



Teresa Szymura

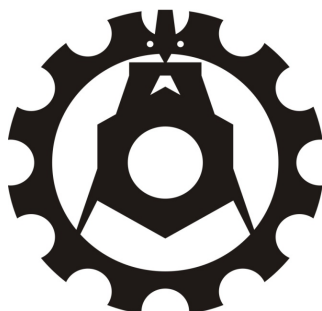
Chemia w inżynierii materiałów



PODRECZNIKI

Chemia w inżynierii materiałów

Podręczniki – Politechnika Lubelska



Politechnika Lubelska
Wydział Mechaniczny
ul. Nadbystrzycka 36
20-618 Lublin

Teresa Szymura

Chemia w inżynierii materiałów



Politechnika Lubelska
Lublin 2015

Recenzent:

dr inż. Leszek Gotfryd, Instytut Metali Nieżelaznych w Gliwicach

Skład i redakcja: Foto Art Flash www.fotoartflash.pl

Publikacja wydana za zgodą Rektora Politechniki Lubelskiej

© Copyright by Politechnika Lubelska 2015

ISBN: 978-83-7947-152-2

Wydawca: Politechnika Lubelska

ul. Nadbystrzycka 38D, 20-618 Lublin

Realizacja: Biblioteka Politechniki Lubelskiej

Ośrodek ds. Wydawnictw i Biblioteki Cyfrowej

ul. Nadbystrzycka 36c, 20-618 Lublin

tel. (81) 538-46-59, email: wydawca@pollub.pl

www.biblioteka.pollub.pl

Druk: TOP Agencja Reklamowa Agnieszka Łuczak

www.agencjatop.pl

Elektroniczna wersja książki dostępna w Bibliotece Cyfrowej PL www.bc.pollub.pl

Nakład: 100 egz.

SPIS TREŚCI

WPROWADZENIE	9
1. KOROZJA I OCHRONA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH	11
1.1. KOROZJA METALI	12
1.1.1. Rodzaje korozji	12
1.1.2. Czynniki wywołujące korozję	15
1.1.3. Warunki wpływające na korozję	15
1.1.4. Lokalizacja korozji	16
1.1.5. Sposoby zapobiegania korozji metali	17
1.1.5.1. Inhibitory korozji	17
1.1.5.2. Ochrona katodowa	20
1.1.5.3. Powłoki ochronne	20
1.2. KOROZJA MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH	23
1.2.1. Czynniki powodujące korozję	23
1.2.2. Klasy ekspozycji betonu związane z oddziaływaniem środowiska	23
1.2.3. Korozja chemiczna betonu	24
1.2.4. Korozja stali zbrojeniowej	29
1.2.5. Korozja materiałów ceramicznych	30
1.2.6. Korozja szkła budowlanego	30
1.2.7. Korozja materiałów bitumicznych	30
1.3. OCHRONA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH PRZED KOROZJĄ	31
1.3.1. Ochrona elementów metalowych	31
1.3.1.1. Ochrona elektrochemiczna	31
1.3.1.2. Izolacja metalu	33
1.3.1.3. Inhibitory korozji	33
1.3.2. Ochrona konstrukcji betonowych przed korozją	35
1.4. ZADANIA DOŚWIADCZALNE NR 1: KOROZJA METALI – BADANIA TESTOWE	37
1.4.1. Korozja chemiczna metali	37
1.4.2. Korozja elektrochemiczna metali – powłoki anodowe i katodowe	37
1.4.3. Wpływ środowiska korozyjnego na szybkość korozji cynku	38
1.4.4. Wpływ chlorków na aktywność korozyjną stali	38
1.4.5. Wyznaczanie prądu korozyjnego metoda potencjostatyczną	39
1.5. ZADANIE DOSWIADCZALNE NR 2: BADANIA EFEKTYWNOŚCI INHIBITORÓW KOROZJI	41
1.5.1. Badania wpływu inhibitora na szybkość korozji metodami analitycznymi ...	41
1.5.1.1. Wykonanie ćwiczenia metodą pośrednią	42
1.5.1.2. Badanie korozji metodą grawimetryczną	44
1.5.2. Badania wpływu inhibitora na szybkość korozji stali metodami elektrochemicznymi	46
2. ODDZIAŁYWANIE ŚRODOWISKA NATURALNEGO NA MATERIAŁY INŻYNIERSKIE	51
2.1. KOROZJA W WARUNKACH ATMOSFERYCZNYCH	51
2.1.1. Kwaśne deszcze	59
2.1.2. Karbonatyzacja materiałów budowlanych	60
2.1.3. Spaliny	63
2.2. WODA W PRZYRODZIE	64
2.2.1. Oddziaływanie wody naturalnej	64
2.2.2. Podstawowe parametry jakości wody	67
2.2.3. Wymagania jakościowe dla wody	70
2.3. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: ANALIZA JAKOŚCIOWA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ WODY	71

2.3.1.	Wykrywanie wodorowęglanów wapnia i magnezu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$	72
2.3.2.	Wykrywanie jonów wapniowych (Ca^{2+})	72
2.3.3.	Wykrywanie jonów żelazowych (Fe^{3+})	72
2.3.4.	Wykrywanie jonów chlorkowych (Cl^-)	72
2.3.5.	Wykrywanie jonów siarczanowych (SO_4^{2-})	72
2.3.6.	Wykrywanie amoniaku (NH_3) lub soli amonowych (jonów NH_4^+)	73
2.3.7.	Analiza wyników	73
2.4.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 2: ANALIZA ILOŚCIOWA ZANIECZYSZCZEŃ WODY	74
2.4.1.	Badanie odczynu (pH) wody	74
2.4.2.	Oznaczenie twardości ogólnej (T_g) – Norma: PN-ISO 6058	74
2.4.3.	Oznaczenie twardości wapniowej – T_{Ca}	75
2.4.4.	Oznaczenie twardości magnezowej – T_{Mg}	75
2.4.5.	Oznaczenie twardości węglanowej – T_w – Norma: PN-EN ISO 9963-1	75
2.4.6.	Oznaczenie żelaza	76
2.4.7.	Oznaczenie chlorków – Norma: PN-ISO 9297	77
2.4.8.	Oznaczenie siarczanów Norma: PN ISO 9280	77
2.4.9.	Oznaczenie krzemionki Norma: PN-71/C-04567.03	77
2.4.10.	Oznaczenie suchej pozostałości	78
2.4.11.	Opracowanie wyników	79
3.	AGRESYWNOSC I KOROZYJNOSC WODY	81
3.1.	OCENA STABILNOCI, AGRESYWNOCI I KOROZYJNOCI WODY	81
3.1.1.	Stabilność wody	82
3.1.2.	Formy dwutlenku węgla w wodzie	83
3.1.3.	Zasadowość – właściwość chemiczna wody	84
3.1.4.	Wskaźniki stabilności i termostabilności wody	85
3.1.5.	Indeksy agresywności i korozyjności wody	85
3.1.6.	Przyczyny agresywności i korozyjności wody	88
3.1.7.	Kinetyka procesów korozyjnych – wskaźniki szybkości korozji	92
3.2.	KOROZJA MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH SPOWODOWANA ZWIĄZKAMI CHEMICZNYMI TZW. SOLAMI BUDOWLANYMI	95
3.2.1.	Korozja betonu	95
3.2.2.	Korozja żelbetu	96
3.2.3.	Wykwity na elementach budowlanych	97
3.2.4.	Ochrona budowli przed korozją	97
3.3.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: OCENA AGRESYWNOCI I KOROZYJNOCI WODY	98
3.3.1.	Oznaczenie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie	98
3.3.2.	Obliczanie wskaźnika stabilności wody	100
3.3.3.	Obliczanie wskaźnika szybkości agresji węglanowej	100
3.3.4.	Oznaczenie agresywności wody metodą bezpośrednią	101
3.3.5.	Obliczanie wskaźników korozyjności wody	102
3.3.6.	Przedstawienie wyników	102
3.4.	ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 2: OCENA KOROZYJNOCI WODY NA PODSTAWIE OBECNOCI SOLI BUDOWLANYCH	102
3.4.1.	Wykonanie oznaczenia soli rozpuszczonych w wodzie	104
3.4.2.	Analiza kationów	104
3.4.3.	Analiza anionów	107
3.4.4.	Przedstawienie wyników	108

4. HYDROFOBIZACJA – ZABEZPIECZANIE MATERIAŁÓW PRZED WILGOCIĄ.....	111
4.1. WPROWADZENIE.....	111
4.2. WODA JAKO CZYNNIK KOROZJI MATERIAŁÓW	111
4.3. ZABEZPIECZANIE MATERIAŁÓW PRZED DZIAŁANIEM WODY	112
4.3.1 Kapilarność materiałów	113
4.3.2 Napięcie powierzchniowe $r(\sigma)$	114
4.3.3. Środki hydrofobowe.....	117
4.3.4. Hydrofobizacja powierzchniowa	118
4.3.5. Hydrofobizacja strukturalna.....	118
4.4. ZWIĄZKI KRZEMOORGANICZNE.....	118
4.4.1. Nazewnictwo związków krzemooorganicznych	119
4.4.2. Podział związków krzemooorganicznych	120
4.4.3. Monomery i polimery krzemowe w preparatach do hydrofobizacji	121
4.4.4. Preparaty krzemooorganiczne do hydrofobizacji.....	122
4.4.5. Hydrofobizacja preparatami krzemooorganicznymi w rozpuszczalnikach	126
4.5. HYDROFOBIZACJA MATERIAŁÓW BETONOWYCH.....	128
4.5.1. Sposoby hydrofobizacji betonu	129
4.5.2. Przeciwwskazania stosowania hydrofobizacji	129
4.5.3 Dostępne środki do hydrofobizacji	130
4.5.3.1. Wybrane impregnaty silikonowe	131
4.5.3.2 Inne preparaty zabezpieczające.....	132
4.6. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: OCENA SKUTECZNOŚCI HYDROFOBIZACJI POWIERZCHNI MATERIAŁÓW	139
4.6.1. Metodyka badań.....	139
4.6.2. Preparaty hydrofobizujące wykorzystywane w ćwiczeniu	140
4.6.3. Wykonanie zadania	141
4.6.4. Badanie szybkości podciągania kapilarnego.....	142
4.6.5. Badania skuteczności działania preparatów do hydrofobizacji powierzchni materiału – ocena na podstawie wskaźnika absorpcji kropli wody.	142
4.6.6. Badanie skuteczności hydrofobizacji metodą nasiąkliwości powierzchniowej.....	144
4.6.7. Przedstawienie wyników.....	144
5. ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ W TECHNOLOGII MATERIAŁÓW	147
5.1. RECYKLING W BUDOWNICTWIE.....	147
5.1.1. Recykling w technologii betonu.....	152
5.1.1.1. Kruszywo z recyklingu	153
5.1.1.2. Woda zarobowa z recyklingu.....	155
5.2. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: OCENA PRZYDATNOŚCI WODY Z RECYKLINGU DO CELÓW ZAROBOWYCH	157
5.2.1. Wykonanie badań wody zarobowej.....	157
5.2.2. Opracowanie wyników badań	163
5.3. RECYKLING TWORZYW POLIMEROWYCH	163
5.4. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 2: IDENTYFIKACJA TWORZYW POLIMEROWYCH DO RECYKLINGU.	166
5.4.1. Oznaczenia wybranych polimerów	166
5.4.2. Sposoby identyfikacji wybranych polimerów PN-EN ISO 11469:2003	168
5.4.3. Wykonanie ćwiczenia.....	168
5.4.4. Opracowanie wyników.....	174

6. KOMPOZYTY POLIMEROWE – PROJEKTOWANIE, WYTWARZANIE I BADANIE ..	175
6.1. WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW	175
6.2. OGÓLNY PODZIAŁ KOMPOZYTÓW	177
6.3. PROJEKTOWANIE KOMPOZYTÓW	178
6.3.1. Właściwości addytywne	178
6.3.2. Właściwości synergiczne kompozytów	181
6.4. KOMPOZYTY Z WYPEŁNIENIEM WŁÓKNISTYM	181
6.4.1. Włókna szklane	182
6.4.2. Włókna węglowe	183
6.4.3. Włókna metalowe	184
6.4.4. Włókna ceramiczne	184
6.4.5. Włókna organiczne	184
6.4.6. Wytwarzanie kompozytów włóknistych	185
6.4.7. Fibrobetony	185
6.5. KOMPOZYTY Z OSNOWĄ POLIMEROWĄ	186
6.5.1. Kompozyty z osnową żywiczną	187
6.5.2. Osnowy z żywic chemoutwardzalnych	189
6.5.2 Rodzaje włókien w kompozytach polimerowych	193
6.6. WYTWARZANIE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH	195
6.6.1. Metody wytwarzania polimerowych kompozytów termoutwardzalnych	195
6.6.2. Metody wytwarzania polimerowych kompozytów chemoutwardzalnych ...	196
6.7. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: KOMPOZYTY POLIMEROWE – PLANOWANIE, WYTWARZANIE I BADANIE..	199
6.7.1. Etapy dojrzewania spoiwa żywicznego	200
6.7.2. Materiały do wykonania próbek kompozytowych	201
6.7.3. Wykonanie ćwiczenia	202
6.7.4. Badania mechaniczne próbek kompozytów	204
6.7.5 Wyniki badań	206
7. SZKODLIWOŚĆ MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH	209
7.1. CHOROBY ZWIĄZANE Z BUDYNKIEM – BRI	209
7.2. EMISJA SUBSTANCJI CHEMICZNYCH	211
7.2.1. Lotne związki organiczne LZO (VOC z ang. Volatile Organic Compounds) ...	212
7.2.2. Czynniki biologiczne	215
7.2.3. Wyroby zawierające azbest	215
7.3. PROMIENIOWANIE – ZJAWISKA RADIACYJNE	220
7.3.1. Pierwiastki promieniotwórcze pochodzenia geologicznego	221
7.3.2. Jednostki dozymetrii	222
7.3.3. Biologiczne skutki promieniowania	224
7.3.4. Naturalna radioaktywność materiałów budowlanych	226
7.3.5. Radon – gaz promieniotwórczy	226
7.3.6. Ocena radiologiczna podłoża gruntowego	227
7.3.7. Ocena radiologiczna materiałów budowlanych	228
7.4. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: BADANIE PROMIENIOTWÓRCZOŚCI SUROWCÓW I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH	229
TABLICE	235
BIBLIOGRAFIA	279

WPROWADZENIE

W podręczniku niniejszym autorka kontynuuje omawianie zagadnień z podstaw chemii w inżynierii materiałów, opisanej w „Chemii w Inżynierii Materiałów Budowlanych” cz. 1. Poruszana problematyka jest ujęta w sposób syntetyczny i jest ściśle powiązana z programem studiów I i II stopnia na kierunku Budownictwo ale również na innych kierunkach, związanych z inżynierią materiałów.

Podręcznik zawiera siedem rozdziałów tematycznych, podzielonych na część teoretyczną i zadania doświadczalne oraz ósmy – tablice z wielkościami fizykochemicznymi, niezbędnymi do wykonania potrzebnych obliczeń. Autorka ma nadzieję, że zawarte w tym podręczniku informacje, ułatwią studentom zrozumienie i opanowanie wiedzy programowej. Pomogą również w wykonaniu zadań doświadczalnych w ramach zajęć laboratoryjnych i w efekcie końcowym w zaliczeniu przedmiotów z Podstaw Chemii, Chemii Budowlanej, Inżynierii Materiałowej, Utylizacji i Recyklingu Materiałów czy innych pokrewnych.

Pod kierunkiem autorki od 2007 roku zostało opracowanych i obronionych kilkadziesiąt prac dyplomowych (inżynierskich, magisterskich i podyplomowych). Fragmenty materiałów z tych prac, głównie fotografie zostały zaprezentowane w podręczniku.

W pierwszym i drugim rozdziale o korozji i ochronie materiałów inżynierskich jest nawiązanie do tematyki, trapiącej inżynierów we wszystkich dziedzinach. Są to bowiem procesy fizykochemiczne, które przebiegają samoistnie, związane z naturalnymi prawami natury, jednak, aby nad nimi zapanować i skutecznie przed nimi bronić, należy je dobrze poznać i zrozumieć.

Tematyka równowagi węglanowo-wapniowej w wodach jest często pomijanym elementem w rozważaniach nad ich korozyjnym charakterem względem materiałów metalowych jak i mineralnych. Tymczasem niestabilna woda może być agresywna, sprzyjając niszczeniu urządzeń technologicznych albo mogą się z niej intensywnie wytrącać osady, komplikując przebieg ważnych procesów technologicznych. Woda jest fenomenalnym medium, jej właściwości wykorzystywane są niemal w każdej dziedzinie życia człowieka, jednak w podczas eksploatacji materiałów jest intruzem i należy się przed nią bronić, stosując np. skuteczne środki hydrofobowe (rozdział 4).

Strategia zrównoważonego rozwoju, której priorytetem jest powstrzymanie niekorzystnych zmian w środowisku naturalnym człowieka, zmusza do działań proekologicznych, głównie do ograniczania marnotrawstwa dóbr materialnych i opracowywania coraz doskonalszych technologii recyklingowych. W rozdziale 5 omówione są przykłady takich zachowań w przemyśle budowlanym oraz w szerszym aspekcie inżynierii materiałowej.

W rozdziale 6 zawarte są podstawy do projektowania i tworzenia materiałów kompozytowych z wykorzystaniem odpadów poużytkowych. Tworzywa polimerowe są wyjątkowym materiałem pod względem właściwości funkcjonalnych jak i odporności na działanie czynników zewnętrznych, dlatego są znakomitym budulcem trwałych dóbr konsumpcyjnych, co skutkuje oszczędnością energii i surowców.

Wyjątkowo dobrze materiały z tworzyw polimerowych wbudowują się też w systemy recyklingu surowcowego, materiałowego i energetycznego. Z postępującą dynamiką technologiczną na świecie rośnie w takim samym tempie zagrożenie truciznami, „produkowanymi” przez ten sam przemysł. W rozdziale 7 omówiono niektóre z tych zagrożeń i w zadaniu doświadczalnym możliwości określenia ilościowego jednego z nich.

Jest wiele wyśmienitych podręczników z dziedziny chemii budowlanej i chemii w inżynierii materiałowej. Zamiarem autorki było zasygnalizowanie studentom, że nie tylko ważne są procesy technologiczne, związane z coraz większą produkcją dóbr konsumpcyjnych. Również szybkie zmiany, zachodzące w mentalności inżynierów, których uwaga skierowana jest coraz wyraźniej na naprawę jej skutków.

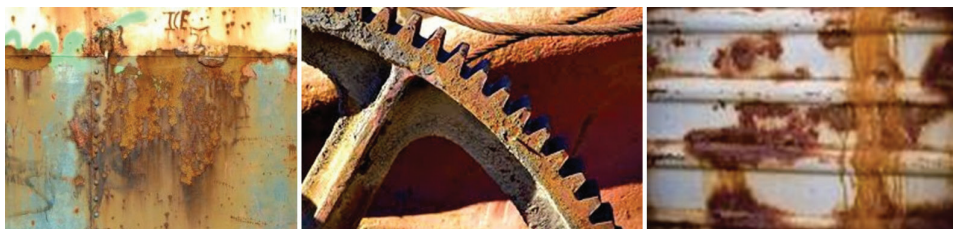
dr inż. Teresa Szymura

1. KOROZJA I OCHRONA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH

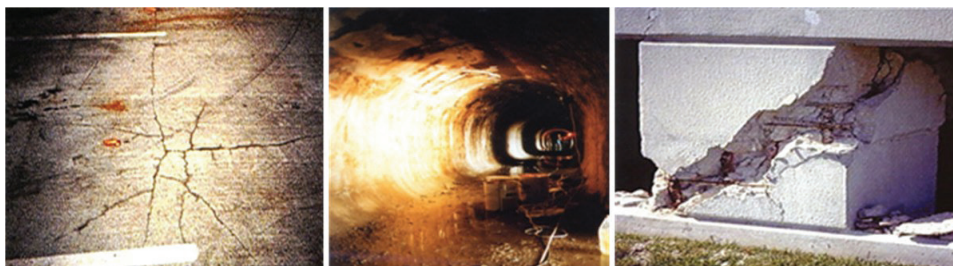
Korozja z łac. *corrosio* oznacza zżeranie i jest to zjawisko niszczenia materiałów pod wpływem działania:¹

- otaczającego je środowiska (atmosfery, opadów, wód),
- czynników technologicznych uwalnianych do środowiska w wyniku działalności człowieka (np. tlenki siarki, tlenki azotu, dwutlenek węgla, pyły oraz wszelkiego rodzaju chemikalia).

Przyczyny korozji mogą być wielorakie: wilgotne powietrze, woda morska i słodka, gleba, wilgotne i zanieczyszczone gazy, inne zanieczyszczenia w środowisku (fot.1.1), a także działania mechaniczne (fot.1.2).



Fot. 1.1. Przykłady korozji wskutek obecności wilgoci i zanieczyszczeń środowiska (Internet)



Fot. 1.2. Przykłady korozji wskutek działań mechanicznych. Od lewej: popękana posadzka żelbetowa wskutek przebiecia prądu elektrycznego; objawy erozji; zniszczenia w wyniku przeciążenia w strefie ściskania

Najczęściej zjawisko korozji odnosi się do metali i ich stopów, ale dotyczy również tworzyw niemetalowych. Zagadnienie to dotyczy, szerokiej gamy materiałów, mających swoje zastosowanie w technice i praktyce dnia dzisiejszego, zaczynając od metali (także szlachetnych), betonu, żelbetu, poprzez ceramikę i drewno, aż po tworzywa sztuczne.

Stopniowa destrukcja tworzyw rozpoczyna się na granicy fazy stałej (materiał) i ciekłej, bądź stałej i gazowej, pod działaniem otaczającego środowiska, w wyniku procesów chemicznych, elektrochemicznych lub fizykochemicznych.

¹ B. Surowska, *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Lublin, 2002

1.1. KOROZJA METALI

Korozję metali można zauważyć po zmianach ich wyglądu, takich jak powierzchniowe ubytki w postaci plam i wżerów, jak też określić ilościowo, na przykład poprzez stwierdzenie ubytków masy czy obniżenia wytrzymałości mechanicznej.

