

Конспект лекций по дисциплине
«Материаловедение и защита от коррозии»

СОДЕРЖАНИЕ

Введение

Общие положения

1. Минеральные материалы

2. Полимерные материалы

2.1 Физико-химия и деструкция полимеров

2.2 Поведение полимерных материалов под нагрузкой

3. Битумные материалы

5. Композиционные материалы

6. Коррозионные разрушения металлов

ТЕМАТИКА ЛАБОРАТОРНЫХ РАБОТ

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №1

ОПРЕДЕЛЕНИЕ ВОДОПОГЛОЩЕНИЯ ПОЛИМЕРНОГО МАТЕРИАЛА.

Цель: Определение массы воды, поглощённой образцами в результате пребывания их в воде в течении точно установленного времени при определённой температуре.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ МОЛЕКУЛЯРНОЙ МАССЫ ПОЛИМЕРОВ
ВИСКОЗИМЕТРИЧЕСКИМ МЕТОДОМ

Цель: определение молекулярной массы.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №3

МЕТОДЫ ОПРЕДЕЛЕНИЯ ПЛОТНОСТИ ПОЛИМЕРОВ.

Цель: Определение плотности полимеров Метод обмера и взвешивания.

ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА №4

Углекислотная коррозия бетона

Цель работы: По экспериментальным данным рассчитать содержание агрессивной углекислоты в воде. Выяснить какое действие оказывает такая вода на бетон.

Введение

Во все времена технический прогресс был и будет связан с применением новых материалов. Во многом благодаря этому стали возможны достижения человечества в освоении космоса, развитии атомной энергетики и нанотехнологий. Не будет преувеличением сказать, что создание новых высокоэффективных материалов: металлов, сплавов, полимеров, керамики, композитов на их основе – это магистральное направление научно-технического прогресса.

Новые материалы завоёвывают прочные позиции во всех без исключения отраслях промышленности и вытесняют традиционные, превосходя их по ряду свойств. Специалисты, например, считают, что автомобили и летательные аппараты вскоре станут целиком неметаллическими: кузов из термопласта, колеса из полиуретана, детали салона из дакрона (лавсана), даже двигатель из керамики. Практически все эти детали сейчас выпускает промышленность развитых стран.

Ещё большие возможности представляют композиционные материалы, изготавливаемые на разной основе: полимерной, металлической и др. Они отличаются широким разнообразием и обладают комплексом уникальных свойств, не достижимых при использовании индивидуальных компонентов.

Материалом будущего следует признать и керамику. По своим теплофизическим свойствам она существенно превосходит металлы и пластмассы. Изготовление из керамики наиболее температуронапряженных деталей газовых турбин позволяет почти вдвое уменьшить их вес, а следовательно, поднять их к. п. д.

Новые материалы эффективны, но их широкое использование возможно только при детальном изучении всех их полезных свойств, а также условий, могущих вызвать их коррозионное разрушение. Известно, что особенно велики потери от коррозии на предприятиях химической, коксохимической, целлюлозно-

бумажной и нефтеперерабатывающей промышленности, для которых характерно наличие сильноагрессивных сред. Цифры, характеризующие убытки от коррозии, общеизвестны и весьма значительны.

Понятие коррозии традиционно связывают с разрушением металла. В настоящее время промышленность широко использует различные неметаллические материалы, которые тоже подвергаются разрушению в различных средах. Объём неметаллов, используемых промышленностью, неуклонно растёт. Развитие практически всех отраслей промышленности, а также всех видов строительства невозможно без широкого использования различных неметаллических материалов, к которым относятся бетон и железобетон. Пластические массы, резины, стекла, керамика и др.

Для надёжной защиты от коррозионного разрушения этих материалов необходимо знание теоретических основ их химического сопротивления агрессивному воздействию.

Изделия и конструкции из неметаллических материалов при эксплуатации взаимодействуют с окружающей средой, вследствие чего ухудшаются их полезные свойства. Наиболее распространённым видом взаимодействия является окисление кислородом воздуха. Помимо кислорода весьма активны также содержащиеся в атмосфере озон, оксиды азота и серы, соединения хлора, фтора, аммиака, сероводорода, различные углеводороды и т. п. Загрязнённость воздуха активными примесями в последние годы сильно увеличивается, особенно в крупных индустриальных центрах. Из сернистого газа и двуокиси азота образуются серная и азотная кислоты, с которыми, особенно при наличии кислорода и ультрафиолетового излучения, взаимодействуют как полимерные, так и минеральные материалы, а также все виды древесины.

Кроме агрессивного воздействия атмосферы, неметаллические материалы, используемые в различных технологических схемах, подвергаются воздействию разнообразных агрессивных сред. Агрессивные среды в зависимости от характера

взаимодействия с материалом делятся на физически и химически активные. Хотя результаты их взаимодействия могут быть одинаковыми (изменение твердости, растрескивание, полное растворение), характер протекающих в них процессов будет различным.

Физически активные среды, как правило, вызывают обратимые изменения материала (набухание, сорбция среды). Необратимые изменения в этом случае возможны только при вымывании каких-то компонентов из материала. Однако в основе из взаимодействия лежат только физические процессы, не сопровождающиеся разрывом химических связей.

Химически активные среды вызывают только необратимые изменения в материале и в основе их действия лежат химические процессы. Деление сред на физически и химически активные относительно, т. к. характер действия среды определяется по отношению к каждому конкретному материалу. Одна и та же среда по отношению к разным материалам может быть как физически, так и химически активной.

Многообразие агрессивных сред предполагает использование большого количества различных неметаллических материалов. Для установления закономерностей их коррозионного разрушения и для определения надежных условий их эксплуатации материалы классифицируют по их основным общим свойствам на три группы: минеральные, органические и композиционные. К группе минеральных материалов относят бетон и железобетон, природные каменные материалы, плавленые силикатные материалы и керамику. Плавленые силикатные материалы в свою очередь делятся на каменное литьё, различные виды стекол, ситаллы и шлакоситаллы. Керамика делится на кирпич и облицовочные плитки.

К группе органических материалов относят битумные и дёгтевые материалы, полимеры и древесину. Композиционные материалы в свою очередь

делят на несколько групп по их основе (матрице): металлической, полимерной или др.

Каждый конечный материал в группе подразделяется ещё на отдельные виды, соответствующие конкретным условиям эксплуатации: термостойкие, кислотостойкие и т. п.

1. Минеральные материалы

Особенности коррозии минеральных материалов

Первая общая особенность материалов минеральной группы — сложность и полиминеральность состава, т.е. практически все эти материалы получены из комбинации большого числа минеральных компонентов.

Кроме того, другой общей особенностью минеральных материалов является их пористость. Практически все минеральные материалы, за исключением плавленых, имеют высокую пористость. Именно эти две особенности и определяют, в основном, коррозионное поведение этой группы материалов в агрессивных средах.

Наиболее полно коррозионные процессы этих материалов можно изучить на примере бетона. Для других материалов этой группы будут характерны аналогичные процессы, но в разной степени и с некоторыми специфическими особенностями, зависящими от индивидуальных свойств каждого материала.

Бетон и железобетон

Бетон широко известен как долговечный материал, не нуждающийся при правильной эксплуатации в какой-либо защите от воздействия внешней среды. Бетон может быть изготовлен достаточно прочным и стойким к агрессивному воздействию.

Действительно, большинство старых сооружений, относящихся к первым десятилетиям XX века, подтверждают репутацию бетона как долговечного материала. Однако при неправильном выборе условий эксплуатации или набора компонентов, особенно в сочетании с механическим воздействием, известно немало случаев аварийного разрушения конструкций из бетона в короткий срок.

Для правильной оценки агрессивного воздействия среды необходимо знание теоретических основ химического сопротивления материала и в первую очередь состав и назначение основных компонентов бетона.

Слово «beton» - французского происхождения. Оно буквально означает «искусственный камень». Использование такого материала известно еще с далекой древности, при возведении таких массивных сооружений, как арки, сводки, купола еще древние римляне использовали искусственный камень. Цемент тогда еще известен не был, поэтому в качестве связывающего материала они использовали глину, известь, гипс или природный асфальт, армировали свои изделия растительными волокнами. С падением Римской империи применение бетона забыто возобновилось лишь в XVIII века в Западной Европе практически одновременно с появлением цемента.

Таким образом, бетоном называется искусственный камень, полученный в результате твердения смеси, состоящий из вяжущего, заполнителя и воды. Кроме этих основных компонентов в бетон вводят различные добавки, придающие бетону специфические свойства. Основой бетона является вяжущее вещество, образованное из порошкообразных растворимых силикатов, дающих при смешении с водой пластичную вязкую массу, при твердении переходящую в камнеподобное состояние. В качестве заполнителя чаще всего используют щебень, гравий и песок.

По виду вяжущего бетона делятся на цементные, изготовленные на основе извести; гипсовые — на основе гипсового (CaSO_4) вяжущего. Бывают и комбинированные виды — известково-глинистый, известково-золевый. Кроме

того, существуют и специальные виды бетонов: жидкостекольный — на основе полимерных вяжущих, а также полимерсиликатбетон, изготовленный на смешанном связующем, состоящим из полимера и силикатного вяжущего.

В зависимости от условия их затвердевания вяжущие вещества делятся на воздушные и гидравлические. Воздушные вяжущее затвердевают только в сухой атмосфере в течение длительного времени. Гидравлические же способны твердеть не только во влажной атмосфере, но даже в воде. При этом даже в воде они длительное время сохраняют свою прочность. Из воздушных вяжущих наиболее широко применяются жидкое стекло, из гидравлических — различные марки цементов.

Цемент — это порошкообразная масса (клинкер), получаемая совместным прокаливанием до спекания известняка и глины, в результате чего образуются силикаты и алюминаты кальция. При смешении цементного клинкера с водой образуются пластичная клейкая масса, называемая цементным тестом. Цементное тесто, обволакивая поверхности зерен заполнителя, заполняет пустоты между зернами, соединяет их между собой так, чтобы после затвердевания получился искусственный камнеподобный конгломерат.

Процесс взаимодействия цемента, состоящего из смеси $CaO + CaO \cdot SiO_2 + CaO \cdot Al_2O_3 + CaO \cdot Fe_2O_3$, с водой называется «затворением». Вода, необходимая для получения цементного теста, называется водой затворения и берется обычно в некотором избытке для получения удобоукладываемой смеси.

Часть воды затворения вступает в химическое взаимодействие с цементом, часть остается в относительно свободном состоянии. Это избыточная вода затворения. Избыточная вода затворения при испарении образует разветвленную сеть капилляров и пор в бетоне. Химически связанная вода, отнесенная к массе цемента, дает так называемое водоцементное отношение (В/Ц), представляющее очень важную характеристику бетона. Водоцементное отношение является, по существу, решающим фактором регулирования пористости бетона. Оптимальное

значение водоцементного отношения порядка 0,4 — 0,6. При снижении В/Ц уменьшается пористость и проницаемость бетонной массы, так как избыточной воды меньше. Однако одновременно возрастает жесткость бетонной массы, она делает менее удобоукладываемой, что создает трудности при проведении бетонных работ.

При высоких В/Ц (>0,6) укладка бетона облегчается, но после затвердевания при испарении избыточной воды бетонная масса имеет высокую пористость, облегчающую проникновение агрессивной среды.

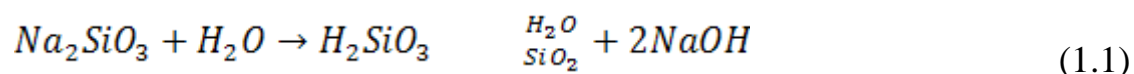
Процессы твердения в бетоне.

Сам процесс твердения вяжущего можно разделить на два этапа: схватывание и собственно твердение. Схватывание — есть потеря подвижности бетонной массы. Время до начала схватывания поэтому определяет технологические свойства бетонной массы, чем больше этот отрезок времени, тем более технологичен бетон.

Время до окончательного твердения определяет его эксплуатационные свойства, так как эксплуатировать бетонную конструкцию можно только при достижении окончательной твердости бетонной массы. Чем короче этот промежуток времени, тем лучше эксплуатационные свойства бетона.

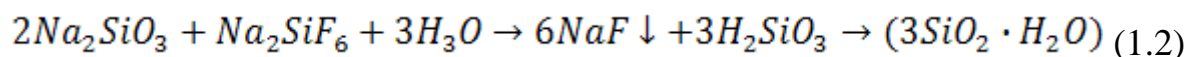
Наиболее простым является процесс твердения бетонов на жидкостекольном вяжущем, состоящем всего из одного компонента — растворимого силиката калия или натрия.

При смещении с водой в процессе затворения происходит гидролиз (1.1) жидкого стекла, в результате чего образуется кремневая кислота H_2SiO_3 , которая имеет вид геля (коллоида):



Образующийся гель кремневой кислоты и обладает вяжущими свойствами. С течением времени он при высыхании превращается в аморфный кремнезём

(SiO₂) и окончательно затвердевает. Для ускорения процесса твердения. Чаще других в этом качестве применяются кремнефтористый натрий Na₂SiF₆, получаемый из отходов суперфосфатного производства. Процесс твердения в этом случае определяется реакцией (1.2).



Так как в результате реакции образуется трудно растворимый осадок фторида натрия, то равновесие реакции сдвинуто вправо, в результате чего облегчается образование кремневой кислоты и процесс твердения ускоряется.

Если в качестве вяжущего взят цемент, то процесс твердения значительно усложняется, так как состав цементного клинкера более сложен. При взаимодействии с водой минералы, входящие в его состав, цементного клинкера более сложен. При взаимодействии с водой минералы, входящие в его состав, гидратируются, гидролизуются и образуют коллоидную систему, состоящую из следующих компонентов:

- основного продукта гидратации цементного клинкера Ca(OH)₂
- гидросиликатов кальция различного состава: $mCaO \cdot SiO_2 \cdot nH_2O$
- гидроалюминатов кальция общего состава: $mCaO \cdot Al_2O_3 \cdot nH_2O$
- гидроферритов кальция: $mCaO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$
- гидроалюмоферритов кальция: $mCaO \cdot Al_2O_3 \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$

В процессе твердения эти коллоидные образования кристаллизуются, теряя воду, и затвердевают. Поскольку они имеют различный состав, кристаллизуются они с разной скоростью, т.е. система имеет частично кристаллические образования, частично-коллоидные, когда большинство гелеобразных веществ перекристаллизуется, превращаясь в кристаллические скорости, система твердеет и цементный камень приобретает максимальную прочность. Таким образом, бетон после затвердевания представляет собой капиллярно-пористое тело, состоящее из газовой и твердой фазы. Газовая фаза —

это обычно, воздух и водяные пары, твердая фаза — это конгломерат, состоящий из кристаллических и коллоидных образований.

Пористость бетона

Пористые материалы обычно значительно менее стойки к коррозии, чем монолитные такого же состава. Меньшая стойкость пористых материалов в первую очередь связана с возможностью проникновения агрессивной среды в поры и капилляры, в результате чего значительно увеличивается поверхность контакта материала с агрессивной средой.

Кроме того, в пористых материалах возможно протекание специфических видов разрушения, присущих только пористым телам:

- осмотическая коррозия, связанная с явлением осмоса,
- разрушение при замораживании жидкости в порах, сопровождающееся растрескиванием из-за возникших напряжений,
- разрушение вследствие капиллярного давления, возникающего при конденсации водяных паров в замкнутых порах,
- разрушение, вызываемое расклинивающим действием воды при ее конденсации в вершинах трещин. Вода несжимаемая жидкость, при ее конденсации возникают значительные напряжения.

Разрушения, происходящие в пористых материалах, зависят не только от общего количества пор, но и от их размера, формы и расположения.

Однако скорость коррозионного разрушения бетона зависит не только от свойств бетона, но и от свойств агрессивной среды.

При контакте с агрессивной средой происходит разрушение бетона вследствие химических превращений цементного камня и потери им вяжущих свойств.

Виды коррозии бетона.

Анализ накопившихся за многие годы исследований дает возможность выделить из большого числа разнообразных процессов три основных вида коррозии бетона. В пределах каждой группы процессы коррозии объединяются по основным ведущим признакам. Такая классификация была предложена доктором технических наук, профессором В.М. Москвиным, внесшим большой вклад в исследование коррозии бетона.

В первую группу (коррозия первого вида) были объединены процессы коррозии, протекающие в бетоне под действием воды с малой временной жесткостью. В этом случае части цементного камня растворяются и уносятся протекающей водой, т.е. коррозия I вида есть растворение компонентов бетона в мягкой воде. Такой вид коррозии наблюдается при фильтрации дождевых вод через толщу бетона.

Ко второй группе (коррозия второго вида) отнесли все процессы химического взаимодействия бетонной массы с агрессивной средой, если в результате взаимодействия образуются легкорастворимые или аморфные продукты, легко удаляемые потоком среды. К этой группе относят коррозию бетона в растворах большинства кислот и щелочей.

К третьей группе (коррозия третьего вида) были отнесены процессы коррозии, если в результате взаимодействия со средой образуются трудно растворимые продукты, которые могут накапливаться в порах и капиллярах цементного камня. Кристаллизация таких солей вызывает значительные растягивающие усилия в стенках капилляров и пор бетона, что приводит к разрушению его структуры. Такой вид коррозии развивается в бетоне под действием растворов сульфатов, приводящих к образованию гипса ($CaSO_4 \cdot 2H_2O$) или сульфоалюмината кальция ($3CaO \cdot Al_2O_3 \cdot 3CaSO_4 \cdot 31H_2O$). В естественных условиях очень редко встречается коррозия какого-либо одного вида, однако всегда может быть установлено преобладание какого-либо одного вида над всеми остальными.

Коррозия бетона первого вида

Приходя в контакт с водой, составные части цементного камня начинают растворяться. Наиболее растворимым компонентом является гидроксид кальция, который легко уносится фильтрующейся водой. Однако гидроксид кальция не только обеспечивает вяжущие свойства бетонной массы, но является еще и регулятором устойчивости всех других компонентов, также обладающих вяжущими свойствами. Дело в том, что остальные компоненты цементного камня устойчивы только при определенной концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в системе. При интенсивном вымывании $\text{Ca}(\text{OH})_2$ они легко разлагаются, вследствие чего бетонная масса теряет вяжущие свойства и разрушается.

Наиболее стойкими является гидросиликаты кальция. Они полностью теряют вяжущие свойства при снижении концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от насыщенного состояния (1300 мг/л) до 1100 мг/л. Гидроферриты кальция устойчивы до концентрации $\text{Ca}(\text{OH})_2$ не менее 900 мг/л. Наиболее стойкими являются гидроалюминаты кальция, которые разлагаются только при снижении содержания гидроксида кальция в бетоне ниже 560 мг/л. Гидроалюмоферриты кальция вначале разлагаются на гидроферриты и гидроалюминаты кальция, а затем они теряют вяжущие свойства по вышеприведенной схеме.

Дальнейшее снижение содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в бетоне приводит к полному разложению всех компонентов, от которых зависит прочность бетона, однако еще задолго до этого цементный камень теряет механическую прочность и разрушается. Поэтому все процессы, влияющие на скорость вымывания гидроксида, будут оказывать действие на скорость коррозии I вида. Таким влияющим фактором является наличие в фильтрующейся воде различных ионов. Оценить их влияние можно, рассчитать ионную силу раствора I по формуле (1.3).

$$I = \frac{1}{2} \sum_1^n m_n \cdot z_n^2, \quad (1.3)$$

где m — молярная концентрация каждого иона, присутствующего в растворе (моль/л)

z — заряд каждого иона

Чем выше ионная сила агрессивной среды, тем скорость коррозии I вида выше. Однако значение ионной силы раствора велико при медленном течении жидкости, так как в этом случае возможно движение равновесия в системе. При быстром течении потока раствор не успевает достигать насыщенного состояния и влияние ионной силы раствора падает.

От скорости фильтрации агрессивной среды зависит не только влияние ионной силы раствора, но и скорость вымывания гидроксида кальция, с содержанием которого и связывают скорость коррозии первого вида. Графически зависимость процесса вымывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ от скорости потока представлена на рисунке 1.

При малых скоростях течение жидкости она успевает достичь насыщенного состояния по $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и вытекающей раствор уносит из бетонной массы 1300 мг/л $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Этому соответствует участок АВ. При увеличении скорости потока раствор не успевает достигать насыщенного состояния и каждый литр воды уносит не 1300 мг $\text{Ca}(\text{OH})_2$, а меньше.

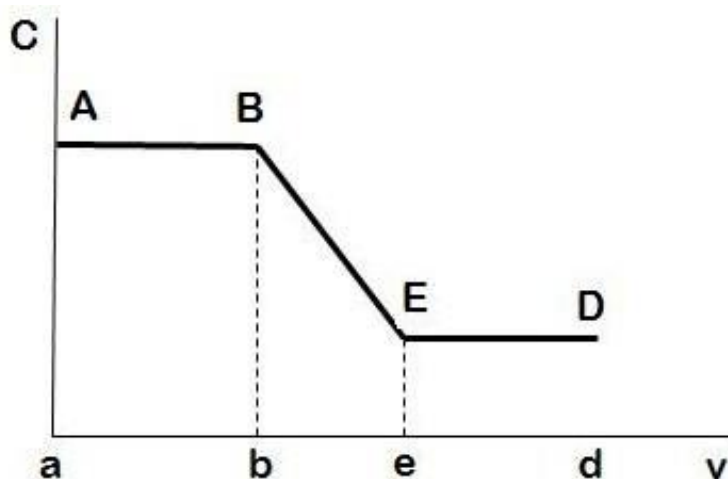


Рисунок 1. Зависимость содержания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в фильтрующейся жидкости C от скорости потока V .

Поэтому скорость коррозии первого вида падает (участок ВЕ). Наконец, при достаточно больших скоростях фильтрации интенсивность вымывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ практически перестает зависеть от скорости течения воды, так как поток может вымывать только то количество гидроксида, которое доставляется в зону контакта за счет диффузии. Так как скорость диффузии при постоянной температуре постоянна, то и скорость вымывания, зависящая от скорости диффузии, выходит на постоянное значение (участок СД).

Еще одним фактором, влияющим на скорость коррозии I вида, является процесс карбонизации бетонной массы (1.4), происходящий под действием углекислоты воздуха:



В результате этого процесса поверхность в капиллярах и порах бетона покрывается слоем труднорастворимой соли — карбоната кальция. Скорость распространения процесса карбонизации в толщу бетонной конструкции зависит от проницаемости бетонной массы. Чем более плотен бетон, тем его карбонизация идет медленнее. Карбонизация бетонов высокой плотности ограничивается тонким поверхностным слоем и практически не распространяется вглубь.

Кроме проницаемости бетона на скорость процесса карбонизация влияет концентрация углекислоты в воздухе. В промышленных районах карбонизация идет быстрее, чем в сельской местности, где концентрация CO_2 в атмосфере значительно ниже, еще медленнее скорость процесса по берегам морей.

Существенное влияние на процесс карбонизации оказывает также важность атмосферы, так как в этих условиях процесс протекает по реакции (1.5).



Гидрокарбонат кальция, образующийся в этом случае, имеет значительно лучшую растворимость, чем CaCO_3 . Как показали исследования, карбонат кальция образуется при относительной влажности воздуха до 50%, при относительной влажности порядка 100% образуется только гидрокарбонат

кальция. Образующиеся при карбонизации CaCO_3 и $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ влияют на скорость процесса коррозии первого вида по-разному: трудно растворимый осадок CaCO_3 значительно снижает скорость вымывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$, т.е. скорость коррозии первого вида. Сравнительно легко растворимый $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ практически не снижает скорости этого процесса.

