозия цементного камня под влиянием органических веществ.
9. Магнезиальная коррозия цементного камня.
10. Коррозия бетонов под действием минеральных удобрений.
11. Коррозия цементного камня третьего вида.
12. Разрушение бетонов в результате образования в цементном камне гидросульфоалюмината кальция.
13. Сульфоалюминатная коррозия бетонов и растворов.
14. Влияние включений сульфатов в заполнителе на долговечность бетонов и растворов.
15. Требования ГОСТ 26633–2015 по допустимому содержанию сульфатов в крупных и мелких заполнителях.
16. Щелочная коррозия цементного камня.
17. Допустимое содержание в заполнителях аморфных разновидностей диоксида кремния, растворимого в щелочах.
18. Биохимическая коррозия бетонов и растворов.
19. Методы защиты бетонов и растворов от коррозии.

## 4. КОРРОЗИЯ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

В строительной практике керамическими называют материалы и изделия, изготовляемые формованием и обжигом глин. Прочность, долговечность, декоративность многих видов строительной керамики, а также распространенность в природе сырьевых материалов обусловили их широкое применение. Керамические штучные строительные изделия по плотности принято условно делить на две основные группы: пористые и плотные. Водопоглощение пористых изделий составляет 6–20 % по массе. Плотные изделия характеризуются водопоглощением менее 6 %.

К керамическим материалам предъявляются различные требования соответственно тем воздействиям, которые они испытывают при использовании их в строительстве.

### *Водостойкость*

Одной из причин разрушения большинства строительных материалов, обладающих высокой пористостью, является вода. Такие материалы, как бетон, кирпич, черепица, керамическая облицовочная плитка, насыщаясь водой, увеличиваются в весе до 30 % и более.

Вода, проникая в поры материала, постепенно растворяет кристаллические частицы, вследствие чего сцепление между ними нарушается или ослабевает, что в итоге приводит к понижению прочности.

Причиной понижения прочности при увлажнении является обратимая адсорбция воды и растворимых в ней веществ. Адсорбционный слой воды понижает поверхностную энергию твердого тела и облегчает процесс образования новых поверхностей при деформации. К понижению прочности строительных материалов приводит также расклинивающее действие водных пленок, разъединяющих микроэлементы кристаллической структуры.

Отрицательное воздействие на конструкции оказывает капиллярный подсос при непосредственном контакте строительных материалов с морскими или минерализованными грунтовыми водами, а также промышленными сточными водами, содержащими растворимые соли, которые на химическом уровне реагируют с компонентами строительных материалов или повышают их растворимость.

Почти все процессы разрушения отделочных покрытий фасадов, таких как лицевой кирпич, облицовочная керамическая и бетонная плитка, штукатурка, связаны с воздействиями на них влаги и растворимых солей.

Основными факторами, влияющими на водостойкость строительных материалов, являются растворимость в воде веществ, составляющих материал, и расклинивающее действие молекул воды.

Мерой водостойкости служит коэффициент размягчения, численно равный отношению прочности образца, насыщенного водой, к прочности сухого образца:

$$K_{\text{разм}} = R_{\text{нас}} / R_{\text{сух}}.$$

Значение  $K_{\text{разм}}$  меняется от 0 до 1. Материал водостойкий, если  $K_{\text{разм}} > 0,8$ .

Водостойкость керамических материалов зависит от степени спекания, т. е. от количества и состава образующейся стеклофазы.

Г.М. Матвеев предпринял попытку оценить стойкость отдельных силикатов к действию воды и ее паров, а также сопоставить влияние различных оксидов металлов на водостойкость керамических материалов термодинамическим методом. Чтобы объяснить закономерность разрушения керамических материалов в воде, необходимо знать изобарные потенциалы растворяемых силикатов и соответствующих ионов, рассматриваемых в качестве конечных продуктов растворения.

В зависимости от величины изобарного потенциала устойчивость отдельных силикатов может быть представлена в виде ряда: Be, Zn, Fe, Sr, Mg, Ca, Ba, Li, Na, K, где устойчивость падает в ряду слева направо.

Таким образом, водостойкость силикатов повышается с повышением валентности атомов, увеличением координационного числа, увеличением ионного радиуса и увеличением силы поля катиона.

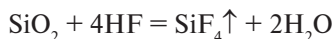
### ***Кислотостойкость***

Устойчивость керамических материалов по отношению к минеральным кислотам в основном определяется стойкостью стеклофазы.

Керамические материалы, особенно кислотоупоры, хорошо противостоят действию соляной, серной, азотной, винной, уксус-

ной, фосфорной кислоты и совсем не устойчивы к действию плавиковой (фтористоводородной) кислоты и к концентрированной кремнефтористоводородной ( $\text{H}_2\text{SiF}_6$ ) кислоте.

В отличие от обычных сильных кислот плавиковая кислота разрушает каркас из кремнекислородных тетраэдров. Разрушение силиката идет по реакции



с образованием летучего фторида кремния.

В плавиковой кислоте практически нерастворимы такие материалы, как корундовая, железоксидная и цирконовая керамика. Одним из лучших керамических материалов, устойчивых к действию фтора, плавиковой кислоты и их соединений, является плотная обожженная флюоритовая ( $\text{CaF}_2$ ) керамика, изготовленная шликерным литьем.

### ***Щелочестойкость***

Щелочестойкость большинства кислотоупорных керамических материалов не превышает 60 %. Повышенная их растворимость в щелочах связана с наличием в них значительного количества богатой кремнеземом стеклофазы сложного алюмосиликатного состава (40–50 %) и свободного тонкодисперсного кремнезема.

Стойкой к растворам щелочей является керамика на основе рядовых отходов обогащения асбестовых руд, на основе серпентита и железоксидная керамика.

### ***Высолы на кирпичной кладке***

Высолы на кирпичной кладке — типичный дефект, который может появиться вскоре после ее возведения.

Образование высолов как на стенах, выложенных лицевым кирпичом, так и на кладке из строительного кирпича является отрицательным фактом: в первом случае — с точки зрения эстетики, во втором — с точки зрения прочности связи кирпичного основания с облицовочным материалом.

Практикой строительства отмечено, что высолы на кирпичной кладке могут появляться даже в том случае, если кирпичи отличаются высокими физико-механическими характеристиками, а их лицевые поверхности имеют ровную окраску.

Высолы на кирпичной кладке почти всегда появляются в процессе строительных работ, особенно тогда, когда работы затягиваются. Кирпичные стены недостроенных зданий с переменным количеством содержания влаги продолжительное время подвергаются действию естественной циркуляции воздуха, что создает благоприятные условия для кристаллизации растворимых солей на поверхности кладки. Незавершенная кирпичная кладка, не укрытая от атмосферных осадков, всегда подвержена значительному увлажнению. Большое количество влаги может быть внесено в кладку вместе с намокшим на строительной площадке кирпичом и разжиженным кладочным раствором. Как правило, на такой кладке вскоре появляются обильные высолы.

Основной причиной появления высолов на кирпичной стене являются растворимые соединения, содержащиеся в кирпиче, строительных растворах, грунтовых водах и атмосферных осадках, проникающих в кладку. В кирпиче остается не разложившийся во время обжига сульфат кальция, который в дальнейшем входит в состав высолов. В кладочных растворах наиболее опасными являются оксиды щелочных металлов. Интенсивность высолов в таком случае зависит от содержания щелочей в портландцементе, которое обычно составляет до 1 %. Грунтовые воды, проникающие в кирпичную кладку вследствие плохой или поврежденной гидроизоляции, содержат обычно хлориды, сульфаты натрия и азотнокислого калия, нитраты, хлориды и сульфаты кальция и магния. Атмосферные осадки особенно способствуют возникновению высолообразования, когда в дождевой влаге растворены кислые газы: сернистый, серный и сероводород.

Высолы на кирпичных стенах в большей мере образуются на затененных или мало освещаемых солнцем участках фасадов зданий, где происходит медленное испарение влаги, проникшей в кладку.

Высолы образуются исключительно по причине миграции солей в результате изменения влажности кирпича и концентрации солей, а также различия внешней и внутренней структуры керамического материала.

Образование высолов на поверхности кирпичной кладки возможно тогда, когда существуют условия для миграции растворимых



солей по капиллярной системе керамического материала. В этом отношении структура материала является очень важным фактором возникновения высолообразования. Поры кирпича, а также вода, перемещающаяся по капиллярной системе, оказывают решающее влияние на процесс образования высолов. В свою очередь, поровая структура кирпича зависит от состава керамического сырья, его предварительной подготовки, способа и условий сушки и обжига изделий.

Установлено, что общая пористость кирпича в недостаточной степени характеризует способность материала к капиллярному подсосу, так как диффузия воды и растворов солей в кирпиче зависит также от влажности кирпичной кладки и скорости движения воздуха. Если кирпич имеет крупные поры, то внутри него может происходить кристаллизация значительных количеств солей, что предотвращает образование высолов на поверхности кладки. Если кирпич плотный, а поры очень мелкие, то даже незначительное количество солей может привести к образованию высолов. По этой причине довольно сложно установить предельно допустимые (безопасные) количества растворимых солей в кирпиче, при которых высолообразования не будет.

Высолы могут образовываться не только на лицевых поверхностях кирпичей, но и на швах кирпичной кладки. В этом случае главным источником растворимых соединений является затвердевший кладочный раствор. Учитывая, что компонентами такого раствора чаще всего бывают портландцемент и песок, можно считать, что высолы, образующиеся на швах кирпичной кладки, — это результат коррозии цементного камня, при которой происходит выщелачивание гидроксида кальция с последующей его карбонизацией углекислым газом воздуха.

#### ***Солевая коррозия керамического кирпича***

В процессе эксплуатации зданий нередко можно наблюдать шелушение и выкрошивание строительного кирпича. Эти дефекты характерны для плохо обожженного строительного кирпича.

Первопричиной описанных дефектов является влага, которая, проникая в кирпичную кладку, растворяет соли, содержащиеся в стеновом керамическом материале и затвердевшем кладочном

растворе. Опасными по отношению к кирпичной кладке являются газы кислотного характера ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ), грунтовые и технологические воды. Образующиеся солевые растворы могут иметь агрессивный характер. Они аккумулируются в порах кирпича в условиях концентрации парогазоводяной среды. Концентрация солевых растворов в различных местах кирпичной кладки в зависимости от условий (температуры, степени увлажнения конструкции и др.) может быть различной. При повышении температуры солевые растворы мигрируют к поверхности кладки, влага постепенно испаряется, в результате чего на поверхности кладки образуются высолы. Последние не только портят внешний вид кладки, но и являются первейшими признаками возможных разрушительных процессов лицевого кирпича.

Кристаллы солей, заполняя поры наружных слоев кирпича, оказывают на них давление, способное разрушать поверхностные слои керамического материала. Это и приводит к шелушению лицевой поверхности облицовочного материала. При кристаллизации солей в порах, отдаленных от открытой поверхности, сначала происходит образование безводных соединений или соединений, содержащих небольшое количество кристаллизационной воды. В дальнейшем такие соли переходят в гидраты с большим содержанием воды. Рост кристаллогидратов связан с увеличением их в объеме и возникновением большого внутреннего (кристаллизационного) давления, которое приводит к разрушению стенового керамического материала – выкрошиванию кирпичной кладки.

Установлено также, что при образовании в порах материала кристаллогидратов создается большое парциальное давление, которое разрывает стенки пор. Описанный вид разрушения керамического материала получил название солевой формы физической коррозии.

Солевая коррозия приводит к образованию многочисленных трещин в кирпиче, в которые может проникать атмосферная влага. Ее замерзание обуславливает также деструкцию керамического материала. Таким образом, разрушение (выкрошивание) кирпичной кладки усиливается при совместном воздействии многоводных кристаллогидратов и замерзающей воды. Однако солевая коррозия

пористых строительных материалов более опасна, чем чисто физическое разрушение керамики под воздействием замерзающей воды.

Разрушительные силы, возникающие под действием солевой коррозии, зависят от многих факторов: качества керамического сырья (химического и минерального состава), степени обжига материала, физико-химических свойств стенового материала (прочности, пористости, морозостойкости) и, наконец, от условий эксплуатации и климатических особенностей, приводящих к развитию солевой формы физической коррозии строительных материалов. К таковым относятся резко континентальный климат и средняя облачность. К частным условиям, приводящим к интенсивному развитию коррозии, относятся высокая температура и сухой воздух. Если средняя температура воздуха в 13 ч в июне, июле и августе выше 30 °С, а среднее количество дней в году, в которые относительная влажность воздуха за любой из суточных сроков не превышает 30 %, достигает 160 суток, то коррозия развивается интенсивно. Умеренное развитие коррозии отмечается в тех случаях, когда средняя температура воздуха в 13 ч в июне, июле и августе находится в пределах 25–27 °С, среднее количество дней в году с относительной влажностью воздуха в один из сроков наблюдений меньше 30 % составляет от 75 до 140 суток.

Перечисленные условия и определяют образование многоводных кристаллогидратов, вызывающих развитие солевой коррозии строительного материала, которая является причиной разрушений красного лицевого кирпича.

### **Выводы**

Прочность, долговечность, декоративность многих видов строительной керамики, а также распространенность в природе сырьевых материалов обусловили их широкое распространение. Рассмотрены водостойкость, кислотостойкость, щелочестойкость и солевая коррозия керамических материалов.

### **Вопросы для контроля**

1. Водостойкость керамических материалов.
2. Коэффициент размягчения как мера водостойкости материалов.
3. Устойчивость керамических материалов в минеральных кислотах.
4. Щелочестойкость керамических материалов.
5. Причины появления высолов на кирпичной стене.
6. Солевая коррозия керамического кирпича.

## 5. КОРРОЗИЯ СИЛИКАТНЫХ СТЕКОЛ

Стекло – прозрачный (бесцветный или окрашенный) хрупкий материал. Наиболее распространено силикатное стекло, основной компонент которого оксид кремния. Получают его главным образом при остывании расплава, содержащего кремнезем и часто оксиды магния, кальция, бора, свинца и др.

Стекло широко применяется в различных отраслях техники, строительства, промышленности, в декоративном искусстве, быту (например, оконное, кварцевое стекло).

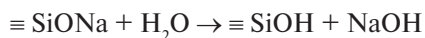
Физические и физико-химические свойства силикатных стекол весьма разнообразны. В частности, их плотность колеблется от 2,2 (кварцевое стекло) до 8,0 (свинцово-силикатное стекло). Стекла, как правило, представляют собой достаточно прочные (модуль упругости 44–87 ГПа), но хрупкие материалы, весьма чувствительные к механическим воздействиям, особенно ударным. Наибольшая прочность характерна для малощелочных алюмосиликатных стекол, наименьшая – для боро- и свинцово-силикатных стекол с высоким содержанием оксидов бора и свинца. Обычное стекло может быть значительно упрочнено путем создания сжимающих напряжений в поверхностном слое, например методами термической закалки, ионного обмена, взаимодействия с кислыми газами.

Стекло отличается высокой долговечностью, морозостойкостью, невозгораемостью, жесткостью, а также стойкостью к воздействию влаги, солнечной радиации, перепаду температур. Всё это делает стекло очень значимым материалом в народном хозяйстве.

Что касается химических свойств, то большинство технических силикатных стекол характеризуются высокой стойкостью к действию влажной атмосферы, воды и кислот (кроме плавиковой и фосфорной).

### *Водостойкость*

В виде тонкого порошка стекло уже при обычных условиях медленно реагирует с водой. При этом из структуры стекла выщелачивается в основном оксид натрия, переходя в раствор в виде гидроксида, а в остающемся твердом каркасе стекла место катионов натрия замещают атомы водорода в составе силанольных групп:



Таким образом, в случае полного завершения реакции мы получаем в твердом остатке каркасный гидросиликат кальция.

Установлено, что водостойкость силикатных стекол зависит в основном от их химического состава. Так, оксиды элементов I группы наиболее сильно понижают водостойчивость стекол. С увеличением содержания их в стекле растет число разрывов связей Si—O—Si, происходит деполимеризация и увеличивается разрыхленность кремнекислородного каркаса, уменьшается сопротивление агрессивному действию раствора и облегчается диффузия ионов металла в раствор. По степени влияния на понижение устойчивости в воде оксиды элементов I группы можно расположить в ряд:



Введение оксидов элементов II группы в щелочно-силикатные стекла повышает их водостойкость и уменьшает гигроскопичность. Эти оксиды можно расположить в следующий ряд:



Наиболее устойчивыми к воздействию воды являются бесщелочные стекла алюмоборосиликатных составов.

### *Кислотостойкость*

Кислотостойкость материалов зависит от многих факторов.

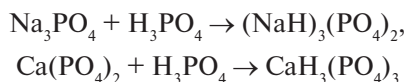
К ним можно отнести:

- состав материала,
- плотность материала,
- концентрацию кислоты,
- температуру.

Концентрированные кислоты действуют слабее, чем разбавленные двумя-тремя объемами воды, и кислотостойкость материала зависит от состава, возрастая при уменьшении содержания в них оксидов железа (III), кальция, магния и увеличении содержания оксида алюминия (III).

