МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ УНИВЕРСИТЕТ (МГСУ)

Реферат по дисциплине:

«Материаловедение. Технология конструкционных материалов»

на тему:

**«Коррозия цементного камня и способы защиты»**

Выполнила: Костомарова И.А.

III курс, ВиВ (заочный)

г. Москва, 2009 г.

**Введение**

В настоящее время цемент является одним из важнейших строительных материалов. Его применяют для изготовления бетонов, бетонных и железобетонных изделий, строительных растворов, асбестоцементных изделий. Изготовляют его на крупных механизированных и автоматизированных заводах. ***Цемент*** начали производить в прошлом столетии. В начале 20-х годов XIX в. Е. Делиев получил обжиговое вяжущее из смеси извести с глиной и опубликовал результаты своей работы в книге, изданной в Москве в 1825 г. В 1856 г. был пущен первый в России завод портландцемента. Портландцемент является минеральным вяжущим веществом, составляющим основу большей части номенклатуры сухих строительных смесей в качестве самостоятельного вяжущего, в смешанных цементных вяжущих системах, в составе цементно-известковых вяжущих, а также различных полимерцементных композиций. Ценные и уникальные свойства портландцемента определяются его способностью при затворении водой образовывать пластичное тесто, со временем, самопроизвольно, за счёт химического взаимодействия в системе, превращающееся в камень. Способность к самоотвердеванию, образование прочного и долговечного камня, экологическая чистота, низкая химическая опасность, пожаровзрывобезопасность в сочетании с низкой стоимостью являются предпосылками для широкого практического применения портландцемента.

Бетоны и цементный камень, как его матричная часть, в эксплуатационных условиях подвержены коррозионному воздействию различных сред, особенно минерализованной воды в морских сооружениях (молы, причалы, эстакады со свайным основанием и железобетонным верхним строением, портовые конструкции и др.), минеральной кислоты при эксплуатации резервуаров, башен и других сооружений химической промышленности. На бетон оказывают коррозионное воздействие органические кислоты и биосфера, особенно при работе сооружений в торфяных грунтах, на предприятиях пищевой промышленности. Негативное влияние могут оказывать на состав и структуру цементного камня в бетонах щелочная среда, пресная вода, особенно водные растворы электролитов. В индустриальных районах коррозионное влияние на бетонные конструкции оказывают газы, например сернистые, сероводород, хлористый водород, аэрозоли солей, например морской воды и др. Агрессивное воздействие оказывают также твердые, в основном высокодисперсные вещества, способные образовывать во влажных условиях прослойки из истинных и коллоидных растворов. Кроме химических реакций при контакте со средой возможны физические сорбционные процессы с поглощением из среды поверхностно-активных веществ (ПАВ), например серосодержащих полярных смол из нефтепродуктов, с физическим нарушением сплошности контактов в структуре и ускорением развития дефектов.

**Коррозия цементного камня. Виды коррозии**

Различают физическую, химическую, электрохимическую и биологическую коррозии.

**Физическая коррозия**

Это выветривание, растворение, разрушение вследствие температурных колебаний характерных для всех видов горных пород.

Коррозии растворения носит физико-химический характер (см. ниже коррозии выщелачивания).

**Химическая коррозия**

Агрессивными по отношению к цементному камню являются все кислоты и многие соли.

Этот вид коррозии имеет место чаще всего, а разрушение происходит наиболее интенсивно. Самым уязвимым веществом в цементном камне является известь. Однако связывание извести (скажем за счет SiO2) еще не исключает коррозии, поскольку она может восстанавливаться за счет отступления от гидратов кальция.

Кислоты и некоторые соли вступают в реакцию с Са(ОН)2 и образуют новые соединения, либо легко растворимые в воде, либо непрочные рыхлые, либо кристаллизующиеся со значительным

Изменением объема. Иногда это все происходит одновременно.

Все кислоты разрушают портландцементный камень

Са(ОН)2 + НСl = CaCl + 2 H2O

Са(ОН)2 + H2SO4 = CaSO4 + 2H2O

Хлористый кальций легко растворим, а CaSO4 может вступать во вза-имодействие с гидроаллюминатами кальция и образовывать гидросульфоаллюминат кальция. Последний кристаллизуется с увеличением объема.

Гипс также кристаллизуется с увеличением объема.

Хотя в пластовых водах нет непосредственно соляной и серной кислот, (но их образование можно предположить), зато имеется достаточное количество солей агрессивных по отношению к цементному камню. К таким солям относятся сульфаты (MgSO4, CaSO4), хлориды (MgCl2, CaCl2).

Агрессивный сероводород и углекислый газ, которые могут содержаться как в пластовых водах, так и в добываемых нефти и газе.