Растворимость CaCO_3 при прочих равных условиях примерно в 100 раз ниже, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Поэтому образование пленки карбоната кальция на поверхности капилляров и пор бетонной массы должно снижать скорость коррозии первого вида примерно в такое же количество раз. Однако, полученные практические результаты показывают, что повышение стойкости бетона при карбонизации наблюдается этот факт тем, что образовавшийся на поверхности карбонатный слой имеет достаточную пористость, поэтому через его поры продолжает выщелачиваться гидроксид кальция, что и не приводит к выигрышу стойкости в 100 раз.

Снижение скорости коррозии в этом случае растет с увеличением толщины карбонатного слоя. Кроме снижения скорости выщелачивания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ образующий CaCO_3 повышает также плотность бетона, так как заполняет поры бетонной массы. Таким образом можно считать, что процесс карбонизации тормозит коррозию бетона первого вида и повышает химическое сопротивление бетонной массы.

Однако процесс карбонизации способен оказывать и негативное воздействие, если речь идет о железобетоне, имеющим стальную арматуру. Это связано с понижением щелочности бетонной массы в результате связывания $\text{Ca}(\text{OH})_2$ в CaCO_3 . При этом pH массы падает с 14 до 9. Но стальная арматура находится в пассивном состоянии только при pH 14. Снижение этой величины приводит к увеличению скорости коррозии стали. Продукты коррозии имеют значительно больший объем, что приводит к отслаиванию бетонной массы от арматуры, т.е. к разрушению железобетона.

Коррозии бетона второго вида

Отличием коррозии бетона второго вида от первого является послойное стравливание бетонной массы из-за образования легкорастворимых продуктов коррозии. Это наиболее часто встречающийся вид разрушения.

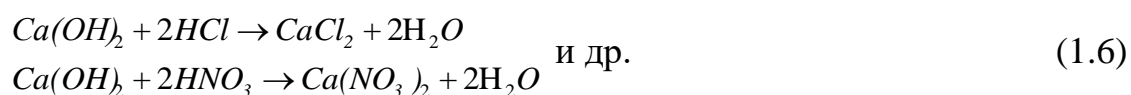
К этому виду коррозии относится углекислотная коррозия, развивающаяся в бетоне под действием грунтовых вод, содержащих углекислоту. Углекислые воды широко распространены в природе. Источником обогащения природных вод углекислым газом являются различные биохимические процессы. Атмосфера также содержит определенное количество углекислого газа, однако в природных водах его содержание значительно выше и процесс поглощения его из воздуха не играет заметной роли. Угольная кислота двухосновная и диссоциирует в две стадии.

Равновесие частиц в растворе определяется концентрацией ионов H^+ . В кислой среде ионы CO_3^{2-} отсутствуют полностью. В незначительном количестве они присутствуют в слабощелочной среде ($pH\ 8,5$) и только при $pH > 10,5$ анионы CO_3^{2-} является основной формой. Поэтому в начальный момент времени контакта бетона с углекислой водой pH среды имеет минимальное значение, при котором возможно образование только гидрокарбонат ионов. Гидрокарбонат кальция сравнительно легко растворим, значит бетонная масса будет интенсивно разрушаться из-за перехода $Ca(HCO_3)_2$ в раствор. Если среда неподвижна и притока свежей углекислоты нет, то при связывании углекислоты в гидрокарбонат кальция pH среды будет увеличиваться и в какой-то промежуток времени при достижении $pH\ 8,5$ делается возможным существованием ионов CO_3^{2-} , что приводит к образованию $CaCO_3$. Карбонат кальция имеет значительно меньшую растворимость, чем $Ca(HCO_3)_2$, поэтому он будет выделяться в твердую фазу на поверхности цементного камня в виде пленок. Когда вся свободная углекислота будет связана в виде карбоната кальция, через поры и неплотности этой пленки будет выделяться в раствор гидроксид кальция из бетонной массы.

Если поток грунтовых вод движется непрерывно и постоянно обеспечивает приток свежего раствора угольной кислоты к поверхности бетона, то процесс коррозии бетонной массы будет идти непрерывно, т.к. образование тормозящего процесса карбоната кальция не происходит, и конструкция в результате уголекислотной коррозии может быть полностью разрушена.

Кроме растворенной в воде уголекислоты разрушение бетона может быть вызвано действием и других кислот. Эти процессы также относятся к коррозии второго вида.

Бетон будет интенсивно разрушаться всеми минеральными кислотами по схемам (1.6).



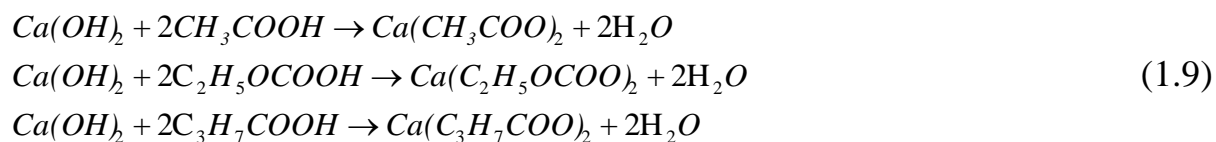
По такой же кислотной схеме (1.7) идет процесс коррозии и в растворах гидролизующихся солей, дающих в результате гидролиза соответствующую кислоту:



Другие компоненты цементного камня также подвергаются разрушению в кислых средах (1.8).



Могут вызывать коррозию бетона и органические кислоты, такие как уксусная, молочная, масляная и другие:

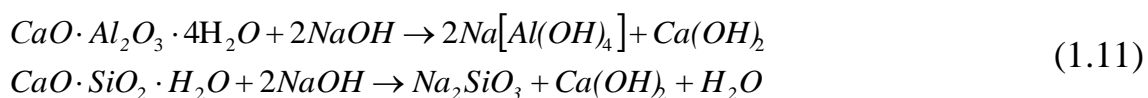


Даже растворы многоатомных спиртов, например, глицерина, могут приводить к развитию коррозии второго вида, однако процесс (1.10) идет очень медленно.



К процессу коррозии второго вида относится и разрушение бетонов в растворах щелочей, несмотря на то, что основной компонент бетонной массы — $\text{Ca}(\text{OH})_2$ тоже относится к классу щелочей. Однако это не означает, что щелочные растворы безвредны для бетона.

Действие щелочей зависит от их концентрации. Слабые растворы щелочей чаще всего не вызывают разрушение бетона. Разрушение в этом случае возможно только за счет накопления значительного количества карбоната кальция, образовавшегося при карбонизации бетона углекислотой воздуха. С ростом концентрации щелочи с одной стороны значительно снижается растворимость гидроксида кальция за счет присутствия значительного количества односемянных гидроксид-ионов, с другой стороны резко возрастает растворимость других компонентов цементного камня — гидросиликатов и гидроалюминатов кальция согласно схемам (1.11)



Образующиеся по реакциям щелочноземельные силикаты и алюминаты легко удаляются потоком жидкости, так как они значительно лучше растворимы, чем исходные вещества.

При оценке возможных разрушений в растворах щелочей следует также учесть наличие испаряющей поверхности в бетонной конструкции, т.е. поверхности которая может нагреваться солнцем, в результате чего с этой поверхности может идти испарение воды из раствора щелочи.

При наличии испаряющей поверхности даже слабые растворы щелочей могут вызывать значительные разрушения.

Как любой пористый материал, бетон будет пропитываться раствором щелочи. При испарении воды с наружной поверхности вследствие капиллярного подсоса будет происходить движения раствора щелочи в сторону испаряющей поверхности.

Скорость такого движения будет зависеть от градиента температуры, пористости бетона, толщины стенки конструкции и свойств раствора. Даже если начальная конструкция щелочи была не большой, то раствор, поступающей по капиллярам к внешней поверхности, при испарении воды концентрируется и делится возможным протеканием вышеприведенных реакций, вызывающих разрушение за счет образования легкорастворимых щелочноземельных силикатов и алюминатов.

Кроме того, концентрированный раствор щелочи наружной поверхности испаряющей стенки будет взаимодействовать с углекислотой воздуха с образованием трудно растворимого карбоната кальция. Кристаллизация CaCO_3 в порах может привести к возникновению значительных разрывающих усилий и растрескиванию бетона.

Различие в концентрации щелочи в поверхностном слое бетона и у его внутренней стенки приведет к развитию осмотических явлений, что вызовет дополнительные разрушения за счет осмотического давления, т.е. осмотической коррозии. В силу действия всех этих факторов даже слабые растворы щелочей при наличии испаряющей поверхности будут вызывать разрушение бетона.

Коррозия бетона третьего вида

Основным признаком процесса коррозии третьего вида является накопление в порах и капиллярах бетона кристаллов солей. Они могут образоваться как вследствие химического взаимодействия цементного камня с агрессивной средой, так и вследствие постепенного пересыхания раствора, при высыхании. Кристаллизация и накопление солей вызовет значительные разрывающие усилия в капиллярах и как результат — растрескивание бетонной массы.

Процесс коррозии третьего вида отличается от первых двух. При коррозии первого и второго видов разрушение цементного камня было связано с прямым растворением его составных частей, либо с растворением образовавшихся продуктов реакции. При коррозии третьего вида разрушение идет за счет

обратного процесса — кристаллизация солей. На начальных стадиях развития этого процесса наблюдается даже некоторое улучшение характеристик бетона, что связано с повышением его плотности при заполнении пор солями.

Поскольку кристаллизация солей при коррозии третьего вида начинается в пустотах бетона, то для развития этого вида коррозии важна не только общая пористость массы, но и конфигурация и взаимное расположение пор. Как уже отмечалось выше, при изготовлении бетонной массы вода берется в избытке для получения удобоукладываемой смеси. Бетонная масса при укладке уплотняется с помощью вибраторов и избыток воды при этом отжимается к наружным поверхностям конструкции, заполняя пустоты. Еще до затвердевания бетонной массы эта вода насыщается наиболее легкорастворимым гидроксидом кальция и под наружной поверхностью изделия образуются местные скопления насыщенного раствора $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Именно в местах местных скоплений гидроксида кальция в первую очередь и начинается кристаллизация трудно растворимых солей, образующихся при химическом взаимодействии $\text{Ca}(\text{OH})_2$ с компонентами агрессивной среды.

Наиболее подвержены коррозии третьего вида конструкции, эксплуатирующиеся в сульфатных водах. Среди растворенных сульфатов могут быть сульфаты натрия, калия и магния. Гидроксид кальция в контакте с сульфатными водами образует трудно растворимый двухводный сульфат кальция — гипс. Поэтому этот тип коррозии получил название сульфатной или гипсовой.

Действие сульфатных вод на бетон является одним из наиболее опасных в коррозионном отношении случаев, так как при этом ускоряются все три вида коррозии:

- присутствие сульфатов способно повышать растворимость составных частей цементного камня за счет увеличения ионной силой раствора. В связи с этим ускоряется процесс коррозии I вида.

- в сульфатных водах возможно развитие обменных реакций, приводящих к

замене катиона Ca^{2+} на Na^+ или K^+ в $\text{Ca}(\text{OH})_2$. Образуется гидроксид калия или натрия значительно более растворим, чем $\text{Ca}(\text{OH})_2$, то есть ускоряется процесс коррозии II вида.

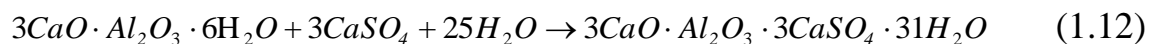
- действие сульфатных вод приводит к образованию трудно растворимых солей, накапливающихся в капиллярах и порах бетона, то есть приводит к развитию коррозии III вида.

Кристаллизация солей в твердую фазу начинается из насыщенных растворов, т.е. при содержании $\text{CaSO}_4 \sim 210$ мг/л. Однако в раствор при контакте с бетоном будут переходить ионы Ca^{2+} из гидроксида кальция. присутствие в растворе других ионов может смещать константу равновесия системы и растворимость CaSO_4 уменьшается, т.е. кристаллизация гипса начнется значительно раньше, чем будет достигнуто его насыщенное состояние. Именно этот факт был зафиксирован при исследовании системы $\text{Ca}(\text{OH})_2 - \text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$, т.е. сама бетонная масса способствует протеканию коррозии третьего вида за счет возникновения эффекта «высаливания» гипса.

Одновременно с сульфатом кальция в сульфатных водах может идти образование комплексных солей кальция. Из их числа наибольшее влияние на стойкость цементного камня оказывают сульфоалюминаты кальция. Они могут кристаллизоваться в двух модификациях: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ и $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{CaSO}_4 \cdot 30 - 32\text{H}_2\text{O}$. Разрушение бетона, вызываемое кристаллизацией этих солей, называют сульфоалюминатной коррозией. Наиболее опасна кристаллизация второй модификации соли, получивший название «эттрингит». Эта соль содержит много кристаллизационной воды и при ее образовании значительно увеличивается объем осадка, примерно в 4 — 5 раз. Объем твердой фазы возрастает еще больше из-за формы образующихся кристаллов. Эттрингит кристаллизуется в форме гексагональных призм, которые затем срачиваются вершинами, образуя сферолиты — кристаллы с развитой поверхностью, поэтому

кристаллизация этой соли приводит к возникновению значительных напряжений в бетоне и его быстрому растрескиванию.

Однако, образование этtringита (1.12) возможно только из высокоосновных гидроалюминатов кальция:



Высокоосновные гидроалюминаты кальция устойчивы только при определенной концентрации $Ca(OH)_2$ в бетонной массе. При снижении содержания $Ca(OH)_2$ они разлагаются, образуя двухкальциевый гидроалюминат, образование этtringита из которого невозможно. Это и положено в основу всех методов защиты от сульфаталюминатной коррозии.

Биологическая коррозия бетона

Среди различных видов коррозии бетона следует отметить разрушение, вызываемые микробиологическим воздействием. Такой вид коррозии может наблюдаться в различных почвах и в грунтовых водах, вызывается он жизнедеятельностью микроорганизмов и называется биологической коррозией.

Интенсивность разрушения в первую очередь зависит от вида бактерий. Сильнее других разрушают цементный камень серобактерии, окисляющие серу до серной кислоты. Серная кислота интенсивно реагирует с цементным камнем в результате развития коррозии второго вида.

Значительное разрушение бетона могут вызывать также анаэробные азотнофиксирующие бактерии, выделяющие в результате своей жизнедеятельности масляную кислоту. Образующиеся соли — бутераты — легко растворимы и уносятся фильтрующейся водой, т.е. разрушение происходит также за счет протекания коррозии второго вида. Опасны также уrolитические бактерии, выделяющие аммиак и углекислоту. Углекислота вызывает развитие углекислотной коррозии бетона. Аммиак, взаимодействуя с компонентами бетона,

образует легкорастворимые комплексные соли, приводящие к быстрому разрушению бетонной массы.

Вызывают биологическую коррозию бетона микроорганизмы, источником питания которых служат разные неорганические вещества. Эта группа микроорганизмов получило название «литотрофы», что в переводе с греческого буквально означает «питающиеся камнями». Одни из них способны усваивать углерод из углекислоты воздуха, но им, в отличие от растений, не нужна для этого солнечная энергия. Другие могут усваивать азот из воздуха, не переводя его в растворимое состояние. Третьи способны извлекать фосфор из минералов, чего не могут делать другие живые организмы. Так как усваивание неорганических веществ бактериями связано с протеканием химических реакций в их биомассе, их еще называют «хемолитотрофами».

Хемолитотрофы — необычная форма существования живой материи. Они живут там, где жизнь в нашем понимании невозможна, например в горячих гейзерах, при температуре выше 350⁰С, при давлении до 1000 атм., на глубине более 2,5 км и т.п.

Наиболее разрушение бетона вызывают так называемые слизистые бациллы, способные усваивать кремний прямо из минералов. Они тоже относятся к группе хемолитотрофов.

Для борьбы с биокоррозией в бетонную массу вводят различные антисептики, подавляющие разложения бактерий. Иногда антисептики обрабатывают грунт, где предполагается монтаж подземных бетонных конструкций. Оценка биологической активности грунтов и грунтовых вод теперь обязательна при всех видах строительных работ.

Влияние температуры на коррозию бетона

Бетон, как любое капиллярно-пористое тело, легко адсорбирует влагу из воздуха. От влажности бетонной массы зависит интенсивность коррозионных

процессов. Но влажность воздуха связана с его температурой, т.е. речь идет о термовлажностном воздействии на бетон. При неизменном термовлажностном режиме устанавливается равновесие между окружающей средой и бетонной массой.

Однако бетонные конструкции практически всегда эксплуатируются в условиях, допускающих колебания температуры: сезонные (зима — лето), суточные (день — ночь) и технологические (например, периодическое заполнение емкости горячим раствором).

Кроме изменения линейных размеров конструкции, зависящего от коэффициента термического расширения бетонной массы, в бетоне при колебаниях температуры может происходить испарение влаги, ее замерзание при понижении температуры или конденсации паров воды. Все это приведет к появлению нестационарных потоков паров воды и поровой жидкости, что может сопровождаться фазовыми и химическими превращениями в системе.

При повышении температуры окружающей среды будет происходить и постепенное повышение температуры в толще бетона. Это приведет к увеличению упругости паров воды, так как начнется ее испарение из поровой жидкости. Движущей силой этого процесса будет градиент парциальных давлений водяного пара. Этот процесс должен сопровождаться появлением в бетоне растягивающих напряжений. Однако на первых порах это не вызывает заметных деформаций в бетоне, так как одновременно с испарением воды происходит и некоторое расширение твердого скелета бетонной массы, поэтому заметного роста давления в системе не наблюдается.

Удаление воды приводит к повышению концентрации солей в поровой жидкости, что вызывает нарушение равновесия между поровой жидкостью и стенками пор. При достижении предельной концентрации солей, содержащих в поровой жидкости, начнется их кристаллизация в бетонной массе. Значит, при этом будет развиваться коррозия III вида.

Увеличение концентрации воды из геля кремневой кислоты в макропоры и удаление ее вследствие испарения, сопровождающееся сжатием геля. Это уже будет проявляться осмотическая коррозия.

Следующий этап процесса разрушения начнется тогда, когда будет удалена не только свободная вода, но и химически связанная. Интенсивное сжатие геля приведет к развитию в бетоне усадочных явлений. Значит, при длительном воздействии повышенных температур из системы фактически удаляется одна из составляющих цементного камня — гель кремневой кислоты. Это приводит к механическому изменению системы — сжатию, сопровождающемуся растрескиванием массы.

При понижении температуры, как правило, влажность бетона увеличивается, что может привести к развитию деформации набухания. Однако по абсолютной величине деформации набухания в бетоне значительно меньше, чем деформация усадки. Значит, понижение температуры до некоторых пределов (достижения 0^0) не может вызвать значительных изменений в бетоне. Понижение температуры до отрицательных значений вызовет уже весьма существенные изменения, связанные с фазовым превращением воды. Наиболее опасны при этом циклические знакопеременные колебания температур.

Как известно, объем воды при замерзании увеличивается примерно на 9%. Естественно, при этом в капиллярах и порах будет возникать значительное давление на их стенки. Многократные теплосхемы приведут к расшатыванию структуры цементного камня, появлению трещин и снижению прочности бетона.

Общий уровень напряжения будет зависеть от пористости бетонной массы. чем меньше пористость, тем меньше величина разрывающих напряжений. Разрушающее действие попеременного замораживания и оттаивания усиливается, если вода содержит значительное количество растворенных солей, например, морская или артезианская. При вымораживании воды возможна кристаллизация

этих солей порах, приводящая к появлению дополнительных напряжений, усиливающих разрушение.

Установлено, что значительную роль в развитии процессов разрушения под действием отрицательных температур играет не только абсолютная пористость материала, но и размер пор капилляров.

Вода, заполняющая поры цементного камня, начинает переходить в лед в первую очередь в крупных порах и полостях при температуре $\sim 0...-1^{\circ}\text{C}$. При дальнейшем понижении температура лед образуется в капиллярах значительно меньших размеров. В наиболее тонких капиллярах вода замерзала только при температуре $\sim -25^{\circ}\text{C}$, что соответствовало состоянию переохлажденной жидкости при отсутствии центров кристаллизации.

Следовательно, морозостойкость бетона зависит не только от общей пористости, но в значительной степени и от размеров капилляров и пор. Значить, повысить морозостойкость бетона можно уменьшением его пористости, что достигается уменьшением водоцементного отношения при его изготовлении, а также снижением индивидуального размера пор. Достигается это введением в состав бетонной массы добавок — микропорообразователей обеспечивающих появление равномерно распределенных мелких пор.

Повысить устойчивость конструкций к воздействию низких температур можно увеличением промежутка времени между изготовлением бетонной конструкции и моментом начале воздействия низких температур. Поэтому бетонные работы рекомендуется возводить в теплое время года, чтобы до начала заморозков прошел как можно больший промежуток времени.

При невозможности выполнения этого требования следует воспользоваться «прогревным» методом бетонирования, заключающемся в прогревании всего сооружения до положительных температур, не допускающих замерзание воды.

Однако из-за значительных энергозатрат «прогревный» способ зимнего бетонирования в последнее время не находит широкого применения. Чаще

применяется беспрогревный способ, заключающийся в добавке к бетонной смеси противоморозных компонентов, понижающих температуру замерзания жидкой фазы бетона, что обеспечивает условия затвердевания бетона при отрицательных температурах. Этот метод по сравнению с прогревным более прост и экономичен, но и он не лишен недостатков. Основным его недостатком является замедленный темп твердения, т.к. скорость всех физико-химических процессов падает при уменьшении температуры.

С другой стороны, противоморозные добавки отрицательно влияют и на структуру бетона. В связи с этим рекомендуется в этом случае применять комплексные добавки, состоящие из противоморозного компонента и пластификатора, позволяющего снизить содержание воды при изготовлении бетона без увеличения жесткости бетонной массы.

Противоморозными добавками чаще всего бывают: нитрит кальция, смесь нитрита натрия с хлоридом кальция или даже хлорид натрия. Однако хлориды, присутствующие в бетонной массе, могут стимулировать питтинговое поражение стальной арматуры, поэтому их применение целесообразно только для бетонных, а не железобетонных конструкций.

Еще одним способом повышения морозостойкости бетона является его гидрофобизация, то есть придание бетонной массе водоотталкивающих, гидрофобных свойств. Гидрофобизация поверхности стенок капилляров и пор приводит к ухудшению смачиваемости бетона водой и водными растворами. при этом возрастает величина поверхностного натяжения на границе вода — бетон. Вместо вогнутого мениска при смачивании стенок капилляра (а) возникает выпуклый мениск (б) в гидрофобизированном капилляре (рисунок 2).

Выпуклый мениск препятствует проникновению жидкости в толщу бетона в отличие от вогнутого, способствующего подсосу жидкости в капилляре, и увеличению её количества в бетонной массе.

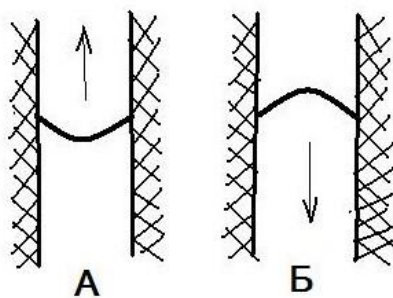


Рисунок 2. Влияние гидрофобизации на смачивание бетона

Гидрофобизация бетонной массы достигается обработкой растворами веществ, которые после удаления растворителя остаются на поверхности пор и капилляров, адсорбируясь на ней или даже вступая с ней в химическое взаимодействие.

Используемые гидрофобизаторы весьма разнообразны. Чаще других используют добавки полигидросилоксана, растворенного в органических растворителях — ксилоле, толуоле или уайт-спирите.

Гидрофобизация может быть объемной, выполняемой еще на стадии изготовления бетонной смеси, и поверхностной, заключающейся в обработке поверхности готовой конструкции. Можно использовать и оба способа одновременно. Наилучший эффект дает объемная гидрофобизация, так как под действием солнечной радиации гидрофобизаторы сравнительно быстро теряют свои водоотталкивающие свойства в поверхностных слоях, более глубокие слои, не облучаемые солнцем, сохраняют гидрофобные свойства еще длительное время и обеспечивают защитный эффект.