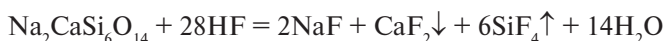
В результате воздействия минеральных кислот на силикатное стекло, так же как и при воздействии воды, на поверхности образуется пленка, защищающая его от дальнейшего разрушения, которая состоит в основном из геля кремниевой кислоты и нерастворимых в

воде и растворах кислот силикатов. Эта пленка является диффузионным слоем, через который к поверхности стекла подходит агрессивный реагент, а в обратном направлении движутся продукты разрушения, переходящие в раствор либо адсорбирующиеся в пленке. Чем плотнее пленка, тем более затруднена диффузия, тем медленнее разрушается стекло. Так, при обработке натрий-кальций-силикатных стекол ортофосфорной кислотой на стекле образуются ее продукты, состоящие из силикагеля,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  и  $\text{Ca}_3(\text{PO}_4)_2$ . Затем протекает дальнейшее взаимодействие фосфорной кислоты с образованием кислых растворимых солей:

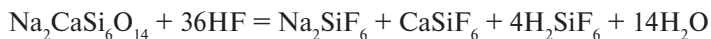


Соли переходят в раствор, а на поверхности образуется пленка из силикагеля, скорость роста толщины которой с течением времени замедляется, что объясняется защитным действием поверхностного покрова, затрудняющего доступ реагента к внутреннему слою стекла.

Сильное химическое разрушение стекла происходит под действием фтористоводородной кислоты уже при комнатной температуре. Если количество кислоты небольшое, идет так называемое матовое травление стекла по реакции

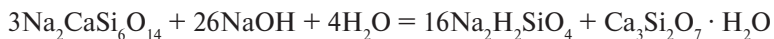


При избытке плавиковой кислоты происходит прозрачное травление без выделения газа и образования нерастворимого фторида кальция:



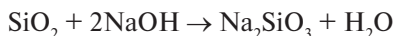
### ***Щелочестойкость***

Водные растворы щелочей довольно быстро разрушают стекло, особенно при нагревании. В основе механизма щелочной коррозии стекла лежит ускоренное извлечение (выщелачивание) из него диоксида кремния, в результате чего структура стекла разрушается, например, по реакции



Подогретые щелочи концентрацией более 15–20 % агрессивны почти ко всем материалам (сталь, бетон, керамика, битум и большинство полимеров).

Материалы, содержащие кремнезем, при взаимодействии с концентрированным раствором щелочи быстро разрушаются, так как протекает реакция



с образованием растворимого метасиликата натрия.

Разрушение стекла щелочным раствором является сложным физико-химическим процессом, в начале которого при соприкосновении с раствором щелочи, поверхность стекла гидролизуется, причем образуются кремниевая кислота и другие продукты гидролиза. В контакте с твердым стеклом и продуктами гидролиза кремниевая кислота способна полимеризоваться, образуя при этом на поверхности стекла промежуточный слой-пленку. С одной стороны, раствор щелочи с определенной скоростью разрушает эту пленку, а с другой – диффундируя через нее к поверхности стекла и гидролизуя более глубокие его слои, способствует ее образованию. В зависимости от состава образующаяся пленка, по-видимому, имеет некоторые защитные свойства и в какой-то степени предохраняет стекло от щелочного разрушения.

### **Выводы**

Стекло отличается высокой долговечностью, морозостойкостью, невозгораемостью, жесткостью, а также стойкостью к воздействию влаги, солнечной радиации, перепаду температур. Всё это делает стекло очень значимым материалом в народном хозяйстве. Большинство технических силикатных стекол характеризуются высокой стойкостью к действию влажной атмосферы, воды и кислот (кроме плавиковой и фосфорной).

### **Вопросы для контроля**

1. Физико-химические свойства силикатных стекол.
2. Зависимость водостойкости силикатных стекол от их химического состава.
3. Кислотостойкость силикатных стекол.
4. Разрушение стекол под действием водных растворов щелочей.



## 6. КОРРОЗИЯ ПОЛИМЕРОВ

*Полимеры* — это общее название, данное широкому кругу веществ, обладающих высокой молекулярной массой (обычно больше 5000), комплекс свойств которых остается практически неизменным при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев. *Мономер* — исходное низкомолекулярное соединение, используемое для получения полимеров. *Олигомеры* занимают промежуточное положение между мономерами и полимерами. Они имеют молекулярную массу менее 5000. Физические свойства олигомера изменяются при добавлении или удалении одного или нескольких составных звеньев его молекулы.

### 6.1. Деструкция полимеров. Основные виды деструкции

При переработке, а также в процессе эксплуатации изделий из полимеров происходит постепенное их разрушение — деструкция. В большинстве случаев происходит одновременное воздействие нескольких факторов: как химических (гидролиз, окисление и т. д.), так и физических (тепло, свет, ионизирующее излучение, механическая энергия и т. п.).

Процесс деструкции необратим и протекает с разрывом химических связей основной макромолекулярной цепи, что приводит к понижению молекулярной массы и к нежелательным изменениям в структуре и физических свойствах полимера и изделий из него. Это часто делает полимер непригодным для дальнейшей эксплуатации.

Основными видами деструкции полимера являются химическая, окислительная, термическая, фотохимическая, радиационная, механическая, биологическая.

*Химическая деструкция* (под влиянием химических реагентов) может протекать под действием воды, спиртов, кислот, щелочей, фенолов, аммиака, кислорода и т. д. Наиболее распространенным видом химической деструкции является гидролитическая деструкция (гидролиз), катализируемая кислотами и щелочами. Химическая деструкция наиболее характерна для гетероцепных полимеров (целлюлоза, белки, полиамиды, полиэферы, полиуретаны и т. д.). Она происходит в основном с разрывом связи «углерод — гетероатом».

*Окислительная деструкция* происходит под влиянием кислорода или озона при одновременном тепловом и световом воздействии. Происходящие при этом процессы носят название старения.

Окислительная деструкция начинается с присоединения кислорода к звеньям молекулы. Скорость этой реакции определяется химическим составом макромолекулы, скоростью диффузии кислорода в толщу полимера. Присоединение кислорода может вызвать образование различных новых функциональных групп (гидроксильных, карбонильных, перекисных). Появление в составе полимера таких групп увеличивает его полярность, поэтому окисление сопровождается ухудшением диэлектрических свойств, уменьшением упругости, повышением хрупкости материала. Указанные функциональные группы легко распадаются до свободных радикалов, которые активизируют процесс окисления полимера, особенно под действием тепла.

*Термическая деструкция* протекает при нагревании полимеров и в значительной степени зависит от их химического строения. Этот процесс идет по радикальному механизму и сопровождается разрывом химических связей и снижением молекулярной массы полимера. Термическая деструкция ускоряется в присутствии соединений, легко распадающихся на свободные радикалы. Однако эта деструкция может идти и по ионному (ионно-радикальному) механизму. При повышенной температуре скорость деструкции возрастает. Для различных полимеров существует свой порог термической устойчивости. Большинство из них разрушается уже при 200–300 °С, но имеются и термостойкие полимеры, например, политетрафторэтилен, который выдерживает длительное нагревание свыше 400 °С.

*Фотохимическая деструкция.* Изделия из полимерных материалов при эксплуатации на воздухе всегда подвергаются действию света. Это приводит к их преждевременному «старению», связанному с разрывом полимерной цепи под действием энергии света с длиной волны от 300 до 400 нм. При этом активными центрами чаще всего являются кислородсодержащие группы. Кислород воздуха способствует окислению полимера (фотоокисление). Наиболее страдают от фотоокисления пленочные материалы и волокна.

Фотохимическая деструкция зависит от продолжительности и интенсивности освещения. Так, полиэтилен разрушается при естественном освещении в течение двух-трех лет, а в темноте, при обычной температуре за этот же срок никаких изменений в структуре полимера не наблюдается. Жесткость пленок из бутадиенстирольного каучука после 20 дней естественного облучения за счет деструкции увеличивается в 8–17 раз, а в темноте за 3 года жесткость этого материала возрастает только в 2 раза.

*Радиационная деструкция* происходит под воздействием рентгеновских лучей, электронов, протонов, нейтронов. В результате разрываются химические связи (C–C, C–H) с образованием низкомолекулярных продуктов и микрорадикалов, участвующих в дальнейших реакциях. Облучение полимеров часто приводит к их деструкции. Но иногда происходит и улучшение свойств облучаемого полимера. Например, полиэтилен после радиационной обработки приобретает высокую термическую и химическую стойкость за счет инициируемых облучением реакций сшивания с образованием пространственной структуры.

Радиационное старение приводит к снижению прочности и увеличению модуля упругости при изгибе стеклопластиков. Это сопровождается изменением структурных параметров полимера. Установлено, что при увеличении дозы поглощения ядерных излучений от 0,1 до 5 ед. наблюдается снижение разрушающего напряжения примерно в 3 раза.

*Механическая деструкция* происходит под действием механических нагрузок, значительно превышающих пределы прочности этих материалов. Это один из часто встречающихся видов деструкции полимеров, так как полимерные материалы в процессе эксплуатации могут подвергаться самым разным видам деформации. При механической деструкции происходит изменение структур и свойств полимеров, связанное с разрывом макромолекул. Такой разрыв в присутствии кислорода воздуха способствует возникновению свободных радикалов, которые инициируют цепной процесс окислительной деструкции. Это ускоряет процесс разрушения полимеров.

*Биологическая деструкция* заключается в появлении микроорганизмов в виде плесени. Они ухудшают гигиенические свойства,

пластичность и внешний вид полимеров. Пигменты, образуемые микроорганизмами, неравномерно окрашивают полимерные и органические материалы с образованием серых, зеленых, черных или розовых пятен. При этом снижаются механические свойства материалов. Бактерии и грибы питаются микронаполнителями, пластификаторами и тем самым ускоряют старение. Например, поливинилхлоридные пленки становятся хрупкими, так как съедается пластификатор.

Природные полимеры в отличие от искусственных сами являются источниками питания для микроорганизмов. Эту проблему решают путем подбора устойчивых пластификаторов, наполнителей, стабилизаторов и антисептиков.

С целью предупреждения или замедления старения к полимерам добавляют различные *стабилизаторы*: антиоксиданты, фото-стабилизаторы, антирады, пассиваторы, антиозонаты и т. д.

*Антиоксиданты* – ингибиторы термоокислительной деструкции полимеров, протекающей по цепному радикальному механизму. Действие антиоксидантов основано на их способности обрывать цепной процесс окисления. Они блокируют образовавшиеся при окислении полимерные радикалы, образуя новый малоактивный радикал, который неспособен продолжать реакцию цепь.

В качестве блокирующих цепи антиоксидантов применяют алкилфенолы (алкофены), ароматические амины, двухатомные фенолы, т. е. органические вещества с подвижным атомом водорода в O–H или =N–H группе и громоздким органическим ароматическим радикалом.

Кроме обрывающих цепи антиоксидантов, а часто и совместно с ними применяют вещества, разрушающие гидроперекиси. Такими веществами являются различные сульфиды и фосфиды.

Стабилизаторы, способные дезактивировать свободные радикалы, могут применяться также и для борьбы с механической деструкцией изделий, которые подвергаются переменной нагрузке.

*Фотостабилизаторы* повышают устойчивость полимеров к фотохимической деструкции. Для этого используются такие органические соединения, которые способны поглощать световую энергию. Такими фотостабилизаторами, заранее вводимыми в полимер,

могут быть производные оксибензофенона, пиперидина, эфиры салициловой кислоты и др.

Стабилизаторы, которые тормозят старение полимеров под влиянием радиоактивных излучений, называются *антирадами*. Это в основном ароматические соединения с конденсированными кольцами.

Большинство полимерных материалов, применяемых в строительстве, являются горючими. Для уменьшения горючести к полимерам добавляют *антипирены*, из которых наибольшее распространение имеют галогенсодержащие и фосфорорганические соединения.

При деструкции некоторых полимеров возможно выделение различных агрессивных и ядовитых веществ. Так, термическая деструкция поливинилхлорида, протекающая при температурах выше 200 °С, сопровождается выделением хлороводорода. Поэтому к ПВХ добавляют специальные стабилизаторы, которые вступают в реакцию с хлороводородом, поглощая его.

## **6.2. Коррозионная стойкость полимерных материалов**

Особенностью полимеров и строительных материалов на их основе является высокая коррозионная стойкость к различным видам агрессивных воздействий. Поэтому многие из полимеров используются как антикоррозионные материалы.

*Полиэтилен* — один из самых легких полимеров, его плотность меньше плотности воды (0,92–0,97 г/см<sup>3</sup>). В сочетании с высоким пределом прочности при растяжении (12–32 МПа) это дает высокий коэффициент конструктивного качества. Высокие прочностные характеристики полиэтилена благоприятно сочетаются с незначительным водопоглощением (0,03–0,04 %), высокой химической стойкостью и морозостойкостью.

При комнатной температуре полиэтилен устойчив к разбавленной серной и азотной кислотам. Соляная, плавиковая и фосфорная кислоты в любых концентрациях не оказывают влияния на свойства полиэтилена.

Концентрированные азотная и серная кислоты вызывают коррозию полиэтилена.

Полиэтилен отличается высокой водостойкостью, он не смачивается водой и другими полярными жидкостями. При комнатной температуре он не растворяется ни в одном из известных растворителей. Только при высоких температурах полиэтилены растворяются в некоторых растворителях. Минимальный срок службы полиэтилена в агрессивных средах приведен в табл. 5.

Таблица 5

Влияние агрессивной среды на срок службы полиэтилена

Агрессивная среда	Концентрация, %	Температура, °С	Минимальный срок службы, лет
Водород хлористый	—	30	5
Кислоты:			
HNO <sub>3</sub>	30	30	2
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	40	50	6
HCl	35	20	8
H <sub>3</sub> PO <sub>4</sub>	75	50	4

Под действием кислорода воздуха, ультрафиолетовых лучей и тепла физико-механические и диэлектрические свойства полиэтилена ухудшаются («старение»), при этом резко снижается величина относительного удлинения и ухудшается морозостойкость.

При малых нагрузках полиэтилен обладает высокой коррозионной стойкостью (долговечностью). Существенное снижение прочности полиэтилена под действием агрессивной среды наблюдается при значительных внешних нагрузках и одновременном действии агрессивной среды — воды. Высокая коррозионная стойкость полиэтилена позволяет применять его в производстве труб и пленок для гидроизоляции. Для замедления старения под воздействием световых лучей в полиэтилен при его переработке вводят стабилизатор (как правило, сажу — 2—3 % по массе), а для предохранения от грызунов при изготовлении добавляют каменноугольный пек. Для повышения механической прочности полиэтиленовые пленки армируют стеклотканью или синтетическими волокнами и соединяют с подосновой — бумагой или тканью.

*Полиизобутилен* — продукт полимеризации изобутилена (C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>), получаемого из продуктов переработки нефти. Полиизобутилен так

же, как и полиэтилен, нестойк к действию солнечного света (в том числе ультрафиолетового излучения) в присутствии кислорода воздуха. Полиизобутилен устойчив к действию влаги, кислот и щелочей; нерастворим в низших спиртах и кетонах; растворим в углеводородах, их галогенопроизводных, эфире.

Полиизобутилен с наполнителями используют в качестве коррозионностойкого листового обкладочного материала. В качестве наполнителей используют тальк, сажу, асбест и др. Листы сваривают между собой и приклеивают клеем 88(88-CA, 88-Metal) к бетонным и металлическим поверхностям.

*Полистирол* является одним из наиболее применяемых полимеров. Полистирол отличается минимальным водопоглощением среди полимеров, обладает высокой химической стойкостью ко многим агрессивным средам: к водным растворам щелочей, серной, фосфорной, борной кислотам любой концентрации, к 10–36%-ной соляной, 1–29%-ной уксусной, 1–90%-ной муравьиной и другим органическим кислотам, воде, спирту, бензину, растительным маслам и растворам солей. Концентрированная азотная кислота и другие окислители разрушают полистирол.

Полистирол устойчив к воздействию щелочей любой концентрации при температуре до +50 °С, а также к действию солей ( $AlCl_3$ ,  $CuSO_4$ ,  $NaCl$ ). Однако он совершенно неустойчив к действию хлорной извести, растворим в ароматических и хлорированных алифатических углеводородах.

Полистирол — твердый прозрачный пластик, без запаха, горит кипящим пламенем.

Эмульсионный полистирол применяют для изготовления антикоррозионного полистирольно-цементного покрытия в легких и ячеистых бетонах.

Полистирол используют для изготовления декоративных плит «Полиформ» и для получения теплоизоляционного пенополистирола. Пенополистирол экологически чист и не создает питательной среды для грибов и бактерий.

Наибольшее распространение в строительстве получили материалы на основе *поливинилхлорида*. Это линолеумы, декоративные панели «Полидекор», декоративная отделочная пленка, погонажные изделия и др.