Zgodnie z obowiązującymi normami prawnymi określa się:

- **stopień skorodowania metalu** – wielkość zmian badanej cechy lub właściwości metalu określona stanem próbki przed działaniem i po działaniu korozji,
- **szybkość korozji** – kinetyka procesu korozyjnego określona przez stosunek zmiany badanej cechy lub właściwości tworzywa do czasu działania środowiska korozyjnego.

Szybkość korozji w jednostkach masowych wg PN-76/H-04600 określa się jako zmianę masy próbek wskutek korozji, odniesioną do jednostki powierzchni próbki w jednostce czasu w $(\text{g}/\text{m}^2)/24$ godz. lub w $(\text{g}/\text{m}^2)/\text{rok}$. Szybkość korozji określa się też w procentach zmiany którejkolwiek właściwości fizycznej próbki w jednostce czasu. W przypadku jednostek konstrukcyjnych szybkość korozji podaje się w jednostkach zużycia przekroju, jako zmianę (zużycie) przekroju próbki metalu wskutek korozji, wyrażona w jednostce długości na jednostkę czasu, np. mm/rok. Pojęciem odwrotnym do terminu korozja jest tzw. trwałość tworzyw.

Trwałość korozyjna jest to zdolność przeciwstawiania się niszcącemu działaniu korozji, określona czasem potrzebnym do zużycia jednostronnie 1 mm wymiaru poprzecznego (grubości) metalu/tworzywa. Jednostką trwałości korozyjnej jest rok/milimetr.

Stopień odporności korozyjnej – stopień skali odporności na korozję, określane zgodnie z obowiązującą normą (tablica I w rozdziale 8).

Korozja wg PN-EN ISO 8044 „Korozja Metali i stopów” obowiązującej od stycznia 2002 w Polsce to „oddziaływanie fizykochemiczne między metalem a środowiskiem, w wyniku którego powstają zmiany we właściwościach metalu, które mogą prowadzić do znaczącego pogorszenia funkcji metalu, środowiska lub układu technicznego, którego są częściami”. Norma ta wylicza aż 37 rodzajów korozji metali i stopów.

1.1.1. Rodzaje korozji

Klasyfikację korozji metali można przeprowadzić pod wieloma aspektami, w zależności od:

- mechanizmu reakcji,
- czynników wywołujących korozję,
- rodzaju środowiska ekspozycyjnego.²

Według przebiegu procesu korozyjnego metali

Ze względu na rodzaj mechanizmu procesu korozyjnego rozróżnia się korozję elektrochemiczną i chemiczną.

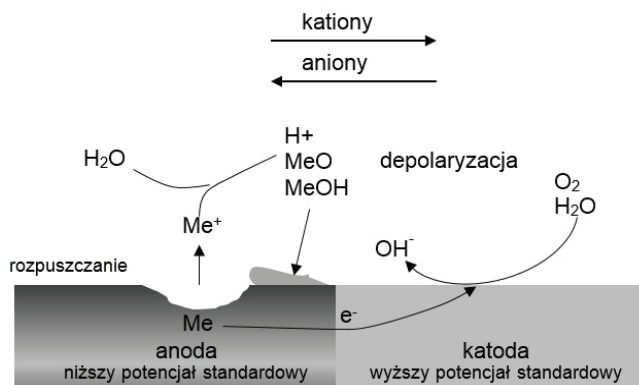
²J. Baszkiewicz, M. Kamiński, *Korozja materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2006

Korozja elektrochemiczna powodowana jest działaniem makro- lub mikroogniw (ogniw miejscowych) elektrochemicznych i występuje w przypadku zetknięcia metali z elektrolitami, w rezultacie niejednorodności chemicznej (lub fizycznej) metalu np. na styku różnych metali, bądź wskutek niejednorodności krystalicznej w strukturze metalu.

Do korozji elektrochemicznej zalicza się korozję wywołaną działaniem tlenowych ogniw stężeniowych i prądów błędzących. Jest to najbardziej powszechny rodzaj korozji. Powstaje wskutek działania krótko zwartych ogniw na styku metalu z elektrolitem.

Schemat ogniwa lokalnego, powstałego w wyniku zetknięcia się dwóch faz metalicznych o różnej „szlachetności” w środowisku roztworu wodnego, zawierającego rozpuszczony tlen przedstawia rys.1.1. Wg tego schematu przebiega korozja metalu mniej szlachetnego, np. żelaza, z depolaryzacją tlenową (tlen jest odbiorcą elektronów, które powstają w wyniku utleniania żelaza, co intensyfikuje te procesy).

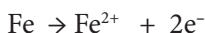
W ogniwie miejscowym tworzy się zamknięty obwód elektryczny, w którym płynie bardzo słaby prąd, uwarunkowany ruchem elektronów w metalu i dyfuzją jonów w elektrolicie. W procesie katodowym, gdzie przebiega redukcja tlenu, występuje polaryzacja stężeniowa związana z ograniczoną rozpuszczalnością tlenu w środowisku wodnym. Szybkość ogólnej korozji metali w wodzie zależy więc od szybkości dyfuzji tlenu do ich powierzchni. Korozja metali, przebiegająca z depolaryzacją tlenową w wodzie i roztworach obojętnych, jest bardziej powszechna niż w środowiskach kwaśnych (z depolaryzacją wodorową).



Rys. 1.1. Schemat ogniwa korozyjnego z depolaryzacją tlenową

Przebieg korozji elektrochemicznej żelaza:

Anoda: utlenianie żelaza (rozpuszczanie):



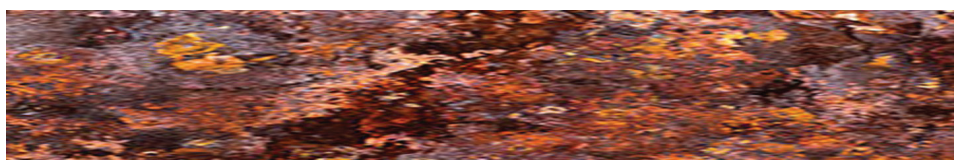
Katoda: redukcja tlenu (lub jonu wodoru):



Korozja metalu bardziej elektroujemnego niż wodór, np. żelaza lub cynku, pojawia się zwykle w środowisku wody i tlenu a ulega przyspieszeniu:

- w obecności kwasów,
- przy istnieniu naprężeń w metalu,
- przy styczności z metalem mniej aktywnym,
- w obecności produktów korozji.

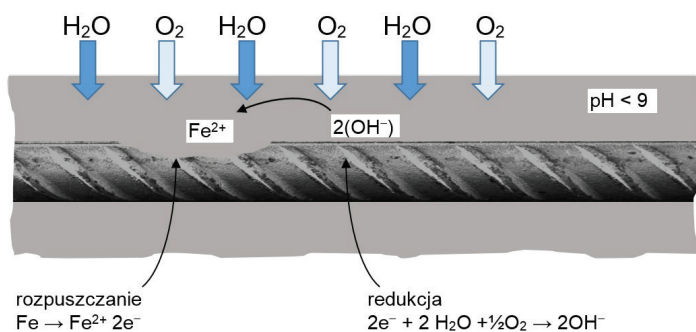
Proces korozji żelaza i jego stopów określane są jako rdzewienie. Rozróżnia się produkty korozji pierwotne, czyli utworzone bezpośrednio na skutek działania środowiska korozyjnego na metal, i wtórne, czyli utworzone w wyniku reakcji między środowiskiem korozyjnym a pierwotnymi produktami korozji.



Fot. 1.3. Rdza na stali

Produktem korozji żelaza jest rdza, tj. uwodniony tlenek żelaza(III) – $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ (fot. 1.3). Żelazo nie rdzewieje w suchym powietrzu lub w wodzie pozbawionej całkowicie tlenu.

Korozja stali zbrojeniowej w żelbecie przebiega wg podobnego schematu. W porowatej, skarbonatyzowanej otulinie betonowej ($\text{pH} < 9$), tlen i wilgoć z łatwością przedostają się do zbrojenia, pozbawionego naturalnej warstwy pasywnej i ułatwiają przebieg procesów korozji (rys. 1.2).



Rys. 1.2. Schemat elektrochemicznego procesu korozyjnego na powierzchni zbrojenia w skarbonatyzowanym betonie (pH otuliny < 9)

Korozja chemiczna metali charakteryzuje się brakiem ogniw miejscowych, a procesy destrukcyjne mają naturę chemiczną. Przykładami korozji chemicznej metali mogą być: korozja gazowa, korozja wodorowa, korozja wywołana przez nieelektrolity. Zwykle następuje w wyniku działania suchych gazów lub cieczy nie przewodzących prądu elektrycznego.

Przykłady korozji chemicznej:

- **korozja gazowa** – korozja metali w suchych gazach (zwykle w wyższych temperaturach). Działanie tlenu na metale w podwyższonej temperaturze powoduje powstawanie warstwy tlenku metalu. Warstwa tlenku dostatecznie zwarta i mocno związana z powierzchnią metalu, chroni (pasywuje) metal przed dalszym utlenianiem,
- **korozja wysokotemperaturowa** – jest chemicznym procesem utleniania metali w różnego typu spalinach lub środowiskach zawierających siarkę, siarkowodor lub chlorowce. Objawia się zniszczeniem metalu i zmianą wytrzymałości mechanicznej,
- **korozja wodorowa** – korozja metali powodowana przez dyfundujący wodór. Bardzo niebezpieczna, powoduje kruchość metalu.

1.1.2. Czynniki wywołujące korozję

Czynniki wywołujące korozję i wpływające na jej przebieg są bardzo różnorodne. Może nim być np. składnik środowiska korozyjnego, stan fizykochemiczny środowiska, np. podwyższona temperatura, ciśnienie, prędkość przepływu itp.

Klasyfikując korozję w tym aspekcie można wyróżnić następujące jej typy:

- aeracyjną, inaczej napowietrzeniową – elektrochemiczną spowodowaną przez nierównomierne napowietrzenie powierzchni metalu,
- atmosferyczną – zachodzącą pod wpływem kontaktu z atmosferą,
- biologiczną – zachodzącą przy współdziałaniu mikroorganizmów,
- naprężeniową – wywołaną równoczesnym działaniem środowiska korozyjnego i naprężeń statycznych,
- stykową (kontaktową, galwaniczną) – wywołaną stykaniem się metali o różnym potencjale elektrodowym w środowisku korozyjnym,
- wżerową – przebiegającą na niewielkiej powierzchni metalu, powodowana np. chlorkami lub wodorem in statu nascendi, rozwijającą się znacznie w głąb i tworzącą zagłębienia, tzw. wżery. Głębokość wżerów bywa kilka lub kilkanaście razy większa niż ubytek grubości na pozostałej powierzchni.

Stosowane są też inne określenia korozji, oddające rozmaite jej aspekty; użyty przymiotnik zwykle uwzględnia najważniejszą okoliczność jej występowania:

- gazowa,
- wodorowa,
- ziemna,
- morska,
- zmęczeniowa, itp.

1.1.3. Warunki wpływające na korozję

Pod względem warunków ekspozycyjnych można wyróżnić korozję lokalną, ogólną, atmosferyczną, naprężeniową, zmęczeniową, cierną, szczelinową itp. Szczególna uwaga należy się korozji atmosferycznej, albowiem większość materiałów konstrukcyjnych zarówno metalowych jak i mineralnych jest eksploatowana w warunkach atmosferycznych, z narażeniem na aurę, związaną z miejscowym klimatem.

Korozja atmosferyczna jest przykładem korozji elektrochemicznej. Jej szybkość zależy od obecności wilgoci oraz zanieczyszczeń w powietrzu i na metalu.

Zjawisko korozji atmosferycznej zachodzi w atmosferze o wilgotności względnej powyżej 70%, gdy dochodzi do kondensacji pary wodnej na powierzchni metalu, tj. powyżej punktu rosy. Duże znaczenie ma strefa klimatyczna i związany z nią mikroklimat. Przyspieszają zjawiska korozyjne zanieczyszczenia atmosfery, np. SO_2 , które zwiększają przewodnictwo skondensowanej na powierzchni metalu pary wodnej.

Czynnikami przyspieszającym korozję są zanieczyszczenia stałe osadzające się na metalu, a szczególnie sadze i pył węglowy, które intensyfikują proces katodowej redukcji tlenu (patrz rozdział 2). Na fot. 1.4 przedstawione są skutki korozji konstrukcji metalowej narażonej na warunki atmosferyczne.

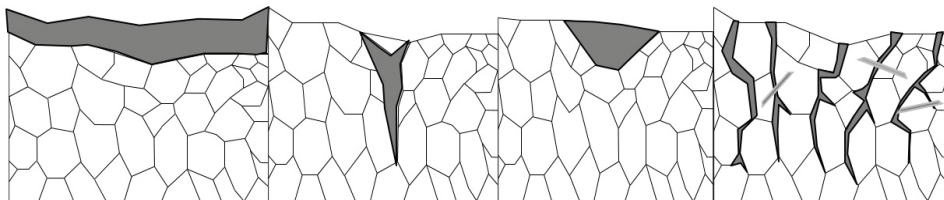


Fot. 1.4. Skutki korozji atmosferycznej konstrukcji stalowej

1.1.4. Lokalizacja korozji

Korozję wg zasięgu można sklasyfikować następująco:

- Równomierna, najczęściej występująca, gdy niemal cała powierzchnia metalu ulega destrukcji z wyrównaną szybkością. Dane przytaczane w tablicach korozyjnych odnoszą się wyłącznie do korozji równomiernej (rys.1.3).



Rys. 1.3. Przykłady korozji. Od lewej: równomierna, wżerowa, punktowa, międzykrystaliczna razem ze śródkrystaliczną

- Wżerowa, przebiegająca na małych powierzchniach metalu, ale rozwijająca się głęboko, tworząc tzw. wżery. Głębokość wżerów jest wielokrotnie większa niż ubytek grubości na pozostałej powierzchni.

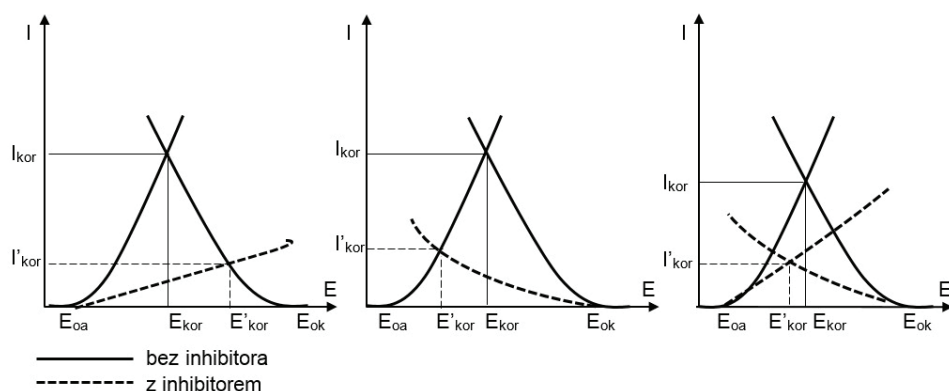
- Punktowa, podobna do korozji wżerowej z tą różnicą, że zaatakowana powierzchnia jest dużo mniejsza (poniżej 1 mm). Zniszczenie może dochodzić do znacznej głębokości, powodując często przebicie warstwy metalu.
- Międzykrystaliczna – przebiegając na granicy ziaren metalu, powoduje rozluźnienie spójności struktury metalu, co zmniejsza jego wytrzymałość. Występuje zjawisko kruchości lub tworzenia się tzw. szczelin międzykrystalicznych. Metal jest bardzo osłabiony aczkolwiek powierzchnia metalu wygląda niemal niezmienną.
- Korozja śródkrystaliczna, w wyniku której powstają rysy przebiegające przez ziarna metalu.
- Selektywna, gdy utlenieniu (rozpuszczeniu) ulega jeden ze składników stopu (tabl. XV). W przypadku miedzi, w kwaśnych środowiskach wystąpi rozdzielenie cynku, podczas gdy miedź (bardziej szlachetna) pozostanie. Ten rodzaj korozji pogarsza znacznie właściwości wytrzymałościowe stopu.

1.1.5. Sposoby zapobiegania korozji metali

Korozja materiałów metalowych powoduje olbrzymie straty w gospodarce, dlatego bardzo ważne są działania prewencyjne, w celu obniżenia związanych z tym wydatków. Statystyki pokazują, że niszczenie materiałów wskutek korozji wywołuje straty wartości blisko 6% PKB rocznie. Dodatkowo skorodowane stalowe elementy konstrukcyjne stanowią zagrożenie dla użytkowników. W latach 90. zmaganie się ze skutkami korozji kosztowało Stany Zjednoczone aż 300 miliardów dolarów rocznie. Obliczono, że 30% tej sumy może zostać zaoszczędzone dzięki zastosowaniu odpowiednich środków antykorozyjnych.

Najważniejsze metody ochrony antykorozyjnej to metody zarówno chemiczne, elektrochemiczne, jak i mechaniczne.

1.1.5.1. Inhibitory korozji

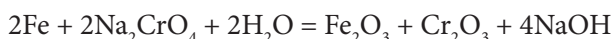
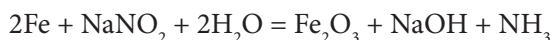


Rys. 1.4. Przebieg krzywych polaryzacyjnych roztwarzania metalu w obecności inhibitora: a) anodowego, b) katodowego, c) anodowo-katodowego. E_{oa} , E_{ok} – potencjały równowagowe reakcji anodowej i katodowej; E_{kor} , I_{kor} – potencjał korozyjny i szybkość korozji metalu w roztworze nie zawierającym inhibitora

Inhibitory korozji są to substancje, które po wprowadzeniu w niewielkiej ilości do środowiska korozyjnego znacznie obniżają szybkość procesów korozyjnych. Jako inhibitory stosuje się zarówno związki nieorganiczne, jak i organiczne.

W zależności od mechanizmu działania wyróżnia się trzy grupy inhibitorów: katodowe, anodowe oraz katodowo–anodowe. Wprowadzone do elektrolitu w określonych ilościach wpływają na kinetykę procesów elektrodowych. Znajduje to odzwierciedlenie w przebiegu krzywych polaryzacyjnych, czyli zależności szybkości reakcji elektrodowej od potencjału ustalającego się na granicy faz: metal-elektrolit (rys.1.4).

Inhibitory anodowe hamują przebieg procesu anodowego rozpuszczania metalu. Są to zwykle aniony, które w obszarach anodowych tworzą z jonami roztwarzającego się metalu nierozpuszczalne związki. Do grupy tej należą substancje o właściwościach utleniających, tzw. pasywatory (np.: chromiany, dwuchromiany, azotyny) oraz związki tworzące nierozpuszczalne warstewki (np.: fosforany, benzoesany). Te ostatnie działają wyłącznie w obecności tlenu. Jako przykład inhibitora anodowego można przytoczyć działanie azotynu lub chromianu sodowego, których obecność w roztworze umożliwia utlenianie żelaza z wytworzeniem warstewki tlenkowej, wg reakcji:



Warstewka ochronna powstaje również przy braku dostępu tlenu, chroni powierzchnie anodowe przed działaniem roztworu, wywołuje dużą polaryzację anodową i hamuje procesy korozyjne żelaza.

Inhibitory anodowe są bardzo efektywne, jednak mogą wykazywać działanie niepożądane. Inhibitory tej grupy, działając jako utleniacze, same redukują się, przez co ich stężenie w roztworze zmniejsza się. Zbyt niskie stężenie inhibitora prowadzi do wzrostu szybkości korozji. W tych warunkach, bowiem, tylko część obszarów anodowych jest chroniona, w pozostałych natomiast reakcja anodowa jest silnie przyspieszana, co prowadzi w konsekwencji do wystąpienia korozji wżerowej. Stąd w praktyce stosuje się wyższe stężenia inhibitorów od teoretycznie niezbędnego. Inne inhibitory anodowe jak wolframiany, molibdeniany, azotany w nieobecności tlenu chronią metal przed korozją tylko częściowo. Natomiast węglan sodowy, octan sodowy, wodorotlenek sodowy, fosforany, polifosforany i krzemiany tworzą warstwy trudno rozpuszczalnego osadu na powierzchni chronionego metalu i hamują korozję tylko w obecności tlenu.

Inhibitory katodowe zmniejszają szybkość procesu katodowego (redukcję depolaryzatorów). Są to zwykle kationy magnezu, manganu, wapnia czy cynku, które w obszarach katodowych wytrącają się jako wodorotlenki, siarczany lub węglany tworząc warstewkę ochronną (np. kamień kotłowy) i hamują proces redukcji tlenu.

Do grupy tej należą również substancje obniżające stężenie tlenu rozpuszczonego w roztworze (np.: siarczyn sodu, hydrazyna), a także związki, które redukują się w obszarach katodowych podwyższając nad napięcie wydzielania wodoru (np. jony

bizmutu i arsenu). Inhibitory katodowe są zawsze bezpieczne, gdyż przy dowolnych stężeniach zmniejszają szybkość korozji. Jednak uważa się, że są one mniej efektywne niż inhibitory anodowe. Krzemiany, polifosforany a także organiczne związki fosforu (sole kwasu fosfonowego) należą do inhibitorów o działaniu mieszanym, ponieważ hamują oba procesy elektrodowe.

Inhibitory anodowo-katodowe równocześnie hamują procesy katodowe i anodowe. Do grupy tej należą głównie związki organiczne o polarnej budowie zawierające zwykle w cząsteczce atomy azotu, siarki (np.: aminy, tioaminy, siarczki organiczne). Większość inhibitorów organicznych działa na zasadzie adsorpcji na powierzchni metalu w centrach korozyjnie aktywnych. Uważa się, że inhibitory o dużej efektywności ulegają chemisorpcji (pomiędzy cząsteczką organiczną a metalem tworzą się wiązania chemiczne). W większości przypadków skuteczność inhibitorów organicznych związana jest ze stopniem pokrycia powierzchni metalu, przy czym maksymalny efekt ochronny wywołuje zwykle pokrycie powierzchni metalu jednocząsteczkową warstwą inhibitora, jako wynik adsorpcji chemicznej lub tylko fizycznej.

Efekt ochronny inhibitora zależy od wielu czynników, których oddziaływanie uwarunkowane jest ich wpływem na kinetykę i mechanizm przebiegających reakcji na powierzchni metalu w danym środowisku korozyjnym. W rzeczywistych układach korozyjnych, wymienione czynniki występują jednocześnie w różnych wzajemnie korelacjach, co znacznie utrudnia badanie mechanizmu inhibitorów korozji.