Рассмотрим основные виды химической коррозии и применение в связи с ними цементов.

**Коррозия выщелачивания**

Кристаллогидраты (гидросиликаты, алюминаты и ферриты кальция), образующиеся при взаимодействии с водой клинкерных минералов и составляющие вместе с наполнителями цементный камень, имеют значительную равновесную растворимость в воде. Это значит, что они остаются устойчивыми при контакте с водами, только в том случае, если в воде имеется достаточная концентрация Са(ОН)2. Если концентрация в воде Са(ОН)2 ниже равновесной, то у гидрата будут отщепляться молекулы извести и концентрация будет восстанавливаться до равновесной.

Гидросиликаты и гидроалюминаты кальция имеют тем большую равновесную растворимость, чем выше их основность. Следовательно отщепление гидратов сначала происходит от высокоосновных гидратов, их основность при этом понижается, а устойчивость в данной среде повышается.

Если концентрация гидрата окиси кальция в дальнейшем не будет понижаться, то процесс на этом остановится. Если же концентрация извести будет продолжать понижаться и станет ниже равновесной для вновь образовавшегося гидрата, то отщепление гидрата окиси кальция будет продолжаться вплоть до полного разложения гидросиликатов и гидроалюминатов, с образованием аморфных кремнезема и глинозема. Хотя последние и плохо растворимы в воде, однако они не обладают вяжущими свойствами – прочность и монолитность камня нарушаются.

Эти процессы могут наблюдаться, если цементный камень омывается непрерывно обновляющейся водой или растворами солей, имеющими малую концентрацию Са(ОН)2, либо если Са(ОН)2 связываются содержащимися в растворе веществами в прочные малорастворимые или малодиссоциирующие химические соединения (кальция).

Чем выше концентрация извести в порах цементного камня, тем выше скорость выщелачивания. Низкоосновные гидраты кальция имеют меньшую равновесную растворимость. Известь связывается, а основность понижается в тех случаях, когда в цемент вводятся активные кремнеземистые добавки, а при высоких температурах и кварцевый песок.

Таким образом, более стойкими против коррозии выщелачивания являются низкоосновные цементы (пуццолановые, шлакопесчанистые, БКЗ, известковокремнеземистые).

Более агрессивными в смысле выщелачивания являются «мягкие» воды. Растворимость извести повышается в присутствии хлористого натрия. Значит минерализованные пластовые воды в принципе все агрессивны к цементному камню. Растворимость Са(ОН)2 повышается с ростом температуры. Значит перечисленные условия требуют применения низкоосновных цементов.

Скорость выщелачивания в значительной степени зависит от коэффициента диффузии. Этому будет способствовать уменьшение относительного содержания жидкости завторения, добавки высокомолекулярных реагентов (гипан, К-4, КМЦ и др).

Облегченные цементы менее стойки к выщелачиванию, за исключением тех у которых в качестве облегчающего компонента использована какая-либо активная кремнеземистая добавка.

**Магнезиальная коррозия**

Если в окружающей цементный камень среде содержатся вещества, образующие с Са(ОН)2 малорастворимые соединения, то концентрация извести в ней будет поддерживаться на очень низком уровне.

Например, если в пластовых водах есть MgSO4, то он вступая во взаимодействие с Са(ОН)2 по реакции:

Са(ОН)2 + MgSO4 + 2Н2О = Mg(ОН)2 + Са SO4 ⋅ 2Н2О

Mg(ОН)2 и гипс имеют очень низкую растворимость в воде. Mg(ОН)2 сам по себе представляет рыхлое аморфное вещество. Если подобный процесс будет продолжаться – цементный камень разрушится. Это магнезиальная коррозия. Подобное действие но более слабое, оказывает и хлористый магний.

Однако, чаще всего процесс затухает по мере накопления Mg(ОН)2 и Са SO4 ⋅ 2Н2О в порах цементного камня кольматаций. Причем накопление этих веществ происходит тем быстрее, а уплотнение пор выше, чем выше основность цемента. Кольматация пор приводит к замедлению проникновения агрессивноного MgSO4.

Следовательно, стойкость вяжущего к этому виду коррозии понижается при введении активных минеральных добавок. Отсюда в таких средахнельзя применять облегченные цементные растворы с минеральными добавками типа диатомит, опока, тремел, пемза).

Шлаковые цементы по магнезиальной стойкости мало уступают портландцементу. Дело в том, что при магнезиальном разложении шлаковых гидросиликатов образуется значительное количество кремнекислоты, отличающейся благодаря особой структуре повышенной плотностью. Она оказывает существенное кольматирующее действие. Однако и в этом случае целесообразно повышать основность шлака. Добавлять глину и активные минеральные вещества к шлаку в этом случае недопустимо.