Химическая промышленность выпускает поливинилхлорид эмульсионным и суспензионным методами. Эмульсионный и суспензионный поливинилхлорид — порошок белого цвета. При нормальной температуре он безвреден. При нагревании выше 100 °С заметно разлагается с выделением соляной кислоты. Ценными свойствами поливинилхлорида являются устойчивость к действию кислот, щелочей, смазочных масел. Поливинилхлорид плохо растворяется в большинстве растворителей и хорошо растворим в хлорбензоле, диоксане и смеси ацетона и бензола.

При добавлении в поливинилхлорид не более 10 % пластификатора получается жесткий материал под названием *винипласт*. При обычной температуре винипласт обладает стойкостью против действия соляной кислоты концентрацией до 50 %, серной кислоты — до 90 %, азотной — 50 %, уксусной — до 10 %, а также растворов едких щелочей. Листы винипласта легко склеиваются 10%-ным раствором перхлорвиниловой смолы на ацетоне и приклеиваются к бетонным, кирпичным и каменным поверхностям. Листы можно сваривать для сплошного покрытия фундаментов, цоколей и других сооружений, что обеспечивает долговечную защиту от действия агрессивных сред.

*Полипропилен* — твердое молочно-белое вещество с температурой плавления около 170 °С. Для полипропилена характерны высокая ударная прочность, стойкость к многократному изгибу и стиранию, низкая паро- и газопроницаемость. Полипропилен достаточно устойчив к старению, нерастворим в органических растворах, устойчив к действию кипящей воды, щелочей, растворимых солей, разрушается в неорганических кислотах.

Недостатком полипропилена является чувствительность к окислению — под действием прямого солнечного света он через несколько месяцев становится хрупким. Другим недостатком полипропилена является низкая морозостойкость (до 20 °С) и плохая склеиваемость (применяют полихлоропреновые клеи).

Применяется полипропилен в производстве труб холодного и горячего водоснабжения, канализации, дренажа и газо-, паро- и водонепроницаемых пленок.



Особое место среди полимеров занимают *фторопласты*. Например, политетрафторэтилен представляет собой твердое молочно-белое вещество с температурой разложения около 415 °С. По химической стойкости он не уступает золоту и платине, а иногда и превосходит их, абсолютно стоек к кислотам, окислителям и щелочам. Изделия из политетрафторэтилена могут применяться при температурах от –250 до +250 °С. Политетрафторэтилен применяют для изготовления тонкостенных труб, пленок, антифрикционных деталей и для получения пропиток.

Из синтетических смол в строительстве широко используют *эпоксидные полимеры* и материалы на их основе. Отвержденные эпоксидные смолы устойчивы к воздействию щелочей, моющих средств, окислителей и большинства неорганических кислот; слабо устойчивы к воздействию органических кислот и некоторых растворителей (кетонов, хлорированных углеводов). Эпоксидные смолы обладают хорошей адгезией к металлам, стеклу, керамике, бетону, камню и другим материалам. Они применяются для приготовления клеев, лаков, красок, полимербетонов и растворов. Эпоксидно-диановые смолы применяют для создания композиций, используемых в виде окрасочной гидроизоляции. Наиболее водоустойчивыми являются композиции на основе смол ЭД-20 и ЭД-18.

### **Выводы**

Рассмотрены основные виды деструкции полимеров и коррозионная стойкость полимерных материалов.

### **Вопросы для контроля**

1. Основные виды деструкции полимеров.
2. Особенность полимеров и строительных материалов на их основе.
3. Использование полимеров в качестве антикоррозионных материалов.
4. Влияние агрессивной среды на срок службы полиэтилена.
5. Недостатки полимеров.

## 7. КОРРОЗИЯ БИТУМОВ

Битумы представляют собой твердые или жидкие смеси высокомолекулярных углеводородов и их неметаллических производных.

По происхождению различают битумы природные и искусственные. В строительстве применяют в основном искусственные, получаемые путем термической обработки остатков перегонки нефти.

Свойства битумов зависят от их химического состава и степени полимеризации. Чем выше степень полимеризации, тем большей плотностью обладает битум, тем выше температура его размягчения и выше стойкость к действию агрессивных сред.

Нефтяные битумы практически не смачиваются водой и с трудом растворяются в ней. Они хорошо растворимы в органических растворителях (бензол, бензин, керосин, четыреххлористый углерод, спирт и т. д.).

Под влиянием света, тепла, кислорода воздуха битумные материалы стареют, особенно быстро в тонком слое. В процессе старения некоторые составные части битумных материалов улетучиваются или окисляются, другие агрегируются и уплотняются. При этом пластичность битумов уменьшается, а хрупкость увеличивается, что приводит к появлению трещин.

Установлено, что битумы и материалы на их основе, изготовленные с применением кислотостойких заполнителей, стойки при длительном воздействии серной кислоты при концентрации не выше 50 %, соляной — 30 %, азотной — до 25 %, уксусной — до 70 % и фосфорной — до 80 %.

Длительное воздействие концентрированных щелочей постепенно вызывает разрушение битумов.

В антикоррозионной технике применяют битумы в сочетании с другими материалами, так как они текучи не только при повышенной температуре, но и под действием механических нагрузок при нормальных температурах. На основе битумов готовят эмульсии, мастики горячие и холодные, асфальтовые бетоны и растворы. Битумы являются основным сырьем для изготовления кровельных и большинства гидроизоляционных материалов. Битумы для гидроизоляции применяют в основном в виде окрасочной изоляции. Для этого обычно используют битумы БН 70/30 и БН 90/10.

## **Выводы**

Рассмотрена зависимость свойств битумов от их химического состава и степени полимеризации.

## **Вопросы для контроля**

1. Зависимость свойств битумов от их химического состава и степени полимеризации.
2. Старение битумных материалов.
3. Разрушение битумов и материалов на их основе под действием кислот и щелочей.
4. Битумы – основное сырье для изготовления гидроизоляционных и кровельных материалов.

## 8. КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ

Металлы — это вещества, обладающие в обычных условиях характерными, так называемыми металлическими свойствами: высокой электрической проводимостью, высокой теплопроводностью, металлическим блеском, непрозрачностью, отрицательным температурным коэффициентом электропроводности, пластичностью.

### *Виды коррозионных разрушений*

Коррозия металлов — самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды.

Коррозия приводит к большим потерям металлов в результате разрушения трубопроводов, цистерн, металлических частей машин, корпусов судов и т. д. Безвозвратные потери металлов от коррозии составляют до 15 % от их ежегодного выпуска.

Наиболее интенсивная коррозия наблюдается в зданиях и сооружениях химических производств, что объясняется действием различных химических агентов в виде газов, жидкостей и мелкодисперсных частиц непосредственно на строительные конструкции, оборудование и сооружения, а также проникновением этих агентов в грунт и действием их на фундаменты.

Коррозия металлов представляет собой очень сложный физико-химический процесс.

Коррозия начинается с поверхности металла и распространяется вглубь. Коррозионное разрушение металлов в основном зависит от следующих факторов:

- химической природы металла или состава металлического сплава и его структуры;
- химической природы окружающей среды и процентного содержания в ней агрессивных веществ (кислорода, влаги, кислот, щелочей);
- температуры окружающей среды.

По характеру разрушений поверхности металла различают равномерную, точечную, питтинговую, межкристаллитную, растрескивающуюся и селективную коррозию.

В зависимости от механизма процесса коррозия может быть химическая и электрохимическая.

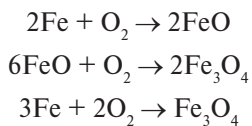
Поверхностное разрушение металла под действием газов при высокой температуре или жидкостей называется *химической коррозией*.

Химическая коррозия металлов происходит при их разрушении в атмосфере сухих газов (при высокой температуре) и в растворах неэлектролитов (на основе неполярных растворителей).

Сущность процесса химической коррозии заключается в том, что передача всех электронов происходит непосредственно от металла к окислителю в одном элементарном акте.

Наибольшее распространение в практических условиях имеет химическая коррозия при высоких температурах, т. е. газовая коррозия.

Распространенным случаем газовой коррозии является окисление металлов в атмосфере кислорода. Например, в случае окисления железа при высоких температурах протекают следующие химические реакции:



и другие, в результате которых образуется окалина. Окалиной является пленка продуктов, образующихся в результате газовой коррозии металлов при их окислении кислородом.

Окалина имеет сложное строение и обычно состоит из нескольких слоев (фаз), которые образованы соединениями различного химического состава и кристаллического строения.

Наглядным примером химической коррозии является процесс окисления при высоких температурах металлической арматуры печей, клапанов двигателей внутреннего сгорания, лопаток газовых турбин, элементов электродвигателей и других деталей, а также окисление металла в жидкостях органического происхождения.

В результате химического разрушения на поверхности металла образуется пленка из продуктов коррозии, обычно оксидов. В некоторых случаях эта пленка предохраняет под собой металл от дальнейшей коррозии, т. е. делает его более пассивным по отношению к окружающей среде.

Необходимым условием защиты металла от последующей химической коррозии является образование на поверхности металла

сплошной и плотной пленки. Это возможно, если объем образующегося в ходе коррозии оксида железа больше окислившегося объема металла.

Сравнительно плотные оксидные пленки образуются на поверхности алюминия, свинца, олова, никеля. Рыхлые оксидные пленки возникают в ходе окисления бария, кальция, магния.

При окислении железа в сухом воздухе или атмосфере сухого кислорода образуется также достаточно плотная пленка, но она по мере роста растрескивается и отслаивается от металла.

На стальных изделиях при температуре 200–300 °С появляется видимая пленка оксидов, которая растет с повышением температуры.

Легированные стали можно нагревать без заметного окисления до более высоких температур.

Алюминий при высоких температурах покрывается тонкой пленкой оксида, устойчивой до температуры плавления. Эти свойства алюминия используют, добавляя его в другие сплавы, что повышает их коррозионную стойкость.

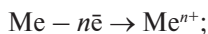
Медь также окисляется на воздухе и образует пленку, которая предохраняет ее от дальнейшего разрушения.

*Электрохимическая коррозия.* В преобладающем большинстве случаев коррозия металлов протекает по электрохимическому механизму. Сюда относится разрушение металлов: в условиях атмосферы (атмосферная коррозия), в растворах электролитов (жидкостная коррозия), в почве (почвенная коррозия), в морской воде (морская коррозия), в пресных водах (речных и озерных), в бетоне, расплавах солей, в сточных водах, в пищевых продуктах и др.

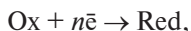
Сущность электрохимического механизма коррозии металлов заключается в том, что окисляющиеся атомы металла  $Me$  и частицы окислителя  $Ox$  непосредственно не контактируют друг с другом и передача электронов от атома  $Me$  к окислителю  $Ox$  происходит через зону проводимости металла.

Следовательно, процесс электрохимической коррозии металла состоит фактически из двух реакций:

– анодного растворения металла



– катодного восстановления окислителя



где Me – атом металла;  $\text{Me}^{n+}$  – ион металла; Ox – частица окислителя; Red – восстановительная форма частицы окислителя;  $n$  – число электронов.

Таким образом, в основе электрохимической коррозии металла лежит функционирование самопроизвольно возникающих гальванических пар в конструкциях и всякого рода изделиях из металлов, которые образуются за счет разности потенциалов на различных участках металлической конструкции.

Разность потенциалов возникает при контакте металлов различной активности, вследствие неоднородности состава стали, чугуна или других сплавов, при контакте частей одного и того же металла, но подвергавшихся различной термической и механической обработке и др. Необходимым условием электрохимической коррозии является наличие контакта металлической конструкции с электропроводящей жидкостью, в качестве которой может быть раствор электролита, вода в паровых котлах, почвенная вода или даже тонкая пленка влаги, которая образуется на поверхности металла во влажном воздухе и др.

Это наиболее распространенный тип коррозии. Она происходит в атмосферных условиях на море, на земле, в различных кислотах и щелочах. Значительная часть строительных материалов, конструкций: каркасы и крыши зданий, фермы мостов, соприкасающихся с влажным воздухом, – подвержены коррозии.

Сущность процесса разрушения заключается в том, что атомы, находящиеся в узлах кристаллической решетки металла, при контакте с раствором электролита переходят в раствор в форме ионов, оставляя эквивалентное количество электронов в металле.

Переход атомов металла в ионы и растворение их в жидком электролите определяются величиной нормального электродного потенциала. Чем отрицательнее нормальный электродный потенциал, тем более резко выражено стремление металла к растворению в электролитах. Так, свинец растворяется значительно меньше, чем железо.

Например, при погружении в какой-либо электролит два разных металла образуют гальваническую пару с определенной разницей потенциалов.

Тогда в рассматриваемой системе развивается процесс растворения металла, обладающего более отрицательным потенциалом. Этот металл станет анодом и будет посылать свои ионы в раствор электролита, а другой станет катодом и в присутствии первого металла растворяться в электролите не будет. Если оцинкованное железо погрузить в электролит, то цинк растворится быстрее железа. Гальванопары при коррозии образуются не только между участками контактирующих металлов с разными электродными потенциалами, но и между микроскопически малыми кристаллами одного и того же сплава, если они различаются по химическому составу и физическим свойствам. В ряде случаев коррозионное разрушение металлов может проникать очень глубоко и идти по границам раздела зерен (межкристаллитная коррозия). Так, высокохромистые стали подвержены межкристаллитной коррозии. Фазы, обогащенные хромом, имеют положительный потенциал, а фазы, обедненные хромом, — отрицательный. Между этими фазами имеет место окисление (разрушение фаз), обладающих меньшим потенциалом. Такая коррозия очень опасна, так как по внешнему виду обнаружить ее очень трудно. Сталь постепенно теряет металлический блеск, резко снижаются ее механические свойства. Таким образом, электрохимическая коррозия — это разрушение сплава вследствие появления электрического тока из множества микрогальванических элементов на корродирующей поверхности металла.

Растягивающие напряжения, возникающие на поверхности металла, увеличивают скорость коррозии вследствие разрушения защитной пленки и образования трещин. Такое разрушение называется коррозионным распрессовыванием.

По характеру разрушений поверхности металла различают равномерную, точечную, питтинговую, межкристаллитную, растрескивающуюся, селективную и другие виды коррозии.

При *равномерной* или сплошной коррозии металл корродирует с одинаковой скоростью по всей поверхности. Такая коррозия наблюдается в сплавах, не образующих защитных пленок.

*Неравномерная* коррозия (сплошная) протекает с неодинаковой скоростью на различных участках поверхности многофазового сплава.



*Местная* (или локальная) коррозия происходит лишь на отдельных участках поверхности металла и, как правило, начинается в местах, где нарушена целостность покрытия.

Коррозия отдельными участками (пятнами) заключается в образовании местных повреждений незначительной глубины.

При *точечной* коррозии разрушение наблюдается на очень малой поверхности в виде точек.

Одним из опасных видов коррозии является *межкристаллитная*, при которой разрушение происходит по границам отдельных зерен металла.

Коррозия язвами начинается на поверхности и распространяется вглубь, вызывая вспучивание металла.

Избирательная коррозия разделяется на два вида: компонентно-избирательную и структурно-избирательную.

### ***Способы защиты металлических изделий и конструкций от коррозии***

Для защиты металлов от коррозии применяются различные методы:

- 1) повышение коррозионной стойкости самого металла (легирование металлов);
- 2) защита металлов с помощью изолирующих покрытий, которые предотвращают контакт металлического изделия со средой;
- 3) снижение агрессивности среды;
- 4) электрохимические методы, которые основаны на регулировании электродного потенциала защищаемого изделия в данной среде.

*Легирование* — это введение в состав стали определенных элементов, изменяющих ее физико-механические свойства и повышающих ее коррозионную стойкость. Это могут быть добавки, способствующие образованию защитных пленок на поверхности стали. Например, хром и никель, добавленные в сталь, позволяют получить стойкие нержавеющие стали. Повышается стойкость стали также введением марганца, кремния, титана и др. Легирование — это очень эффективный, хотя и дорогой способ повышения коррозионной стойкости металлов.

Изоляция поверхности металла от окружающей среды с помощью покрытий является очень распространенным способом защи-

ты. Покрытия, применяемы для защиты металлов от коррозии, подразделяют на неметаллические и металлические.

*Неметаллические (изолирующие) покрытия* металла получают путем окрашивания лакокрасочными материалами и покрытия стекловидными и полимерными составами и др.

Хорошую защиту стальных конструкций от коррозии обеспечивают краски на основе таких пигментов, как свинцовый и железный сурик, крон свинцовый и цинковый. Широко применяются беспигментные лаки: асфальтовый (битум + полимер + растворитель + алюминиевая пудра) и каменноугольный (кузбасс-лак: пек + ароматические углеводороды, полимеризованные из бензола).

Изделия длительного пользования, например чугунные и стальные ванны, покрывают эмалью. Эмалирование — это покрытие поверхности сметанообразным силикатным шликером, который затем при обжиге 900–1000 °С превращается в тонкую стекловидную пленку.

*Металлизация* представляет собой покрытие элементов конструкций тонким слоем металла либо насыщение поверхностных слоев различными металлами путем диффузии их из внешней среды при высокой температуре (диффузионная металлизация). Разновидностями данного способа являются горячая металлизация, электрохимическое осаждение и плазменное напыление.