Najważniejsze czynniki to:

- stężenie inhibitora – efekt ochronny inhibitora zwiększa się ze wzrostem stężenia do pewnej granicznej wartości stężenia. W przypadku pasywatorów, zbyt małe stężenie powoduje wzrost szybkości korozji. Gwałtowne zmniejszenie szybkości korozji obserwuje się dopiero po przekroczeniu pewnego granicznego stężenia inhibitora. Optymalne stężenie inhibitora w danym układzie korozyjnym określa się najczęściej na drodze empirycznej,
- pH – większość inhibitorów działa skutecznie przy określonym odczynie roztworu a stosowanie inhibitora w nieodpowiednim zakresie pH może prowadzić do przyspieszenia korozji metali. Jest to związane z rozpuszczalnością utworzonych osadów (inhibitory katodowe) lub trwałością czynnej grupy inhibitora (np. pasywatory). Mogą mieć wpływ również inne agresywne jony, obecne w środowisku,
- temperatura – zmiany temperatury wywierają wpływ na efekt ochronny inhibitora, ponieważ zmienia się kinetyka reakcji, jak też właściwości fizykochemiczne środowiska (rozpuszczalność tlenu, dyfuzja jonów, procesy adsorpcji i desorpcji),
- prędkość przepływu środowiska – przy dużych przepływach może wystąpić erozja natomiast brak przepływu roztworu wpływa na zwiększenie korozji ogólnej lub wżerowej (powstanie ogniw stężeniowych).

1.1.5.2. Ochrona katodowa

Jest to skuteczne zabezpieczenie metali przed korozją elektrochemiczną. Polega na połączeniu chronionej konstrukcji metalowej z metalem mniej szlachetnym, który tworzy anodę (protektor) ogniwa, natomiast katodą jest obiekt chroniony. Połączenie anody z konstrukcją chronioną można uzyskać przez bezpośredni styk lub za pomocą przewodnika metalowego.

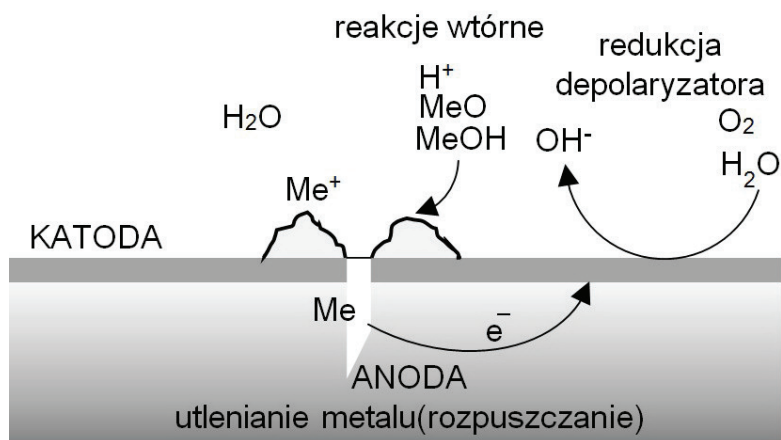
Protektorami (ulegającymi korozji) są blachy lub sztaby wykonane z metali aktywnych jak: cynk, magnez lub glin, połączone przewodami z obiektem chronionym. Po zużyciu protektory wymienia się na nowe. Anodą może być też złom stalowy połączony z dodatnim biegunem prądu stałego, podczas gdy chroniona konstrukcja połączona jest z biegunem ujemnym.

Chroni się w taki sposób przed korozją duże obiekty stalowe, jak kadłuby statków, rurociągi i podziemne zbiorniki.

1.1.5.3. Powłoki ochronne

Powszechnie stosowaną ochroną są powłoki nieorganiczne, jak metalowe (katodowe i anodowe), również niemetalowe. Do powłok organicznych zalicza się farby, lakiery, tworzywa sztuczne, smołę i smary.

Powłoki katodowe są wykonane z metali bardziej szlachetnych niż metal chroniony, np. powłoki z miedzi, niklu, chromu, cyny lub srebra na stali. Skutecznie zabezpieczają tylko wówczas, kiedy cała powierzchnia stalowa jest powłoką szczelnie pokryta. W przypadku utworzenia szczeliny powstaje mikroogniwo w którym żelazo jest anodą i ono ulega rozpuszczeniu, natomiast bezpieczną katodą jest metal chroniący bardziej szlachetny od chronionego.



Rys. 1.5. Konsekwencje uszkodzenia powłoki katodowej

W przypadku uszkodzenia powłoki katodowej szybkość korozji w miejscu uszkodzenia jest większa niż w przypadku braku powłoki katodowej (rys.1.5).

Powłoki anodowe wykonane są z metali mniej szlachetnych (o bardziej ujemnym potencjale elektrochemicznym) niż metal chroniony. Powłoka z metalu mniej szlachetnego działa w charakterze anody jako protektor (np. powłoki cynkowe lub kadmowe). W przypadku pokrywania powierzchni stalowych cynkiem w razie pojawienia się rysy lub szczeliny w powłoce, tworzy się ogniwo, w którym katodą jest żelazo zaś anodą cynk. W tej sytuacji do roztworu (skondensowana para wodna + zanieczyszczenia atmosfery = elektrolit) przechodzą jony cynku a żelazo jest chronione.

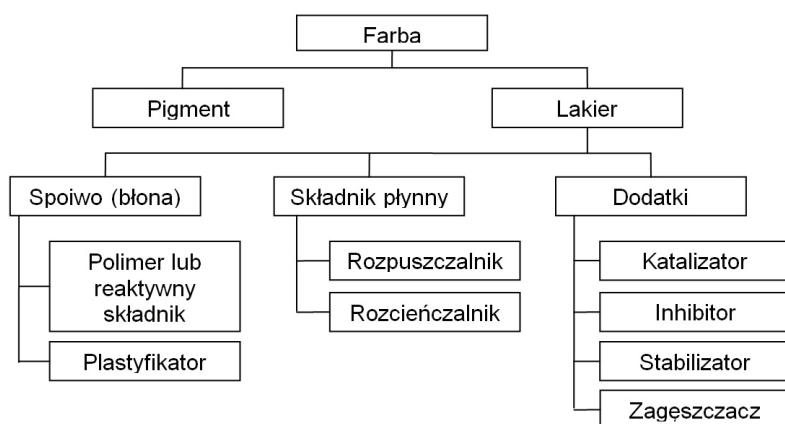
W przypadku pokrywania metali powłokami anodowymi, powłoka pokrywająca nie musi być idealnie szczelna.

Niemetaliczne powłoki ochronne powstają na powierzchni metali przez wytworzenie na niej związku chemicznego w wyniku zabiegów chemicznych takich jak:

- **utlenianie**, mające na celu wytworzenie na chronionym metalu pasywnych warstwek tlenkowych,
- **fosforanowanie** – wykorzystuje się kwas fosforowy, który tworzy z metalem trudno rozpuszczalne fosforany,
- **chromianowanie** – stosuje się mieszaniny kwasu chromowego i siarkowego, w wyniku którego tworzą się warstwy chromianowe.
- **emalie szkliste**, które wyróżniają się dobrą odpornością na działanie alkaliów, kwasów, rozpuszczalników organicznych i na działanie podwyższonych temperatur.

Farby – pokrywanie konstrukcji metalowych farbami przemysłowymi o właściwościach antykorozyjnych to elementarna metoda zapobiegania korozji i procesowi ich degradacji.

Farby tworzą na powierzchni stali warstwę chroniącą przed wilgocią, chemikaliami i zmianami temperatury. Warunkiem uzyskania odpornej na pękanie, łuszczenie i odpryski powłoki jest odpowiednie przygotowanie chronionej powierzchni a sama farba powinna być właściwie nanoszona.



Rys. 1.6. Typowe składniki farby

Właściwości farby:

- Twardość i wytrzymałość – odporność powłoki na naprężenia mechaniczne, takie jak ciśnienie, tarcie lub ścinanie.
- Elastyczność – twardość związana jest często z kruchością, szczególnie gdy film jest podatny na zmiany temperatur, gdy farba nie jest elastyczna przyczepność do podłoża staje się niewystarczająca.

Do farb antykorozyjnych należy cała gama środków bazujących na związkach mineralnych oraz organicznych, głównie są to emulsyjne dyspersje żywic, coraz częściej wodorozcieńczalne a więc przyjazne środowisku.

Farby mineralne są to materiały malarskie zawierające spoiwa mineralne, głównie wapienne i krzemianowe. Spoiwa wapienne ulegają karbonatyzacji, w reakcji z dwutlenkiem węgla powstaje węglan wapnia, natomiast spoiwa krzemianowe (zwykle krzemian wapnia albo szkło wodne potasowe) wiążą podwplywem CO_2 , tworząc w kontakcie z mineralnymi reagentami uwodnione krzemiany wapnia. Wapienne mają ograniczoną odporność na warunki atmosferyczne, stosuje się je głównie w konserwacji obiektów zabytkowych. Obecnie najczęściej z farb mineralnych stosowane są farby krzemianowe, nazywane też farbami Keima. Mineralno-krzemianowe powłoki malarskie są bardzo trwałe i odporne na warunki atmosferyczne. Ich trwałość znacznie przekracza 100 lat.

Farby akrylowe – ich skład opiera się na żywicach akrylowych, dzięki czemu są trwałe i odporne na warunki atmosferyczne i promieniowanie UV. Chronią konstrukcje stalowe przed działaniem kwasów, zasad i wody, także morskiej. Stosuje się do zabezpieczania konstrukcji stalowych np. mostów. Dostępne są w formie emulsji wodorozcieńczalnej lub rozpuszczalnikowej.

Farby poliuretanowe – są preparatami dwuskładnikowymi, zabezpieczają skutecznie i długotrwale przed korozją nawet w szczególnie niekorzystnym środowisku. Stosowane są zarówno jako farby podkładowe, nawierzchniowe a także międzywarstwowe. Stanowią skuteczne zabezpieczenia konstrukcji stalowych, a także różnego typu urządzeń. Pokrywa się nimi elementy mostów, rurociągi, budowle hydrotechniczne i instalacje energetyczne.

Farby epoksydowe – preparat dwuskładnikowy, tworzy trwałe i wytrzymałe warstwy zabezpieczające przed korozją. Odporne są na działanie większości rozpuszczalników i olejów, jak również bardzo niskie temperatury i czynniki mechaniczne. Uznawane są za podstawowy środek ochrony konstrukcji stalowych. Farby epoksydowe stosuje się do zabezpieczania konstrukcji w wielu gałęziach przemysłu – pokrywa się nimi metalowe zbiorniki, rurociągi, hale przemysłowe, wykorzystuje się jako ochronę sprzętu transportowego, maszyn górniczych, wagonów kolejowych oraz kontenerów, również przy realizacji infrastruktury drogowej.

Farby chlorokauczukowe – są na bazie żywicy chlorokauczukowej, przeznaczone do ochronno – dekoracyjnego malowania powierzchni stalowych, żeliwnych, drewnianych i betonowych. Zabezpiecza się stalowe elementy konstrukcyjne, ogrodzenia, rury wodociągowe i gazowe, okucia. Powłoki charakteryzują się wysoką elastycznością i odpornością na czynniki mechaniczne i atmosferyczne.

Farby alkidowe – nazywane często ftalowymi ponieważ większość używanych do ich produkcji żywic zawiera bezwodnik ftalowy. Ich właściwości fizykochemiczne, a więc użytkowe zależą od ilości i rodzaju kwasów tłuszczowych zawartych w żywicy. Schną pod wpływem tlenu z powietrza, warstwa wierzchnia zastyga, tworząc powłokę, która nie dopuszcza tlenu do warstw farby znajdującej się głębiej. Z tego powodu powinno się nakładać farbę alkidową w postaci cienkich powłok. Wykazują dobrą odporność na czynniki atmosferyczne. Ulegają jednak zmydleniu, miękną w wodzie, nie są odporne na rozpuszczalniki i chemikalia. Obecnie stosuje się farby alkidowe w wersji zmodyfikowanej, np. z dodatkiem styrenu czy akrylanów, wpływających na procesy polimeryzacji. Dzięki modyfikacjom uzyskały one lepsze parametry techniczne, zwłaszcza wytrzymałościowe. Dodatek poliwinylu poprawia odporność na wodę i chemikalia, żywice fenolowe nadają połysk i uodparniają na działanie wody oraz substancji alkalicznych. Żywice silikonowe natomiast poprawiają odporność na wysoką temperaturę i wilgoć, nadając powłoce większą trwałość i połysk. Często wykorzystywane są przy renowacji.

1.2. KOROZJA MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

Korozję materiałów budowlanych określa się jako niezamierzone procesy fizyczne, chemiczne lub elektrochemiczne, które zmieniają niekorzystnie ich właściwości, a w konsekwencji przydatność funkcjonalną. W skrajnych wypadkach prowadzą do degradacji materiału.

1.2.1. Czynniki powodujące korozję

Powszechnie stosowanym na świecie materiałem budowlanym jest beton w różnych odmianach. Głównym czynnikiem korozji betonu jest środowisko zewnętrzne, które oddziałuje na beton w sposób chemiczny, fizyczny, mechaniczny oraz biologiczny. Występuje także korozja wywołana agresywnością wewnętrzną – reakcjami chemicznymi zachodzącymi wewnątrz betonu (tabl. II). Z reguły agresywne czynniki ze środowiska dostają się do betonu razem z wilgocią.³

1.2.2. Klasy ekspozycji betonu związane z oddziaływaniem środowiska

W normach PN-EN 206-1:2003 sklasyfikowano oddziaływania środowiska jako klasy ekspozycji. Wyróżniono 6 podstawowych klas środowiskowych dzielących się na podklasy w zależności od intensywności działania środowiska agresywnego:

- brak zagrożenia agresją środowiskową lub zagrożenia korozją – XO,
- korozja spowodowana karbonatyzacją – XC,
- korozja spowodowana chlorkami nie pochodzącymi z wody morskiej – XD,
- korozja spowodowana chlorkami z wody morskiej – XS,
- agresywne oddziaływanie zamrażania/rozmarzania bez środków odladzających lub ze środkami odladzającymi – XF,
- agresja chemiczna – XA.

³ L. Czarnecki, P. H. Emmons, *Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych*, Polski Cement, Kraków, 2002

Beton może być poddany więcej niż jednemu z wymienionych oddziaływań, a zatem warunki środowiska, w których znajduje się, mogą wymagać określenia za pomocą kombinacji klas ekspozycji. Aby zaprojektować trwałą konstrukcję, już w początkowym etapie procesu projektowania należy przewidzieć warunki środowiskowe w jakich dany element będzie pracował i na jakie czynniki agresywne będzie narażony. Dla każdego wyspecyfikowanego elementu należy przypisać rodzaj korozji, jakiemu jest on poddany (tablica III w rozdziale 8).

1.2.3. Korozja chemiczna betonu

Analiza chemiczna materiałów budowlanych (zaprawy, betonu) umożliwia określenie rodzaju oraz powód powstania korozji w tych materiałach. Na podstawie badań chemicznych można ustalić również stopień agresywności chemicznej środowiska oraz właściwie dobrać metodę ochrony budowli przed korozją.

Skażenie betonu następuje, gdy substancja agresywna chemicznie przenika ze środowiska w głąb betonu. Substancja ta może reagować ze składnikami betonu i przez to powodować jego korozję lub też powodować obniżenie właściwości ochronnych w betonie wobec zbrojenia. Intensywność procesów korozyjnych zależy przede wszystkim od ilości oraz rodzaju składników agresywnych, właściwości kruszywa i cementu, a także od struktury betonu. Niszczenie betonu szybciej zachodzi w wilgotnych warunkach, przy dużym stężeniu czynnika powodującego korozję, w podwyższonej temperaturze, w środowisku przemysłowym, a także, gdy środowisko agresywne oddziałuje przy podwyższonym ciśnieniu.



Fot. 1.5. Skorodowana cementowa płyta mostowa (z lewej), wyremontowana (z prawej) w Sernikach nad Wieprzem (Sołyga R., praca dyplomowa w PL, 2014)

Zaczyn cementowy jest głównym elementem betonu, narażonym na niekorzystne działanie środowiska. Przepuszczalność w porach żelowych dla cieczy jest bardzo słaba, natomiast w porach kapilarnych możliwe jest przemieszczanie się agresywnych roztworów w strukturze betonu, mogą również wchodzić w reakcję z niektórymi składnikami zaczynu. Najlepszym wówczas sposobem zabezpieczenia betonu jest ograniczenie jego przepuszczalności, zarówno dla cieczy jak i dla gazów. Można to osiągnąć zmniejszając wskaźnik W/C (ilość wody/ilość cementu), powodując przez to spadek przepuszczalności. Możliwe jest również użycie cementu odpornego na dane środowiska.

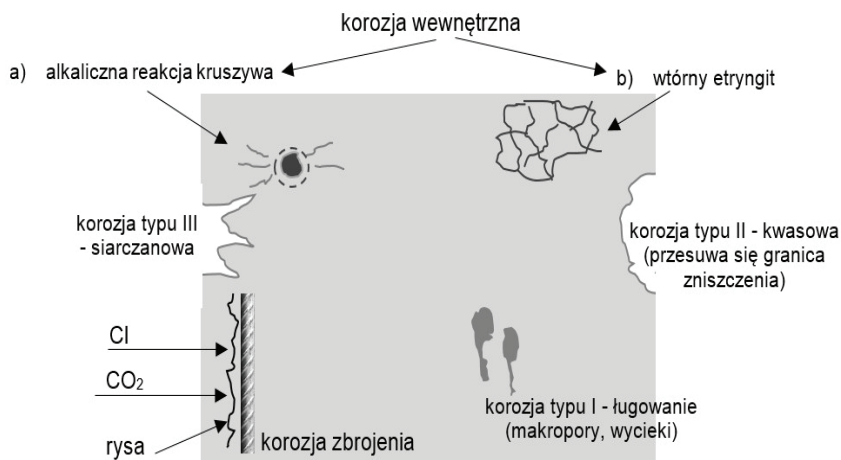
W zależności od mechanizmu przebiegu procesów oraz skutków, można wyróżnić korozję typu:

- I – rozpuszczanie oraz wymywanie rozpuszczonych składników,
- II – reakcje chemiczne między materiałem, a środowiskiem, związane z tworzeniem się łatwo rozpuszczalnych soli bądź produktów nie wykazujących właściwości adhezyjnych,
- III – reakcje chemiczne, w wyniku których powstają trudno rozpuszczalne sole, zwiększające swoją objętość podczas krystalizacji.

Różnice w mechanizmie przebiegu korozji różnych typów, przejawiają się również w zewnętrznych jej objawach, jest to przedstawione na rysunku 1.7.

Biorąc pod uwagę rodzaj środowiska agresywnego, powodującego korozję betonu, opierając się na normie PN-86/B-01802, rozróżnia się:

- korozję ługowania – spowodowaną rozpuszczeniem i wymywaniem z betonu jego rozpuszczalnych składników,
- korozję kwasową – wywołaną reakcją zachodzącą pomiędzy składnikami betonu, a kwaśnym środowiskiem agresywnym,
- korozję węglanową – spowodowaną przez reakcję zachodzącą pomiędzy składnikami betonu a środowiskiem zawierającym dwutlenek węgla,
- korozję magnezową – wywołaną w wyniku reakcji zachodzącej pomiędzy składnikami betonu a środowiskiem zawierającym jony Mg^{2+} ,
- korozję siarczanową – spowodowaną reakcjami między składnikami betonu, a środowiskiem zawierającym jony SO_4^{2-} ,
- korozję amonową – z przyczyny środowiska, zawierającego jony NH_4^+ , które reagują ze składnikami betonu,
- korozję zasadową – wywołaną przez reakcję zachodzącą pomiędzy składnikami betonu a zasadowym środowiskiem zewnętrznym.



Rys. 1.7. Typy korozji w konstrukcjach betonowych

Korozja ługowania spowodowana jest oddziaływaniem wód miękkich, pozbawionych soli wapniowych, charakteryzujących się małą twardością węglanową.

Wymywaniu ulega głównie powstały Ca(OH)_2 , w wyniku procesów wiązania spoiwa cementowego (hydroliza alitu i belitu)⁴. Ługowanie jest procesem dyfuzyjnym, na jego przebieg znacząco wpływa szybkość przepływu oraz ciśnienie wody. W niższych temperaturach agresywność wód miękkich jest wyższa, albowiem w takich warunkach następuje wzrost rozpuszczalności Ca(OH)_2 . Agresywności ługującej najczęściej towarzyszy agresywność węglanowa lub kwasowa.

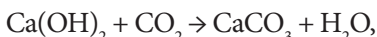
Korozja węglanowa to odmiana korozji kwasowej, połączonej z ługowaniem. Wymywany z betonu wodorotlenek wapnia na jego powierzchni reaguje z atmosferycznym CO_2 i powstaje trudno rozpuszczalny CaCO_3 w postaci wykwitów, a na spodnich powierzchniach konstrukcyjnych w formie stalaktytów (fot. 1.6).



Fot. 1.6. Produkty korozji ługującej i węglanowej (Żaczek T. praca dyplomowa w PL)

Korozja węglanowa spowodowana jest też działaniem wód, zawierających większe ilości wolnego dwutlenku węgla. Jedynie ta część wolnego CO_2 , która nie uczestniczy w wytwarzaniu równowagi węglanowo-wodorowęglanowej, wykazuje działanie agresywne.

Początkowo powstaje węglan wapniowy:



który później przechodzi w łatwo rozpuszczalny wodorowęglan:

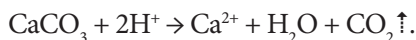


Korozyję kwasową powodują wodne roztwory mocnych kwasów mineralnych, jak na przykład: HCl , H_2SO_4 , HNO_3 , ale też słaby kwas H_2S lub HNO_2 oraz kwasy organiczne, jak mlekowy, octowy, bądź zawarte w gruncie kwasy humusowe. Związki te wchodzi w reakcje ze składnikami kamienia cementowego, tworząc wówczas łatwo rozpuszczalne sole:

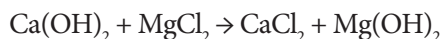
- z wodorotlenkiem wapniowym: $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$,
- z krzemianami: $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{SiO}_3 + 2\text{H}_2\text{O}$,
- glinianami: $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$.