Хлористый магний менее агрессивен чем сернокислый, так как при обмене [Са(ОН)2 + MgCl2 = CaCl2 + Mg(OH)2] образуется хорошо растворимое вещество CaCl2 благодаря которому сохраняется равновесная концентрация ионов Са++.

**Углекислотная коррозия**

В пластовых водах как правило присутствует то или иное количество углекислого газа. Он действует разрушающе, поскольку понижает содержание Са(ОН)2 окисляя ее сначала до СаСО3, которая мало растворима, что будет вызывать понижение основности гидратов цемента. При поступлении новых порций СО2, СаСО3 окисляется до бикарбоната [ Са (НСО3)2], который хорошо растворим. При незначительной концентрации Са2 в водах процесс может затухнуть. Однако если кислота содержится в пластовом газе, то вследствие большой проницающей способности, диффузии и осмоса возможно быстрое разрушение камня. Если процесс ограничивается до СаСО3, то низкоосновные, если до Са (НСО3)2 – т о высокоосновные (см. ниже).

**Сульфатная коррозия**

Это вид коррозии, который связан с образованием соединений кристаллизующихся с увеличением объема. Примером такой коррозии являются взаимодействие с сульфатами кальция и натрия. Известно, что гидроалюминаты кальция могут присоединять гипс и образовывать гидросульфоалюминат. Последний кристаллизуется с увеличением объема, что вызывает внутренние напряжения и разрушение цементного камня.

(3 CaO ⋅ Al2O3 ⋅ 12H2O + 3(CaSO4 ⋅ 2H2O) + 13H2O =

= 3CaO ⋅ Al2O3 ⋅ 3CaSO4 ⋅ 31H2O

Однако не всегда наличие гидросульфоалюмината кальция в цементном камне говорит и сульфатной коррозии. Это вещество имеется в первичной структуре цементного камня. Только увеличение количества гидросульфатоалюмината говорит о происходящей сульфоалюминатной коррозии.

Одним из методов борьбы с сульфатной коррозией является понижение содержания трехкальциевого алюмината (не более 5%). При этом содержание плавней компенсируется за счет увеличения содержания окиси железа.

Наличие в пластовых водах хлоридов уменьшает отрицательное влияние сульфатов.

**Сероводородная коррозия**

Это один из распространенных на нефтяных и газовых месторождениях видов коррозии. При сероводородной коррозии наблюдается образование малорастворимых сульфидов кальция, алюминия и железа. Это приводит к понижению равновесной концентрации Са(ОН)2, Al(OH)3, Fe(OH)3, что в свою очередь вызывает разрушение гидратов кальция.

Наиболее энергично образуется сульфид железа, поэтому для повышения стойкости против сероводородной коррозии следует ограничивать в цементах содержание окислов железа, марганца и других тяжелых металлов. По отношению к цементному камню безвредны силикаты, карбонаты, щелочи и их соли. Однако сильные щелочи действуют на аллюминаты.

Нефть и нефтепродукты не опасны, но если в них есть нафтеновые кислоты и сульфаты, то они также разрушают цементный камень.

**Биологическая коррозия**

Этот вид коррозии изучен мало. Однако, видимо сводится в конечном итоге к какому либо химическому виду.

Так имеется много бактерий, которые выделяют углекислоту, что повлечет углекислотную коррозию. Некоторые бактерии могут окислять сульфаты сначала до сероводорода, а затем до серной кислоты. Отсюда и характер разрушения камня.

**Электрохимическая и электроосмотическая коррозии**

Источник – блуждающие токи (промышленные сети). Система обсадная колонна, цементный камень – земля являются проводниками. В этой системе всегда возможен перенос ионов, отсюда возможны и электрохимическая и электроосмотическая коррозии. Следует отметить, что цементные камни, бетоны (фундаменты) обладают как правило определенным электрическим потенциалом по отношению к земле.

**Разрушение цементного камня** может происходить под влиянием физических факторов (насыщение водой, попеременное замораживание и оттаивание, увлажнение и высыхание и т. п.), а также при химическом взаимодействии компонентов камня с агрессивными веществами, содержащимися в окружающей среде.

Морозостойкость цементного камня зависит от минерального состава клинкера, тонкости помола цемента и водопотребности, необходимой для получения укладываемой смеси. Среди минералов клинкера наименее морозостойким является СзА, максимально допустимое содержание которого в цементах для морозостойких бетонов должно составлять не более 5...8 %. Тонкость помола может быть в пределах от 3000 до 4000 см2/г, при этом важное значение имеет наличие в цементе наряду с тонкими фракциями относительно крупных зерен, которые обеспечивают «клинкерный фонд» для самозалечивания дефектов, возникающих при попеременных воздействиях среды. Увеличение водопотребности цемента снижает морозостойкость цементного камня, так как при этом повышается его капиллярная пористость (вода в порах геля не переходит в лед даже при сильных морозах). Поэтому в морозостойких бетонах значение В/Ц принимают не более 0,4...0,55.

