

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ РОССИЙСКОЙ ФЕДЕРАЦИИ

ГОУ ВПО МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ

Л.С. Григорьева

ХИМИЯ В СТРОИТЕЛЬСТВЕ

Курс лекций

Москва 2010

УДК 544.3:691

Григорьева Л.С. Химия в строительстве: Курс лекций.
/Моск. гос. строит. ун-т. М.: МГСУ, 2010. – 104 с.

Конспект лекций по дисциплине «Химия в строительстве» составлен в соответствии с программой курса. В учебном пособии рассмотрены основы химической термодинамики, термохимии, поверхностных явлений. Даны классификации дисперсных систем. Представлены теоретические основы коррозионных процессов. Учебное пособие предназначено для студентов строительных вузов.

Р е ц е н з е н т ы

проф., канд. техн. наук **А.М. Орлова**,
проф., д-р техн. наук, зав. лаб ИНЭОС РАН **А.А. Аскадский**

Компьютерная правка и верстка *О.В. Суховой*

Лицензия ЛР №020675 от 09.12.97 г.

Подписано в печать 25.01. 2010 г.	Формат 60×84 1/16	Печать офсетная
И-294	Объем 6,5 п.л.	Т. 200
		Заказ 17

ГОУ ВПО Московский государственный строительный университет.
Ред.-изд. отдел. Тел. (499) 183-97-95, e-mail rio@mgsu.ru.
Типография МГСУ. Тел. (499) 183-91-90, (499) 183-67-92, (499) 183-91-44
E-mail: info@mgsuprint.ru

Л е к ц и я 1. ОСНОВЫ ТЕРМОДИНАМИКИ

ПЕРВОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ. ЗАКОН ГЕССА

Современное строительство использует великое множество самых разнообразных строительных материалов, из которых при помощи определенных строительных технологий и строится здание или сооружение. Основой технологических процессов, как производства строительных материалов, так и собственно технологии строительного производства являются основные законы природы. Поэтому при возведении любого здания необходимо учитывать самые разнообразные химические и физические процессы, происходящие в материалах при строительстве, сразу же после него или в процессе эксплуатации.

Теоретическим фундаментом таких процессов, прежде всего, являются основные положения термодинамики и, в частности, химической термодинамики.

Основываясь на теоретических положениях химической термодинамики можно рассчитывать и прогнозировать прочность твердых тел, устойчивость гидратных образований, определяющих прочность бетонов, обосновывать направление, по которому протекают процессы гидратации минеральных вяжущих. Знание максимального тепловыделения, скорости этого процесса необходимо при выборе цемента для гидротехнических и иных видов строительства. Без термодинамического анализа трудно оценить процессы коррозии строительных материалов и их защиты.

Классическая термодинамика первоначально занималась изучением теплоты, но в дальнейшем, она включила изучение превращений энергии во всех её формах.

Химическая термодинамика изучает:

1. Соотношения между теплотой и другими формами энергии в процессе химических реакций;
2. Возможность самопроизвольного протекания химических реакций в данных условиях;
3. Условия, при которых реакция находится в состоянии химического равновесия.

Теоретической основой химической термодинамики являются основные законы природы - первое и второе начала термодинамики.

Термодинамика оперирует понятиями система, термодинамический процесс. Система – совокупность тел, выделенных фактически

или мысленно из окружающей среды и находящихся во взаимодействии с окружающей средой. Если между этой системой и средой отсутствует какой-либо обмен энергией и веществом, то она называется изолированной (объем и энергия такой системы постоянны). Система называется закрытой, если между системой, и средой взаимодействие осуществляется только за счет обмена энергией, но без обмена веществом.

Система называется открытой, если взаимодействие между системой и средой выражается как в обмене энергией, так и в обмене веществом.

Термодинамический процесс – совокупность последовательных состояний, через которые проходит термодинамическая система при её взаимодействии с окружающей средой.

Состояние системы характеризуют параметрами: объемом V , давлением p , температурой T , концентрацией C и т. д.

Параметры, не зависящие от пути перехода системы из одного состояния в другое, а зависящие только от начального и конечного состояний, называют функциями состояния, например, внутренняя энергия тела. Эта энергия складывается из кинетической энергии молекул, энергии колебательного движения атомов, энергии электронов, внутрядерной энергии, энергии взаимодействия молекул и т.д., за исключением кинетической энергии системы в целом и потенциальной энергии ее положения в пространстве.

Абсолютное значение внутренней энергии определить невозможно, можно только измерить изменение внутренней энергии при переходе системы из одного состояния в другое. Если термодинамическая система с внутренней энергией U_1 , переходит в другое состояние с энергией U_2 , то изменение внутренней энергии ΔU не зависит от пути перехода, а зависит только от начального и конечного состояния системы, определяемого параметрами состояния (p , V , T).

Все изменения внутренней энергии при ее переходе от одного тела к другому можно разбить на две группы. В первую группу входит форма перехода энергии за счет хаотического столкновения молекул двух соприкасающихся тел. Мерой передаваемой таким способом энергии является теплота.

Теплота представлена интенсивным хаотическим движением молекул и атомов, из которых это вещество состоит, т.е неупорядоченным движением микрочастиц.

Во вторую группу входят многие формы перехода энергии при перемещении масс, состоящих из большого числа частиц, под дейст-

вием каких-либо сил. Общей мерой, передаваемой таким образом энергии является работа, т.е. работа включает в себя упорядоченную макроскопическую форму движения.

Теплота Q и работа A в общем виде не являются функциями состояния и характеризуют способы передачи энергии.

Взаимосвязь между внутренней энергией, теплотой и работой устанавливается на основе первого начала термодинамики.

Первое начало (закон) термодинамики непосредственно связано с законом сохранения и превращения энергии, который устанавливает эквивалентность ее форм. Этот закон является универсальным и подтверждается всем опытом человечества

«Во всех явлениях природы энергия не может исчезнуть бесследно или возникнуть из ничего. Энергия только превращается из одной формы в другую в строго эквивалентных соотношениях». Иногда этот закон формулируют в другой форме:

«Вечный двигатель первого рода невозможен, т.е. невозможно построить машину, которая выполняла бы механическую работу, не затрачивая на это соответствующего количества молекулярной энергии».

«В изолированной системе внутренняя энергия постоянна и определяется природой составляющих ее веществ, их массой и условиями существования».

Внутренняя энергия может изменяться только под влиянием внешних воздействий, то есть в результате сообщения системе количества теплоты Q и совершения над ней работы (A).

Условились считать положительными величинами теплоту, полученную системой, и работу, совершенную системой. Тогда из первого начала термодинамики следует, что теплота, подводимая к системе, идет на приращение внутренней энергии системы и на совершение работы против внешних сил:

$$Q = \Delta U + A \quad (1)$$

Данное уравнение представляет собой математическую формулировку первого закона термодинамики.

При изохорном процессе ($V = \text{const}$) теплота равна приращению внутренней энергии

$$Q_v = U_2 - U_1 = \Delta U,$$

т.е. все тепло расходуется на изменение внутренней энергии.

Уравнение первого начала термодинамики применительно к изобарным процессам, в которых совершается только работа расширения ($p = \text{const}$) имеет следующий вид:

$$Q_p = \Delta U + p \Delta V,$$

где

$$A = p \Delta V \quad (2)$$

или

$$\begin{aligned} Q_p &= U_2 - U_1 + p(V_2 - V_1) \\ Q_p &= (U_2 + pV_2) - (U_1 + pV_1), \\ U + pV &= H, \end{aligned} \quad (3)$$

Тогда

$$Q_p = H_2 - H_1 = \Delta H, \quad (4)$$

где H – это термодинамическая функция, называемая энтальпией. Ранее ее называли тепловой функцией или теплосодержанием системы. Она характеризует внутреннее состояние системы.

Физический смысл энтальпии можно представить следующим образом. Если процесс идет при постоянном давлении ($p = \text{const}$), то изменение энтальпии будет включать в себя изменение внутренней энергии и то количества тепла, которое расходуется на расширение системы, энтальпия представляет собой энергию расширенной системы.

Таким образом, теплота изобарного процесса равна приращению энтальпии системы во время этого процесса.

Энтальпия – функция состояния. Она не зависит от пути процесса, а зависит только от начального и конечного состояния системы.

Данное положение было сформулировано на основании опытных данных Г.И. Гессом и называется законом Гесса. Этот закон – математическое следствие первого начала термодинамики и составляет основу термохимии. Для практики наибольший интерес имеют термохимические расчеты теплового эффекта реакций.

При химических реакциях происходит изменение внутренней энергии системы. Если внутренняя энергия продуктов реакции меньше, чем у исходных ($U_2 < U_1$), то разность внутренних энергий (ΔU) выделяется в виде теплоты. При увеличении внутренней энергии ($U_2 > U_1$) реакция идет с поглощением тепла.

Количество теплоты, выделяющееся или поглощающееся при реакции, называется тепловым эффектом.

Тепловой эффект химической реакции при постоянном объеме равен приращению внутренней энергии системы во время реакции ($Q_v = \Delta U$). Если это изобарный процесс, то тепловой эффект реакции равен приращению энтальпии.

Тепловой эффект химической реакции зависит только от вида и состояния исходных веществ и конечных продуктов, но не зависит от промежуточных состояний и путей перехода (закон Гесса).

Для эндотермических реакций, т.е. реакций идущих с поглощением тепла, тепловой эффект имеет отрицательное значение, а энтальпия положительное, для экзотермических реакций, идущих с выделением тепла, значения будут обратными ($\Delta Q_p = -\Delta H$).

Эндотермическая реакция $-\Delta Q_p$; $+\Delta H$;

Экзотермическая реакция $+\Delta Q_p$; $-\Delta H$.

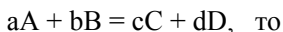
Если реакция происходит в конденсированных фазах, то различиями между ΔU и ΔH можно пренебречь.

Из закона Гесса вытекают три важных следствия.

Следствие 1. Энтальпия реакции равна разности энтальпий образования продуктов и реагентов:

$$\Delta H_p = \sum (\Delta H \text{ обр.}) (\text{прод.}) - \sum (\Delta H \text{ обр.}) (\text{реаг.}).$$

Так, если уравнение реакции в общем виде записать следующим образом:



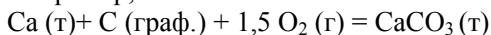
$$\Delta H_p = [c(\Delta H \text{ обр.}) (C) + d(\Delta H \text{ обр.}) (D)] - [a(\Delta H \text{ обр.}) (A) + b(\Delta H \text{ обр.}) (B)].$$

Теплота образования это тепловой эффект реакции образования одного моля соединения из простых веществ.

Стандартные теплоты образования вычисляют при стандартных условиях: 298 °K и 101325 Па.

Простые вещества рассматриваются в той модификации и в том агрегатном состоянии, в каких они устойчивы при стандартных условиях. Энтальпия простого вещества равно нулю. Если вещество имеет несколько аллотропных модификаций, то нулевое значение энтальпии имеет вещество в наиболее устойчивой аллотропной модификации. При записи термохимических уравнений указывается агрегатное состояние веществ.

Например,

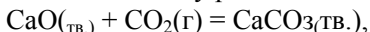


$$\Delta H = -1206 \text{ кДж.}$$

В термохимических уравнениях применяют дробные коэффициенты для того, чтобы показать тепловой эффект реакции при образовании 1 моль вещества.

Пример 1:

Найдите теплоту реакции



если известно (из таблиц стандартных величин), что теплоты образования CaO , CO_2 и CaCO_3 равны соответственно $-636,46$; $-394,07$ и -1206 кДж/моль .

В соответствии с законом Гесса тепловой эффект реакции (ΔH_p) равен разности между суммой теплот образования (энтальпий) продуктов реакции (ΔH_{CaCO_3}) и суммой энтальпий исходных продуктов ($\Delta H_{\text{CaO}} + \Delta H_{\text{CO}_2}$).

Тогда $\Delta H_p = -1206 - (-636,46 + (-394,07)) = -175,47 \text{ кДж}$.

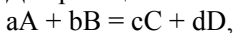
Ответ: $\Delta H_p = -175,47 \text{ кДж}$. Процесс идет с выделением тепла.

Соответственно можно определить также тепло, затрачиваемое на обратный процесс термической диссоциации известняка (CaCO_3) при получении из него извести и углекислого газа.

Следствие 2. Энтальпия реакции равна разности энтальпий сгорания реагентов и продуктов:

$$\Delta H_p = \sum (\Delta H_{\text{сгор.}}) (\text{реаг.}) - \sum (\Delta H_{\text{сгор.}}) (\text{прод.})$$

Для реакции:



$$\Delta H_p = [a(\Delta H_{\text{сгор.}}) (A) + b(\Delta H_{\text{сгор.}}) (B)] - [c(\Delta H_{\text{сгор.}}) (C) + d(\Delta H_{\text{сгор.}}) (D)]$$

Тепловые эффекты (энтальпии) получают обычно на основе экспериментальных данных. В специальном приборе, который назван калориметром или калориметрической бомбой, проводят химическую реакцию с точно известными массами реагентов. Зная теплоемкость прибора, по изменению температуры в нем можно определить тепловой эффект реакции и занести найденное значение в справочник.

Следствие 3. Термохимические уравнения реакций можно складывать и вычитать, умножать и делить, записывать справа налево, несмотря на подчас практическую неосуществимость обратных реакций. Это следствие приходит на помощь, когда соединения либо не удастся получить при непосредственном взаимодействии простых веществ, либо они не горят. Так, сульфат кальция не получается при непосредственном смешении в калориметре кальция, кислорода и серы. В этой случае поступают следующим образом. Последовательно проводят четыре реакции, измеряя их тепловые эффекты (табл. 1). Энтальпия образования сульфата кальция из простых веществ будет равна сумме энтальпий четырех проведенных реакций.

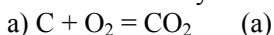
**Суммирование уравнений реакций и энтальпий
согласно третьему следствию из закона Гесса**

№	Уравнение реакции	ΔH_p
1	$\text{Ca} + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{CaO}$	ΔH_1
2	$\text{S} + \text{O}_2 = \text{SO}_2$	ΔH_2
3	$\text{SO}_2 + \frac{1}{2} \text{O}_2 = \text{SO}_3$	ΔH_3
4	$\text{CaO} + \text{SO}_3 = \text{CaSO}_4$	ΔH_4
	$\text{Ca} + \text{S} + 2\text{O}_2 = \text{CaSO}_4$	$\Delta H_p = \Delta H_1 + \Delta H_2 + \Delta H_3 + \Delta H_4$

Пример 2:

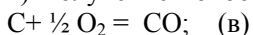
В качестве примера можно рассмотреть и процесс образования диоксида углерода CO_2 :

Первый вариант: получение диоксида углерода, при непосредственном сжигании угля:

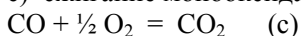


Второй вариант: проведение процесса в две стадии:

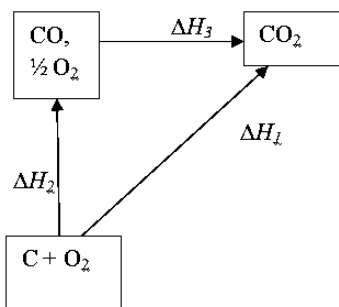
в) получение монооксида углерода



с) сжигание монооксида углерода в токе кислорода



$$\Delta H_a = \Delta H_b + \Delta H_c$$



Практически невозможно измерить теплоту сгорания углерода до монооксида, но экспериментально можно определить тепловые эффекты первой и третьей реакций. Используя закон Гесса, если два из тепловых эффектов известны, вычисляем третий.

$$\Delta H_b = \Delta H_a - \Delta H_c.$$

Термохимические данные позволяют рассчитывать энергию кристаллической решетки. Эта важная характеристика связана с твердостью, прочностью вещества и его термостойкостью, способностью веществ к гидратации (сродству с растворителем).

Для трехкальциевого силиката (3CaOSiO_2) и двухкальциевого силиката (2CaOSiO_2), входящих в качестве основных составляющих в цемент (в котором они представлены алитом и белитом соответственно), энергии кристаллической решетки равны 10768 и 7240 кДж/моль; для оксида кальция CaO (тривиальное название негашеная известь) значительно ниже – 3528 кДж/моль. На основании этих данных можно сделать вывод, что наибольшей способностью к гидратации обладает оксид кальция.

Получение надежных данных об энергии кристаллических решеток позволяет решать практические задачи, например, получение электротехнических бетонов с оптимальными характеристиками в отношении электрического пробоя (работы Ю. Н. Вершинина и его сотрудников).

Термохимические данные помогают решать и вопросы, связанные с выбором охлаждающих смесей.

При замораживании насыщенных водой пористых строительных материалов: кирпича, бетона, грунтов и т. п. вода превращается в лед, что приводит к разрушению этих материалов. Одно из средств предотвращения льдообразования – растворение в воде различных веществ. Это необходимо, например, при борьбе с гололедом, при производстве бетонных работ в зимнее время и в некоторых других случаях

Обычно строители для снижения температуры замерзания растворов применяют растворы солей сильных электролитов. Из них большой популярностью пользуются хлорид кальция и поваренная соль (хлорид натрия).

Если смешивать соль хлорида кальция с водой в различных массовых соотношениях, то образующиеся растворы солей замерзают при различных температурах.

Наименьшей температурой является температура – 55°C; Этой температуре соответствует раствор с концентрацией хлорида кальция 45,75 кг на 100 кг воды. Такую, наименьшую температуру называют эвтектической от слова «эвтектика», что значит «хорошо обрабатываемый» (этот термин впервые был применен к сплавам). Эвтектика - жидкая система (раствор или расплав), находящаяся

при данном давлении в равновесии с твёрдыми фазами, число которых равно числу компонентов системы.

Преимуществом раствора хлорида кальция перед многими другими солями, в том числе и перед более дешевой поваренной солью, является низкое значение его эвтектической температуры. Так, если ввести в грунт хлорид кальция, то он не замерзнет при низких температурах. Несмерзшийся грунт легко уплотняется обычными средствами.

Для «холодного» бетона это важное свойство хлорида кальция удачно сочетается с тем, что он значительно ускоряет твердение цемента, причем может одновременно несколько пластифицировать

Поваренную соль, эвтектическая температура раствора которой равна $-21,2^{\circ}\text{C}$, можно применять при менее суровых условиях зимы, причем следует учесть, что ее действие как ускорителя твердения цементов выражено слабее, чем у хлорида кальция.

На основе первого начала термодинамики составляют энергетический баланс, который может быть представлен в виде уравнения, связывающего приход и расход энергии.

Материальный баланс – это основное звено в оценке технико-экономической эффективности химического процесса. На основании данных материального баланса определяют основные технико-экономические показатели процесса: выход, селективность, степень превращения, расходные коэффициенты. Данные материального баланса используются при составлении теплового (энергетического) баланса.

Различают теоретический (стехиометрический) и практический материальный баланс. Теоретический материальный баланс рассчитывают с учетом только стехиометрии целевой реакции. Практический материальный баланс рассчитывают с учетом состава исходного сырья, избытка одного из исходных реагентов, степени превращения, селективности, потерь сырья или готового продукта.

Расчеты материального баланса проводят в единицах массы (кг, тонны) или массового потока (кг/мин, т/ч). Более упрощенный расчет получается при использовании мольного потока или числа молей. Однако правильность составления материального баланса определяется только после сравнения приходной и расходной частей, выраженных в единицах массы (или массового потока). При балансовых расчетах обычно наблюдается расхождение между суммой прихода и расхода, которое не должно превышать 5% для промышленных процессов. Как правило, для химико-технологических про-

цессов составляют тепловой баланс. Применительно к тепловому балансу закон сохранения энергии можно сформулировать следующим образом: приход теплоты в данном цикле производства должен быть точно равен расходу ее в этом же цикле.

При этом должно быть учтено теплосодержание каждого компонента, как входящего, так и выходящего из процесса или аппарата, а также теплообмен с окружающей средой.

Уравнение теплового баланса:

$$\Sigma Q_{\text{пр}} = \Sigma Q_{\text{расх}}$$

или

$$\Sigma Q_{\text{пр}} - \Sigma Q_{\text{расх}} = 0.$$

Для аппаратов (процессов) непрерывного действия тепловой баланс составляют на единицу времени, а для аппаратов (процессов) периодического действия – на время цикла (или отдельного перехода) обработки.

Тепловой баланс рассчитывают по данным материального баланса с учетом тепловых эффектов (экзотермических и эндотермических) химических реакций и физических превращений (испарение, конденсация и т.п.), происходящих в аппарате с учетом подвода теплоты извне и отвода ее с продуктами реакции, а также через стенки аппарата.

Тепловой баланс, подобно материальному, выражают в виде таблиц, диаграмм, а для его расчета используют следующее уравнение:

$Q_t + Q_{\text{ж}} + Q_g + Q_f + Q_p + Q_{\text{п}} = Q'_t + Q'_{\text{ж}} + Q'_g + Q'_f + Q'_p + Q'_{\text{п}}$,
где $Q_t, Q_{\text{ж}}, Q_g$ – количество теплоты, вносимое в аппарат твердыми, жидкими и газообразными веществами соответственно;

$Q'_t, Q'_{\text{ж}}, Q'_g$ – количество теплоты, уносимое из аппарата выходящими продуктами и полупродуктами реакции и не прореагировавшими исходными веществами в твердом, жидком и газообразном виде;

Q_f и Q'_f – теплота физических процессов, происходящих с выделением и поглощением (Q'_f) теплоты; Q_p и Q'_p – количество теплоты, выделяющееся в результате экзо- и эндотермических реакций (Q'_p);

$Q_{\text{п}}$ – количество теплоты, подводимое в аппарат извне (в виде дымовых газов, нагретого воздуха, сжигания топлива, электроэнергии и т.п.);

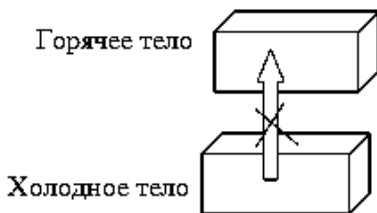
$Q'_{\text{п}}$ – потери тепла в окружающую среду, а также отвод тепла через холодильники, помещенные внутри аппарата.

ВТОРОЕ НАЧАЛО ТЕРМОДИНАМИКИ

Первое начало термодинамики в общем виде представляет собой закон сохранения и превращения энергии, с его помощью можно решить многие вопросы химии и химической технологии. Но ответить на многие вопросы, например, в каком направлении будет в действительности протекать процесс, при каком соотношении концентраций реагентов установится равновесие, как температура, давление будут влиять на это состояние – первый закон не может. Ответы на эти вопросы дает второе начало термодинамики.

Второе начало термодинамики, так же как и первое, является обобщением опыта всего человечества. Имеется много различных формулировок второго начала термодинамики:

«Никакая совокупность процессов не может сводиться к передаче тепла от холодного тела к горячему, тогда как передача тепла от горячего тела к холодному может быть единственным результатом процессов» (Клаузиус).



«Никакая совокупность процессов не может сводиться только к превращению теплоты в работу, тогда как превращение работы в теплоту может быть единственным результатом процессов» (Томсон).

«Невозможно создание вечного двигателя второго рода» (Оствальд). Под вечным двигателем второго рода подразумевается такая машина, которая производила бы работу только за счет поглощения теплоты из окружающей среды (без передачи части теплоты холодильнику). При работе такой машины закон сохранения энергии не нарушается, но такая машина противоречит второму закону термодинамики. Невозможно стопроцентное превращение теплоты в работу посредством тепловой машины, т.е. невозможна тепловая машина с КПД равным единице.

Цикл Карно – это цикл, который обладает наибольшим КПД.

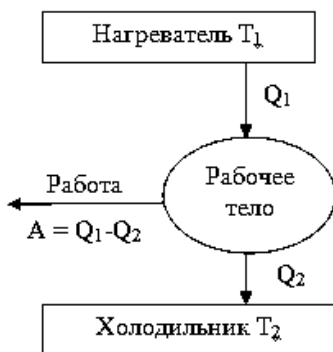
Уравнение, полученное для цикла Карно, является математическим выражением второго начала термодинамики:

$$dA/Q = dT/T. \quad (5)$$

Второе начало термодинамики делит все процессы на самопроизвольные неравновесные и равновесные.

Процессы, протекающие без затрат извне называются самопроизвольными. Эти процессы могут происходить как в изолированной системе, так и в открытой. Процессы, которые совершаются только в результате воздействия извне, называются вынужденными. Они в изолированной системе происходить не могут.

Для осуществления таких процессов требуется передача энергии со стороны окружающей среды в форме теплоты или работы.



Фактически все процессы, протекающие в природе, самопроизвольные и протекают только в одном направлении. Так, газ расширяется в область пониженного давления, вода падает с высоты, теплота переходит от более нагретого тела к менее нагретому телу. Обратного течения этих процессов никогда не наблюдается, хотя это и не противоречило бы первому закону термодинамики.

Всякий самопроизвольный процесс в конечном итоге приводит систему к равновесию. Равновесие достигается и в химических реакциях.

Равновесные процессы можно рассматривать как непрерывную последовательность термодинамически равновесных состояний системы (заметные изменения внешних параметров проходят за время, значительно превосходящее время релаксации системы). Как правило, это двусторонний процесс.