Пример первого способа — цинкование отдельных закладных деталей сборных железобетонных конструкций.

Диффузионная металлизация — это алигирование (насыщение алюминием), хромирование (то же — хромом), азотирование (насыщение азотом при  $t = 500\text{--}700$  °С в среде аммиака), цианирование (совместное воздействие на металл азотом и углеродом).

*Пассивационная защита* заключается в создании на поверхности металла тонкой пленки оксидов, делающих металл пассивным к воздействию окружающей среды.

Существуют следующие виды пассивации: фосфатирование (химический процесс создания на поверхности тонкой пленки фосфатов) и воронение — получение на поверхности деталей и изделий из углеродистой или низколегированной стали и чугуна слоя оксидов железа толщиной 1–10 мкм.

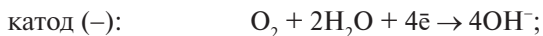
*Электрохимические методы* защиты широко используют для снижения скорости коррозии подземных или подводных сооружений (трубопроводов, кабелей связи, свайных и стальных фундаментов), корпусов морских судов, эстакад, морских буровых скважин. Обычно данные методы применяют в нейтральных средах, когда коррозия протекает с кислородной деполяризацией.

К электрохимическим методам относят протекторную защиту и катодную электрозащиту.

*Протекторную защиту* осуществляют посредством контакта защищаемого металла с массивным протектором из более активного металла. Защищаемый металл и протектор образуют гальванический элемент в природных условиях, в котором защищаемый металл является катодом, а протектор — анодом. Для защиты изделий из железа (или стали) в качестве протекторов используют цинк или сплавы на основе магния.

При *катодной электрозащите* требуемое смещение электродного потенциала защищаемого изделия достигается с помощью внешнего источника постоянного тока и вспомогательного анода. Сущность катодной электрозащиты (защита с наложенным током) заключается в том, что защищаемая металлическая конструкция подключается к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока, поэтому она будет являться катодом, а анодом служит вспомогательный электрод, обычно сталь (или чугун), который присоединяется к положительному полюсу источника тока. Данная система защиты функционирует в режиме электролиза.

При катодной электрозащите протекают следующие процессы:



*Уменьшение агрессивности среды* достигается применением особой категории химических соединений, называемых ингибиторами (замедлители) коррозии, присутствие которых в небольших количествах (редко более 1 %) значительно уменьшает разрушение металлов. Защитное действие ингибиторов коррозии обусловлено изменением состояния поверхности металла вследствие адсорбции или образования с ионами металла труднорастворимых соединений, образующих на поверхности пленку, которая существенно тоньше

обычных защитных покрытий. Выбор того или иного ингибитора коррозии зависит от состава среды. Наиболее распространенные ингибиторы: нитрат натрия, летучие ингибиторы, пленкообразующие составы, жировые смазочные материалы, полимерцементные составы на основе латекса и др. Применение ингибиторов коррозии часто сочетают с катодной электрозащитой или нанесением защитных покрытий.

Широко применяют комбинированные методы защиты, эффективность которых превышает суммарный эффект, определяемый применением каждого из методов в отдельности.

### ***Коррозия и способы защиты арматурной стали в железобетонных конструкциях***

Стойкость железобетонных конструкций в условиях агрессивного воздействия зависит от степени надежности совместной работы арматуры с бетоном.

Защитное действие бетона по отношению к арматуре возникает из способности цементного камня за счет щелочности пассивировать поверхность арматуры. Отсутствие прочного сцепления арматуры с бетоном, даже частичное, может способствовать коррозии арматуры. Ее развитие приводит к уменьшению площади сечения арматуры и вызывает за счет увеличения объема продуктов коррозии стали (ржавчины) появление трещин в бетоне и даже отслаивание защитного слоя.

Начавшийся процесс коррозии арматуры остановить трудно. Лучше его предотвратить на стадии изготовления конструкции.

Причиной коррозии является доступ кислорода к поверхности арматурных стержней. Если поры бетона полностью насыщены водой, то доступ кислорода к арматуре прекращается. Однако вода может служить электролитом, вызывая электрохимическую коррозию.

Пассивационная защита арматуры в бетоне имеет место при определенном содержании гидроксида кальция в цементном камне. Показатель рН в бетоне или растворе может достигать более 11,8. Величина показателя рН твердеющего цементного камня зависит от вида цемента, содержания воды в цементном тесте, условий твердения, возраста бетона и вида добавок. Увеличению рН способствует

наличие свободного гидроксида кальция, и чем больше в цементе алита, тем выше рН.

Цементы по величине снижения рН располагаются в следующий ряд: быстротвердеющий ПЦ (высокоалитовый) → рядовой ПЦ → шлакопортландцемент.

В той же последовательности снижаются защитные свойства цементов по отношению к арматуре.

Для надежной защиты арматуры в бетоне необходимо, чтобы щелочность среды бетона по рН была не ниже 11,8.

При меньших значениях рН возможна коррозия арматуры. Со временем рН клинкерных цементов возрастает и в 90-суточном возрасте достигает максимально возможной величины – 14. Этого же эффекта можно достичь за несколько часов пропаривания. Коррозия цементного камня приводит к существенному снижению рН за счет вымывания гидроксида кальция, и поэтому она опасна не только цементному камню, но и арматуре.

В процессе хранения железобетонных конструкций и особенно при их эксплуатации в поверхностном слое имеет место процесс карбонизации. Для цементного камня карбонизация имеет положительное значение, так как способствует увеличению прочности на 40–100 %. Однако из-за падения щелочности (гидроксид кальция заменяется карбонатом кальция) пассивация арматуры существенно снижается, что приводит к ее коррозии. Скорость карбонизации составляет около 1 мм в год и за длительный период может составить 10–20 мм. Собственно этим и определяется относительная толщина защитного слоя. Повышение В/Ц и применение цемента с добавками ускоряют карбонизацию. Бетоны пористой структуры и на неклинкерных вяжущих (шлаковые и др.) не обеспечивают пассивацию арматуры. В этом случае требуются специальные покрытия арматуры (цинк, алюминий, цементно-битумные пасты и т. д.).

Защитный слой бетона для рабочей арматуры разных видов конструкций (плиты, балки) составляет не менее 10–20 мм. В агрессивных условиях эксплуатации толщина защитного слоя бетона существенно увеличивается и зависит от степени агрессивности среды, вида конструкции и класса применяемой арматуры. Для жидких агрессивных сред минимальная толщина защитного слоя должна быть 25–35 мм.

Закладные и соединительные детали, а также арматура в особых случаях защищаются различными специальными покрытиями. Защитные покрытия выполняются из лаков, красок, металлов и могут быть комбинированными. Алюминиевые покрытия предусматриваются при агрессивных средах, содержащих сернистый и углекислый газ, сероводород, т. е. там, где цинковые покрытия нестойки. При контакте с бетоном алюминиевые покрытия необходимо дополнительно защищать от агрессивного воздействия его среды. Лакокрасочные покрытия допускаются в неагрессивной среде и слабоагрессивной с влажностью менее 60 %.

При большей влажности следует предусматривать металлические покрытия.

В средне- и слабоагрессивных средах закладные и соединительные детали следует изготавливать из химически стойких сталей марок 10ХСНД, 15ХСНД, 10ХНДП.

Защита конструкций от коррозии должна предусматриваться на стадии проектирования.

Стандартом установлены два вида защиты: первичная и вторичная. *Первичная* заключается в придании способности бетону и железобетону сопротивляться воздействию агрессивных сред посредством обеспечения их оптимального состава и структуры при изготовлении конструкций.

*Вторичная* защита связана с созданием условий, исключающих воздействие агрессивных сред на металл в процессе эксплуатации конструкции.

Первичная защита обеспечивается выбором стойких составляющих бетона и железобетона, соблюдением необходимых технологических параметров приготовления, уплотнения и твердения бетона. Геометрическая конфигурация конструкций должна быть такой, чтобы скопление агрессивных веществ сводилось к минимуму. На стадии проектирования следует предусматривать необходимую толщину защитного слоя бетона, обеспечение требуемой трещиностойкости конструкции. Первичная защита включает также нанесение защитного покрытия на поверхность арматуры.

В качестве вяжущих при работе в газовых и агрессивных средах используется: ПЦ с большим содержанием алита, белита при воз-

возможном появлении коррозии выщелачивания, сульфатостойкий ПЦ при возможности сульфатной коррозии.

При жидких агрессивных средах следует применять ПЦ с высоким рН при коррозии I вида, ШПЦ и ППЦ при коррозии II вида, сульфатостойкий ПЦ при коррозии III вида. При угрозе коррозии от воздействия щелочей на заполнители необходимо применять ПЦ с ограниченным содержанием оксида натрия (менее 0,6 %), а также ПЦ с активными добавками.

В качестве мелкого заполнителя используются чистые пески: кварцевый при кислотной агрессии, карбонатный при воздействии щелочей. Модуль крупности песка должен быть 2,0–2,5 при содержании глинистых, илистых и пылеватых частиц не более 1 %. Если проектируемая конструкция будет испытывать воздействие кислот, необходимо использовать в качестве крупного заполнителя фракционированный щебень из кислотоупорных горных пород. Вода для затворения должна удовлетворять требованиям, предъявляемым к воде для обычных бетонов. В качестве добавок используют вещества, повышающие плотность и стойкость бетона. Это минеральные добавки и органические пластифицирующие и гидрофобизирующие добавки. Введение ускорителей твердения – хлоридов – не допускается в конструкциях с напрягаемой арматурой, эксплуатируемых при влажности более 60 %, приготовляемых с автоклавной обработкой, в материалах для омоноличивания стыков.

Арматура может использоваться всех классов. Однако в высокоагрессивных средах недопустимо применять термически упрочненные стали. В конструкциях, где допускается раскрытие трещин, диаметр арматуры должен быть более 4 мм.

Одним из основных требований обеспечения долговечности железобетонных конструкций является сохранение пассивности арматуры в них.

В СП 70.13330.2012 «Несущие и ограждающие конструкции» определено, что антикоррозионное покрытие сварных соединений, а также участков закладных деталей и связей надлежит выполнять во всех местах, где при монтаже и сварке нарушено заводское покрытие. Способ антикоррозионной защиты и толщина наносимого слоя должны быть указаны в проекте.

Непосредственно перед нанесением антикоррозионных покрытий защищаемые поверхности закладных изделий, связей и сварных соединений должны быть очищены от остатков сварного шлака, брызг металла, жиров и других загрязнений.

При изготовлении железобетонных конструкций в заводских условиях механическая очистка арматуры от ржавчины хотя и трудоемка, но осуществима, в то время как при возведении массивных монолитных сооружений, а также при проведении различных ремонтных работ, где корродированная арматура может оказаться в труднодоступных местах (в пазах, на высоте, в действующих цехах и т. п.), механическая очистка экономически не обоснована, а иногда попросту неосуществима, к тому же всегда имеется опасность повреждения поверхности металла с дальнейшим активным развитием коррозионных процессов в месте повреждения.

Ускоренными и длительными коррозионными испытаниями показано, что для тяжелого бетона на портландцементе безопасным (допустимым) коррозионным поражением арматурной стали в виде сплошной равномерной ржавчины является толщина слоя ржавчины до 150 мкм.

Фазовый состав продуктов коррозии арматурных сталей различных марок и технологий обработки, корродировавших в условиях атмосферы, по основным составляющим представлен лепидокрокитом, гетитом, магнетитом. С увеличением длительности пребывания арматурной стали в условиях открытой атмосферы содержание фаз лепидокрокита и гетита в общей массе продуктов коррозии снижается, в то время как содержание магнетита повышается.

В настоящее время в отечественной и зарубежной практике широко применяются модификаторы ржавчины для обработки ржавой поверхности металлоконструкций перед нанесением лакокрасочного покрытия.

Экспериментально установлено, что обработка продуктов коррозии арматуры толщиной слоя до 600 мкм модификатором ржавчины СВ-1 не снижает ее сцепления с бетоном как гидротермально, так и нормального твердения.

Применение модификатора ржавчины для обработки корродированной поверхности не оказывает отрицательного влияния на механические характеристики арматуры и ее склонность к коррозионно-



му растрескиванию на всех исследуемых классах арматурных сталей. Оптимальная толщина слоя продуктов коррозии на поверхности арматурной стали, предварительно обрабатываемой модификатором ржавчины СФ-1 с обеспечением ее пассивности в конструкциях из тяжелого бетона на портландцементе, составляет 300 мкм.

Качество антикоррозионных покрытий надлежит проверять в соответствии с требованиями СП 72.13330.2016 «Защита строительных конструкций и сооружений от коррозии».

### **Выводы**

Коррозия металлов – самопроизвольное разрушение металлов под действием окружающей среды. Рассмотрены виды коррозионных разрушений, способы защиты металлических изделий и конструкций от коррозии, коррозия арматурной стали в железобетонных конструкциях и способы защиты арматурной стали от коррозии.

### **Вопросы для контроля**

1. Виды коррозии металла по характеру разрушения поверхности.
2. Сущность химической коррозии металлов.
3. Процесс электрохимической коррозии металлов.
4. Сущность процесса разрушения металла в процессе коррозии.
5. Способы защиты металлических изделий и конструкций от коррозии.
6. Повышение коррозионной стойкости металлов их легированием.
7. Защита металлов с помощью изолирующих металлических и неметаллических покрытий.
8. Применение особой категории химических соединений (ингибиторов коррозии) для уменьшения агрессивности среды.
9. Электрохимические методы защиты металлов от коррозии: протекторная защита и катодная электрозащита.
10. Коррозия арматурной стали в железобетонных конструкциях.
11. Первичная и вторичная защита конструкций от коррозии.
12. Основное требование обеспечения долговечности железобетонных конструкций – сохранение пассивности арматуры в них.
13. Обработка продуктов коррозии арматуры модификаторами ржавчины.

## 9. КОРРОЗИЯ ДРЕВЕСИНЫ

Древесина — это экологически чистый материал с высокой прочностью, упругостью, малой плотностью и низкой теплопроводностью.

Древесина состоит из тесно сросшихся между собой клеток, разнообразных по форме и размерам. Основными составными частями древесины являются целлюлоза и лигнин, который цементирует отдельные структурные элементы древесины и придает ей жесткость. Кроме того, в состав древесины входят минеральные и экстрактивные вещества (смола, воск, масла).

Лесоматериалы после механической обработки дерева подразделяются на крупные, пиленые, лущеные, строганные. Пиломатериалы делятся на пилованные строительные бревна, обрезные доски, необрезные доски, горбыль.

В строительстве также используются так называемые погонажные изделия: плинтусы, карнизы, поручни, паркет, наружная доска, фанера, оконные и дверные блоки и т. д. — и плитные материалы: древесно-стружечные, древесно-волокнистые, цементно-стружечные плиты.

Древесина в процессе хранения и при эксплуатации (в готовых изделиях) подвергается воздействию различных факторов:

- механических нагрузок,
- температуры и влажности окружающей среды,
- солнечного света,
- агрессивных жидкостей и газов,
- грибов, насекомых и т. д.

Способность древесины сопротивляться разрушению от действия указанных факторов называют ее стойкостью.

### *Стойкость древесины к действию воды, кислот, щелочей и солей*

Коррозия древесины заключается в ее разрушении при воздействии химически агрессивных веществ — кислот, щелочей, солей — в жидком, твердом или газообразном состоянии.

Коррозия древесины протекает различно в зависимости от характера коррозионной среды, ее концентрации и температуры.

При действии холодной воды на древесину происходит растворение определенного количества водозэкстрактивных веществ. При повышении температуры количество растворимых экстрактивных веществ начинает возрастать. С увеличением времени кипячения количество растворенного вещества древесины непрерывно растет.

При очень высоких температурах (около 280 °С) водяной пар действует как деструктурирующий агент на древесину уже в первые секунды обработки, при этом лигнин размягчается, пластифицируется, а затем конденсируется.

Жидкие и твердые вещества действуют на древесину непосредственно, а газообразные — лишь на влажную поверхность древесины, образуя на ней химически агрессивные растворы.

Пыль некоторых веществ, например калийных солей, осаждается в порах и щелях древесины, расширяется при увлажнении и ослабляет связи между ее волокнами.

При действии на древесину растворов кислот или кислых солей происходит гидролиз (разрушение) целлюлозы, вызывающий потерю прочности древесины. Разрушение древесины под воздействием щелочей объясняется растворением лигнина и частично целлюлозы. Такое же действие на древесину оказывают растворы концентрированных серноокислых солей.

Древесина стойка в условиях слабых коррозионных сред. Древесина хвойных пород благодаря содержанию смолы обладает большей химической стойкостью, чем древесина лиственных пород. Она устойчива к воздействию разбавленных растворов уксусной, соляной, фосфорной и плавиковой кислот, а также растворов нейтральных солей любых концентраций, к действию растворов аммиака, гидроокисей кальция и бария. В таких средах древесина гораздо более долговечна, чем металл, бетон и железобетон, для которых такие среды химически агрессивны.

