

13. Кузнецова Т. В., Кудряшев И. В., Тимашев В. В. Физическая химия вяжущих материалов. – М.: Высшая школа, 1989. – 384 с.
14. Подвальный А. М. Физико-химическая механика – основа научных представлений о коррозии бетона и железобетона // Бетон и железобетон. – 2000. – № 5. – С. 23–27.

## REFERENCES

1. Sheykin A. E., Chekhovskiy Yu. V., Brusser M. I. *Struktura i svoystva tsementnykh betonov* [Structure and properties of cement concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1979, pp. 185–202 (in Russian).
2. Tsilosani Z. N. *Usadka i polzuchest' betona* [Shrinkage and creep of concrete]. Tbilisi: Metsnireba, 1979, 227 p (in Russian).
3. Vandamme M., Ulm F. Nanogranular origin of concrete creep. *Proceedings of the National Academy of Sciences*, 2009, vol. 106, no. 26, pp. 10552–10557.
4. Satalkin A. V. Changes in the structure and properties of cement paste and concrete hardening them under load. *Trudy soveshchaniya po khimii cementa*. Moscow: Gosstroyizdat, 1956, pp. 154–172 (in Russian).
5. Babich E. M., Makarenko L. P. Concrete strength, hardening under triaxial compression. *Beton i zhelezobeton*, 1966, no. 7, pp. 29–30 (in Russian).
6. Semenov A. I. Effect of prolonged compression of concrete on its strength and deformation properties. *Beton i zhelezobeton*, 1972, no. 12, pp. 34–37 (in Russian).
7. Krasil'nikov K. G., Nikitina L. V., Skoblinskaya N. N. *Fiziko-khimiya sobstvennykh deformatsiy tsementnogo kamnya* [Physico-chemistry of the own strain of cement stone]. Moscow: Stroyizdat, 1980, 256 p (in Russian).
8. Vasil'ev A. P., Murashkin G. V. Columns made of concrete, the hardening under pressure. *Beton i zhelezobeton*, 1983, no. 11, pp. 11–12 (in Russian).
9. Bezgodov I. M., Andrianov A. A. Effect of long-term loading on the physico-mechanical properties of high strength concrete keramsit. *Tekhnologii betonov*, 2008, no. 8, pp. 54–56 (in Russian).
10. Aleksandrovskiy S. V., Bagriy V. Ya. *Polzuchest' betona pri periodicheskikh vozdeystviyakh* [Creep of concrete at periodic effects]. Moscow: Stroyizdat, 1970, 168 p (in Russian).
11. Ramachandran V., Fel'dman R., Boduen Dzh. *Nauka o betone* [The science of the concrete]. Moscow: Stroyizdat, 1986, 280 p (in Russian).
12. Scientists were able to determine the structure of the cured cement. *Tekhnologii betonov*, 2009, no. 11–12, p. 5 (in Russian).
13. Kouznetsova T. V., Kudryashev I. V., Timashev V. V. *Fizicheskaya khimiya vyazhushchikh materialov* [Physical chemistry of binders]. Moscow: Vysshaya shkola, 1989, 384 p (in Russian).
14. Podval'nyy A. M. Physico-chemical mechanics – the basis of scientific concepts of corrosion of concrete and reinforced concrete. *Beton i zhelezobeton*, 2000, no. 5, pp. 23–27 (in Russian).

## КОРРОЗИЯ КАК ФАКТОР ДЕГРАДАЦИИ МАТЕРИАЛОВ

**Ю. С. Саркисов, Т. С. Шепеленко, Н. П. Горленко, Д. А. Афанасьев,  
Томский государственный архитектурно-строительный университет**

**Ключевые слова:** коррозия, деградация, металлы, строительные материалы, цемент, бетон, термодинамика, кинетика, синергетика, неравновесное материаловедение

**Key words:** corrosion, degradation, metals, building materials, cement, concrete, thermodynamics, kinetics, synergetics, nonequilibrium materials

Коррозия (позднелат. *corrosio* – разъедание, от лат. *corrodo* – грызу) – это процесс разрушения твердых тел, вызываемый химическими и электрохимическими явлениями, развивающимися на поверхности тела при его взаимодействии с внешней средой [1]. Огромный ущерб народному хозяйству наносит коррозия металлов. В результате коррозии ежегодно теряется около 10% общего количества выплавляемых черных металлов. Коррозии подвергаются и неметаллические материалы. Например, в Советском Союзе ущерб от коррозии, с учетом косвенных потерь, в 1982 г. составил 40,8 млрд руб., из которых 12–18% приходилось на строительные конструкции [2]. Особо следует выделить среди них коррозию бетонных и железобетонных изделий. Различают разрушение бетона и железобетонных изделий под воздействием агрессивной внешней среды, главным образом в результате фильтрации