⁴ T. Szymura, *Chemia w Inżynierii Materiałów Budowlanych*, Politechnika Lub., 2012

Procesy te powodują stopniowe zwiększanie porowatości betonu i obniżanie wytrzymałości. Kwasy reagują także z węglanem wapniowym, tworzącym się w wyniku karbonatyzacji betonu; mogą również rozkładać kruszywa węglanowe:

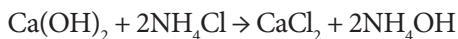


Korozja magnezowa to rodzaj korozji przebiegający wg mechanizmu, który polega na wymianie jonów wapniowych:



Magnez, który zastępuje atomy wapnia w strukturze betonu, tworzy nierozpuszczalny wodorotlenek magnezowy (w postaci żelu), który nie wykazuje właściwości wiążących. Następuje, więc osłabienie wytrzymałości betonu. Wskutek zmiany wodorotlenku wapnia na nierozpuszczalny wodorotlenek magnezu, zasadowość roztworu w porach betonu zmniejsza się, co wpływa na rozpad krzemianów i glinianów wapnia. Źródłem jonów magnezowych są wody morskie oraz substancje służące do odładzania nawierzchni dróg.

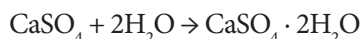
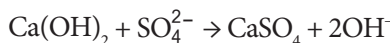
Korozja amonowa przebiega wskutek reakcji z solami amonowymi, powstają wówczas rozpuszczalne sole wapniowe, natomiast wydzielający się amoniak powoduje zwiększanie się porowatości betonu.



Sole amonowe, w odpowiednio wysokiej temperaturze, mogą reagować także z węglanem wapnia, a produktami tej reakcji są łatwo rozpuszczalny chlorek wapniowy, amoniak oraz dwutlenek węgla.



W korozji siarczanowej jony siarczanowe wchodzi w reakcje ze składnikami stwardniałego zaczynu cementowego. Powstające w wyniku tej reakcji nierozpuszczalne produkty korozji, krystalizują z przyłączeniem wody oraz zwiększają w znaczny sposób swoją objętość. Wodorotlenek wapniowy w pierwszej fazie przechodzi w uwodniony siarczan wapniowy:

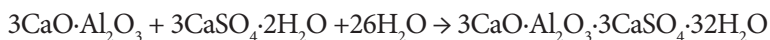


W pierwszym stadium korozji siarczanowej zachodzi uszczelnienie betonu w wyniku stopniowego wypełniania kapilar i porów w materiale, czemu towarzyszy zwiększenie wytrzymałości. Dalszy wzrost kryształów powoduje jednak bardzo duże, niekorzystne naprężenia wewnętrzne, powodujące rysy i pęknięcia, a ostatecznie całkowite zniszczenie tworzywa.

Gdy stężenie siarczanów jest większe, powstaje monosiarczanoglinian:



bądź siarczanoglinian trójwapniowy, zwany również ettryngitem lub solą Candlot (por. ettryngit) o jeszcze wielkiej objętości molekularnej:



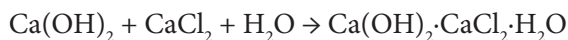
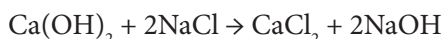
W wyższych temp. (>60°C), nawet przy niskich stężeniach siarczanów, może powstać tzw. oraz opóźniony ettryngit (OPE),⁵ wg poniższych reakcji:



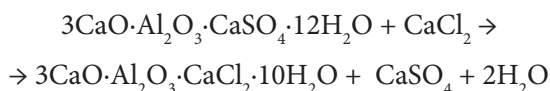
Korozja siarczanowa należy do najczęściej spotykanych zagrożeń betonu. Jest ona zarazem wyjątkowo niebezpieczna, zwłaszcza, gdy występuje wspólnie z korozją kwasową, podczas oddziaływania kwaśnych deszczy. Ten rodzaj korozji określa się w encyklopediach jako tzw. bakcyl cementowy.

Działanie jonów siarczanowych jest najbardziej szkodliwe wówczas, kiedy występują one w połączeniu z kationami Mg, Zn, Al, Cu, Fe, czyli w postaci soli słabych zasad. W wyniku hydrolizy soli, np. $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$, następuje zwiększenie kwasowości roztworu i dodatkowe działanie korozyjne podobne do korozji kwasowej.

Korozja spowodowana chlorkami w wyniku działania wody morskiej, wód kopalnianych lub soli odladzających prowadzi do niszczenia betonu, ponieważ w procesach chemicznych z wodorotlenkiem wapnia się ekspansywne sole:



Produktem tych reakcji jest ekspansywny zasadowy chlorek wapnia, który zwiększa swoją objętość w czasie krystalizacji, powodując niszczenie betonu. Pod działaniem wody morskiej, wód kopalnianych lub środków odladzających, może nastąpić degradacja fazy CSH, CASH , powstają ekspansywne sole Friedla:



Mocne zasady pierwiastków alkalicznych o stężeniu >10%, powodują stopniowy rozkład betonu, szczególnie w podwyższonej temperaturze, w wyniku oddziaływania na kruszywo krzemianowe i powstawania rozpuszczalnych krzemianów i glinianów potasowych bądź sodowych. Jest to tzw. korozja wewnętrzna lub inaczej rak betonu. Zasadniczo beton jest odporny na działanie niezbyt stężonych roztworów zasad.

Korozja wewnętrzna jest to rodzaj korozji, która może wystąpić w wyniku alkalicznej reakcji kruszywa, zawierających aktywną krzemionkę koloidalną lub słabo skryształizowaną, która reaguje z alkaliom Na_2O i K_2O zawartymi w cemencie, osłabiając przyczepność kruszywa z fazą CSH a powstają uwodnione krzemiany sodu o strukturze żelu koloidalnego.

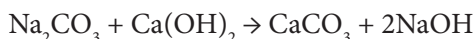


⁵ J. Bensted, J. Munn, *Opóźnione powstawanie ettryngitu – krótki przegląd*, Cement, Wapno, beton, 5, 2009

Z alkaliami reagują również odmiany dolomitu:



Węglan sodowy reaguje następnie z $\text{Ca}(\text{OH})_2$, obecnym w betonie:



W wyniku powyższej reakcji odtwarza się NaOH i proces trwa nadal.

Związki organiczne mają wpływ na właściwości betonu. Tłuszcze mogą ulegać rozkładowi wskutek oddziaływania zasadowego środowiska betonu. Produktem reakcji są sole wapniowe kwasów tłuszczowych i gliceryna. Objawem tej korozji jest rozluźnienie i rozmiękczenie powierzchni betonu. Ten rodzaj korozji ulega przyspieszeniu, gdy temperatura wzrośnie powyżej 80°C.

Oleje mineralne i smary – nie wykazują agresywnego działania w stosunku do betonu. Jedynie produkty rafinacji – oleje maszynowe, które zawierają substancje o charakterze kwaśnym, mogą wywoływać korozję kwasową. Jednakże przesyćenie betonu olejami mineralnymi i tłuszczami powoduje obniżenie tarcia wewnętrznego tworzywa co obniża wytrzymałość oraz zmniejsza przyczepność zbrojenia i spoiwa cementowego do kruszywa.

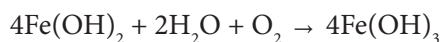
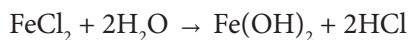
1.2.4. Korozja stali zbrojeniowej

Korozja zbrojenia w żelbecie jest bardzo nasilona w obecności chlorków (klasa ekspozycji XD, XS). Szczególne duże znaczenie ma to w przypadku konstrukcji żelbetowych (mosty, wiadukty).

Chlorki wpływają na powstanie wżerów na powierzchni prętów stalowych, a to powoduje znaczne zmniejszenie wytrzymałości całej konstrukcji żelbetowej i w konsekwencji może doprowadzić do jej zniszczenia. Źródłem chlorków może być woda morska, wody kopalniane, ale również tzw. środki odładzające w zimowym utrzymaniu dróg.

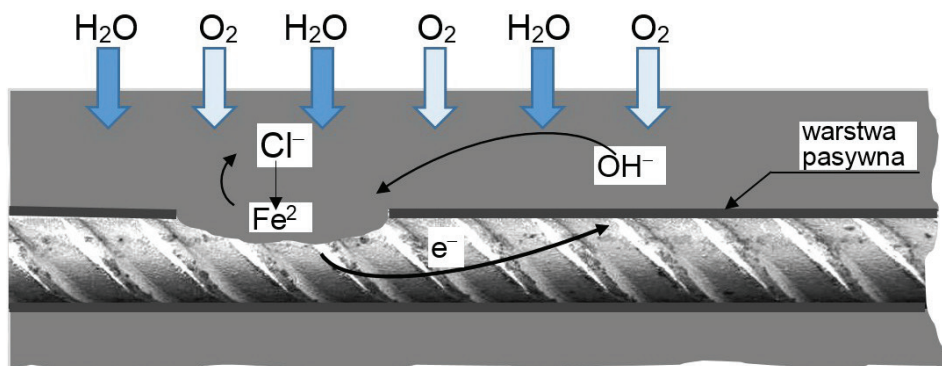
Istnieje wówczas podwójne niebezpieczeństwo, ponieważ następuje niszczenie betonu w wyniku reakcji chlorków z produktami hydratacji cementu (powstają uwodnione chlorki wapnia), jak też przyspieszeniu ulegają procesy korozyjne stali zbrojeniowej.

Chlorki rozpuszczają warstwę pasywną na stali (patrz rozdział poniżej), wg schematu na rys. 1.8 i poniższych reakcji:



Wartości dopuszczalne chlorków w % wagowych w przeliczeniu na masę cementu:

- w przypadku betonu nieskarbonatyzowanego dla konstrukcji żelbetowych – 0,4% ,
- dla konstrukcji sprężonych – 0,2% ,
- dla betonu skarbonatyzowanego dla wszystkich rodzajów konstrukcji – 0,1% .



Rys. 1.8. Przebieg procesu niszczenia warstwy pasywnej na stali przez chlorki

1.2.5. Korozja materiałów ceramicznych

Wyroby ceramiczne często używane są w miejscach narażonych na działanie czynników atmosferycznych, agresywnych substancji, a zwłaszcza wysokich temperatur.⁶ Ceramika budowlana ma różną odporność na korozję, która wynika z różnicy składu chemicznego oraz porowatości:

- Cegła klinkierowa o porowatości od 5% do 10% jest odporna na alkalia.
- Cegła zwykła o porowatości od 20 do 40% jest nieodporna.
- Wyroby kamionkowe charakteryzują się wysoką kwasoodpornością.
- Odporność chemiczną wyrobów ceramicznych obniżają domieszki i wtrącenia CaO, które mogą zwiększać objętość.

1.2.6. Korozja szkła budowlanego

Działanie roztworów kwasów polega na wymianie jonów Na^+ znajdujących się w strukturze szkła na jony H^+ , natomiast roztwory o odczynie zasadowym powodują odbudowę sieci przestrzennej szkła z powstawaniem rozpuszczalnych krzemianów. Podobnie jak porcelana szkło wykazuje odporność na czynniki chemiczne z wyjątkiem kwasu fluorowodorowego HF. Odporność zależy od składu chemicznego, szkła wysoko alkaliczne są nieco mniej odporne, a szkła zawierające więcej tlenków SiO_2 i Al_2O_3 wykazują większą odporność na działanie roztworów wodnych alkaliów.

1.2.7. Korozja materiałów bitumicznych

Asfalty są odporne na działanie większości agresywnych środowisk wodnych, które wywołują korozję betonu i stali. Ulegają działaniu jedynie silnych utleniaczy, np. dymiącego kwasu azotowego, stężonych kwasów siarkowego i chromowego, a także wolnych chlorowców i stężonych zasad, które powodują zmiękczenie twardego asfaltu. Rozpuszczają się natomiast w większości rozpuszczalników organicznych, a także w olejach i tłuszczach.

⁶ T. Wala i in. Sc. *Works of Inst. of Ceramics...*, 8, Warszawa – Opole, 2011

Pod wpływem tlenu z powietrza i światła, asfalty ulegają starzeniu. Przebiegają wówczas procesy utleniania oraz tworzenia nierozpuszczalnych i rozpuszczalnych produktów. Rozpuszczalne wykazują odczyn kwaśny i są agresywne w stosunku do metali.

Wszystkie produkty smołowe (smoły, paki) posiadają w swojej budowie reaktywne grupy funkcyjne, dlatego ich reaktywność i podatność na niszczenie są większe niż w przypadku asfaltów.

1.3. OCHRONA MATERIAŁÓW INŻYNIERSKICH PRZED KOROZJĄ

Aby ocenić zagrożenie korozyjne materiału należy zbadać wpływ środowiska oddziałującego na niego, a następnie określić jego agresywność wg obowiązujących norm prawnych. Podstawą oceny jest skład chemiczny środowiska i stężenie tworzących je substancji agresywnych. Zagrożenie klasyfikuje się w zależności od jego stanu skupienia, od warunków fizycznych środowiska (temperatura, wilgotność lub czynniki specjalne), jak i intensywności oddziaływania. Wyróżnia się trzy stopnie agresywności: słaby, średni i silny. Agresywność środowiska należy rozpatrywać indywidualnie dla każdego materiału i jego zastosowania (tablica na końcu podręcznika). Na podstawie oceny zagrożenia korozyjnego podejmuje się decyzję o konieczności zastosowania i rodzaju ochrony przed korozją.

1.3.1. Ochrona elementów metalowych

Zatrzymanie procesów korozji metali osiągnąć można różnymi sposobami. Do skuteczniejszych należy ochrona elektrochemiczna, metody izolacyjne i stosowanie inhibitorów korozji.

1.3.1.1. Ochrona elektrochemiczna

Ochrona elektrochemiczna polega na polaryzacji prądem stałym konstrukcji metalowej w środowisku korozyjnym, albo przez połączenie chronionej konstrukcji z metalem o potencjale bardziej elektroujemnym (ochrona protektorowa) lub bardziej elektrododatnim (ochrona anodowa) (p. 1.3.2).

Często stosowanym sposobem ochrony przed korozją stali jest stosowanie inhibitorów, powodujące zmniejszenie szybkości korozji (p.1.3.1). Ze względu na mechanizm działania podzielono je na anodowe (np. NaOH, Na₂CO₃) i katodowe (Ca(HCO₃)₂, ZnSO₄). Wprowadzając inhibitory należy znać mechanizm korozji.

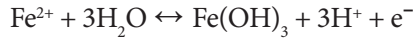
Diagram Pourboix na rys.1.9. przedstawia korozję żelaza w wodnym elektrolicie o stężeniu jonów Fe²⁺, wynoszącym 10⁻⁶ mola/dm³, o temperaturze 25°C.

Przy wzroście pH zmniejsza się wartość potencjału elektrody wodorowej (linia *a*) i tlenowej (linia *b*). Poniżej linii *a* następuje rozkład wody z wydzielaniem wodoru (H₂), a powyżej linii *b* rozkład wody z wydzielaniem tlenu (O₂).

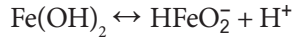
Linia 1 odpowiada utlenieniu i redukcji żelaza w zależności od pH i potencjału. Linia 2 opisuje stany równowagowe roztworu niezależne od pH. Linia 3 opisuje stan równowagi niezależny od potencjału.

Z diagramu wynikają dwa obszary korozji żelaza:

- pierwszy z tworzeniem jonów Fe^{2+} i Fe^{3+} przy $\text{pH} < 9$, wg reakcji:



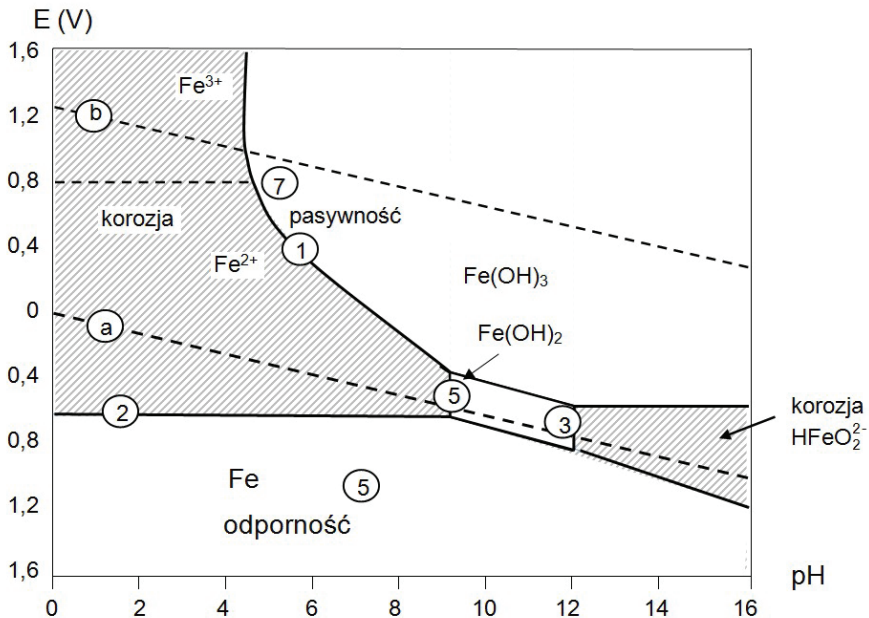
- drugi przy $\text{pH} > 13$ gdy powstają jony HFeO_2^- , zgodnie z reakcją:



Z przedstawionego na rysunku 1.9 diagramu można wnioskować o sposobie ochrony żelaza zagrożonego korozją:

- przez zmianę pH do wartości 10÷12,
- przez polaryzację katodową i obniżenie potencjału elektrodowego do wartości odpowiadającej obszarowi odporności (pkt. 6),
- przez polaryzację anodową i podwyższenie potencjału elektrodowego żelaza do wartości w obszarze pasywności (pkt. 7).

W materiałach żelbetowych, naturalną ochroną stali zbrojeniowej przed korozją jest nieskarbonatyzowana otulina betonowa, gdzie w wyniku procesów chemicznych podczas wiązania cementu, pH w cieczy porowej wynosi ok. 12,5. W takich warunkach na powierzchni zbrojenia tworzy się szczelna warstwa pasywna z tlenków żelaza II i III (rys.1.10).

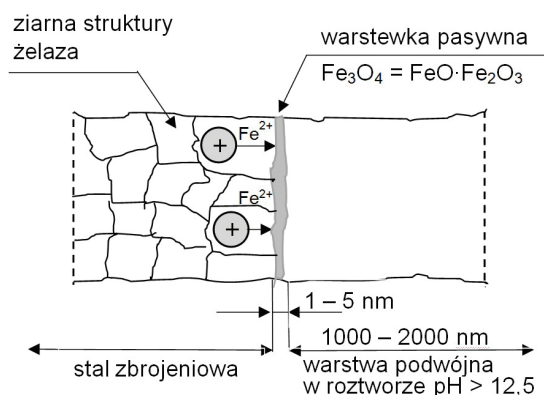


Rys. 1.9. Uproszczony diagram przedstawia zależność potencjału od pH dla żelaza.⁷

Linia przerywana a – oznacza wartość potencjału równowagowego elektrody wodorowej.

⁷ Z. Ściślewski, *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Warszawa 1999.

Ochrona katodowa, polega na polaryzacji katodowej, to jest na takim przesunięciu potencjału metalu względem środowiska, przy którym na powierzchni metalu stykającego się z elektrolitem zachodzą tylko reakcje redukcji. Przesunięcie takie można uzyskać przez wymuszony przepływ prądu stałego w układzie korodującym z zewnętrznego źródła lub przy przyłączeniu do metalu chronionego anod galwanicznych, czyli metalu łatwiej ulegającego korozji, tzw. protektorów. Należy przy tym zwrócić uwagę, że podstawowe reakcje katodowe powodują wzrost alkaliczności przy powierzchni chronionej, co może być przyczyną niszczenia np. powłok organicznych (materiał powłok współpracujących z ochroną katodową powinien być odporny na alkalia).



Rys. 1.10. Schemat warstewki pasywnej na powierzchni stali zbrojeniowej

Ochrona anodowa, polegająca na trwałej pasywacji stali w środowisku elektrolitycznym poprzez działanie zewnętrznego źródła prądu lub przy użyciu lokalnych katod galwanicznych (protektorów).

1.3.1.2. Izolacja metalu

Izolacja metalu od działania środowiska agresywnego przez wykonanie odpowiedniej bariery korozyjnej (np. powlekanie metalu farbami, emaliami ceramicznymi lub innymi metalami jak też wytworzenie na powierzchni metalu warstw pasywnych).

1.3.1.3. Inhibitory korozji

Zastosowanie inhibitorów korozji polega na wprowadzeniu do środowiska metalu środków, które w wieloraki sposób hamują reakcje elektrodowe; katodowe lub anodowe.⁸

Inhibitory są stosowane bardzo często w układach technicznych, np. dla zabezpieczenia aparatury chemicznej, zbiorników, armatury, rurociągów, w układach chłodniczych, w procesach trawienia, itp.

⁸ Z. Szklarska-Śmiałowska, *Inhibitory korozji metali*, Warszawa, 1971.

Ochrona materiału za pomocą inhibitorów korozji pod wieloma względami jest bardzo korzystnym rozwiązaniem i szeroko stosowanym w różnych gałęziach przemysłu, m.in. motoryzacyjnym, maszynowym czy elektronicznym. Związki te tworzą zwykle na powierzchni chronionego metalu warstewki ochronne, najczęściej grubości zaledwie kilku nanometrów, zmniejszające szybkość korozji. Inhibitorami korozji mogą być zarówno związki nieorganiczne (borany, fosforany, azotyny, krzemiany) jak i organiczne. Inhibitor może hamować reakcję zachodzącą na anodzie, np. podczas rozpuszczania zbrojenia (inhibitor anodowy – wodorotlenek jako składnik w otulinie betonowej) lub reakcję zachodzącą na katodzie (inhibitor katodowy – dodatki do betonu, powodujące powstawanie warstwy ochronnej na zbrojeniu).

Inhibitory katodowe nazywa się czasem precypitacyjnymi, ponieważ indukują wytrącanie na powierzchni katody elementu chronionego, nierozpuszczalnego osadu wodorotlenków lub węglanów, izolującego materiał od środowiska. Inhibitory anodowe, z reguły będące anionami, reagują na styku materiał – środowisko tworząc pasywacyjną warstwę tlenków (stąd inna nazwa tych inhibitorów – pasywacyjne), zapobiegającą migracji jonów metalu do otoczenia. Inhibitory są najczęściej stosowane jako dodatek do różnego rodzaju farb i pokryć. Są też dostępne inhibitory anodowo-katodowe, zwykle jest to mieszanina związków chemicznych zdolna hamować zarówno procesy katodowe jak i anodowe.