Средне- и сильноагрессивные среды, например минеральные кислоты (азотная, крепкая серная, хромовая) концентрацией выше 5 %, оказывают разрушительное воздействие на древесину, тем более активное, чем выше их концентрация и температура. При этом древесина приобретает сначала цветную, затем темную окраску, растворяются целлюлоза и лигнин, нарушаются связи между волокнами, и прочность древесины резко уменьшается.

Водные растворы едких щелочей медленно разрушают (расщепляют) древесину; такое же действие на древесину оказывают соли железа, алюминия и цинка.

Защита древесины от коррозии заключается в устранении разрушающего влияния этого процесса путем конструктивных и защитных мероприятий.

Конструктивная защита от коррозии является в большинстве случаев достаточной для конструкций, эксплуатируемых в слабоагрессивных средах. Деревянные конструкции должны изготавливаться из смолистой хвойной древесины, лучше сопротивляющейся проникновению агрессивных веществ. Клееные или брусчатые элементы конструкций должны иметь крупные сечения с минимальной поверхностью контакта с окружающей средой. Они должны иметь минимальное количество узловых соединений и металлических креплений. Там, где агрессивные вещества присутствуют в виде пыли, например в складах калийных удобрений, конструкции не должны иметь пазов и горизонтальных поверхностей, удобных для оседания пыли. Этим требованиям отвечают в первую очередь сплошные клееные деревянные конструкции.

Защитные покрытия используют в дополнение к указанным конструктивным мероприятиям. Деревянные конструкции, эксплуатируемые в условиях слабоагрессивной среды, дополнительно защищают лакокрасочными покрытиями, изолирующими древесину от окружающей среды. Для этого используют краски, лаки и эмали, стойкие к данной агрессивной среде. Чаще всего для этого используют фенолформальдегидную смолу. Древесина, пропитанная этой смолой, приобретает стойкость при температуре до 75–125 °С к действию растворов серной, соляной, фосфорной кислот, а также выдерживает воздействие многих газов (хлора, фтористого водорода).

### ***Биостойкость древесины***

*Биостойкость* – свойство материалов и изделий долговременно сопротивляться действию грибков и бактерий, вызывающих гниение или другие разрушительные биологические процессы.

Различают биостойкость натуральную (естественную) и приобретенную.

*Натуральная* биостойкость зависит в основном от породы древесины, ее состояния и условий эксплуатации (хранения). *Приобретенная* же обусловлена главным образом свойствами и количеством введенного в древесину специального защитного вещества.

### ***Основные причины биоразрушения древесины***

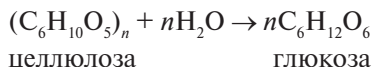
Дерево — живой организм, и, умирая, оно «утилизируется» в природе до полного исчезновения. Поэтому для того чтобы остановить этот естественный процесс в изделиях из древесины, человеку требуется немало усилий.

В «переработке» принимают участие грызуны, насекомые, растения, включая простейшие, и микроорганизмы.

#### *Гниение древесины*

Основной причиной разрушения древесины является гниение — биологическое разложение древесины дереворазрушающими грибами и микроорганизмами. Этот процесс становится возможным только в определенных, благоприятных для развития гриба условиях. Так, содержание свободной воды в древесине не должно составлять менее 18–20 %, а минимальный объем воздуха в зависимости от экологических требований гриба — от 5 до 20 %. Характер гниения зависит от того, какими ферментами грибок воздействует на древесину, какие компоненты клеточных оболочек и в какой последовательности он разрушает.

Питательной средой для дереворазрушающих грибов является растворимый сахар (глюкоза), являющийся продуктом разлагаемой ими целлюлозы. При содействии фермента, выделяемого грибом, нерастворимая в воде целлюлоза гидратируется и переходит в растворимое вещество — глюкозу:



В теле гриба глюкоза окисляется кислородом воздуха, образуя углекислый газ и воду. Следовательно, для жизнедеятельности гриба необходимы влага и кислород воздуха, вот почему легко загнивает древесина, находящаяся в условиях переменной влажности (столбы, сваи и т. п.). Гниение древесины развивается при влажности более 18–20 %, хотя споры сохраняют жизнеспособность и в сухой древесине.

При *деструктивном* типе гниения разлагаются только целлюлоза, гемицеллюлоза и другие полисахариды, входящие в состав древесины. Интенсивность разрушения в этом случае зависит от содержания в древесине лигнина: чем меньше лигнина, тем интенсивнее происходит разрушение. Гриб воздействует своими ферментами на всю древесную массу, не оставляя незатронутых разложением участков ткани. В результате древесина растрескивается, крошится, а в конечной стадии гниения легко растирается в порошок. При этом древесина постепенно принимает светло- или темно-бурю окраску с красноватым или сероватым оттенком (бурая деструктивная гниль).

При *коррозионном* типе гниения разлагаются как полисахаридный комплекс клеточных оболочек, так и лигнин. Однако при поражении различными грибами этот процесс протекает неодинаково. В одном случае в древесине образуются пустоты, заполненные остатками белой неразложившейся целлюлозы (пестрая коррозионная гниль). В других случаях в конечной стадии разрушения древесина равномерно или полосами светлеет, приобретая белую, светло-желтую или мраморную окраску (белая коррозионная гниль). При коррозионном типе гниения, в отличие от деструктивного, разложению подвергается не вся древесная масса сплошь, а лишь отдельные участки, чередующиеся с непораженными участками.

Поэтому для такой гнили характерны ямки, отверстия, пустоты различной формы и размеров.

При коррозионной гнили древесина расщепляется на волокна, крошится, но долго сохраняет вязкость, и ее объем не уменьшается.

Различают три стадии гниения: I, II и III.

На первой стадии грибок распространяется главным образом в сердцевинных лучах и сосудах, не затрагивая оболочки клеток древесины. Под действием продуктов жизнедеятельности гриба пораженная древесина приобретает оливковый, лиловато-серый («синева») или красновато-бурый оттенок. Физико-механические свойства древесины практически не меняются, страдает только внешний вид древесины.

На второй стадии происходит интенсивное разрушение клеточных оболочек, и в пораженной древесине появляются мелкие

трещинки или ямки. Разрастающийся мицелий гриба образует кремово-белые пленки или темноокрашенные скопления в виде характерных линий, штрихов или точек. Физико-механические свойства древесины резко ухудшаются.

На третьей стадии завершается процесс разрушения древесной массы и полностью проявляются структура и окраска, свойственные тому или иному типу гниения. Пораженная древесина становится очень легкой, распадается на отдельные куски или расщепляется на волокна. У ядровой гнили выделяют и четвертую стадию — образование дупла.

#### *Насекомые и другие технические вредители*

Насекомые повреждают ослабленные деревья и мертвую древесину при ее хранении в лесу, на складах (усачи, короеды, златки, сверлильщики, лжескороеды, рогахвосты, термиты и др.), а также деревянные конструкции, постройки, мебель, музейные экспонаты и т. д.

В лесу особенно большой вред древесине хвойных пород наносят черные хвойные усачи и лестничный полосатый древесинник. Они прогрызают в древесине еще стоящих ослабленных деревьев ходы, которые делают ее непригодной для строительства и переработки.

Древесину в постройках, мебели и т. д. разрушают главным образом точильщики и домовый черный усач, которые живут в ней из поколения в поколение, приводя ее в полную негодность. Наиболее распространены точильщики мебельный и домовый. Мебельный точильщик — это жук длиной 3—4 мм, распространенный практически повсеместно. Он откладывает яйца в щели деревянных перекрытий, оконных рам, плинтусов, стен деревянных домов, на неокрашенные, шероховатые части мебели, в старые летные отверстия, избегая гладкой, особенно полированной поверхности. Предпочитает хвойные породы. Домовый точильщик покрупнее — длиной 5—7 мм — и предпочитает старую древесину в местах, подверженных воздействию морозов или сильному увлажнению. В отличие от «всеядного» мебельного домовый точильщик мебель не трогает. Заражение легко обнаружить по летным отверстиям в древесине и тончайшей пыли («бурой муке») на полу, окнах, мебели и т. д.

К техническим вредителям относят и некоторых морских двустворчатых моллюсков, разрушающих подводные деревянные

части гидротехнических сооружений и судов (например, корабельный червь).

### ***Факторы, влияющие на биостойкость древесины***

Древесина различных пород в одних и тех же условиях ведет себя по-разному, в основном за счет наличия в ней смолистых и токсичных веществ. Например, сосна проявляет большую стойкость к биологическим воздействиям, чем ель или пихта, что обусловлено большим количеством содержащейся в ней смолы, дуб более стоек, чем ясень, из-за содержащихся в его древесине дубильных и других экстрактивных веществ.

В пределах одной породы биостойкость зависит от плотности — древесина с большей плотностью разрушается медленнее. Повышается стойкость древесины и с увеличением возраста.

Сопrotивление загниванию зависит и от того, из какой части ствола взята древесина. Как правило, ядро имеет большую стойкость, чем заболонь, так же как и древесина комлевой нижней части ствола по сравнению с верхней частью.

Еще одна важная деталь: древесина, заготовленная в вегетационный период, более склонна к загниванию. Именно поэтому для строительства лучше использовать древесину зимней заготовки, а вовсе не потому, что влажность ее зимой меньше. Напротив, зимой влажность свежезаготовленной древесины на 20–25 % выше, чем в разгар лета.

### ***Огнезащита древесных материалов***

Древесина является природным композитом, состоящим из органических соединений целлюлозы, лигнина и полиоз. Это обуславливает возгораемость древесины и склонность ее к биокоррозии (разрушению микроорганизмами).

В условиях пожара незащищенные деревянные конструкции достаточно легко возгораются, что является главной причиной их обрушения и немалого ущерба. Защита древесины от огня осуществляется огнезащитными покрытиями, пропитками. К огнезащитным покрытиям относятся лаки, краски, обмазки, вспучивающиеся покрытия. Все виды покрытий создают на поверхности древесины слой, на определенное время изолирующий древесину от терморазложения.



Пропитка осуществляется методом горяче-холодных ванн и под давлением (автоклавная пропитка). Жидкие пропитки – растворы солей, фосфорных соединений и т. д. наносятся на поверхность кистью, краскопультом.

Наиболее эффективными огнезащитными пропитками являются фосфоросодержащие соединения, которые используют для химического модифицирования древесины. Производные фосфорных кислот: эфиры, амины и т. д. – взаимодействуют с компонентами древесного комплекса (целлюлоза, лигнин).

### ***Биозащита древесных материалов***

Разрушение древесины в основном происходит под действием микроорганизмов и циклических изменений влажности, что приводит к растрескиванию. Деструкция целлюлозы происходит под действием ферментов и минеральных кислот, которые являются продуктами жизнедеятельности микроорганизмов.

Наиболее распространенные методы защиты древесины от биоповреждений основаны на ее пропитке жидкими антисептиками или их растворами («Мипор», «КСД-А», «Картоцид-компаунд»).

Антисептики, обладая токсичностью по отношению к грибам, должны быть безвредными для людей и животных. Применяют антисептики, не понижающие прочности древесины и не вызывающие коррозии металлических креплений. Кроме того, антисептики должны быть устойчивы в условиях эксплуатации. Для воздушных условий обычно применяют антисептики, растворимые в воде. Антисептирование деревянных элементов, подвергающихся действию воды (шпалы, столбы, сваи и т. п.), осуществляют нерастворяющимися маслянистыми веществами.

Водорастворимые антисептики – неорганические и некоторые органические – применяют в виде растворов, суспензий и паст. Основные антисептики этой группы – соли и водорастворимые смолы: фторид натрия  $\text{NaF}$  технический, кремнефторид натрия  $\text{NaSiF}_6$ , препараты ХХЦ (смесь хлорида цинка и натриевого или калиевого хромпика) и МХ ХЦ (смесь хлорида цинка, хромпика медного купороса), органорастворимые препараты типа ПЛ (растворы пентахлорфенола в легких нефтепродуктах).

Маслянистые антисептики не растворяются в воде, поэтому их используют для консервации древесины, находящейся на открытом воздухе, в воде или земле. Токсичность антисептиков этой группы обуславливается обычно наличием в них фенола и его производных: антраценового масла, каменноугольного креозотового масла.

Антисептические пасты (битумная, силикатная, экстрактовая) применяют как обмазки для защиты от гниения деревянных конструкций при повышенной влажности воздуха, а также для элементов, находящихся в грунтах с переменной влажностью.

### ***Силилированная древесина***

Древесина обладает способностью поглощать влагу из воздуха, причем влажность древесины оказывает существенное влияние на физические и механические свойства древесины. При повышении влажности древесины на 30 % ее механическая прочность снижается на 70 %. Увеличение влажности древесины приводит к ее загниванию. В настоящее время вследствие загрязнений окружающей среды атмосферная влага часто содержит кислотные агенты. Деревянные наружные конструкции вследствие контакта с кислотной атмосферной влагой подвержены значительным гидролитическим разрушениям. Гидрофобизация осуществляется с помощью полимеров и кремнийорганических соединений.

Традиционными гидрофобизаторами древесно-целлюлозных материалов являются кремнийорганические соединения (КОС). Для создания устойчивого эффекта гидрофобизации необходимо провести силилирование древесины. Пропитка осуществляется автоклавным способом, методом горяче-холодных ванн с перепадом температур 20–65 °С, длительность пропитки не менее 7 часов.

Также используются процессы последовательного фосфолирования и силилирования в мягких условиях, при этом взаимодействие кремнийорганических соединений с древесиной происходит не напрямую, а через фрагменты ее фосфорилированной части. Фосфоросодержащие органические соединения (ФОС) обладают высокой проникающей способностью, при этом полностью заполняют межклеточную структуру древесины. При последовательной пропитке древесины ФОС и КОС последние входят в межклеточное пространство древесины, причем наблюдаются плотные губчатые

отложения КОС, которые в некоторых местах полностью заполняют внутренние полости сосудов древесины.

В качестве ФОС используется 40%-й раствор трихлорэтилфосфата (ТХЭФ), в качестве КОС – 10%-й раствор алкоксиорганосиланов в четыреххлористом углероде, например метилтрипропоксисилан, метилтрибутоксисилан, триметилбутоксисилан.

Древесина после процессов мягкого фосфорилирования и силилирования переходит в разряд трудногораемых биостойких материалов с наличием гидрофобных свойств.

### **Выводы**

Основными составными частями древесины являются лигнин и целлюлоза. В состав древесины входят экстрактивные и минеральные вещества. Рассмотрена стойкость древесины к действию воды, кислот, щелочей, солей и факторы, влияющие на биостойкость древесины.

### **Вопросы для контроля**

1. Стойкость древесины к действию воды.
2. Разрушительное воздействие на древесину минеральных кислот.
3. Разрушение древесины при действии на нее водных растворов едких щелочей.
4. Биостойкость древесины.
5. Основные причины биоразрушения древесины.
6. Факторы, влияющие на биостойкость древесины.
7. Конструктивные и защитные мероприятия при защите древесины от коррозии.
8. Огнезащита древесных материалов.
9. Методы защиты древесины от биоразрушения.

## 10. КОРРОЗИЯ ПРИРОДНОГО КАМНЯ

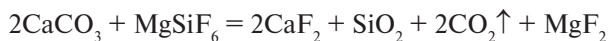
Непременным условием длительной службы каменных материалов в сооружениях является правильный их выбор с учетом эксплуатационной среды, минерального состава и структуры материала. Однако даже самые прочные породы при постоянном химическом воздействии атмосферных факторов и различных микроорганизмов разрушаются, т. е. происходит процесс выветривания. Основные причины выветривания природных каменных материалов в сооружениях: замерзание воды в порах и трещинах, вызывающее внутренние напряжения; чередующиеся изменения температуры и влажности, вызывающие появление микротрещин, растворяющее действие воды. Активное влияние на разрушение природного камня оказывает химическая коррозия под действием газов (кислорода, углекислого газа, серного ангидрида и др.), содержащихся в атмосфере, и веществ, растворенных в грунтовой или морской воде. Различные микроорганизмы и растения (мхи, лишайники), поселяясь в порах и трещинах камня, извлекают для своего питания щелочные соли, выделяя при этом органические кислоты, которые, взаимодействуя с некоторыми составляющими компонентами камня, вызывают его разрушение. Такой вид коррозии называется биологическим разрушением.

Стойкость материалов против выветривания тем выше, чем меньше их пористость и растворимость. Поэтому все мероприятия по защите каменных материалов от выветривания направлены на предохранение их от воздействия воды и на повышение поверхностной плотности. Эти меры могут быть конструктивными и химическими.

Конструктивно защиту от увлажнения осуществляют путем устройства надлежащих стоков воды, придания изделиям гладкой поверхности и такой формы, при которых вода, попадающая на них, не задерживается и не проникает внутрь материала.

Физико-химические методы защиты природного камня сводятся к гидрофобизации его поверхности кремнийорганическими жидкостями: уплотнению поверхностного слоя камня путем его пропитки мономером с последующей полимеризацией в порах при термokatалитической или радиационной обработке.