воды и водных растворов через бетон, и их взаимодействия с компонентами бетона, аммонийную, кислотную, магниезиальную, сульфатную, углекислую, щелочную коррозию (в результате взаимодействия цементного камня соответственно с растворами солей аммония, кислотами, растворами магниезиальных солей, сульфатами, агрессивной углекислотой, содержащейся в воде, щелочами), коррозию выщелачивания бетона, обусловленную растворением и вымыванием гидроксида кальция, биологическую коррозию бетона и железобетона и др. [3, 4].

В нашей стране и за рубежом разработано немало способов защиты от коррозии металлических и неметаллических материалов. Тем не менее эта проблема остается весьма актуальной.

Коррозию следует рассматривать как один из факторов деградации материалов. Деградация (от лат. *degradatio*, буквально – снижение) – это процесс ухудшения характеристик какого-либо объекта или явления с течением времени, регресс, снижение качества, разрушение материала вследствие внешнего воздействия [5]. Очевидно, что эти явления (коррозия и деградация) неразрывно связаны между собой и должны описываться с единых позиций, в первую очередь с термодинамических.

Для любой гетерогенной системы объединенное уравнение первого и второго законов термодинамики, в которое входят основные виды энергии, можно представить в следующем виде [6]:

$$\Delta G = -SdT + VdP + \sigma dS + \sum \mu_i dn_i + \varphi dq + \dots, \quad (1)$$

где  $\Delta G$  – энергия Гиббса;  $S$  – энтропия;  $T$  – температура;  $V$  – объем;  $P$  – давление;  $\sigma$  – поверхностное натяжение;  $S$  – площадь поверхности;  $\mu_i$  – химический потенциал компонента  $i$ ;  $n_i$  – число молей  $i$ ;  $\varphi$  – электрический потенциал;  $q$  – количество электричества.

Известно, что изменение энергии Гиббса  $\Delta G$  ( $P = \text{const}$ ) и изменение энергии Гельмгольца  $\Delta F$  ( $V = \text{const}$ ) связаны между собой отношением

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S = \Delta U + P\Delta V - T\Delta S = \Delta F + P\Delta V, \quad (2)$$

где  $H$  – энтальпия;  $U$  – внутренняя энергия.

Уравнение (1) свидетельствует о глубокой взаимосвязи тепловых, механических, физических, химических, электрических, поверхностных и других видов энергии. Это означает, что управлять, например, тепловыми процессами можно посредством механических, физических, химических, электрических и других видов энергетических воздействий на систему. Важно принимать во внимание, что все перечисленные воздействия в то же время могут служить источниками и причинами коррозии.

Любые структурные или физико-химические превращения в твердых телах, жидкостях, расплавах, газах и биологических тканях при воздействии активных веществ, росте или размножении клеток, ферментации, денатурации белков, изменении давления, температуры и концентрации примесной фазы, включая полимодальную концентрационную зависимость влияния химически активных веществ при обычных и сверхмалых дозах, кристаллизации из расплава или аморфного состояния, облучении или деформации любой природы, дроблении или агломерации фаз, окислении или восстановлении, адсорбции или десорбции, электрохимическом осаждении или растворении, диффузии и проводимости, освещении и электромагнитном облучении, мартенситных и структурных превращениях и т. д. определяются механизмами микропластической деформации на границах раздела фаз [7]. Отсюда следует, что под элементарным актом коррозии и деградации материалов подразумевается разрыв «старых», прежних связей, обеспечивающих целостность первоначальной структуры; такой разрыв может происходить любым путем под действием как внешних, так и внутренних факторов. Таким образом, коррозию необходимо рассматривать как совокупность элементарных актов разрыва «старых» связей, лежащих в основе существования данного целого, причем не важно, в результате каких воздействий это происходит – механических, физических, химических, биологических либо комбинированных.