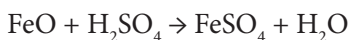
Inhibitory pasywacyjne (anodowe) to przede wszystkim chromiany, azotyny, molibdeniany oraz ortofosforany. Dwa pierwsze rodzaje inhibitorów mają tę zaletę, że działają silnie utleniająco nawet w przypadku braku tlenu, jednak od stosowania chromianów obecnie odchodzi się ze względu na ich szkodliwy wpływ na organizmy żywe, zaś azotyny mają tendencję do utleniania się do azotanów, tracąc swe właściwości. Molibdeniany i ortofosforany (częściej sześciometafosforany) są bardzo skutecznymi inhibitorami w środowisku bogatym w tlen. Polifosforany mają co prawda tendencję do wytrącania osadów w obecności soli wapnia, obecnych w naturalnych, twardych wodach, jednak opracowano już dodatki zapobiegające temu zjawisku. Ponadto polifosforany są podwójnie skuteczne, gdyż wykazują działanie mieszane, anodowo-katodowe.

Ich przewagą nad molibdenianami jest również mniejszy koszt, toteż są powszechniejsze w masowych zastosowaniach przemysłowych. Do inhibitorów precypitacyjnych należą sole cynku (cynk wytrąca się w postaci wodorotlenków, węglanów lub fosforanów). Najbardziej skuteczne w zabezpieczaniu miedzi są triazole np. benzotriazol (BZT) i tolytriazol (TTA), które wiążą się bezpośrednio z tlenkiem miedzi obecnym na powierzchni i tworzą cieniutki (monocząsteczkowy) film ochronny. Chronią miedź nawet w agresywnych dla nich roztworach amoniakalnych. Inny sposób zabezpieczania metali to inhibitory adsorpcyjne, które nie tworzą wiązania chemicznego z powierzchnią, lecz przylegają do niej – są adsorbowane. Jako inhibitory adsorpcyjne wykorzystuje się krzemiany lub związki organiczne takie jak aminy czy związki zawierające grupy hydroksylowe. Stosowanie inhibitorów „dwustronnych” (np. pochodne glicyny czy sulfonian alifatyczne) zapewnia ochronę przed korozją (za pomocą grupy hydrofilowej wiążą się z powierzchnią metalu) powodują też efekt hydrofobowy (apolarne grupy alkilowe odpychają cząsteczki wody).

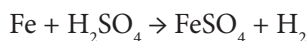
Tradycyjnie w środowisku alkalicznym stosuje się sole cyny, arsenu, niklu i magnezu, a w środowisku kwaśnym może to być krochmal, klej lub naturalne białko. Do zabezpieczania wyrobów z żelaza w kwasach stosuje się urotropinę lub sulfotlenek benzoilu o nazwie handlowej Tardiol. Niekiedy, w miarę wzrostu stężenia inhibitora stopień ochrony zwiększa się do wartości maksymalnej, po czym ulega obniżeniu (np.: zbyt duże stężenie tiomocznika w kwasie siarkowym prowadzi do przyspieszenia korozji stali). Przyczynami tego zjawiska mogą być m.in.: powstawanie rozpuszczalnych kompleksów inhibitora z metalem lub katodowa redukcja cząsteczek inhibitora. Skuteczność działania inhibitorów zależy w dużym stopniu od pH środowiska. Niektóre z nich są efektywne wyłącznie w roztworach obojętnych, natomiast w elektrolitach kwaśnych nie wpływają na szybkość korozji lub ją zwiększają. Istnieją także inhibitory, które wykazują dobre właściwości ochronne wyłącznie w środowisku kwaśnym.

Większość inhibitorów działa selektywnie, tzn. chroni tylko jeden metal lub grupę metali, natomiast nie wykazuje właściwości ochronnych wobec innych metali i stopów. Wyjątek stanowią chromiany, które posiadają zdolność pasywacji większości metali użytkowych. Ostatnio coraz bardziej popularne są lotne inhibitory korozji (ang. Volatile Corrosion Inhibitors – VCI). Aplikuje się je na etapie tworzenia elementów metalowych a także ich eksploatacji. Do tych inhibitorów należą lotne alkiloaminy, amyloaminy, morfolinyliny czy hydrazyna. W kontakcie z wilgotną powierzchnią metaliczną ulegają hydrolizie, wskutek czego powstaje ochronna warstwa o grubości kilku cząsteczek. Są to inhibitory proste i tanie w zastosowaniu, a dodatkowo przyjazne środowisku.

Inhibitory są powszechnie stosowane w kwaśnych kąpielach do trawienia stali. Proces trawienia ma na celu usunięcie produktów korozji lub zgorzelin powstających na metalach podczas obróbki termicznej. Grubość warstewki tlenkowej na skorodowanym metalu zwykle nie jest jednakowa, zatem po rozpuszczeniu tlenku, np. tlenku żelaza:



może dojść do roztwarzania też stali:



Dodatek inhibitora zapobiega reakcji roztwarzania metalu, co skutkuje oszczędnością trawionej stali i roztworu trawiącego, dodatkowo zmniejsza się ilość unoszonych oparów kwasu.

1.3.2. Ochrona konstrukcji betonowych przed korozją

Ogólne zasady ochrony konstrukcji betonowych można sformułować jako:

- ochronę przez odpowiednie ukształtowanie konstrukcji, zmniejszające agresywne oddziaływanie środowiska,
- ochronę materiałowo – strukturalną, czyli zwiększenie odporności materiału na działanie agresywnych środowisk przez odpowiedni dobór składu i struktury materiału,

- ochronę powierzchniową, czyli zwiększenie odporności konstrukcji przez ograniczenie (środowisko średnio agresywne) lub odcięcie (środowisko silnie agresywne) dostępu środowiska agresywnego; do ochrony powierzchniowej zalicza się:
 - ochronne obróbki powierzchniowe, czyli procesy przekształcania lub impregnacji stwardniałego betonu, takie jak hydrofobizacja żywicami krzemoorganicznymi (silikonowanie), krzemianowanie szkłem wodnym (silikatyzacja), fluatowanie roztworami fluorokrzemianów metali i inne,
 - izolacje z asfaltów i pap,
 - obsypki filtrujące, neutralizujące lub uszczelniające, np. z grysu lub tłuczniawapiennego,
 - powłoki malarskie z materiałów chemoodpornych o odpowiedniej grubości,
 - powłoki grubowarstwowe (1÷5 mm),
 - izolacje ciągłe z folii z tworzyw sztucznych lub z blach,
 - powłoki zbrojne (laminaty),
 - wykładziny chemoodporne,
- ochronę specjalną, np. katodową lub protektorową.

Ochrona konstrukcji betonowych przed korozją to złożone i trudne technicznie zadanie, a zarazem bardzo istotne dla gospodarki. Europejski Komitet Normalizacyjny opracował obszerną, dziesięcioczęściową serię norm EN 1504 pod ogólnym tytułem „Wyroby i systemy do ochrony i napraw konstrukcji z betonu. Definicje, wymagania, sterowanie jakością i ocena zgodności”. W 2010 r. PKN zakończył prace nad wprowadzaniem w Polsce norm z tej serii, dotyczących wyrobów i systemów do ochrony i napraw konstrukcji betonowych.

Zostały one wprowadzone do stosowania jako zharmonizowane normy europejskie o statusie Norm Polskich. W normie PN-EN 1504 – 9:2010 zamieszczono 11 zasad dotyczących napraw betonu.

Rozróżnione zostały zasady ochrony i napraw betonu wynikających z wad betonu oraz korozji zbrojenia (tablica IV). Zasady naprawy samego betonu dotyczą:

- ochrony przed wnikaniem,
- ograniczenia zawilgocenia,
- odbudowy elementu betonowego,
- wzmocnienia konstrukcji,
- zwiększenia odporność na czynniki fizyczne,
- odporności na czynniki chemiczne.

Natomiast w przypadku korozji zbrojenia lub niebezpieczeństwa, że taka korozja wystąpi w przyszłości, norma przewiduje 5 kolejnych zasad napraw.

Są one następujące:

- utrzymanie lub przywrócenie stanu pasywnego stali zbrojeniowej,
- podwyższenie oporności elektrycznej otuliny betonowej,
- kontrola obszarów katodowych,
- ochrona katodowa,
- kontrola obszarów anodowych.

1.4. ZADANIA DOŚWIADCZALNE NR 1: KOROZJA METALI – BADANIA TESTOWE

Cel ćwiczenia: Procesy korozji można zaobserwować, przygotowując odpowiednie stanowiska laboratoryjne i wykonując proste eksperymenty. Można w taki sposób poznać zarówno mechanizm korozji, objawy oraz obliczyć jej podstawowe parametry. Jest to skuteczne ugruntowanie wiedzy teoretycznej i lepsze poznanie przez studenta zagadnień związanych z niszczeniem materiałów jak i ich ochroną.

1.4.1. Korozja chemiczna metali

Materiały:

Płytką stalową, środek odtłuszczający, pęseta, palnik gazowy, waga analityczna

Wykonanie ćwiczenia:

Płytkę stalową oczyścić papierem ściernym, odtłuścić w benzynie, wysuszyć w strumieniu suchego, ciepłego powietrza. Przygotowaną próbkę zważyć na wadze analitycznej oraz zmierzyć jej powierzchnię. Następnie próbkę należy ogrzać do czerwonego żaru w płomieniu utleniającym palnika gazowego. Płytkę stalową, pokrytą stalowoszarą warstwą tlenku (jest to przeważnie Fe_3O_4) ostudzić w ekcykatorze i ponownie zważyć.

- a) Obliczyć grubość x warstwy tlenkowej, przyjmując masę molową Fe_3O_4 równą 231,5 g/mol, masę atomową tlenu 16,0 g/mol ze wzoru:

$$x = \frac{\Delta m \cdot 231,5}{F \cdot p \cdot 48}$$

gdzie:

Δm – przyrost masy próbki, [g]

F – powierzchnia próbki, [cm^2]

ρ – gęstość powstającego Fe_3O_4 (5,18 g/ cm^3)

- b) Oblicz zmianę grubości warstwy powierzchniowej.

1.4.2. Korozja elektrochemiczna metali – powłoki anodowe i katodowe

Materiały:

Płytki stalowe, płytka stalowa ocynkowana, płytka ocynkowana, kwas siarkowy 0,5 M, $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ (odczynnik do analizy jakościowej), 2 zlewki o poj. 50 cm^3 .

Wykonanie ćwiczenia:

Do dwóch zlewek o pojemności 50 cm^3 wlać po ok. 25 cm^3 wody destylowanej oraz 3 cm^3 0,5 M roztworu kwasu siarkowego i kilka kropli sześciocyjanożelazianu potasu $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ (odczynnik reaguje z jonami żelazowymi Fe^{2+} tworząc błękitne zabarwienie błękitu pruskiego). Do jednej włożyć kawałek ocynkowanej płytki stalowej; do drugiej kawałek płytki stalowej ocynkowanej; obie płytki o lekko uszkodzonej krawędzi. Zaobserwować, w której ze zlewek pojawi się niebieskie zabarwienie. Obserwacje i wnioski zestawić w tab.1.1 napisać zachodzące reakcje.

Tabela 1.1. Wzór sprawozdania: ochrona stali powłokami anodowymi i katodowymi

L.p.	Rodzaj powłoki	Reakcje	Wnioski
1.	Stal + powłoka Zn		
2.	Stal + powłoka Sn		

1.4.3. Wpływ środowiska korozyjnego na szybkość korozji cynku

Materiały:

Granulki czystego cynku, drut miedziany, kwas siarkowy 0,5 M, CuSO_4 (roztwór do badań jakościowych), 2 zlewki 20÷50 cm³.

Wykonanie ćwiczenia:

Do dwóch zlewek 20÷50 cm³ wlać po około 5 cm³ 0,5 M kwasu siarkowego i wrzucić po małym kawałku cynku. Granulkę cynku w jednej zlewce zetknąć z drutem miedzianym i obserwować różnicę szybkości zachodzących procesów. Zwrócić uwagę, na którym metalu wydziela się wodór. Po dokonaniu obserwacji wyjąć drut miedziany ze zlewki. Gdy szybkość wydzielania wodoru w obydwu zlewkach będzie znów jednakowa, dodać do jednej z nich kilka kropli roztworu siarczanu miedziowego CuSO_4 . Obserwować zmianę szybkości wydzielania się wodoru w tej zlewce. Obserwacje i wnioski zanotować w tab. 1.2. Napisać zachodzące reakcje.

Tabela 1.2. Wzór sprawozdania: badanie szybkości korozji

L.p.	Środowisko korozyjne	Reakcje	Wnioski
1.	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4$		
2.	$\text{Zn} + \text{Cu} + \text{H}_2\text{SO}_4$		
3.	$\text{Zn} + \text{H}_2\text{SO}_4 + \text{CuSO}_4$		

1.4.4. Wpływ chlorków na aktywność korozyjną stali

Materiały:

Płytkę stalową, 0,1 M roztwór NaCl, $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ 1%, fenoloftaleina 1%, papier ścierny, bibuła.

Wykonanie ćwiczenia:

Płytkę stalową oczyścić starannie papierem ściernym i bibułą. Nanieść na nią kilka dużych kropli odczynnika składającego się ze 100 cm³ 0,1 M roztworu NaCl, 2 cm³ 1% roztworu sześciocyjanożelazianu potasu $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ i 0,5 cm³ 1% roztworu fenoloftaleiny. Chlorek sodu jest składnikiem aktywnym roztworu, powodującym korozję. Obecność $\text{K}_3(\text{Fe}(\text{CN})_6)$ umożliwi wykrycie jonów żelazawych Fe^{2+} , a fenoloftaleina pozwala stwierdzić odczyn roztworu.

Po pewnym czasie działania odczynnika na płytkę ustali się charakterystyczne zabarwienie poszczególnych części kropli. Obserwacje i wnioski zestawić w tabeli 1.3.

Tabela 1.3. Wzór sprawozdania

Obszar kropli	Zabarwienie	Reakcja elektrodowa	Biegun ogniwa korozyjnego	Wnioski
Część zewnętrzna				
Część wewnętrzna				
Granica między częścią zewnętrzną i wewnętrzną				

1.4.5. Wyznaczanie prądu korozyjnego metoda potencjostatyczną

Materiały:

Próbki stali zwykłej i nierdzewnej, roztwór korozyjny (np. 10% kwas siarkowy), środek odftuszający, naczynko badawcze, papier ścierny.

Wykonanie ćwiczenia:

Prąd korozyjny jest sumarycznym natężeniem prądu, przepływającym między anodowymi i katodowymi miejscami powierzchni metalu. Potencjał i prąd korozyjny zależą od:

- rodzaju powierzchni metalu,
- składu powierzchni metalu,
- struktury powierzchni metalu,
- stanu powierzchni metalu,
- składu roztworu,
- panujących warunków fizycznych.

W próbkę stali korozja może zachodzić z różną szybkością. Czynniki decydujące o szybkości korozji:

- rodzaj stali,
- rodzaj elektrolitu – ośrodka, w którym zachodzi korozja,
- opór w ogniwie (np. przewodność ośrodka korozyjnego),
- polaryzowalność elektrod, czyli różnica pomiędzy potencjałem metalu katody i anody w ogniwie.

Potencjałowi korozyjnemu odpowiada prąd korozyjny, który jest jednakowy dla reakcji katodowej i anodowej i wielkość tego prądu decyduje o szybkości korozji. Prąd korozyjny można oszacować na podstawie I Prawa Faradaya znając szybkość korozji.

O szybkości procesu korodowania decydują obie reakcje, anodowa i katodowa, zatem szybkość będzie zależeć od rodzaju metalu, ośrodka a także zdolności do polaryzacji (polaryzowalności w ogniwie). Prąd korozyjny można też wyznaczyć metodą potencjostatyczną.

Podczas doświadczenia należy rejestrować natężenie prądu w zależności od skokowych zmian potencjału: $I = f(E)$. Parametry pracy ustawić zgodnie ze wskazówkami prowadzącego ćwiczenia.

Próbkę metalu, odpowiednio przygotowaną i zmierzoną, umieścić w naczyniu korozyjnym, następnie zmontować aparaturę. Pomiar zaczynać od prądów o wartościach ujemnych, polaryzować w kierunku anodowym, następuje przejście przez punkt 0, po czym można już zaobserwować dodatnie wartości prądu.

Wykonanie ćwiczenia:

- przygotowanie roztworu do badania i próbek badanych metali wg wskazań prowadzącego,
- umieszczenie elektrod w naczyniu pomiarowym z roztworem i podłączenie do potencjostatu,
- ustalenie warunków pomiaru krzywej polaryzacji,
- pomiary krzywych polaryzacji anodowej i katodowej (automatyczny zestaw pomiarowy) dla badanych metali.

Opracowanie wyników

Określenie potencjałowych zakresów występowania odporności, korozji i pasywności badanych metali na podstawie analizy zarejestrowanych krzywych polaryzacji. Porównanie z wnioskami z analizy wykresów E-pH dla tych metali, określenie produktów korozji. Sporządzenie sprawozdania według dostarczonego wzoru.

Zanotować wyniki pomiarów: gęstość prądu korozyjnego, opór polaryzacyjny, potencjał korozyjny. Sporządzić wykresy i dołączyć do sprawozdania. Opracować wnioski. Wyniki badań zestawzić w tabeli 1.4.

Tabela 1.4. Wzór sprawozdania

Ośrodek korozyjny	Powierzchnia próbki stali [cm ²]		Potencjał elektrodowy	Gęstość prądu korozyjnego	Szybkość korozji
	zwykła	nierdzewna	[V]	[A/m ²]	[g/cm ² rok]

1.5. ZADANIE DOSWIADCZALNE NR 2: BADANIA EFEKTYWNOŚCI INHIBITORÓW KOROZJI

Laboratoryjne badania inhibitorów korozji można przeprowadzić metodami analitycznymi lub elektrochemicznymi (tablica V).

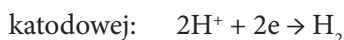
Badania analityczne wykonuje się na drodze oceny ubytku wagowego próbek metalowych eksponowanych w środowisku korozyjnym bez i z inhibitorem (badania grawimetryczne) lub na podstawie oznaczania zawartości produktów korozji w środowisku korozyjnym bez i z inhibitorem, np. jonów metalu po ekspozycji, czy ilości powstałych gazów.

Badania elektrochemiczne wykonuje się na drodze analizy krzywych polaryzacyjnych. Skuteczność ochronnego działania inhibitorów można określić też za pomocą testu elektrochemicznego.

Dodatkowo uzupełnić badania można wykonując próby wytrzymałości mechanicznej i oceną wizualną próbek przed i po ekspozycji. Otrzymanie jednoznacznych i powtarzalnych wyników wymaga jednakowego przygotowania próbek oraz zachowania parametrów fizycznych badań, jak temperatura, szybkość mieszania itp.

1.5.1. Badania wpływu inhibitora na szybkość korozji metodami analitycznymi

Celem ćwiczenia jest zbadanie skuteczności ochronnej inhibitora, poprzez określenie wpływu jego stężenia na kinetykę roztwarzania stali w mocnym kwasie metodą pośrednią i grawimetryczną. Podczas procesów korozyjnych przebiegających na powierzchni stali w kwasach, tworzą się lokalne mikroogniwa, w których równolegle bieżą reakcje: utleniania żelaza (reakcja anodowa) oraz redukcji jonów lub cząsteczek znajdujących się w roztworze (reakcja katodowa), według reakcji:



Procesy anodowe i katodowe prowadzą do zmiany masy substratów i produktów w jednostce czasu. Zależność pomiędzy szybkością reakcji elektrodowej, a ilością reagentów określa Prawo Faradaya: $dm = k \int I \, dt$, gdy natężenie prądu jest stałe w czasie t trwania procesu elektrochemicznego:

$$\Delta m = k \cdot I \cdot t \quad \text{lub} \quad v = \frac{I \cdot v_0}{z \cdot F}$$

gdzie:

Δm – zmiana masy reagenta w stanie stałym [g],

v – objętość wydzielonego produktu w stanie gazowym [dm³], $v_0 = 22,4$ dm³/mol,

k – równoważnik elektrochemiczny reagenta : $k = M/z \cdot F$,

I – natężenie prądu [A],

t – czas [s],

M – masa molowa metalu ulegającego utlenieniu,

z – ilość moli elektronów, biorących udział w reakcji anodowej,

F – stała Faradaya (96450C/mol).

Z równań elektrodowych wynika, że ilość przekorodowanego żelaza jest wprost proporcjonalna do ilości wodoru wydzielonego podczas reakcji (pod warunkiem, że reakcja na katodzie jest jedynym procesem katodowym zachodzącym w układzie). Wielkość korozji można zatem określić pośrednio wyznaczając doświadczalnie ilość wydzielonego wodoru. Zgodnie z reakcją elektrodową roztwarzaniu 1 mola żelaza towarzyszy wydzielenie 1 mola gazowego wodoru.

Drugim analitycznym sposobem określania szybkości korozji jest metoda wagowa, która opiera się na wyznaczeniu ubytku masy próbki w wyniku roztwarzania. Porównanie ubytku masy próbki wyliczonego na podstawie ilości wydzielonego wodoru oraz oznaczonego wagowo pozwala rozstrzygnąć czy proces korozji kwasowej jest jedynym procesem korozyjnym w badanym układzie.

Odczynniki i sprzęt laboratoryjny

Badany materiał: blaszki stalowe.

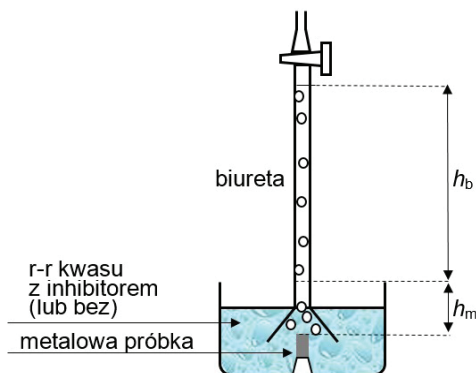
Środowiskiem korozyjnym jest mocny kwas H_2SO_4 lub HCl o stężeniu 10%, 15% lub 20%. Jako inhibitor zastosowano tiomocznik $(NH_2)_2CS$ o stężeniu $0,001g/dm^3$, $0,01g/dm^3$, $0,1g/dm^3$. (W próbce porównawczej brak tiomocznika).