Для защиты карбонатных пород наиболее эффективным методом является флюатирование – пропитка фторсиликатами. В результате взаимодействия с поверхностным слоем камня происходит следующая реакция:



Получающиеся новообразования практически нерастворимы в воде. Они отлагаются в порах, уменьшая пористость и смачиваемость поверхности, снижая скорость капиллярного подсоса воды, кроме того, препятствуют загрязнению облицовки пылью.

### **Выводы**

Основные причины разрушения природных каменных материалов в сооружениях: замерзание воды в порах и трещинах, вызывающее внутренние напряжения; чередующиеся изменения температуры и влажности, вызывающие появление микротрещин; растворяющее действие воды. Рассмотрена стойкость природного камня против выветривания и методы его защиты от разрушения.

### **Вопросы для контроля**

1. Химическая коррозия природного камня.
2. Стойкость каменных материалов против выветривания.
3. Физико-химические методы защиты природного камня.

# 11. ОСНОВНЫЕ СВОЙСТВА, ОПРЕДЕЛЯЮЩИЕ ДОЛГОВЕЧНОСТЬ МАТЕРИАЛОВ

## 11.1. Морозостойкость

На большей части территории России в холодный период года температура воздуха понижается от 0 °С до –50 °С. Отрицательная температура окружающей среды сказывается не только на процессе твердения бетона (бетон твердеть при этой температуре просто не может), но и на изменении свойств бетона в период его службы. Причиной разрушения бетона является многократная смена замораживания и оттаивания в насыщенном водой состоянии. Систематическое совместное действие воды и низких температур может вызвать быстрое разрушение бетона, если не будут предприняты соответствующие меры по обеспечению его долговечности. Разрушение бетона при попеременном замораживании и оттаивании вызывается расклинивающим действием воды, находящейся в его порах. Вода, переходя из жидкого состояния в твердое (лед), увеличивается в объеме на 9,2 %; это вызывает при определенных условиях напряжения в бетоне. Согласно этой гипотезе разрушение вызывает не непосредственно образовавшийся лед, а давление выжимаемой им воды в тех капиллярах, где оно превышает критическое, соответствующее прочности бетона на растяжение. Величина этого давления связана с длиной капилляров и с проницаемостью бетона. Предельная длина капилляров не должна превышать 200 мкм. Ее уменьшение обеспечивает получение бетона с особо высокой непроницаемостью, равной  $10^{-16}$  см<sup>2</sup>. Следовательно, главная задача, которую необходимо решить, – это создание системы из большого числа мелких пор, в которых может обжиматься часть воды при замораживании бетона. Если расстояние между порами в цементном камне не превышает предельного, то напряжение в материале остается ниже разрушающего и бетон характеризуется как морозостойкий.

Наличие деструктивных процессов при колебаниях отрицательных температур объясняется различием коэффициентов температурного расширения составляющих бетона и льда. В основе осмотической гипотезы лежит изучение кинетики развития линейных деформаций

цементного камня при отрицательной температуре. Установлено, что в цементном камне с вовлеченным воздухом при замораживании в насыщенном водой состоянии происходит усадка, а не расширение. Объяснение этому следует искать в том, что вода в тонких капиллярах замерзает при более низкой температуре, чем в крупных, поскольку давление пара в них тем ниже, чем меньше их радиус. Если вода переохлаждена, т. е. не замерзает при температуре ниже нормальной температуры ее замерзания, то ее свободная энергия иная, чем у льда при той же температуре, так как энтропия воды больше энтропии льда. Следовательно, поскольку льдообразование начинается в крупных порах, то в результате различной энтропии и свободной энергии системы возникает давление жидкости, которое называют осмотическим или иногда давлением растущих кристаллов льда. Оно обуславливает растягивающие напряжения, которые могут вызвать разрушение материала. Механизм диффузии гелевой воды во многом близок своему макроскопическому аналогу — росту ледяных линз в грунтах, вызывающих разрушение дорожных покрытий.

Основными факторами, от которых зависит морозостойкость, являются количество и характер пор, степень водонасыщения, температура замерзания, скорость замораживания и оттаивания.

Давление, возникающее в порах цементного камня при льдообразовании, может быть очень большим в случае полного заполнения последних водой.

Виды разрушений бетонных конструкций при замораживании весьма различны.

Г.И. Горчаков [5; 6] дал следующую классификацию видов разрушения бетона с объяснением причин этих явлений:

1) поверхностные разрушения, начинающиеся в виде шелушения, переходящее в отслаивание. Они связаны с миграцией влаги в бетоне, направленной к охлаждаемой поверхности;

2) постепенное разрыхление бетона, сопровождающееся увеличением его объема, повышением водопоглощения, снижением прочности и модуля упругости. В начальной стадии не всегда появляются внешние признаки такого разрушения; оно характерно для бетонов на портландцементе с повышенным содержанием трехкальциевого алюмината (10–14 %), а также пуццолановых

портландцементов и шлакопортландцементов, содержащих добавку кислого гранулированного шлака. Причиной такого разрыхления является большая капиллярная пористость бетона;

3) внезапное «взрывное» разрыхление бетона, который вначале хорошо противостоит попеременному замораживанию и оттаиванию. Через 100–120 циклов замораживания может произойти понижение прочности и модуля упругости, указывающее на ухудшение структуры бетона. Такой характер разрушения связан с повышенной усадкой тонкомолотых быстротвердеющих цементов;

4) местное (очаговое) разрушение бетона, вызванное расслоением, неоднородностью бетонной смеси, наличием неморозостойкого заполнителя и комков глины;

5) растрескивание бетона, сопровождающееся его распадением на отдельные куски. Это характерно для пропаренного бетона, помещенного в зону переменного уровня морской воды.

В случае частичного заполнения пор бетона водой гидравлическое давление от ее перехода в лед снижается за счет сжатия воздуха пор. При заполнении объема пор водой до 85 % гидравлическое давление не возникает. Именно на этом основан расчет известной структурной характеристики бетона, позволяющей прогнозировать его морозостойкость, – коэффициента морозостойкости ( $K_F$ ):

$$K_F = \frac{B_0}{B_{\text{НАС}}},$$

где  $B_0$  – водопоглощение бетона, % по объему;  $B_{\text{НАС}}$  – водонасыщение бетона под вакуумом, % по объему.

Ориентировочно можно прогнозировать, что бетон будет морозостойким, если  $K_F \leq 0,85$ .

Разрушение бетона обычно протекает в две стадии:

1-я – образование микротрещин в цементном камне и бетоне вследствие наличия самых разных деструктивных процессов;

2-я – в микротрещины проникает вода, замерзает, создавая большие напряжения, что вызывает их быстрое развитие и в итоге разрушение материала.

Использование заполнителей, имеющих температурный коэффициент линейного расширения, который сильно отличается



от такового у цементного камня, вызывает при колебаниях отрицательных температур напряжения, достигающие предела прочности бетона.

Для повышения морозостойкости бетонов необходимо:

- учитывать минералогический состав портландцемента, а именно применять портландцемент с содержанием  $C_3S$  не менее 45–55 %, с  $C_2A$  в пределах 3–9 %, удельной поверхностью 3000–4500  $см^2/г$ , низким содержанием свободных оксидов кальция, магния и щелочей;
- уменьшать водосодержание бетонной смеси, что способствует уменьшению общей пористости, т. е. готовить смеси с  $В/Ц < 0,5$ , при этом цементы и заполнители должны иметь низкую водопотребность;
- применять заполнители из плотных, прочных, морозостойких пород;
- вводить пластифицирующие, гидрофобизирующие и воздухововлекающие добавки.

На формирование системы воздушных пор оказывают влияние химическая природа и молекулярная масса воздухововлекающих добавок. Обычно каждый процент вовлеченного воздуха снижает прочность примерно на 5 %. Это снижение может быть компенсировано уменьшением водоцементного отношения вследствие пластифицирующего действия воздушных пузырьков. Для тощих бетонов или для бетонов с невысокой прочностью компенсация может быть почти полной, а для высокопрочных бетонов подобного результата удастся достичь лишь за счет дополнительного введения цемента.

Воздухововлечение изменяет состав бетонной смеси: изменение водоцементного отношения существенно понижает проницаемость бетона, причем этот фактор становится определяющим. В этом же направлении изменяется капиллярный подсос. Кроме того, в результате повышения удобоукладываемости бетонной смеси повышается гомогенность и снижаются возможные дефекты структуры. Как следствие, воздухововлечение в конечном счете приводит к снижению проницаемости бетона.

С целью получения бетонов повышенной морозостойкости необходимо придерживаться следующих правил:

- отказаться от «жестких» режимов тепловлажностной обработки;
- перед тепловлажностной обработкой выдерживать бетон до достижения им прочности не менее 0,3 МПа (2–3 ч для бетонов без добавки и 4–5 ч для бетонов с добавкой);
- не допускать высушивания бетона;
- создавать благоприятные условия для последующего после термообработки твердения бетона (дозревания);
- не допускать замораживания бетона в раннем возрасте.

ГОСТ 10060–2012 «Бетоны. Методы определения морозостойкости» устанавливает следующие методы определения морозостойкости бетона в проектном возрасте:

– базовые методы при многократном замораживании и оттаивании:

- первый – для всех видов бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий и бетонов конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия минерализованной воды,
- второй – для бетонов дорожных и аэродромных покрытий и для бетонов конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия минерализованной воды;

– ускоренные методы при многократном замораживании и оттаивании:

- второй – для всех видов бетонов, кроме бетонов дорожных и аэродромных покрытий и бетонов конструкций, эксплуатирующихся в условиях воздействия минерализованной воды, легких бетонов марок по средней плотности менее D1500,
- третий – для всех видов бетонов, кроме легких бетонов марок по средней плотности менее D1500.

Контроль морозостойкости кирпича и камней керамических устанавливается ГОСТ 7025–91 «Кирпич и камни керамические и силикатные. Методы определения водопоглощения, плотности и контроля морозостойкости». Кирпич и камень должны быть морозостойкими и в зависимости от марки по морозостойкости в насыщенном водой состоянии должны выдерживать без каких-либо видимых признаков повреждений или разрушений (растрескивание, шелушение, выкрашивание, отколы) не менее 25; 35; 50; 75 и 100 циклов переменного замораживания и оттаивания (ГОСТ 530–2012). Марка по морозостойкости лицевого изделия должна

быть не ниже F50. Марка по морозостойкости изделий, используемых для возведения дымовых труб, цоколей и стен подвалов, должна быть не ниже F50.

## 11.2. Трещиностойкость

Говоря о трещиностойкости бетонов, мы описываем довольно большой круг вопросов. Дело в том, что на образование трещин в бетоне влияет несколько факторов, и в зависимости от целей исследования трещиностойкость рассматривается с позиции одного из них. Если же мы ставим задачу повышения трещиностойкости вообще, то необходимо рассматривать ее с позиции каждого фактора и найти такое их сочетание, при котором трещиностойкость будет максимальной.

Трещины в бетоне образуются:

- в процессе структурообразования бетона (их размеры малы, сравнимы с порами);
- при статической нагрузке (при этом происходит развитие трещин; микротрещины, образовавшиеся в процессе структурообразования, сливаются в макротрещины);
- при динамических нагрузках;
- под воздействием атмосферы;
- под воздействием попеременного замораживания и оттаивания.

Необходимость повышения трещиностойкости бетонов обусловлена тем, что трещины оказывают прямое влияние на прочностные характеристики бетона, его долговечность и надежность.

### *Трещины, образующиеся в процессе структурообразования бетона*

Образование трещин в бетоне происходит в цементном камне и практически невозможно в заполнителе, так как прочность его выше. Одна из главных причин образования трещин — это усадка бетона. Различают следующие виды усадки:

- контракционная;
- влажностная до схватывания (пластическая или первичная);
- влажностная после схватывания;
- карбонизационная;
- термическая.

Наиболее существенна влажностная усадка после схватывания, связанная с удалением воды в процессе твердения в воздушно-сухих условиях. При этой усадке образуются внутренние напряжения, ведущие к образованию трещин.

Введение в цемент тонкомолотых добавок, удерживающих воду, препятствует усадке. Такой же эффект дает введение в бетонную смесь пластифицирующих и воздухововлекающих добавок.

Одним из способов уменьшения усадки является максимальное наполнение объема бетона заполнителем.

На основе исследований было установлено, что цементный камень можно представить как псевдотвердое тело с большим количеством пор и капилляров различных размеров. Одна из теорий основывается на том, что в бетоне после затвердевания происходит отток жидкости из пор и капилляров, в которых отмечается поверхностное натяжение менисков жидкости. В капиллярах, радиус которых  $r \leq 10^{-7}$  м, сила этого натяжения оказывается столь велика, что происходит обжатие бетона по всему объему, но эти усилия распределены неравномерно. К этому времени бетон набирает достаточную прочность, чтобы в нём действовали силы упругости, которые противодействуют силе давления со стороны капилляров. В определенный момент сила давления превышает силы упругости, и образуется трещина. Размер такой трещины несколько микрон, но она может со временем развиться в макротрещину, что отрицательным образом скажется на бетоне. Неравномерность распределения усилий по объему бетона обуславливает наличие экстремальных областей в цементном камне, где удельный вес трещин больше. Это объясняет неравномерность распределения прочности в бетоне и, как следствие, более низкую фактическую прочность по сравнению с теоретической.

Как известно, сила натяжения мениска жидкости обратно пропорциональна радиусу капилляра. Согласно этой теории капилляры с  $r \geq 10^{-6}$  м не оказывают влияния на образование трещин.

Устранить такое трещинообразование можно путем уменьшения удельного веса в цементном камне капилляров с  $r \leq 10^{-7}$  м, преобразования их в макрокапилляры с  $r \geq 10^{-6}$  м и более равномерного их распределения по объему цементного камня. Такое преобразо-

вание бетона осуществляется через введение пластифицирующих и воздухововлекающих добавок.

Существенное влияние на трещиностойкость оказывают тонкость помола цемента и его расход. Чем тоньше измельчен цемент, тем ниже трещиностойкость бетона. При увеличении расхода цемента также снижается трещиностойкость. Связано это с тем, что нарастает количество цементного камня в единице объема бетона, что увеличивает количество пор с  $r < 10^{-7}$  м. Из-за неравномерности капиллярной усадки и напряженного состояния снижается трещиностойкость бетона.

Небольшая добавка гипса в цемент может повысить трещиностойкость бетона. Однако при содержании гипса в цементе 3,3 % в пересчете на  $\text{SO}_3$  трещиностойкость становится минимальной. Дальнейшее увеличение доли гипса ведет к повышению трещиностойкости, но и одновременно к снижению прочности бетона.

Положительный эффект оказывает на трещиностойкость тепловлажностная обработка бетона. Это происходит за счет снижения количества пор с  $r < 10^{-7}$  м.

Установлено, что водоцементное отношение влияет на  $K_{\text{тр}}$  бетона. Увеличение В/Ц с 0,37 до 0,55 повышает трещиностойкость мелкозернистого бетона, и тем интенсивнее, чем меньше тонкость помола цемента.

Противоморозные добавки: хлориды ( $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{NaCl}$ ), сульфаты ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ), соли натрия и калия ( $\text{NaNO}_3$ ,  $\text{K}_2\text{CO}_3$ ), — вводимые в бетоны, снижают трещиностойкость. И наоборот, добавки ПАВ в условиях переменной влажности повышают трещиностойкость бетона.

### ***Трещины, образующиеся при статической нагрузке***

Трещины присутствуют в цементном камне наряду с порами. Их размеры очень малы — доли микрона. Распределены трещины в бетоне крайне неравномерно, что обуславливает снижение фактической его прочности.

В процессе статического нагружения происходит развитие микротрещин и их слияние в макротрещину, гораздо большую по размерам и способную пройти через весь объем бетона (микротрещины, как правило, замкнуты и не пересекаются в свободном состоянии, т. е. без нагрузки).

По мере развития трещина может испытывать релаксации при встрече с зернами крупного заполнителя. Наиболее слабое место на пути трещины — это контактная зона между цементным камнем и крупным заполнителем. В момент, когда трещина доходит до контактного слоя, ее усилия распределяются в нем по периметру заполнителя. В результате продвижение трещины останавливается.

Другим фактором, отрицательно воздействующим на трещинообразование, является ползучесть бетона. Согласно теории ползучести под действием статических усилий бетон испытывает пластические деформации ползучести, что приводит к более равномерному распределению напряжений в бетоне от внешнего давления, таким образом, создаются менее благоприятные условия для развития трещин.

ГОСТ 29167–2021 устанавливает методы испытаний бетонов всех видов (кроме ячеистых) для определения силовых и энергетических характеристик трещиностойкости при статическом кратковременном нагружении. Характеристики трещиностойкости определяют при равновесных и неравновесных механических испытаниях.

Неравновесные испытания на стадии локального деформирования образца характеризуются обеспечением адекватности изменения внешних сил внутренними усилиями сопротивляемости материала с соответствующим статическим развитием магистральной трещины.

Неравновесные испытания характеризуются потерей устойчивости процесса деформирования образца в момент локализации деформации по достижении максимальной нагрузки с соответствующим динамическим развитием магистральной трещины.