Неравновесные процессы – это процессы, в которых внешние условия меняются быстрее, чем устанавливается состояние термо-

динамического равновесия. Процесс проходит с конечной скоростью и является односторонним.

Работа неравновесного процесса меньше работы, совершаемой в равновесном процессе.

Все реальные процессы, протекающие в природе, являются неравновесными.

Обратимые – это процессы, допускающие в принципе возможность осуществления такого обратного процесса, который переводит систему в исходное состояние, и состояние окружающей среды при этом не изменяется (равновесное)

Необратимые – это процессы, любое обращение которых сопровождается изменением состояния окружающей среды.

Теоретически все реакции обратимы, а необратимость связана со смещением равновесия в одну сторону, например, вследствие удаления из сферы реакции одного из продуктов взаимодействия. В зависимости от условий (концентрация, давления, температура), при которых осуществляется данная реакция, может изменяться и направление реакции, и состояние равновесия.

Некоторые процессы являются истинно необратимыми. Их никаким способом нельзя провести как обратимые. Это процессы, единственным результатом которых является превращение работы в теплоту (например, механическое трение твердых поверхностей, внутреннее трение в жидкостях и газах, теплопроводность). Необратимые самопроизвольные процессы протекают в направлении, которое приближает систему к состоянию равновесия и связаны с передачей теплоты или беспорядочным движением молекул.

Исследование цикла Карно приводит к представлению об энтропии S .

$$\begin{aligned}\dot{q} &= A / Q_1 = Q_1 - Q_2 / Q_1 = T_1 - T_2 / T_1 \\ 1 - (Q_2 / Q_1) &= 1 - (T_2 / T_1), \\ Q_1 / T_1 &= Q_2 / T_2\end{aligned}$$

Отношение Q / T получило название *приведенной теплоты*.

Второе начало термодинамики постулирует, что существует важнейшее физическое свойство системы – *энтропия*, ее изменение в равновесном изотермическом процессе равно приведенной теплоте $\Delta S = Q / T$ или для элементарного процесса

$$dS = \delta Q / T, \quad (6)$$

т.е. изменение энтропии происходит под действием энергии, передаваемой в виде теплоты.

Энтропия – функция состояния – ее изменение определяется энтропией начального и конечного состояния системы и не зависит от пути перехода.

$\Delta S = S_2 - S_1$. Энтропия экстенсивное свойство. Это означает, что общая энтропия системы равна сумме энтропий составных частей:

$$S_{\text{общ}} = \sum S = S_1 + S_2 + S_3 + \dots$$

Кратко изменение энтропии кругового процесса записывается так:

$$\oint dS = 0. \quad (7)$$

Это уравнение справедливо для любого замкнутого цикла, в том числе и для самопроизвольных процессов.

Так как изменение энтропии не зависит от пути и характера процесса.

$dS_{\text{равн.}} = dS_{\text{неравн.}}$, в этих процессах отличаются только приведенные теплоты.

Равн. $1/T = 0$; $Q_{\text{неравн.}}/T < 0$, следовательно:

$$dS_{\text{неравн.}} > \delta Q/T, \quad (8)$$

Объединяя уравнения 7 и 8, получаем: $dS \geq \delta Q/T$ или

$$\delta Q \leq T dS. \quad (9)$$

Это неравенство Клаузиуса представляет собой аналитическое выражение второго начала термодинамики.

Совместное решение уравнений (2) и (9) дает объединенное уравнение первого второго начал термодинамики:

$$dU + pdV \leq TdS \quad \text{или} \quad dU \leq TdS - pdV. \quad (10)$$

Второй закон термодинамики не абсолютный закон природы (в отличие от первого), он носит статистический характер, и применим только к системам из большого числа частиц.

Установление статистической природы второго начала термодинамики позволило Больцману определить статистический смысл энтропии:

$$S = k \ln W, \quad (11)$$

где k – постоянная Больцмана (R/N_A);

W – термодинамическая вероятность.

Энтропия зависит от всех видов движения частиц, содержащихся в молекуле. Для каждого данного вещества энтропия возрастает при всех процессах, вызываемых движением частиц (испарение, плавление, диффузия). Энтропия возрастает при ослаблении связей между атомами в молекулах и при разрыве их. Наоборот, с упрочнением связей уменьшается энтропия.

Энтропия – мера неупорядоченности состояния системы. При самопроизвольном протекании процесса в изолированной системе ее энтропия возрастает.

Изменения энтропии $\Delta S = \sum (vS_0)_{\text{кон.}} - \sum (vS_0)_{\text{исх.}}$, определяют направление и предел течения самопроизвольных процессов для

изолированных систем, но не могут быть критерием направленности реальных химических процессов.

Внутренняя энергия тела (системы) неоднородна. Часть ее, способную к превращениям и производству полезной работы Гельмгольц назвал «свободной» энергией (функция или энергия Гельмгольца, изохорно-изотермический или просто изохорный потенциал) – F , другая часть теряется в виде теплоты и связана с энтропией тела и температурой процесса – TS (связанная энергия).

Таким образом, внутренняя энергия – это сумма свободной и связанной энергий: $U = F + TS$.

Энергия Гельмгольца: $F = U - TS$ или $\Delta F = \Delta U - T\Delta S$

Направленность изохорно-изотермических процессов определяется соотношением:

$$\Delta F \leq -\Delta F \leq -(\Delta U - T\Delta S),$$

Знак равенства относится к равновесному процессу, знак меньше к самопроизвольному процессу.

В изобарно-изотермическом процессе «свободная» энергия обозначается термодинамической функцией энергией Гиббса (свободная энтальпия, изобарно-изотермический или изобарный потенциал). Энтальпия процесса равна сумме «свободной» и «связанной» энергий:

$$H = G + TS,$$

Абсолютные значения энергии Гиббса и энергии Гельмгольца определить невозможно, поэтому определяют только изменения этих термодинамических потенциалов.

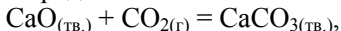
Энергия Гиббса $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$,

Критерием самопроизвольности процесса является: $\Delta G < 0$.

Критерием равновесия систем с постоянным составом: $\Delta G = 0$.

Пример 3:

Определите изменение свободной энергии для реакции



Используем выражение $\Delta G = \Delta H - T\Delta S$.

Энтальпию реакции рассчитываем по закону Гесса:

$$\Delta H_p = -1206 - (-636,46 + (-394,07)) = -175,47 \text{ кДж.}$$

Используя стандартные величины, находим изменение энтропии:

$$\Delta S_{\text{CaCO}_3} = 92,9 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta S_{\text{CO}_2} = 213,6 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta S_{\text{CaO}} = 39,7 \text{ Дж/моль} \cdot \text{К}$$

$$\Delta S_p = \sum (vS_0)_{\text{кон.}} - \sum (vS_0)_{\text{исх.}}$$

$$\Delta S_p = 0,0929 - (0,0397 + 0,2136) = -0,1604 \text{ кДж.}$$

$$\Delta G = -175,47 - 298 \cdot (-0,1604) = -127,67 \text{ кДж/моль}$$

Следовательно, эта реакция идет с уменьшением свободной энергии, т. е. протекает самопроизвольно.

Первый закон термодинамики нарушений не знает, а второй в силу его статистического характера может нарушаться. Если окажется, что второй закон нарушен, то это значит, что совершился маловероятный, но в принципе возможный процесс.

Такое явление незначительных и кратковременных самопроизвольных отклонений от состояния равновесия носит название флуктуаций и играет существенную роль в ряде физико-химических превращений, например в возникновении кристаллов, из пересыщенных растворов, что очень важно для понимания процессов твердения вяжущих веществ. Благодаря флуктуации плотности в небольших частях объема концентрация вещества оказывается несколько большей, чем средняя концентрация того же вещества во всем объеме жидкости.

Термодинамика не учитывает ни фактора времени, ни фактора скорости; она информирует лишь о принципиальной возможности осуществления того или иного процесса.

Вопросами скорости реакций занимается химическая кинетика.

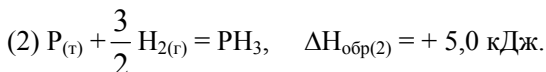
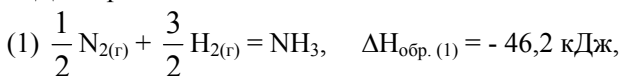
ВОПРОСЫ

1. В каких процессах теплота, получаемая системой из окружающей среды, равна изменению энтальпии системы?

2. В каких процессах теплота, получаемая системой из окружающей среды, равна приращению внутренней энергии?

3. Как будут отличаться тепловые эффекты реакций, если количества веществ всех реагирующих соединений увеличить в 2 раза? Ответ мотивируйте.

4. Даны реакции:



А) Экзо- или эндотермическими являются реакции?

Б) Для получения какого соединения, NH_3 или PH_3 , требуются энергетические затраты?

5. Какая термодинамическая функция определяет направленность процесса в изолированной системе?

Л е к ц и я 2. ХАРАКТЕРИСТИКА ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

КЛАССИФИКАЦИЯ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Многие строительные материалы представляют собой дисперсные системы. Что же это за системы?

При измельчении одного вещества, находящегося, например, в твердом состоянии, в другом, жидком или газообразном, можно получить частицы твердого вещества все меньшего и меньшего размера, распределенные в жидкости или газе. Процесс дробления одного вещества в другом называется диспергированием. Полученные в результате гетерогенные системы, состоящие из частиц одного вещества, распределенных в однородной среде другого, называются дисперсными системами. Т.е. дисперсная система – это система, в которой хотя бы одно вещество находится в раздробленном состоянии.

Та часть системы, которая находится в измельченном состоянии, называется *дисперсной фазой*. Фаза считается дисперсной, если вещество раздроблено, хотя бы в одном направлении. Если вещество раздроблено только по высоте, образуются пленки (ткани, пластинки и т.д.). Если вещество раздроблено и по высоте и по ширине, образуются волокна, нити, капилляры. Наконец, если вещество раздроблено по всем трем направлениям, дисперсная фаза состоит из дискретных частиц.

Сплошная фаза, в которой распределена дисперсная фаза, называется *дисперсионной средой*. Для дисперсных систем характерны два общих признака: гетерогенность и дисперсность.

Гетерогенность указывает на наличие межфазной поверхности, т. е. на неоднородность системы.

Дисперсность (раздробленность) – определяется степенью измельчения вещества дисперсной фазы, т.е. размерами частиц. Понятие дисперсности распространяется на широкую область размеров тел: от несколько больших, чем простые молекулы, до видимых невооруженным глазом, т.е. от 10^{-7} до 10^{-2} см.

Мерой дисперсности, как правило, служит поперечный размер частиц “a”, если это сферические частицы с диаметром “d”, если частицы имеют форму куба - ребро куба “l”. Обратную величину $D=1/a$, называют дисперсностью. Дисперсность определяется удельной поверхностью $S_{уд}$, т.е. межфазной поверхностью, приходящейся на единицу объема дисперсной фазы. Чем меньше размер частиц, тем больше дисперсность или удельная поверхность, и наоборот.

Системы с частицами одного размера называют монодисперсными. Их можно приготовить только искусственно, используя специальные приемы. Большинство же систем полидисперсно, т.е. содержит частицы разных размеров.

По мере роста дисперсности увеличивается и удельная поверхность, приходящаяся на единицу объема.

Удельную поверхность дисперсной системы легко вычислить, если известны размер и форма частиц.

Классификация дисперсных систем.

1. *По агрегатному состоянию фаз* (классификация предложена В.Оствальдом). Существует 8 типов дисперсных систем. Для краткости их обозначают дробью, числитель которой указывает на агрегатное состояние дисперсной фазы, а знаменатель – дисперсионной среды (табл.2.).

2. *По структуре.*

Выделяют 2 вида: свободnodисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не связаны между собой (суспензии, эмульсии, пены, аэрозоли), связнодисперсные, в которых частицы дисперсной фазы не могут перемещаться свободно. К связнодисперсным системам относятся гели, студни, твердые растворы (сплавы), пористые тела.

3. *По дисперсности.*

В зависимости от степени дисперсности частиц различают:

- Грубодисперсные, с размером частиц от 10^{-3} до 10^{-2} см и более (грубые суспензии, песок);
- Микрогетерогенные, с размером частиц от 10^{-4} до 10^{-5} см (эмульсии, тонкие суспензии, аэрозоли, порошки);
- Ультрамикрогетерогенные системы (коллоидно-дисперсные), с размером частиц от 10^{-6} до 10^{-7} см (золи).

4. *По межфазному взаимодействию.*

В зависимости от интенсивности взаимодействия дисперсной фазы с дисперсионной средой различают лиофильные и лиофобные системы.

Леофильные системы характеризуются взаимодействием дисперсной фазой с дисперсионной средой, а, следовательно, и растворяться в ней.

Леофобные системы характеризуются тем, что дисперсная фаза не способна взаимодействовать с дисперсионной средой, а следовательно и растворяться в ней.

Если дисперсионной средой является вода, то соответствующие системы называются гидрофильными и гидрофобными.

Т а б л и ц а 2

Классификация дисперсных систем по агрегатному состоянию фаз

Дисперсная фаза	Дисперсионная среда	Условное обозначение	Название системы и примеры
Твердая	Твердая	Т/Т	Твердые гетерогенные системы: минералы, сплавы, твердые золи
	Жидкая	Т/Ж	Суспензии и золи: пульпы, взвеси, пасты, краски, золи металлов в воде
	Газовая	Т/Г	Аэрозоли: пыли, дымы, порошки
Жидкая	Твердая	Ж/Т	Капиллярные системы: жидкость в пористых телах, адсорбенты в растворах
	Жидкая	Ж/Ж	Эмульсии: нефть, кремы, молоко
	Газовая	Ж/Г	Аэрозоли: туманы, облака.
Газовая	Твердая	Г/Т	Пористые тела: твердые пены, адсорбенты в газах, пемза, пенобетон, пенопласт
	Жидкая	Г/Ж	Пены: флотационные, противопожарные, мыльные.
	Газовая	—	Не являются гетерогенными системами

В гидрофильных системах дисперсная фаза хорошо взаимодействует с водой, а в гидрофобных – плохо.

Эта классификация пригодна только для систем с жидкой дисперсионной средой.

Характерным свойством дисперсных систем является наличие большой межфазной поверхности. Поэтому определяющими свойствами являются свойства поверхности, а не частиц в целом. Характерными являются процессы, протекающие на поверхности, а не внутри фазы.

ВОПРОСЫ

1. Какие системы называются дисперсными?
2. Относятся ли к дисперсным системам строительные растворы, краски? Что в них является дисперсной фазой и дисперсионной средой?

3. Основные признаки дисперсных систем? Какие процессы (протекающие на поверхности или внутри фазы) являются определяющими?
4. Охарактеризуйте такие понятия, как лиофильность и лиофобность.
5. Что является мерой дисперсности?
6. По каким признакам классифицируют объекты коллоидной химии
7. Охарактеризуйте ультрамикрорегетерогенные системы.
8. Имеются дисперсные системы: т/ж, ж/т. Охарактеризуйте такие системы.
9. Как влияет дисперсность вещества на его реакционную способность?
10. К каким системам относятся лиозоли, согласно классификации дисперсных систем по размерам частиц дисперсной фазы ?
11. Какова дисперсность (D), если дисперсная фаза состоит из сферических частиц радиусом (r)?

Л е к ц и я 3. ПОВЕРХНОСТНЫЕ ЯВЛЕНИЯ

Поверхность жидкости, соприкасающаяся с другой средой, например, с ее собственным паром, находится в особых условиях по сравнению с остальной массой жидкости. Эти особые условия возникают потому, что молекулы поверхностного слоя в отличие от молекул в ее глубине, подвергаются неодинаковому притяжению молекул жидкости и газа. Каждая молекула внутри жидкости со всех сторон притягивается соседними молекулами, расположенными на расстоянии радиуса сферы действия межмолекулярных сил (рис. 1). В результате силы компенсируются, поэтому равнодействующая всех сил равна нулю ($F = 0$). У молекул поверхностного слоя части сферы действия межмолекулярных сил находятся в газовой фазе. Так как плотность газа меньше плотности жидкости, то равнодействующая всех сил ($F \neq 0$) будет направлена внутрь жидкости перпендикулярно ее поверхности. Эта сила, отнесенная к единице поверхности (к 1 см^2), называется внутренним или молекулярным давлением.

Молекулярное давление определяется силой сцепления молекул, оно тем выше, чем полярнее молекулы вещества. Так для молекул воды эта величина равна 14 000 атм, для бензола – 3 800 атм.

Молекулярное давление – большая величина, поэтому жидкости мало сжимаются под влиянием внешних давлений.

Фаза I водяной пар в воздухе

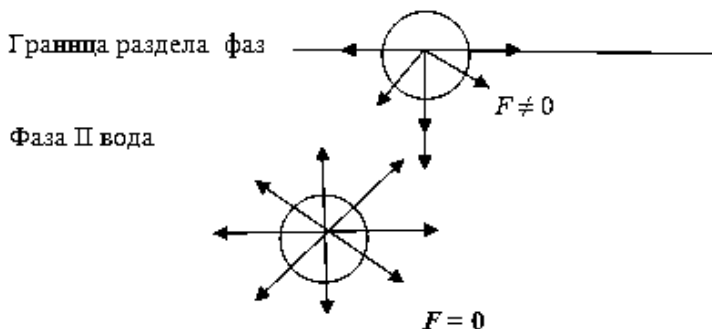


Рис. 1. Схема действия межмолекулярных сил

Таким образом, поверхностные молекулы жидкости всегда находятся под действием силы, стремящейся втянуть их внутрь, т.е., возникает поверхностное натяжение σ , стремящееся сократить поверхность.

Сила, с которой молекулы поверхностного слоя втягиваются внутрь объема фазы, определяется межмолекулярными взаимодействиями в соприкасающихся фазах. При создании какой-либо новой поверхности раздела фаз необходимо переместить молекулы из объема фазы на поверхность, т.е. преодолеть межмолекулярное взаимодействие, совершить работу по образованию поверхности. Поверхностное натяжение можно представить и как энергию переноса молекул из объема фазы на поверхность.

Таким образом: поверхностное натяжение – это работа, затраченная на образование единицы поверхности, но это не полная энергия поверхности, а максимально полезная работа, затраченная на образование единицы поверхности, т.е. представляет собой удельный (на 1 см^2) изобарный потенциал поверхности.

Поверхностное натяжение различных жидкостей неодинаково и зависит: от мольного объема; полярности молекул; способности молекул к образованию водородной связи между собой; и др.

Как правило, физико-химические системы стремятся уменьшить свою поверхность, в результате уменьшается и энергия поверхности,

и уменьшается тем сильнее, чем большим поверхностным натяжением обладают фазы, входящие в эту систему. Поэтому поверхностное натяжение можно рассматривать как меру избытка поверхностной энергии, приходящейся на единицу поверхности. Избыток возникает за счет некомпенсированности сил межмолекулярного взаимодействия у молекул поверхностного слоя. В этом и состоит физический смысл понятия «поверхностное натяжение».

Поверхностное натяжение зависит от природы жидкости и от температуры. Чем слабее силы межмолекулярного взаимодействия в данной жидкости, тем меньше ее поверхностное натяжение.

С повышением температуры силы взаимного притяжения между молекулами ослабевают, уменьшается и поверхностное натяжение.

Было установлено существование такой температуры, при которой $\sigma = 0$. Выше этой температуры вещество уже не может находиться в жидком состоянии, эта температура называется критической температурой.

Возрастание изобарного потенциала при увеличении поверхности вещества может сильно влиять на положение равновесия в химической реакции.

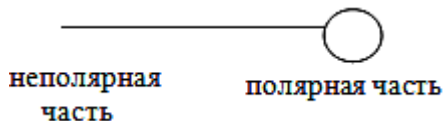
Эффекты проявляются особенно заметно при высокой дисперсности и у веществ в аморфном состоянии. Это метод повышения химической активности веществ (пыли, эмульсии).

Сильное увеличение поверхности (количественное изменение) приводит к приобретению материалом новых качеств.

В зависимости от влияния различных веществ на поверхностное натяжение водных растворов можно выделить две группы:

- поверхностно-активные вещества (ПАВ);
- поверхностно-инактивные вещества (ПИВ).

ПАВ снижают поверхностное натяжение. К ним относятся органические вещества, обладающие поверхностным натяжением меньшим, чем вода, и имеющие ассиметричные молекулы, состоящие из неполярных углеводородных радикалов, плохо взаимодействующих с водой (гидрофобных), и полярных групп (-ОН, -СООН, -NH₂ и др.), хорошо взаимодействующих с водой. Схематично такие молекулы изображают так:



Вещества такого строения называют дифильными. К ним относятся спирты, амины, карбоновые кислоты, альдегиды, кетоны, эфиры, липиды.

В воде полярная часть молекулы ПАВ гидратируется (взаимодействует с молекулами воды); неполярная часть не взаимодействует с молекулами воды; суммарно молекулы ПАВ связаны с молекулами воды слабее, чем молекулы воды между собой, поэтому молекулы воды выталкивают неполярный углеводородный радикал ПАВ в поверхностный слой. Полярные части ПАВ остаются погруженными в воду. В результате молекулы ПАВ ориентируются в поверхностном слое так, что углеводородные радикалы обращены в сторону воздуха, а полярные группы – в сторону раствора.

С увеличением концентрации раствора в поверхностный слой выталкивается все больше и больше молекул ПАВ. Так как ПАВ имеют более низкое поверхностное натяжение, чем вода, поверхностное натяжение на этой границе резко снижается.

При некоторой концентрации раствора ПАВ может образоваться предельно насыщенный поверхностный слой, так называемый «частокол Ленгмюра» (рис. 2.).

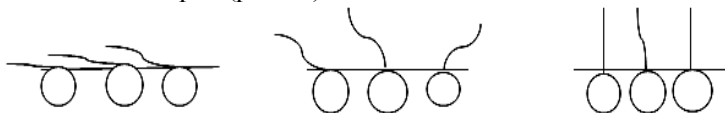


Рис. 2. Образование «частокола Ленгмюра» из молекул ПАВ на границе раздела раствор – воздух

Изменение поверхностного натяжения раствора ПАВ с ростом его концентрации при постоянной температуре графически изображается с помощью изотерм поверхностного натяжения, горизонтальный участок которых отвечает предельному насыщению поверхностного слоя молекулами ПАВ (рис. 3 кривые 1, 2, 3.)

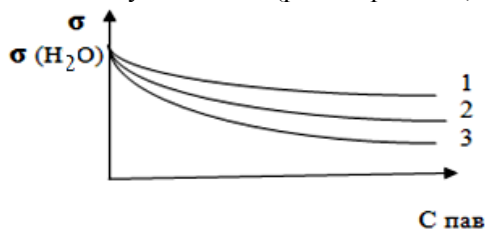


Рис. 3. Изотермы ПАВ, отличающихся разной длиной углеводородного радикала

Поверхностно-инактивные вещества (ПИВ) имеют поверхностное натяжение больше, чем у воды. При малых концентрациях, ПИВ фактически не изменяют поверхностное натяжение растворов (рис.4 кривая 2). При больших концентрациях ПИВ поверхностное натяжение растворов, может несколько увеличиваться (рис. 4 кривая 1).

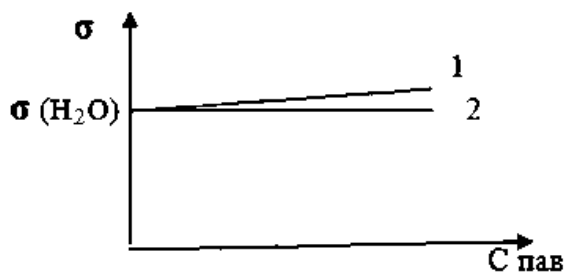


Рис. 4. Изотермы ПИВ. 1 – для ПИВ с $\sigma > \sigma(\text{H}_2\text{O})$,
2 – для ПИВ с $\sigma \sim \sigma(\text{H}_2\text{O})$

Примером ПИВ, по отношению к воде, являются сильные неорганические электролиты, например, соли, которые при растворении диссоциируют с образованием сильно гидратированных молекул воды между собой, и поэтому увлекаются молекулами воды внутрь раствора. Увеличение концентрации ПИВ в поверхностном слое отстает от роста ее в объеме и поверхностное натяжение раствора ПИВ с увеличением концентрации растет очень медленно.

Некоторые органические вещества – неэлектролиты имеют поверхностное натяжение близкое к поверхностному натяжению воды, например, сахара, глицерин. Такие вещества, как правило, не влияют на поверхностное натяжение раствора (рис.4 кривая 2), поэтому их чаще называют поверхностно-неактивными (ПНВ).

К поверхностным явлениям относятся: адсорбция, образование двойного электрического слоя на поверхности дисперсной фазы, изменение реакционной способности с изменением дисперсности, адгезия, смачивание, капиллярные явления. Все эти процессы сопровождаются уменьшением поверхностной энергии систем, в которых они происходят.

АДСОРБЦИЯ

Любая гетерогенная система характеризуется определенным запасом поверхностной энергии. С увеличением поверхности возрастает

тает и общая поверхностная энергия, т.е. поверхностная энергия тем больше, чем больше поверхность раздела фаз. Если процесс диспергирования идет в изотермических условиях и при постоянном объеме, то изменение энергии поверхности равно изменению изохорно-изотермического потенциала.

$$\sigma = F/S,$$

где F – изохорно-изотермический потенциал (поверхностная энергия);
 S – площадь поверхности.