Способ гидрофобизации хорош тем, что он обеспечивает беспрепятственный обмен влагой внутренних слоев бетона с внешней атмосферой, одновременно препятствуя проникновению больших количеств воды в толщу бетона, что не может быть достигнуто при защите непроницаемыми покрытиями на поверхности сооружения.

Однако способ гидрофобизации не универсален, то есть он может быть использован не всегда. Например, его не следует применять при защите напорных сооружений, работающих под давлением, а также в сильноагрессивных средах, так как в этом случае может протекать химические реакции, приводящие к послойному разрушению бетонной массы.

Особенности коррозии других минеральных материалов

К группе минеральных относятся природные каменные материалы. Из них наибольшее применение находят гранит, базальт, кварцит, песчаник и другие. Используют эти материалы, в основном, в строительной индустрии. Природными их называют потому, что их обработка сводится только к приданию им определенной формы.

Физико-химические свойства этих материалов определяются составом горных пород, из которых они образованы. Основными минералами, входящими в их состав, являются кварц, полевошпат, слюда и другие сложные силикаты и алюмосиликаты.

В зависимости от условий образования различают изверженные и осадочные природные каменные материалы. Изверженные материалы образованы из расплавов. Они могут иметь как стекловидную (аморфную), так и кристаллическую структуру. Эти породы обладают высокой плотностью, малой пористостью, а значит, и высоким химическим сопротивлением агрессивному воздействию. Они имеют также хорошую теплопроводность и морозостойкость, высокую твердость и механическую прочность. Однако эти материалы весьма чувствительны к резким колебаниям температуры, что связано с различием термических коэффициентов расширения минералов, входящих в их состав. В результате воздействия циклических колебаний температуры они могут растрескиваться.

Осадочные породы образовались в результате протекания вторичных процессов – выветривания, кристаллизации из растворов и т.п. Они значительно более пористы и обладают пониженным сопротивлением разрушению по сравнению с изверженными породами.

Осадочные породы легко разрушаются кислыми растворами. Наиболее низкой кислотостойкостью обладают такие осадочные карбонатные породы, как известняки (CaCO_3), магнезиты (MgCO_3). Несколько медленнее разлагаются кислотами доломиты (двойная соль $\text{CaMg}(\text{CO}_3)_2$) и кремнистые известняки (CaSiO_2), гипсовый камень ($\text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) и ангидриты (CaSO_4).

Промежуточное положение между изверженными и осадочными породами занимают так называемые обломочные породы – гравий, песок. Эти породы претерпели дробление на макроуровне, поэтому сохранили свойства первичных пород, из которых они образовались. Поэтому они имеют более высокое химическое сопротивление разрушению, чем осадочные породы.

При коррозии природных каменных материалов протекают такие же химические процессы, как и в бетоне. Однако скорость этих процессов будет зависеть от индивидуальных физико-химических свойств материала, важнейшим из которых является химический состав и происхождение.

К группе минеральных материалов относятся и плавленные силикатные – разного вида стекла, каменное литье, ситаллы и шлакоситаллы. Особенности коррозии этих материалов связаны с их плотной малопористой структурой, так как они получают из расплавов, поэтому имеют свойства, сходные с изверженными природными каменными материалами.

Агрессивная среда действует на них только с поверхности. В кислые растворы при этом переходят из поверхностных слоев растворимые оксиды щелочных металлов, связанные с кремнеземным каркасом, который устойчив во многих средах. В результате этого на поверхности формируется защитный слой SiO_2 , замедляющий дальнейшее разрушение материала.

При воздействии на эти материалы плавиковой кислоты или горячих щелочей кремнезем растворяется. Это приводит к нарушению защитного слоя и интенсивной коррозии материала. Аналогично действует на кремнезем фосфорная кислота. Поэтому при действии на эти материалы H_2SO_4 , HCl , HNO_3 скорость коррозии падает с ростом концентрации кислот, т.к. при этом ускоряется процесс образования защитной пленки кремнезема.

При воздействии HF или H_3PO_4 с ростом их концентрации скорость коррозии возрастает, так как слой кремнезема не обладает защитными свойствами и разрушается в этих растворах.

Можно считать, что стойкость плавящихся силикатных материалов в химически активных средах определяется не только их составом, но и свойствами образующейся поверхностной пленки.

К материалам минерального происхождения относят и керамику. Это все виды кирпича и различные облицовочные плитки. Их название происходит от греческого «керамон», что значит глина.

Наибольшее применение находит кирпич. Это штучный материал, используемый всеми видами строительства. По составу различают кирпич обыкновенный (глиняный) и силикатный (белый).

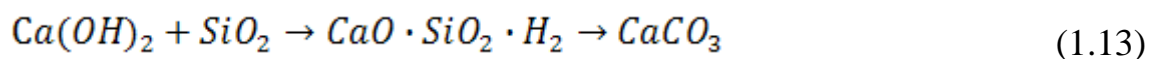
Обыкновенный кирпич готовят из глины способом пластического или полусухого формования с последующим обжигом. При пластическом формовании в глиняную массу добавляют достаточно большое количество воды и разливают смесь в формы. После этого проводят предварительную сушку свежесформованных изделий для удаления значительной части воды при температуре ниже, чем обжиговая. При полусухом формовании массу лишь увлажняют, а затем прессуют в формах. При этом промежуточной сушки не требуется. Затем кирпичи подвергают обжигу при температуре порядка 900 – 1000⁰С.

При этом основной минерал глины – каолинит – подвергается термическому разложению и, взаимодействуя с примесями сырья, образует сложные силикатные и алюминатные соединения. В результате частичного спекания этих компонентов и образуется материал с достаточно высокой механической прочностью.

При более высокой температуре обжига ($\sim 1200^{\circ}\text{C}$) могут образоваться сложные алюмосиликаты (силлиманит и муллит), обладающие высокой кислото- и щелочестойкостью вследствие более полного спекания. Такой кирпич называют «железняк». Он имеет и более высокую механическую прочность.

Основным недостатком обыкновенного кирпича является очень низкая стойкость к воздействию воды и других водных растворов. Он легко разрушается в результате расклинивающего действия воды и кристаллогидратов солей. При насыщении водой всего на 6 % кирпич теряет 20 – 20% первоначальной механической прочности. Не стоек он и к действию кислот как минеральных, так и органических.

Кроме глиняного существует и так называемый силикатный кирпич. Его готовят из смеси кварцевого песка (примерно 90% по объему) и быстрогасящейся извести. После автоклавной обработки при нагревании масса быстро твердеет в результате протекания реакции (1.13).



При взаимодействии с углекислотой воздуха поверхностный слой карбонизируется. Присутствие в силикатном кирпиче извести и карбоната кальция делает его весьма малостойкими даже в слабых растворах кислот как минеральных, так и органических.

В щелочных растворах силикатный кирпич стоек, если эти растворы слабой концентрации. Во влажных условиях он также теряет механическую прочность при поглощении воды.

Для повышения химического сопротивления кирпича используют различные облицовочные плитки. Их поверхностный слой оплавливают или наносят

на него специальные глазуровочные составы. При последующем обжиге этот слой обладает свойствами плавленных материалов – очень низкой пористостью и высоким химическим сопротивлением агрессивному воздействию. Такими плитками облицовывают наружные поверхности кирпичных сооружений. Возможно также оплавление и тех поверхностей кирпича, которые будут контактировать с открытой атмосферой, что приведет к повышению его стойкости.

2. Полимерные материалы

2.1 Физико-химия и деструкция полимеров

Эпохи развития человечества не случайно носили название того основного материала, из которого изготавливали орудия производства: каменный, бронзовый, железный век. Материалы всегда играли в жизни человека определяющую роль.

Наступивший век, по оценкам специалистов, с полным основанием можно назвать веком неметаллических и композиционных материалов, к которым относятся и полимерные материалы.

Полимеры проникают во все без исключения области техники и сферы быта человека: кузова автомобилей, корпуса кораблей и самолётов из стеклопластиков; детали космических аппаратов из полипропилена, поливинилхлорида, наполненных стекловолокном и защищённых кремнийорганическими покрытиями; ткани из лавсана и полиакрила; мясные продукты на основе глютена – пшеничного белка; картофельные изделия с добавками кислого полисахарида; наконец, заменители крови на основе перфторана, а сердечные клапаны и кости из дакрона...

Всё шире применяются иониты – вещества, способные обменивать свои ионы на ионы внешней среды. На этом свойстве основаны современные способы разделения химических соединений, очистка лекарств, а также сточных вод. В

связи с этим широко разрабатываются технологические синтезы всё новых полимеров с целью создания на их основе материалов более дешёвых, чем имеющиеся, со значительно лучшими свойствами.

Например, до недавнего времени полимеры не могли выдерживать высоких температур. Этот недостаток был связан со строением их макромолекул, представляющих линейные цепи мономеров. Это, так называемые, гибкоцепные полимеры, у которых элементарные звенья могут свободно вращаться вокруг ковалентных связей. Сравнительно недавно был синтезирован новый класс полимеров, жёсткоцепных, в которых вращение звеньев затруднено. Эти вещества при определённых температурах могут переходить в жидкокристаллическое состояние. Если пропускать такой полимер через тонкие фильтры, имеющие диаметр отверстий от 0,001 мм до 3 мм, то можно получать сверх прочные волокна.

На основе полимеров возможно изготовление материала, обладающего очень маленьким коэффициентом трения. Их используют в качестве высокоэффективной смазки.

Известно также, что полимеры обладают высокими диэлектрическими свойствами. Однако современной технике нужны не только полимеры-изоляторы, но и полимеры-проводники, сочетающие коррозионностойкие свойства полимеров с электрической проводимостью, для чего в полимерную основу вводят металлический порошок. Но получающийся при этом материал относится уже к классу композитов, хотя его основой является пластик.

Таким образом, можно считать, что полимерные материалы прочно вошли в нашу жизнь. Однако для получения коррозионностойких полимерных материалов необходимо уметь оценивать их основные физико-химические свойства, от которых зависит их химическое сопротивление агрессивному воздействию.

Основные физико-химические свойства полимеров.

Полимеры – это высокомолекулярные соединения, молекулы которых состоят из многократно повторяющихся структурных единиц или элементарных звеньев. Звенья эти соединены между собой ковалентными связями, образуя цепи различной длины и разветвлённости. Молекулы, состоящие из большого числа повторяющихся фрагментов, называют *макромолекулами*. Если макромолекула состоит из одинаковых структурных единиц – это *гомополимер*, если из различных, чередующихся в определённом порядке – *регулярный* полимер, при чередовании различных структурных единиц в неопределённом порядке – *сополимер*.

Макромолекулы могут иметь различную форму: линейную или с боковыми ответвлениями от основной макромолекулярной цепи. В некоторых случаях между макромолекулами могут возникать поперечные связи, образуя на плоскости сетку. Возможно образование и пространственной структуры, когда ковалентные связи образуются не только между макромолекулами на плоскости, но и между молекулами, расположенными в разных плоскостях. При наличии такой пространственной трёхмерной конфигурации понятие «макромолекула» вообще теряет смысл, так как полимер в этом случае фактически представляет собой одну очень разветвлённую макромолекулу.

От пространственной структуры полимеров зависят их свойства. Так, при одинаковой молекулярной массе линейные полимеры обладают более высокой вязкостью растворов и расплавов, более высокой эластичностью и прочностью, чем разветвлённые.

Сетчатые полимеры, имеющие пространственную структуру, отличаются от линейных и плоско разветвлённых наличием поперечных связей между основными макромолекулярными цепями, число которых значительно влияет на их свойства. Чем меньше поперечных связей в полимере, тем он более эластичен. С увеличением густоты поперечных связей полимер теряет эластичность и

становится хрупки. Наличие поперечных связей делает полимер более трудно растворимым и более стойким в различных агрессивных средах.

Способность полимеров сопротивляться действию внешних химических и энергетических факторов зависит от прочности связи как между атомами в основной цепи, так и в ответвлениях. Прочность связи между атомами характеризуется величиной энергии, которую надо затратить для диссоциации этой связи с образованием свободных радикалов.

При этом следует различать внутримолекулярное и межмолекулярное взаимодействия. Сила межмолекулярного взаимодействия зависит от химической природы структурного звена макромолекулы. Межмолекулярное взаимодействие отличается от внутримолекулярного тем, что оно не сопровождается образованием новых химических связей. Здесь работают силы физического взаимодействия – ван-дер-ваальсовы силы, действующие на расстоянии всего порядка $3-4 \text{ \AA}$. Энергия этих сил невелика, порядка $1-7 \text{ ккал/моль}$, что на порядок ниже, чем у сил внутримолекулярного взаимодействия.

На прочность химических связей оказывает влияние температура. При тепловом воздействии ослабляются как меж-, так и внутримолекулярные связи. При ослаблении внутримолекулярных связей структурные единицы макромолекул могут вращаться вокруг ковалентных связей. Вращение происходит без изменения валентных углов, то есть наблюдается изменение конфигурации молекулы без разрыва химических связей.

Интенсивность таких превращений зависит от гибкости макромолекул. Гибкость макромолекул оценивается величиной сегмента, то есть наименьшим отрезком полимерной цепи, ведущим себя как самостоятельная кинетическая единица при конформационных превращениях. Чем меньше число элементарных звеньев входит в состав сегмента, тем более гибкой будет макромолекула.

При ослаблении межмолекулярных связей макромолекулы могут перемещаться друг относительно друга, то есть течь. Такое состояние полимера

называется *вязкотекучим*. При охлаждении такие полимеры из вязкотекучего состояния переходят в твёрдое. Переход из одного состояния в другое может повторяться неоднократно, однако это свойство характерно только для линейных и плоско разветвлённых макромолекул полимеров. Такие полимеры принято называть *термопластичными* или просто *термопластами*.

Полимеры, имеющие пространственную сетчатую структуру, не способны при нагревании переходить в вязкотекучее состояние и размягчаться. Такие полимеры называют *термореактивными* или *реактопластами*.

Таким образом, при тепловом воздействии макромолекулы могут характеризоваться колебанием сегментов и перемещением цепей макромолекул в пространстве. Эти разнообразные перемещения приводят к тому, что полимер, в отличие от твердых тел, может при тепловом воздействии находиться в различных физических состояниях.

Физическое состояние полимера будет зависеть от соотношения энергии теплового движения и энергии межмолекулярного взаимодействия. Если энергия межмолекулярного взаимодействия намного превышает энергию теплового движения макромолекул, то полимер будет находиться в твёрдом агрегатном состоянии. Твёрдому агрегатному состоянию соответствует два фазовых состояния – кристаллическое и аморфное, стеклообразное. Переход из одного фазового состояния в другое сопровождается скачкообразным изменением свойств – плотности, внутренней энергии, энтропии и т.п.

Если энергия теплового движения намного превышает энергию межмолекулярного взаимодействия, и макромолекулы могут свободно перемещаться друг относительно друга, то полимер будет находиться в жидком агрегатном состоянии. Если переход из жидкого состояния в твёрдое будет происходить без изменения состава фаз, то этот процесс будет называться процессом *стеклования*, затвердевания без кристаллизации.

При соизмеримых величинах энергии теплового движения и энергии межмолекулярного взаимодействия состояние полимера может быть промежуточным между твёрдым телом и вязкой жидкостью. Такое состояние называется *высокоэластическим*.

Газообразное агрегатное состояние у полимеров не может быть реализовано из-за большого размера макромолекул и огромной энергии, которую надо затратить на их испарение. Они раньше подвергаются термическому разложению, чем испаряются.

В качестве конструкционных материалов полимеры используются как в кристаллическом, так и аморфном твёрдом состоянии. К *аморфным* относятся такие полимеры, которые характеризуются наличием «ближнего» порядка в расположении макромолекул. «Дальний» порядок, характерный для кристаллических полимеров, у них отсутствует.

Ближний порядок в аморфных полимерах выражается в параллельном расположении отрезков макромолекулярных цепей, которые вследствие гибкости и под влиянием межмолекулярных сил приобретают складчатую конфигурацию. При этом строение аморфного полимера будет состоять из упорядоченных областей или *доменов*, образовавшихся из цепей макромолекул, расположившихся параллельно друг другу; и *междоменных* областей, менее упорядоченных, где сосредоточены концы макромолекул, цепи с более низкой степенью полимеризации, а также так называемые «проходные» цепи макромолекул, если одна макромолекула образует два или несколько доменов, соединённых «проходной» цепью.

Размеры доменов могут быть от 30 до 100Å . С кристаллографической точки зрения это весьма дефектная структура.

Предельная упорядоченность атомов в полимерных цепях будет соответствовать образованию монокристалла. Однако и в кристаллических полимерах возникают области с различной степенью упорядоченности из-за

большой длины макромолекул, препятствующей их свободному движению, в результате чего наступление строгой регулярности в расположении затрудняется. Поэтому кристалл полимера – весьма дефектное образование. Для усреднённой оценки упорядоченности в расположении структурных единиц кристаллического полимера используют термины «степени кристалличности». Чем выше степень кристалличности полимера, тем меньше дефектов имеет его кристаллическая структура.

При этом следует различать понятия «кристаллический» и «кристаллизующийся» полимер. Дело в том, что физическое состояние материала формируется в процессе его изготовления. Если молекулярные цепи полимера в принципе способны образовывать высокоупорядоченную структуру, то такой полимер можно назвать «кристаллизующимся».

Однако «кристаллическим» он будет только в том случае, когда при его получении будут созданы температурно-временные условия, достаточные для протекания процесса кристаллизации. То есть, если расплав такого полимера быстро охладить, то упорядоченная структура в нём не успеет образоваться и кристаллизующийся полимер останется аморфным. При медленном же охлаждении расплава времени для перестройки молекул будет достаточно и его кристаллическая структура успеет сформироваться до того, как полимер затвердеет.

Кроме кристаллического и аморфного различают и так называемое *ориентированное* состояние полимеров, когда макромолекулы могут располагаться

вдоль одного преимущественного направления. При этом оси цепей макромолекул, вытянутых в одном направлении, обеспечивают анизотропию свойств вдоль и поперёк этого направления. Ориентированные полимерные материалы обладают целым рядом специфических свойств по сравнению с неориентированными такого же химического состава. Ориентированные

полимеры легче всего образуются при линейных формах макромолекул без боковых ответвлений.

Понятие о коррозионном разрушении полимерных материалов

Приходя в контакт с агрессивными средами, полимерные материалы подвергаются структурным и химическим превращениям, в результате чего изменяются их эксплуатационные свойства, т.е. материалы подвергаются коррозии. Но в правильно выбранных условиях эксплуатации полимерные материалы обладают достаточно высокой коррозионной стойкостью, определяемой химическим составом полимера. Поэтому залогом правильного подбора материала к условиям эксплуатации является установление зависимости между химическим строением материала и его свойствами.

При определении свойств полимера в первую очередь следует различать карбоцепные и гетероцепные полимеры. Гетероцепные полимеры в основной макромолекулярной цепи содержат различные гетероатомы: кислород, серу, азот и др. Карбоцепные – только атомы углерода. К гетероцепным полимерам относят полиамиды, силоксаны, тиоколы, полиэферы и др. Как правило, эти полимеры более реакционноспособны, чем карбоцепные. Они сравнительно легко распадаются под действием горячей воды, растворов кислот и щелочей.

Карбоцепные полимеры в целом более стойки к агрессивному воздействию, что связывают со значительно большей прочностью связи С-С. Из-за их многочисленности карбоцепные полимеры делятся на три группы.

К первой группе относят полимеры, получаемые из углеводов. К ним относятся полиэтилен, полипропилен, полиизобутилен и другие полиолефины.

Полиэтилен имеет высокую химическую стойкость в различных неорганических кислотах (даже в концентрированных). Сильные окислители оказывают более заметное действие, усиливающееся с ростом температуры.

В органических средах полиэтилен менее стоек, особенно в ароматических и хлорсодержащих углеводородах. Однако в спиртах, бензине и минеральных маслах его химическое сопротивление достаточно велико.

Химическая стойкость полипропилена даже несколько выше, чем у полиэтилена. Во всех минеральных и органических кислотах, основаниях и окислительных средах его стойкость меняется незначительно. Действие агрессивных сред усиливается только с ростом температуры. Другие полиолефины также достаточно стойки в различных агрессивных средах.

Ко второй группе относят карбоцепные полимеры, полученные из углеводов замещением атомов водорода на различные заместители. Заместителями могут быть хлор, фтор, бензольные кольца. В эту группу входят политетрафторэтилен, поливинилхлорид, полистирол и др.

Фторопласты – наиболее химически стойкие полимеры из всех известных термопластов. Неорганические среды: вода, кислоты, окислители – практически не действуют на материал при нормальных температурах, но даже при повышенных температурах снижение их химической стойкости не превышает 3%. В щелочных средах политетрафторэтилен менее стоек, как и все фторопласты.

Поливинилхлорид имеет стойкость несколько меньшую, чем другие карбоцепные полимеры. Он легко подвергается термодеструкции – дегидрохлорированию.

Полистирол обладает достаточно высоким химическим сопротивлением. За редким исключением – молочная кислота, бензин, где наблюдается снижение химической стойкости и оно может достигать 10%. Такое же действие оказывают сильные окислители.

Третью группу составляют карбоцепные каучуки: изопреновый, бутадиеновый и др.

Водные растворы неорганических кислот, щелочей, солей и органических кислот могут вызывать процессы деструкции каучуков. При этом свойства

материала претерпевают значительные изменения. Однако, все эти нежелательные изменения устраняются в результате процесса вулканизации, приводящего к образованию пространственной сетчатой структуры. При этом стойкость каучуков будет зависеть от типа использованного вулканизатора.

При оценке коррозионной стойкости следует учитывать также способность полимеров поглощать воду и водные растворы, чаще всего и представляющие различные агрессивные среды. От количества поглощённой среды в значительной степени будет зависеть скорость коррозионного разрушения материала.

По своей способности поглощать воду полимерные материалы также делят на три группы:

К первой группе относят полимеры, поглощающие воду в значительных количествах – более 50% от своей массы. К ним относятся, например, поливиниловый спирт и целлюлоза. Однако число таких полимеров весьма невелико.

Ко второй группе относят полимеры, ограниченно поглощающие воду – от 1 до 50% от своей массы. К этой группе принадлежат полиамиды, эпоксины.

К третьей группе относят полимеры, плохо поглощающие воду. К этой группе относятся большинство применяемых промышленностью полимеров. Их водопоглощение колеблется от десятых до сотых долей процента. Это – полиолефины, полиацетали, полисилоксаны, каучуки.

Полимеры первой и второй групп относят к гидрофильным, полимеры третьей группы – к гидрофобным. От способности поглощать воду и водные растворы различных электролитов зависит и поведение полимеров в агрессивных средах, так как процесс коррозии полимеров катализируется кислотами и щелочами.

С известным приближением распределение электролита между водным раствором и полимером можно представить как его распределение между двумя несмешивающимися жидкостями. В этом случае переход электролита в полимер

будет зависеть от градиента электрического поля, возникающего при движении заряженных частиц.

Кроме химического строения при оценке свойств полимеров необходимо учитывать полярность его макромолекул. От полярности макромолекул в значительной степени зависит интенсивность взаимодействия полимера с агрессивной средой.

Полярность макромолекул зависит от числа полярных фрагментов и от полярности каждой группировки атомов, входящих в макромолекулу. Например, полиэтилен практически неполярен. Полимеры, содержащие гидроксильные, карбоксильные, аминогруппы и так далее, обладают полярными свойствами.