Определяемые по ГОСТ 29167–2021 характеристики трещиностойкости (наряду с другими характеристиками механических свойств) используют:

- для сравнения различных вариантов состава, технологических процессов изготовления и контроля качества бетонов;
- сопоставления бетонов при обосновании их выбора для конструкций;
- расчетов конструкций с учетом их дефектности и условий эксплуатации;
- анализа причин разрушения конструкций.

### ***Влияние динамических нагрузок на образование трещин***

Бетон в процессе эксплуатации может испытывать динамические нагрузки, например, железобетонные шпалы, забивные сваи и др. При динамическом нагружении бетона процессы, протекающие в нем, имеют свои особенности.

Цементный камень — это псевдотвердое тело с большим количеством пор, в которых находится жидкость (вода). При динамических нагрузках, протекающих с большой скоростью, внешнее давление на бетон должно было бы его разрушить, но этого не происходит, так как возникают мощные силы упругости со стороны бетона. Это связано с тем, что вода в порах не успевает найти себе выхода и выполняет роль упругой пружины при динамической нагрузке.

### ***Воздействие атмосферы на трещинообразование***

При эксплуатации открытых бетонных конструкций на воздухе бетон подвергается попеременному увлажнению и высыханию. Механизм развития трещин происходит следующим образом: в процессе увлажнения поры заполняются водой, а в процессе сушки происходит отток воды из пор к поверхности материала, что сопровождается натяжением менисков жидкости и возникновением сил, сжимающих бетон по всему объему. В момент, когда эти силы превысят силы упругости бетона, происходит дальнейшее развитие трещины.

### ***Воздействие циклического замораживания и оттаивания***

При увлажнении в трещину или пору попадает вода. Под воздействием отрицательных температур она превращается в лед, который с течением времени расширяется. От давления льда стенки трещины расходятся, и она увеличивается в размерах. При следующем цикле замораживания вода займет в увеличившейся трещине больший объем, а давление льда увеличит объем трещины. Так происходит с каждым циклом.

Один из путей повышения морозостойкости бетонов — это введение в их состав веществ, увеличивающих содержание адсорбционно связанной воды, температура кристаллизации которой ниже, чем у свободной.

Исследования показывают, что образование трещин происходит в три этапа:

- 1) раскрытие трещины, на которое требуется самое большое количество энергии;
- 2) дальнейшее развитие трещины, продвижение ее по цементному камню;
- 3) проход трещины через весь объем бетона, сопровождаемый его разрушением.

Важной особенностью процесса трещинообразования является то, что на каждый последующий этап энергии требуется меньше, чем на предыдущий.

Исследовательские усилия, направленные на повышение трещиностойкости, должны быть сосредоточены на уменьшении числа трещин в объеме цементного камня, препятствующие их образованию. Этого можно добиться, влияя на структурообразование бетона введением добавок, препятствующих развитию внутренних напряжений в нем и способствующих усреднению его структуры. К таким добавкам относятся воздухововлекающие и пластифицирующие.

### **11.3. Истираемость**

К материалам, воспринимающим истирающие усилия, относятся: керамические плитки для пола (метлахские), клинкерный кирпич, бетоны дорожных и аэродромных покрытий, бетоны для полов и лестниц, асфальтовые бетоны и растворы и, наконец, материалы на основе органических вяжущих — линолеумы поливинилхлоридные, резиновые и фенолитовые плитки. Поэтому одним из основных технических показателей этих материалов является истираемость. Под истираемостью понимают способность материалов сопротивляться воздействию различных истирающих усилий. Например, асфальтобетон сопротивляется действию сил трения, вызываемых проскальзыванием колес автомобиля по поверхности покрытия, и вакуумных сил, возникающих под движением автомобиля. Так, истираемость асфальтобетонного покрытия при интенсивном автомобильном движении составляет 0,3–10 мм в год.

Материалы полов и лестничных маршей сопротивляются действию сил трения, обусловленных контактом с подошвой при ходьбе человека. Степень истирания для бетонов, керамики обычно



характеризуется потерей массы материала к единице площади истираемой поверхности. Истираемость линолеумов и плиточных материалов характеризуется уменьшением их толщины (мкм).

### *Методы испытаний строительных материалов на истираемость*

Истираемость строительных материалов определяют специальными приборами, конструкция которых зависит от вида материала. Так, полимерные материалы для полов (линолеумы, плитки) испытывают на машине МИВОВ-2 с помощью шлифовальной шкурки. Истираемость рулонных и плиточных материалов для полов оценивается по уменьшению толщины при истирании образца  $\varnothing 16$  мм этого материала по стандартной методике (ГОСТ 11529–2016).

Для испытания однослойных материалов готовят 5 круглых образцов  $\varnothing 16$  мм толщиной менее 2 мм или квадратных  $50 \times 50$  мм толщиной 2 мм и более.

У многослойных материалов сначала удаляют лезвием подоснову, а затем из лицевого слоя пробойником вырезают круглые образцы  $\varnothing 16$  мм. Подготовленные образцы выдерживают 2 часа при температуре  $(20 \pm 2)$  °С и влажности  $(65 \pm 5)$  %, взвешивают с погрешностью не более 0,001 г, снимают замеры микрометром с погрешностью не более 0,01 мм и вычисляют плотность материала ( $\text{г}/\text{см}^3$ ).

Перед испытанием подготовленный образец приклеивают к основанию держателя перхлорвиниловым, поливинилацетатным или другим аналогичным клеем. Приклеенный образец выдерживают под нагрузкой 5–10 Н в течение 0,5–2 ч в зависимости от вида клея. Затем образец с держателем взвешивают с погрешностью не более 0,001 г.

Держатель с образцом закрепляют в патроне машины, опускают его на поверхность барабана и включают электродвигатель. Истирание каждого образца производят по свежей поверхности шлифовальной шкурки, которую можно менять после однократного использования. Путь истирания образца составляет 2 м. По окончании испытания держатель с образцом вынимают из патрона, очищают от продуктов износа мягкой кистью и взвешивают.

Истираемость образца характеризуется уменьшением его толщины  $\Delta h$  (мкм) при истирании в течение одного цикла испытаний, вычисляемым по формуле

$$\Delta h = [(m - m_1) / \rho \cdot F] \cdot K \cdot 10^4,$$

где  $m$  — масса образца с держателем до испытания, г;  $m_1$  — масса образца с держателем после испытания, г;  $\rho$  — плотность материала лицевого слоя, г/см<sup>3</sup>;  $F$  — площадь образца, см<sup>2</sup>;  $K$  — коэффициент истирающей способности шлифовальной шкурки, определяемый по методике, изложенной в ГОСТ 11529—2016.

За истираемость материала принимают среднее арифметическое значение результатов испытания трех образцов.

Каменные материалы (бетоны, растворы, природный камень, керамическую плитку) испытывают на кругах истирания ЛКИ-2 или ЛКИ-3 с использованием специального шлифпорошка № 16 или стандартного монофракционного песка. Основной элемент круга истирания — вращающийся диск — с помощью грузов прижимает образец с усилием 300 Н (0,6 кг/см<sup>2</sup>). Круг, снабженный счетчиком, автоматически отключается через каждые 28 оборотов.

Для испытания готовят два образца-куба с ребром 70 мм. Боковые грани кубов нумеруют цифрами 1—4 и при проведении испытаний в порядке этой нумерации поворачивают образец. Перед испытанием образцы выдерживают в течение не менее двух суток в помещении лаборатории. Если образцы влажные, то их предварительно высушивают. Подготовленные образцы взвешивают на технических весах с погрешностью не более 0,1 г и определяют площадь, которая будет подвергаться истиранию.

На круг равномерным слоем насыпают 20 г абразивного материала. Образцы помещают в гнезда круга, проверяют, свободно ли они перемещаются в вертикальной плоскости, и пригружают. После этого включают привод круга. Через 30 м пути истирания образца (28 оборотов диска) прибор останавливают, с поверхности диска удаляют старый абразивный материал и продукты истирания и вновь насыпают 20 г абразивного материала. Указанную операцию повторяют 5 раз, что составляет один цикл испытаний, т. е. 150 м пути истирания.

После одного цикла испытания образцы вынимают из гнезда и поворачивают на 90° в горизонтальной плоскости. В этом положении цикл испытаний повторяют. После четырех циклов испытания

образцы вынимают, обтирают сухой тканью и взвешивают. Степень истирания вычисляют по формуле

$$И = \frac{m - m_1}{F},$$

где  $И$  – степень истирания,  $г/см^2$ ;  $m$  – масса образца до испытания,  $г$ ;  $m_1$  – масса образца после испытания,  $г$ ;  $F$  – площадь истираемой поверхности,  $см^2$ .

Норма истираемости для керамических плиток при применении кварцевого песка составляет  $0,18 г/см^2$ , при использовании корундового шлифпорошка –  $0,54 г/см^2$ .

Истираемость бетона на щебне из плотных горных пород не должна превышать:

- $0,7 г/см^2$  – для конструкций, работающих в условиях повышенной интенсивности движения (это плиты тротуаров на магистральных улицах и т. п.);
- $0,8 г/см^2$  – для конструкций, работающих в условиях средней интенсивности движения (это элементы лестниц общественных и производственных зданий и сооружений, плиты для полов в подземных пешеходных переходах и т. п.);
- $0,9 г/см^2$  – для конструкций, работающих в условиях малой интенсивности движения (это элементы лестниц жилых зданий и плиты для покрытий тротуаров во внутриквартальных проездах и т. п.).

Истираемость для мозаичного декоративно-конструкционного бетона элементов лестниц на щебне из мрамора не должна превышать  $1,6 г/см^2$ ; для мозаичного декоративно-конструкционного слоя бетона на щебне из мрамора для элементов маршей и площадок лестниц не должна превышать  $1,8 г/см^2$ .

Методы определения истираемости бетонов (бетонов дорожных конструкций, полов, лестниц и других конструкций) определены ГОСТ 13087–2018).

#### **11.4. Долговечность бетонов как функция процессов разрушения**

Бетоны, в том числе и специальные, как конструкционный материал являются уникальными, поскольку их структура и свойства формируются непосредственно в самой конструкции или изделии и проконтролировать их качественные и количественные параметры возможно, только получив готовую конструкцию или изделие. Бетон нельзя, как другие конструкционные материалы (сталь, алюминий, пластмассы, например), получить в одном месте в строго выдержанных технологических условиях, а затем перевезти в другое место и путем дальнейшей обработки (точки, резки или распиливания) получить из него изделие или конструкцию требуемых формы и размеров. Эти особенности бетонов позволяют лишь с определенной долей вероятности утверждать, что будет получен бетон именно с теми свойствами, которые от него ожидают. Трудности прогнозирования свойств бетонов, в том числе и долговечности, заключаются в том, что физико-механические свойства их компонентов неоднородны, а связь между ними в структуре разнообразна и различна по форме. Это затрудняет прогнозирование интегральных физико-механических характеристик композита, называемого бетоном, и его поведения при различных видах внешнего воздействия.

Способность противостоять какое-то время агрессивному внешнему воздействию определяет срок службы материала или его долговечность. На долговечность материала влияют различные факторы, главными из которых являются параметры структуры, вид и интенсивность внешнего агрессивного воздействия. Параметры структуры бетона должны быть такими, чтобы внешнее воздействие вызывало минимальные изменения значений физико-механических характеристик материала. При приготовлении бетонов, в зависимости от расчетного вида внешнего воздействия, выбирают вид и качество вяжущих, вид и качество заполнителей и воды затворения и технологические параметры приготовления бетона. Все вышеперечисленные технологические ухищрения, называемые технологическими пределами, приводят к появлению специальных бетонов, имеющих узкоспецифическую область применения, рассчитанную на работу в условиях внешнего воздействия определенного вида.

По природе возникновения все внешние воздействия можно условно проклассифицировать по следующим видам:

- силовые;
- влажностные;
- температурные;
- температурно-влажностные;
- химические (растворные или воздушные);
- радиационные (солнечное или радиационное излучение);
- электромагнитные;
- биологические (бактериальное, микробное или грибковое воздействие) и пр.

Внешние воздействия по природе последствий могут быть обратимыми и необратимыми. *Обратимое* воздействие, называемое также физически агрессивным, не приводит к разрушению ионных или молекулярных связей составляющих материалов. После его прекращения материал обладает такими же свойствами, которые у него были до начала воздействия. Примером такого вида воздействия может быть температурное. Как это широко известно, при изменении температуры на несколько десятков градусов бетона способны в значительных пределах изменять такие деформативные характеристики как модули упругости и сдвига, коэффициент Пуассона. Аналогичные изменения происходят в бетонах при изменении влажности внешней среды.

*Необратимые* воздействия внешней среды всегда связаны с развитием в структуре материала физико-химических процессов, приводящих к необратимым изменениям свойств последних, что отражается, в первую очередь, на значениях физико-механических характеристик. Причем после прекращения этого вида внешнего воздействия значения названных характеристик практически не изменяются и не возвращаются к прежним. В рассматриваемом случае, как правило, говорят о наличии вокруг бетона химически агрессивной среды.

Как показывает практика, независимо от вида и интенсивности внешнего воздействия в бетонах, в том числе и специальных, всегда имеет место процесс разрушения структуры материала, сопровождаемый появлением и развитием дефектов в виде микротрещин,

развивающихся в видимые макротрещины, разрушающие материал на отдельные элементы. При этом процесс разрушения начинается практически сразу после приложения к материалу внешнего воздействия. Первые разрушения наблюдаются на субмикроруровне. По мере накопления трещин на уровне субмикроструктуры бетона процесс перемещается на микроуровень, затем на макроуровень. В процессе разрушения бетона четко различаются три этапа:

- 1) начальный, на котором образуются субмикротрещины, практически не влияющие на величину физико-механических характеристик материала;
- 2) этап подготовки разрушения, в период действия которого образуются многочисленные микротрещины, оказывающие существенное влияние на значения физико-механических характеристик бетона;
- 3) собственно разрушение, приводящее к слиянию микротрещин в макротрещины, разделяющие материал на отдельные части, неспособные воспринимать внешнее воздействие.

При этом определяющую роль на ход процесса разрушения материала во времени играет этап подготовки к разрушению, поскольку он наиболее длителен по времени и в период его действия происходят необратимые процессы роста микротрещин, намечается ход и направление магистральных трещин и определяется скорость (кинетики) разрушения бетона. Именно этот этап может служить критерием долговечности материала. Признаком того, что он заканчивается, служит факт интенсивного роста макротрещин и их слияние в магистральные трещины. Здесь следует иметь в виду, что в отличие от металлов и ряда пластмасс, у которых пластические свойства структуры способствуют релаксации напряжений, вызванных внешним воздействием, разрушение бетона протекает практически хрупко, и процесс собственно разрушения весьма кратковременен, а в ряде случаев мгновенен. По этой причине ни в коем случае нельзя эксплуатировать материал до такого состояния, чтобы он перешел в третий этап разрушения.

## **Выводы**

Рассмотрены основные свойства, определяющие долговечность строительных материалов: морозостойкость, трещиностойкость, истираемость и долговечность бетонов как функция процессов разрушения.

### **Вопросы для контроля**

1. Основные факторы, определяющие морозостойкость строительных материалов.
2. Виды разрушений бетонных конструкций при замораживании.
3. Коэффициент морозостойкости, прогнозирующий морозостойкость бетонов.
4. Мероприятия по повышению морозостойкости бетонов.
5. Методы определения морозостойкости бетонов в проектном возрасте.
6. Контроль морозостойкости керамических кирпичей и камней.
7. Пути образования и развития трещин в бетоне.
8. Влияние трещин на прочностные характеристики бетона, его долговечность и надежность.
9. Влияние характеристики цемента и его расхода на трещиностойкость бетона.
10. Трещины, образовавшиеся в процессе структурообразования бетона.
11. Трещины, образующиеся при статической нагрузке.
12. Воздействие атмосферы и циклического замораживания и оттаивания на трещинообразование.
13. Методы определения истираемости строительных материалов в соответствии с требованиями стандартов.
14. Факторы, влияющие на долговечность материалов.
15. Обратимые и необратимые внешние воздействия на бетоны.
16. Три этапа процесса разрушения бетона.

## ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Долговечность относится к комплексной характеристике качества строительных материалов, изделий и конструкций и выражается в их способности сопротивляться сложному воздействию внешних и внутренних факторов, проявляющихся в эксплуатационный период работы конструкции. О долговечности судят по продолжительности изменения до критических размеров прочности или деформационной устойчивости как ключевых свойств в отношении данной конструкции здания или сооружения.

В учебном пособии рассмотрены проблемы долговечности строительных материалов, изделий и конструкций в современном строительстве. Приведены общие сведения о коррозии строительных материалов, ее разновидностях и методах предупреждения и защиты в условиях службы материалов. Рассмотрены агрессивные среды, действующие на строительные материалы, изделия и конструкции. Изложены проблемы долговечности бетона и железобетона, керамических материалов, силикатных стекол, полимеров, битумов, металлических конструкций, древесины, природного камня.