По второму закону термодинамики самопроизвольно идут те процессы, при которых изохорно-изотермический потенциал уменьшается. В гетерогенных системах возможным путем уменьшения « F » является сокращение поверхности. Однако поверхность твердых тел самопроизвольно уменьшаться не может, она постоянна. В этом случае самопроизвольное уменьшение поверхностной энергии может быть результатом снижения поверхностного натяжения σ при поглощении молекул газа или растворенного вещества поверхностью твердого тела.

Поглощение каким-либо веществом других веществ называется сорбцией. Если этот процесс идет только на поверхности, то его называют адсорбцией.

Адсорбция – процесс самопроизвольного перераспределения вещества между поверхностным слоем и объемом фазы. Фазу, на поверхности которой происходит адсорбция, называют *адсорбентом*. Вещество, которое перераспределяется, называют *адсорбатом* или *адсорбтивом*. Обратный переход вещества из поверхностного слоя в объем фазы называют *десорбцией*. Таким образом, адсорбат или адсорбируется на поверхности адсорбента, или десорбируется с его поверхности.

Если поглощаемое вещество диффундирует вглубь поглотителя и распределяется по объему, то это явление называют *абсорбцией*.

Адсорбция может идти на поверхности раздела следующих фаз:

- газ – твердое тело;
- раствор – твердое тело;
- газ – раствор;
- жидкость – раствор.

Адсорбция на границе раствор – газ.

Адсорбция на границе раствор – газ – это самопроизвольный процесс, приводящий к уменьшению поверхностной энергии за счет уменьшения поверхностного натяжения.

Качественная сторона этого явления связана с перераспределением поверхностно-активных веществ (ПАВ) и поверхностно-инактивных веществ (ПИВ) между поверхностным слоем и объемом раствора и образованием мономолекулярного слоя.

Количество вещества адсорбированного в поверхностном слое, находится в зависимости от концентрации этого вещества в объеме раствора и температуры. Эта зависимость отражена в уравнении Гиббса:

$$\Gamma = - \frac{d\sigma \cdot c}{dc \cdot RT},$$

где Γ – предельная или избыточная (гиббсовская) адсорбция;

c – молярная концентрация вещества в растворе;

R – универсальная газовая постоянная;

T – абсолютная температура;

σ – поверхностное натяжение.

Проанализируем уравнение Гиббса.

Если производная $d\sigma/dc$ отрицательна (т.е. с увеличением концентрации вещества поверхностное натяжение уменьшается), то адсорбция $\Gamma > 0$ – положительная. Это значит, что вещество накапливается в поверхностном слое, перераспределение растворенного вещества приводит к увеличению его концентрации в поверхностном слое по сравнению с концентрацией в объеме раствора. Это свойство характерно для ПАВ.

Если производная $d\sigma/dc$ положительна, то адсорбция $\Gamma < 0$, т.е. отрицательная. Это значит, что вещество уходит с поверхности раздела фаз в объем раствора, т.е. его концентрация в поверхностном слое становится меньше концентрации в растворе. Это свойство характерно для ПИВ.

Производная $d\sigma/dc$ характеризует поведение вещества при адсорбции, однако ее значение меняется при изменении концентрации. Чтобы придать этой величине вид характеристической постоянной, берут ее предельное значение (при $c \rightarrow 0$). Эту величину П.А. Ребиндер назвал *поверхностной активностью* g .

$$g = - \left(\frac{d\sigma}{dc} \right) c \rightarrow 0.$$

Чем в большей степени уменьшается поверхностное натяжение с увеличением концентрации адсорбируемого вещества, тем больше

поверхностная активность этого вещества, и тем больше его гиббсовская адсорбция.

Для ПАВ: $g > 0$; $d\sigma/dc < 0$; $\Gamma > 0$

Для ПИВ: $g < 0$; $d\sigma/dc > 0$; $\Gamma < 0$

Поверхностная активность возрастает с уменьшением полярности вещества и увеличением длины углеводородного радикала.

Поверхностная активность предельных жирных кислот в водных растворах возрастает в 3 – 3,5 раза при удлинении углеводородной цепи на одно звено (группу $-CH_2$) - эмпирическое правило Дюкло – Траубе.

На рис.5 представлены изотермы адсорбции масляной кислоты C_3H_7COOH (кривая 1), пропановой кислоты C_2H_5COOH (кривая 2), уксусной кислоты CH_3COOH (кривая 3).

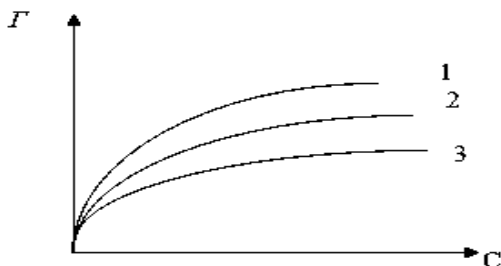


Рис. 5. Изотермы адсорбции карбоновых кислот, отличающихся длиной углеводородных радикалов, иллюстрирующие правило Дюкло – Траубе

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ РАЗДЕЛА ДВУХ НЕСМЕШИВАЮЩИХСЯ ЖИДКОСТЕЙ

Адсорбционные процессы на границе между двумя несмешивающимися жидкостями подобны таким же процессам, протекающим на границе раствор – газ. К ним применимо уравнение Гиббса. При введении ПАВ в одну из жидкостей оно адсорбируется на границе раздела фаз и снижает межфазное поверхностное натяжение (рис. 6). В зависимости от степени активности полярной и неполярной группы молекулы ПАВ, сохраняя ориентацию, будут находиться в одной из жидкостей (в бензоле или воде). Так, на рис. 6.(а) представлены ориентация и положение молекулы ПАВ с активной полярной группой, б – с неактивной, в – сбалансированные молекулы.

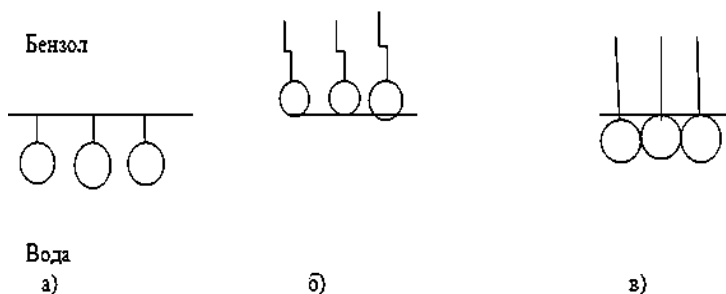


Рис. 6. Ориентация и положение дифильных молекул на границе бензол – вода

АДСОРБЦИЯ НА ТВЕРДОМ ТЕЛЕ

Адсорбция газа на твердом теле является простейшим случаем адсорбционного процесса, так как система состоит всего из двух компонентов. В основе механизма адсорбции на твердом теле также, как и в случае адсорбции на жидкой границе, лежит стремление системы твердое тело – газ к уменьшению поверхностного натяжения.

Тем не менее, между рассматриваемыми процессами имеются существенные различия. Основное отличие заключается в следующем. Поверхность жидкости ровная, энергетически все ее участки эквивалентны и адсорбция проходит равномерно по всей границе раздела фаз жидкость – газ. Поверхность твердого тела неоднородна, на ней имеются выступы, трещины, поры, ребра, углы, пики, которые являются активными центрами. Силы взаимодействия молекул (или атомов), находящихся в этих активных центрах, насыщены и именно на них адсорбируются молекулы газов или растворенных веществ.

В зависимости от природы адсорбционных сил, адсорбция может быть физической или химической (табл.3).

Физическая адсорбция обусловлена силами межмолекулярного взаимодействия. Процесс физической адсорбции, как правило, называют просто адсорбцией.

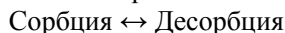
Химическая адсорбция (хемосорбция) возникает в результате химической реакции между адсорбтивом и адсорбентом с образованием нового поверхностного соединения. Процесс происходит только на поверхности адсорбента.

Т а б л и ц а 3

**Сравнительная характеристика процессов
физической и химической адсорбции**

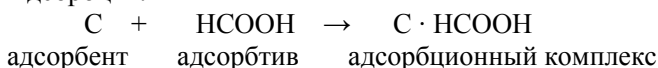
№	Физическая адсорбция	Химическая адсорбция
1	Обратимый процесс	Необратимый процесс
2	Малая специфичность процесса	Высокая специфичность процесса
3	Незначительная теплота адсорбции	Высокая теплота адсорбции
4	С повышением температуры адсорбция уменьшается	С повышением температуры хемосорбция увеличивается

1. Имеет место динамическое равновесие:

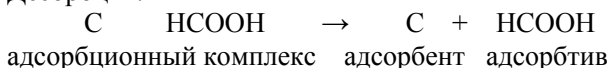


При десорбции комплекс, образующийся на поверхности адсорбента, разрушается и адсорбтив выделяется в химически неизменном виде.

Адсорбция:

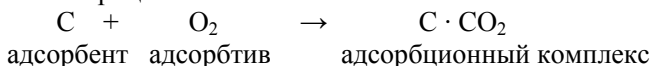


Десорбция:

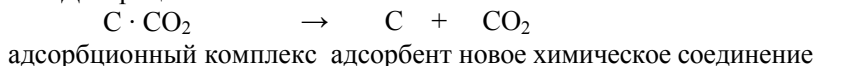


При хемосорбции в процессе десорбции с поверхности уходит поверхностное соединение.

Хемосорбция:



Десорбция:



2. Специфичность процесса. При физической адсорбции, как правило, на полярных адсорбентах адсорбируются полярные вещества, на неполярных – неполярные. Хемосорбция происходит только тогда, когда возможно химическое взаимодействие.

3. При физической адсорбции теплота адсорбции составляет всего 8 – 40 кДж/моль, т.е. соизмерима с теплотой конденсации. При

хемосорбции теплота адсорбции может достигать 800 – 1000 кДж/моль.

4. Повышение температуры при физической адсорбции приводит к увеличению скорости десорбции, в результате процесс адсорбции замедляется. При хемосорбции повышение температуры приводит к увеличению скорости химической реакции, следовательно, увеличивается и хемосорбция.

Уравнение изотермы адсорбции было теоретически выведено Ленгмюром. В основе этого вывода лежали следующие положения:

- Адсорбция молекул происходит не на всей поверхности адсорбента, а только на определенных ее участках – адсорбционных центрах.

- Каждый адсорбционный центр может удерживать только одну молекулу адсорбтива, т.е. адсорбтив распределяется на адсорбенте мономолекулярным слоем.

- Адсорбированные молекулы удерживаются адсорбционными центрами в течение только определенного времени, затем отрываются и переходят в газовую фазу.

Уравнение изотермы Ленгмюра имеет следующий вид:

$$\Gamma = \Gamma_{\text{макс}} \cdot \frac{bp}{1 + bp},$$

где Γ – адсорбция;

$\Gamma_{\text{макс}}$ – предельное значение адсорбции;

p – равновесное давление;

b – постоянная.

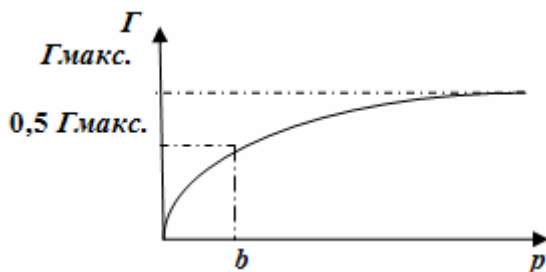


Рис. 7. Изотерма адсорбции Ленгмюра

Величина адсорбции растет с увеличением давления (концентрации), достигает своего предельного значения и больше не изменяется. Такое состояние системы отвечает полному заполнению поверхности адсорбента молекулами адсорбата.

При сорбции паров на твердых пористых адсорбентах адсорбционный процесс может перейти в капиллярную конденсацию. Адсорбируясь на стенках пор (капилляров) сорбента, пар конденсируется в жидкость. Слои этой жидкости сливаются и, если она хорошо смачивает поверхность твердого тела, самые тонкие капилляры заполняются жидкостью, образуя вогнутый мениск. Давление насыщенного пара над вогнутым мениском всегда меньше давления над плоской поверхностью жидкости и поэтому пар начнет конденсироваться над вогнутым мениском и капилляры заполняются жидкостью. Заполнение капилляров начинается с наиболее мелких и постепенно, с увеличением равновесного давления, распространяется на более крупные.

Капиллярная конденсация только в самом начале рассматривается как адсорбционный процесс, затем это обычная конденсация пара над вогнутым мениском жидкости.

Большую роль капиллярная конденсация играет в процессах сушки, удерживания влаги строительными материалами.

АДСОРБЦИЯ НА ГРАНИЦЕ ТВЕРДОЕ ТЕЛО – РАСТВОР

Адсорбция из растворов на твердом адсорбенте – процесс более сложный, чем адсорбция газов. Растворы, как минимум, являются двухкомпонентными системами, состоящими из растворенного вещества и растворителя. Поэтому адсорбция из растворов определяется не только силами взаимодействия между молекулами растворенного вещества и адсорбентом, но и взаимодействием растворитель – адсорбент, растворитель – растворенное вещество. Если растворенное вещество электролит, то процесс адсорбции осложняется еще и тем, что в этом случае адсорбируются ионы, несущие электрический заряд. Адсорбция молекулярно растворенного вещества в зависимости от его равновесной концентрации характеризуется обычной (как и для газов) изотермой адсорбции. Для разбавленных растворов эта изотерма достаточно хорошо подчиняется уравнению Ленгмюра.

Все адсорбенты можно разделить на два основных типа: гидрофильные и гидрофобные

Гидрофильные – силикагель, глины, пористое стекло. Их не следует применять при адсорбции растворенных веществ из водных растворов, так как они могут адсорбировать растворитель – воду.

Эти адсорбенты целесообразнее использовать при адсорбции из неводных растворов.

Гидрофобные адсорбенты – активированный уголь, графит, тальк. Эти адсорбенты хорошо адсорбируют из водных растворов, так как сами они водой не смачиваются.

На границе твердое тело – раствор различают два вида адсорбции – молекулярную или адсорбцию неэлектролитов и адсорбцию ионную, когда адсорбент избирательно поглощает из раствора один из ионов растворенного электролита

Обычно различают три основных типа адсорбции электролитов:

- эквивалентная адсорбция;
- обменная адсорбция;
- специфическая адсорбция.

При эквивалентной адсорбции оба иона электролита адсорбируются эквивалентно. Она характерна для слабых электролитов.

При обменной адсорбции избирательное поглощение одного из ионов электролита, находящегося в растворе, сопровождается одновременным вытеснением с адсорбента другого иона того же знака. Обмен ионами протекает в строго эквивалентных количествах.

Адсорбция, при которой на твердом адсорбенте адсорбируются преимущественно только ионы одного типа, называется избирательной.

СМАЧИВАНИЕ

Смачивание – это поверхностное явление, заключающееся во взаимодействии жидкости с твердыми или другими жидкими телами при одновременном контакте с воздухом. Явления смачивания определяются интенсивностью взаимодействия между молекулами различных веществ. Сопоставим поведение капли воды и ртути на поверхности чистого стекла. При нанесении капли жидкости на твердую поверхность возникают силы притяжения между молекулами жидкости и твердого тела. Если эти силы притяжения больше, чем силы притяжения между молекулами жидкости, то капля жидкости растечется по поверхности, т.е. жидкость смачивает твердое тело. Такую картину мы наблюдаем при нанесении капли воды. Если силы притяжения между молекулами жидкости больше, чем между молекулами жидкости и твердого тела, то жидкость не смачивает поверхность.

Например, при нанесении ртути на стекло. От степени смачивания зависит форма капли. Мерой смачивания является краевой угол θ , иногда его называют углом смачивания.

Краевой угол – это угол, который образует капля с поверхностью твердого тела со стороны жидкости. Это угол между твердой поверхностью и касательной в точке соприкосновения фаз (угол всегда измеряют со стороны жидкости).

Если вода на твердой поверхности образует $\theta < 90^\circ$, то такую поверхность называют гидрофильной (рис. 8), если $\theta > 90^\circ$, то поверхность называют гидрофобной (рис. 9).



Рис. 8. Гидрофильная поверхность



Рис. 9. Гидрофобная поверхность

Условия равновесия капли на твердой поверхности при контактном смачивании определяются соотношением сигма на трех межфазных границах, т.е. степень смачивания, а следовательно, и краевой угол зависят от соотношения величин поверхностного натяжения на границах воздух – твердое тело, жидкость – твердое тело и воздух – жидкость и описываются уравнением Юнга:

$$\sigma_t = \sigma_{тж} + \sigma_{ж} \cos \theta$$

где $\sigma_{ж} \cos \theta$ – горизонтальная составляющая $\sigma_{ж}$, действующая вдоль поверхности твердого тела.

Тогда: $\cos \theta = (\sigma_t - \sigma_{тж}) / \sigma_{ж}$

Это уравнение показывает, что $\cos \theta$, а значит и θ , зависит от природы трех контактирующих фаз. Если жидкость понижает поверхностное натяжение твердого тела, т.е. $\sigma_t > \sigma_{тж}$ наблюдается смачивание:

$0 < \cos \theta < 1$, краевой угол острый.

При $\sigma_t < \sigma_{тж}$ наблюдается несмачивание:

$-1 < \cos \theta < 0$ краевой угол тупой

Однако применение уравнения Юнга затруднено из-за отсутствия достоверных данных $\sigma_{тж}$

Интересна возможность искусственно придавать поверхности свойство смачиваться или не смачиваться какой-либо жидкостью. Если речь идет о водных растворах, то говорят о гидрофилизации

или гидрофобизации поверхности. Так, для улучшения смачивания поверхности углеводорода к воде добавляют ПАВ. Они адсорбируются на гидрофобной поверхности своими неполярными радикалами, а полярной гидрофильной частью ориентируются к воде. Если адсорбционное взаимодействие достаточно прочно, то гидрофобная поверхность покрывается мономолекулярным слоем молекул ПАВ, гидрофильные концы которых находятся снаружи. В таком случае поверхность будет смачиваться. По такому же механизму идет процесс гидрофобизации.

Большое значение имеет смачивание при механической обработке различных материалов – резании, сверлении, шлифовке. Под влиянием внешних нагрузок в твердых телах образуются трещины. При снятии нагрузки трещины могут «захлопываться», смыкаться. Если твердое тело смочить жидкостью при его обработке, то жидкость, попадая в микротрещины, препятствует их закрыванию. Поэтому разрушение твердых тел легче идет в жидкости, а не на воздухе. Все гидрофильные тела (кварц, силикаты, стекло) легче разрушаются в воде, а такие вещества, как графит, уголь, металлы выгоднее обрабатывать в неполярных жидкостях

Явление облегчения механической обработки твердого тела под влиянием адсорбции поверхностно-активных веществ получило название адсорбционного понижения твердости или эффекта Ребиндера, а вещества, снижающие прочность материалов, называются понизителями твердости.

АДГЕЗИЯ

Адгезия (прилипание) – это взаимодействие между приведенными в контакт поверхностями конденсированных фаз разной природы.

К конденсированным телам относятся жидкие и твердые тела. При адгезии сохраняется граница раздела фаз, образованная двумя твердыми телами, твердым телом и жидкостью, т.е. граница раздела т-т и ж-т. Возможна адгезия двух разнородных жидкостей на границе раздела ж-ж. В зависимости от свойств прилипшего тела, различают адгезию жидкости, упруго вязкопластичных масс, частиц и пленок. Эти виды адгезии имеют много общего. Во всех случаях – это связь между конденсированными телами на границе раздела фаз, для нарушения которой необходимо внешнее воздействие.

Между приведенными в контакт поверхностями начинают действовать силы межмолекулярного взаимодействия или другие силы (например, электрического характера). Под действием этих сил они прочно прилипают друг к другу. Для разделения этих поверхностей необходимо произвести определенную работу. Адгезия, как и адсорбция, обусловлена стремлением системы к уменьшению поверхностной энергии и является самопроизвольным процессом.

Работа адгезии W_a – это работа обратимого разрыва адгезионной связи, отнесенная к единице площади: $W_a = A/S$.

Смачивание является наиболее изученной формой адгезии. Можно сказать, что адгезия – это прилипание жидкости к поверхности твердого тела (или к другой, несмешивающейся с ней жидкости). При разрыве межфазного слоя образуются две новые поверхности, одна – это поверхность твердого тела с σ_t , другая поверхность жидкости с $\sigma_{ж}$. Одновременно исчезает межфазная граница с $\sigma_{тж}$. По закону сохранения энергии имеем равенство

$$\sigma_t + \sigma_{ж} = \sigma_{тж} + W_a,$$

откуда, согласно уравнению Дюпре

$$W_a = \sigma_t + \sigma_{ж} - \sigma_{тж}$$

Работа адгезии тем больше, чем сильнее молекулярное притяжение жидкости к твердой поверхности, т.е. чем лучше смачивание

Работу адгезии определяют экспериментально.

Адгезия является основополагающим свойством лакокрасочных пленок, которое основательно влияет на показатели практически всех других свойств и определяет пригодность использования данной краски для конкретной подложки.

Степень адгезии зависит не только от прочности химических связей, но и от количества таковых. Пористость или шероховатость поверхности увеличивает адгезию, поскольку площадь поверхности взаимодействия краски и подложки в разы превышает линейную площадь окрашиваемого предмета.

При разработке рецептур клеев и процессов подготовки субстратов важно установить тип межфазных связей в адгезионном соединении, так как введением в молекулы адгезивов и субстратов функциональных групп, повышающих поверхностную энергию и гибкость молекул контактирующих фаз можно повысить прочность таких соединений.

Адгезия существенно влияет на природу трения соприкасающихся поверхностей: так, при трении поверхностей с низкой адгезией трение минимально. В качестве примера можно привести поли-

тетрафторэтилен (тефлон), который в силу низкого значения адгезии в сочетании с большинством материалов обладает низким коэффициентом трения. Некоторые вещества со слоистой кристаллической решёткой (графит, дисульфид молибдена), характеризующиеся одновременно низкими значениями адгезии и когезии применяются в качестве твёрдых смазок.

Адгезия имеет место в процессах склеивания, пайки, сварки, нанесения покрытий. Адгезия матрицы и наполнителя композитов (композиционных материалов) является также одним из важнейших факторов, влияющих на их прочность.

КОГЕЗИЯ

Когезия – это притяжение, взаимодействие между молекулами (атомами, ионами) в объеме данного тела. Она обусловлена химической связью между составляющими тело частицами и межмолекулярным взаимодействием. Когезия определяет многие физические и физико-химические свойства, такие как агрегатное состояние, летучесть, растворимость, механические свойства. Интенсивность межмолекулярного и межатомного взаимодействия (а, следовательно, силы когезии) резко убывает с расстоянием. Наиболее сильна когезия в твердых телах и жидкостях, т. е. в конденсированных фазах, где расстояние между молекулами (атомами, ионами) малы - порядка нескольких.

Работой когезии W_c называют свободную энергию разделения тела на части и удаления их на такое расстояние, когда нарушается целостность тела.

При разрыве образуются две новые поверхности жидкости с $\sigma_{ж}$, поэтому работа когезии равна $W_c = 2 \sigma_{ж}$

При совместном решении уравнения Дюпре и Юнга, можно получить выражение:

$$\cos\theta = (W_a - \sigma_{ж}) / \sigma_{ж} .$$

Это выражение часто используют для нахождения работы адгезии. Из этого уравнения также следует, что чем меньше $\sigma_{ж}$, тем лучше жидкость должна смачивать различные твердые тела. Поэтому неполярные углеводороды смачивают любые поверхности, тогда как вода смачивает только гидрофильные поверхности

Соотношение работы когезии W_c и работы адгезии W_a служит для определения способности жидкостей смачивать твердые тела:

- $W_a < 1/2 W_c$ поверхность несмачивается

- $1/2W_c < W_a < W_c$ – полное смачивание
- $W_a > W_c$ растекание жидкости по поверхности твердого тела.

Соотношение $f = W_a - W_c$ определяет коэффициент растекания одной фазы (жидкой) по поверхности другой (твердой или жидкой). В случае $f > 0$ растекание имеет место, если $f < 0$ растекания не происходит.

ВОПРОСЫ

1. Имеются системы со следующими значениями поверхностного натяжения: 1) 15 Н/м; 2) 150 Н/м; 3) 1,5 Н/м; 4) 115 Н/м.

Расположите системы в порядке убывания устойчивости этих систем.

2. Что такое поверхностное натяжение и в каких единицах измеряется?

3. Как зависит поверхностное натяжение от природы вещества, образующего поверхность, от температуры?

4. В химическом стакане находится раствор известковой воды. Какие поверхности раздела существуют в этой системе? На каких поверхностях будут происходить поверхностные явления, например, адсорбции?

5. Какие из перечисленных веществ следует отнести к ПАВ, ПИВ?

Стеарат натрия, масляная кислота, хлорид натрия, пропиловый спирт, нитрат аммония, гидрокарбонат кальция

6. Чем обусловлено улучшение смачивания водой гидрофобных поверхностей при введении в нее ПАВ?