Законы термодинамики дают возможность не только выявлять фундаментальные причины коррозии и деградации материалов, но и определять наиболее рациональные методы защиты, повышения надежности, ресурса и долговечности материалов различного технического назначения. Так, элементарным актом коррозии является процесс окисления – процесс отдачи электрона атомом металла  $\text{Me}^0 - e^- \rightarrow \text{Me}^+$ , а следовательно, металлургическим

процессом можно считать обратный процесс восстановления  $Me^+ + e^- \rightarrow Me^0$ . Предотвращение процесса отдачи электронов могло бы способствовать защите материалов, в частности металлов, от коррозии. Однако в подавляющем большинстве случаев это невозможно. Более эффективно создание условий избытка электронов (электронной «шубы»), когда каждому акту окисления соответствует акт восстановления, и становится энергетически выгодно захватывать электроны и моментально восстанавливать разрушенную структуру [8]. Несомненно, управлять коррозией, впрочем, как и любым другим физико-химическим процессом, легче на самых ранних стадиях [9]. Необходимо отметить, что вначале наступает состояние равновесия, и лишь затем число структурирующих флуктуаций начинает превышать число деструктивных процессов. Это означает, что наряду с термодинамическими факторами в равной мере следует учитывать и кинетические аспекты коррозии и деградации материалов. Однако если процессы коррозии можно не только остановить, но и направить вспять, превратить в созидательные, то процессы деградации можно лишь в той или иной степени замедлить. В конечном же итоге любой материал или любая организованная система рано или поздно стареет и разрушается до элементарных частей, не способных более образовывать прежнее единое целое. Основываясь на идеях синергетики, принципах неравновесного материаловедения [10], можно создавать строительные и композиционные материалы с пролонгированным сроком эксплуатации за счет усиления кооперативных процессов в системе. Дело в том, что принципы равновесного материаловедения полностью отвечают концепции устойчивого (стабильного) существования материалов, основанной на как можно более длительном сохранении во времени эксплуатационных свойств. Долговечность материалов, таким образом, достигается путем обеспечения инертности (пассивности) материала по отношению к переменным факторам окружающей среды. Равновесные материалы полностью соответствуют методологии «состав–структура–свойства».

Самоподдерживающее развитие – это, напротив, активное взаимодействие системы с окружающей средой, адаптация к условиям эксплуатации, самодостраивание, самовосстановление свойств, самоконтроль функционирования и корректировка поведения материала. Долговечность при этом рассматривается не как долговечность материала сама по себе, а как долговечность системы «материал–окружающая среда». В этом случае более правильно, на наш взгляд, говорить не о способности сохранения свойств материала во времени, а о поведении материала, характере изменения свойств, совместимости, дополнительности, разделении и самосогласовании функций, способности материала перестраивать свою структуру и свойства в зависимости от вида и степени внешнего воздействия. Такие материалы неравновесны по своей природе. Для их создания необходима другая методология – методология неравновесного материаловедения («состав–структура–свойства–организация–функция–поведение»), которая может служить основой нового подхода к развитию теории и практики защиты материалов от коррозии и замедления их деградации в реальных условиях эксплуатации.

В настоящее время интенсивно развиваются нанотехнологии. Измельчение зерен поликристалла и уменьшение размерных пропорций металлических и керамических материалов увеличивают их предел текучести и сопротивление деформированию. Полимасштабность структуры позволяет условно рассматривать любой материал, независимо от его природы, как композит, как многослойное образование на нано-, микро-, мезо- и макроуровнях взаимодействия. Очевидно, что объемный, приповерхностный и поверхностный слои материала можно рассматривать как три самостоятельные псевдофазы, для каждой из которых характерны свои специфические свойства. Непрерывный переход от объемных к поверхностным свойствам сопровождается увеличением подвижности частиц, изменением  $l/d$ -фактора ( $l$  – расстояние между частицами;  $d$  – диаметр частиц) [11]. При изменении  $S/V$ -фактора ( $S$  – поверхность;  $V$  – объем) соответственно изменяется соотношение между дисперсностью и пористостью материала, включая нанодисперсность и нанопористость структуры [12]. Совместимость слоев в таком композите практически идеальная. Эти слои можно считать квазигомогенными структурами. В гетерогенных композитах состав, структура и свойства слоев могут существенно различаться. В этом случае проблема совместимости слоев становится определяющей.

Один из перспективных способов защиты металлов от коррозии связан с формированием структуры металлов и сплавов с высокой плотностью межатомных связей. Типичные представители таких материалов – интерметаллиды [13], сопротивление деформированию

которых может расти с увеличением температуры. Покрытия, состоящие из интерметаллидов с наноразмерными параметрами зерен, интенсивно защищают материал от воздействия агрессивных факторов окружающей среды. Таким образом, направленное формирование наноинтерметаллидов в поверхностных слоях, достигаемое путем имплантации ионов, сопровождается мощным интерметаллидным упрочнением.