Особое внимание уделено долговечности цементных бетонов и железобетона. Показано, что коррозионная стойкость бетона определяется двумя главными показателями – низкой проницаемостью для агрессивных сред и пониженной реакционной способностью с компонентами агрессивной среды. Использование бетонов высокой коррозионной стойкости позволяет создавать бетонные и железобетонные конструкции, обладающие высокой долговечностью в агрессивных средах без применения дополнительной (вторичной) защиты от коррозии.

Долговечность материалов и изделий в конструкции закладывается на стадии проектирования, изготовления и обеспечивается соответствующим комплексом свойств в данных условиях эксплуатации.



## БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

1. Алексеев, С. Н. Коррозионная стойкость железобетонных конструкций в агрессивной промышленной среде / С. Н. Алексеев, Н. К. Розенталь. – Москва : Стройиздат, 1976. – 205 с.
2. Анваров, Б.Р. Оценка долговечности железобетона в емкостных сооружениях водоснабжения : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Анваров Булат Рамилевич ; Уфимский государственный нефтяной технический университет. – Уфа : ФГБОУ ВПО «Уфимский государственный нефтяной технический университет», 2015. – 40 с.
3. Батраков, В. Т. Модифицированные бетоны. Теория и практика / В. Г. Батраков. – 2-е изд., перераб. и доп. – Москва : Технопроект, 1998. – 768 с.
4. Боженов, П. И. Комплексное использование минерального сырья и экология : учеб. пособие / П. И. Боженов. – Москва : Изд-во Ассоциации строительных вузов, 1994. – 265, [1] с. – ISBN 5-87829-004-9.
5. Горчаков, Г. И. Строительные материалы : учебник / Г. И. Горчаков. – Москва : Высшая школа, 1981. – 411, [1] с.
6. Горчаков, Г. И. Строительные материалы : учебник / Г. И. Горчаков, Ю. М. Баженов. – Москва : Стройиздат, 1986. – 686, [1] с.
7. ГОСТ 7473–2010. Смеси бетонные. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве (дополнение 2 к приложению Д протокола от 6–7 октября 2010 г. № 37) : взамен ГОСТ 7473–94 : дата введения 2012-01-01 / разработан НИИЖБ. – Москва : Стандартинформ, 2018. – IV, [1], 18 с.
8. ГОСТ 12730.1–2020. Бетоны. Методы определения плотности : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 ноября 2020 г. № 135-П) : взамен ГОСТ 12730.1–78 : дата введения 2021-09-01. – Москва : Стандартинформ, 2021. – IV, 7, [1] с.

9. ГОСТ 12730.2–2020. Бетоны. Метод определения влажности : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 ноября 2020 г. № 135-П) : взамен ГОСТ 12730.2–78 : дата введения 2021-09-01 / разработан НИИЖБ им. А. А. Гвоздева. — Москва : Стандартинформ, 2021. — III, [1], 3, [1] с.
10. ГОСТ 26633–2015. Бетоны тяжелые и мелкозернистые. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 10 декабря 2015 г. № 48) : взамен ГОСТ 26633–2012 : дата введения 2016-09-01 / разработан НИИЖБ им. А.А. Гвоздева. — Москва : Стандартинформ, 2019. — III, 11 с.
11. ГОСТ 22266–2013. Цементы сульфатостойкие. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2013 г. № 44-2013) : взамен ГОСТ 22266–94 : дата введения 2015-01-01 / разработан ООО Фирма «ЦЕМИСКОН». — Москва : Стандартинформ, 2014. — II, 8 с.
12. ГОСТ 12730.4–2020. Бетоны. Методы определения параметров пористости : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 ноября 2020 г. № 135-П) : взамен ГОСТ 12730.4–78 : дата введения 2021-09-01 / разработан НИИЖБ им. А. А. Гвоздева. — Москва : Стандартинформ, 2021. — III, [1], 7, [1] с.
13. ГОСТ 31108–2016. Цементы общестроительные. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 июля 2016 г. № 89-П) : взамен ГОСТ 31108–2003 : дата введения 2017-03-01 / разработан ООО Фирма «ЦЕМИСКОН». — Москва : Стандартинформ, 2019. — III, 14 с.

14. ГОСТ 30515–2013. Цементы. Общие технические условия межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 27 декабря 2013 г. № 63-П) : взамен ГОСТ 30515–97 : дата введения 2015-01-01 / разработан ООО Фирма «ЦЕМИСКОН». – Москва : Стандартинформ, 2019. – IV, 37, [1] с.
15. ГОСТ 8736–2014. Песок для строительных работ. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 30 сентября 2014 г. № 70-П) : взамен ГОСТ 8736–93 : дата введения 2015-04-01 / разработан «ВНИПИИстромсырье». – Москва : Стандартинформ, 2019. – III, 7, [1] с.
16. ГОСТ 8735–88. Песок для строительных работ. Методы испытаний : межгосударственный стандарт : издание официальное : утвержден и введен в действие Постановлением Государственного строительного комитета СССР от 05 октября 1988 г. № 203 : взамен ГОСТ 8735–75 и ГОСТ 25589–83 : дата введения 1989-07-01 / разработан и внесен Министерством промышленности строительных материалов СССР. – Москва : Стандартинформ, 2018. – II, 25, [1] с.
17. ГОСТ 24211–2008. Добавки для бетонов и строительных растворов : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации, техническому нормированию и сертификации в строительстве (Протокол от 10 декабря 2008 г. № 34) : взамен ГОСТ 24211–2003 : дата введения 2011-01-01 / разработан НИИЖБ. – Москва : Стандартинформ, 2010. – III, 11, [1] с.
18. ГОСТ 27006–2019. Бетоны. Правила подбора состава : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 29 марта 2019 г. № 117-П) : взамен ГОСТ 27006–86 : дата введения 2020-01-01 / разработан НИИЖБ им. А. А. Гвоздева. – Москва : Стандартинформ, 2019. – III, 11, [1] с.
19. ГОСТ 10181–2014. Смеси бетонные. Методы испытаний : межгосударственный стандарт : издание официальное : принят

- Межгосударственным советом по стандартизации, метрологии и сертификации (протокол от 14 ноября 2014 г. № 72-П) : взамен ГОСТ 10181–2000 : дата введения 2015-07-01 / разработан НИИЖБ. – Москва : Стандартинформ, 2019. – IV, 23 с.
20. ГОСТ Р 52804–2007. Защита бетонных и железобетонных конструкций от коррозии. Методы испытаний : национальный стандарт Российской Федерации : издание официальное : утвержден и введен в действие Приказом Федерального агентства по техническому регулированию и метрологии от 25 декабря 2007 г. № 409-ст : введен впервые : дата введения 2009-01-01 / разработан НИИЖБ. – Москва : Стандартинформ, 2008. – III, 21, [1] с.
21. ГОСТ 8267–93. Щебень и гравий из плотных горных пород для строительных работ. Технические условия : межгосударственный стандарт : издание официальное : разработан Межгосударственной научно-технической комиссией по стандартизации и техническому нормированию в строительстве 10 ноября 1993 г. : взамен ГОСТ 8267–82, ГОСТ 8268–82, ГОСТ 10260–82, ГОСТ 23254–78, ГОСТ 26873–86 : дата введения 1995-01-01 / разработан Институтом ВНИПИИстромсырье [и др.]. – Москва : Стандартинформ, 2018. – II, 11 с.
22. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Модры, П. Шисль. – Москва : Стройиздат, 2000. – 313, [3] с. – ISBN 5-274-00923-9.
23. Елшина, Л. И. Химические способы удаления ржавчины и их влияние на коррозионное поведение арматуры в бетоне : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : автореферат на соискание ученой степени кандидата технических наук / Елшина Людмила Ивановна ; Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт бетона и железобетона. – Москва, 1990. – 24 с.
24. Ицкович, С. М. Заполнители для бетона : учеб. пособие / С. М. Ицкович. – Изд. 2-е, перераб. и доп. – Минск : Высшая школа, 1983. – 214 с.
25. Кинд, В. В. Коррозия цементов и бетона в гидротехнических сооружениях / В. В. Кинд. – Москва [и др.] : Госэнергоиздат, 1955. – 320 с.

26. Кирсанова, А. А. Органоминеральные модификаторы на основе метакеолина для цементных бетонов / А. А. Кирсанова, Л. Я. Крамар // Строительные материалы. — 2013. — № 11. — С. 54–56.
27. Колокольникова, Е. И. Долговечность строительных материалов. Бетон и железобетон : [учеб. пособие] / Е. И. Колокольникова. — Москва : Высшая школа, 1975. — 159 с.
28. Комплексный модификатор с метакеолином для получения цементных композитов с высокой ранней прочностью и стабильностью / А. А. Кирсанова, Л. Я. Крамар, Т. Н. Черных [и др.] // Вестник Южно-Уральского государственного университета. Серия: Строительство и архитектура. — 2013. — Т. 13, № 1. — С. 49–56.
29. Коррозия бетона и железобетона, методы их защиты / В. М. Москвин, Ф. М. Иванов, С. Н. Алексеев, Е. А. Гусев. — Москва : Мир, 1983. — 399 с.
30. Красникова, Н. М. Исследование влияния метакеолина на прочность бетона / Н. М. Красникова, С. В. Степанов, А. Ф. Искандарова // Инновационная наука. — 2015. — № 7-1. — С. 41–43.
31. Лепескин, Н. А. Исследование проницаемости мелкозернистого бетона на композиционном вяжущем / Н. А. Лепескин, В. В. Образцов, Р. С. Федюк // Интеллектуальные строительные композиты для зеленого строительства : Междунар. науч.-практ. конф. — Белгород, 2016. — Ч. 2. — С. 141–146.
32. Лукутцова, Н. П. Исследование мелкозернистого бетона, модифицированного наноструктурной добавкой / Н. П. Лукутцова, Е. Г. Матвеева, Д. Е. Фокин // Вестник Белгородского государственного технологического университета им. В.Г. Шухова. — 2010. — № 4. — С. 6–11.
33. Москвин, В. М. Коррозия бетона : метод. указания / В. М. Москвин. — Москва : Госстройиздат, 1952. — 343 с.
34. Никитина, К. В. Совершенствование способов уменьшения водопоглощения цементно-содержащих материалов : магистерская диссертация / К. В. Никитина ; науч. рук. А. В. Крамаренко. — Тольятти, 2019. — 92 с.

35. Особенности гидратации и твердения цементных бетонов с добавками-модификаторами, содержащими метакаолин / А. А. Кирсанова, Ю. В. Ионов, А. А. Орлов, Л. Я. Крамар // Цемент и его применение. — 2015. — № 2. — С. 130–135.
36. Путилова, М. Н. Исследование и оптимизация состава мелкозернистого бетона : магистерская диссертация / М. Н. Путилова ; науч. рук. В. Н. Шишканова. — Тольятти, 2019. — 78 с.
37. Розенталь, Н. К. Бетоны высокой коррозионной стойкости и нормирование их характеристик / Н. К. Розенталь, В. Ф. Степанова, Г. В. Чехний // Строительные материалы, оборудование, технологии XXI века. — 2017. — № 3–4. — С. 14–19.
38. Розенталь, Н. К. Гипсодержащие пески как заполнители для строительных растворов / Н. К. Розенталь, В. Н. Шишканова, Е. А. Морозов // Строительные материалы. — 1991. — № 2. — С. 20–22.
39. Розенталь, Н. К. Коррозионная стойкость цементных бетонов низкой и особо низкой проницаемости / Н. К. Розенталь. — Москва : ФГУП ЦПП, 2006. — 520 с.
40. Розенталь, Н. К. Коррозия бетона при взаимодействии щелочей с диоксидом кремния заполнителя / Н. К. Розенталь, А. Н. Розенталь, Г. В. Любарская // Бетон и железобетон. — 2012. — № 1. — С. 50–60.
41. Розенталь, Н. К. Коррозия и защита железобетонных конструкций в биологически активных средах / Н. К. Розенталь, Г. В. Чехний // Вестник НИЦ Строительство. — 2013. — № 7–8. — С. 111–118.
42. Розенталь, Н. К. О максимально допустимом содержании хлоридов в бетоне / Н. К. Розенталь, В. Ф. Степанова, Г. В. Чехний // Строительные материалы. — 2017. — № 1–2. — С. 82–85.
43. Рояк, Г. С. Внутренняя коррозия бетона / Г. С. Рояк. — Москва : ЦНИИС, 2002. — 156 с. — (Труды ЦНИИС ; вып. 210).
44. СП 28.13330.2017. Защита строительных конструкций от коррозии : актуализированная редакция СНиП 2.03.11–85 : свод правил : издание официальное : утвержден приказом Министерства строительства и жилищно-коммунального хозяйства Российской Федерации от 27 февраля 2017 г. № 127/пр : дата введения 2017-08-28 / АО «НИЦ «Строительство». — Москва : Минстрой России, 2017. — V, 110 с.

45. Степанова, В. Ф. Коррозия и защита арматуры в бетонах на пористых заполнителях / В. Ф. Степанова, А. Ю. Степанов. — Москва : Бумажник, 2016. — 191, [1] с.
46. Токарев, Н. Я. Связь реакционной способности заполнителей для бетона с генетическими и петрографическими особенностями горных пород : автореферат диссертации на соискание ученой степени кандидата технических наук / Токарев Н. Я. — Москва, 1972. — 22 с.
47. Толыпина, Н. М. Повышение коррозионной стойкости бетонов путем рационального выбора вяжущего и заполнителей : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : автореферат диссертации на соискание ученой степени доктора технических наук / Толыпина Наталья Максимовна ; Белгородский государственный технологический университет им. В.Г. Шухова. — Белгород, 2014. — 34 с.
48. Шишканова, В. Н. Бетоны и строительные растворы на заполнителях с примесью гипса : специальность 05.23.05 «Строительные материалы и изделия» : диссертация на соискание ученой степени кандидата технических наук / Шишканова Валентина Николаевна ; Научно-исследовательский, проектно-конструкторский и технологический институт бетона и железобетона. — Москва, 1991. — 190 с.
49. Шишканова, В. Н. Долговечность строительных материалов, изделий и конструкций : учеб. пособие / В. Н. Шишканова. — Тольятти : Изд-во ТГУ, 2013. — 123 с. — URL: [dspace.tltsu.ru/handle/123456789/383](https://dspace.tltsu.ru/handle/123456789/383) (дата обращения: 07.10.2021).
50. Шишканова, В. Н. Исследование влияния метакаолина на водопоглощение и прочность бетона / В. Н. Шишканова, К. В. Никитина // Идеи и проекты молодежи России : материалы II Всерос. науч.-практ. конф. — Чебоксары, 2019. — С. 56–64. — URL: [www.elibrary.ru/item.asp?id=38575632](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=38575632) (дата обращения: 08.10.2021).
51. Шишканова, В. Н. Коррозионная стойкость бетонов в зависимости от вида заполнителя / В. Н. Шишканова, К. В. Санкеева // Экология и безопасность жизнедеятельности : сборник статей XIX Междунар. науч.-практ. конф. — Пенза, 2019. — Ч. 2. — С. 161–167. — URL: [www.elibrary.ru/item.asp?id=42349948](http://www.elibrary.ru/item.asp?id=42349948) (дата обращения: 08.10.2021).

52. Ahuja, H. N. Resource allocation / H. N. Ahuja, S. P. Dozzi, S. M. AbouRizk // Project Management : Techniques in Planning and Controlling Construction Project / H. N. Ahuja, S. P. Dozzi, S. M. AbouRizk. – 2nd ed. – New York [et al.], 2017. – ISBN 9780471591689. – Chapter 9. – P. 140–145.
53. Crammond, N. J. Quantitative X-Ray Diffraction Analysis of Ettringite, Thaumasite and Gypsum in Concretes and Mortars // Cement and Concrete Reseach. – 1985. – Vol. 15, № 3. – P. 431-441.
54. Effect of calcination method and clay purity on the performance of metakaolin-based geopolymers : poster presentation / D. Geddes, J. L. Provis, S. A. Bernal, J. L. Provis // Alkali Activated Materials and Geopolymers: Versatile Materials Offering High Performance and Low Emissions / eds.: J. Provis [et al.]. – New York, 2018. – (ECI ; Vol. 18AG). – P. 145.
55. Koval, S. B. Analysis of Various Media Concrete Penetrating Ability Depending on Different Factors Affecting Water Absorption / S. B. Koval, M. N. Kagan // Procedia Engineering. – 2017. – Vol. 206. – P. 819–825.
56. Mideiros-Junior, R. A. Service life of concrete structures considering the effects of temperature and relative humidity on chloride transport / R. A. Mideiros-Junior, M. G. Lima, M. H. F. Mideiros // Environment, Development and Sustainability. – 2015. – Vol. 17, № 5. – P. 1103–1119.
57. Rodrigues, A. A new accelerated mortar bar test to assess the potential deleterious effect of sulfide-bearing aggregate in concrete / A. Rodrigues, J. Duchesne, B. Fournier // Cement and Concrete Research. – 2015. – Vol. 73. – P. 96–110.