7. Как изменяется поверхностное натяжение при физической адсорбции?

8. Как называется явление, обусловленное межмолекулярным взаимодействием находящихся в контакте двух конденсированных фаз разной природы?

Л е к ц и я 4. УСТОЙЧИВОСТЬ ДИСПЕРСНЫХ СИСТЕМ

Высокоразвитая поверхность раздела фаз дисперсных систем обуславливает значительный избыток свободной энергии в поверхностном слое, следовательно, такие системы являются термодинамически неустойчивыми.

Под устойчивость дисперсных систем понимают неизменность во времени их основных характеристик: дисперсности, межчастичных взаимодействий и равномерности распределения частиц дисперсной фазы по всему объему системы.

В связи с тем, что дисперсные системы рано или поздно все-таки разрушаются, то под устойчивостью понимают *относительную устойчивость*.

Различают два основных вида устойчивости дисперсных систем (Песков Н.П.): седиментационную и агрегативную.

Седиментационная (кинетическая) устойчивость характеризует способность системы сохранять равномерное распределение частиц дисперсной фазы по всему объему дисперсионной среды. Это устойчивость против оседания дисперсной фазы, т.е. способность системы противостоять силе тяжести. Седиментационная устойчивость дисперсных систем определяется, главным образом, размерами частиц дисперсной фазы:

- *Ультрамикрогетерогенные* ($10^{-7} - 10^{-5}$ см) – устойчивы, характерна диффузия, обеспечивающая равномерное распределение частиц по объему системы;
- *Микрогетерогенные* системы ($10^{-5} - 10^{-3}$ см) – устанавливается седиментационно-диффузное равновесие.
- *Грубодисперсные* (более 10^{-3} см) – неустойчивые системы, происходит быстрая седиментация.

Рассмотрим систему, в которой дисперсной фазой является диоксид кремния SiO_2 , дисперсионной средой вода. В таблице 4 приведены данные о седиментации в зависимости от радиуса частиц дисперсной фазы. Из этих данных следует, что быстрее всего седиментация протекает в грубодисперсных системах.

Система становится седиментационно неустойчивой, если частицы дисперсной фазы становятся достаточно крупными и уже не могут участвовать в броуновском движении.

Скорость седиментации SiO_2 в зависимости от размера частиц

г, см	10^{-3}	10^{-4}	10^{-5}	10^{-6}	10^{-7}
Усед. см/с	$3,2 \cdot 10^{-2}$	$3,2 \cdot 10^{-4}$	$3,2 \cdot 10^{-6}$	$3,2 \cdot 10^{-8}$	$3,2 \cdot 10^{-10}$
Время, за которое частица осаждается на 1 см	31 с	51,7 мин	86,2 час	359 сут	100 лет

Агрегативная устойчивость характеризует способность дисперсной системы сохранять размеры и индивидуальность частиц, т.е. их дисперсность. Это устойчивость частиц дисперсной фазы к агрегации, устойчивость к их объединению.

Агрегативно устойчивыми являются лиофильные системы, лиофобные - агрегативно неустойчивы. К ним относятся гидрофобные золи, эмульсии, пены, суспензии, аэрозоли.

Потеря коллоидными системами агрегативной устойчивости приводит к коагуляции дисперсной фазы.

Факторы устойчивости дисперсных систем

Выделяют две основные группы факторов: термодинамические и кинетические.

Термодинамические – это факторы, которые понижают поверхностное натяжение на границе частица – дисперсионная среда и тем самым понижают поверхностную энергию системы.

- *Электростатический фактор* заключается в уменьшении поверхностного натяжения при избирательной адсорбции ионов электролитов. При этом на поверхности частиц образуются двойные электрические слои с одноименно заряженными противоионами, что вызывает электростатическое отталкивание частиц.

- *Адсорбционно-сольватный фактор* включает уменьшение поверхностного натяжения при взаимодействии частиц дисперсной фазы со средой либо за счет сольватации поверхности, либо за счет адсорбции неэлектролитов, либо за счет поверхностной электролитической диссоциации. Этот фактор вносит вклад и в снижение поверхностного натяжения, и в электростатическое отталкивание частиц. Кроме того, адсорбционно-сольватные слои препятствуют сближению частиц дисперсной фазы, так как для уменьшения тол-

щины слоев должна быть совершена работа по десорбции молекул неэлектролитов или среды.

- *Энтропийный фактор* действует в ультрамикроретерогенных системах, для частиц дисперсной фазы которых характерно броуновское движение. Сущность его состоит в стремлении частиц дисперсной фазы к равномерному распределению по объему системы под действием теплового движения. Равномерное распределение частиц отвечает максимуму энтропии, что приводит к уменьшению энергии Гиббса системы. Действие энтропийного фактора проявляется в том, что частицы дисперсной фазы находятся, по возможности, на таких расстояниях друг от друга, на которых силы притяжения между ними не проявляются.

Кинетические факторы связаны с гидродинамическими свойствами дисперсионной среды, с замедлением сближения частиц, вызванного замедлением вытекания и разрушения прослоек дисперсионной среды между частицами.

- *Структурно-механический фактор* заключается в образовании на поверхности частиц упругих и прочных пленок из вводимых в систему ПАВ или ВМС. Образовавшиеся поверхностные пленки препятствуют сближению или слипанию частиц.

- *Гидродинамический фактор* затрудняет сближение частиц дисперсной фазы вследствие увеличения вязкости и плотности прослоек среды между частицами

Данное деление факторов устойчивости в некоторой степени условно. В реальных системах агрегативная устойчивость обеспечивается несколькими факторами одновременно, так как образование одних факторов сопровождается возникновением других. Например, структурно-механический фактор сопровождается электростатическим, если образующиеся поверхностные пленки ПАВ или ВМС являются электролитами.

Рассмотрение действия сразу нескольких факторов устойчивости привело к представлению о «расклинивающем давлении» (Дерягин Б.В.).

Расклинивающее давление возникает при сближении частиц, когда между ними остаются тонкие пленки дисперсионной среды. Его можно рассматривать как избыточное давление в тонкой пленке по сравнению с гидростатическим давлением в той фазе, из которой она образовалась, действующее со стороны прослойки на ограничивающие ее поверхности и стремящееся раздвинуть их. В соответствии с определением расклинивающее давление можно описать фор-

мулой $\Pi = p - p_0$, где Π – расклинивающее давление, p и p_0 – давление в пленке и гидростатическое давление в окружающей пленку фазе.

При уменьшении толщины пленки поверхностные слои, ограничивающие ее, начинают перекрываться, вследствие чего возникает давление, обусловленное взаимодействием сближающихся фаз и межфазных слоев.

При рассмотрении действия расклинивающего давления учитываются как силы отталкивания, так и силы притяжения, проявляющиеся между сближающимися поверхностями.

В зависимости от соотношения этих сил в тонкой прослойке жидкости между сближающимися частицами возникает либо положительное расклинивающее давление, препятствующее их соединению, либо отрицательное, приводящее к утончению прослойки жидкости и коагуляции.

Структурированные дисперсные системы

В процессе коагуляции в коллоидном растворе происходит образование пространственной сетки из частиц дисперсной фазы – образуется структура. В зависимости от природы действующих между частицами сил сцепления различают, по П.А. Ребиндеру, два основных типа структур: коагуляционные и конденсационно-кристаллизационные.

Коагуляционные структуры образуются в том случае, когда агрегативная устойчивость несколько снижается, но не теряется полностью.

Для коагуляционных структур характерны следующие свойства:

- тиксотропия;
- синерезис;
- небольшая прочность;
- набухание;
- ползучесть.

Наличие жидкостной прослойки между частицами обуславливает небольшую прочность структуры, вместе с тем придает ей пластичность, а в некоторых случаях и эластичность.

Тиксотропия – способность коагуляционных структур после их механического разрушения самопроизвольно восстанавливать во времени свою структуру. Тиксотропия – это обратимый процесс, в результате которого осуществляется переход золь \leftrightarrow гель, протекающий при механическом воздействии. Время, за которое система

восстанавливает свою структуру, называется тиксотропным периодом. Он имеет широкие временные границы.

Сущность тиксотропии заключается в том, что связи, которые были разрушены примеханическим воздействием, восстанавливаются в результате случайных удачных соударений частиц, находящихся в броуновском движении. Такое постепенное восстановление структуры, и, следовательно, нарастание ее прочности происходит не только, когда система находится в покое, но и при течении системы со скоростью меньше той, которая обусловила данную степень разрушения первоначальной структуры.

Явление тиксотропии часто встречается в природе. Многие глинистые и лёссовые грунты, имеющие достаточно высокую влажность, способны (как и коллоидные растворы) при сотрясении мгновенно разжижаться, а затем опять возвращаться в первоначальное пластичное состояние.

Сейчас широко используются свайные фундаменты для возведения зданий на водонасыщенных глинистых грунтах. Для погружения свай применяются специальные установки — вибраторы. Они закрепляются на верхнем конце сваи и вызывают ее вибрацию и последующее погружение. В ходе погружения может возникать тиксотропное понижение прочности водонасыщенных глинистых грунтов. В этом случае свая особенно легко погружается в грунт с минимальной затратой энергии. Затем свае дают «отдохнуть», при этом прочность грунта восстанавливается. Погруженные этим способом сваи обладают после «отдыха» (в течение недели или больше) хорошей несущей способностью (т. е. выдерживают значительные нагрузки).

Зная механизм тиксотропии можно предотвращать тиксотропные явления. Разработано много методов для предупреждения тиксотропного разрушения грунтов.

Прежде всего, их можно обезводить, Это достигается отводом в сторону от массивов поверхностных вод. Ведется борьба и с подземными водами. Для этого устраиваются дренажи.

Другой путь борьбы с тиксотропией — превращение водонасыщенных глинистых грунтов в прочные образования. Это достигается электрообработкой глин длительным воздействием электрического тока. Метод заключается в том, что в глинистый массив погружаются электроды и через них длительное время пропускается постоянный электрический ток. В результате у анода (положительного электрода) образуется осушенная и упрочненная зона. Здесь при электролизе накапливается материал, слагающий анод (он обычно дела-

ется из железа). Порода в результате электрообработки увеличивает свою прочность, а ее способность к тиксотропии исчезает.

В некоторых случаях применяется метод электролитической обработки грунта. Он отличается от предыдущего тем, что действие электрического тока усиливается введением в грунты через анод растворов поваренной соли, хлористого кальция и др.

Иногда необходимо наоборот, чтобы жидкость обладала тиксотропными свойствами. Для этого в неё надо добавить так называемые «реологические добавки» – обычно это каолин или глина. Добавки вносят в те жидкости, которые должны быть густыми, но перегонять их по трубам или наносить на поверхность удобнее в жидком виде. Например, раствор бетона – это тоже тиксотропная система. При работе бетономешалки бетон остается в жидком состоянии, но если не будет этого механического воздействия, то через пару часов начнётся «схватывание» бетона.

Масляные краски, представляя собой взвесь минеральных пигментов в олифе, обладают тиксотропными свойствами. Благодаря этому их можно наносить на вертикальные поверхности в виде жидкости после их механического перемешивания. При этом нанесенная краска не стекает в результате быстро наступающего структурирования. Для повышения тиксотропных свойств в краски иногда вводят специальные добавки, например, полиамиды, бентониды.

Синерезис – явление самопроизвольного уменьшения размеров геля за счет выделения дисперсионной среды, содержащейся в структуре геля. Синерезис обусловлен возрастанием во времени числа и прочности контактов между частицами, а в некоторых случаях – возникновением кристаллизационных мостиков между частицами.

Конденсационно-кристаллизационные структуры, образующиеся в результате синерезиса, не обладают тиксотропными свойствами и разрушаются необратимо. Система, из которой высушиванием удалена дисперсионная среда (ксерогель), способна в той или иной степени поглощать эту среду при контакте с ней. При этом происходит раздвижение элементов структуры геля и заполнение образовавшихся промежутков дисперсионной среды. Этот процесс называется набуханием. Набухание – это процесс обратный синерезису. Липофобные ксерогели набухают незначительно.

Конденсационно-кристаллизационные структуры. К этому типу принадлежат структуры, которые образуются за счет химического взаимодействия между частицами. Если структуры образованы за

счет прочных химических связей, то это конденсационные структуры. Если образование произошло вследствие сращивания кристалликов в процессе выкристаллизовывания новой фазы, то это – кристаллизационные структуры.

Данные структуры не обладают тиксотропными свойствами, они проявляют упруго-хрупкие свойства. Прочность их обычно выше прочности коагуляционных структур.

Типичной конденсационной структурой является гель кремневой кислоты. Кристаллизационное структурообразование имеет существенное значение для твердения минеральных вяжущих веществ в строительных материалах на основе цементов, гипса или извести.

На образование связей, а, следовательно, и на свойства этих структур может сильно сказываться присутствие в системе модифицирующих добавок ПАВ, изменяющих форму и размеры образующихся кристаллов, а также условия их срастания.

Материалы и изделия, используемые человеком в его практической деятельности, являются, как правило, твердыми телами, имеющими конденсационно-кристаллизационную структуру (металлы, керамика, бетон), а сырье и промежуточные продукты чаще всего представляют собой жидкообразные или твердообразные системы с коагуляционной структурой. В процессе изготовления материалов и изделий из них осуществляется переход от коагуляционных структур к конденсационно-кристаллизационным.

Переход бесструктурной системы в структурированную коагуляционную является обратимым. Переход структурированной жидкообразной системы в твердообразную – необратим.

ВОПРОСЫ

1. Между частицами дисперсной фазы в золях действуют силы межмолекулярного взаимодействия и электростатического отталкивания. Какие из них преобладают: а) в агрегативно устойчивом золе и б) в агрегативно неустойчивом золе?

2. Частицы золь испытывают действие силы тяжести, однако седиментации не происходит. Чем это можно объяснить? Каковы условия сохранения седиментационной устойчивости золь?

3. Какие структуры образуются в том случае, когда агрегативная устойчивость несколько снижается, но не теряется полностью?

4. Каковы свойства коагуляционных структур?

5. Для погружения свай применяются специальные установки - вибраторы. Они закрепляются на верхнем конце сваи и вызывают ее вибрацию и последующее погружение. В ходе погружения может возникать понижение прочности водонасыщенных глинистых грунтов. Какое явление лежит в основе этого явления?

6. Какие системы образуются за счет химического взаимодействия между частицами.

7. Для каких систем энтропийный фактор является определяющим фактором устойчивости?

Л е к ц и я 5. МИКРОГЕТЕРОГЕННЫЕ СИСТЕМЫ

К микрогетерогенным системам относятся дисперсные системы с размерами частиц от 10^{-3} до 10^{-5} см. Частицы таких систем видны в обычный микроскоп, они сравнительно быстро оседают и, как правило, не прозрачны. К таким системам относят – тонкие суспензии, эмульсии, пены, порошки, аэрозоли.

Суспензии представляют собой дисперсные системы с жидкой дисперсионной средой и твердой дисперсной фазой. Они похожи на золи, но отличаются от них значительно большими размерами. Суспензии – очень распространенные дисперсные системы. К ним относятся глиняное тесто, используемое в керамическом производстве, цементные и известковые «растворы», применяемые в строительном деле. Суспензиями являются взвеси пигментов в органических средах, применяющихся в качестве масляных красок и цветных лаков.

Суспензии седиментационно неустойчивы, они не проявляют таких молекулярно-кинетических свойств, как диффузия и осмотическое давление.

Не обладая седиментационной устойчивостью, суспензии могут быть устойчивы агрегативно, т.е. частицы способны сохранять постоянные размеры. Это обусловлено тем, что дисперсные частицы имеют на поверхности двойной электрический слой или сольватную оболочку.

Под влиянием электролитов суспензии коагулируют. В определенных условиях в суспензиях, так же как и в золях, образуются пространственные коагуляционные структуры, способные к синергизму. Характерно для них и явление тиксотропии.

Вязкость разбавленных суспензий мало отличается от вязкости дисперсионной среды. Высококонцентрированные суспензии (пас-

ты) имеют свойства структурированных систем и характеризуются высокой вязкостью.

Для суспензий характерны процессы фильтрации и коагуляции. Коагуляция – процесс естественного и искусственного вымывания мелких (главным образом глинистых и коллоидных) частиц в поры и трещины горных пород. Этот процесс используют для уменьшения водопроницаемости различных гидротехнических сооружений – дамб, плотин и т.д.

Эмульсии – это дисперсные системы, состоящие из двух (или нескольких) жидких фаз. Условие образования эмульсий – полная или частичная нерастворимость дисперсной фазы в среде.

Практически одной из фаз всегда является вода, а другой какая-либо неполярная нерастворимая в воде жидкость, обычно называемая маслом. По характеру жидкости дисперсной фазы и дисперсионной среды все эмульсии можно разбить на два вида:

- эмульсии масла в воде (м/в) или эмульсии первого рода (прямые);
- эмульсии воды в масле (в/м) или эмульсии второго рода (обратные).

По содержанию вещества дисперсной фазы эмульсии подразделяют на:

- разбавленные, с массовой долей фазы до 0,1%;
- концентрированные – с массовой долей фазы до 74% (сохраняется сферическая форма частиц);
- высококонцентрированные – с массовой долей фазы больше 74%.

Капельки дисперсной фазы высококонцентрированных эмульсий настолько сближены, что деформируют друг друга, приобретая форму многогранников, разделенных тонкими пленками дисперсионной среды. Эмульсии седиментационно неустойчивы. Если фаза и среда отличаются по плотности, то возможны или оседание или всплытие капелек дисперсной фазы, т.е. нарушение равномерности распределения дисперсной фазы в дисперсионной среде.

Агрегативная неустойчивость эмульсий проявляется в самопроизвольном слиянии капель дисперсной фазы – *коалесценции*. Этот процесс приводит к разрушению эмульсии разделению ее на два жидких слоя.

Для оценки относительной устойчивости эмульсий выбирают либо время жизни отдельной капли в контакте с другими каплями,

либо скорость расслоения эмульсий на фазы. Чаще пользуются второй характеристикой. Ее определяют, измеряя высоту (объем) отслоившейся фазы через определенный промежуток времени. Например, через 5 секунд высота столба отслоившейся фазы h была 2,5 см, тогда скорость разделения фаз $U = 0,5$ см/с. Используя эту характеристику, можно определить «время жизни» эмульсии:

$$\tau = h/U$$

Достаточно высокой агрегативной устойчивостью обладают только разбавленные эмульсии, так как в них невелика вероятность столкновения капель дисперсной фазы.

Увеличение содержания дисперсной фазы приводит к увеличению поверхности раздела фаз и к резкому возрастанию поверхностной энергии, которую система стремится уменьшить за счет коалесценции капель. Особенно быстро коалесценция протекает в концентрированных и высококонцентрированных эмульсиях. Такие эмульсии могут быть агрегативно устойчивы только в присутствии стабилизаторов: ПАВ, ВМС, порошков, которые или снижают поверхностное натяжение на межфазной границе, или создают препятствие слиянию капель. По отношению к эмульсиям стабилизаторы называются эмульгаторами.

При введении в эмульсии поверхностно-активных веществ возникают следующие факторы устойчивости: электростатический, адсорбционно-сольватный и структурно-механический.

Рассмотрим, что происходит при добавлении в прямую эмульсию некоторого количества ионогенного ПАВ – олеата натрия. Олеат натрия диссоциирует на олеат-анион ($C_{17}H_{33}COO^-$) и катион натрия (Na^+). Олеат-анион имеет дифильную структуру: его гидрофильная ионизированная карбоксильная группа хорошо взаимодействует с водой, а гидрофобный углеводородный радикал – с маслом. Олеат-ионы адсорбируются на поверхности капель таким образом, что отрицательно заряженные карбоксильные группы ориентированы в сторону полярной среды, а углеводородные радикалы – в сторону неполярной фазы – внутрь капель масла.

За счет адсорбции поверхностно-активных анионов снижается межфазное поверхностное натяжение, полярные группы вместе с гидратирующими их молекулами воды создают на поверхности капель масла адсорбционно-сольватные слои – возникает адсорбционно-сольватный фактор.

Отрицательно заряженные карбоксильные группы эмульгатора и катионы натрия образуют на поверхности капель двойной элек-

трический слой с определенным дзета-потенциалом – возникает электростатический фактор. В данном основном стабилизирующим фактором является именно электростатический. Олеат-анионы создают еще и структурно-механический фактор, так как за счет боковых гидрофобных взаимодействий они образуют на границе раздела фаз структурированные слои из углеводородных радикалов, обладающих прочностью и упругостью.

Природа эмульгатора определяет не только устойчивость, но и тип эмульсии. Эмульгаторы, лучше растворимые в воде, способствуют образованию прямых эмульсий (м/в), эмульгаторы, лучше растворимые в неполярных жидкостях, дают обратные эмульсии (в/м).

При определенных условиях можно превратить прямую эмульсию в обратную. Это явление называется *обращением фаз* эмульсии. Обращение фаз может происходить при изменении характера эмульгатора, например, при химическом превращении.

Механизм стабилизации эмульсий высокодисперсными порошками аналогичен стабилизации ПАВ. Порошки с гидрофильными свойствами (глина, мел) стабилизируют прямые эмульсии.

Гидрофобные порошки (сажа, гидрофобизированный силикагель) способны к стабилизации обратных эмульсий. Частицы порошка на поверхности капль эмульсии адсорбируются так, что большая часть их поверхности находится в дисперсионной среде. Они образуют прочную оболочку, препятствующую коалесценции капль эмульсии. Примерами эмульсий, распространенных в природе и используемых в практике, могут служить латексы, природная нефть, магна. К эмульсиям также относятся битумы, консистентные смазки, отработанные масла, окрасочные эмульсии.

Пены – это грубодисперсные высококонцентрированные системы с газовой дисперсной фазой и жидкой или твердой дисперсионной средой.

В пене пузырьки газа плотно прижаты друг к другу и разделены пенными пленками. Их размеры могут значительно превышать размеры частиц эмульсий. Пены обладают очень большой полидисперсностью, поэтому для их характеристики используют такой показатель, как средний диаметр пузырьков газа, который называется дисперсностью пены. Очень важной характеристикой пен является *кратность пены* (β):

$$\beta = V_{\text{п}} / V_{\text{ж}},$$

где $V_{\text{п}}$ – объем пены

$V_{\text{ж}}$ – объем жидкости, использованной для получения пены.

Кратность пены показывает, сколько объемов пены можно получить из одного объема жидкости. Если кратность пены $\beta \leq 10$, то пены называют жидкими, при более высоких значениях $10 \leq \beta \leq 1000$ – пены сухие. В строительстве и производстве строительных материалов применяют пены с β от 5 до 10.

Не менее важной характеристикой является время существования пены – время с момента образования пены до ее самопроизвольного разрушения. На практике используют время устойчивости пены, т.е. время, в течение которого объем пены уменьшится вдвое, $\tau_{1/2}$. Например, первоначальный объем пены был равен 120 мл, и скорость расслоения фаз Уравна 1 мл/с, то устойчивость будет равна:

$$\tau_{1/2} = 0,5V / U = 60 / 1 = 60 \text{ сек.}$$

Пены получают путем пропускания пузырьков соответствующего газа (обычно воздуха) через раствор пенообразователя или путем интенсивного механического перемешивания раствора пенообразователя. Пузырьки газа в жидкости окружаются адсорбционным слоем пенообразователя, всплывают к поверхности, подходят к имеющемуся на ней адсорбционному слою, растягивают его и таким образом образуют двухсторонние пленки. Если эти пленки достаточно прочны, возникшие пузырьки образуют пену.

Пены, как и другие дисперсные системы, являются термодинамически неустойчивыми. Их образование сопровождается увеличением свободной энергии. Избыточная энергия вызывает самопроизвольные процессы, которые введут к уменьшению дисперсности и разрушению системы. Пленки лопаются, потому что площадь полученных капель меньше площади первоначальной системы. Пены обладают относительной устойчивостью.

Для повышения устойчивости пены, в них вводят пенообразователи. В качестве пенообразователей используют коллоидные ПАВ, высокомолекулярные вещества.

К твердым пенам относятся системы с твердой дисперсионной средой и газовой дисперсной фазой. В твердых пенах газ находится в виде отдельных замкнутых ячеек, разделенных дисперсионной средой.

Твердые пены, так же как и жидкие пены, вследствие большого размера пузырьков газовой фазы обычно относят к микрогетерогенным или даже грубодисперсным системам. Примером природной твердой пены может служить пемза — пористая губчато-ноздреватая очень легкая горная порода вулканического происхождения, применяемая как абразив для полировки и шлифования, а также в строи-

тельном деле для изготовления пемзобетона. Из искусственных твердых пен можно указать пеностекла и пенобетоны, широко применяемые в качестве строительных и изоляционных материалов. Достоинствами этих материалов являются малая плотность, малая теплопроводность и довольно большая прочность, обусловленная их ячеистой структурой и прочностью дисперсионной среды. Сюда же надо отнести искусственные губчатые материалы, изготовленные на основе полимеров (микропористая резина, различные пенопласты).

Знание особенностей процессов, протекающих в твердых пенах позволяет разработать рациональные методики получения пенобетона, оптимальные условия и сроки хранения. Например, при хранении цемент теряет примерно 10% активности в месяц.