Наиболее распространенные виды коррозии металлов, как известно, – это высокотемпературная (химическая) и электрохимическая (коррозия микрогальванических пар). С химической коррозией можно успешно бороться, управляя структурно-механическими свойствами поверхностных слоев, направленно формируя в них микросплавы и интерметаллидные фазы, а с электрохимической коррозией – создавая новые альтернативные микрогальванические пары катодного или анодного типа в соответствии с равновесно-неравновесным фактором [10]. Отсюда следует, что принципы неравновесного материаловедения могут служить основой методологии разработки способов борьбы с коррозией и деградацией материалов.

Особенность высокотемпературного окисления углеводородов заключается в том, что уже на самых ранних стадиях образуется и накапливается большое количество кислородосодержащих продуктов, причем не только моно-, но и би-, три- и более полифункциональных соединений с весьма ограниченной растворимостью в неполярных углеводородах [14]. Установлено, что формирование в коррозионной среде обращенных мицеллярных агрегатов приводит к торможению окислительных процессов, а значит, может рассматриваться как способ защиты от коррозии. Инициирование реакций поликонденсации в смазочных материалах стимулирует процесс воспроизводства себе подобных структур в нано- и микроразмерном диапазоне, что является признаком самоорганизации систем, поддерживающих свое функциональное состояние. Следовательно, данный принцип также может быть положен в основу одного из эффективных способов защиты от коррозии [15].

К другим важнейшим принципам неравновесного материаловедения относятся синергизм сильных и слабых воздействий, методов обработки и модифицирования материалов, полимасштабность процессов формирования структуры и свойств, равновесно-неравновесный фактор, единство и противоположность поверхностных и объемных свойств, их дополнительность и взаимообусловленность и др. [10].

Используя методы бионики, геоники [16] и других фундаментальных наук и основываясь на принципах неравновесного материаловедения, можно создавать эффективные, долговечные, биосферносовместимые и природнобалансированные материалы различного технического назначения.

## ЛИТЕРАТУРА

1. Большой энциклопедический словарь (БЭС). – М.: Большая Российская энциклопедия, 2002.
2. Научно-технический отчет о сроках службы строительных конструкций в условиях агрессивных сред. – М.: Госхимпроект, 1982. – Шифр № 2372.
3. Долговечность железобетона в агрессивных средах / С. Н. Алексеев, Ф. М. Иванов, С. Модры [и др.]. – М.: Стройиздат, 1990. – 312 с.
4. Гусев Б. В., Ин Иен-лян С., Кузнецова Т. В. Повышение сульфатостойкости цемента // Техника и технология силикатов. – 2012. – Т. 19, № 3. – С. 27–31.
5. Этимологический словарь русского языка / под ред. Н. М. Шанского. – М.: Изд-во Московского университета, 1973. – Т. I, вып. 5. – 304 с.
6. Полтораки О. М. Термодинамика в физической химии. – М.: Высшая школа, 1991. – 322 с.
7. Кисель В. П. Об определяющей роли микропластичности при фазовых переходах в неорганических и органических структурах // Сб. тезисов III Международной конференции, посвященной памяти академика Г. В. Курдюмова. – Черногоровка, 2004. – С. 112–113.
8. Ресурсосберегающие технологии повышения качества и долговечности деталей, узлов и механизмов на нано-, мезо- и макроуровнях / Ю. С. Саркисов, В. А. Аметов, И. А. Курзина [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2010. – Т. 316, № 2. – С. 5–13.
9. Саркисов Ю. С. Управление процессами структурообразования дисперсных систем // Известия вузов. Строительство. – 1993. – № 2. – С. 106–109.
10. Саркисов Ю. С., Кузнецова Т. В. Синергетика и принципы неравновесного строительного материаловедения // Техника и технология силикатов. – 2009. – Т. 16, № 4. – С. 2–6.

11. Полак А. Ф. Твердение мономинеральных вяжущих веществ. – М.: Стройиздат, 1966. – 280 с.
12. Лесовик В. С., Строкова В. В. О развитии научного направления «Наносистемы в строительном материаловедении» // Строительные материалы. – 2006. – № 8. – С. 18–20.
13. Нанокристаллические интерметаллидные и нитридные структуры, формирующиеся при ионно-плазменном воздействии / И. А. Курзина, Э. В. Козлов, Ю. П. Шаркеев [и др.]. – Томск: Изд-во НТЛ, 2008. – 324 с.
14. Наноразмерные структуры в процессе высокотемпературного окисления углеводородов смазочных масел / О. П. Паренаго, Г. Н. Кузьмина, В. Н. Бакунин [и др.] // Российский химический журнал. – 2008. – № 4. – С. 142–150.
15. Контроль работоспособности трибологических систем транспортных средств / В. А. Аметов, Ю. С. Саркисов, С. Р. Ижэндеева [и др.]. – Томск: Изд-во Томского политехн. ун-та, 2011. – 232 с.
16. Синергетические принципы создания строительных и композиционных материалов полифункционального назначения / В. И. Верещагин, Л. П. Рихванов, Ю. С. Саркисов [и др.] // Известия Томского политехнического университета. – 2009. – Т. 315, № 3. – С. 12–15.