**Коррозия первого вида** — разрушение цементного камня в результате растворения и вымывания некоторых его составных частей (коррозия выщелачивания). При действии воды на цементный камень вначале растворяется и уносится водой свободный гидроксид кальция, образовавшийся при гидролизе C3S и C2S, содержание которого в цементном камне через 1...3 мес твердения достигает 10...15%, а растворимость при обычных температурах— 1,3 г/л. После вымывания свободного гидроксида кальция и снижения его концентрации ниже 1,1 г/л начинается разложение гидросиликатов, 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.

Одной из мер ослабления коррозии выщелачивания является применение цемента с умеренным содержанием C3S и выдерживание бетонных изделий на воздухе для того, чтобы на их поверхности прошел процесс карбонизации и образовалась малорастворимая корка из СаСО3. Главным же средством борьбы с выщелачиванием гидроксида кальция является применение плотного бетона и введение в цемент активных минеральных добавок, связывающих Са(ОН)г в малорастворимое соединение — гидросиликат кальция

**Коррозия второго вида** 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 (кислотная, магнезиальная коррозия, коррозия под влиянием некоторых органических веществ и т. п.).

Коррозия под действием органических кислот, как и неорганических, быстро разрушает цементный камень.Вредное влияние оказывают и масла, содержащие кислоты жирного ряда (льняное, хлопковое, рыбий жир и т. п.). Нефть, нефтяные продукты (керосин, бензин, мазут, нефтяные масла) не опасны для цементного бетона, если в них нет остатков кислот, но они легко проникают через бетон. Продукты разгонки каменноугольного дегтя, содержащие фенолы, оказывают агрессивное воздействие на бетон.

Коррозия возникает и под действием минеральных удобрений, особенно аммиачных (аммиачная селитра и сульфат аммония). Аммиачная селитра, состоящая в основном из NH4NO3, действует на гидроксид кальция:

Са(ОН)2 + 2NH4NO3 + 2НаО = Ca(NO3)2 -4Н2О + 2NOa

Образующийся нитрат кальция хорошо растворяется в воде и вымывается из бетона. Из фосфорных удобрений агрессивен суперфосфат, состоящий в основном из Са(Н2РО4)2, гипса и содержащий небольшое количество свободной фосфорной кислоты.

**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 и промышленных водах, вступают в обменную реакцию с гидроксидом кальция, образуя гипс CaSO4-2H2O. Разрушение цементного камня в этом случае вызывается кристаллизационным давлением кристаллов двуводного гипса (гипсовая коррозия). Такая коррозия происходит при значительных концентрациях сульфатов в воде,

**Защита бетона и других материалов от коррозии**

Защита бетона и других материалов от коррозии вызывает большие расходы. Например, при строительстве химических заводов на антикоррозионную защиту зданий и аппаратов расходуется около 10...15% от общей стоимости строительства. Поэтому при строительстве зданий и сооружений необходимо прежде всего определить характер возможного действия среды на бетон, а затем разработать и осуществить нужные меры для предотвращения коррозии, которые в общем виде сводятся к следующему: 1) правильный выбор цемента, 2) изготовление особо плотного бетона, 3) применение защитных покрытий.

**Как можно защитить бетон?**

Защита строительных конструкций от биоповреждений предполагает проведение следующих мероприятий:

**1. Эксплуатационно-профилактические:**

- усиление вентиляции в целях понижения влажности воздуха и концентрации газов, способствующих развитию опасных микроорганизмов;

- герметизация с той же целью технологического оборудования;

- периодическая очистка и дезинфекция поверхности конструкций;

- нейтрализация агрессивных сред.

**2. Конструктивные:**

- придание поверхности конструкций формы, исключающей накопление на ней органических веществ, могущих служить пищей для микроорганизмов;

- устройство уклонов полов и отводящих лотков для сточных жидкостей.

**3. Строительно-технологические:**

- нанесение на бетонную поверхность лакокрасочных материалов;

- облицовка различными плитами;

- понижение проницаемости бетона;

- применение материалов, стойких к действию продуктов жизнедеятельности микроорганизмов, преимущественно к кислотам.

Методы защиты цементного камня от коррозии разнообразны, но всё они могут быть сведены в следующие группы:

- выбор надлежащего цемента;

- изготовление особо плотного бетона;

- применение защитных покрытий и облицовок, практически исключающих воздействие агрессивной среды на бетон.