Кроме полярности группировок необходимо учитывать и их взаимное расположение в молекуле. Например, в молекуле поливинилхлорида связь C-Cl расположена несимметрично по отношению к основной макромолекулярной цепи, поэтому полимер полярен. В молекуле политетрафторэтилена сильнополярные связи C-F расположены симметрично по обе стороны основной цепи макромолекулы, в результате чего полимер неполярен.

Оценка полярных свойств необходима, так как общеизвестен факт, согласно которому полярные полимеры легко разрушаются в полярных растворителях, а неполярные – в неполярных, то есть работает принцип – подобное растворяется в подобном. Значит при оценке химической стойкости полимерных материалов необходимо учитывать свойства пары «полимер-среда». Эти свойства должны описываться диффузионными, сорбционными, механическими и другими параметрами. Знание таких параметров позволит прогнозировать изменение эксплуатационных свойств материала в данных условиях. Однако в настоящее время полный набор таких параметров определён только для ограниченного числа систем «полимер-среда». Поэтому в остальных случаях используется качественная оценка химической стойкости полимеров с помощью системы

баллов. Наибольшее распространение получили 3-х, 4-х и 5-ти бальные шкалы оценки стойкости полимеров.

3-х бальная шкала, обычно, используется в справочниках. Она носит описательный характер:

- Материал стоек – балл 1 ;
- Относительно стоек – балл 2 ;
- Нестоек – балл 3.

В некоторых справочниках оценка в баллах заменяется на обозначение буквами: материал стоек – «С», относительно стоек – «О», нестойк – «Н».

Находит применение и 4-х бальная шкала, которая носит описательно-качественный характер:

- Материал вполне стоек (без изменений, среда не действует) – балл 1.
- Материал стоек (слабое действие среды) – балл 2.
- Материал относительно стоек (малостоек) – балл 3.
- Материал нестойк (непригоден к использованию в данной среде) – балл 4.

За рубежом распространена 5-ти бальная шкала оценки, она также описательно-качественная. Её критерии:

- Отличная стойкость – балл 1.
- Хорошая стойкость – балл 2.
- Удовлетворительная стойкость – балл 3.
- Посредственная стойкость – балл 4.
- Неудовлетворительная стойкость – балл 5.

В отечественной практике по 5-ти бальной шкале оценивают стойкость защитных полимерных покрытий, в остальных случаях, обычно, пользуются 4-х бальной шкалой. Однако любая из этих систем баллов не в состоянии охватить всю полноту состояний полимера и, в известной степени, условна, но этот способ широко используется для предварительной оценки химической стойкости

материала. Для получения надёжных результатов оценки стойкости необходимо проведение коррозионного испытания материала.

Коррозионное разрушение полимеров есть результат преодоления сил взаимодействия между группами атомов или макромолекулами под действием различных агрессивных сред. Как правило, коррозионное разрушение любого полимера сопровождается изменением его структуры, то есть сопровождается деструктуризацией. В зависимости от вида агрессивного воздействия в материале развиваются различные виды деструкции.

Виды деструкции полимеров

Окислительная деструкция

Под влияние различных окислителей – кислорода воздуха, озона – в полимерах будет протекать процесс окислительной деструкции. Но обычно при эксплуатации одновременно с окислителями на материал действует и ультрафиолетовое излучение (солнечный свет), влага и колебания температуры. Изменения, происходящие в материале при современном действии этих факторов, получили название «старения». «Старение» обычно сопровождается ухудшением всех эксплуатационных свойств материала.

Первоначальная стадия разрушения полимера начинается с присоединения кислорода к некоторым элементарным звеньям макромолекулы. Скорость этой реакции определяется химической природой полимера, скоростью диффузии в нём кислорода и величиной поверхности взаимодействия. Присоединение кислорода приводит к образованию различных функциональных групп: гидроксильных, карбонильных, карбоксильных, гидроперекисных и перекисных.

Появление в материале таких группировок увеличивает его полярность, поэтому окисление сопровождается изменением характера взаимодействия полимера со средой, ухудшаются также диэлектрические свойства, повышается его реакционная способность.

Наиболее опасно образование перекисных R-O-O-R и гидроперекисных R-O-OH группировок, так как они легко распадаются с образованием свободных радикалов, которые способны инициировать дальнейший процесс разрушения полимера. Радикальные реакции идут очень быстро. Они могут приводить как к сшиванию полимерных цепей, так и к обрыву макромолекулярных цепей с понижением молекулярной массы. И то и другое меняет свойства материала.

В насыщенных полимерах гидроперекисные группы обычно возникают у третичных углеродных атомов, так как эти атомы наиболее реакционноспособны. Образование перекисных и гидроперекисных группировок ускоряется с ростом концентрации кислорода и повышением температуры. Облучение ультрафиолетом или даже видимым светом также весьма активизирует этот процесс.

Окислительная деструкция – один из наиболее часто встречающихся на практике процессов разрушения полимеров. Как правило, она сопутствует всем другим видам деструкции.

Радиационная деструкция

Радиационная деструкция развивается в полимерах под действием излучений высокой энергии – потока электронов, нейтронов и других высокоэнергетических частиц. Радиационное воздействие заключается в возбуждении или ионизации отдельных звеньев макромолекулы. Возбуждение, то есть перевод частиц на более высокий энергетический уровень, облегчает деструкцию полимера. При ионизации от макромолекулы могут отщепляться наиболее подвижные и реакционноспособные фрагменты – свободные радикалы. Они инициируют дальнейший распад макромолекулы или приводят к образованию пространственных структур в материале.

Радиационной деструкции наиболее подвержены полимеры, содержащие в основной цепи четырёхзамещённые атомы углерода, а также сильно полярные

связи. Так, при облучении политетрафторэтилена γ – лучами (поток электронов) наблюдался распад макромолекулы по связям $C\div F$ и образование элементарного фтора.

Радиационная деструкция характерна также для полимеров, содержащих другие атомы галоидов или галоидоводород – поливинилхлорида, поливинилиденхлорида и т.п. В этом случае при радиационном воздействии отщепляется галоидоводород, а образующийся неопределённый фрагмент подвергается интенсивной окислительной деструкции.

Природные полимеры, такие как целлюлоза, крахмал, также подвержены разложению под излучением. При этом происходит разрыв полярных связей $C-OH$.

При радиационном облучении полиэтилена, полистирола и др. полимеров этой группы возможно отщепление водорода и образование макрорадикалов, инициирующих образование в материале новых сетчатых структур.

Радиационная деструкция, однако, не всегда приводит к ухудшению антикоррозионных свойств полимеров. Так при образовании сетчатых структур возрастает механическая прочность, падает растворимость полимера, снижается способность к набуханию, возрастает теплостойкость, улучшаются адгезионные свойства материала.

Особенностью радиационной деструкции является также то, что под влиянием излучения изменение материала будет происходить только в облучённом месте, а остальные участки могут остаться без изменений.

Для радиационной деструкции характерно выделение низкомолекулярных газообразных продуктов – водорода, хлора, азота, метана и др. Обнаружение этих продуктов может служить доказательством протекания радиационной деструкции. Скорость этого процесса зависит, кроме природы полимера, ещё и от интенсивности и длительности облучения.

Механическая деструкция

Механическая деструкция полимеров протекает под действием механических нагрузок, активирующих химические связи. При механическом воздействии может происходить разрыв наиболее напряжённых химических связей, что приводит к понижению средней молекулярной массы полимера и ослаблению межмолекулярного взаимодействия. Поэтому механическая деструкция будет сопровождаться вязким течением, которое сделает невозможным образование низкомолекулярных продуктов распада. Образующиеся при механической деструкции осколки имеют молекулярную массу не более 12000 единиц.

Механическая деструкция отличается от радиационной отсутствием газообразных осколков. Обычно, чем выше полярность макромолекулы полимера, тем выше молекулярная масса образующихся при механической деструкции осколков.

Специфика механической деструкции заключается в том, что такое разрушение макромолекул не требует затраты дополнительной энергии и происходит в результате прямого перехода механической энергии в химическую энергию образующихся продуктов. Разрушение при механическом воздействии зависит от его интенсивности и ускоряется в присутствии кислорода воздуха, так как образующиеся осколки легко взаимодействуют с кислородом, вызывая окислительную деструкцию.

Биологическая деструкция полимеров

Биологическая деструкция – это разрушение полимеров под действием различных микроорганизмов, так называемых метаболитов и энзимов. Наиболее подвержены биологической деструкции природные полимеры. Синтетические полимеры, как правило, не являются источником питания этих микроорганизмов, но они также могут подвергаться биологической коррозии вследствие введения в

синтетические полимеры различных добавок – пластификаторов, красителей, наполнителей, которые используются микроорганизмами в качестве источников питания. Поэтому синтетические полимерные материалы не обладают ни фунгисидными (способность убивать микроорганизмы), ни фунгистатическими (способность задерживать размножение микроорганизмов) свойствами. В связи с этим для защиты полимеров от биологической деструкции необходимо проводить специальные меры защиты.

Биохимические процессы, связанные с жизнедеятельностью микроорганизмов, ухудшают внешний вид полимерных изделий, приводя к потере блеска или даже травлению поверхности, то есть к появлению шероховатости. Иногда наблюдается окрашивание полимера пигментом микроорганизмов. Развитие процессов биологической деструкции может привести и к растрескиванию материала из-за удаления одного из его компонентов, поглощенного микроорганизмами.

Кроме того, биомасса способствует конденсации водяных паров, что приводит к росту водопоглощения и ухудшению диэлектрических свойств материала.

Термическая деструкция полимеров

Одним из наиболее часто встречающихся видов является и термическая деструкция. Она развивается в материале под действием теплового потока, но наличие даже следов кислорода при нагревании вызывает заметное окисление материала, поэтому такой вид деструкции часто называют термоокислительной.

Под действием теплового излучения в первую очередь разрываются наименее стойкие химические связи. Как оказалось, связь С-С между основной и боковыми цепями слабее, чем связь С-С в основной цепи. Поэтому, чем более разветвлена молекула полимера, тем менее он стоек к действию тепла.

Различные заместители по разному влияют на термостойкость связи С-С. Например, увеличение количества метильных групп уменьшает прочность этой связи, а замещение атомов водорода на фтор увеличивает её термостойкость.

Гетероцепные полимеры обладают высокой термостойкостью, особенно полиорганосилоксаны. Это их свойство широко используется при разработке различных термостойких красок при выполнении тепловой защиты летательных аппаратов.

Играет роль и пространственные структуры макромолекул. Структурированные трёхмерные полимеры обладают более высокой термостойкостью, чем полимеры с линейными макромолекулами. Способность полимеров сопротивляться разрушению при нагревании оценивается их термостойкостью.

Под *термостойкостью полимеров* понимают их неспособность реагировать на воздействие температуры. В понятие «термостойкость» вкладывается сочетание двух свойств материала «теплостойкость» и «термостабильность».

Под *теплостойкостью* понимается способность полимерного материала не разлагаться при повышенных температурах и сохранять твёрдость, обеспечивающую работоспособность изделий. Теплостойкость материала зависит от интенсивности теплового воздействия и физико-химических свойств материала. Она тем выше, чем больше гибкость макромолекулы, чем значительнее межмолекулярное взаимодействие, при ослаблении которого макромолекулы могут перемещаться друг относительно друга, то есть течь. Растёт теплостойкость и с ростом густоты поперечных связей в молекуле, поэтому сетчатые полимеры вообще не могут размягчаться под действием тепла.

Под *термостабильностью* полимера понимается его способность сопротивляться термическому разложению при высоких температурах. Так как разложение макромолекулы происходит при разрыве внутримолекулярных

связей, именно прочность внутримолекулярных связей и определяет термостабильность материала.

Оценивается термостабильность так называемой температурой полураспада T_n . Температурой полураспада называют такую температуру, при которой полимер теряет 50% своей массы в изотермических условиях за 30 минут.

Термостабильность материала может быть оценена также отрезком времени, в течение которого сохраняются неизменными физико-химические параметры материала при данной температуре. Обозначается этот критерий – τ_T . Этот критерий позволяет определить оптимальный режим температурной обработки материала, то есть показывает время, в течение которого материал будет сохранять неизменными свои свойства.

Характерной особенностью полимерных материалов является то, что они обладают самыми высокими коэффициентами линейного термического расширения, поэтому под действием повышенных температур в них возникают значительные внутренние напряжения, приводящие к их деформации.

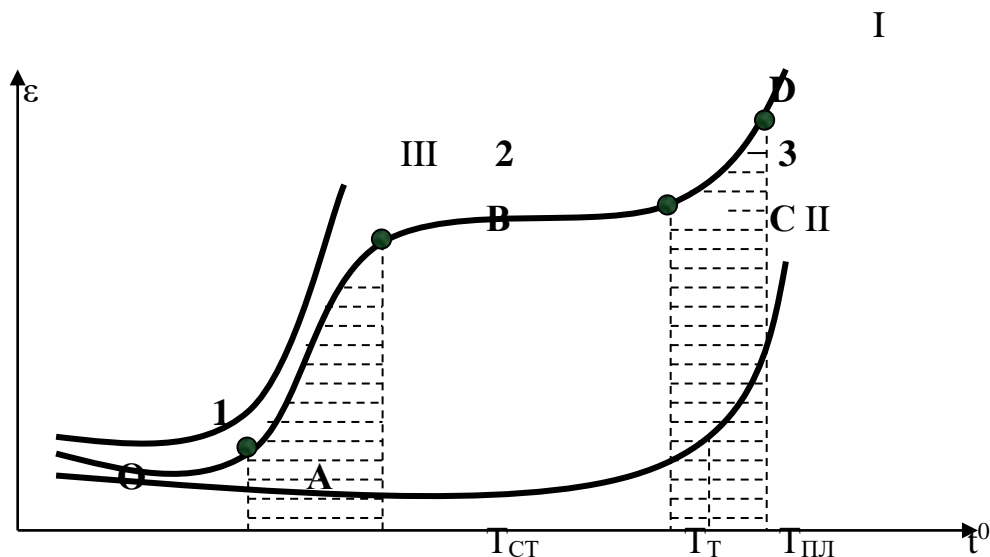


Рисунок 3. Вид термомеханических кривых

Графическая зависимость деформации полимера от температуры называется термомеханической кривой (рисунок 3). Вид термомеханических

кривых зависит от пространственной структуры и степени кристалличности полимера.

При низких температурах полимер находится в твёрдом состоянии. Это состояние характеризуется полным ограничением подвижности всех структурных элементов полимера. Возможны только колебательные движения атомов. Это состояние характеризуется высокими значениями модулей упругости и прочности. При ограниченной подвижности структурных единиц деформация с ростом температуры увеличивается незначительно – участок ОА на рисунке 3.

При более высоких температурах полимер переходит из твёрдого состояния в высокопластическое состояние ВС. Оно возникает в том случае, когда появляется возможность некоторой сегментальной подвижности, а подвижность макромолекул ещё ограничена. Появление сегментальной подвижности структурных единиц полимера приводит к росту деформации на переходном участке АВ. Высокоэластическое состояние характеризуется огромными обратимыми деформациями растяжения – до 100% от исходного.

При дальнейшем повышении температуры полимер может переходить в вязкое состояние (CD), когда подвижны все структурные элементы макромолекулы и сами макромолекулы могут перемещаться в пространстве – течь. При этом в материале развиваются пластические деформации и он переходит в жидкое состояние. Переходы между этими физическими состояниями не являются фазовыми, так как при этом не происходит изменения состава фаз. Анализ кривой I позволяет проследить наличие трёх физических состояний полимера в зависимости от температуры – твёрдого стеклообразования – 1, высокоэластического – 2, и вязкотекучего – 3. Температурные области перехода между различными физическими состояниями составляют 20-30° и более. Область температур перехода между твёрдым стеклообразным и высокоэластическим состоянием называется *температурой стеклования* ($T_{ст}$).

Температура текучести (T_T) – это область перехода от высокоэластического к вязкотекучему состоянию.

У натуральных и синтетических каучуков температуры стеклования лежат в области отрицательных значений (около -70^0), поэтому эти материалы в нормальных условиях находятся уже в высокоэластическом состоянии, чем и объясняются их уникальные эластические свойства. Температура стеклования, температура текучести полимера – величины относительные. Они не являются постоянной характеристикой материала, так как зависят от различных условий. Например, $T_{СТ}$ полимера зависит от скорости изменения температуры. При быстром нагреве $T_{СТ}$ смещается в область более высоких значений и наоборот. Зависит $T_{СТ}$ и от наличия механического воздействия, что смещает величину в область более низких температур. Это значит, что температура стеклования позволяет лишь ориентировочно определить температуру, при которой материал будет сохранять твёрдость.

Но вид I будет иметь только термомеханическая кривая линейного аморфного полимера. Для кристаллических полимеров получим зависимость, описываемую кривой II. Кристаллические полимеры, как любые кристаллические материалы, переходят из твёрдого в жидкое состояние при постоянной температуре – температуре плавления ($T_{пл}$), минуя высокоэластическое состояние.

Для полимеров, имеющих пространственную сетчатую структуру, термомеханическая кривая будет иметь вид III. Эти полимеры не способны размягчаться, не способны переходить в высокоэластическое и вязкотекучее состояние. Они при высоких температурах подвергаются термическому разложению.

Характерной особенностью полимерных материалов является их низкая теплопроводность. С ростом теплопроводности полимеров склонность их к термической деструкции возрастает.

Для повышения химического сопротивления полимеров к термической деструкции в них вводят добавки противостарителей и стабилизаторов. Противостарители – это вещества, более интенсивно реагирующие с кислородом, чем полимер. Их назначение – связывание кислорода, диффундирующего в полимере. Назначение стабилизаторов – вступать в быстрое взаимодействие с осколками макромолекул, образующимися при термическом разложении полимера, так как они способны инициировать его дальнейшее разрушение. Поэтому выбор стабилизаторов определяется химическим составом продуктов деструкции полимера.

Количество противостарителей и стабилизаторов обычно не превышает 2% от массы полимера, так как они могут ухудшать физико-химические свойства материала. Чем активнее эти добавки, тем дольше полимер будет выдерживать действие повышенных температур. Эти добавки расходуются при эксплуатации, чем и определяется срок их службы.

Химическая деструкция полимерных материалов

Причиной химической деструкции является взаимодействие полимеров с агрессивной средой. Химическая деструкция вызывает наиболее значительное разрушение полимеров. В результате взаимодействия химически активных сред происходят необратимые изменения структуры и свойств материала. При этом может происходить разрыв основной макромолекулярной цепи с уменьшением степени полимеризации, отщепление мономеров от концов макромолекул, перегруппировка атомов в заместителях без разрыва основной цепи, а также сшивание макромолекул поперечными связями, то есть структурирование. Всё это приведёт к значительному изменению свойств материала.

Способность полимеров вступать в химическое взаимодействие с агрессивной средой зависит, прежде всего, от строения элементарного звена макромолекулы, а не от её длины. Причина этого в том, что полимеры вступают в

реакции с различными средами не макромолекулой в целом, а отдельными элементарными звеньями. В этом особенность химического взаимодействия полимеров со средой. В связи с этим реакционная способность полимеров и их низкомолекулярных аналогов – мономеров – во многом сходна. Однако могут появляться и некоторые особенности по сравнению с низкомолекулярными аналогами:

- наличие большого числа функциональных групп при складчатом строении макромолекулы может приводить к их взаимодействию друг с другом, что приводит к снижению реакционной способности этих групп по сравнению в аналогичными мономерами;

- реакционная способность структурных единиц полимеров может отличаться от реакционной способности соответствующих мономеров из-за различной «доступности» химических связей. «Доступными» для химических превращений связями будут такие, концентрация агрессивной среды около которых значительно выше, чем в среднем по объёму. Количественно «доступность» к химическим превращениям функциональных групп данного вида оценивается соотношением: $d = n/n_0$, где d – «доступность» к превращениям; n_0 – общее число связей данного вида в полимере; n – число связей, доступных для превращений.

«Доступность» химической связи зависит от пространственной структуры макромолекулы. В сетчатых полимерах она ниже, чем в линейных или плоскоразветвлённых. С повышением температуры наблюдается рост «доступности» из-за увеличения подвижности сегментов макромолекул. Кроме того, «доступность» – величина относительная, так как она не одинакова в различных агрессивных средах.

Основные типы распада полимерных молекул при химической деструкции

Характер распада полимерных молекул зависит от реакционной способности группировок, входящих в макромолекулу.

Если все элементарные звенья макромолекулы имеют одинаковую реакционную способность, то распад макромолекулы в результате химической деструкции будет протекать по «закону случая». Это значит, что разрыв цепи макромолекулы будет происходить в случайном месте и в результате распада образуются неактивные осколки. Такой тип распада встречается у гомоцепных полимеров, состоящих из одинаковых структурных единиц. В этом случае в результате распада образуются неактивные осколки. Примером распада макромолекул по «закону случая» может служить кислотно-каталитический распад (гидролиз) целлюлозы (2.1)



Если концевые группы макромолекул имеют большую реакционную способность по сравнению с остальными фрагментами, то распад макромолекулы при химической деструкции будет протекать по «закону концевых групп». При этом будет последовательно отщепляться от конца макромолекулы одна структурная единица, уменьшая степень полимеризации на единицу. Примером такого распада может служить деструкция полиоксиметилена в водных растворах щелочей.

Однако, деструкция по «закону концевых групп» в чистом виде встречается довольно редко. Обычно она сопровождается распадом по «закону случая», а осколки затем деполимеризуются по закону «концевых групп».

Если макромолекула полимера состоит из структурных единиц с различной реакционной способностью, то распад при химической деструкции будет идти по закону «слабых связей». «Слабыми» считаются наиболее реакционноспособные связи. Такой тип распада чаще встречается у гетероцепных полимеров, где в месте расположения гетероатома всегда химическая связь имеет повышенную реакционную способность. Деполимеризация с первичным распадом «слабых»

связей характерна также для карбоцепных полимеров, содержащих ненасыщенные связи или сильно полярные связи.

Было установлено также, что даже в гомоцепных полимерах через каждые 200-250 звеньев располагаются цепи более реакционноспособные по сравнению с остальными, химические связи, разрыв которых при химической деструкции происходит в первую очередь. Этот факт является следствием перераспределения электронных эффектов в длинных макромолекулах.

Все указанные типы распада реализуются, если полимер находится в жидком состоянии – в растворе или расплаве. Тип распада в твёрдом полимере аналогичного состава может отличаться, то есть будет проявляться аномалия распада.

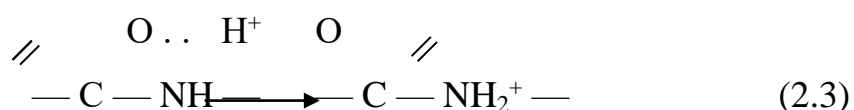
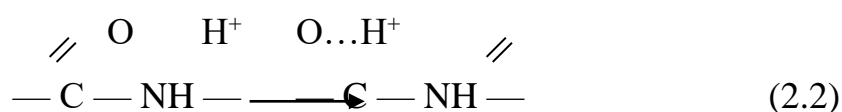
В растворах или расплавах химически нестойкие связи находятся друг от друга на расстояниях, исключающих их взаимодействие. Если же такой полимер находится в твёрдом стеклообразном состоянии, то его макромолекулы могут иметь ярко выраженную складчатую форму. В этом случае химически активные связи, расположенные в вершинах складок, будут более реакционноспособны по сравнению с другими аналогичными связями, расположенными в глубине, менее доступными для химических превращений. Кроме того, близко расположенные связи могут взаимодействовать друг с другом. Всё это приведёт к снижению их химической активности, и гомоцепной полимер, состоящий из одинаковых структурных единиц в твёрдом состоянии будет деполаризоваться не по «закону случая», а по «закону слабых связей».

Механизм превращения основных химически нестойких связей

Чтобы прогнозировать изменение свойств полимерного материала при его деструкции в агрессивных средах необходимо знать механизм превращения его химически нестойких связей.