ВОПРОСЫ

1. Какие системы относятся к микрогетерогенным системам?
2. Какой вид устойчивости характерен для суспензий?
3. Какой процесс называется коагуляцией?
4. Как называются дисперсные системы, состоящие из двух (или нескольких) жидких фаз?
5. Как осуществляется стабилизация эмульсий?
6. Из 3 объемов жидкости получено 18 объемов пены. Рассчитать кратность пены, и определить к какой группе такие пены относятся.

Л е к ц и я 6. КОРРОЗИЯ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

Обследование строительных зданий и сооружений, находящихся в различных условиях внешней среды, показывает, что они далеко не вечны. Агрессивному воздействию внешней среды подвергаются строительные материалы и, как следствие, собственно строительные конструкции. Такие разрушения по оценкам специалистов составляют от 15 до 75 процентов среди объектов различного назначения.

Процессы, приводящие к более быстрому разрушению зданий и сооружений, т.е. коррозия строительных материалов, обусловлены химическим и физико-химическим взаимодействием компонентов строительных материалов с окружающей средой.

Вопросы, связанные с коррозионными процессами, не потеряли свою актуальность и в настоящее время. Развитие монолитного высотного строительства, высокая степень изношенности основных

фондов требует разработки системы экспертной оценки состояния конструкций, выявления причин разрушения, прогноза остаточного ресурса, т.е. необходим мониторинг состояния конструкций с учетом коррозионных повреждений.

Коррозионный мониторинг

В общем случае, мониторинг это – систематический сбор и обработка информации, которая может быть использована для улучшения процесса принятия решения; это регулярное отслеживание и наблюдение заданных объектов.

Мониторинг коррозии дает возможность предвидеть развитие коррозионных процессов и их последствий. Полученная информация позволяет принимать обоснованные решения по уменьшению коррозии и отложений, обеспечивать безопасную эксплуатацию оборудования, конструкций, сооружений, увеличивать срок службы и снижать эксплуатационные затраты на обслуживание

Коррозионный мониторинг включает четыре основных этапа:

- Мониторинг на стадии проектирования;
- Мониторинг на стадии изготовления;
- Мониторинг во время эксплуатации;
- Мониторинг в период реновации.

Мониторинг на стадиях проектирования и изготовления предполагает правильность выбора конструкционных материалов с учетом особенностей их эксплуатации и расчет долговечности конструкции.

Неудачное конструирование может явиться причиной образования застойных зон, зазоров, концентрации напряжения и других явлений, способствующих коррозии.

Например, если в конструируемом аппарате или конструкции есть детали, выполненные из различных металлических конструкционных материалов, то возникает опасность возникновения контактной коррозии. Контактующие детали из разнородных металлов надо изготавливать с разной величиной поверхности. Деталь с наименьшей поверхностью должна быть выполнена из более благородного металла. Если такой способ невозможен, то детали из разных материалов должны быть изолированы друг от друга. Особое внимание уделяют свойствам прокладочного материала. Он должен быть инертным по отношению к рабочей среде, способным выдерживать температурные и механические нагрузки, иметь высокую износостойкость.

Мониторинг на этапе эксплуатации заключается в периодической диагностике работающей аппаратуры, оборудования, сооружений. При этом используют такие методы, как визуальный осмотр при помощи телеметрических систем, определение технологических свойств коррозионной среды, определение электродного потенциала металла, ультразвуковая, магнитометрическая и акустическая дефектоскопия.

Этап реновации – этап реконструкции, ремонта. Мониторинг в этом случае включает контроль технических решений по конструкционным и восстановительным работам, а также прогнозирование его дальнейшей эксплуатации с учетом этих работ.

Для большей эффективности мониторинга проводится моделирование коррозионных процессов. Например, созданы математические модели прогнозирования коррозионной стойкости бетона при воздействии различных агрессивных сред и знакопеременных температур. На их основе разработаны методы и критерии оценки стойкости бетона, арматурных стале, защитных покрытий при воздействии на них агрессивных природных и техногенных сред. Эти разработки используются при обследовании коррозионного состояния большого числа эксплуатируемых строительных объектов.

К основным строительным конструкционным материалам относятся дерево, сталь, бетон, железобетон, полимербетон, различные полимерные материалы и др. Условно все эти материалы можно разделить на три группы: неметаллические неорганические, неметаллические органические и металлические материалы

Рассмотрим процессы разрушения металлических материалов.

Коррозия металлов

Коррозия металлоконструкций в строительстве наносит значительный ущерб. «Рыжий дьявол» не щадит на своем пути никого и ничего.

В химии названием металл обозначают, с одной стороны, металлические элементы и, с другой стороны, простые вещества, обладающие характерными для металлов свойствами.

Металлические элементы находятся в IA, IIA, IIIA (кроме бора) группах периодической системы Д.И.Менделеева, также к металлическим элементам относятся все элементы В-групп. Кроме того, в А-группах элементы пятого и шестого периодов проявляют металлические свойства.

Свойства металлов определяются особенностями строения их атомов, типом химической связи и кристаллической структурой.

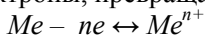
Атомы металлов характеризуются сравнительно большими размерами. На внешнем энергетическом уровне атомов большинства металлов содержится небольшое число электронов. Они удалены от ядра и слабо с ним связаны, поэтому достаточно подвижны. На внешних уровнях много свободных орбиталей, что позволяет электронам близко подходить к положительным ядрам.

Кроме того, металлы имеют низкую энергию ионизации, в связи с чем, легко утрачивают связь с отдельными атомами и «обобществляются».

В металлах существует особый вид химической связи – металлическая. Металлическая связь – связь между положительными ионами в кристаллах металлов, осуществляемая за счет притяжения электронов, свободно перемещающихся по кристаллу и образующих так называемый «электронный газ». В результате свободного перемещения электронов, одни атомы будут терять свои электроны, переходя в положительно заряженные ионы, а образующиеся ионы, могут принимать электроны.

Характерными особенностями металлической связи является ее ненаправленность и меньшая прочность по сравнению с ковалентной. Таким образом, металл представляет собой плотно упакованную структуру положительных ионов, связанных друг с другом электронным газом. При этом небольшое число нелокализованных электронов связывает большое число ионов.

Основное химическое свойство всех металлов – восстановительная активность. Металлы сравнительно легко отдают валентные электроны, превращаясь в положительные ионы (катионы).



Атомы металлов не присоединяют электронов и не образуют отрицательно заряженных ионов (анионов).

По агрегатному состоянию металлы – твердые вещества, за исключением ртути и для них характерна кристаллическая структура (кроме, металлических стекол).

Кристаллическая структура характеризуется упорядоченным расположением частиц, так называемым «дальним порядком». Наименьшая простейшая фигура такой решетки, повторяющаяся в пространстве, называется элементарной ячейкой. Можно выделить три основных типа кристаллических решеток металлов: объемно-центрированный куб (натрий, калий, α -железо, α -хром), гранецентрированный куб (алюминий, медь, никель, γ -железо), гексагональная решетка плотной упаковки (магний, цинк, цирконий, титан).

При температуре затвердевания расплавленного металла кристаллизация начинается одновременно во многих точках. Это – центры кристаллизации. В этих центрах и начинается рост кристаллов во всех направлениях до тех пор, пока не произойдет соприкосновения с соседними кристаллами. Поэтому кристаллы имеют неправильную форму и их называют кристаллитами или поликристаллическими. Реальные металлы почти всегда представляют собой конгломераты кристаллитов беспорядочно ориентированных во всех возможных направлениях. Кроме того, в отличие от идеальных кристаллов, реальные кристаллы всегда имеют нарушения регулярности структуры (дефекты). Дефекты структуры, выходящие на поверхность металла, обладают повышенной реакционной способностью, и они являются первыми очагами коррозии. Любой вид неоднородности усиливает коррозионные процессы. Дефекты могут возникать и в конструкционных материалах, которые всегда содержат примесные атомы внедрения или замещения.

Некоторые металлы в зависимости от температуры могут кристаллизоваться в разных типах решеток. Это так называемая термическая аллотропия. Особенно часто такой полиморфизм встречается у переходных металлов, например, железа. При температурах ниже 910°C оно образует α -железо с объемно-центрированной кубической решеткой, а при температурах $910 - 1400^{\circ}\text{C}$ - γ – железо с гранецентрированной кубической решеткой. Такие аллотропные превращения также могут приводить к возникновению дефектов. Следовательно, кристаллографическая структура существенно определяет коррозионную устойчивость металлов и их сплавов.

Чистые металлы в качестве конструкционных и электротехнических материалов применяются редко, основой современных материалов являются сплавы.

Сплавы – это системы, состоящие из двух или нескольких металлов. Традиционно по основному компоненту сплавы делят на две группы: черные (чугун, сталь) – на основе железа и цветные (например, на основе алюминия – дюралюмины, на основе меди – бронзы, латуни).

Структура сплавов сложна. Неоднородные сплавы представляют собой механические смеси или конгломераты твердых растворов. Однородные сплавы – твердые растворы металлов, интерметаллические соединения, твердые растворы интерметаллидов в металлах или друг в друге.

Металлы – это проводники первого рода.

При погружении металла в раствор начинается сложное взаимодействие металла с компонентами раствора. Ионы и атомы поверхностного слоя, находящиеся в узлах кристаллической решетки, гидратируются полярными молекулами воды. Под действием этих молекул ионы металла отрываются и гидратированными переходят в раствор.



Рис.10. Двойной электрический слой на границе раздела активный металл - раствор

При этом раствор заряжается положительно, а металл – отрицательно. Катионы, перешедшие в раствор, вследствие притяжения отрицательно заряженным металлом располагаются вблизи его поверхности. В результате образуется два слоя с противоположными зарядами – так называемый двойной электрический слой (рис. 10). На границе соприкосновения металла и раствора возникает определенная разность потенциалов или скачок потенциала.

По мере перехода ионов в раствор растет отрицательный заряд поверхности металла и положительный заряд раствора, что препятствует окислению металла. Наряду с этой реакцией протекает и обратная реакция восстановления ионов металла: $Me^{n+} \cdot mH_2O + ne \rightarrow Me + mH_2O$

При некотором значении электродного потенциала скорость прямого процесса будет равна скорости обратного и устанавливается равновесие:



В упрощенном виде гидратационную воду не записывают в уравнение реакции:



Для неактивных металлов равновесная концентрация ионов металла в растворе очень мала. Если



Рис. 11. Двойной электрический слой на границе раздела малоактивный металл - раствор

погрузить такой металл в раствор соли с концентрацией его ионов большей, чем равновесная, то будет наблюдаться обратный процесс перехода ионов из раствора на металл. В этом случае поверхность металла заряжается положительно, а раствор – отрицательно (рис. 11). Равновесие имеет динамический характер. Потенциал, установившийся в условиях равновесия, называется равновесным электродным потенциалом.

Электродный потенциал является постоянной величиной при данной температуре, если пластинка металла опущена в раствор его соли с активностью ионов металла, равной единице ($a=1$). Такой потенциал называется стандартным электродным потенциалом. Измерить абсолютные потенциалы сложно, поэтому электродные потенциалы определяют по отношению к стандартному водородному электроду, потенциал которого условно принят за нуль.

Потенциал каждого электрода зависит от природы металла, активности его ионов и температуры. Эта зависимость выражается уравнением Нернста:

$$E_x = E_0 + \frac{RT}{nF} \ln a$$

где E_0 – стандартный электродный потенциал (в),

R – газовая постоянная,

T – абсолютная температура,

n – степень окисления иона,

F – число Фарадея – 96500 кулонов,

a – активность ионов в растворе.

Подставив числовые значения R , T , F и коэффициент перевода натуральных логарифмов в десятичные, получаем:

$$E_x = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg a$$

Для разбавленных растворов или растворов слабых электролитов (где $c=a$), формула приобретает следующий вид:

$$E_x = E_0 + \frac{0.059}{n} \lg c$$

где c – концентрация ионов в растворе (моль/л).

Располагая металлы в порядке возрастания алгебраической величины их стандартных электродных потенциалов, получают ряд стандартных электродных потенциалов металлов. Чем меньше алгеб-

раическая величина потенциала, тем выше его восстановительная способность и ниже окислительная активность его ионов.

Металлический литий – самый сильный восстановитель, золото – самый слабый. При использовании этого ряда надо всегда помнить, что он применим только к водным растворам и характеризует химическую активность металлов в водных растворах.

При погружении пары электродов из разных металлов в растворы их солей возникает электрический ток. Если электроды разделить пористой перегородкой и замкнуть внешнюю цепь мы получим гальванический элемент.

Гальванический элемент – это устройство, в котором на основе окислительно-восстановительной реакции получают электрический ток, т.е. химическая энергия реакции превращается в энергию электрического тока.

Одним из наиболее простых гальванических элементов является медно-цинковый или элемент Якоби – Даниэля (рис.12). Медная и цинковая пластины опущены в раствор соответствующей соли: сульфата цинка и сульфата меди(II). Полуэлементы разделены пористой перегородкой.

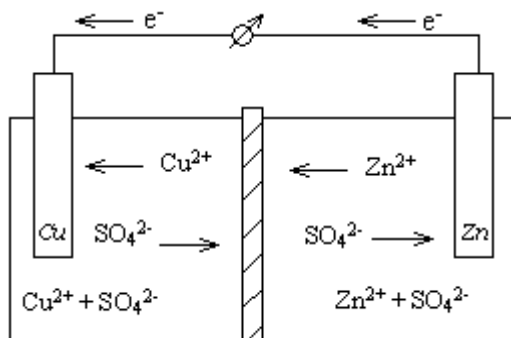
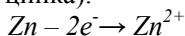


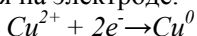
Рис. 12. Схема гальванического элемента Якоби – Даниэля

На электроде из цинка, который погружен в раствор соли сульфата цинка, происходит окисление атомов цинка в ионы (растворение цинка).

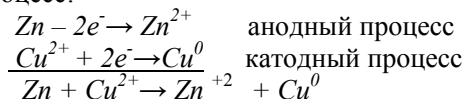


Цинк выступает в роли анода. Электроны при этом поступают во внешнюю цепь. Цинк – источник электронов.

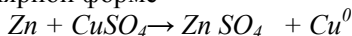
На медном электроде, погруженном в раствор сульфата меди, происходит восстановление ионов меди в атомы, которые осаждаются на электроде.



Одновременно часть сульфат-ионов переходит через пористую перегородку в раствор сульфата цинка. Медь выступает в роли катода. Суммарный процесс:



или в молекулярной форме



Зная величины стандартных редокс-потенциалов различных пар, можно судить о направлении окислительно-восстановительного процесса. Пара с большим стандартным редокс-потенциалом будет играть роль окислителя по отношению к паре с меньшим потенциалом. Электродвижущая сила определяется как разность электродных потенциалов, устанавливающихся на границе каждого из этих металлов с раствором. При этом более активный металл посылает в раствор положительно заряженные гидратированные ионы, а сам заряжается отрицательно. К менее активному металлу подходят электроны восстанавливающие положительно заряженные ионы (катионы). Реакция протекает самопроизвольно в прямом направлении, если её ЭДС положительна, т.е.

$$\text{ЭДС} = E_{\text{окисл}}^0 - E_{\text{восст}}^0 > 0.$$

Если ЭДС окажется отрицательной, то реакция идет в обратном направлении.

Таким образом, при работе гальванического элемента по металлу – проводнику первого рода – передвигаются электроны, а в растворе электролита – проводнике второго рода – перемещаются ионы.

Коррозия металлов (от позднелат. *corrosio* – разъедание) – это физико-химическое взаимодействие металлических материалов и окружающей среды. Данный процесс приводит к ухудшению эксплуатационных свойств материала, среды или технической системы, частями которой они являются. В основе коррозионного разрушения лежат химические и электрохимические реакции. Коррозия представляет собой гетерогенный окислительно-восстановительный процесс, протекающий на границе раздела фаз. Металлы при этом окисляются, а вещества, с которыми они взаимодействуют, восстанавливаются. Коррозия – самопроизвольный процесс.

Способность металлов сопротивляться воздействию среды называется коррозионной стойкостью или химическим сопротивлением материалов. Среда, в которой протекают коррозионные процессы, является коррозионной средой, металл, подвергающийся коррозии – корродирующий металл, химические продукты, образующиеся в результате коррозии называются продуктами коррозии.

Интенсивность коррозионных процессов связана с природой металла, с составом коррозионной среды и условиями процесса (температура, влажность, давление и т.п.). Например, дифференциальная аэрация возникает вследствие неодинакового доступа воздуха к различным участкам поверхности металла.

Под природой металла понимают его состав, структуру, возникающие внутренние напряжения, состояние поверхности. Металлическая деформация вызывает в структуре внутренние напряжения, так как меняется порядок расположения атомов в некоторых кристаллических зернах. Металл в состоянии механического напряжения корродирует интенсивнее. Коррозионный процесс резко деформированного металла (изгиб) протекает в месте изгиба (разрушение пленки).

В случае переменной по знаку нагрузки металл особенно быстро корродирует, так как разрушается поверхностная пленка.

Кажущаяся гладкой поверхность металла на самом деле покрыта бесчисленными микроскопическими выступами и впадинами, образованными неоднородностью структуры кристаллической решетки и дефектами в ней. Наличие на поверхности металла плотной, хорошо сцепляющейся пленки оксида уменьшает интенсивность коррозии.

Наряду со структурой металлов, рассматривается и структура сплавов. Например, сплавы с однородной структурой устойчивее против коррозии, чем с неоднородной.

Существуют различные виды классификации процессов коррозии, например классификация по механизму коррозионных процессов; классификация по виду коррозионной среды; классификация по характеру изменения поверхности металлических материалов и т.п.

Рассмотрим классификацию по механизму коррозионных процессов. В зависимости от протекающего процесса различают химическую и электрохимическую коррозию.

Химическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором окисление металла и восстановление окислительного компонента среды происходит непосредст-

венно в одном элементарном акте. Продукты взаимодействия пространственно не разделены. Таким образом, при химической коррозии окисление металла (разрушение его) в окружающей среде происходит без возникновения электрического тока в системе, металл взаимодействует с составными частями среды – с газами или растворами неэлектролитов.

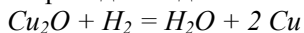
Электрохимическая коррозия – это процесс взаимодействия металла с коррозионной средой, при котором нет непосредственного контакта атомов металла и окислителя. Электрохимическая коррозия является результатом протекания нескольких сопряженных электрохимических реакций, скорость которых зависит и от электродного потенциала. Таким образом, при электрохимической коррозии наряду с химическими процессами (отдача электронов) протекают и электрические (перенос электронов от одного участка к другому), внутри системы возникает электрический ток.

В зависимости от вида коррозионной среды различают:

Газовая коррозия – это химическая коррозия металлов в газовой среде при минимальном содержании влаги (не более 0,1%) или при высоких температурах.

При температурах от 100 до 200-300⁰С многие газы не опасны. Химическая активность и скорость коррозии возрастает при более высоких температурах. Газовая коррозия происходит, как правило, в технологических средах. При газовой коррозии стали происходит ее обезуглероживание – уменьшение содержания углерода. Добавление в сталь алюминия и вольфрама уменьшают этот процесс.

Многие технологические процессы сопровождаются водородной коррозией и водородной хрупкостью. Например, эти явления характерны для меди и сплавов на ее основе:



Образующиеся пары воды создают внутри металла высокое давление, что приводит к возникновению трещин и потери пластичности.

Атмосферная коррозия – коррозия, протекающая в атмосфере воздуха или любого влажного газа. Атмосферная коррозия металлов – это коррозия сооружений и оборудования, эксплуатирующихся в нормальной земной атмосфере. Скорость коррозии и вид коррозионного разрушения зависят от природы металла, влажности, загрязнения атмосферы. В среднем скорость атмосферной коррозии ниже, чем почвенной или коррозии в морской воде.

При относительной влажности до 60% коррозия протекает по химическому механизму. Основную роль в пассивации играют, образующиеся защитные оксидные пленки.

При повышении относительной влажности начинается конденсация влаги и на поверхности металла появляется адсорбционная вода. При влажности близкой к 100% на поверхности металла образуются видимые фазовые слои воды. В обоих случаях- механизм коррозии – электрохимический. При средней влажности процесс контролируется анодным торможением, при высокой влажности – катодным торможением.

Железо и сталь в обычных условиях подвергаются общей равномерной коррозии. Наличие узких зазоров, щелей, в которых может накапливаться влага, усугубляют атмосферную коррозию и приводят к появлению язв.

Также существенно влияют на скорость процесса загрязнения атмосферы различными газами.

Почвенная коррозия – коррозия металлов в почвах и грунтах. Почва и грунт представляют собой сложную природную среду. В грунте присутствует вода в различных формах: связанная, капиллярная, гравитационная. На скорость коррозии влияют уровень грунтовых вод и пористость грунта определяющие влажность, минералогический и гранулометрический состав грунта, воздухопроницаемость. Так песчаные почвы более агрессивны, чем глинистые. Если трубопровод пролегает последовательно в глинистых и песчаных почвах, то возникают микрогальванопары. Глинистый участок выступает в качестве анода, песчаный – катода, причем расстояние между ними может составлять несколько сотен метров.

Для защиты изделий от подземной коррозии используют электрохимические методы, а также нанесение изолирующих покрытий. Для защиты трубопроводов от блуждающих токов используют дренаж. Подземная коррозия может усилиться в результате жизнедеятельности микроорганизмов.

Морская коррозия. Морская вода – раствор разнообразных солей, это электролит. Присутствие хлорид-ионов делает морскую воду коррозионно-активной.. Коррозия в морской воде протекает по электрохимическому механизму, с катодным контролем. Наличие хлорид-ионов препятствует образованию защитных пленок.

Основным видом защиты являются противокоррозионные и противообрастающие лакокрасочные и металлизационные покрытия, электрохимическая защита.

Биокоррозия – коррозия, протекающая под влиянием биофакторов: бактерий, грибов, лишайников. Микроорганизмы могут непосредственно разрушать материал конструкций, но чаще они стимулируют процессы биоповреждений.

Контактная коррозия – коррозия, развивающаяся в растворах электролитов при контакте металлов, обладающих различными электрохимическими свойствами (например, углеродистая сталь/нержавеющая сталь). Механические напряжения, приводящие к изменению электрохимических характеристик, также могут вызвать возникновение контактной коррозии при соединении деталей из одного и того же материала, но по разному механически обработанных.

Радиационная коррозия – коррозия, обусловленная действием радиоактивного излучения.

Коррозия внешним и коррозия блуждающими токами – коррозия, возникающая под действием внешних токов либо под действием блуждающих токов.

Коррозия под напряжением – коррозия, вызванная одновременным воздействием коррозионным воздействием коррозионной среды и механических напряжений. Если это растягивающие напряжения, то может произойти растрескивание металла. Этот вид коррозии очень опасен особенно для конструкций, испытывающих механические нагрузки (оси, рессоры, автоклавы, паровые котлы, турбины и т.д.).

Если металлические изделия подвергаются циклическим растягивающим напряжениям, то это может вызвать коррозионную усталость. Происходит понижение предела прочности металла. Такому виду коррозии подвержены рессоры автомобилей, канаты, валки прокатных станов.

Коррозионная кавитация – разрушение металла, обусловленное одновременным коррозионным и ударным воздействием внешней среды.

Фреттинг-коррозия – это коррозия, вызванная одновременно вибрацией и воздействием коррозионной среды. Фреттинг-коррозия также может возникать при трении. Этот процесс происходит в различных болтовых, шлицевых, замковых, заклепочных соединениях. В процессе работы эти соединения совершают повторные относительные перемещения, в результате чего происходит нарушение поверхностных оксидных пленок. Соприкасающиеся поверхности при

фреттинге никогда не разъединяются, продукты коррозии не имеют выхода из зоны контакта. Это усиливает коррозию и износ металла.

Устранить коррозию при трении или вибрации возможно правильным выбором конструкционного материала, снижением коэффициента трения, применением покрытий и т.д.

Коррозионно-механическое разрушение металлов наблюдается при одновременном воздействии агрессивных сред и механических напряжений. Внутренние механические напряжения возникают при термической и механической обработке деталей, при сварке. Внешние – это напряжения, приложенные из вне.

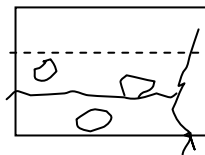
Коррозионная усталость металлов – разрушение металлов под влиянием периодической динамической нагрузки при напряжениях значительно меньших, чем предел прочности. Режим термической обработки сплавов изменяет предел их коррозионной усталости. В результате закалки с последующим отпуском значительно повышается усталостная прочность по сравнению с состоянием после отжига или нормализации.

В результате коррозионных процессов происходит разрушение, а, следовательно, и изменение поверхности металлов. Вид поверхностного разрушения является классификационной характеристикой. Таким образом, по характеру изменения поверхности металлических материалов можно выделить следующие виды коррозии:

Сплошная коррозия – это коррозия, которая охватывает всю поверхность металла. Если процесс протекает с одинаковой скоростью по всей поверхности металла, то это - сплошная равномерная коррозия, например, коррозия железных труб на воздухе (а). Сплошная неравномерная коррозия (б) – это коррозия, при которой скорость процесса неодинакова на различных участках поверхности.