Alkohol metylowy lub etylowy skażony lub aceton.

Sprzęt: zlewki 800 cm, biurety gazowe, pipety: $0,1\text{ cm}^3$, 1 cm^3 , 10 cm^3 , papier ścierny, pompka gumowa, waga analityczna.

1.5.1.1. Wykonanie ćwiczenia metodą pośrednią⁹

- Próbki stali oczyścić papierem ściernym, dokładnie wypłukać w strumieniu wody wodociągowej, wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej.
- Zmierzyć krawędzie próbek i obliczyć ich powierzchnię poddaną korozji.
- Próbki przemyć alkoholem lub acetonem, umieścić w zestawie pomiarowym, którego schemat przedstawia rys.1.11. Do zlewki nalać odmierzoną ilość roztworu kwasu (bez lub z określoną ilością inhibitora) i podciągnąć roztwór do górnej podziałki skali biurety gazowej.



Rys.1.11. Zestaw pomiarowy do określenia ilości (objętości) wydzielonego wodoru

- Żądane stężenie inhibitora uzyskuje się wprowadzając do roztworu kwasu odpowiednią ilość roztworu inhibitora (tutaj tiomocznika) odmierzoną za pomocą pipety.
- Od momentu zamknięcia kurka biurety należy odczytywać co 5 minut poziom cieczy w biurecie. Czas trwania pomiaru: 50 min. Wyniki pomiarów zanotować w tabelach – wzory sprawozdania.

⁹ www.chfie.agh.edu.pl/cf/19

- Odczytać temperaturę i ciśnienie barometryczne. Zmierzyć wysokość słupa cieczy zajmującego w biurecie objętość 10 cm^3 oraz tzw. część stałą, h_m (od dolnej podziałki skali do górnej krawędzi próbki).

Opracowanie wyników pomiarów:

- 1) Na podstawie objętości wydzielającego się wodoru należy wyliczyć liczbę moli gazu. W obliczeniach należy uwzględnić poprawki: na prężność pary wodnej nad roztworem (tabela 1.4) oraz na ciśnienie słupa cieczy w biurecie:

$$p_{\text{H}_2} = P - p_{\text{H}_2\text{O}} - h \rho g$$

gdzie:

- p_{H_2} – ciśnienie cząstkowe wodoru w biurecie, [Pa],
- P – ciśnienie barometryczne, [Pa],
- $p_{\text{H}_2\text{O}}$ – ciśnienie pary wodnej nad roztworem kwasu siarkowego (tab.1.5),
- h – wysokość słupa cieczy w biurecie, [m],
- ρ – gęstość roztworu kwasu (tabela 1.5),
- g – przyspieszenie ziemskie ($9,8 \text{ m/s}^2$).

Podczas wykonywania obliczeń należy pamiętać o uzgodnieniu jednostek.

- 2) Korzystając z prawa Clapeyrona obliczyć liczbę moli wydzielonego wodoru n_{H_2} :

$$p_{\text{H}_2} V = n_{\text{H}_2} RT$$

gdzie:

- V – objętość wydzielonego wodoru, [m^3],
- R – stała gazowa ($8,31 \text{ J/mol K}$),
- T – temperatura [K].

Tabela 1.5. Prężności pary oraz gęstość roztworów kwasu siarkowego w różnych temperaturach.

L.p.	stężenie H_2SO_4	temperatura	$p_{\text{H}_2\text{O}}$ nad H_2SO_4	gęstość H_2SO_4
	% wag.	$^{\circ}\text{C}$	Pa	kg/dm^3
1.	10	15	1639	1,07
		20	2239	
		25	3026	
2.	15	15	1560	1,11
		20	2119	
		25	2979	
3.	20	15	1506	1,14
		20	2053	
		25	2786	

1.5.1.2. Badanie korozji metodą grawimetryczną

Metoda grawimetryczna polega na określeniu strat korozyjnych próbki w wyniku ubytku masy po zanurzeniu w roztworze korozyjnym. Masę próbek należy określać na wadze analitycznej z dokładnością $\pm 0,001$ g. Przygotowanie próbek, wykonanie i opracowanie badań należy przeprowadzać zgodnie z wymaganiami zawartymi w aktualnych normach (tablica V).

Metoda grawimetryczna jest bardzo przydatna do oceny korozji ogólnej lub powierzchniowej.

Pozwala na uzyskanie względnie dokładnych informacji na temat odporności metali na korozję w określonych warunkach oraz określenie średniej szybkości korozji badanego materiału. Nie daje informacji o mechanizmach procesów korozyjnych.

Badanie polega na ekspozycji w określonym czasie badanych próbek stali w środowisku korozyjnym, w określonych warunkach (np. jak fot. 1.7)



Fot. 1.7. Próbkę stali St3S, po 28-dniowej ekspozycji w rozcieńczonym kwasie siarkowym. Po lewej próbka w roztworze bez inhibitora, dwie po prawej z dodatkiem inhibitora.

Po zakończeniu pomiaru, próbkę należy natychmiast wyjąć z roztworu, przemyć w strumieniu wody, ścierając szczoteczką ciemny nalot. Po opłukaniu w alkoholu wysuszyć i zważyć na wadze analitycznej.

Opracowanie wyników pomiarów

- 1) Obliczyć masę przekorodowanego żelaza Δm , a następnie przeliczyć ubytek masy metalu na jednostkę powierzchni próbki U . Wyniki obliczeń zestawić w tabeli – wzór sprawozdania.
- 2) Sporządzić wykres zależności $U = f(t)$, a następnie wyznaczyć graficznie szybkość korozji V_{kor} wyrażoną w $\text{g}\cdot\text{cm}^{-2}$ jest to tangens kąta nachylenia prostej względem osi czasu). W oparciu o prawo Faradaya, uzyskane wielkości V_{kor} należy przeliczyć na gęstość prądu korozyjnego i_{kor} wyrażoną w A/cm^2 .

- 3) Na podstawie ubytku masy wyznaczonego metodą wagową obliczyć gęstość prądu korozyjnego i'_{kor} i porównać z wartościami wyznaczonymi metodą pośrednią.
- 4) Obliczyć skuteczność działania inhibitora η czyli procentowe zmniejszenie szybkości korozji w wyniku działania inhibitora:

$$\eta = \frac{(V_{kor.o} - V_{kor.inh}) \cdot 100\%}{V_{kor.o}}$$

gdzie:

$V_{kor.o}$ – szybkość korozji bez inhibitora,

$V_{kor.inh}$ – szybkość korozji w roztworze o określonym stężeniu inhibitora c_{inh}

- 5) Wykreślić zależność $\eta = f(c_{inh})$.

Wzór sprawozdania

Tabela 1.6. Wyniki pomiarów podczas kwasowego roztwarzania stali w obecności/ bez inhibitora

L.p.	Warunki doświadczenia – dane wyjściowe			Jednostki	Wartości
1.	Środowisko korozyjne:			[%]	
2.	Inhibitor korozji:			[g/dm ³]	
3.	Powierzchnia próbki stali, S			[cm ²]	
4.	Ciśnienie barometryczne, p			[Pa]	
5.	Temperatura, T			[K]	
6.	Gęstość roztworu, ρ			[g/cm ³]	
7.	Masa próbki przed pomiarem, m ₁			[g]	
8.	Masa próbki po pomiarze, m ₂			[g]	
9.	Ubytek masy, Δm = m ₂ - m ₁			[g]	
10.	Masa skorodowanego żelaza na jednostkę powierzchni U = Δm/S			[g/cm ³]	
11.	Gęstość prądu korozyjnego i'kor			[A/ cm ³]	
12.	Skuteczność działania inhibitora η			[%]	
Czas pomiaru t [min]	Objętość wodoru V [cm ³]	Wysokość słupa cieczy w biurecie h [cm]	Ciśnienie wodoru p _{H2} [Pa]	Ilość moli wodoru n _{H2} [mol]	Ubytek masy żelaza Δm [g]
0					
5					
...					
50					
Obliczenia i wnioski					

1.5.2. Badania wpływu inhibitora na szybkość korozji stali metodami elektrochemicznymi

Badania elektrochemiczne korozji polegają na określeniu natężenia prądu korozyjnego metodą potencjometryczną na drodze analizy krzywych polaryzacyjnych. Ubytek masy badanej próbki stalowej można wyznaczyć z I prawa Faradaya.

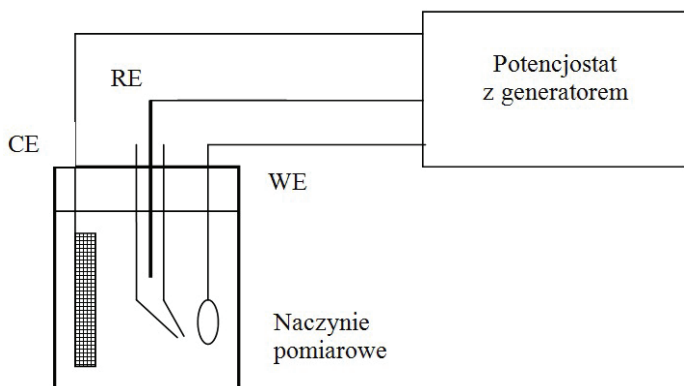
Normy prawne dotyczące badań korozji metodami elektrochemicznymi podane są w tablicy V w rozdziale 8).

Celem ćwiczenia jest określenie skuteczności ochronnej inhibitora oraz poznanie charakteru oddziaływania inhibitora. Na podstawie wyników pomiarów krzywych polaryzacji anodowej możliwe jest określenie warunków (zakresów potencjału) występowania odporności, korozji i pasywności wybranych metali w badanym roztworze korozyjnym.

Określenie skuteczności ochronnej inhibitora

Skuteczność ochronną inhibitora (η) można określić na podstawie różnicy wartości prądów efektywnych, *płynących* w układzie elektrolitycznym, gdzie elektrodami badanymi są dwie płytki z tego samego metalu, zanurzone w roztworze kwasu bez inhibitora (i_0) i z inhibitorem (i_{inh}), polaryzowanych stałym napięciem.

Wygodnym sposobem określania szybkości reakcji elektrochemicznych jest pomiar natężenia prądu tych reakcji. Zgodnie z pierwszym prawem Faradaya ubytek masy metalu (ubytek korozyjny) jest proporcjonalny do natężenia prądu reakcji, której ten metal ulega, na przykład reakcji utlenienia metalu do jonu lub do tlenku. Aby wyznaczyć szybkość reakcji korozyjnych metalu w danym roztworze korozyjnym (o określonym pH) mierzona jest zależność natężenia prądu reakcji lub gęstości prądu reakcji od potencjału metalu. Ta zależność, zwana krzywą polaryzacji, jest rejestrowana przy wymuszonej zmianie potencjału metalu (polaryzacji) w roztworze korozyjnym. Krzywa polaryzacji otrzymana przy zwiększaniu potencjału metalu (badane są wtedy jego reakcje korozyjne) jest nazywana krzywą polaryzacji anodowej.



Rys. 1.12. Schemat układu pomiarowego: CE – przeciwelektroda, RE – elektroda odniesienia, WE – elektroda badana

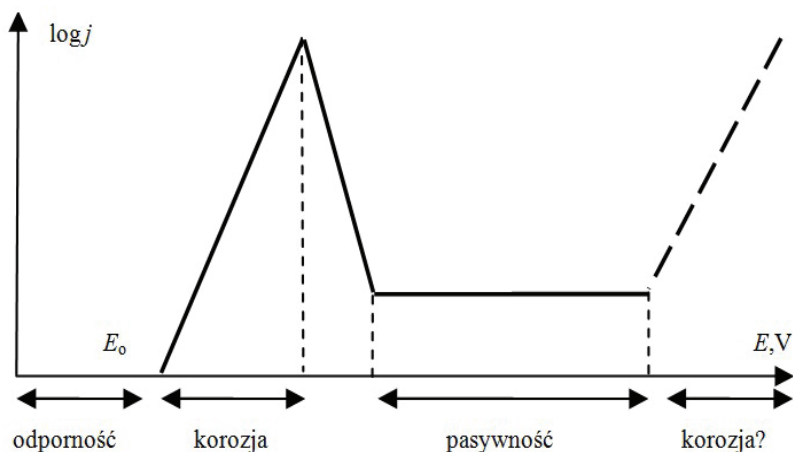
Pomiary krzywych polaryzacji są wykonywane w układzie pomiarowym przedstawionym na rys. 1.12.

W naczyniu pomiarowym w badanym roztworze znajdują się trzy elektrody: badany metal – elektroda badana (WE – working electrode), elektroda odniesienia (RE – reference electrode) i przeciwelektroda (CE – counter electrode). Do pomiaru potencjału metalu jest potrzebna elektroda odniesienia (o stałym potencjale). Najczęściej jest to nasycona elektroda kalomelowa, której potencjał względem standardowej elektrody wodorowej w temperaturze 25°C wynosi 242 mV.

Pomiędzy elektrodą badaną i przeciwelektrodą (z inertnego metalu – platyny) płynie prąd powodujący zmiany potencjału elektrody badanej. Przebieg pomiaru sterowany jest poprzez komputer sprzężony z potencjostatem. Potencjostat generuje takie natężenia prądu, aby potencjał elektrody badanej zmieniał się zgodnie z założonym programem. Najczęściej są to zmiany skokowe. Po każdym skoku rejestrowana jest wartość natężenia prądu reakcji. W ten sposób powstaje krzywa polaryzacji (zależność gęstości prądu lub logarytmu gęstości prądu od potencjału elektrody).

Określenie charakteru oddziaływania inhibitora

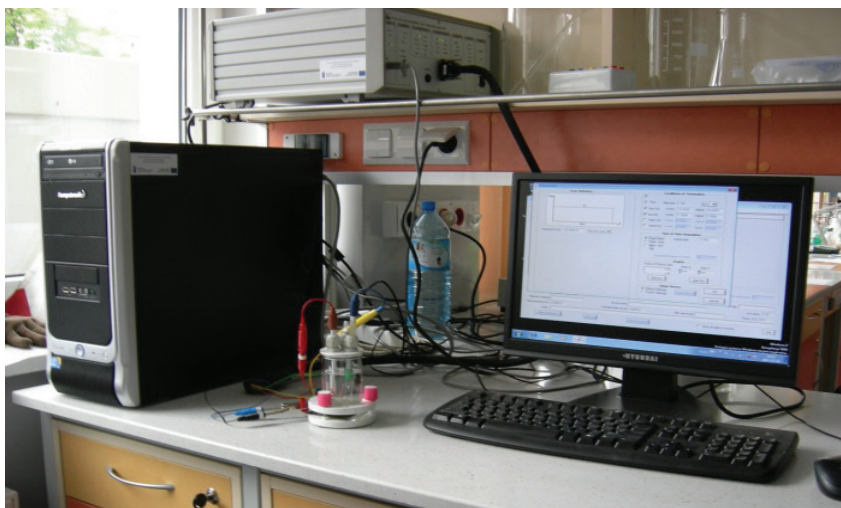
Analiza przebiegu krzywych polaryzacji anodowej pozwala określić, jakim reakcjom korozyjnym ulega metal w badanym roztworze w różnych zakresach potencjału. Na rysunku 1.13 przedstawiono schematycznie typowe przebiegi krzywych polaryzacji. Metal wykazuje w roztworze charakterystyczny potencjał E_0 , przy którym prąd nie płynie (w rzeczywistości przy tym potencjale prąd reakcji utleniania jest równy prądowi reakcji redukcji). Przy potencjałach niższych od E_0 reakcje utleniania metalu zachodzą bardzo wolno i można przyjąć, że jest to zakres odporności metalu. Reakcje anodowe dominują przy potencjałach wyższych od E_0 .



Rys. 1.13. Przebiegi krzywych polaryzacji anodowej przy występowaniu: korozji, a przy wyższych potencjałach pasywności i ponownie korozji metalu.

Szybki wzrost prądu przy zwiększaniu potencjału odpowiada reakcji korozyjnej, w której metal utlenia się do jonu metalu. Jest to więc potencjałowy zakres korozji metalu. Natomiast nieznaczne natężenie prądu, mało zależne od potencjału odpowiada utlenianiu metalu do tlenku, lub wytworzeniu warstwy pasywnej wskutek obecności inhibitora. Ta niewielka gęstość prądu wynika ze znikomej szybkości reakcji korozyjnej zachodzącej na metalu pokrytym warstwą pasywną.

Taki przebieg krzywej polaryzacji wyznacza potencjałowy zakres pasywności metalu. Metal może ulegać korozji przy niskich potencjałach, przy wyższych wykazywać pasywność, a przy jeszcze wyższych ponownie ulegać korozji. Tworzeniu warstwy pasywnej towarzyszy wtedy spadek gęstości prądu do nieznacznych wartości. Po utworzeniu warstwy pasywnej gęstość prądu słabo zależy od potencjału (w potencjałowym zakresie pasywności).



Fot. 1.8. Stanowisko do badań potencjostatycznych na urządzeniu pomiarowym ATLAS 0531

Wykonanie ćwiczenia

- przygotowanie roztworów kwasów z/bez inhibitorów do badania, wg wskazań prowadzącego,
- przygotowanie badanych próbek metali wg p. 1.4.2,
- umieszczenie elektrod w naczyniu pomiarowym z badanym roztworem i podłączenie do potencjostatu, po umieszczeniu badanej elektrody w naczyniu pomiarowym należy odczekać w celu ustalenia się potencjału korozyjnego,
- ustalenie warunków pomiaru krzywej polaryzacji, odczytywanie wartości prądu co 60 sekund, zarówno w badanym roztworze bez dodatku inhibitora jak i w roztworze po dodaniu inhibitora; stosowana szybkość zmian potencjału – 50 mV/min. Zakres i kierunek zmian potencjału zależy od badanego materiału,
- zestawienie wyników pomiarów w tabeli wg załączonego wzoru sprawozdania.

Opracowanie wyników pomiarów

- a) Ocena charakteru zniszczeń korozyjnych.
- b) Wykreślenie krzywych $\lg i = f(t)$.
- c) Określenie szybkości korozji, posługując się I prawem Faradaya dla wszystkich badanych przypadków.
- d) Wykreślenie uzyskanych potencjostatycznych krzywych polaryzacyjnych próbek eksponowanych w określonym środowisku korozyjnym bez i z inhibitorem i wyciągnięcie wniosków o wpływie inhibitora na przebieg przedstawionych krzywych.
- e) Określenie potencjałowych zakresów występowania odporności, korozji i pasywności badanych metali na podstawie analizy zarejestrowanych krzywych polaryzacji – charakteru działania inhibitora.
- f) Obliczenie skuteczności ochronnej inhibitora.
- g) Sporządzenie sprawozdania według tabeli 1.7.

Tabela 1.7. Wzór sprawozdania: Wpływ inhibitora na korozję stali

Warunki doświadczenia – dane wyjściowe		Jednostki	Wartości			
Rodzaj roztworu:		–				
Temperatura roztworu		[°C]				
pH roztworu		–				
Rodzaj i stężenie inhibitora		[%]				
Badany metal		–				
Powierzchnia badanej elektrody		[cm ²]				
Potencjał startowy		[V]				
Skok potencjału		[V]				
Szybkość zmian potencjału		[mV/min]				
Lp.	Potencjały badanych elektrod	Gęstość prądu [mA/cm ²]		Szybkość korozji		Uwagi
	[mV]	Bez inhibitora	Z inhibitorem	Bez inhibitora	Z inhibitorem	
1.						
2.						
3.						

2. ODDZIAŁYWANIE ŚRODOWISKA NATURALNEGO NA MATERIAŁY INŻYNIERSKIE

Materiały na zewnętrznych ścianach budowli, inne elementy konstrukcyjne, jak też wszelkiego rodzaju maszyny i urządzenia, mające bezpośredni kontakt ze środowiskiem zewnętrznym, są szczególnie narażone na różnego rodzaju czynniki destrukcyjne. Główne media, które są naturalnym naszym otoczeniem na ziemi to powietrze atmosferyczne i woda. Materiały eksploatowane w powietrzu ulegają korozji atmosferycznej, dzieje się to zarówno w środowisku miejskim, jak i wiejskim czy w szczególności przemysłowym. Materiały pracujące w środowisku wód naturalnych też korodują.

2.1. KOROZJA W WARUNKACH ATMOSFERYCZNYCH

Korozja atmosferyczna to niszczące działanie wilgotnego powietrza oraz znajdujących się w nim zanieczyszczeń na ciała stałe. Problemy korozji atmosferycznej oraz związane z nimi zagrożenia występują obecnie we wszystkich dziedzinach techniki. Zagrożenia te występują szczególnie wyraźnie w warunkach agresywnych atmosfer a głównymi stymulatorami korozji są gazowe i stałe produkty spalania paliw węglowych. Substancje te potęgują działanie naturalnych czynników korozyjnych występujących w atmosferze, tj. dużej wilgotności względnej powietrza oraz promieniowania ultrafioletowego i ciepłego. Źródłem zanieczyszczenia atmosfery dwutlenkiem siarki są przede wszystkim zakłady energetyczne, pracujące na zasilanych paliwach stałych (elektrownie, elektrociepłownie, kotłownie), ponadto zakłady chemiczne, rafineryjne itp. Inne zanieczyszczenia gazowe jak tlenki azotu, amoniak, siarkowodor w znaczących ilościach występują głównie wokół specyficznych zakładów przemysłu chemicznego. Chlorki, istotny czynnik środowiskowy, występują głównie na wybrzeżu, jako aerozol wody morskiej, również w znacznych ilościach na terenie dużych okręgów przemysłowych. Dodatkowo w środowiskach nie tylko przemysłowych może występować znaczne zapylenie. Pył, nawet obojętny chemicznie, na ogół przyspiesza procesy korozyjne ze względu na higroskopijne pobieranie i przetrzymywanie wilgoci z powietrza. Korozja może dotyczyć wielu różnych substancji: metalu, kamienia, betonu, szkła, tworzyw polimerowych, farb, powłok lakierniczych, itd.