Большая группа полимеров содержит амидную группировку. Полярный характер этой группировки определяет её чувствительность к действию различных полярных сред – растворов кислот, щелочей и т.п. Поэтому соединения с амидной связью будут распадаться, то есть подвергаться гидролитической деструкции как в кислых, так и в щелочных средах.

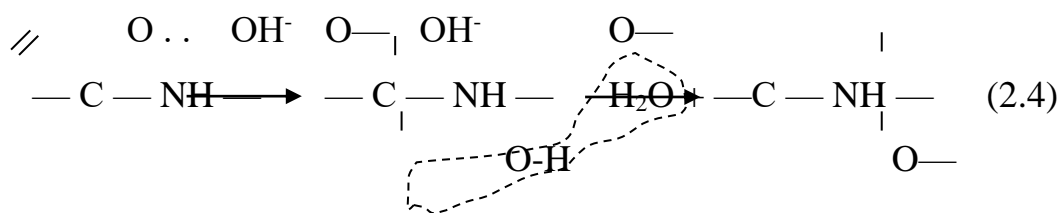
В кислой среде будет происходить протонирование амидной связи. Электронное строение амидной связи предопределяет два пути возможного протонирования: по карбонильному кислороду (2.2) и по амидному азоту (2.3).



В этом случае возможно образование О-протонированной формы (2.2) и N-протонированной формы (2.3). Спектральными методами существование О-протонированной формы доказано, образование N-протонированной формы пока доказать не удалось. Однако это не исключает возможности её существования. Возможно, эта форма образуется в таких малых количествах, что лежит за пределами чувствительности теперешних методов исследования. С повышением разрешающей способности методов исследования, возможно, будет обнаружена и эта форма.

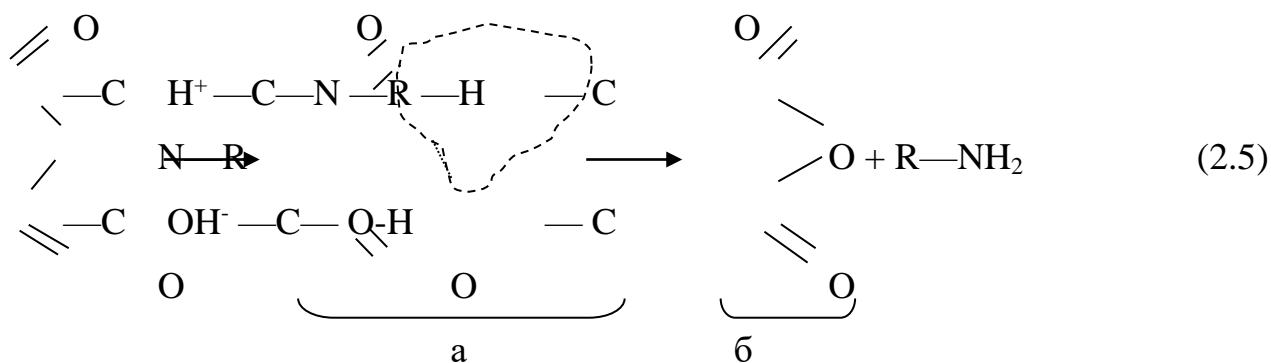
Для большинства соединений с амидной связью константа скорости реакции протонирования проходит через максимум при увеличении концентрации кислоты, что связывают с ростом концентрации продуктов распада протонированной формы.

В щелочных растворах распад амидной связи происходит за счёт присоединения иона гидроксила к карбонильной группе с последующим отщеплением молекулы воды (2.4).



Константа скорости реакции разложения в щелочных средах растёт в разбавленных растворах и выходит на постоянное значение при высоких концентрациях OH^- .

Близки по свойствам соединениям с амидной связью полимеры, содержащие имидные связи. Для разложения этих соединений необходим разрыв двух связей – имидной и карбоксиамидной. Поскольку имидная группировка полярна, то возможен как кислотно- так и основно-каталитический распад в полярной среде. Значит, группировка будет подвергаться гидролитической деструкции как в водных растворах кислот, так и щелочей. Однако, различие кислотно- и основно-каталитического разложения группировки заключается только в образующихся продуктах реакции (2.5):



В щелочных средах распад идёт до образования полиамидокислоты (а), в кислых средах распад продолжается до образования ангидрида (б), существование которого доказано методом меченых атомов. Константа скорости разложения в кислых средах растёт с увеличением содержания H^+ , в щелочных средах с ростом концентрации гидроксид-ионов в растворе выходит на постоянное значение.

Полимеры, содержащие сложноэфирные связи, также подвергаются разложению как в кислых, так и щелочных средах. Различными методами установлено, что в сильноокислых средах сложные эфиры присоединяют протон. При этом, в принципе, возможно протонирование как по карбонильному (2.6) , так и по алкоксильному (2.7) кислороду. Форма, протонированная по алкоксильному кислороду в настоящее время не обнаружена, что может быть связано с её незначительной концентрацией, лежащей за пределами чувствительности современных методов.



Дальнейший распад группировки может протекать либо по связи ацил-кислород, либо по связи алкил-кислород. В обоих случаях это будет приводить к образованию активных радикальных частиц. Установлено также, что протонированная форма в дальнейшем при распаде может давать и нереакционноспособные частицы, если в растворе присутствуют анионы кислоты или даже молекулы воды. Эти частицы могут нейтрализовать положительный заряд протона, что и приведёт к образованию нереакционноспособных частиц. Предполагается также, что кислотный распад сложных эфиров может протекать через образование промежуточных активированных комплексов. Скорость распада этой группировки растёт с концентрацией кислоты.

Распад сложноэфирных связей в щелочных средах происходит очень быстро. Поэтому механизм этих реакций может быть исследован только в очень разбавленных растворах, что затрудняет установление истинного механизма распада связи. Предполагается, что распад в этих средах аналогичен разрушению

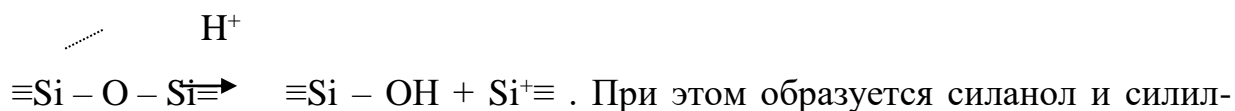
полиамидов. То есть происходит за счёт присоединения гидроксо-группы по месту карбонильного кислорода с последующим отщеплением молекулы воды.

Особенность поведения силоксановой связи в том, что она разрушается только в кислых средах, что определяется возможностью координации протона с неподелённой электронной парой кислорода, приводящей к образованию оксониевого соединения. С гидроксид-ионами такая координация невозможна, чем и объясняется устойчивость силоксанов в щелочных средах. Предполагается, что расщепление органосилоксанов проходит через несколько разных по скорости стадий:



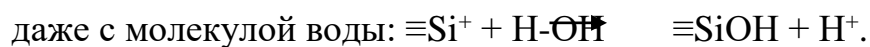
— быстрое протонирование: $\equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si} \rightleftharpoons \equiv\text{Si} - \text{O} - \text{Si}^+ \equiv$;

— медленный распад протонированной формы :



катион;

— быстрое взаимодействие силил-катиона с любым нуклеофильным агентом,



Освобождающийся на последней стадии протон вступает во взаимодействие со следующей силоксановой группировкой, катализируя её распад, то есть распад идёт в автокаталитическом режиме.

Особенности деструкции полимеров неоднородной структуры

В полимерных материалах практически всегда имеет место анизотропия структуры и свойств по объёму. Причин неоднородности материала очень много.

Даже если материал состоит из одного полимерного связующего, в нём могут быть неоднородности из-за:

- различной доступности химических связей;
- различной степени кристалличности;
- различных внутренних напряжений, возникших при его производстве и эксплуатации.

Если же материал состоит из нескольких компонентов – связующего, красителя, наполнителя, пластификатора и т.п. – кроме уже перечисленных причин неоднородности возникает и целый ряд других:

- неоднородность состава материала по объёму;
- различие в коэффициентах термического расширения;
- различие по размерам частиц компонентов;
- различие по адгезии связующего и компонентов;
- различие по реакционной способности добавок и т.д.

Таким образом, полимерный материал в силу самых разнообразных причин практически всегда неоднороден по структуре. Наличие градиента структуры приводит к появлению анизотропии свойств по объёму материала. Анизотропия свойств является причиной различной скорости деструкции материала в различных его зонах.

Скорость химической деструкции можно выразить через количество химически нестойких связей, распадающихся в единицу времени. Пусть имеем материал, включающий в себя i -е количество зон с различной скоростью деструкции. Если обозначить скорость деструкции в данном элементарном объёме через V_i , то получим соотношение (2.8):

$$V_i = \frac{dC_i}{d\tau} \quad (2.8)$$

Так как химическая деструкция есть химическая реакция, то скорость любой химической реакции равна произведению константы скорости этой реакции на концентрацию всех веществ. Участвующих в данной реакции. Следовательно, для i -го объёма получим (2.9):

$$\frac{dC_i}{d\tau} = k (C_i^0 - C_i^1) \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{раств}} \cdot V_i, \quad (2.9)$$

где k — константа скорости распада нестойких связей;

C_i^0 — начальная концентрация химически нестойких связей;

C_i^1 — конечная концентрация химически нестойких связей;

$(C_i^0 - C_i^1)$ — общее число распавшихся нестойких связей;

$C_{\text{кат}}$ — концентрация электролита в полимере. Электролит катализирует распад связей;

$C_{\text{раств}}$ — концентрация продиффундировавшего в полимер растворителя;

V_i — элементарный единичный объём полимера.

Общую скорость деструкции полимера V_Z получим суммированием скоростей распада нестойких связей во всех элементарных объёмах (2.10):

$$V_Z = \sum_{i=0}^i \frac{dC_i}{d\tau} = \sum_{i=0}^i k (C_i^0 - C_i^1) \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{раств}} \cdot V_i \quad (2.10)$$

Но концентрация электролита в полимере не остаётся постоянной, она меняется во времени. Её изменение можно представить разностью между общим количеством продиффундировавшего в полимер электролита и количеством электролита, вступившим в реакцию с химически нестойкими связями полимера:

$$\frac{dC_i}{d\tau} = D_{\text{кат}} \cdot \frac{\partial^2 C_{\text{кат}}}{\partial x^2} - \sum_{i=0}^i (k_i \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_i^n) \cdot V_i, \quad (2.11)$$

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i C_i^n$$

где C_i^n — концентрация химически нестойких связей в полимере, способных вступить во взаимодействие с катализатором;

k_i — константа скорости процесса взаимодействия.

Если полимер способен вступить во взаимодействие и с растворителем, например при гидролизе, то его концентрация также будет меняться во времени. По аналогии для изменения концентрации растворителя получим (2.12):

$$\frac{dC_i}{dt} = -k_i' C_{\text{раст}} \cdot C_i' \quad (2.12)$$

где k_i' — константа скорости гидролиза;

C_i' — концентрация химически нестойких связей, подвергшихся гидролизу.

Решив систему уравнений (2.11) и (2.12), получим общую скорость деструкции полимера. Однако, пользуясь этими уравнениями, мы делаем целый ряд допущений:

— коэффициент диффузии D катализатора и растворителя не зависят от концентрации. Это справедливо только для разбавленных сред. Но поскольку в гидрофобных полимерах концентрация катализатора и растворителя обычно очень мала, то можно считать систему “полимер-среда” весьма разбавленной, что оправдывает сделанное допущение;

— скорость распада химически нестойких связей в полимере постоянна во времени. Это может быть справедливо только при малом содержании среды в полимере, когда вся поглощённая среда сразу вступает во взаимодействие, что также справедливо для гидрофобных полимеров;

— реакция распада химически нестойких связей практически необратима. На самом деле идёт и обратная реакция, но её скорость незначительна, что позволяет ей пренебречь.

В аморфных полимерах линейного строения, где скорости деструкции в отдельных элементарных зонах мало отличаются друг от друга, можно пользоваться средней скоростью V_Z процесса деструкции, которая равна отношению суммы скоростей по всем объёмам к сумме элементарных объёмов в полимере (2.13):

$$V_Z = \frac{\sum_{i=0}^i [k (C_i^0 - C_i^1) \cdot C_{\text{кат}} \cdot C_{\text{раств}}] \cdot V_i}{\sum_{i=0}^i V_i} \quad (2.13)$$

Особенности поведения эластомеров

В отличие от жёстких полимеров эластомеры в условиях эксплуатации находятся в высокоэластическом состоянии, которое характеризуется высокой подвижностью сегментов макромолекул. Полимеры в высокоэластическом состоянии имеют очень высокий предел обратимых деформаций, то есть их можно подвергать значительным деформациям растяжения, но после снятия нагрузки они принимают первоначальные размеры.

Эластомеры состоят из гибких макромолекул, связанных очень редкими поперечными связями, поэтому не обнаруживают жесткой молекулярной структуры. Диффузионные процессы в эластомерах протекают быстрее, чем в стеклообразных твёрдых полимерах. Высокие коэффициенты диффузии жидкостей и газов в них обусловлены большой гибкостью макромолекул.

Важной особенностью эластомеров является то, что они собирают воду в очень малых количествах. Это материалы, имеющие наименьшее водопоглощение среди других полимерных материалов. Количество поглощённой воды возрастает только в начальный момент контакта, с течением времени водопоглощение идёт с установившейся скоростью, но её абсолютная величина не превышает десятых или сотых долей процента.

Если материал на основе эластомера представляет многофазную систему, то его водопоглощение может возрасть из-за наличия водорастворимых компонентов — красителей, стабилизаторов и т.п. При этом происходит вымывание водорастворимых компонентов и их место в объёме материала занимает вода. Рост водопоглощения наблюдается также при увеличении числа химических связей, способных подвергаться гидролизу, например, связей C—Cl или C—Br.

Органические растворители сорбируются эластомерами значительно лучше, чем вода. Под действием органических растворителей эласты значительно набухают, что приводит к заметному снижению их прочности. В пределе возможно и растворение эластомеров в органических средах.

Между степенью набухания и прочностью у этих материалов существует немонотонная зависимость: при малой степени набухания наблюдается некоторый рост прочности, с повышением количества сорбированной среды прочность падает.

Объясняется этот факт наличием высокого предела высокоэластической деформации, при малом количестве сорбированной среды в материале возникают деформации набухания. Это улучшает релаксационные свойства материала, заключающегося в способности выравнивать, уменьшать напряжения во времени, что и приводит к росту его прочности.

При значительном количестве сорбированной среды межмолекулярные связи в полимере ослабляются настолько, что материал теряет прочность вплоть

до растворения в поглощаемой среде. Однако, склонность эластомеров к набуханию может быть значительно понижена при увеличении числа поперечных связей в материале, что достигается в результате процесса «вулканизации», приводящего к образованию в материале пространственной сетчатой структуры.

Чаще других в качестве вулканизатора используют серу, создающую в материале пространственную полисульфидную сетку. Однако связи C-S-C несколько уступают по стойкости связи C-C, то есть наличие полисульфидных связей снижает химическое сопротивление материала. Но сравнительно низкая стоимость серы приводит к её широкому использованию в качестве вулканизатора. Примерно такими же свойствами обладают и полиэфирные связи



В заключение раздела о химической деструкции полимерных материалов надо иметь ввиду, что этот вид деструкции не всегда может быть нежелательным явлением для практики. Например, этот вид деструкции находит применение при утилизации отходов материалов. Задачи, естественно, в этом случае прямо противоположны: необходимо не снижение, а рост скорости деструкции для интенсификации процессов утилизации. Наибольшие трудности возникают при утилизации наиболее химически стойких материалов. Кроме химической деструкции при утилизации отходов полимеров известно применение микроорганизмов, способных вызывать интенсивную биологическую деструкцию полимеров.

2.2 Поведение полимерных материалов под нагрузкой

До сих пор мы рассматривали поведение полимерных материалов, считая, что на них действует только агрессивная среда, В реальных условиях практически

всегда на материал одновременно с агрессивной средой действуют и различные механические нагрузки. Химическое сопротивление материала при этом меняется. Слабое механическое поле может влиять только на вероятностную сторону процесса разрушения. Например, при слабом растягивающем усилии возрастает вероятность разрушения именно в этом направлении.

При более жестком воздействии происходит значительная активация химических связей, снижающая сопротивление материала агрессивному воздействию. Наконец, при значительных механических нагрузках может произойти разрыв химических связей в полимерном материале.

Изменения, происходящие в полимерных материалах при одновременном действии механической нагрузки и агрессивной среды, называют механо-химическими. В этом случае только два крайних варианта не относят к механо-химическим:

- если материал так быстро разрушается при механическом воздействии, что прочность химических связей не может повлиять на его поведение,
- если материал быстро растворяется в агрессивной среде, то наличие механического воздействия также неспособно проявиться.

Одновременный учет воздействия механической нагрузки и агрессивной среды – достаточно трудная задача. Поэтому обычно вначале рассматривают изменения, происходящие в материале под действием механической нагрузки, а затем оценивают, как эти изменения повлияют на способность материала взаимодействовать с агрессивной средой.

Полимерные материалы по своим свойствам занимают промежуточное положение между твердыми телами и вязкими жидкостями, поэтому их поведение под нагрузкой имеет некоторые особенности по сравнению с твердыми телами. Эти специфические особенности легко прослеживаются на так называемых диаграммах растяжения.

Диаграммы растяжения

Диаграмма растяжения выражает зависимость возникшего в материале напряжения σ от деформации ϵ . При растяжении ϵ выражается в величине относительного удлинения, то есть $\epsilon = \Delta l / l$. Вид диаграммы растяжения в значительной мере определяется природой полимера. Для линейного аморфного полимера получается немонотонная зависимость в координатах $\sigma - \epsilon$. При малых растягивающих усилиях гибкие складчатые макромолекулы выпрямляются. Эта зависимость выражается прямой линией, исходящей из начала координат. Напряжения, возникающие в материале, пропорциональны деформации. Это обратимые упругие деформации, подчиняющиеся закону Гука $\sigma = E \cdot \epsilon$. Точка, ограничивающая этот участок, есть предел упругости материала.

При дальнейшем увеличении растягивающего усилия макромолекулы из-за своей эластичности могут вытягиваться. Деформации, возникающие в материале, тоже обратимые, но закон Гука здесь уже не выполняется, т. к. деформация несколько больше, чем соответствует напряжению. Эта зависимость отклоняется от прямолинейной, т. к. в материале развиваются высокоэластические деформации. Точка, ограничивающая этот участок, есть предел эластичности материала. Дальше с ростом растягивающего усилия выпрямленные эластичные макромолекулы будут ориентироваться вдоль силового поля, то есть течь. Напряжение в материале при этом практически не меняется, а на графической зависимости получаем участок, параллельный оси ϵ . При этом в материале развиваются деформации вязкого течения. Точка, ограничивающая этот участок, есть предел текучести материала.

При дальнейшем увеличении усилия ориентированные макромолекулы будут сближаться, образуя «шейку». Сближение макромолекул приводит к их возможному взаимодействию, приводящему к некоторому снижению напряжения в материале. В самом тонком месте при некотором значении ϵ происходит разрыв

материала. Точка, ограничивающая этот участок, есть предел прочности материала.

Суммируя всё, можно сказать, что в линейном аморфном полимере от момента нагружения до разрушения развиваются все виды деформаций: обратимые (упругая и высокоэластическая) и необратимая (вязкого течения), приводящие к разрушению материала.

Если взять полимерный материал, имеющий пространственную сетчатую структуру, то его диаграмма растяжения будет отражать наличие только упругих деформаций, то есть материал будет вести себя как упругое твердое тело. Его разрушение будет происходить при малом относительном удлинении и большом значении возникшего напряжения.

Для полимерных материалов, находящихся в высокоэластическом состоянии уже при нормальной температуре, то есть каучуков, диаграмма растяжения обнаруживает наличие только высокоэластической деформации и деформации вязкого течения. Упругих деформаций при растяжении таких материалов не возникает. Они разрушаются при весьма значительных удлинениях и малых значениях напряжений.

Зависимость диаграмм растяжения от внешних факторов

Вид диаграммы растяжения зависит не только от структуры макромолекул материала, но и от температуры. Наиболее полно влияние температуры проявляется в поведении термопластичных материалов.

Если подвергать растяжению такой материал при температуре, значительно меньшей, чем температура стеклования ($T \ll T_{ст}$), то диаграмма растяжения будет иметь вид, соответствующий упругому твердому телу, когда в материале возникают только упругие деформации, приводящие к разрушению при малых относительных удлинениях и высоких значениях напряжений. То есть при этих температурах линейный аморфный полимер ведет себя подобно твердому телу.

При температурах, близких к температуре стеклования материала ($T \approx T_{ст}$), полученная диаграмма растяжения отражает возникновение в материале небольших высокоэластических деформаций, однако эта диаграмма растяжения мало отличается от предыдущего случая.

При температурах выше температуры стеклования ($T > T_{ст}$) полученная диаграмма растяжения отражает возникновение в материале от момента нагружения до разрушения всех видов деформации: от обратимой упругой и высокоэластической до необратимой деформации вязкого течения.

Наконец, при температурах, значительно превосходящих температуру стеклования материала ($T \gg T_{ст}$), получаем диаграмму растяжения, характерную для эластомеров, отражающую возникновение в материале только высокоэластической деформации и деформации вязкого течения. Разрушение при этом происходит при больших удлинениях и малых значениях напряжения.

Вид диаграмм растяжения зависит также и от скорости наложения нагрузки. Под скоростью наложения нагрузки понимают её увеличение в единицу времени.

При быстром наложении нагрузки получаем диаграмму $\sigma - \epsilon$, характерную для упругих твердых тел. Такой вид диаграммы связан с тем, что при быстром наложении нагрузки не успевают проявиться эластичные свойства макромолекул. Нагрузка вызывает только деформацию валентных углов или изменение межмолекулярных расстояний. Полимер себя в этом случае ведет подобно упругому твердому телу.

При уменьшении скорости наложения нагрузки уже проявляются эластические свойства гибких макромолекул, что выражается в возможном вращении структурных единиц вокруг ковалентных связей, однако вид диаграммы $\sigma - \epsilon$ мало отличается от предыдущей.

Наконец, при очень медленном увеличении нагрузки получаем полную диаграмму растяжения, отражающую развитие в материале всех видов деформаций.

Релаксация напряжений в полимерах

Зависимость вида диаграмм растяжения от скорости наложения нагрузки связана с тем, что макромолекулы полимеров способны выравнивать во времени, релаксировать возникшие напряжения. Релаксация напряжений происходит потому, что возникшее в каком-то месте напряжение во времени распространяется на всю длину макромолекулы, передаваясь по ковалентным связям. В результате этого концентрация напряжений на единицу длины макромолекулы снижается.

Графически процесс релаксации напряжений в полимерном материале можно представить в виде так называемых релаксационных кривых. Они выражаются также в координатах $\sigma - \epsilon$. Для получения релаксационной кривой необходимо подвергнуть материал произвольной деформации и закрепить его в этом положении, не снимая нагрузки (рисунок 4).