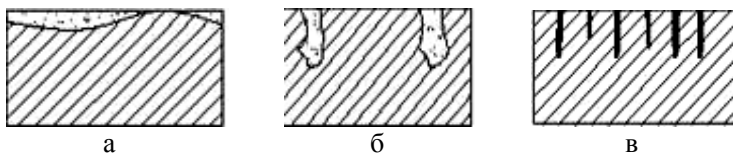
Избирательная коррозия – это коррозия, при которой разрушается одна структурная составляющая или компонент сплава (графитизация чугуна).



Структурно-избирательное растворение свойственно многофазным конструкционным материалам с сильно различающимися по электрохимическому поведению компонентами структуры. Процессы коррозионного разрушения возникают из-за преимущественного растворения одной из фазовой составляющих материала.

Наибольшему селективному вытравливанию подвержены сплавы на основе меди (например, обесцинкование латуней).

Местная (локальная коррозия) – это коррозия при которой повреждения выражаются в виде отдельных пятен (а), не сильно углубленных в толщу металла (коррозия латуни в морской воде); язв (б) – разрушений, имеющих вид раковины, сильно углубленной в толщу металла (коррозия сталей в грунте) или точек (питтингов) (в), глубоко проникающих в металл (коррозия аустенитной хромоникелевой стали в морской воде).



Локальная коррозия характеризуется поражением малых участков поверхности металлических конструкций, скорость растворения металла в которых существенно превышает скорость растворения основной доли поверхности. Скорость проникновения очагов локальной коррозии в глубь металла может достигать десятков см в год. В процессе развития локальных коррозионных процессов часто происходит переход одного вида в другой. Так, питтинговая коррозия, развивающаяся в местах несплошности и отслоения покрытий различного типа, может переходить в язвенную, межкристаллитную. К питтинговой коррозии склонны многие металлы и конструкционные материалы на их основе. Стимуляторами такой коррозии выступают ионы хлора, брома, иода, сульфат-ионы.

Подповерхностная коррозия – коррозия, начинающаяся на поверхности и распространяющаяся в глубине металла. Продукты коррозии находятся в основном в полостях металла.



Межкристаллитная коррозия – этот вид коррозии характеризуется разрушением металла по границам зерен. Рыхлые и непрочные продукты коррозии образуются между зернами. При этом внешний вид металла фактически не нарушается, но прочность и пластичность быстро теряются, поэтому металл легко разрушается (коррозия хромистых, хромоникелевых, никелевых и алюминиевых сталей).



Щелевая коррозия – коррозия, вызывающая разрушение металла под прокладками, в зазорах, резьбовых креплениях и т.д.

Кроме рассмотренных классификаций коррозии существуют и другие, например, коррозия по отдельным металлам, коррозия металлов по конкретным отраслям, производствам и объектам.

Химическая коррозия металлических материалов

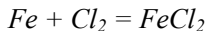
Как правило, разнообразные процессы химической коррозии встречаются в различных химических производствах.

Под химической коррозией металлических материалов понимают самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс разрушения металла в окружающей среде без возникновения в системе электрического тока. Этот процесс подчиняется законам гетерогенных химических реакций. Металл – восстановитель отдает электроны. Акцептором электронов (окислителем) является компонент агрессивной среды. В роли агрессивной среды могут выступать различные газы (например, кислород, хлор, хлороводород, диоксид серы, углекислый газ) или растворы неэлектролитов (расплавленная сера, влажный хлор, жидкий бром).

Примером химической коррозии является газовая коррозия, протекающая при контакте металлов с газами в отсутствии электропроводящих растворов. В природных условиях газовая коррозия встречается редко, а в технологических средах достаточно часто.

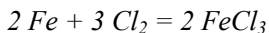
Рассмотрим процесс газовой коррозии, возникающий в металлических печах при прямом синтезе хлороводорода из хлора и водорода, который осуществляется при температуре 1000 – 1200⁰С.

В реакционной смеси возможно протекание следующих процессов:



восстановитель $Fe^0 - 2e = Fe^{2+}$ процесс окисления

окислитель $Cl_2^0 + 2e = 2 Cl^-$ процесс восстановления
или



восстановитель $Fe^0 - 3 e = Fe^{3+}$ процесс окисления

окислитель $Cl_2^0 + 2e = 2 Cl^-$ процесс восстановления

В обоих случаях железо выступает в качестве восстановителя, хлор - окислителя, а на поверхности металла образуется солевая пленка (продукты коррозии – $FeCl_2$, $FeCl_3$).

Механизм химической коррозии. По современным представлениям химическая коррозия имеет ионно-электронный механизм. Теоретические основы окисления металлов разработаны Вагнером. В соответствии с этими теоретическими представлениями, в результате окислительного процесса образуются поверхностные соединения (рис. 13).

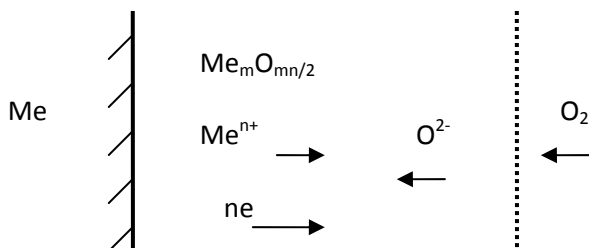


Рис. 13. Схема образования оксидной пленки на металле

В этих соединениях происходит диффузия ионов за счет градиента концентраций, а также осуществляется направленная миграция ионов в электрическом поле. Возникновение поля связано с разницей потенциалов на внешней и внутренней поверхностях соединения.

Оксидные или солевые соединения, образующиеся в результате коррозионных процессов на металлах, называются поверхностными или защитными пленками. Они имеют ионную кристаллическую структуру и обладают ионной или электронной проводимостью. Механизм образования таких поверхностных соединений, их свойства влияют на скорость коррозии. Процесс может постепенно замедляться, вплоть до полного прекращения.

В процессе образования защитных пленок участвуют ионы металлов, кислорода и электроны, которые перемещаются в кристаллической решетке продуктов коррозии. Расположение зоны роста пленки связано со скоростью движения частиц. Если преобладает скорость диффузии ионов или атомов металла, то образование оксида происходит на внешней поверхности пленки. Если сквозь пленку

диффундирует в основном кислород, то зоной роста пленки будет граница между пленкой и металлом. Если скорости обоих процессов соизмеримы, тогда зона роста пленки будет находиться внутри пленки (рис.14). Этот вариант встречается в большинстве случаев.

Большое значение имеют процессы коррозии железа и сплавов на его основе - процессы ржавления. Продукты этого процесса называются ржавчиной или окалиной. При нагревании железа на воздухе рост слоя ржавчины происходит за счет движения навстречу друг другу частиц железа и кислорода. Основное значение имеет диффузия ионов и электронов железа.

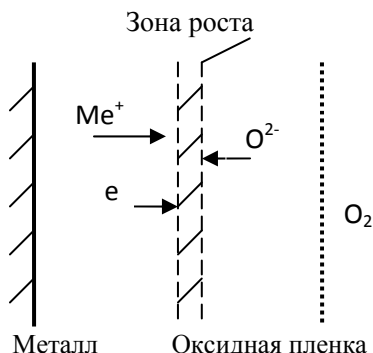
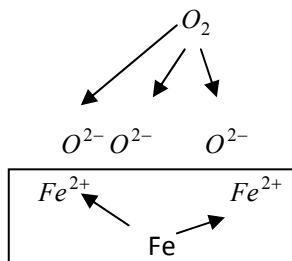
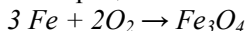
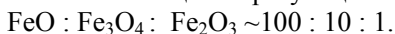


Рис.14. Схема роста оксидной пленки

В упрощенном виде этот процесс можно выразить уравнением:



В результате этого процесса последовательно образуются оксиды железа: оксид железа (II) FeO, смешанный оксид железа (II, III) Fe₃O₄, оксид железа (III) Fe₂O₃. Непосредственно к металлу примыкает оксид железа (II) (тривиальное название - закись железа FeO). Соотношение толщин образующихся пленок:



Объем FeO примерно в 1,8 раза, а объемы Fe₃O₄ и Fe₂O₃ в 2,1 раза превышают объем того же числа атомов железа. Если объем продукта коррозии значительно больше объема металла, из которого он образуется, то в пленке возникают напряжения сжатия.

Этим различием объемов обусловлена и непрочность пограничных связей железа с пленкой оксида железа (II) FeO, а также связей этой оксидной пленки с основной массой ржавчины (окалины), в результате чего наименьшими защитными свойствами обладает оксидная пленка закиси железа, так как она относительно легко отделяется от металла.

При ржавлении сплавов на основе железа состав окалины может быть переменным.

Термодинамика процессов коррозии. Причина коррозии – термодинамическая неустойчивость системы, состоящей из металла и компонентов коррозионной среды. Мерой термодинамической неустойчивости является свободная энергия Гиббса, освобождаемая при взаимодействии металла с этими компонентами. Использование законов термодинамики позволяет определить вероятность образования соединений в тех или иных условиях, а также самопроизвольность протекания соответствующих процессов.

Основные термодинамические понятия: внутренняя энергия (U), энтальпия (H), энтропия (S), изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса – G), химический потенциал (μ).

Внутренняя энергия – функция состояния, характеризующая общий запас энергии системы.

Энтальпия (теплосодержание) – функция состояния, характеризующая энергию вещества при постоянном давлении:

$$\Delta H = \Delta U + P\Delta V. \quad (11)$$

Энтропия – функция состояния, характеризующая вероятность состояния системы:

$$S = k \ln W, \quad (12)$$

где k – постоянная Больцмана;

W – термодинамическая вероятность системы.

Изобарно-изотермический потенциал (свободная энергия Гиббса) – функция состояния, характеризует направление и предел самопроизвольного протекания процессов (для систем, находящихся при постоянных температуре и давлении):

$$G = H - T S. \quad (13)$$

При отсутствии энтропийного фактора ($\Delta S = 0$) самопроизвольно могут идти процессы, сопровождающиеся положительным тепло-

70

вым эффектом ($\Delta H < 0$). Если система изолирована и энтальпия постоянна ($\Delta H = 0$), то самопроизвольно будут идти процессы, сопровождающиеся увеличением энтропии ($\Delta S > 0$). Если в системе действуют энтальпийный и энтропийный факторы, и система находится в состоянии равновесия, то

$$\Delta H = T \Delta S \quad \text{или} \quad \Delta G = \Delta H - T \Delta S, \quad (14)$$

условие самопроизвольности процессов:

$$\Delta G < 0. \quad (15)$$

Можно выразить изобарный потенциал через константу равновесия:

$$\Delta G = -RT \ln K, \quad (16)$$

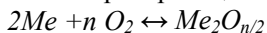
где R – универсальная газовая постоянная;

K – константа равновесия.

Большинство металлов наиболее термодинамически устойчивы если они находятся в связанном состоянии в виде оксидов или солей, т.е. в ионном состоянии.

В промышленных условиях металлы и сплавы находятся в термодинамически неустойчивом состоянии. Металлы, обладая по сравнению с соединениями большим запасом энергии, стремятся перейти в форму с меньшим запасом энергии. Стремление металлов перейти из металлического состояния в ионное и характеризует величина свободной энергии Гиббса, поэтому сущность процессов химической коррозии заключается в уменьшении свободной энергии Гиббса. Коррозия всегда сопровождается выделением энергии.

Рассмотрим реакцию окисления металла:



В газовой атмосфере, содержащей кислород, уравнения для изобарно-изотермического потенциала будет иметь вид:

$$\Delta G = -RT \ln K - RT \ln a_{\text{кисл.}}, \quad (17)$$

где a – активность кислорода.

Так как процесс происходит в газовой среде, выразим константу равновесия и активность кислорода через равновесное давление ($P'_{\text{кисл.}}$) и парциальное давление ($P_{\text{кисл.}}$):

$$\Delta G = -RT \ln 1/P'_{\text{кисл.}} - RT \ln P_{\text{кисл.}} = -RT \ln P_{\text{кисл.}}/P'_{\text{кисл.}} \quad (18)$$

Уравнение (18) позволяет оценивать возможность протекания процессов окисления. Если $P_{\text{кисл.}} > P'_{\text{кисл.}}$, то процесс окисления возможен, т.к. $\Delta G < 0$. Таким образом, снижая парциальное давление кислорода в газовой среде, можно предохранить металл от окисления при высоких температурах.

Наименее коррозионноустойчивые металлы – калий, кальций, магний. Эти металлы встречаются в природе в виде руд и солей. Наиболее коррозионноустойчивые металлы – палладий, платина, золото. Эти металлы встречаются в самородном состоянии.

Однако свободная энергия сама по себе ещё не определяет скорость коррозионного процесса, т. е. величину, наиболее важную для оценки коррозионной стойкости металла. В ряде случаев адсорбционные или фазовые слои (плёнки), возникающие на поверхности металла в результате начавшегося коррозионного процесса, образуют настолько плотный и непроницаемый барьер, что коррозия прекращается или очень сильно тормозится. Поэтому в условиях эксплуатации металл, обладающий большим сродством к кислороду, может оказаться не менее, а более стойким (так, свободная энергия образования оксида хрома (III) или оксида алюминия выше, чем у оксидов железа, а по стойкости они часто превосходят железо).

Кинетика газовой коррозии. Скорость коррозионного процесса определяется:

- диффузией частиц металла и окислителя через поверхностную плёнку продуктов коррозии (высокотемпературное окисление большинства металлов газами);
- растворением или испарением поверхностной плёнки (высокотемпературное окисление W или Mo);
- растрескиванием поверхностной плёнки (окисление Nb при высоких температурах);
- конвективной доставкой окислителя из внешней среды (при очень малых его концентрациях).

Количественно скорость коррозии характеризуют, изучая во времени изменение какого-либо показателя коррозионного процесса. Например, изменение толщины образующейся пленки продуктов коррозии (K_n), изменение массы образца металла (K_m^{\pm}), объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа (K_v).

Глубинный показатель (K_n) оценивает глубину коррозионного разрушения металла в единицу времени или измерение толщины образующейся на металле пленки продуктов реакции коррозии в единицу времени (мм/год).

Массовый показатель (K_m^{\pm}) характеризует изменение массы образца металла в результате коррозии, отнесенное к единице поверхности металла и к единице времени. Этот показатель может быть отрицательным и положительным ($\text{г/м}^2 \cdot \text{ч}$).

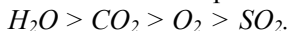
Объемный показатель коррозии (K_v) характеризует объем поглощенного или выделившегося в процессе коррозии металла газа, приведенного к нормальным условиям, и отнесенный к единице поверхности металла и к единице времени ($\text{см}^3/(\text{см}^2 \cdot \text{ч})$).

Влияние температуры на скорость коррозии. С увеличением температуры скорость коррозии возрастает. Колебания температуры при нагреве металла, попеременные нагрев и охлаждение увеличивают скорость окисления металлов. В оксидной пленке возникают термические напряжения, образуются трещины и она начинает отслаиваться от металла.

Влияние давления на скорость коррозии. Если парциальное давление окислителя ниже давления диссоциации образующегося соединения, то термодинамическое окисление металла прекращается. Если окисление металла лимитируется химической реакцией, то скорость коррозии увеличивается пропорционально корню квадратному от величины давления кислорода.

Влияние состава газа на скорость коррозии. Загрязнение воздуха углекислым газом, диоксидом серы, парами воды вызывает повышение скорости газовой коррозии. Например, скорость коррозии низкоуглеродистой стали увеличивается в 1,3 – 2,0 раза в атмосфере этих газов.

Проведенные исследования показали, что при 900°C скорость окисления железа возрастает в ряду:



В ходе коррозии большую роль играет контакт металла с другими металлами или вообще твердыми телами, например присутствие пыли на поверхности металла. В пыльном воздухе коррозия идет значительно интенсивнее, чем в свободном от пыли.

Электрохимическая коррозия

Наибольшие потери металлов обусловлены электрохимической коррозией. Именно с электрохимической коррозией чаще всего сталкиваются строители. Ведь любое строительное сооружение в процессе службы находится в контакте с окружающей средой. При этом протекают реакции аналогичные реакциям в гальванических элементах, т.е. гетерогенные окислительно-восстановительные реакции.

Электрохимическая коррозия возникает в присутствии электролита вследствие перехода электронов от одних участков металла к другим. При этом протекают два сопряженных процесса: переход металла в раствор (окислительный или анодный процесс) и переход

этих ионов из раствора с выделением их на поверхности металла (восстановительный или катодный процесс).

Суммарная реакция:



Механизм электрохимической коррозии. Основным механизмом электрохимической коррозии основывается на концепции локальных элементов, т.е. особых гальванических пар микроскопических или же макроскопических, совокупная деятельность которых приводит к коррозионному разрушению металла.

Коррозионные гальванические элементы характеризуются тем, что они представляют собой совокупность большого числа контактирующих друг с другом накоротко замкнутых микрокатодов и микроанодов. Это обусловлено микронеоднородностью поверхности металла. Например, примеси и включения, границы зерен кристаллитов, структурная гетерогенность, пористость металлических и неметаллических защитных пленок, местные внутренние напряжения, точечные повреждения поверхности.

При взаимодействии растворенного на аноде металла с продуктами катодной реакции часто образуются труднорастворимые продукты коррозии: например, гидроксиды $Fe(OH)_2$ и $Fe(OH)_3$, которые могут обладать экранирующими, а, следовательно, защитными от коррозии свойствами.

Таким образом, кроме первичных реакций, протекающих на катоде и аноде, на коррозию металла могут существенно влиять вторичные реакции, приводящие к образованию труднорастворимых продуктов. Эти вещества могут тормозить развитие коррозионных процессов, но иногда их присутствие приводит к появлению макронеоднородностей, например, в стальных конструкциях, усиливающих коррозию и изменяющих ее характер. Участки металлических поверхностей, покрытые плотным малопроницаемым слоем ржавчины (смесь оксидов железа (II) и (III) и их гидратов), в электрохимическом отношении отличаются от участков, где такого слоя нет или он рыхлый.

Примеры образования макрогальванопар: контакт нескольких различных металлов, наблюдаемый в конструкциях радиаторов, соприкосновение по-разному деформированных металлов в зоне сварки. Характерная для строительной практики коррозия металлических свай, установленных в грунте под водой. Из-за неодинакового доступа кислорода и электролитов к разным участкам поверхности металла свая проявляет себя как макрокоррозионная пара: участок

ее, находящийся в грунте, к которому затруднен доступ кислорода, играет роль анода, остальная поверхность служит катодом. Образование таких макропар наблюдается и при укладке трубопроводов в грунт различной плотности и проницаемости.

Макроскопические гальванические пары возникают и при контакте двух металлов различной активности с электролитом. Электроны переходят от более активного металла к менее активному, и более активный металл разрушается

Например, рассмотрим коррозию железа в контакте с медью в растворе электролита - соляной кислоты (при высокой концентрации ионов водорода).

Для того чтобы определить, какой металл в паре будет выступать в роли анода, надо сравнить их стандартные электродные потенциалы: $E^0_{\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}$, $E^0_{\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}$.

При таком контакте возникает гальванический элемент (рис.15.):

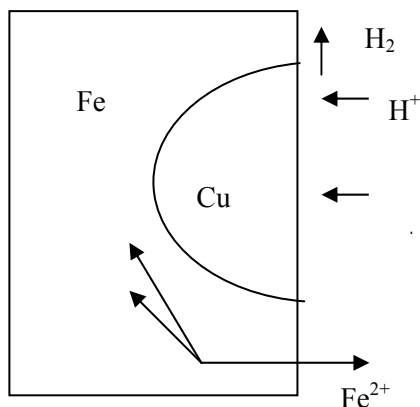


Рис. 15. Схема действия гальванической пары

Более активный металл – железо – окисляется, посылая электроны атомам меди, и переходит в раствор в виде ионов Fe^{2+} , образуя с хлорид-ионами среды хлорид железа (II). Ионы водорода движутся к меди – катоду, где, принимая электроны, разряжаются. В ионной форме эти уравнения могут быть выражены таким образом:

Анод: $Fe - 2e \rightarrow Fe^{2+}$

Катод: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$

$Fe + 2H^+ \rightarrow Fe^{2+} + H_2$

или в молекулярной форме:

$Fe + 2HCl \rightarrow FeCl_2 + \uparrow H_2$

Образующийся водород частично удерживается поверхностью катода, частично удаляется в виде пузырьков.

Во время работы гальванические элементы могут поляризоваться. В результате перехода электронов с анода на катод потенциал катода становится более отрицательным, а потенциал анода более положительным, т.е. происходит выравнивание потенциалов, что вызывает прекращение тока и коррозии.

Наряду с процессом поляризации протекает и процесс деполяризации. Это процесс повышения потенциала катода. В зависимости от кислотности среды и от раствора электролита деполяризация может быть кислородной или водородной.

Коррозия металлов с *водородной деполяризацией* характерна для растворов с высокой активностью ионов водорода, т.е. для растворов кислот. Акцепторами электронов являются ионы водорода при $pH < 7$:

на катоде: $2H^+ + 2e \rightarrow H_2$ или

$H_3O^+ + e \rightarrow 1/2 H_2 + H_2O$

При $pH \geq 7$ акцепторами электронов являются молекулы воды:

на катоде: $2H_2O + 2e \rightarrow H_2 + 2OH$

Кислородная деполяризация характерна для металлов, которые находятся в атмосфере или соприкасаются с водой и растворами солей. Акцептором электронов в этих случаях является растворенный в электролите кислород.

В растворах при $pH < 7$:

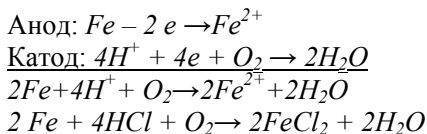
на катоде $O_2 + 4H^+ + 4e \rightarrow 2H_2O$,

при $pH \geq 7$

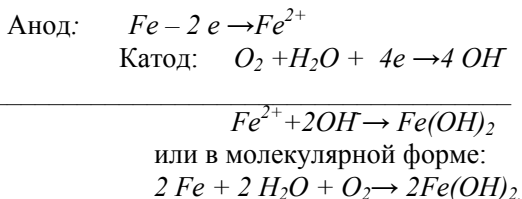
на катоде $O_2 + H_2O + 4e \rightarrow 4OH$

В рассмотренном примере (коррозия железа в контакте с медью в растворе соляной кислоты) коррозионный процесс протекает с водородной деполяризацией.

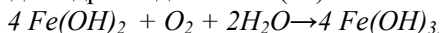
При свободном доступе кислорода воздуха к катоду, может происходить кислородная деполяризация и тогда процесс протекает следующим образом:



Рассмотрим процесс коррозии железа в контакте с медью в среде раствора хлорида натрия. На аноде идет процесс окисления железа, на катоде процесс восстановления с кислородной деполяризацией, т.к. средой является раствор соли. В результате коррозионного процесса образуется гидроксид железа (II):



Гидроксид железа (II) в присутствии кислорода воздуха окисляется до гидроксида железа (III):

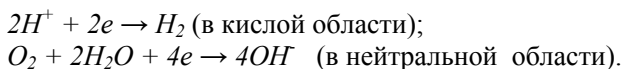


Независимо от условий протекания процессов, процесс анодного окисления включает следующие стадии:

- переход электронов с анодного участка на катодный; роль анода всегда выполняет более активный металл;
- перемещение ионов в электролитически проводящей среде.

В процессе катодного восстановления – восстанавливаются атомы, ионы, молекулы, способные принимать электроны.

Микрогальванопары возникают при соприкосновении металла с электролитом (электролитом может быть влага, адсорбируемая из воздуха). При этом анодами являются частицы металла, катодами – загрязнения, примеси, участки металла к которым возможен доступ кислорода. «Аноды» растворяются. На других, менее активных участках поверхности происходит восстановление атомов или положительно заряженных ионов. В результате на прикатодных участках концентрация водородных ионов понижается, так как протекает одна из следующих реакций:



Следовательно, катодный процесс способствует нейтрализации кислот и образованию гидроксид-ионов.

Рассмотрим коррозионное разрушение металла, поверхность которого покрыта влагой (рис. 16).

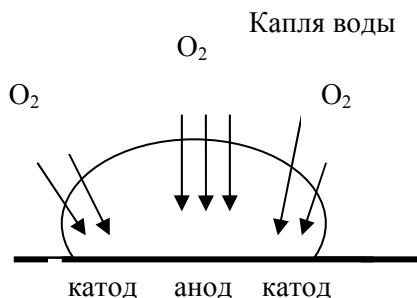
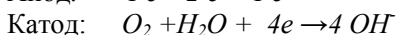
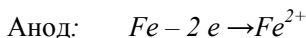


Рис. 16. Коррозия железа под каплей воды

В качестве анода выступает участок, доступ кислорода к которому затруднен. Участок, в большей степени покрытый кислородом выступит в роли катода. В данном случае протекает коррозия с кислородной деполяризацией



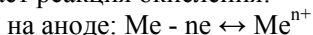
Анодный и катодный процессы могут протекать на одних и тех же участках поверхности (без пространственного разделения). Например, при коррозии чистых металлов и амальгам.

Термодинамика электрохимической коррозии. Причиной электрохимической коррозии, как и химической, является термодинамическая неустойчивость металлов в среде электролитов.