Korozja atmosferyczna metali spowodowana jest działaniem wilgoci w zanieczyszczonym powietrzu, oraz ciągłego dostępu tlenu jako depolaryzatora. Mechanizm zachodzących procesów chemicznych jest zwykle taki sam – przebiega korozja elektrochemiczna. Od stopnia nawilgocenia powietrza oraz rodzaju i stężenia zanieczyszczeń zależy szybkość i charakter procesu korozyjnego (tablice VI i VII).

Dla każdego metalu i środowiska korozyjnego, nie będącego roztworem, istnieje pewna określona wilgotność, zwana wilgotnością krytyczną, powyżej której następuje gwałtowny wzrost szybkości korodowania.

Do podstawowych czynników środowiskowych i atmosferycznych, które są odpowiedzialne za powstawanie korozji atmosferycznej metali, należą:

- działanie wody w jej wszelkiej postaci,
- duża wilgotność względna powietrza,
- działanie temperatury i jej zmiany,
- wpływ promieniowania UV,
- zawartość w powietrzu substancji gazowych, głównie SO_2 , NO_x , H_2S , CO_2 , NH_3 , itp.,
- obecność w powietrzu chlorków, siarczanów,
- zawartość w powietrzu lotnych węglowodorów aromatycznych i alifatycznych oraz produktów ich degradacji, np. sadzy, smołki, itp.
- obecność w powietrzu pyłów powstających podczas spalania paliw węglowych,
- obecność kurzu nanoszonego przez wiatr.

Wszystkie w/w czynniki stymulują powstawanie ogniw korozyjnych, stanowiących siłę elektromotoryczną wielu odmian korozji. Do ogniw tych należą:

- makro i mikro ogniwa galwaniczne,
- stężeniowe ogniwa korozyjne (np. tlenowe),
- temperaturowe ogniwa korozyjne,
- ogniwa aktywacyjno – pasywacyjne.

Dodatkowo, zanieczyszczenia występujące na powierzchni metalu oraz wtrącenia w samym metalu, np. C, P, S, Si, stymulują własne ogniwa galwaniczne, które mogą powodować wiele odmian korozji atmosferycznej, jak: korozję ogólną, miejscową, wżerową, szczelinową i kontaktową.

Produkty korozji atmosferycznej metali to różnego rodzaju substancje chemiczne, stanowiące składniki fazowe rdzy, do najczęściej wymienianych należą:

- tlenki żelaza: FeO – wustyt (czarny, powstaje, w środowisku o małej zawartości tlenu); $\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$ – hematyt (ciemnoczerwony lub prawie czarny), Fe_3O_4 ($\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$) – magnetyt (żelazisto-czarny),
- polimorficzne odmiany oksywodorotlenków: $\alpha\text{-FeOOH}$ – getyt (barwa żółta do brunatnoczarnej), $\beta\text{-FeOOH}$ – akagenit (brązowo-żółty), $\gamma\text{-FeO(OH)}$ – lepidokrokit (rubinowoczerwony do barwy żółtoczerwonej), $\delta\text{-FeOOH}$ – związek bezpostaciowy (amorficzny),
- związki kompleksowe siarczanów i chlorków.

Obecność w powietrzu znacznych ilości szczególnie aktywnych stymulatorów korozji, np. dwutlenku siarki i chlorków, przyspiesza korozyjne niszczenie wszystkich metali, nawet tych, które w niezanieczyszczonych środowiskach wykazują dużą odporność korozyjną (np. stale stopowe, stopy aluminium). Mechanizm katalizowania procesów korozyjnych przez dwutlenek siarki i chlorki jest wielostronny. Zarówno chlorki jak i dwutlenek siarki rozpuszczone w wodzie tworzą ruchliwe i agresywne jony Cl^- i SO_4^{2-} . Powodują one znaczny wzrost przewodnictwa elektrolitycznego warstwy wilgoci na powierzchniach metali, co z uwagi na elektrochemiczny charakter procesów korozyjnych zwiększa ich szybkość. Produkty korozji metali przyspieszają utlenianie bezwodnika kwasu siarkowego (IV) zgodnie z reakcją: $\text{SO}_2 + \text{O}_2 + 2e = \text{SO}_4^{2-}$.

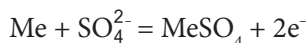


Fot. 2.1. Korozja atmosferyczna dźwigarów kratownicowych (z prawej), półki dolnej poprzecznicy (z lewej) mostu kolejowego nad Kanalem Gliwickim (M. Trykacz, praca dyplomowa w PL, 2013)

Na powierzchni metalu powstają ogniwa korozyjne typu stężeniowego, wynikające z niejednorodności powierzchni lub nierównomiernego napowietrzania, gdzie elektrolit stanowią oba jony rozpuszczone w warstwie wilgoci.

Procesy rozpuszczania metali katalizują czynniki zanieczyszczające, w których każdy jest w stanie wydobyć z kryształu metalu określoną liczbę atomów, wchodzących w efekcie w skład produktów korozji. Reakcje te można przedstawić za pomocą poniższych równań.

Aktywizowane jonami SO_4^{2-} :

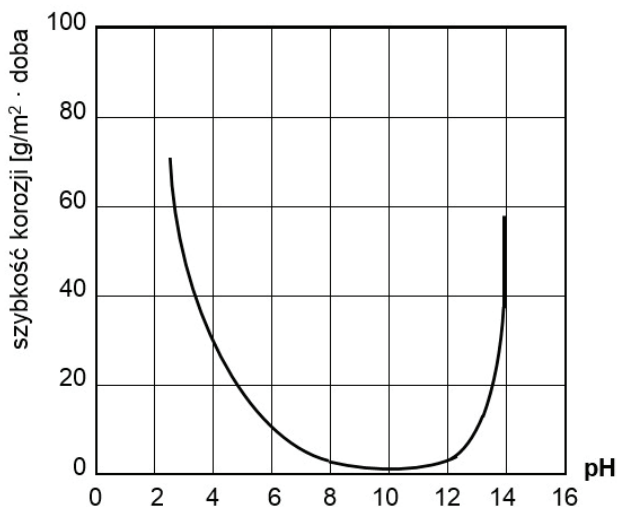


Aktywizowane jonami Cl^- :



Korozja cynku i powłok cynkowych w warunkach atmosferycznych przebiega z wytworzeniem na powierzchni cynku warstwy produktów korozji, których skład zależy od wilgotności względnej powietrza, temperatury i składu otaczającej atmosfery. Ochronne warstewki pasywne produktów korozji tworzą się w granicach pH 6–12, a szybkość korozji jest najniższa w zakresie pH 9–11. Wpływ wartości pH na szybkość korozji cynku przedstawiono na rys. 2.1.

Przy braku w otaczającej atmosferze zanieczyszczeń przemysłowych, powierzchnia cynku pokrywa się ochronną warstwą produktów korozji, w skład których głównie wchodzi, tlenek cynku ZnO , wodorotlenek cynku $\text{Zn}(\text{OH})_2$ i zasadowe węglany cynku: $\text{Zn}_5(\text{CO}_3)_2(\text{OH})_6$, $2\text{ZnCO}_3 \cdot 3\text{Zn}(\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$. Warstwa ta zwyczajowo nazywana jest „białą rdzą” lub „cynk-patyną”.



Rys. 2.1. Wpływ wartości pH na szybkość korozji cynku¹⁰

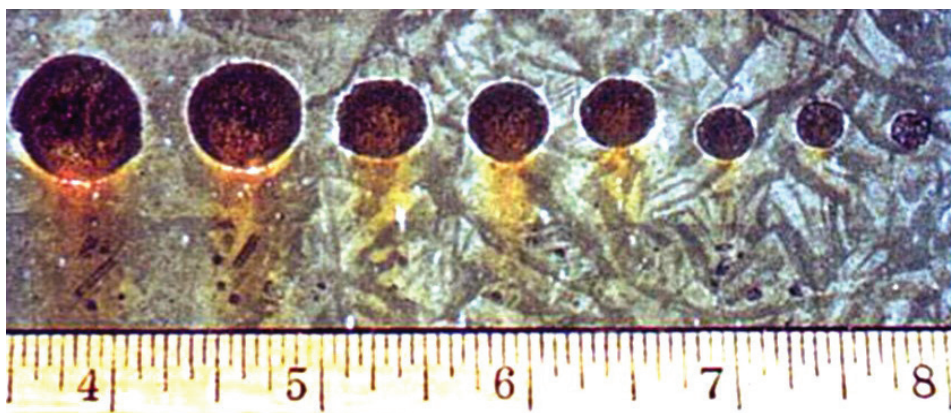
Patyna na elementach ocynkowanych, jest typowym zjawiskiem, ponieważ cynk jest bardzo reaktywny w środowisku zasadowym jak i kwasowym. W przypadku zetknięcia się świeżo ocynkowanej niezabezpieczonej powierzchni ocynkowanej z wilgocią np. deszczu, mgły, szronu, na powierzchni powstaje biała rdza, łatwy do usunięcia nalot. Powstaje najpierw tlenek cynku, a następnie wodorotlenek cynku, który wchodzi w reakcję chemiczną z dwutlenkiem węgla i przekształca się w zasadowy węglan cynku, czyli patynę, która chroni powierzchnię przed dalszym utlenianiem się cynku i zapobiega korozji. Patyna ma kolor szary matowy i nie należy jej mylić z białą korozją, obniża wartość estetyczną, ale nie obniża wartości antykorozyjnej pokrywanej cynkiem stali. Proces powstawania patyny trwa od kilku do kilkudziesięciu miesięcy. Obecność zanieczyszczeń atmosferycznych w sposób zasadniczy zmienia skład warstwy produktów korozji cynku, co powoduje znaczne zmniejszenie jej grubości i szczelności.

Powłoka cynkowa jest szczególnie powłoką antykorozyjną, która w przypadku miejscowego uszkodzenia nie traci swoich właściwości. Jest to możliwe dzięki tzw. ochronie elektrochemicznej, która często nazywana jest ochroną ofiarną.

Cynk jest metalem mniej szlachetnym niż chronione żelazo w stali i w zawilgoconych i zanieczyszczonych pęknięciach, tworzy się mikroogniwo, gdzie anoda cynkowa jest rozpuszczana, natomiast katoda z żelaza jest chroniona.

W warunkach oddziaływania współczesnych atmosfer, szybkość korozji cynku zależna jest głównie od zawartości dwutlenku siarki, intensywności występowania „kwaśnych deszczy”, zawartości chlorków, zapylenia atmosfery oraz warunków klimatycznych, determinujących temperaturę powierzchni cynku, jej zawilgoconie i częstotliwość zmian tych parametrów.

¹⁰ M. Głuszko, *Korozja atmosferyczna konstrukcji stalowych i stalowych – ocynkowanych w otoczeniu elektrowni węglowych. Metody ochrony*, Instytut Elektrotechniki, Pracownia Badań Korozyjnych, Wrocław



Fot. 2.2. Mniejsze uszkodzenia powłoki cynkowej są bardziej bezpieczne, ze względu na powstałe mikroogniwa elektrochemiczne (Internet)

Zgodnie z PN-EN ISO 12944-2 istnieje pięć kategorii odporności korozyjnej powłok cynkowych, dla których korozja jest określana, odpowiednio, jako:

- C1 (bardzo słaba) – np. wnętrza budynków klimatyzowanych – roczny ubytek powłoki cynkowej to $< 0,1 \mu\text{m}$, co daje ochronę przed korozją na > 100 lat,
- C2 (słaba) – atmosfera z niewielką zawartością zanieczyszczeń i suchym klimatem, np. obszary wiejskie – roczny ubytek powłoki cynkowej wynosi $0,1 \div 0,7 \mu\text{m}$, co daje ochronę przed korozją na około 100 lat,
- C3 (średnia) – np. atmosfera miejska o średnim zanieczyszczeniu, a także umiarkowany klimat nadmorski – roczny ubytek powłoki cynkowej wynosi $0,7 \div 2,1 \mu\text{m}$, co daje ochronę przed korozją na $35 \div 100$ lat,
- C4 (silna) – np. obszary przemysłowe, tereny nadmorskie o umiarkowanym zasoleniu – roczny ubytek powłoki cynkowej to $2,1 \div 4,2 \mu\text{m}$, co daje ochronę przed korozją na $18 \div 35$ lat,
- C5 (bardzo silna) – np. tereny silnie uprzemysłowione o wysokiej wilgotności powietrza i agresywnej atmosferze, również tereny nadmorskie o wysokim zasoleniu.

W celu określenia trwałości powłoki cynkowej korzysta się z metod obliczeniowych, zgodnych z PN-EN ISO 147130. Zastosowanie monitoringu korozyjnego pozwala modelować i prognozować procesy korozji atmosferycznej metali jak i innych materiałów konstrukcyjnych. Opracowano algorytmy, wyrażające zależność ubytków korozyjnych od szeregu parametrów klimatycznych oraz poziomu wybranych zanieczyszczeń powietrza i opadów. W ramach współpracy w międzynarodowych programach badawczych między innymi International Programme on Effects on Materials Including Historic and Cultural Monuments (UN/ECE ICP-Materials) badane są pod kątem zmian korozyjnych i estetycznych materiały konstrukcyjne wykonane z metali, powłoki metalowe, tworzywa nieorganiczne, organiczne, metale po obróbce mechanicznej cieplnej, ale też kamienie naturalne, szkło, tworzywa sztuczne.

Ze względu na szerokie zastosowanie cynku i powłok cynkowych w technice, szczególną uwagę zwraca się na badania, związane z ich ochroną przed korozją. Mechanizm procesów korozyjnych cynku w atmosferze już dawno został poznany i opisany w literaturze naukowej i technicznej, jednak zmienia się w czasie skład jakościowy i ilościowy zanieczyszczeń atmosferycznych, dlatego rozwój metodyk badawczych sprzyja wprowadzaniu korekt w opisie zjawisk fizykochemicznych, które zachodzą w poszczególnych środowiskach.

Monitoring z ostatnich lat, prowadzony w środowisku eksploatacji powłok cynkowych wykazał, że ubytki cynku nie maleją z czasem, lecz odpowiadają zmianom lokalnych stężeń substancji powodujących korozję. Na cynku nie tworzą się szczelne warstwy ochronne typu patyny, ale głównie związki łatwo rozpuszczalne w wodzie.

Duży wpływ na szybkość korozji cynku ma poziom zanieczyszczenia atmosfery, a przede wszystkim stosunek depozycji SO_2 i chlorków, co decyduje o rodzaju i rozpuszczalności produktów korozji. Natomiast wilgotność powietrza ma znaczący wpływ na korozję cynku w środowiskach o bardzo niskim poziomie zanieczyszczenia powietrza.

Kilkakrotnie zmniejszyło się stężenie dwutlenku siarki, jako wynik ograniczeń i restrukturyzacji przemysłu w krajach Europy Środkowej narzuconych przez umowy międzynarodowe oraz dyrektywy UE. Na większości obszarów Europy zniknęła dominacja SO_2 i kwaśnych deszczy, jako czynnika destrukcyjnego. Powstał zespół wielu czynników o różnorodnych kierunkach oddziaływania zarówno między sobą, jak i w odniesieniu do materiałów. W miastach, dominującą rolę w inicjowaniu korozji, szczególnie elementów metalowych i zabezpieczających je powłok, zaczęły odgrywać tlenki azotu, ozon i kwas azotowy, powstający w reakcjach pomiędzy składnikami spalin samochodowych.



Fot. 2.3. Nakładanie powłoki cynkowej metodą natryskową (R. Sołyga, praca dypl. w PL 2013)

W niektórych okresach ekspozycji cynku, obserwuje się brak przyrostów masy produktów korozji lub jej ubytki, co świadczy o przewadze procesu jej rozpuszczania nad tworzeniem się warstwy. W wyniku działania opadów atmosferycznych lub kondensacji oraz czynników fizycznych (wiatr, erozja), część produktów korozji cynku ulega migracji do środowiska. Intensywność utraty cynku z produktów korozji pod wpływem opadów zależy zarówno od składu i grubości warstwy patyny, jak i charakterystyki opadów (objętości w czasie, intensywności, pH).

Jednym z narzędzi prognozowania trwałości materiałów na podstawie danych z monitoringu korozyjnego są obliczenia, uwzględniające wpływ czynników narażających na ubytki korozyjne (tab. 2.1 i tab. 2.2).

„Obliczone zależności ubytków korozyjnych od depozycji SO₂ i chlorków wskazują na maksimum dla wartości depozycji SO₂ 40–50 mg/m²doła i chlorków ok. 200 mg/m²doła.”¹¹

Tabela 2.1. Założone zmiany stężeń zanieczyszczeń do 2030 r. w stosunku do 2010 r.

Obszar	SO ₂	NO ₂	Pyły –PM10
Woj. śląskie	–20%	–5%	–10%
Duże miasta	–5%	+5%	0%
Obszar pozamiejski	–5%	–5%	–5%
Autostrady	–5%	+10%	0%

Tabela 2.2. Roczne ubytki korozyjne metali, µm, przy założonych zmianach stężenia zanieczyszczeń

Obszar	Stal		Cynk	
	2010	2030	2010	2030
Katowice	33	26	1,3	1,1
Skawina	26	22	1,1	1,0
Nowa Huta	21	18	0,9	0,7
Mielec	19	15	0,6	0,5
Inowrocław	6	6	0,4	0,35

Korozja materiałów budowlanych została opisana w rozdziale 1. Oprócz reakcji chemicznych, materiały mogą ulegać niszczącym procesom fizycznym. Istotne znaczenie mają dobowe zmiany temperatur szczególnie pomiędzy nocą, a dniem. Małe przewodnictwo cieplne **materiałów budowlanych** powoduje, że warstwy materiału narażone na silne nasłonecznienie w ciągu dnia nagrzewają się i następuje ich rozszerzanie się. Elementy oziębiane w nocy, dążą do skurczu, w wyniku czego na powierzchni materiału można zaobserwować włoskowate pęknięcia.

¹¹ J. Kobus, L. Kwiatkowski, *Prognozowanie trwałości powłok cynkowych – doświadczenia centrum korozyjnego IMP, Inżynieria Powierzchni*, 4, 2012

Poprzez takie rysy oraz pory, występujące na powierzchni, w głąb materiałów przenika często woda w postaci ciekłej lub pary wraz z zawartymi w niej agresywnymi związkami chemicznymi, powodując korozję wewnątrz przegrody budowlanej.

Stosowanie konstrukcji żelbetowych jest powszechne i masowe i dlatego pierwszorzędno znaczenia nabiera zagadnienie jego trwałości. Trudno określić, jaka jest górna granica trwałości budowli żelbetowych, gdyż czas ich trwania jest jeszcze krótki. Najstarsze konstrukcje żelbetowe w Polsce mają około 100 lat.

W wyniku dążeń do lepszego wykorzystania materiałów i udoskonalenia metod obliczeń statycznych konstrukcji, zaczęto stosować elementy cieńsze i o mniejszych współczynnikach bezpieczeństwa oraz o zmniejszonej grubości otuliny. Zmiany te korzystne z punktu widzenia rozwiązań konstrukcyjnych i oszczędnościowych, często prowadzą do obniżenia trwałości obiektów i zwiększają wrażliwość konstrukcji na działanie otaczających środowisk.



Fot. 2.4. Korozja pomostu żelbetowego (Żaczek T. praca dyplomowa w PL, 2013)

Konstrukcje żelbetowe mogą ulegać zniszczeniu w wyniku korozji betonu lub korozji zbrojenia, albo w wyniku działania obydwu tych procesów jednocześnie. We współczesnych konstrukcjach korozja zbrojenia coraz częściej jest procesem, który decyduje o ich trwałości.

Rozprzestrzeniająca się korozja stali powoduje pękanie powierzchni betonu i złuszczenie powłok zabezpieczających. Najczęściej spotykaną przyczyną korozji stali zbrojeniowej jest zbyt mała grubość lub uszkodzenia otuliny betonowej albo stara konstrukcja betonowa, w której alkaliczność betonu otaczającego stal zbrojeniową jest poniżej poziomu krytycznego.

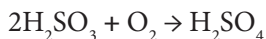
2.1.1. Kwaśne deszcze

Szczególnie niebezpiecznym dla środowiska związkem zawartym w dymach i gazach spalinowych jest dwutlenek siarki – SO_2 . Jest on produktem utleniania siarki w procesach spalania paliw stałych oraz niektórych paliw płynnych. Na przykład w węglu kamiennym zawartość siarki może wynosić do 2,5 %, a w oleju opałowym nawet więcej. Biorąc pod uwagę fakt, że paliw stałych używa się na bardzo dużą skalę w przemyśle, ale też w większości gospodarstw domowych, można wnioskować, że ilości przedostającego się do atmosfery dwutlenku siarki są olbrzymie. Każda spalana tona paliwa może wyprodukować ok. 60 kg SO_2 , z czego do 70% ulatnia się do atmosfery. Przemnażając te wartości przez ilość ton węgla spalonego przez zakłady energetyki cieplnej i inne podmioty, uzyskuje się wartości świadczące o ogromnym zanieczyszczeniu powietrza.

Dwutlenek siarki tworzy w zetknięciu z wodą kwas siarkowy (IV):



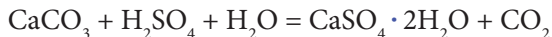
a po utlenieniu tlenem z powietrza, powstaje mocny kwas siarkowy (VI):



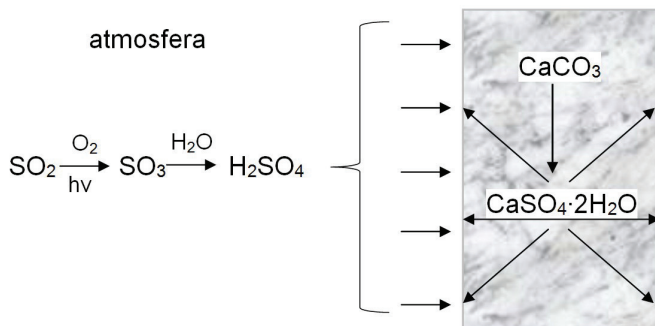
Tlenki azotu w zawilgoconym powietrzu tworzą kwas azotowy (V):



Powstałe silne kwasy, H_2SO_4 i HNO_3 , mają destrukcyjny wpływ na materiały metalowe i budowlane, głównie te, zawierające w swoim składzie węglany wapnia, a zatem wapienie oraz piaskowce oraz skarbonatyzowane powierzchniowe warstwy utwardzonego spoiwa wapiennego i cementowego. Pod wpływem kwasów, węglan wapnia zostaje rozłożony, a produktami są łatwo rozpuszczalne sole wapienne, np:



Rozpuszczalność gipsu dwuwodnego jest ponad 100 razy większa niż węglanu wapnia. Procesy takie doprowadzają do niszczenia materiału powierzchniowo, atakując następnie jego głębsze warstwy. Na rys. 2.2 przedstawiono schematyczny proces oddziaływania dwutlenku siarki w atmosferze na mury wapienne.