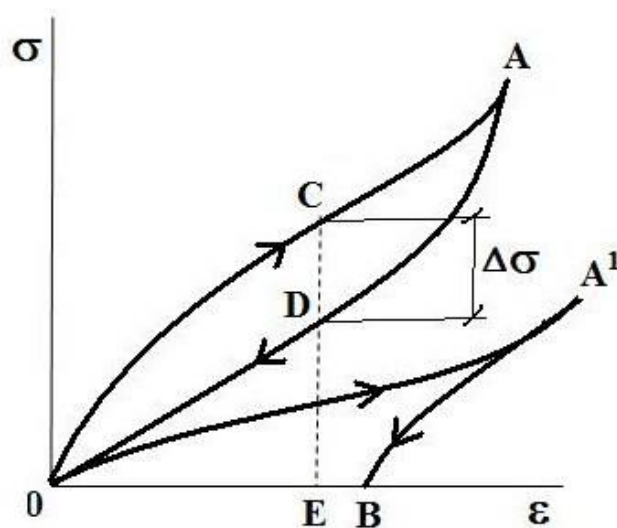


Рисунок 4. Релаксационные кривые полимеров

При этом напряжения, возникшие в материале (точка A), с течением времени упадут и материал вернется в исходное состояние (точка 0). Но снижение напряжения при этом будет отражаться кривой обратного хода, образующей

гистерезисную петлю, то есть при одной и той же деформации в материале при прямом и обратном ходе будет различный уровень напряжения ($\Delta\sigma$). Величина $\Delta\sigma$ характеризует релаксационные свойства материала. Наилучшей способностью к релаксации напряжений обладают эластомеры-каучуки.

Релаксационная способность полимерных материалов возрастает с температурой, т. к. при этом растет гибкость макромолекул, облегчающая распространение напряжений на всю длину макромолекулы.

Но релаксационная диаграмма будет иметь вид $OA0$ только в том случае, если в материале под нагрузкой развивались только обратимые деформации, и материал с течением времени вернулся в исходное состояние. Если в материале разовьются и необратимые деформации, то релаксационная кривая будет иметь вид OA^1B , где отрезок OB характеризует уровень остаточных необратимых деформаций, существующих в материале при $\sigma = 0$.

Теории прочности материалов

Способность материалов сопротивляться механическому разрушению зависит от их прочности. В настоящее время развитие теории прочности материалов идет по двум, практически не пересекающимся направлениям. Одно направление изучает прочность материала с точки зрения в нем различных дефектов, чем больше дефектов, тем меньше прочность, Это так называемые дефектные теории прочности.

Другая группа теорий рассматривает процесс разрушения материалов на молекулярном уровне, то есть считает процесс разрушения материала химической реакцией, ускоряемой наличием механического воздействия. Это так называемые молекулярно-кинетические теории прочности. Надо сказать, что каждое из развиваемых направлений находит экспериментальное подтверждение.

Развитие всех дефектных теорий прочности берет своё начало с теории Гриффита. Толчком к её развитию послужил факт разрушения материалов в

реальных условиях задолго до того, как был достигнут предел прочности материала. Напряжение в материале, при котором разрушались реальные тела, называли технической прочностью материала. Гриффит предложил теорию разрушения реальных тел и объяснил наличие технической прочности материала. Он исходил из двух факторов:

- реальные твердые тела всегда имеют различные дефекты структуры, то есть материал всегда неоднороден. Механическое поле, действующее на такой неоднородный материал, само становится неоднородным и локализуется вблизи дефектов. То есть вблизи любого дефекта наблюдается концентрация напряжений. Наибольшее напряжение будет находиться в месте наибольшего дефекта. Например, если в материале имеется трещина, то максимальное напряжения будет сконцентрировано в вершинах этой трещины.

- Локальные напряжения в вершинах трещины всегда значительно выше, чем средние напряжения по объёму материала, то есть в точках, удаленных от трещины. При наложении нагрузки локальные напряжения в месте дефекта раньше достигают предельно допустимых, то есть предела прочности. При этом происходит резкий рост трещины, приводящий к разрушению материала, хотя средние напряжения в материале еще значительно ниже предельно допустимых. Средние напряжения, при которых локальные напряжения достигли предельно допустимых значений, и есть техническая прочность материала.

Для своих выводов Гриффит пользовался достаточно упрощенным математическим аппаратом. Например, он предложил все дефекты в материале представлять в виде вытянутых эллипсов (рисунок 5). Пусть имеем пластинку материала толщиной l , которая имеет дефект в виде эллипса длиной C . Если такой образец подвергать плоскому растяжению, то общая упругая энергия образца U может быть представлена в виде (3.1).

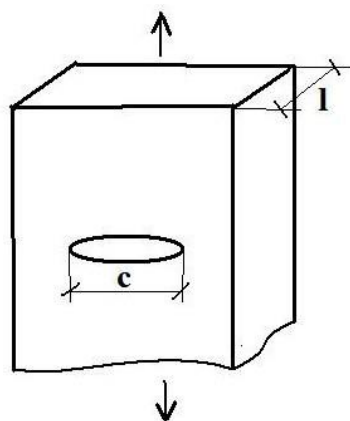


Рисунок 5. Модель Гриффита

$$U = U_0 - U_1 + U_2, \quad (3.1)$$

где U_0 – упругая энергия образца без дефекта,

U_1 – убыль упругой энергии за счет наличия трещины,

U_2 – прирост энергии образца за счет образования новых поверхностей. Эти поверхности – боковые стенки трещины ($2 \cdot c \cdot l$).

Величины U_1 и U_2 для упругих тел с эллиптической трещиной выражаются соотношениями (3.2) и (3.3).

$$U_1 = \frac{\pi c^2 \sigma^2 l}{4E}, \quad (3.2)$$

где σ соответствует технической прочности материала,

E – модуль Юнга.

$$U_2 = 2 \cdot c \cdot l \cdot \gamma, \quad (3.3)$$

где γ – удельная поверхностная энергия на вновь образованных поверхностях.

Отсюда следует (3.4).

$$U = U_0 - \frac{\pi c^2 \sigma^2 l}{4E} + 2cl\gamma \quad (3.4)$$

При этом $U = U_0$, если

$$\frac{\pi c^2 \sigma^2 l}{4E} = 2cl\gamma \quad (3.5)$$

Выразив из соотношения (3.5) величину σ , получим техническую прочность материала (3.6).

$$\sigma = \sqrt{\frac{2\gamma E}{\pi c}} \quad (3.6)$$

Таким образом, если убыль упругой энергии образца за счет наличия дефектов происходит быстрее, чем её прирост за счет образования новых поверхностей, то материал разрушается при напряжениях, значительно меньших, чем это соответствует пределу прочности.

Дальнейшее развитие дефектных теорий прочности было направлено на усовершенствование математического аппарата, использованного Гриффитом. Например, делались расчеты для других форм дефектов, учитывалось взаимное расположение трещин, наличие краевых трещин и т. п. Но теория Гриффита сыграла очень важную роль в развитии теорий прочности этого направления.

— Гриффит впервые объяснил наличие технической прочности материала.

— Его теория создала предпосылку для учета влияния агрессивных сред на прочность материала, т. к. параметр γ , входящий в выражение (3.6), это поверхностная энергия, которая зависит от природы агрессивной среды.

В основу молекулярно-кинетической теории прочности материалов было положено уравнение, предложенное Журковым для расчета долговечности материала. Под долговечностью в данном случае понимался отрезок времени от момента нагружения материала до его разрушения, поэтому величина долговечности обозначалась как τ_p .

Согласно представлениям Журкова долговечность материала зависит от скорости разрыва химических связей в материале под действием механической нагрузки. Выражение, связывающее τ_p с величиной напряжения, возникающего под нагрузкой, представлено формулой (3.7).

$$\tau_p = \tau_0 \exp\left(\frac{U_0 - \gamma^1 \sigma}{kT}\right), \quad (3.7)$$

где τ_0 – период собственных колебаний атомов, образующих данную химическую связь,

U_0 – энергия активации разрыва химической связи без механического воздействия, то есть при $\sigma = 0$.

$\gamma^1 \sigma$ – величина снижения энергии активации за счет наличия механического воздействия, активирующего химические связи. Сюда входит σ – напряжение, возникающее в материале под действием механических сил и γ^1 – структурно-чувствительный коэффициент, учитывающий изменение структуры материала под механической нагрузкой.

k – константа Больцмана, учитывающая распределение частиц по энергиям,

T – температура, К.

Выражение было предложено Журковым для случая, когда на материал действует только механическая нагрузка, активирующая химические связи и снижающая потенциальный барьер их разрыва.

Выражение для расчета долговечности и было использовано для развития молекулярно-кинетической теории прочности. Расчет по формуле (3.7) показал, что величина U_0 зависит от природы агрессивной среды. Эта величина в агрессивных средах значительно ниже, чем в вакууме. Поэтому в рамках молекулярно-кинетической теории предложено величину U_0 интерпретировать как энергию активации разрыва данной химической связи в конкретной агрессивной среде при $\sigma = 0$.

Коэффициент γ^1 также зависел от природы среды. Поэтому было предложено считать, что этот коэффициент учитывает изменение структуры материала не только в зависимости от нагрузки, но и от наличия и природы агрессивной среды.

Предэкспоненциальный множитель τ_0 также не оставался постоянной величиной в различных средах, хотя период собственных колебаний атомов не должен зависеть от природы среды. Очевидно, этот множитель учитывал ещё

одно ранее не учтенное свойство материала. Молекулярно-кинетическая теория предложила интерпретировать этот множитель как величину, обратную энтропии активации данной связи, которая может зависеть от природы среды, учитывая меру неоднородности системы.

Таким образом, молекулярно-кинетическая теория прочности материалов использовала ранее предложенное выражение, вложив в него более глубокий смысл и расширив возможности его применения. С этих позиций разрушение материалов есть химическая реакция разрыва связей, скорость которой зависит от величины напряжения, возникшего в материале, природы агрессивной среды и температуры.

Отдать предпочтение какому-то одному направлению в исследовании прочности материалов невозможно, да и нет необходимости. Очевидно, эти теории описывают один и тот же процесс, рассматривая его с разных точек зрения. Бесспорно, на прочность материала влияет наличие в нем различных дефектов, а также прочность химических связей. Возможно, в настоящее время еще не разработан математический аппарат, способный объединить эти точки зрения.

Ползучесть полимеров под нагрузкой

Даже в отсутствие сильноагрессивных сред при длительном воздействии небольших нагрузок в полимерных материалах развиваются значительные деформации. Это явление получило название ползучести полимеров.

При кратковременном действии такие нагрузки не вызывают заметного изменения материала, ползучесть развивается только при длительном их воздействии. Значит, ползучесть твердых полимеров проявляется в медленном накоплении высокоэластической деформации при малых нагрузках. Этим ползучесть полимерных материалов отличается от ползучести металлов, где происходит накопление истинной остаточной (необратимой) деформации.

Высокоэластическая деформация, возникающая в полимерном материале и накапливающаяся во времени, обратима. Она сохраняется в материале неограниченно долго при снятии нагрузки и исчезает лишь при нагревании материала выше температуры стеклования.

Графически явление ползучести может представлено в координатах σ - ϵ . На кривой (рисунок 6) видны три характерные области.

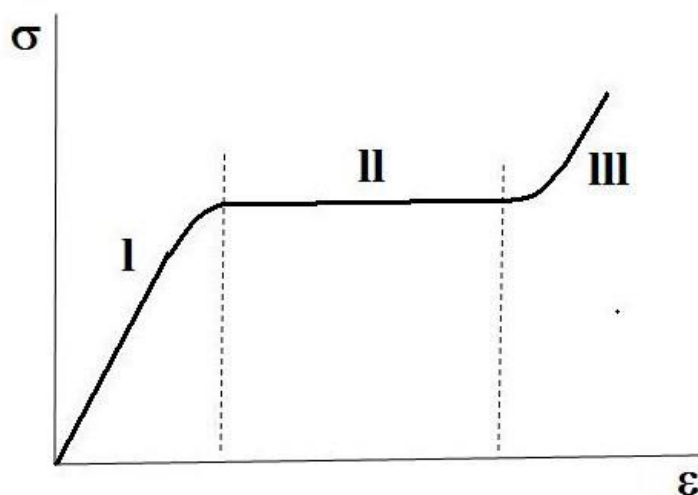


Рисунок 6. Кривая ползучести полимера

Первая область отражает стадию неустановившейся ползучести. Она включает в себя упругую и высокоэластическую деформации. Именно в этой стадии ползучесть носит обратимый характер. Вторая область отражает стадию установившейся ползучести, когда деформация нарастает при практически постоянном напряжении. Развивающаяся деформация есть деформация вязкого течения. Третья область — область необратимой пластической деформации, предшествующая разрушению материала. Таким образом, полная деформация ползучести является комбинацией упругой, высокоэластической и деформации вязкого течения.

Если обозначить полную деформацию ползучести через $\epsilon_{\text{п}}$, упругую деформацию через $\epsilon_{\text{у}}$, высокоэластическую через $\epsilon_{\text{вэ}}$, а деформацию вязкого течения через $\epsilon_{\text{вт}}$, то для изотермических условий получим уравнение (3.8).

$$\varepsilon_{\Pi} = \varepsilon_y + \varepsilon_{вэ} + \varepsilon_{вт} \quad (3.8)$$

Упругая составляющая определяется из закона Гука ($\sigma = E \cdot \varepsilon$):

$$\varepsilon_y = \sigma / E \quad (3.9)$$

Вязкая составляющая деформации ползучести определяется по закону Ньютона, открытого им для описания движения вязких жидкостей (3.10).

$$\varepsilon_{вт} = \sigma_{\tau} \cdot d\tau / \eta, \quad (3.10)$$

где σ_{τ} – напряжение в материале в текущий момент времени,

τ – текущее время,

η – вязкость жидкости.

Вязкость материала Ньютон рассматривал как свойство, заключающееся в способности материала оказывать сопротивление течению, поэтому вязкость обратна текучести материала. При этом вязкая составляющая ползучести пропорциональна σ_{τ} .

Высокоэластическая составляющая полной деформации ползучести описывается уравнением Кельвина-Фойхта-Мейера (3.11).

$$\varepsilon_{вэ} = \frac{1}{\eta} \int_0^{\tau} \exp\left(\frac{\tau-t}{\Theta}\right) \sigma_{\tau} d\tau, \quad (3.11)$$

где t – начальный момент времени.

$\tau - t$ – отрезок времени, за который накапливается высокоэластическая деформация,

Θ - время релаксации напряжений в материале, учитывающее эластические свойства материала. Вязкость связана с временем релаксации через модуль Юнга ($\eta = E \cdot \Theta$). Отсюда деформация ползучести от момента нагружения до момента разрушения будет равна (3.12).

$$\varepsilon_{\Pi} = \frac{\sigma}{E} + \frac{\sigma_{\tau} d\tau}{\eta} + \frac{1}{\eta} \int_0^{\tau} \exp\left(\frac{\tau-t}{\Theta}\right) \sigma_{\tau} d\tau \quad (3.12)$$

Величина деформации ползучести зависит от температуры. Эта зависимость описывается экспоненциальным уравнением (3.13).

$$\frac{d\varepsilon_{\pi}}{dT} = K \exp \left(-\frac{U_{\text{эф}}}{RT} \right),$$

(3.13)

где K – параметр, зависящий от времени и напряжения в материале ($K = f(\sigma, \tau)$).

$U_{\text{эф}}$ – эффективная энергия активации процесса ползучести.

Ползучесть зависит от химической структуры материала. Наиболее устойчивы к ползучести аморфные сетчатые полимеры (реактопласты) и аморфные термопласты с высокой температурой стеклования. Значительно меньшей стойкостью к ползучести обладают линейные аморфные полимеры.

Ползучесть зависит также и от свойств агрессивной среды. Чем больше снижение межмолекулярного взаимодействия при сорбции компонентов среды и снижение поверхностной энергии при их адсорбции, тем выше склонность материала к ползучести в данной агрессивной среде. От природы агрессивной среды зависит не только абсолютная величина ползучести, но и характер изменения ползучести во времени. Например, исследование ползучести полиакрилата ($-\text{CH}_2 - \text{CH}(\text{COOR}) -$)_n в воде и в спирте показало, что абсолютная величина деформации ползучести в спирте была примерно в два раза выше, чем в воде. Кроме того, кривая ползучести в спирте имела еще одну специфическую особенность – наличие индукционного периода на кривой $\varepsilon_{\pi} - \tau$, где наблюдался очень медленный рост деформации ползучести. В водном растворе такой участок отсутствовал,

Увеличение абсолютного значения деформации ползучести в спирте объясняется значительно большей сорбцией спирта полимерами по сравнению с водой, приводящей к большему снижению межмолекулярного взаимодействия в полимере. Кроме того, спирт является поверхностно-активным веществом, снижающим также и величину поверхностной энергии на границе «полимер – среда» в результате адсорбции.

Наличие же индукционного периода в спирте объясняется различной скоростью диффузии спирта и воды в полимере. Так как коэффициент диффузии спирта меньше, чем коэффициент диффузии воды, то его накопление в материале идет медленнее, что и приводит к появлению индукционного периода, необходимого для содержания в полимере достаточного количества спирта, способного вызвать изменение материала. При воздействии многокомпонентных систем, к которым относят и растворы электролитов, следует учитывать их влияние на величину поверхностной энергии границы раздела, т. к. электролит может быть поверхностно-активным веществом.

Повышение устойчивости материала к ползучести может быть достигнуто как созданием пространственной сетчатой структуры с помощью вулканизации, так и введением наполнителей, повышающих температуру стеклования полимера.

Коррозионное растрескивание полимеров

Кроме явления ползучести в полимерных материалах при механическом воздействии наблюдается и коррозионное растрескивание, интенсивность которого зависит от присутствия агрессивной среды. Растрескивание материала – результат воздействия на него внешних и внутренних факторов. Это один из самых распространенных и опасных видов разрушения материалов.

Анализ имеющихся данных о разрушениях различных материалов под влиянием напряжений и агрессивных сред показал, что коррозионное растрескивание является из видов статической усталости материалов, которое резко ускоряется воздействием агрессивных сред. Хотя механизм разрушения в различных средах отличается, все процессы коррозионного растрескивания характеризуются следующими общими признаками.

- Ослаблением прочности химических связей под действием агрессивной среды.
- Локализацией разрушения в месте наибольшего дефекта.

- Ростом трещины поперек поля напряжений. Только для ориентированного состояния полимеров может быть отклонение от этого правила. В них рост трещины облегчен вдоль оси ориентации, а не поперек.

При наличии агрессивной среды её действие может сводиться как к ускорению развития уже имеющихся в материале дефектов, так и к возникновению новых. Новые дефекты могут возникнуть, например, из-за различной способности сорбировать агрессивную среду различными зонами материала. Оба эти эффекта будут способствовать коррозионному растрескиванию.

В случае жидких сред может проявляться и эффект пластификации материала, что приведет к более равномерному распределению напряжений и замедлению роста трещин. Результирующее действие агрессивной среда на процесс коррозионного растрескивания будет зависеть от соотношения этих трех эффектов. Диффузионные характеристики агрессивных сред также по-разному будут сказываться на скорости коррозионного растрескивания.

- Если преобладают эффекты ускорения развития уже имеющихся дефектов и возникновения новых, то в средах с более высоким коэффициентом диффузии процесс коррозионного растрескивания будет ускоряться.

- Если преобладает эффект пластификации материала, то в средах с более высоким коэффициентом диффузии процесс коррозионного растрескивания будет тормозиться и склонность к этому виду разрушения упадет.

При коррозионном растрескивании не зависимо от физической или химической активности среды в материале будут наблюдаться только необратимые изменения, т. к. сам процесс зарождения и роста трещины необратим. Именно этим отличается поведение напряженных и ненапряженных полимеров в физически активных средах. В ненапряженных полимерах физически активные среды могут вызвать как обратимые, так и необратимые изменения. В

случае напряженных полимеров физически активные среды вызывают только необратимые изменения, а именно возникновение трещин.

Как в физически, так и в химически активных средах для возникновения и развития трещин необходимо наличие растягивающих усилий в поверхностном слое. При наличии сжимающих усилий образование трещин не наблюдалось. Это обстоятельство используется как один из способов борьбы с коррозионным растрескиванием полимеров. Однако, если результат воздействия физически и химически активных сред при наличии растягивающих напряжений одинаков (появление трещин), то скорость развития трещин зависит от природы и свойств агрессивной среды. При этом химически активные среды не всегда оказывают более сильное влияние на процесс растрескивания, чем физически активные. В некоторых случаях химически активные среды, вызывающие значительную пластификацию материала, тормозят процесс коррозионного растрескивания. Иногда в химически активных средах при одновременном действии среды и нагрузки вообще не наблюдалось появления трещин.

Например, при действии на напряженные резины газообразных брома или йода на их поверхности образовывался непроницаемый защитный слой вследствие глубокого химического перерождения материала, делающий невозможным проникновение в материал агрессивной среды и уменьшающий склонность к растрескиванию. Возможно, при этом создавались сжимающие усилия в поверхностном слое материала.

Поверхностный слой может быть не только гладким и непроницаемым, но и липким и шероховатым в зависимости от природы агрессивной среды, поэтому его защитное действие может быть различным.

Кроме природы агрессивной среды процесс коррозионного растрескивания зависит и от характера механического воздействия. Наиболее опасны циклические деформации, возникающие при многократном наложении и снятии нагрузки. При циклических деформациях в материале значительно выше

неравномерность распределения напряжений, чем при однократном наложении такой же нагрузки. Причина в том, что между повторяющимися нагружениями в материале не успевает произойти релаксация напряжений и локальные напряжения в местах дефектов скорее достигают критических значений, что ускоряет растрескивание.

Решающая роль при этом принадлежит частоте циклов нагружения, однако роль эта может быть различной. С одной стороны, чем больше частота циклов нагружений, тем больше неравномерность распределения напряжений в материале, но с другой стороны, с ростом частоты циклов увеличивается выделение тепла в месте деформации вследствие внутреннего трения в материале. С повышением температуры с одной стороны ускоряются релаксационные процессы, выравнивающие напряжения, но с другой стороны, интенсифицируется «старение» материала, т. к. даже следовые количества кислорода с ростом температуры способны вызывать окислительную деструкцию.

Если такие циклические деформации будут наблюдаться в жидких средах, то вследствие их высокой теплоемкости перегрева материала в месте деформации происходить не будет. Но отвод тепла при этом также будет играть двоякую роль: с одной стороны, будет снижаться способность к релаксации напряжений, но с другой стороны будет тормозиться термоокислительная деструкция.

Результирующее действие всех этих многочисленных одновременно влияющих факторов на склонность к коррозионному растрескиванию можно оценить только по изменению долговечности материала, то есть по изменению отрезка времени от момента нагружения материала до момента его разрушения. Если величина τ_r будет возрастать в присутствии агрессивной среды, значит преобладают факторы, положительно влияющие на коррозионное растрескивание и тормозящие его. Если величина τ_r падает, значит большую роль играют факторы, способствующие коррозионному растрескиванию и ускоряющие его.

Кинетика разрушения напряженных полимеров в агрессивных средах

Кинетика процесса коррозионного растрескивания оценивается по кривым спада напряжений в образцах при образовании в них трещин, которые называют кинетическими кривыми растрескивания. Они выражаются зависимостью

$\sigma = f(\tau)$ (рисунок 7). На этой зависимости заметны три характерных участка.

Первый участок – индукционный период, в течение которого не наблюдается видимого уменьшения напряжений в материале (OA). Окончание этого периода в точке A совпадает с моментом появления видимой трещины. Поэтому индукционный период есть отрезок времени от момента нагружения до момента появления видимой трещины.