## REFERENCES

1. *Bol'shoy entsiklopedicheskiy slovar' (BES)* [Great Encyclopedic Dictionary]. Moscow: Bol'shaya Rossiyskaya entsiklopediya, 2002 (in Russian).
2. *Nauchno-tekhnicheskii otchet o srokakh sluzhby stroitel'nykh konstruksiy v usloviyakh agressivnykh sred* [Scientific and technical report on the service life of building structures in aggressive environments]. Moscow: Goskhimproekt, 1982, cipher 2372 (in Russian).
3. Alekseev S. N., Ivanov F. M., Modry S. *Dolgovechnost' zhelezobetona v agressivnykh sredakh* [Durability of concrete in aggressive environments]. Moscow: Stroyizdat, 1990, 312 p (in Russian).
4. Gusev B. V., In Ien-lyan S., Kouznetsova T. V. Increase the sulphate resistance of cement. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2012, vol. 19, no. 3, pp. 27–31 (in Russian).
5. *Etimologicheskii slovar' russkogo yazyka* [Etymological dictionary of the Russian language]. Moscow: Izd-vo Moskovskogo universiteta, 1973, vol. I, is. 5, 304 p (in Russian).
6. Poltorak O. M. *Termodinamika v fizicheskoy khimii* [Thermodynamics in physical chemistry]. Moscow: Vysshaya shkola, 1991, 322 p (in Russian).
7. Kisel' V. P. About the decisive role of microplasticity in phase transitions in inorganic and organic structures. *Sb. tezisov III Mezhdunarodnoy konferentsii, posvyashchennoy pamyati akademika G. V. Kurdyumova*. Chernogolovka, 2004, pp. 112–113 (in Russian).
8. Sarkisov Yu. S., Ametov V. A., Kurzina I. A., et al. Resource-saving technologies improve the quality and durability of parts, assemblies and mechanisms at nano-, meso- and macro levels. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2010, vol. 316, no. 2, pp. 5–13 (in Russian).
9. Sarkisov Yu. S. Management of processes of structure formation of disperse systems. *Izvestiya vuzov. Stroitel'stvo*, 1993, no. 2, pp. 106–109 (in Russian).
10. Sarkisov Yu. S., Kouznetsova T. V. Synergetics and the principles of nonequilibrium of building materials. *Tekhnika i tekhnologiya silikatov*, 2009, vol. 16, no. 4, pp. 2–6 (in Russian).
11. Polak A. F. *Tverdenie monomineral'nykh vyazhushchikh veshchestv* [Hardening monomineral binders]. Moscow: Stroyizdat, 1966, 280 p (in Russian).
12. Lesovik V. S., Strokovaya V. V. On the development of scientific direction «Nanosystems in building materials». *Stroitel'nye materialy*, 2006, no. 8, pp. 18–20 (in Russian).
13. Kurzina I. A., Kozlov E. V., Sharkeev Yu. P., et al. *Nanokristallicheskie intermetallidnye i nitridnye struktury, formiruyushchiesya pri ionno-plazmennom vozdeystvii* [Nanocrystalline intermetallic and nitride structures formed during ion-plasma exposure]. Tomsk: Izd-vo NTL, 2008, 324 p (in Russian).
14. Parenago O. P., Kuz'mina G. N., Bakunin V. N., et al. Nanoscale structures during high-temperature oxidation of hydrocarbon lubricating oils. *Rossiyskiy khimicheskiy zhurnal*, 2008, no. 4, pp. 142–150 (in Russian).
15. Ametov V. A., Sarkisov Yu. S., Izhendeeva S. R., et al. *Kontrol' rabotosposobnosti tribologicheskikh sistem transportnykh sredstv* [Monitoring operability of tribological systems of vehicles]. Tomsk: Izd-vo Tomskogo politekhn. un-та, 2011, 232 p (in Russian).
16. Vereshchagin V. I., Rikhvanov L. P., Sarkisov Yu. S., et al. Synergetics principles of construction and composite materials polyfunctional destination. *Izvestiya Tomskogo politekhnicheskogo universiteta*, 2009, vol. 315, no. 3, pp. 12–15 (in Russian).