Величину равновесного электродного потенциала рассчитывают по уравнению Нернста.

Мы уже знаем, что при электрохимической коррозии протекают два сопряженных процесса: анодный и катодный.

Металл является донором электронов и на его поверхности протекает реакция окисления:



Катодная реакция (деполяризация) протекает с участием компонентов электропроводящей среды (водные растворы кислот, щелочей, солей).

Акцепторами электронов могут быть ионы водорода, молекулы воды (водородная деполяризация) или кислород (кислородная деполяризация).

Уравнение Нернста для водородной деполяризации имеет вид:

$$E_p(H^+/H_2) = E_0(H^+/H_2) + 0,059 \lg a(H) \quad (19)$$

или, учитывая, что $pH = -\lg a(H)$, а стандартный электродный потенциал водорода принят за ноль:

$$E_p(H^+/H_2) = -0,059 pH. \quad (20)$$

Для осуществления термодинамической возможности протекания этих процессов, необходимо чтобы потенциал окислительно-восстановительной системы был более отрицательным, по сравнению с потенциалом равновесного водородного электрода в данном растворе.

Математически условие возможности коррозии с выделением водорода можно записать в виде следующей формулы:

$$E_p(Me^{n+}/Me) < -0,059 pH. \quad (21)$$

По мере того, как pH раствора возрастает, потенциал водородного электрода становится более отрицательным (табл. 5), поэтому неравенство (21) реализуется труднее и термодинамическая вероятность коррозионного разрушения уменьшается.

Т а б л и ц а 5

**Равновесный потенциал водородного электрода при 25°C
в зависимости от pH среды**

Давление водорода, МПа	E _p , В при pH среды		
	0	7	14
5·10 ⁻⁸	+0,186	- 0,228	- 0,641
0,1	0	- 0,415	- 0,828

Потенциал кислородного электрода положительнее водородного электрода на 1,23 В. Уравнение Нернста для кислородной деполяризации имеет вид:

$$E_p(O_2/он^-) = 1,23 - 0,059 pH. \quad (22)$$

Микронеоднородность при условии неравномерного распределения микрокатодов и микроанодов на поверхности металла и сравнительно небольшой разности потенциалов между ними может вызвать местную коррозию, особенно опасную, например, для тонкой

предварительно-напряженной арматуры в несущих железобетонных конструкциях. Особенно опасны случаи, когда небольшие по площади анодные участки контактируют со значительными катодными участками и подвод агрессивной среды к металлу практически беспрепятствен. Такие условия могут возникнуть, например, при раскрытии трещин в бетоне и оголении тонкой арматуры в железобетонных конструкциях, работающих в цехах с агрессивными веществами – кислотами, сернистым газом и т. д.

Кинетика электрохимической коррозии

Для определения факторов, от которых зависит скорость саморастворения металлов, привлекают методы электрохимической кинетики.

Если электрод находится при равновесном потенциале E_p , то ток в электрической цепи равен нулю. При смещении потенциала электрода относительно равновесного значения (например, $E_p + \Delta E$), в цепи возникает электрический ток. Сдвиг потенциала $\Delta E = E - E_p$ при прохождении тока через электрод называется поляризацией электрода. Скорость электрохимической реакции выражают через плотность тока i (A/cm^2).

Скорость электродного процесса определяется скоростью самой медленной стадией (лимитирующей). Если скорость электрохимической реакции определяется стадиями массопереноса, то возникает концентрационная поляризация и лимитирующей стадией является диффузия. Для анодной стадии растворения металла концентрационная поляризация наблюдается редко. Если самой медленной стадией электрохимического процесса является переход заряженных частиц через границу раздела фаз, то лимитирующей стадией считается – ионизация. Скорость зависит от потенциала и изменяется по экспоненциальному закону.

Кинетика коррозионных процессов связана с процессами деполяризации. Так скорость коррозии с водородной деполяризацией зависит от кислотности раствора (рН), от природы сплавов и содержания в них катодных примесей. Скорость коррозии может возрастать во времени, так как увеличивается количество посторонних примесей на поверхности металла в результате его растворения.

Скорость электрохимической коррозии представляет суммарную силу тока всех коррозионных пар, функционирующих на по-

верхности металла. Для практических целей применяют условную десятибалльную шкалу коррозионной стойкости (табл. 6).

Т а б л и ц а 6

Шкала коррозионной стойкости металла

Группа стойкости	Скорость коррозии металла, мм/год	Балл
Совершенно стойкие	Менее 0,001	1
Весьма стойкие	Свыше 0,001 до 0,005	2
	Свыше 0,005 до 0,01	3
Стойкие	Свыше 0,01 до 0,05	4
	Свыше 0,05 до 0,1	5
Пониженно-стойкие	Свыше 0,1 до 0,5	6
	Свыше 0,5 до 1,0	7
Малостойкие	Свыше 1,0 до 5,0	8
	Свыше 5,0 до 10,0	9
Нестойкие	Свыше 10,0	10

Пассивность – это состояние высокой коррозионной стойкости металлов и сплавов, находящихся в агрессивной среде, в определенной области потенциалов.

Явление пассивации связано с изменением потенциала электрода (происходит торможение анодного процесса) и возникновением тончайших, часто невидимых глазу плотных защитных пленок, на поверхности металла в результате взаимодействия с внешней средой. На стали такую пленку, обычно образуют оксиды и гидроксиды. В результате затрудняется процесс диффузии агентов коррозии непосредственно к поверхности металла, потенциал последнего повышается. Вещества, вызывающие пассивность металла, называют пассиваторами. К ним можно отнести, например, добавки нитритов кальция и натрия, хроматов щелочных металлов и др.

Скорость процесса растворения металла в области пассивации становится очень малой и может сохраняться сколь угодно долго.

ВОПРОСЫ

1. Что такое «коррозия металлов»?
2. Причины возникновения межкристаллитной коррозии сталей.
3. Классификация коррозии по механизму коррозионных процессов.

4. Классификация коррозионных процессов по виду коррозионной среды.
5. Классификация коррозионных процессов по характеру изменения поверхности металлических материалов
6. В чем сущность электрохимической коррозии?
7. Что такое «пассивность металлов»?
8. Напишите уравнение Нернста и укажите, какую зависимость оно выражает.
9. Потенциал железного электрода в 0,01М растворе FeCl_3 при 298К равен – 0,0762В. Рассчитайте степень диссоциации FeCl_3 Нарисуйте схему электрода.
10. В чем сущность химической коррозии металлических материалов?
11. Какой процесс называется деполяризацией? Виды деполяризации.
12. От каких факторов зависит скорость коррозии с водородной деполяризацией?

Л е к ц и я 7. МЕТОДЫ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ ОТ КОРРОЗИИ

Защита металлических материалов от коррозии заключается в сохранении свойств металлов и сплавов от воздействия внешней среды. Меры, предпринимаемые с этой целью, различаются по своим направлениям: на металл, на пограничный слой металл – среда или на изменение свойств среды. При использовании различных методов защиты основным условием является уменьшение скорости коррозии. В соответствии с этим можно выделить следующие методы защиты:

1. Создание коррозионностойких материалов;
 2. Использование защитных поверхностных покрытий металлов;
 3. Изменение состава агрессивной среды;
 4. Электрохимические методы.
1. К коррозионностойким материалам относят собственно коррозионностойкие материалы, а также антикоррозионные материалы. В зависимости от природы их можно разделить на металлические (сплавы, биметаллические материалы, композиционные материалы с металлической матрицей) и неметаллические (стекло, стекломали, оксиды алюминия, магния, титана и др.).

Коррозионную стойкость сплавов обуславливают химический состав и структура, наличие механических напряжений, состояние поверхности, агрессивность и условия воздействия внешней среды, наличие контактов с другими материалами, а также конструкционные особенности изделий.

Особое место среди различных сплавов занимают чугуны и стали – конструкционные материалы на основе железа.

Железо – это материал, который относительно легко подвергается коррозии ($E^0_{\text{Fe}} = -0,44\text{В}$). В большинстве сред, за исключением растворов минеральных кислот, при этом образуются нерастворимые продукты – ржавчина.

Образование ржавчины происходит в растворе в непосредственной близости от корродирующей поверхности. Ржавчина покрывает металл рыхлым слоем. Для повышения коррозионной стойкости, а также для придания сталям определенных свойств в их состав вводят легирующие компоненты.

Такая легирующая добавка как хром придает стали устойчивость к питтинговой коррозии, повышает устойчивость к кислотным средам, что связано с образованием оксида Cr_2O_3 . Основным недостатком хромистых сталей – склонность к хрупкому разрушению.

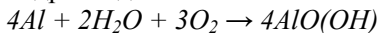
При введении никеля в качестве добавки, он образует с железом ряд твердых растворов. Пассивное состояние стали связано с образованием оксида NiO и гидроксида $\text{Ni}(\text{OH})_2$. Кроме того, введение никеля повышает механические свойства стали.

Медь, введенная в стали повышает их стойкость в минеральных кислотах, а марганец повышает устойчивость к высокотемпературному окислению в средах, содержащих сернистые соединения.

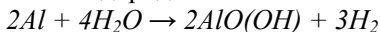
Среди цветных металлов и сплавов большую роль играет алюминий и сплавы на его основе.

Алюминий обладает высокой коррозионной стойкостью, благодаря образованию очень прочной оксидной пленки Al_2O_3 . Агрессивным агентом для алюминия является капельножидкая и парообразная ртуть, с которой алюминий образует амальгамы.

Амальгама разрушает оксидную пленку – выталкивает ее с поверхности, металл быстро корродирует, превращаясь в белые хлопья метагидроксида алюминия:



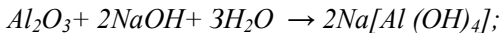
Амальгамированный алюминий взаимодействует с водой с выделением водорода:



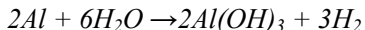
Процессы коррозии резко усиливаются в кислых и щелочных средах, что связано с амфотерными свойствами алюминия и его соединений:

Например, в щелочной среде этот процесс протекает в три стадии:

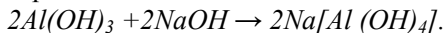
1 стадия – растворение в щелочи амфотерной оксидной пленки:



2 стадия – взаимодействие металла с водой:



3 стадия – растворение образовавшейся гидроксидной пленки в растворе щелочи:



В присутствии хлоридов некоторые гетерогенные сплавы алюминия приобретают склонность к межкристаллитной коррозии. Она опасна тем, что может значительно снизить прочность металла без его видимого внешнего разрушения, так как коррозионный процесс идет в основном по границам зерен кристаллитов. Такие сплавы на основе алюминия нестойки при контакте со многими металлами и другими сплавами.

Если строительные конструкции из таких гетерогенных алюминиевых сплавов (например, сплавов алюминия с медью, цинком или магнием) эксплуатируются под напряжением, то агрессивные хлорид-ионы способствуют еще большему коррозионному растрескиванию.

Сплавы алюминия, содержащие кремний – силумины обладают высокой коррозионной стойкостью в окислительных средах.

В промышленности находят широкое применение сплавы на основе меди, такие как бронза (медь-олово, медь-алюминий), латунь (медь-цинк), мельхиор (медь-никель), нейзильбер (медь-никель-цинк).

В атмосферных условиях медь коррозионно-стойка, вследствие образования на ее поверхности пленки, состоящей из продуктов коррозии $Cu(OH)_2 \cdot CuCO_3$. Стандартный электродный потенциал меди составляет $E_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$ В.

Сплавам, медь придает термодинамическую устойчивость, так как структура медных сплавов в основном однородна. Так, простые латуни (без дополнительного легирования различными элементами) начинают подвергаться атмосферной коррозии при длительной эксплуатации (более десятка лет).

Биметаллические материалы состоят из двух (иногда более) разнородных, прочно соединенных между собой металлов или сплавов. Например, медь – сталь, нержавеющая сталь – конструкционная сталь, титан – сталь.

К композиционным материалам с металлической матрицей относятся преимущественно сплавы никеля, титана и алюминия, упрочненные нитевидными кристаллами оксида алюминия, бора, углерода и др.

2. К защитным поверхностным покрытиям относятся неорганические защитные пленки (фосфатные, оксидные), гальванопокрытия, органические изолирующие покрытия (лакокрасочные, эпоксидные, полиуретановые).

Фосфатные пленки обладают хорошей адгезией, имеют высоко-развитую шероховатую поверхность. Они являются хорошим грунтом для нанесения лакокрасочных покрытий и пропитывающих смазок. Фосфатирование используют для изделий, которые эксплуатируются в морской воде, тропических районах. Недостаток этих пленок – низкая прочность и эластичность.

Оксидные пленки образуются в процессе оксидирования. Оксидирование черных металлов называется воронением. В результате химических превращений на поверхности образуется смешанный оксид Fe_3O_4 . Противокоррозионные свойства такой пленки не велики.

Пассивирование – обработка металла в растворах хроматов или нитратов. Если стальные детали обработать в 60 – 90%-м растворе нитрита натрия, то они не ржавеют в течение двух лет.

Анодирование – процесс образования оксидных пленок на поверхности алюминия. Анодные пленки на алюминии обладают рядом важных свойств: большое сопротивление к истиранию, высокое омическое сопротивление. Они хорошо защищают металл от коррозии и являются хорошим подслоем под лакокрасочное покрытие.

Гальванические покрытия, как способ защиты от коррозии, получают в результате использования реакций электроосаждения.

Образующиеся покрытия могут быть катодными и анодными.

Если на сталь нанести цинковое покрытие, то это покрытие является анодным. Цинк является более электроотрицательным элементом, поэтому он начинает разрушаться первым, т.е. работает как анод. Защищаемая стальная конструкция работает, как катод и сохраняется практически без изменения (рис. 17).

Если на стали осадить слой меди, то это – катодное покрытие и в результате каких-либо деформаций первым начнет разрушаться

железо, как более электроотрицательный элемент (рис.18). При катодной защите повреждение поверхностного слоя покрытия приводит к коррозии защищаемой конструкции.

Цинк – дешевый и доступный металл. 50% производимого цинка используется на гальванические покрытия. Кроме цинка в качестве гальванических покрытий используют олово (белая жемчужина), никель, хром.

Олово, в зависимости от среды, может выступать и в роли анодного покрытия (в среде органических кислот), и в роли катодного покрытия.

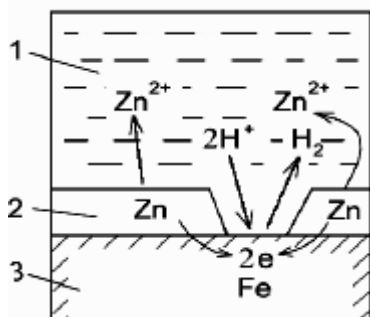


Рис. 17. Схема коррозии при нарушении анодного покрытия:
1 - раствор, 2 - покрытие, 3 - основной металл

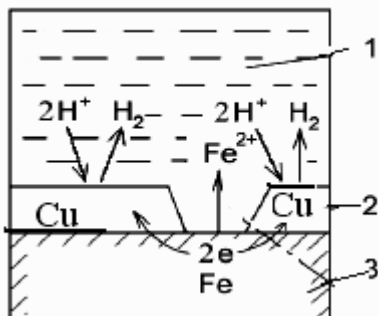


Рис. 18. Схема коррозии при нарушении катодного покрытия:
1 - раствор, 2 - покрытие, 3 - основной металл

Расплавленный металл можно наносить на защищаемое изделие с помощью струи сжатого воздуха или инертного газа. Такой процесс называется металлизацией. Он используется, когда надо покрывать большие, сложной формы конструкции в готовом виде. Этот вид покрытий придает изделиям жаростойкость, восстанавливает

изношенные трущиеся поверхности, защищает от воздействия коррозионной среды.

Основным методом защиты от коррозии стальных строительных конструкций является нанесение лакокрасочных покрытий. Эти покрытия в зависимости от условий эксплуатации подразделяются на две группы: стойкие к воздействию климатических факторов и стойкие в особых средах.

Защитные действия лакокрасочного покрытия заключаются в создании на поверхности металлического изделия сплошной пленки, которая препятствует агрессивному воздействию окружающей среды и предохраняет металл от разрушения.

Компоненты лакокрасочных материалов – пленкообразующие вещества, растворители, пластификаторы, пигменты, наполнители, катализаторы (сиккативы).

Лаки – это коллоидные растворы высыхающих масел или смол в органических растворителях. Краски представляют собой суспензии минеральных пигментов в пленкообразователе. При введении в раствор лака, измельченных пигменты получают эмали.

Пленкообразователи – это природные масла, естественные или искусственные смолы. Наиболее распространенный масляный пленкообразователь – олифа.

К пластификаторам или смягчителям относят вещества, повышающие эластичность пленок после высыхания (касторовое масло, каучуки, эфиры адипиновой кислоты).

В лаки и краски для снижения расхода пигментов, а также для улучшения антикоррозионных свойств пленки вводят инертные вещества – наполнители. Также в состав композиций для ускорения высыхания масляных пленок вводят сиккативы или катализаторы – это магниевые и кобальтовые соли жирных органических кислот.

Наносят такие покрытия самыми различными способами: кистью, валиком, пневматическим распылителем, в электростатическом поле, электрофорезом, автофорезом, напылением порошковых композиций.

При использовании лакокрасочных материалов, необходимо соблюдать определенные технологические требования: к началу окрасочных работ должны быть полностью закончены все монтажные и общестроительные работы. Для обеспечения лучшей адгезии с поверхностью металлоконструкций можно использовать шпатлевки.

К комбинированным покрытиям, используемым для защиты стальных строительных металлоконструкций, относят металлизации-

онно-лакокрасочные покрытия, представляющие собой двухслойные системы. Нижний слой такого покрытия получен металлизацией, верхний – нанесением лакокрасочного покрытия.

3. В промышленных условиях снижение скорости коррозии может быть достигнуто и изменением среды. Из агрессивной среды удаляют вещества, вызывающие коррозию, например, обрабатывая водные растворы растворами гашеной извести, можно регулировать pH растворов и снижать в них содержание солей.

Можно вводить в агрессивную среду специальные вещества. Они называются замедлителями коррозии или ингибиторами. Ингибиторы могут действовать двумя путями: уменьшать площадь активной поверхности или изменять энергию активации коррозионных процессов.

К числу неорганических ингибиторов относятся нитриты, хроматы, фосфаты, силикаты. Они тормозят анодную реакцию, что замедляет анодное растворение металла, и благоприятствует переходу металла в пассивное состояние.

К числу органических ингибиторов относятся амины, меркаптаны, органические кислоты и их соли, спирты, особенно многоосновные (этиленгликоль, глюконат натрия). Органические ингибиторы прочно адсорбируются на поверхности металла и повышают перенапряжение электродных реакций. Продукты коррозии ингибиторы не адсорбируют.

4. К электрохимическим методам защиты относятся протекторная защита, электрозащита, кислородная защита и т.п.

Протекторная защита применяется в тех случаях, когда защищаемая конструкция находится в среде электролита. Её соединяют с протектором – металлом, имеющим более отрицательный потенциал, чем у защищаемого металла. В качестве протектора при защите стальных изделий обычно используют магний, алюминий, цинк и их сплавы. В процессе коррозии протектор служит анодом и разрушается, тем самым, предохраняя конструкцию от разрушения (рис. 19). Расстояние от протектора до защищаемого изделия составляет от 3 до 7 м, так как более близкое размещение протекторов может привести к повреждению изоляционного покрытия солями растворяющегося протектора.

При применении этого метода необходимо учитывать степень оголенности металла защищаемого сооружения, наличие блуждающих токов и параметров, определяющих свойства грунтов.

Протекторную защиту в основном рекомендуют применять для защиты от почвенной коррозии.

В методе электрозащиты защищаемую конструкцию, например, стальную, подсоединяют к отрицательному полюсу постоянного источника тока, в результате повышается потенциал стали. Конструкция начинает работать в качестве катода. К положительному полюсу источника тока подсоединяют какой-либо ненужный металлический предмет (рельс), который выполняет функцию анода. В этом случае анод выступает в роли «жертвы», так называемый «жертвенный анод». Малоценные отходы металла корродируют, предохраняя конструкцию от коррозии (рис. 20).

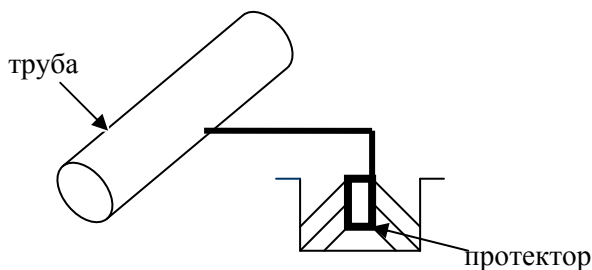


Рис. 19. Схема протекторной защиты

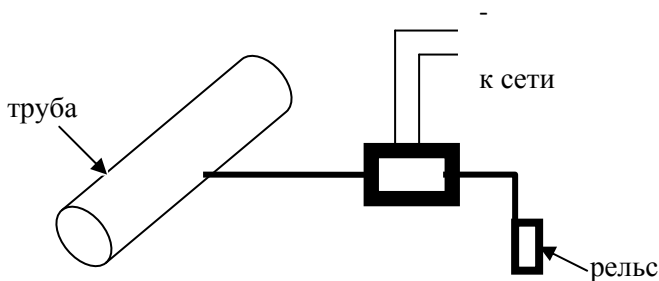


Рис. 20. Схема электрозащиты трубопровода

Кислородная защита – смещение потенциала защищаемой конструкции в положительную сторону осуществляется путем насыщения коррозионной среды кислородом. В результате этого процесса скорость катодного процесса сильно возрастает, что приводит к переходу стали из активного состояния в пассивное.

К коррозии относят и процессы разрушения неметаллических материалов – полупроводников, бетона, полимеров, стеклопластиков, происходящие при взаимодействии со средой.

ВОПРОСЫ

1. Можно ли хранить в контакте магний и алюминий во влажной среде с $pH = 7$? Ответ мотивируйте.

2. Алюминиевые детали изделия склепаны медными заклепками. Какие процессы происходят в местах контакта алюминия и меди в морской воде с $pH = 6,5$?

3. Подберите катодное и анодное покрытия для кобальта. Опишите процессы коррозии в кислой среде с $pH = 2$ в присутствии кислорода при нарушении целостности катодного и анодного покрытий.

4. В контакте с каким из металлов: цинком, кобальтом, медью кадмий будет корродировать? Напишите уравнения электрохимической коррозии в кислой среде с $pH = 5$.

5. Возможна ли коррозия серебра в средах : а) с $pH = 2$, б) с $pH = 12$. Опишите процессы коррозии, нарисуйте схему коррозионного Г.Э.

6. Какой из металлов: медь или никель – будет корродировать в растворе соляной кислоты с концентрацией $C = 0,001M$ в отсутствии кислорода. Напишите электродные реакции и суммарный процесс коррозии. Нарисуйте схему коррозионного Г.Э.

Лекция 8. КОРРОЗИЯ НЕМЕТАЛЛИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

Неметаллические материалы по химическому составу, как правило, делят на две группы: материалы неорганического и органического происхождения.

К неорганическим материалам относятся горные породы, силикатные материалы, керамика и т.д. К органическим материалам относятся полимерные материалы, материалы на основе каучука, графит и его производные.

При эксплуатации строительных железобетонных конструкций особое значение имеют процессы коррозии бетонов.

Бетон – искусственный камень, который получают в результате твердения рационально подобранной смеси. Эта смесь состоит из вяжущего вещества, воды и заполнителя (песка и щебня или гравия). Чаще всего для сборных, монолитных бетонных и железобетонных

конструкций используют тяжелый бетон. В качестве вяжущего вещества применяют различные цементы, например портландцемент, шлакопортландцемент.

Цементный камень состоит из соединений, которые образуются в процессе его твердения. Процесс гидратации протекает медленно и полная гидратация цемента может не закончиться даже через несколько лет или десятилетий. Также в цементе имеются закрытые и открытые поры и капилляры, заполненные водой или воздухом. В целом затвердевший цемент представляет собой микроскопически неоднородную гетерогенную систему.

Цементный камень как бетонных, так и других строительных сооружений не остается неизменным в окружающей среде. Он постепенно разрушается под действием факторов среды. Этот процесс происходит быстрее, чем процесс разрушения природных пород. Именно такой процесс разрушения называют коррозией строительных материалов.

Механизм и кинетика коррозии строительных материалов. Современная теория строительных материалов основывается на классификации видов коррозии бетона В.М. Москвина. В соответствии с этой теорией все физико-химические процессы делятся на три вида.

1. Коррозия первого вида или коррозия выщелачивания. Некоторые водные растворы солей и вода с малой жесткостью способны растворять цементный камень, не вступая с ним в химическое взаимодействие. Образующиеся растворенные компоненты цементного камня (например, $\text{Ca}(\text{OH})_2$) выносятся во внешнюю среду, делая его пористым и менее прочным.

Как и в любом гетерогенном процессе, процесс коррозии протекает на поверхности раздела фаз или в непосредственной близости от нее. Скорость в этом случае определяется процессом диффузии агрессивных компонентов в глубь цементного камня (или диффузией гидроксида кальция к поверхностному слою).