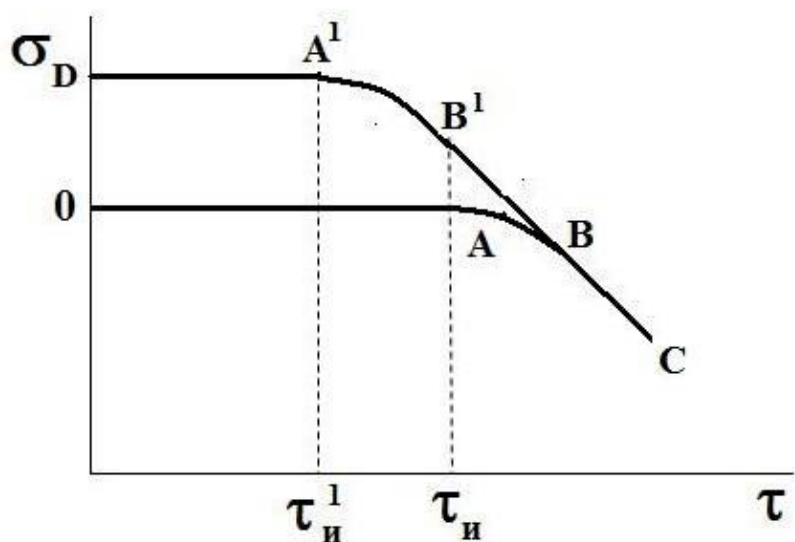


Рисунок 7. Кинетическая кривая растрескивания

Второй участок (AB) – участок непрерывного увеличения скорости роста трещины. Он соответствует нестационарному растрескиванию. Третий участок (BC) – стационарный участок роста трещины, который характеризуется постоянной во времени скоростью роста трещины, быстро приводящей к разрушению.

Вид кинетической кривой растрескивания зависит от начального напряжения, возникшего в материале. С ростом σ (точка D) сокращается продолжительность индукционного периода (точка A¹) и нестационарного

участка роста трещины (A^1B^1). При высоких начальных напряжениях продолжительность этих участков может уменьшиться до нуля и останется только участок стационарного роста трещины, быстро приводящий к разрушению.

С уменьшением начального напряжения растет продолжительность индукционного периода, то есть при σ , приближающейся к нулю, растрескивания образца происходить не будет. Это значение напряжения можно было бы считать критическим, ниже которого материал не будет растрескиваться. Однако, состояние $\sigma = 0$ в полимерных материалах не достижимо, т. к. они характеризуются очень высоким уровнем внутренних напряжений, возникающих еще при изготовлении полимерного материала. Это означает, что с течением времени полимерные материалы обязательно будут растрескиваться даже при полном отсутствии внешних нагрузок, хотя индукционный период при этом может быть весьма продолжительным.

Для полимеров при развитии коррозионных трещин справедливо выражение (3.14).

$$\tau_p = \tau_n + \tau_{вт}, \quad (3.14)$$

где τ_n – индукционный период растрескивания.

$\tau_{вт}$ – период роста видимой трещины вплоть до разрушения.

Если $\tau_n \gg \tau_{вт}$, то зависимость τ_n от ε и τ_p от ε будут описываться монотонно падающей кривой. Если $\tau_n \ll \tau_{вт}$, то зависимость долговечности материала от деформации будет описываться кривой с минимумом при каком-то значении ε , то есть при изменении величины деформации от минимальной как в сторону уменьшения, так и увеличения будет наблюдаться рост долговечности материала.

Снижение долговечности с ростом деформации понятно, а рост τ_p при увеличении деформации выше минимальной объясняется, исходя из представлений о статической усталости материала. Объяснение сводится к тому, что в области малых деформаций развитие трещин индивидуально, то есть развивающиеся трещины не влияют друг на друга. При этом увеличение

деформации ведет к росту скорости разрастания трещин и снижению долговечности.

Когда же с ростом деформации трещины раскрываются настолько, что начинают влиять друг на друга, рост трещин замедляется. При этом две соседние трещины при разрастании будут оказывать друг на друга сжимающее действие и рост трещин будет замедляться.

При некотором значении деформации в вершинах трещин под действием этих сил будет развиваться молекулярная ориентация материала вдоль оси напряжений. Это приведет к упрочнению материала поперек оси ориентации, что и вызовет рост долговечности. Значит, можно считать, что наличие критической деформации $\epsilon_{кр}$, выше и ниже которой долговечность материала растет, связано с ориентированным состоянием полимера в условиях коррозионного растрескивания.

Наличие агрессивных сред должно сказываться на способности материала к ориентации при растрескивании. Наглядно проследить влияние агрессивной среды на величину критической деформации можно на диаграмме зависимости τ_p от ϵ (рисунок 8).

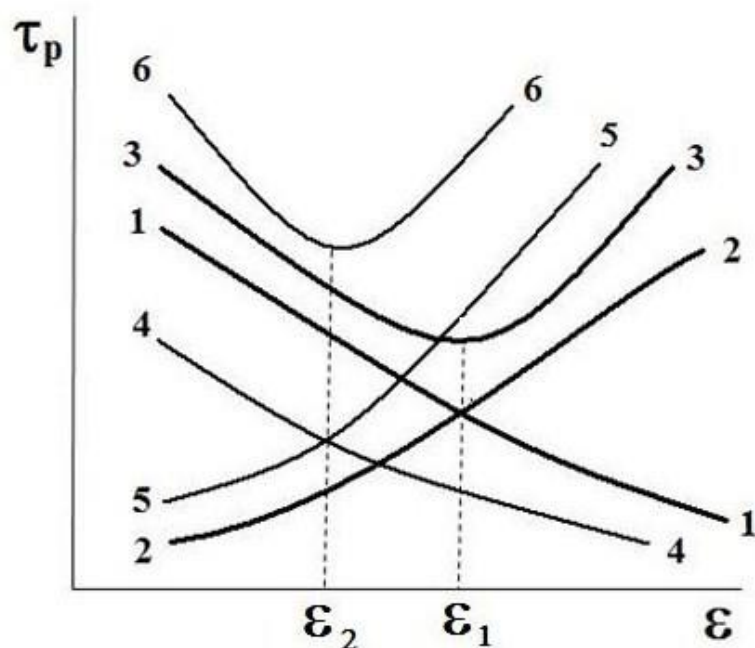


Рисунок 8. Зависимость долговечности от деформации

Предположим, при увеличении деформации ориентации в материале не происходит. Тогда долговечность материала с ростом ϵ будет монотонно падать и описываться гипотетической кривой 1-1. Развивающееся ориентированное состояние материала должно приводить с росту долговечности. Влияние процесса только упрочнения материала выразится гипотетической кривой 2-2. Вначале будет наблюдаться индукционный период, когда трещины не влияют друг на друга. Затем долговечность будет расти за счет развивающейся ориентации в материале и выйдет на постоянное значение, соответствующее предельно возможной ориентации. Реально наблюдаемая зависимость с минимумом 3-3 получается графическим суммированием гипотетических кривых 1-1 и 2-2.

В присутствии агрессивной среды уменьшается межмолекулярное взаимодействие в полимере. При этом сопротивление материала деформации падает и гипотетическая кривая 1-1 перейдет в гипотетическую кривую 4-4, которая будет расположена ниже, т. к. одной и той же деформации будет соответствовать меньшая долговечность.

В присутствии агрессивной среды будет облегчена и ориентация макромолекул материала и кривая 2-2 перейдет в кривую 5-5, лежащую выше. При суммировании гипотетических кривых 4-4 и 5-5 получим реальную кривую 6-6, из которой видно, что величина критической деформации сместилась в сторону меньших значений, то есть в присутствии агрессивной среды материал будет иметь минимальную долговечность при меньших значениях деформации.

На величине критической деформации сказывается также концентрация агрессивной среды. Ее рост приводит к ускорению растрескивания, то есть к уменьшению величины $\epsilon_{кр}$. Однако эта зависимость не всегда линейна, иногда она носит даже степенной характер.

С увеличением степени деформации материала зависимость скорости коррозионного растрескивания от концентрации агрессивного агента падает и при больших деформациях процесс растрескивания практически не зависит от

концентрации среды. На величину критической деформации оказывают влияние температура и возможное набухание в агрессивной среде, но их влияние неоднозначно.

3. Битумные материалы

К материалам органического происхождения кроме полимерных относятся и битумные материалы. По своему происхождению битумы бывают природными и искусственными. Природные битумы образовались в результате разложения животных и растительных остатков. Они встречаются в виде местных скоплений или пропитывают пористые горные породы. Добывают природные битумы, обрабатывая горные породы горячей водой или сухим паром в смеси с парами органических растворителей.

Природные битумы – это вязкие или твердые смеси высокомолекулярных углеводов, содержащих азот, серу, кислород и другие гетероатомы. Состав природных битумов зависит от геологических условий их образования. Это коллоидные системы, состоящие из дисперсионной среды и диспергированной фазы. Дисперсионной средой являются различные высокомолекулярные масла и смолы. Диспергированной фазой являются асфальтены. Это темные порошки наиболее высокомолекулярных соединений, имеющих степень полимеризации не ниже тридцати.

В густых или твердых битумах, содержащих большое количество диспергированной фазы, масла и смолы вследствие сольватации находятся практически полностью в связанном состоянии. При этом с повышением их молекулярной массы эффект сольватации усиливается и твердость битума растет. Однако, основное промышленное значение имеют искусственные битумы. Они являются продуктами переработки каменного угля и нефти.

Состав искусственных битумов зависит от природы исходного сырья и способа его переработки. Искусственные битумы получают окислением гудрона

кислородом воздуха. Гудрон – это крекинг-остаток нефти и каменного угля. В состав искусственных битумов входят различные высокомолекулярные жирные кислоты общей формулой $C_nH_{2n+1}COOH$, алифатические спирты общей формулой $C_nH_{2n+1}OH$ и парафиновые углеводороды C_nH_{2n+2} .

Свойства искусственных битумов зависят как от их состава, так и от степени полимеризации n . С увеличением n растет плотность битумов, повышается температура их размягчения, затрудняется растворение в летучих органических растворителях. Битумы становятся более устойчивыми к действию других агрессивных сред. Твердые битумы растворяются и размягчаются при нагревании с большим трудом.

Основные физико-химические и химические свойства природных и искусственных битумов примерно одинаковы. Это вещества с высокой гидрофобностью, но в органических растворителях (бензине, бензоле, спирте) они легко растворяются. Битумы с высокой степенью полимеризации обладают относительно высокой кислотостойкостью, однако при длительном действии растворов минеральных кислот они разрушаются. Для повышения сопротивления действию кислот в них вводят кислотостойкие наполнители.

Длительное действие концентрированных водных растворов едких щелочей и карбонатов щелочных металлов при нормальной и повышенной температурах вызывает их постепенное разрушение. Даже насыщенные растворы извести, например в бетоне, омыляют битумы. Наиболее устойчивы битумы в водных растворах минеральных и органических солей. Они хорошо противостоят и неокислительным органическим кислотам, сильные окислители вызывают их окислительную деструкцию.

При повышении температуры степень полимеризации битумов снижается и они размягчаются. Это их основной недостаток, т. к. они текучи не только при повышенных, но и при нормальных температурах. Уменьшить их хладотекучесть можно введением специальных наполнителей – асбеста, песка и др.

При использовании битумов большое значение имеют их реологические свойства: вязкость, эластичность и тиксотропия. Тиксотропия – это способность некоторых дисперсных систем обратимо разжижаться при перемешивании и затвердевать в покое. Это свойство битумов зависит от их химической природы и строения. Под влиянием света, тепла и кислорода воздуха битумные материалы стареют. В процессе старения одни компоненты улетучиваются, другие агрегируются и уплотняются. Пластичность битумов при этом падает, хрупкость растет и развиваются трещины. Однако, несмотря на все эти недостатки, битумные материалы используются достаточно широко из-за невысокой стоимости и доступности.

Материалы на основе битумов

В настоящее время находят применение следующие листовые или рулонные материалы на основе битумов:

— рубероид – это рулонный материал, получаемый пропиткой кровельного картона нефтяными битумами с последующим нанесением на обе стороны полотна тугоплавкого нефтяного битума с наполнителем. Затем материал с обеих сторон защищается песчаной посыпкой, состоящей из крупнозернистого кварцевого песка. Однако картон, являющийся основой рубероида, может подвергаться биологической коррозии.

— стеклорубероид позволяет избежать этого недостатка. Это тоже рулонный кровельный материал, однако его основу составляет стеклотканый холст, не подвергающийся биологическому разрушению. На основу с двух сторон наносят жидкий битум, затем более тугоплавкий нефтяной битум и защищают с двух сторон посыпкой их крупнозернистого кварцевого песка.

— гидроизол тоже относится к биологически стойким материалам. Его получают пропиткой асбестовой бумаги нефтяными битумами. Остальные

операции как у предыдущих материалов. Он может быть как листовым, так и рулонным.

Все это битумные материалы, имеющие основу, Существуют и безосновные материалы. К ним относится бризол – рулонный материал, изготовленный методом вальцевания смеси, состоящей из нефтяного битума, дробленой резины, асбеста и пластификатора. Этот материал предназначен для эксплуатации в интервале температур от -15 до 45⁰С.

К группе безосновных материалов относится и изол. Его получают совместной прокаткой сырой (невулканизированной) резины с битумом. При прокатке вводят пластификатор, наполнитель и антисептик для исключения возможности биокоррозии.

Кроме листовых и рулонных материалов на основе битумов готовят различные мастики и эмульсии. В состав мастик кроме битума входят пылевидные или волокнистые наполнители: цемент, кварцевый песок и хризолитовый асбест. Эмульсии готовят смешение битума с органическими растворителями в разных соотношениях. Для того, чтобы эти материалы обеспечивали высокое защитное действие, необходимо строго выдерживать определенную технологию их нанесения.

Нанесение защитных битумных покрытий

Для обеспечения долговечности защищаемых конструкций битумные покрытия должны иметь высокую адгезию. Для этого необходимо проводить специальную подготовку поверхности:

— выравнивание поверхности. Эта операция при небольших объемах работ может проводиться проволочными щетками или другим механизированным инструментом. При больших объемах – пескоструйными аппаратами.

— очистка поверхности от пыли, загрязнений и масляных пятен. Удаление пыли производят промышленными пылесосами или обдувкой сжатым воздухом.

Жировые загрязнения удаляются протиркой органическими растворителями. Подготовленная поверхность должна быть чистой и сухой.

При нанесении битумных покрытий на подготовленную поверхность необходимо выполнять ряд условий:

- нанесение защитных битумных покрытий можно производить при температуре окружающего воздуха не ниже 15-18⁰С и относительной влажности воздуха не выше 60%.

- при нанесении многослойных покрытий каждый предыдущий слой должен быть просушен «до отлипа» воздухом без подогрева.

- каждый последующий слой следует наносить в направлении, перпендикулярном предыдущему.

При нанесении рулонных и листовых гидроизолирующих слоев необходимо предусматривать следующие операции:

- нанесение грунтовочных слоев на подготовленную поверхность. Подготовка поверхности аналогична предыдущему случаю. Грунтовочный материал готовят растворением дробленого битума в бензине. При этом необходимо строго соблюдать правила техники безопасности при работе с легковоспламеняющимися веществами. Грунтовку лучше выполнять двухслойной.

- сушка грунтовочных слоев. Продолжительность сушки зависит от использованного грунтовочного материала. Максимальное время сушки 24 часа. Сушку производить на воздухе без подогрева.

- наклеивание листового или рулонного материала на слой горячего битума с температурой 130-190⁰С. Покрытие может быть многослойным.

- герметизация стыковочных швов с помощью горячей битумной мастики с последующей защитой крупным кварцевым песком. От качества выполненной герметизации швов зависят защитные свойства покрытий.

4. Композиционные материалы

До сих пор речь шла о так называемых гомогенных полимерных материалах, где полимер был основным компонентом, определяющим его свойства. Вводимые в полимер добавки только модифицировали, улучшали его качество, образуя с полимером единую фазу. В отличие от гомогенных материалов существуют гетерогенные, где вводимые добавки не совмещаются с основным материалом, а образуют самостоятельные фазы. Эти гетерогенные материалы получили название композиционных или композитов (от латинского слова составлять или сочинять).

Комбинируя объемное содержание компонентов, или меняя их природу, можно получать материалы с необходимыми, заранее заданными свойствами. Создание таких материалов означает, что начался новый этап конструирования материалов под конкретные условия эксплуатации, под заранее известные конструкции. Поэтому необходимо обеспечить ускоренное развитие производства композитов и одновременно разработать научные принципы их создания и эксплуатации.

Композиционные материалы – это двух- или многофазные компактные материалы с существованием границ раздела между отдельными фазами. Основой любого композиционного материала является матрица. Матрицей может служить непрерывная связующая компонента в твердом кристаллическом или аморфном состоянии. Она предназначена для объединения частиц наполнителей в единое целое. В качестве матрицы используют практически все термопластичные и реактопластичные полимеры, металлы и различные отверждающиеся смолы: эпоксидные, фенолоформальдегидные, кремнийорганические и др.

Компоненты, вводимые в матрицу, составляют фазы наполнителей, которых может быть несколько. Они обязательно образуют собственную границу раздела. Это могут быть как диспергированные, так и волокнистые материалы в любом

агрегатном состоянии. В качестве наполнителей используют также порошкообразные вещества с различным размером частиц. Из волокнистых материалов используют асболокно, стекловолокно или графитовые или металлические нити.

Своеобразную группу композиционных материалов представляют полимер-полимерные композиты. Как правило, они имеют свойства лучше, чем у индивидуальных компонентов. Например, для улучшения эластичности стеклообразных полимеров к ним добавляют каучуки, которые образуют эластичную дисперсную фазу в жесткой матрице стеклообразного полимера. Такой композит совмещает высокое химическое сопротивление, присущее стеклопластам, с эластичностью каучука.

В последнее время разработан новый вид композиционных материалов, так называемых гибридных композитов. Они состоят из двух или нескольких типов разнородных волокон, заключенных в одну матрицу. Из них наиболее распространены композиты, содержащие полимерные волокна из полиамида в сочетании со стеклянными или углеродными волокнами.

Однако нельзя думать, что можно произвольно брать любые вещества и комбинировать их с целью получения материала, имеющего высокую коррозионную стойкость. Поскольку отличительной чертой композитов является наличие межфазных границ, то при эксплуатации их разрушение начнется именно с границы раздела фаз, т. к. она обладает избытком поверхностной энергии. Поэтому для повышения стойкости материала должна быть в первую очередь обеспечена высокая адгезия компонентов на межфазной границе. При подборе компонентов композита необходимо учитывать ряд требований.

— Количество фазы наполнителя должно быть оптимальным, при котором обеспечивается непрерывная протяженность фазы матричного материала, то есть вещества матрицы должно хватать для объединения всех частиц наполнителей в единое целое.

— Наполнители должны хорошо смачиваться матричным материалом, чтобы адгезия на границе раздела фаз была максимально высокой.

— Наполнители и матрица должны быть устойчивы в данной агрессивной среде, в одинаковых пределах pH. Если химическая стойкость какого-то компонента в данной среде будет недостаточной, то он будет разрушаться, меняя структуру композита.

— Наполнители и матричный материал должны иметь близкие коэффициенты линейного термического расширения, т. к. в противном случае при колебаниях температуры на фазовых границах будут возникать трещины, облегчающие проникновение агрессивных сред вглубь материала.

Важнейшими методами получения композиционных материалов являются следующие.

— Пропитка армирующих волокон жидким связующим материалом с последующим его отверждением.

— Формование матрицы и наполнителей в твердом состоянии с последующей термической обработкой, приводящей к их спеканию.

— Совместная прокатка матрицы и наполнителей для получения листового или рулонного композиционного материала.

— Электрохимический способ совместного осаждения металлической матрицы и частиц наполнителей. Этот метод в последние годы получил широкое распространение.

Получение композитов электрохимическим способом

Комбинированные электрохимические покрытия наиболее часто получают на основе хрома, никеля, железа или меди, реже — на основе благородных или других металлов. К комбинированным покрытиям относят и многослойные осадки, состоящие из двух или нескольких различных металлов. Их называют слоистыми композиционными покрытиями. К этой же группе относят и

электрохимические покрытия, содержащие в своем составе различные включения из природных или искусственных химических соединений.

Изменяя температуру, плотность тока, концентрацию компонентов электролита, интенсивность его перемешивания и т. п. можно получать покрытия самых разнообразных свойств и структуры. Эти покрытия совмещают свойства металлов (электропроводность, теплопроводность, износостойкость и др.) со свойствами неметаллов, включенных в осадок при электроосаждении (жаростойкость, твердость, химическую стойкость).

Для возможности включения неметаллических частиц в электролитический осадок их необходимо непрерывно поддерживать во взвешенном состоянии с помощью перемешивания, т. к. эти частицы вводят непосредственно в электролит для осаждения металла.

Выбор способа перемешивания определяется формой изделия, условиями электролиза и экономической целесообразностью. В ваннах малой емкости перемешивание можно вести механическим способом, в более крупных емкостях – с помощью барботажа воздухом или инертным газом.

В качестве наполнителей в этом случае применяют тугоплавкие бориды, карбиды, силициды и т. п. Используемые суспензии этих веществ чаще всего полидисперсные. Можно получать и монодисперсные вещества фазы наполнителей, однако они значительно дороже. Поэтому их применяют только для моделирования процесса с целью изучения механизма образования композиционного покрытия.

Фазой наполнителя композиционного покрытия могут быть и металлические порошки. Их необходимая дисперсность достигается измельчением крупных частиц в коллоидных мельницах. Эти частицы имеют весьма развитую поверхность и поэтому очень активны, но также склонны к коагуляции, что нежелательно.

Влияние различных факторов на состав и механизм образования комбинированных покрытий

Возможность образования покрытий заданного состава зависит от многих условий. Определяющими из них являются взаимодействие между частицами в составе электролита, взаимодействие частиц с поверхностью, образующегося осадка, а также с выделяющимся на катоде водородом. Поэтому необходимо учитывать заряд частиц дисперсной фазы, адгезию частиц к катоду, смачиваемость частиц второй фазы электролитом и возможность протекания химических реакций в растворе. Иными словами, необходимо знать, существуют ли определенное сродство или несовместимость между катодной поверхностью и заращаемой частицей. Проявление этих свойств в первую очередь зависит от ионной силы, pH и наличия в электролите поверхностно-активных веществ. Кроме этого существенное влияние оказывают сила тока, потенциал, температура, скорость перемешивания суспензии, природа и размеры заращаемых частиц.

Например, при более высоких плотностях тока возможно заращивание не только частиц второй фазы, но и твердых частиц шлама, загрязняющих осадок. Это приводит к увеличению шероховатости покрытия.

Влияние температуры раствора сказывается на вязкости электролита. С ростом температуры вязкость раствора уменьшается и при недостаточно интенсивном перемешивании это может приводить к седиментации частиц второй фазы. При этом будет уменьшаться их содержание в покрытии. Повышение температуры может также снижать адгезию частиц к поверхности катода.

Необходимо принимать во внимание и электропроводность заращаемых частиц. Наилучшие условия заращивания реализуются для электропроводящих частиц, что способствует повышению их содержания в покрытии. Однако это тоже может увеличивать его шероховатость.

На качество получаемых композиционных покрытий заметное действие способно оказывать добавление в электролит различных поверхностно-активных

веществ. Их действие связано с изменением поверхностного натяжения электролита, что облегчает смачивание заращиваемых частиц и стимулирует их включение в осадок.

Существенную роль играет и размер частиц. Обычно для этого используют частицы размером от 0,01 до 10 мкм. С точки зрения устойчивости суспензии оптимальным должен быть размер частиц 0,1-2 мкм. Грубые частицы размером более 10 мкм труднее заращиваются, легче седиментируют и снижают устойчивость суспензии.

Широкое использование композиционных материалов в виде покрытий объясняется тем, что изделия при эксплуатации контактируют с агрессивной средой именно с поверхности. Композиционные покрытия чаще всего достаточно коррозионностойки, т. к. частицы второй фазы изменяют электрохимические свойства матричного материала. Кроме того, эти частицы сами обладают высокой химической стойкостью и могут защищать металл от коррозии благодаря экранирующему действию.

При использовании композиционных покрытий большую роль играет природа защищаемого металла, подготовка его поверхности и адгезия покрытия к подложке.