В результате такого действия составы внутреннего и внешнего слоев различаются. Это приводит к возникновению процессов выравнивания состава всей фазы. При отсутствии дополнительных внешних факторов (например, перемешивание или сила давления воды), процесс протекает медленно, только на самой поверхности раздела равновесие может быть достигнуто довольно быстро.

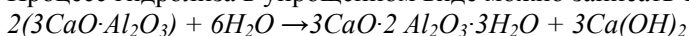
Если бетонное сооружение находится в контакте с водой, то скорость коррозионных процессов будет определяться скоростью диффузии гидроксида кальция из глубины бетона к его наружной

поверхности, контактирующей с водой, составом и концентрацией действующей агрессивной среды, степенью напора воды.

Рассмотрим процесс коррозии портландцемента, включающего в себя четыре основных клинкерных минерала: трехкальциевый силикат (алит), двухкальциевый силикат (белит), трехкальциевый алюминат и четырехкальциевый алюмоферрит.

При затворении цемента водой происходит его твердение и образуются новые гидратные соединения, практически нерастворимые в воде.

Процесс гидролиза в упрощенном виде можно записать так:



Образующийся гидроксид кальция, контактирует с водой и начинает частично растворяться в первую очередь из поверхностного слоя.

Уменьшение гидроксида кальция приводит к гидролизу гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. На поверхности бетона при этом создается слой продуктов коррозии цементного камня. Если он сохраняется на месте, например на бетонных фундаментах, находящихся в грунте, или в резервуарах, работающих при постоянном заполнении водой, скорость коррозии со временем быстро падает так как возрастает диффузное сопротивление слоя образовавшихся продуктов. При медленной фильтрации, когда скорость поступления воды мала, образуется пересыщенный раствор гидроксида кальция. Из этого раствора гидроксид кальция выпадает в осадок, заполняя поры бетона, тем самым упрочняя его.

Скорость коррозии замедляется еще и потому что продукты коррозии препятствуют дальнейшей диффузии гидроксида кальция из цементного камня.

При удалении продуктов коррозии с поверхности, например при большой скорости движения воды или при механическом действии насосов, скорость процесса может оставаться постоянной.

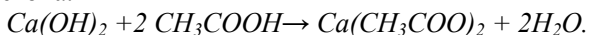
Наиболее опасны растворение и вынос гидроксида кальция для бетонных и железобетонных, в особенности тонкостенных, конструкций при напорном действии воды. При постоянной фильтрации воды $Ca(OH)_2$ из бетона будет выноситься в количестве, пропорциональном количеству профильтровавшейся воды (в расчете на единицу объема бетона) и средней концентрации гидроксида в этой воде. При удалении $Ca(OH)_2$ до 20% от общего первоначального содержания в портландцементе его прочность значительно снижается.

2. Коррозия второго вида. Процессы коррозионного разрушения связаны с химическим взаимодействием цементного камня и агрессивных компонентов. В результате происходит образование легко растворимых продуктов, выносимых из бетона во внешнюю среду, или аморфных веществ, не обладающих вяжущими свойствами и не способных препятствовать дальнейшему развитию коррозии.

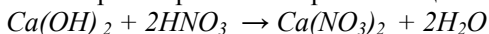
Как правило, такие явления наблюдаются в кислых средах и протекают они гораздо интенсивнее, чем коррозия выщелачивания.

Кислотная коррозия связана с взаимодействием гидроксида кальция с кислотами (р.нейтрализация). Скорость процесса коррозии определяется, прежде всего, продуктами реакции. Если в результате образуются растворимые соли, то скорость возрастает.

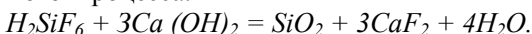
Например: в результате взаимодействия с уксусной кислотой образуется растворимый ацетат кальция, который легко вымывается из бетона.



Взаимодействие с азотной кислотой также сопровождается образованием растворимого нитрата кальция:



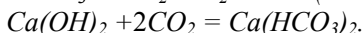
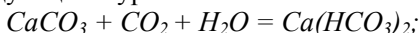
Если образуются трудно растворимые соли, то они выпадают в порах цементного камня и создают препятствия для развития коррозионного процесса.



Образующиеся фторид кальция и оксид кремния – трудно растворимые соединения, способствующие замедлению коррозии.

Углекислотная коррозия. Вода, содержащая избыточное количество свободной углекислоты (агрессивная углекислота) над равновесной концентрацией является агрессивной. Агрессивная углекислота, реагируя с карбонатом кальция и гидроксидом кальция бетона, превращает их в растворимые гидрокарбонаты, чем способствует быстрому разрушению бетонных сооружений.

Протекающие при разрушении бетона реакции можно выразить следующими уравнениями:



Нерастворимый карбонат кальция переходит в растворимый гидрокарбонат кальция.

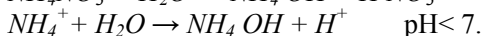
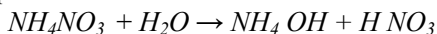
Действие органических веществ. Органические вещества природных вод в основном представлены гуминовыми, гумусовыми кислотами и их солями. Они образуются при разложении отмерших

растений или окислении углей и других продуктов органического происхождения. Это слабые электролиты, образующие малорастворимые соли кальция. Влияние таких природных вод на коррозионные процессы невелико. Так плотные бетоны гарантируют достаточную стойкость железобетонных сооружений, например, в болотных водах.

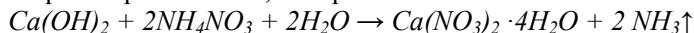
Такие органические соединения, как масла, содержащие кислоты жирного ряда (льняное, хлопковое, рыбий жир и т.п.), продукты, содержащие фенол могут увеличивать скорость коррозионных процессов.

Действие солей. Для данного вида коррозии наиболее характерны обменные реакции. Скорость коррозии зависит, как от состава этих солей, так и от продуктов их взаимодействия.

Например, в сточных водах может быть довольно высоким содержание аммонийных солей, имеющих кислую реакцию среды при гидролизе:



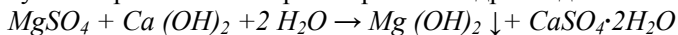
При взаимодействии гидроксида кальция с этими солями образуются растворимые соли, которые вымываются из бетона:



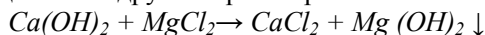
Не всегда соли вступают в обменные реакции с компонентами цементного камня. Например, хлориды натрия, калия.

В присутствии хлорида калия (натрия), за счет его большой гигроскопичности, увеличивается растворимость гидроксида кальция, что приводит к ускорению коррозии.

Магнезиальная коррозия. Взаимодействие солей магния с компонентами цементного камня характеризуется тем, что в результате образуется практически нерастворимый гидроксид магния:



Образующийся гидроксид магния представляет собой белую рыхлую массу, которая накапливается в порах, трещинах и дефектах бетона, тем самым, понижая его прочность. Аналогично протекают процессы и с другими растворимыми солями магния.

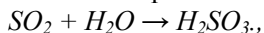


Соединения дигидрат сульфата кальция $CaSO_4 \cdot 2H_2O$ и хлорид кальция $CaCl_2$ достаточно хорошо растворяются в воде, вымываются и уносятся фильтрующейся водой.

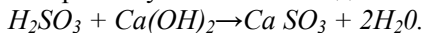
Действие газообразных веществ на процессы коррозии бетона зависят от природы и химической активности этих веществ. Такие

газы, как азот, кислород не являются агрессивными по отношению к бетону. Газы, которые при растворении в воде образуют кислоты, увеличивают скорость коррозии, т.к. происходит понижение уровня pH цементного камня, а образующиеся растворимые соединения постепенно вымываются.

При растворении оксида серы (IV) в воде образуется слабая двухосновная сернистая кислота:

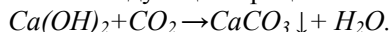


которая вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция:



Сульфит кальция малорастворимое соединение. Однако для сернистой кислоты и ее солей характерны реакции диспропорционирования, в результате образуются сульфаты. В этом случае начинается сульфатная коррозия (коррозия третьего вида).

Неоднозначно действие и углекислого газа. Его содержание в воздухе составляет около 0,03%. При растворении этого газа в воде образуется слабая двухосновная угольная кислота. Оксид углерода (IV) и угольная кислота образуют свободную углекислоту. При длительном действии этой формы углекислоты в поверхностном слое протекают следующий процесс:



Образующийся карбонат кальция практически нерастворим и за счет него происходит увеличение плотности поверхностного слоя. Этот процесс называется карбонизацией. Карбонизация может способствовать упрочнению бетона. Особенно это характерно для бетонов с малой плотностью. В плотных бетонах этот процесс малоэффективен.

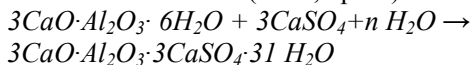
В железобетонных конструкциях во влажном воздухе может усиливаться коррозия арматуры. Это связано с тем, что бетон теряет свои защитные свойства, если карбонизация захватывает весь защитный слой и распространяется до арматуры.

3. Коррозия третьего вида. Этот вид коррозии связан с накоплением и действием новообразований в порах и капиллярах бетона. При заполнении таких пространств в толще бетона может возникать внутреннее напряжение, которое приводит к разрушению.

Таковыми новообразованиями могут быть вода, трудно растворимые вещества, выпадающие в осадок в результате химических реакций.

Чаще всего такие процессы происходят при взаимодействии с сульфатами.

Сульфатная коррозия. При взаимодействии растворенного гипса с трехкальциевым гидроалюминатом образуется трудно растворимый, обладающий большой гигроскопичностью гидросульфоалюминат кальция. Поглощая большое количество воды, он значительно увеличивается в объеме (~ в 2,5 раза).



Образующиеся кристаллы напоминают тонкие и длинные иглы. Сначала они уплотняют цементный камень, но затем, накапливаясь, приводят к его разрушению.

Гидросульфоалюминат кальция называют «цементной бациллой», так как вслед за разрушением бетона, происходит коррозия стальной арматуры и разрушение конструкции в целом.

Щелочная коррозия. В цементном клинкере всегда присутствуют щелочные металлы, а в качестве заполнителей могут присутствовать породы, содержащие аморфный кремнезем. В присутствии воды начинается процесс гидролиза, в результате которого образуются щелочные растворы NaOH, KOH. Уже при обычных температурах между кремнеземом и растворами щелочей происходят химические реакции, в результате которых образуются аморфные силикаты калия и натрия. В бетоне появляется сеть трещин, поверхность вспучивается и шелушится. Поэтому при использовании в заполнителе различных форм реакционноспособного кремнезема, необходимо применять цемент с содержанием щелочей не более 0,6% (в пересчете на Na₂O + K₂O).

Рассматривая процессы коррозии необходимо помнить о том, что снижение прочности бетона может происходить и при многократном попеременном замораживании и оттаивании в воде. Этот вид разрушения называется морозным разрушением. Он связан с гидравлическим давлением воды, отжимаемой из пор и капилляров, в которых образуется лед. В бетоне с хорошо сформированной структурой, где резервные поры распределены равномерно морозное разрушение практически не происходит.

Термодинамика коррозии строительных материалов. Для оценки самопроизвольности процесса необходимо знать энтальпии образования как исходных, так и образующихся веществ. Самопроизвольно будут протекать те процессы, которые сопровождаются образованием более стойких веществ (с более отрицательными значениями энтальпии образования) по сравнению с исходными.

Таким образом, долговечность строительных материалов зависит, как от их свойств, так и от агрессивности окружающей среды. Поэтому при оценке самопроизвольности коррозионного разрушения необходимо знать составные части бетона, химический состав окружающей среды. Для этого необходимо написать уравнения всех предполагаемых и протекающих реакций, в изучаемой термодинамической системе, рассчитать свободную энергию Гиббса и константы равновесия. В том случае, если константа равновесия очень мала, т.е. реакция не осуществляется до конца, то этим процессом можно пренебречь.

Введение поташа (K_2CO_3) в цементное тесто понижает температуру замерзания раствора и способствует карбонизации гидроокиси кальция, являясь переносчиком углекислого газа в цементном камне. Включение в строительные растворы или бетоны солей, которые не связываются в труднорастворимые соединения, возможно только после тщательного анализа возможных химических процессов.

Защита строительных материалов. Для защиты строительных материалов от коррозии используют различные пленочные материалы, химически стойкие замазки, лакокрасочные материалы.

Тип и состав защиты определяется функциональным назначением, условиями эксплуатации.

Материалы для противокоррозионной защиты подземных сооружений следует выбирать с учетом их химической стойкости в данной агрессивной среде и экономической целесообразностью. Так в среде растительных масел наиболее стойкими материалами являются фурановая мастика, эпоксидная мастика армированная стеклотканью, керамическая плитка, диабазовая плитка, в кислых средах – кислотостойкий силикатный раствор, битумная замазка.

Для противокоррозионной защиты стен, колонн, потолков и других несущих и ограждающих конструкций применяют в основном лакокрасочные материалы.

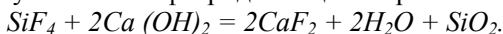
Для защиты арматуры и закладных деталей применяют комплексные меры защиты. Они включают выбор вяжущего для изготовления конструкции; выбор соответствующих классов арматурных сталей; обеспечение необходимой толщины защитного слоя бетона и его плотности; введение в бетонную смесь ингибиторов коррозии стали.

Повышение коррозионной стойкости бетона. При выборе основных материалов для бетона необходимо учитывать будущие условия эксплуатации конструкций. Так кварцевый песок характеризу-

ется высокой стойкостью при любых видах коррозионного воздействия, а карбонатные заполнители могут существенно снижать кислотостойкость бетонов.

С помощью химических добавок можно менять структурные характеристики цементного камня. Например, кремнийорганические жидкости улучшают структуру затвердевшего бетона, смесь натриевых солей нерастворимых в воде органических кислот способствует уменьшению трения между цементными зернами и одновременно повышает однородность бетонной смеси.

Защитным действием обладают нерастворимые соединения, образующиеся при обработке поверхности бетона или цементного камня в объеме газами. Например, в результате реакции между фторидом кремния (IV) и гидроксидом кальция образуется нерастворимый устойчивый фторид кальция и кремнезем:



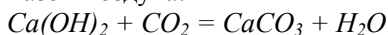
Такая обработка называется ократированием.

Ократирование сходно с флюатированием — обработкой поверхности бетона водными растворами кремнефтористоводородной кислоты. При правильно подобранной рецептуре кислота не только не разрушает бетон, но создает на его поверхности устойчивый слой, который повышает стойкость бетона к действию агрессивных сред.

Соединения фтора используют для придания стойкости бетону, потому, что они образуют газообразные или растворимые соединения с кремнием, которые в щелочной среде цементного камня легко переходят в нерастворимые соединения, которые и повышают стойкость бетона.

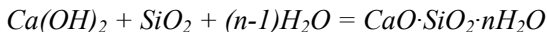
Также для повышения коррозионной стойкости многих видов железобетонных конструкций используют пропитку их различными химически стойкими веществами (битумом, метилметакрилатом, стиролом), серой. Благодаря этому резко возрастает непроницаемость, а, следовательно, и устойчивость к разрушению.

От коррозии выщелачивания цементный камень предохраняют карбонатные выделения, образующиеся на поверхности бетона в результате взаимодействия между гидроксидом кальция и углекислым газом воздуха:



Произведение растворимости для CaCO_3 при стандартных условиях составляет $4,8 \cdot 10^{-9}$, а для $\text{Ca}(\text{OH})_2$ $2,2 \cdot 10^{-2}$, т.е. растворимость карбоната кальция гораздо меньше растворимости гидроксида кальция.

Введение гидравлических добавок также повышает прочность цементного камня:

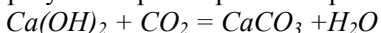


Для защиты цементного камня от коррозии, которая протекает по второму типу используют различные минеральные добавки, которые связывают свободный гидроксид кальция в другие, трудно-растворимые соединения.

Особенности коррозии стальной арматуры

Железобетонные конструкции со временем теряют свои свойства. Прежде всего, это связано с процессами, происходящими при участии внешней среды. К таким процессам относятся карбонизация, выщелачивание, нарушение целостности бетонных и железобетонных конструкций.

Рассмотрим какие процессы происходят при карбонизации. Бетон представляет собой капиллярно – пористое тело с активной и гидрофильной внутренней поверхностью. При соприкосновении с воздухом, происходит поглощение некоторых газов, например, углекислого газа. Этот газ проникает в поры и капилляры бетона, растворяется в поровой жидкости, вступает во взаимодействие с гидроксидом кальция, образуя малорастворимый карбонат кальция:



При этом происходит понижение кислотности поровой жидкости, что в свою очередь приводит к потере пассивности арматуры.

Однако, при карбонизации процесс коррозии может и замедляться, т.к. образующийся малорастворимый карбонат кальция постепенно закрывает поры бетона.

В процессе выщелачивания кислотность поровой жидкости также понижается, что приводит к активизации процессов коррозии стали. Но понижение величины рН при этом связано с просачиванием воды через поры бетона. Гидроксид кальция постепенно вымывается. В кислых водах этот процесс идет с большей скоростью. Кроме того, воды могут содержать растворенные химически активные вещества, разрушающие бетон, например, сульфаты кальция, натрия, магния.

Появление трещин в бетоне также приводит к снижению защитных свойств. Трещины в бетоне могут появляться в процессе изготовления, в процессе эксплуатации. Они увеличивают проницае-

мость бетона, способствуя таким видам коррозии как язвенная, питтинговая.

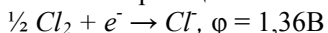
В общем случае, влажный бетон можно рассматривать как проводник второго рода и для понимания сущности коррозионных процессов использовать представления об электрохимическом механизме коррозии металлов. Однако, при этом необходимо учитывать некоторые особенности бетона, которые нехарактерны для электролитов: электрохимическая гетерогенность на поверхности арматуры, различная плотность и влажность, состав электролита в пористом теле бетона зависит от вида и химического состава исходных компонентов и может изменяться с течением времени под действием окружающей среды, обменные процессы у поверхности арматуры идут в основном за счет диффузии жидкости и газов в порах и капиллярах.

Процессы диффузии являются лимитирующими и скорость коррозии стальной арматуры в бетоне будет определяться скоростью поступления кислорода к металлу, обеспечивающего катодную реакцию, созданием пассивной пленки на аноде, а также систематическим восстановлением этой пленки.

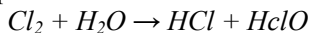
Коррозия стали в плотном бетоне протекает с анодным контролем. Анодный процесс, протекающий в порах пленки, приводит к образованию малорастворимых оксидов или гидроксидов, которые закрывают поры, тем самым снижая скорость коррозии. Сама пленка является катодом, так как имеет более положительный потенциал.

Вещества, увеличивающие анодную поляризацию стали будут эффективно тормозить процесс коррозии. Эти вещества (нитрат натрия, дихромат калия) способствуют образованию и сохранению защитной пленки. Вещества, разрушающие защитные пленки, увеличивают скорость коррозионного процесса. Например, анионы галогенов, особенно анионы хлора. Хлорид-анион или молекулярный хлор могут выступать в качестве катодного деполяризатора.

В присутствии хлора деполяризация катода происходит в основном за счет реакции восстановления хлора, а не кислорода:



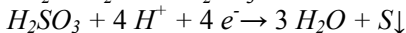
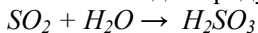
В воде хлор гидролизуется с образованием хлороводородной и хлорноватистой кислот:



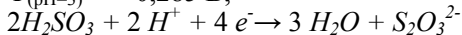
Хлорноватистая кислота является более сильным окислителем:



Оксид серы (IV) также обладает способностью увеличивать скорость коррозии. Это связано с тем, что при взаимодействии оксида серы (IV) образуется слабая сернистая кислота, которая восстанавливается на катоде наряду с кислородом:

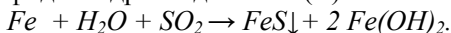


$$\Phi_{(pH=3)} = + 0,285 \text{ В,}$$



$$\Phi_{(pH=3)} = + 0,235 \text{ В.}$$

При взаимодействии сернистого газа с железом образуется сульфид и гидроксид железа (II):



Железобетонные конструкции часто эксплуатируются в условиях периодического увлажнения электролитами. При этом увеличивается обмен среды у поверхности арматуры и проникновение деполяризаторов через защитный слой бетона.

В результате пассивность стали нарушается, и ускоряется развитие коррозионного процесса с увеличением частоты увлажнения.

С проникновением влаги уменьшается и омическое сопротивление бетона, что способствует более эффективному действию макрогальванических пар. ЭДС этих пар складывается из разностей потенциалов трех элементарных гальванопар:

1. Дифференциальной аэрации (участки с меньшим доступом кислорода выступают в роли анода), например, при карбонизации.

2. Дифференциальной щелочности. Причиной образования коррозионных пар является разность значения pH электролита между участками под нарушенным защитным слоем бетона и в зоне дефектов, например, трещин.

Потенциал стали зависит от pH раствора: в местах понижения щелочности потенциал становится меньше, т.е. в зоне дефекта образуется анод. Интенсивность коррозии в этом случае ограничивается скоростью катодных процессов.

3. Дифференциального растягивающего напряжения. Потенциал стали в электролите с ростом растягивающего напряжения уменьшается. Например, разность потенциалов, вызванная перепадом напряжения в стали в зоне трещины в бетоне достигает 0,05 – 0,1 В.

Защита стальной арматуры

В условиях обычного атмосферного воздействия арматура в бетоне практически не корродирует, если защитный слой бетона над

ней не менее 10 – 15 мм, а бетон хорошо уложен, не имеет глубоких трещин и полостей.

Стальная арматура в бетоне находится в пассивном состоянии, если рН поровой жидкости имеет щелочную реакцию среды от 11 до 13 единиц.

Для увеличения сроков эксплуатации железобетонных конструкций необходимо проводить мероприятия с целью защиты в двух направлениях. Это защита собственно стальной арматуры и мероприятия связанные с бетоном.

Для защиты стали применяют обмазки. Их наносят на арматуру до производства бетонных работ в виде равномерного плотного слоя.

Применяют обмазки на основе полистирола с наполнителем, на основе цемента и битума, цементно-казеиновые, цементно-латексные и т. д.

Кроме обмазок используют лакокрасочные покрытия, ингибиторные смазки, летучие ингибиторы.

Лакокрасочные покрытия могут выполнять не только барьерную функцию, но и пассивирующую.

Ингибиторные смазки – это густые, консистентные смазки типа солидола, консталина с добавками ингибиторов используют при перевозке и хранении арматуры.

Летучие ингибиторы – карбонат аммония, нитрит натрия, моноэтаноламин. Защищают арматуру от атмосферной коррозии. Также целесообразно применение таких ингибиторов для защиты предварительно напряженной арматуры в мостах.

Мероприятия, связанные с защитой бетоном, это прежде всего технологические мероприятия. Необходимо обеспечить высокую плотность, однородность и непроницаемость бетона. Для этого в бетон, например, вводят кольматирующие добавки (глины, органические коллоиды, алюминат натрия, соли железа). При гидролизе этих соединений образуются коллоиды, которые набухают и закупоривают поры. Введение небольших количеств полимеризующихся органических веществ, которые затрудняют проникновение влаги и кислорода воздуха к поверхности арматуры.

Таким образом, высокая плотность и непроницаемость бетона в значительной мере гарантируют защиту арматуры от бетона.

БИБЛИОГРАФИЧЕСКИЙ СПИСОК

Семенова И.В. и др. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой. - М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002.

Андреев И.Н. Введение в коррозиологию: учебн. пос. - Казань: изд-во Казанского государственного технологического ун-та, 2004. - 140 с.

Евстратова К.И. Физическая и коллоидная химия - М.: Высш. шк., 1990. - 487 с.

Кругляков П.М., Хаскова Т.Н. Физическая и коллоидная химия. - Изд. 2-е, испр. - М.: Высш. шк., 2007. - 319 с. : ил.

Кудряшов И.В. Сборник примеров и задач по физической химии: учеб. пособие. - 6-е изд., перераб. и доп. - М.: Высш. шк., 1991. - 527 с.

Кузнецова Т.В., Кудряшов И.В., Тимашев В.В. Физическая химия вяжущих материалов. - М.: Высш. шк., 1989. - 384 с.

Мальцева Г.Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии. Учеб. пособие. - Пенза: изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. - 211 с.

Ратинов В.Б. Химия в строительстве. - Изд. 2-е, доп. и перераб. - М.: Стройиздат, 1977. - 220 с.

Стромберг А.Г., Семченко Д.П. Физическая химия 5-е изд., испр. - М.: Высш. шк., 2003. - 527 с.

Хохлов А.Р. Лекции по физической химии полимеров. - М.: Мир, 2000. - 192 с.

О Г Л А В Л Е Н И Е

Лекция 1. Основы термодинамики	3
Лекция 2. Характеристика дисперсных систем	19
Лекция 3. Поверхностные явления	22
Лекция 4. Устойчивость дисперсных систем	40
Лекция 5. Микрогетерогенные системы	47
Лекция 6. Коррозия строительных материалов	52
Лекция 7. Методы защиты металлических материалов от коррозии	82
Лекция 8. Коррозия неметаллических материалов	90
Библиографический список	103