Основные закономерности химического взаимодействия пленочных композиционных материалов с агрессивной средой те же, что и в случае монолитного композита того же состава. Однако, определяющим моментом в этом случае, бесспорно, является адгезия покрытия к подложке. Если произошло отслаивание покрытия от подложки из-за недостаточной адгезии, то сохранение химической стойкости композиционного покрытия уже не имеет смысла.

Классификация композиционных материалов

Большое разнообразие композиционных материалов вызвало появление нескольких классификационных групп для них. Прежде всего появилась

классификация по геометрической форме частиц наполнителя: композиты с наполнителями в виде дисперсных частиц и композиты, армированные волокнами. Но это была очень грубая классификация. Затем была разработана классификация, учитывающая не только форму, но и взаимное расположение частиц наполнителя. Эта классификация используется и в настоящее время. По этой классификации композиты делят на четыре группы.

— К первой группе относят композиты, наполнителя которых находятся в виде отдельных дискретных частиц, разделенных матричным материалом. Название таких композитов производится от названия материала наполнителя с добавлением слова «наполненный». Например, графитонаполненный, асбестонаполненный и т. п.

— Ко второй группе относят композиты с взаимопроникающими компонентами. Они характеризуются непрерывной протяженностью вещества наполнителя и матрицы. Их название производится от названия материала наполнителя с добавлением слова «волокнуит». Например, стекловолокнуит, асбоволокнуит и т. п.

— К третьей группе относят высоконаполненные композиты. Наполнителями в этом случае также являются отдельные дискретные частицы, но их так много, что они образуют в матрице волокна, состоящие из близко расположенных дискретных частиц. Их название производится от названия материала наполнителя с добавлением «высоко наполненный волокнуит». Например, высоконаполненный карбоволокнуит.

— Четвертая группа — это композиты, армированные материалами, имеющими структуру ткани. Их название производят от названия материала наполнителя с добавлением слова «текстолит». Например, стеклотекстолит, карботекстолит.

Известны и другие классификации композитов: по назначению (жаропрочные, кислотостойкие), по способу получения (прессованные, литейные,

электролитические), по схеме армирования (однослойные, трехмерные). Однако, эти классификации не нашли широкого применения, т. к. они отражают чаще всего какое-то одно свойство материала.

6. Коррозионные разрушения металлов

Химическая коррозия

Химическая коррозия – процесс, при котором окисление М и восстановление Ох коррозионной среды (чаще всего O_2) протекает в одном акте при их непосредственном контакте. Наиболее распространена газовая высокотемпературная коррозия. Коррозионная стойкость при высоких Т называется жаростойкостью, а способность сохранять механические свойства – жаропрочностью.

Термодинамика, кинетика и механизмы химической коррозии

Необходимым условием протекания процесса является термодинамическая неустойчивость М в среде, когда при окислении (1) $\Delta G < 0$. Из уравнения изотермы химической реакции (2) следует условие возможности химической коррозии (3)



$$\Delta G = RT \ln(P_{O_2})^{-mn/4} - RT \ln(P^{\circ}_{O_2})^{-mn/4} \quad (2)$$

$$P_{O_2} > P^{\circ}_{O_2} \quad (3)$$

где n – валентность М, P_{O_2} – парциальное давление O_2 в газе, $P^{\circ}_{O_2}$ – его равновесное значение, т.е. давление диссоциации оксида. Для технических металлов в воздушной атмосфере $P_{O_2} \gg P^{\circ}_{O_2}$. Исключение составляют Au, а также Ag и Cu при повышенных Т.

Кинетика окисления, т.е. жаростойкость существенно зависит от свойств образующейся пленки оксида: сплошности, однородности и проницаемости. Чем

выше защитные свойства пленки, тем меньше ее толщина. Условие сплошности основано на соотношении Δ молярных объемов металла V_M и оксида $V_{MmOmn/2}$

$$1 < V_{MmOmn/2} / V_M < 2,5 \quad (4)$$

При $\Delta < 1$ пленка несплошная, а если оно больше 2,5, возникающие внутренние напряжения разрушают пленку. Кинетика коррозии определяется механизмом, т.е. последовательностью стадий с указанием лимитирующей.

В общем случае имеют место следующие стадии: массоперенос окислителя в газовой фазе к поверхности М, его диссоциативная хемосорбция, химическая реакция образования оксида, массоперенос катионов M^{n+} и O^{2-} в фазе оксида, возгонка летучего оксида. Первая и последняя стадии обычно не лимитируют процесса. Кинетика описывается законами роста пленок во времени τ .

При пористой незащитной пленке наиболее замедлена химическая стадия и коррозия описывается линейным законом:

$$d\delta/d\tau = k_c C_{Ox} \quad (5)$$

$$\delta = \delta_0 + k_c C_{Ox} \tau \quad (6)$$

где δ - толщина пленки или масса окислившегося М, δ_0 относится к исходному значению при $\tau = 0$ (воздушная пленка), обычно $\delta_0 \approx 0$, k_c – константа скорости. Линейный закон характерен для щелочных и щелочноземельных М (кроме Ве), где $\Delta < 1$, при образовании летучих оксидов (W, Mo) и при малых τ для большинства М.

При образовании толстых пленок (окалины) коррозия протекает с диффузионно-кинетическим или диффузионным контролем. Зона роста пленки, где химическая реакция, находится внутри, а расстояние до нее от границ раздела пленка-М и пленка-газ зависит от соотношения $D_{O^{2-}}$ и $D_{M^{n+}}$. Чаше зоны роста ближе к наружной поверхности. При соизмеримых скоростях окисления и стационарной диффузии

$$d\delta/d\tau = k_c C = D(C_0 - C)/\delta \quad (7)$$

где C_0 и C – концентрации реагента соответственно в объеме и в зоне роста .
Выразив C из равенства (7) и подставив его в правую или левую часть, получим после интегрирования сложно-параболический закон:

$$\delta^2/2D + \delta/kc = \text{const} + C_0\tau \quad (8)$$

При $\text{const}=0$ он обычно записывается уравнением (9) или (10)

$$\delta^2 + k_1\delta = k_2\tau \quad (9)$$

$$\delta^p = k\tau, \quad (10)$$

где $1 < p < 2$. Если $D \gg k_c$, уравнение (8) переходит в (6), а при $D \ll k_c$, т.е. при диффузионном контроле с учетом того, что $C=0$, - в параболический закон (11).

$$\delta^2 = 2DC_0\tau + \text{const} \quad (11)$$

При низких $T < 150-300^\circ\text{C}$ диффузия в пленке затруднена, а электроны туннелируют через нее. За счет повышения концентрации ионов металла на границе металл-оксид и концентрации ионов кислорода на границе оксид-газ возникает сильное электрическое поле и ускоряется миграция ионов. При этом возможны следующие варианты.

При контроле процесса переносом электронов путем туннельного эффекта имеет место логарифмический закон:

$$d\delta/d\tau = k_3C \exp(-p) \quad (12)$$

$$\delta = \text{const} + k_4 \lg \tau \quad (13)$$

При замедленной стадии переноса катионов в электрическом поле работает квадратичная парабола (14), (15) для полупроводников n- типа и кубическая (16), (17) для полупроводников p-типа.

$$d\delta/d\tau = A_1/\delta \quad (14)$$

$$\delta^2 = 2A_1\tau + \text{const} \quad (15)$$

$$d\delta/d\tau = A_2/\delta^2 \quad (16)$$

$$\delta^3 = 3A_2\tau + \text{const} \quad (17)$$

Для очень тонких пленок из полупроводника n-типа при высоком градиенте потенциала, когда процесс лимитируется выходом ионов с поверхности М, соблюдается обратный логарифмический закон:

$$\delta^{-1} = A_3 - k_5 \ln t \quad (18)$$

Закон роста пленок, особенно толстых, может меняться во времени, например в следующей последовательности: линейный, сложно-параболический, параболический, что сопровождается ростом защитных свойств пленки. В толстые пленки входят все устойчивые оксиды и в идеальном случае образуются многослойные пленки, где от внутренней границы к внешней убывает содержание М, например, Fe|FeO|Fe₃O₄|Fe₂O₃|O₂.

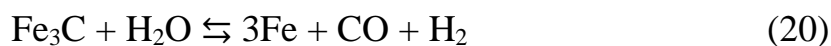
Газовая высокотемпературная коррозия

По характеру окисления металлы классифицируются следующим образом. При $\Delta < 1$ процесс самоускоряется и наступает возгорание. Для технически важных М (Fe, Ni, Cu, Mn, Ti) при снижении Т увеличивается показатель степени в параболе и возможен переход к логарифмическому закону. При растрескивании пленки показатель степени падает. Неблагородные металлы как компоненты жаростойких сплавов и покрытий (Zn, Al, Cr) дают пленки с высокой защитной способностью, которые растут по логарифмическому закону. При образовании летучих оксидов на V, W, Mo, Ru, Os процесс определяется скоростью возгонки. Благородные металлы термодинамически устойчивы.

При газовой коррозии возможна высокотемпературная пассивация, когда рост скорости по мере увеличения P_{O2} при некотором критическом его значении меняется на резкое падение за счет создания условий для формирования высокозащитной пленки. Критическое P_{O2} падает с ростом газового потока.

В слабоокислительных средах, где образование окалина затруднено, возможны науглероживание и обезуглероживание сталей с участием цементита:





В основе обезуглероживания лежит процесс разложения цементита. Сталь теряет способность закаливаться и снижает прочность. При возрастании в газе содержания CO, H₂ и CH₄ обезуглероживание снижается и становится возможным науглероживание.

Особыми видами газовой коррозии являются также образование водородной хрупкости и ванадиевая коррозия. В водородной атмосфере кроме обезуглероживания снижение жаропрочности обусловлено абсорбцией водорода, образованием твердого раствора водорода в железе и появлением растрескивания по границам зерен из-за образования H₂O и CH₄. Несмотря на очистку стали от ванадия, он попадает в виде продуктов горения жидкого топлива. Оксиды ванадия катализируют окисление по реакциям (22), (23), а легкоплавкий V₂O₅, особенно при наличии соединений щелочных металлов, флюсует соединения окалины.



Коррозия в жидких средах

Коррозия в неэлектролитах

Речь идет об обезвоженных апротонных органических растворителях, жидком бrome, расплавленной сере и др. Основными стадиями процесса являются диффузия Ох к поверхности, его хемосорбция, химическая реакция с металлом, десорбция продуктов и их диффузия в объем неэлектролита. Две последние стадии могут отсутствовать при образовании пленки. В зависимости от растворимости и защитной способности пленки возможен кинетический, диффузионный или смешанный контроль. При наличии прослойки воды между металлом и неэлектролитом происходит электрохимическая коррозия.

Коррозия в жидких металлах

Этот физико-химический процесс происходит в теплоносителях, имеет ряд разновидностей и заключается либо в переходе твердого М в жидкий, либо наоборот. Наиболее простым случаем является непосредственное растворение твердого М в жидком. Количество растворившегося М и скорость процесса определяются предельной растворимостью, объемом жидкого М и скоростью его циркуляции. Возможна также коррозия при образовании растворимых соединений твердого М с примесями в жидком (O_2 , H_2 , N_2 и др.), в отсутствие которых процесс ослаблен или не протекает. Наиболее опасен и часто встречается термический перенос массы, который имеет незатухающий характер. При этом в горячей зоне жидкометаллического контура твердый М растворяется, а в холодной кристаллизуется. Коррозия растет при увеличении скорости потока, градиента T и T при постоянном градиенте. Изотермический перенос массы имеет следующие разновидности: выравнивание концентраций металлических и неметаллических компонентов сплавов, погруженных в жидкий М; перенос М от более к менее напряженным участкам конструкции; самосваривание находящихся в контакте твердых М. Возможна также диффузия жидкого М в твердый, которая происходит по всей поверхности, но с большей скоростью по границам зерен, что приводит к межкристаллитной коррозии, особенно при наличии напряжений. Если жидкий М образует более хрупкие интерметаллиды или твердые растворы с примесями, локализованными по границам зерен, твердый М снижает жаропрочность.

Электрохимическая коррозия

Электрохимическая коррозия протекает в растворах электролитов в отсутствие непосредственного контакта М с Ох. Анодная реакция растворения М и катодная реакция выделения R протекают на разных участках. Следовательно, корродирующий М как полиэлектрод является окислителем для М,

восстановителем для Ох и переносит электроны от анодных к катодным участкам. Поскольку окислительно-восстановительная способность электрода зависит от E , скорости реакций и коррозии тоже зависят от E .

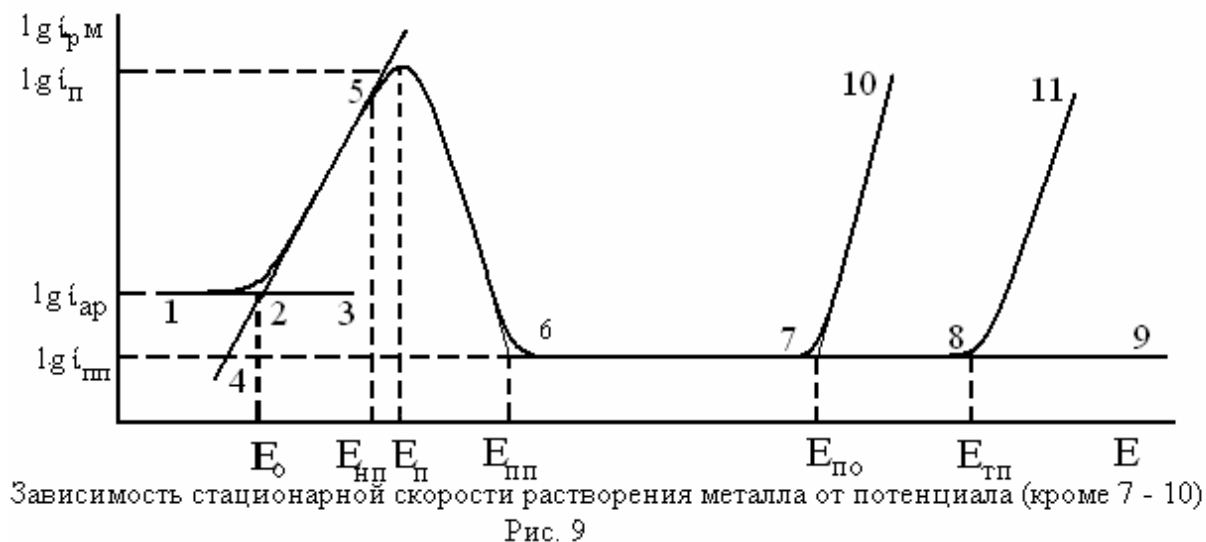
Полная анодная кривая растворения металла

Наиболее фундаментальной характеристикой растворения металла является обобщенная зависимость его стационарной скорости от E (рис. 9). Она характеризуется рядом критических точек и основными участками: аномального растворения (1, 2, 3), электрохимического активного растворения (4, 2, 5), пассивации (5, 6), пассивного состояния (6, 7, 8, 9) и выхода из пассивного состояния по механизмам локальной депассивации (питтингообразования) (7, 10) или транспассивации (8, 11). Указанные области при изменении состава раствора, сплава и температуры могут частично исчезать. Например, при снижении рН и увеличении $[Cl^-]$ пассивная область сокращается; увеличение температуры расширяет участок аномального растворения; уменьшение содержания хрома в легированной стали снижает активное растворение, сокращает пассивную область, увеличивает E_p , $E_{пп}$, i_p и $i_{пп}$ и устраняет транспассивацию.

Следует отметить, что на рис. 9 дана зависимость $i_{рм}$ от E . Фактически обычно снимается поляризационная кривая $i_a = f(E)$. Часто при анодной поляризации $i_a \approx i_{рм}$ (рис. 1). Однако рост i_a в пассивной области, кроме перечисленных выше причин, может быть связан с протеканием другой анодной реакции выделения Ох, например, O_2 .

В общем случае кривую на рисунке 9 можно получить двумя способами. Первый использован на графике и заключается в изменении E при помощи потенциостата и определении скорости анодного растворения M при каждом E . В упрощенном варианте при достаточном удалении от $E_{кор}$ можно использовать $i_a \approx i_{рм}$. Другой способ не нуждается в использовании источника электроэнергии и заключается в измерении последовательно меняющихся j при варьировании $E_{кор}$ за счет введения в раствор (или растворы) различных Ох и увеличения $[Ox]$. Чем

более эффективен Ох (больше $pE_{\text{Ох/Red}}$, $i^{\text{Ох/Red}}$ и меньше b_k) тем более положителен $E_{\text{кор}}$. Если кривые, полученные двумя способами, практически совпадают, это свидетельствует о применимости принципа независимости электродных реакций.



Зная кривую зависимость $i_{рМ}$ от E и $E_{\text{кор}}$, можно легко определить коррозионную стойкость M или сплава, особенно при выполнении принципа независимости электродных реакций.

Рассмотрим более детально основные участки кривой растворения M .

Растворение сплавов

Растворение технических сплавов, большинство которых представляет собой твёрдые растворы, отличается от процессов на чистых металлах селективностью и почти обязательным нарушением принципа независимости электрохимических реакций.

Селективность растворения - это преимущественный переход в раствор электроотрицательного компонента A и накопление на поверхности электроположительного B . Она характеризуется коэффициентом селективности:

$$Z_A = \frac{([A]:[B])_{\text{раствор}}}{([A_0]:[B_0])_{\text{сплав}}} \quad (74)$$

$$Z_A = \frac{i_{pA} A n_B [B]_0}{i_{pB} A n_A [A]_0} \quad (75)$$

где: A_A и A_B молярные массы А и В, $[A]_0$ и $[B]_0$ – исходные концентрации А и В в сплаве; i_{pA} и i_{pB} – скорости растворения. Обычно $Z_A > 1$, хотя при низких $[A]_0$ может быть меньше i_{pB} . Соотношение i_{pA} и i_{pB} и величина Z_A зависят от характера растворения. У хромистых сталей в активной области $Z_{Cr} > 1$, а при пассивации и в пассивном состоянии $Z_{Cr} < 1$.

Селективное растворение обычно имеет место для сплавов, компоненты которых имеют существенно различные $pE_{Mn+/M}$. Оно характеризуется последовательной сменой во времени следующих замедленных стадий: ионизации А, нестационарной и стационарной диффузии A^{n+} в растворе, твердофазной нестационарной взаимодиффузии компонентов и завершается равномерным, пропорциональным ($Z_A = J$) растворением сплава, если при данном E могут растворяться оба компонента.

Для тугоплавких сплавов с низкой $[A]_0$ селективное растворение обычно лимитируется нестационарной твердофазной диффузией и зависимость i_{pA} от времени описывается уравнением:

$$i_{pA} = n_A F [A]_0 \sqrt{D_A / \pi \tau} \quad (76)$$

т.е. критерием является прямая $i_{pA} \tau^{-1/2}$ экстраполирующаяся в начало координат, что свидетельствует о независимости D_A от времени. Диффузия протекает по вакансиям в кристаллической решетке сплава, которые генерируются при его растворении. Поэтому коэффициент диффузии D_A существенно зависит от E .

Для сплавов с высокой $[A]_0$, наряду с растворением А, возможна фазовая перегруппировка В, а, начиная с некоторого критического E , происходит разрушение неравновесного поверхностного слоя и развитие поверхности, т.е. образование пор и трещин.

Для некоторых сплавов (латуней) накопление В на поверхности сплава происходит по механизму растворения - обратного осаждения или

псевдоселективного растворения, когда за процессом селективного растворения А следует осаждение В. При соответствующем Е между этими областями может находиться область равномерного растворения сплава. Псевдоселективное растворение и фазовая перегруппировка В свидетельствует о более высокой активности В в сплаве, чем в чистом виде.

При равномерном растворении сплава, когда его поверхность практически состоит из В, уравнение Тафеля имеет вид:

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_{pB} \quad (77)$$

С учётом того, что при этом $Z_A=1$, из (74) следует $i_{pA}=k_A i_{pB}$ ($k_A=A_B n_B [B]_o / A_A n_A [A]_o$) и уравнение (77) примет вид:

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_A - b_B \lg k_A \quad (78)$$

или с учётом выражения для скорости растворения сплава $i_{p,спл} = i_{pA} + i_{pB} = i_{pB} (1+k_A)$

$$\eta_B = a_B + b_B \lg i_{p,спл} - b_B \lg (1+k_A) \quad (79)$$

Уравнения (78) и 79) указывают, что равномерное растворение сплава и компонента А протекает с кинетическими характеристиками компонента В, т.е. нарушается принцип независимости электродных реакций за счёт изменения состава поверхности сплава.

Если компоненты сплава близки по электрохимическим свойствам, область селективного растворения невелика или отсутствует. На этих сплавах процесс протекает по механизму послойного растворения и существует критическая $[A]_o$, до которой сплав ведет себя как В, а после которой как А.

Электрохимическое поведение селективно растворяющихся бинарных сплавов характеризуется рядом особенностей. Для анодной хромопотенциограммы при $i_a=\text{const}$ (рис.13)

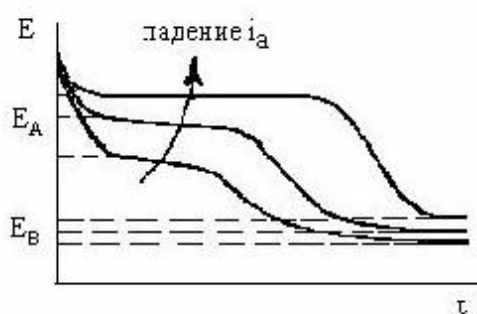


Рисунок 13

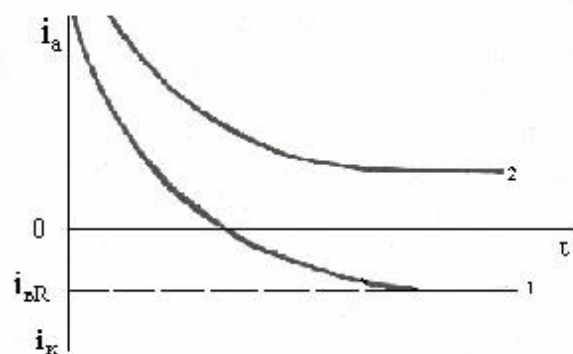


Рисунок 14

характерна область задержки E , отвечающая растворению А. В общем случае выражение для i_a имеет вид:

$$i_a = i_{pA} + i_{pB} - i_{BR} + i_3 \quad (80)$$

В отсутствие анодных реакций растворения А и В плотность тока заряжения $i_3 = i_a + i_{BR}$ велика. С началом растворения А при E_A $i_3 = i_a + i_{BR} - i_{pA}$ резко падает и на E, τ -кривой реализуется задержка E . По мере растворения А из поверхностного слоя i_{pA} снижается, i_3 растёт и E смещается до E_B , при котором происходит одновременное пропорциональное растворение А и В, сопровождаемое падением i_3 и вторичной задержкой E при E_B . При E_A $Z_A = \infty$, а при E_B $Z_A = 1$.

Хроноамперограммы ($E = \text{const}$, $i_3 = 0$) (рис.14) имеют вид 1 при $E_B > E > E_A$ и вид 2 при $E > E_B$. Кривая 1 для малых τ при $i_{pA} > i_{BR}$ характеризует снижение i_{pA} во времени. При $i_{pA} = i_{BR}$ $i_a = i_k = 0$, что отвечает $E_{\text{кор}}$. С ростом τ по мере того, как $i_{pA} \rightarrow 0$, увеличивается i_k и стремится к i_{BR} . Зная i_{BR} и зависимость i_a от τ , можно получить зависимость i_{pA} от τ и проанализировать её, например по уравнению (76). Кривая 2, для которой $i_a = i_{pA} + i_{pB} - i_{BR}$, при малых τ характеризует снижение скорости селективного растворения сплава, а при достаточно большом τ величина i_a не зависит от τ и указывает на равномерное растворение сплава.

Закономерности растворения сплавов используются в теории и практике коррозии сплавов и методов их защиты