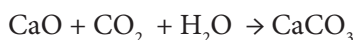
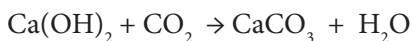


Rys. 2.2. Mechanizm oddziaływania kwaśnych deszczy, zawierających SO_2 na kamień wapienny

2.1.2. Karbonatyzacja materiałów budowlanych

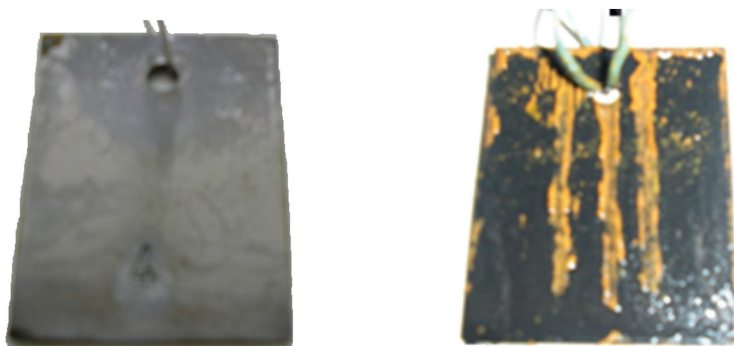
Karbonatyzacja, reakcja chemiczna między kwasem węglowym a minerałami, jest jednym z najbardziej rozpowszechnionych procesów wietrzenia chemicznego a sprawcą jest dwutlenek węgla z powietrza. W wodzie tworzy słaby kwas węglowy, co powoduje, że świeża woda deszczowa ma zawsze odczyn lekko kwaśny. Pod wpływem kwasu węglowego minerały oraz materiały, wytworzone przez człowieka, całkowicie lub częściowo się rozpuszczają, a zawarte w ich składzie kationy, przechodzą do roztworu jako sole, np. wodorowęglany wapnia $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$. Również minerały krzemianowe, a więc i betony, mogą ulegać szybkiemu rozkładowi do kwasów krzemowych i węglanów wapnia.

Karbonatyzacja betonu przebiega w wyniku przemiany wodorotlenku wapniowego, znajdującego się w kamieniu cementowym, z dwutlenkiem węgla rozpuszczonym w wodzie w węglan wapniowy. Również wolny CaO, pozostały w materiale, reaguje z CO_2 w obecności wody. Produktem głównym jest węglan wapnia, zgodnie z reakcjami:



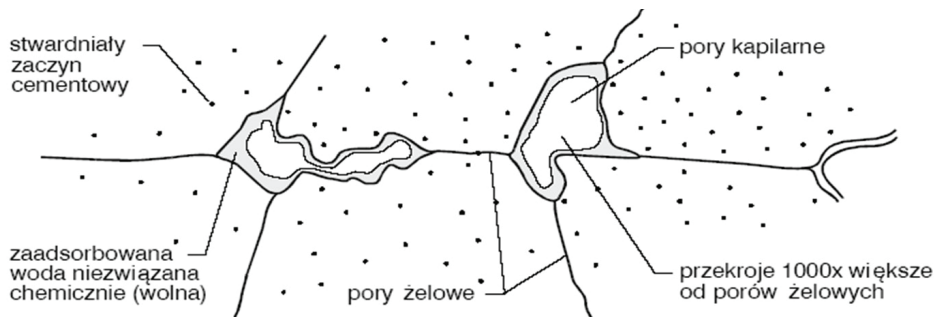
Usuwanie wodorotlenku wapniowego z żelbetonu prowadzi do stopniowego zubożniania „otuliny” betonowej, a to osłabia strukturę zaczynu cementowego i stanowi zagrożenie korozją dla stali zbrojeniowej. Ten proces, powoli postępujący od zewnątrz ku środkowi, powoduje, że w warstwie, gdzie przebiega, pH spada poniżej wartości 9. Tempo karbonatyzacji zależy od wielu czynników, takich jak zwartość i wilgotność betonu, czas działania CO_2 , itd.

W „zdrowej” otulinie betonowej, pH wynosi ok. 12,5. Do pH ok. 10, stal nie wykazuje żadnej aktywności korozyjnej (patrz diagram Pourboix w rozdz. 1.3.1.1), co oznacza, że stal zbrojeniowa w nieskarbonatyzowanym betonie nie koroduje.

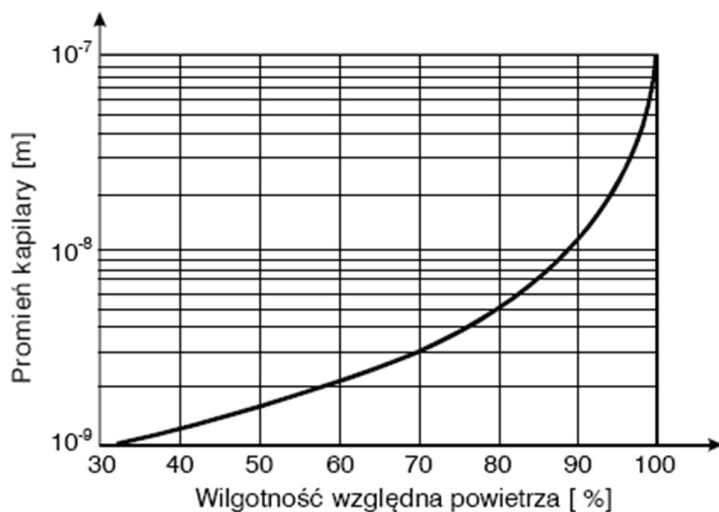


Fot. 2.5. Próbkę ze stali St3S przed usunięciem produktów korozji: po 4 tygodniowej ekspozycji z prawej w nasycyonym roztworze $\text{Ca}(\text{OH})_2$ (pH=12,5), z lewej w wodzie destylowanej (pH=6,6), (Z. Sasak. praca dyplomowa w PL 2007)

Przyczyną tak wysokiej alkaliczności jest rozpuszczony w wodzie, znajdującej się w porach betonu, wodorotlenek wapniowy ($\text{Ca}(\text{OH})_2$), powstały w wyniku hydrolizy cementu w procesach wiązania (patrz rozdział 10 cz. 1 podręcznika). Natomiast, gdy warstwa skarbonatyzowana osiągnie płaszczyznę zbrojenia stalowego i gdy jest dostatecznie dużo wody i tlenu, ochronna warstwa pasywna na stali przestaje istnieć, zaczyna się proces rdzewienia stali. Karbonatyzacja w betonie nie postępuje równomiernie, lecz posuwa się znacznie szybciej w mniej zwartych miejscach, takich jak gniazda żwiru czy rysy. Dla postępu karbonatyzacji, oprócz CO_2 , jest także potrzebna tylko nieznaczna obecność wody.



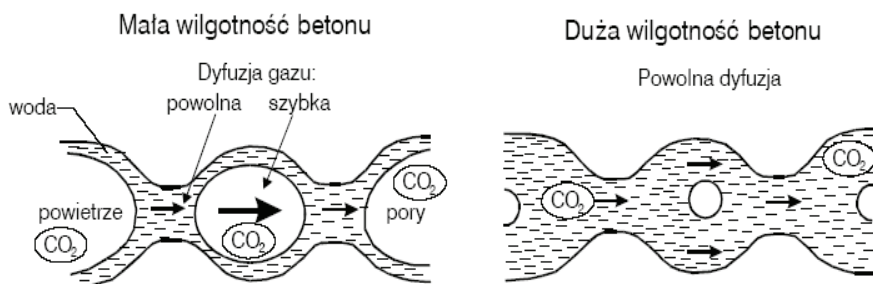
Rys. 2.3. Schemat kapilarno-strukturalnej budowy betonu [1]¹²



Rys. 2.4. Zależność maksymalnego promienia porów kapilarnych zapełnionych wodą kondensacyjną od wilgotności względnej powietrza¹³

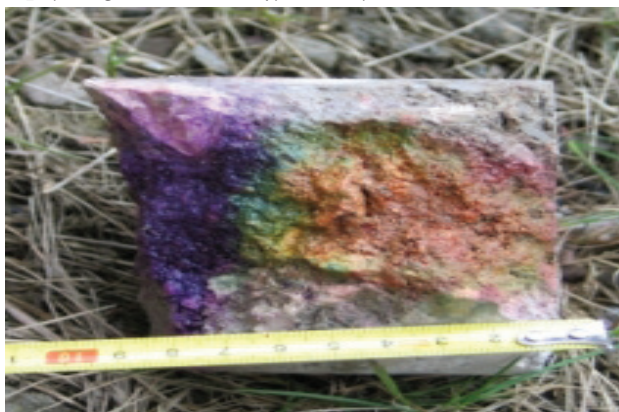
¹² M. Jaśniok, T. Jaśniok, *Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych*. Część I: Charakterystyka procesu korozji zbrojenia w betonie, „Przegląd Budowlany”, nr 2, 2007

¹³ G. Wiczorek, J. Bryłka, *Monitorowanie szybkości korozji stali zbrojeniowej metodą galwanostatyczną w zaprawach i betonach zawierających chlorki*, Cement, Wapno, Beton, 2, 2002



Rys.2.5. Wpływ wypełnienia wodą porów betonu na szybkość dyfuzji ¹⁴

Badania stopnia i głębokości skarbonatyzowania otuliny betonu przeprowadza się, stosując techniki oparte na odczynnikach dostępnych w handlu. Jest to np. test fenoloftaleinowy (pH < 8,5–9,5), test tymoloftaleinowy (pH < 9,3÷10,5), Rainbow-Test (pH ≈ 9,0). Wartość pH = 11÷13 oznacza, że beton jest wolny od wpływów karbonatyzacji, pH = 11 – wartość graniczna (obniżona zdolność otuliny do ochrony zbrojenia), poniżej 9 – występuje zagrożenie korozyjne zbrojenia.



Fot. 2.6. Pomiar grubości skarbonatyzowanej otuliny za pomocą Rainbow-Testu

W przypadku „Rainbow-Testu” przyjmuje się, że przejście palety barw z koloru fioletowego na zielony (pH = 9) sygnalizuje spadek pH poniżej wartości uznawanej za graniczną i sygnalizuje potencjalne zagrożenie korozyjne zbrojenia.

Karbonatyzacja betonu jest obecnie najczęstszą przyczyną szkód w konstrukcjach betonowych. Jednak z doświadczenia praktyków wiadomo, że straty te są zwykle spowodowane przez błędy projektowania i wykonawstwa, takie jak zbyt cienka i złej jakości otulina. Grubość koniecznej otuliny zależy od oddziaływania środowiska. W przypadku zbrojonego stałą betonu licowego pracującego na wolnym powietrzu należy co najmniej 25 mm otulinę uważać za konieczną. W odpowiednich normach (DIN 1045) określono minimalne wymagania dla grubości, gęstości otuliny betonowej oraz właściwej pielęgnacji betonu.

¹⁴ E. Szymański, *Materiały Budowlane*, WSIP, Warszawa, 2003

2.1.3. Spaliny

Kolejnym bardzo ważnym źródłem zanieczyszczenia atmosfery, które ma znaczny wpływ na przebieg korozji budowli i materiałów budowlanych są silniki spalinowe. Obecnie rozwój transportu samochodowego oraz zakres stosowania maszyn i urządzeń napędzanych silnikami spalinowymi powodują przedostawanie się do atmosfery wielu związków organicznych oraz tlenków azotu (tablica VIII). Szacuje się, że samochód osobowy, z silnikiem o mocy 50 KM, wydziela podczas godziny pracy około 300 m³ spalin, w starszych typach może być zawarte: 300 g węglowodorów, 120 g acetyleny, 180 g N₂O₅, 15 m³ CO oraz około 0,5 % siarki. Wartości powyższe dotyczą samochodów małolitrażowych, sytuacja ma się znacznie gorzej w przypadku pojazdów ciężkich – samochodów ciężarowych i dużych maszyn budowlanych, które zużywają o wiele większe ilości paliwa emitując tym samym znacznie więcej toksycznych związków chemicznych.¹⁵

Poza wymienionymi gazami w atmosferze znajdują się również zanieczyszczenia w postaci stałej, przede wszystkim pyły. Są to popioły powstałe w paleniskach opalanych miałem lub pyłem węglowym oraz kotłownie opalane torfem. Często, w wyniku źle przeprowadzonego procesu spalania, emitowane są oprócz gazów cząsteczki stałe, takie jak sadze pochodzące z niepełnego spalania węgla kamiennego. Poważnymi źródłami zapylenia są zakłady przemysłowe, które w trakcie procesu technologicznego mechanicznie rozdrabniają surowce mineralne i organiczne. Do tego rodzaju zakładów przemysłowych należą głównie cementownie, zakłady przemysłu wapiennego, wytwórnie nawozów sztucznych.

Wszystkie wymienione szkodliwe substancje oddziałują na materiały budowlane głównie w sposób chemiczny. Po zetknięciu z wodą w postaci deszczu, mgły, czy śniegu gazy te tworzą roztwory kwasów. Szczególnie niebezpieczne dla materiału jest działanie śniegu oraz mgły. Podczas długich okresów zimowych odkładający się śnieg kumuluje w sobie opadające z atmosfery zanieczyszczenia, oddając je później w postaci stężonej podczas topnienia. Podobnie w kropelkach mgły znajdują się roztwory kwasów w postaci znacznie bardziej stężonej niż ma to miejsce w wodzie deszczowej. Mgła utrzymująca się przez dłuższy okres, poddawana silnemu zadymieniu, może intensywnie oddziaływać na powierzchnię materiałów konstrukcyjnych.

Pyły zawarte w atmosferze mogą działać na materiały w sposób bezpośredni – osiadając na powierzchni materiału umożliwiają, zawartemu w nich dwutlenkowi siarki, opisanemu wcześniej, kwasowy rozkład węglanów. Działając pośrednio, przyczyniają się do łatwiejszego kondensowania pary wodnej wraz z zanieczyszczeniami agresywnymi. W procesach destrukcyjnych oraz tworzeniu się nawarstwień uczestniczą zarówno pyły pochodzenia antropologicznego, jak i naturalnego, powstające wskutek mechanicznego rozdrabniania surowców mineralnych i organicznych. Proces osiadania pyłów na powierzchniach obiektów budowlanych jest stosunkowo powolny, a zagęszczające się z czasem osiadające pyły tworzą bardzo zwarte nawarstwienia. Wszystkie te cząstki wspólnie oddziałują na powierzchnie konstrukcji, wykonanych z różnych materiałów budowlanych w sposób zarówno chemiczny jak i fizyczny.

¹⁵ Rozporządzenie 2007/715/EC dla lekkich samochodów osobowych i służbowych

2.2. WODA W PRZYRODZIE

Woda odgrywa wyjątkową rolę w przyrodzie oraz fizjologii i kulturze materialnej człowieka. Jest czynnikiem życia i składnikiem świata zwierzęcego, roślinnego. Średnie zużycie wody do celów bytowych i sanitarnych na mieszkańca dużych miast polskich wynosi $0,3 \div 0,4 \text{ m}^3$ na dobę. Ogromne ilości wody zużywają przemysł i rolnictwo. Globalny pobór wody na potrzeby gospodarki w Polsce wynosi ok. 13 tys. km^3 .

Polska pod względem zasobów wodnych zajmuje dalekie miejsce w Europie. Dyspozycyjne zasoby wody wynoszą 22 km^3 (w tym 60% głębinowe), co odpowiada poniżej 5 m^3 na jednego mieszkańca w ciągu doby, a deficyt wody notowany od lat porównywalny jest z sytuacją w Egipcie. Światowe zasoby wodne przedstawiono w tabeli 2.3.

Tabela 2.3. Światowe zasoby wodne.

Zasoby wodne	%	km^3
Wszystkie	100	1 384 000
Woda słodka	2,6	35 984
Woda głębinowa	0,62	8 580
Słodka użytkowa	0,24	3 321
Wszystkie opady	0,03	415
Deszcze na kontynenty	0,007	96
Słodka do picia	0,0002	2

Na każdego mieszkańca Europy przypada średnio 4560 m^3 wody, a w Polsce trzy razy mniej. Sytuację pogarszają też koszty jej uzdatniania.

2.2.1. Oddziaływanie wody naturalnej

Woda w przyrodzie nigdy nie występuje w postaci czystej, lecz zawiera pewną ilość zawiesin oraz rozpuszczone związki chemiczne i gazy. Zawartość soli w wodach słodkich jest na ogół niewielka i rzadko przekracza $0,5 \text{ g/dm}^3$. Wody te zawierają głównie wodorowęglany wapnia i magnezu oraz w mniejszej ilości ich chlorki i siarczany. Z reguły w wodach słodkich znajdują się pewne ilości związków żelaza i manganu. Woda morska jest szczególnie bogata w sole sodowe i magnezowe (głównie NaCl oraz MgCl_2 i MgSO_4). Zasolenie wód morskich jest dużo większe i wynosi 6 g/dm^3 w Bałtyku i 36 g/dm^3 w Atlantyku. Dalszymi domieszkami wody są gazy w niej rozpuszczone (azot, tlen oraz dwutlenek węgla, który obficie występuje w niektórych źródłach mineralnych). Substancje organiczne w wodzie występują w postaci zawiesin i drobnoustrojów. Woda pochodząca z opadów atmosferycznych, jest najczystsza, ale i ona zawiera pewne ilości pyłów i rozpuszczonych gazów.

Woda w postaci czystej stanowi związek chemiczny wodoru i tlenu: H_2O . W warunkach normalnych jest bezbarwną cieczą, bez smaku i zapachu. Woda ma dużą stałą dielektryczną ($\epsilon = 80$), jej cząsteczki są silnie polarne, o momencie dipolowym $\mu = 6,13 \cdot 10^{-30} \text{ C} \cdot \text{m}$ (1,84 D).

Dlatego jest wyjątkowo dobrym rozpuszczalnikiem większości polarnych związków nieorganicznych (soli, kwasów, zasad) oraz organicznych, które stanowią jej domieszki lub zanieczyszczenia. Domieszki te dostają się do wody w czasie jej krążenia w przyrodzie. W związku z tym skład fizyczno-chemiczny i biologiczny wód naturalnych jest bardzo złożony i ściśle związany z wędrówką wody i charakterem środowiska, z którego pochodzi (tablica IX). Wodę bada się w celu ustalania jej właściwości fizykochemicznych i bakteriologicznych. Na tej podstawie określa się jej przydatność do picia, potrzeb gospodarczych i przemysłowych, zgodnie z ustalonymi wymaganiami.

Skład wody jest bardzo złożony i oznaczenie wszystkich domieszek oraz zanieczyszczeń chemicznych w wodzie naturalnej jest praktycznie niemożliwe, gdyż w wyniku wzrostu zanieczyszczenia środowiska różnorodność substancji występujących w różnych stężeniach jest prawie nieograniczona. Dlatego w badaniach wody ustala się pewien zakres oznaczeń, wynikający z wymagań stawianych wodzie przeznaczonej na różne potrzeby. Warunki, jakim powinna odpowiadać woda do picia i na potrzeby gospodarcze określa Rozporządzenie Ministra Zdrowia z 2002 r. (tablica X).

Badania wody, ze względu na sposób wykonania oznaczeń, można podzielić na fizyczne, w których próba wody nie ulega żadnym przemianom, oraz chemiczne, w których wodę poddaje się różnym procesom chemicznym, umożliwiającym oznaczenie poszczególnych składników.

Podczas fizycznych badań wody określa się: temperaturę, mętność, barwę, smak, zapach, gęstość, napięcie powierzchniowe, potencjał oksydacyjno-redukcyjny i przewodnictwo elektrolityczne. Badania chemiczne wody naturalnej obejmują takie oznaczenia, jak: odczyn wody, zasadowość, kwasowość, twardość, utlenialność, BZT (biochemiczne zapotrzebowanie tlenu), ChZT (chemiczne zapotrzebowanie tlenu), zawartość związków azotowych, chlorków, siarczanów, związków żelaza, manganu, wapnia, magnezu, sodu, potasu, krzemu, metali ciężkich, rozpuszczonego tlenu i dwutlenku węgla oraz wielu innych charakterystycznych związków.

Na naszym globie woda naturalna występuje jako powierzchniowa, opadowa i głębinowa. Wody powierzchniowe to źródła, rzeki, jeziora, zbiorniki retencyjne, morza i oceany. Miarą ilości wód powierzchniowych jest roczny odpływ rzek w przeliczeniu na jednego mieszkańca.

Wody powierzchniowe stanowią główne źródło zaopatrzenia w wodę użytkową. Ujęcia rzeczne są wygodne i niedrogie, lecz jakość tych wód zmienia się sezonowo wraz z cyklami rozwoju planktonu i jest zależna od ilości wprowadzanych ścieków. Oba czynniki mocno wpływają na koszt uzdatniania wody pochodzącej z tego źródła. Wody powierzchniowe, z wyjątkiem górskich, nie nadają się do bezpośredniego spożycia.

Wody opadowe to skroplona para wodna, zawierająca rozpuszczone gazy – składniki atmosfery. W pobliżu okręgów przemysłowych wody te ulegają zanieczyszczeniu gazami, pyłami i dymami charakterystycznymi dla danego przemysłu. Na powierzchni ziemi ulegają dalszemu zanieczyszczeniu składnikami gleby też skażonej różnymi zanieczyszczeniami. W tak odmienionej postaci część ich wpływa do wód powierzchniowych lub infiltruje do głębszych warstw ziemi jeszcze bardziej zmieniając swój skład.

Wody podziemne zalegają pod warstwą gleby i ich skład zależy od rodzaju i grubości tej warstwy. Zalegające płytko pod powierzchnią ziemi (kilka metrów) wody zwane zaskórnymi lub podskórnymi, nie są dobrze chronione przed przenikaniem zanieczyszczeń i w stanie naturalnym nie nadają się do picia. Dobrej jakości są na ogół wody zalegające na znacznych głębokościach między nieprzepuszczalnymi warstwami. Cechuje je brak zawiesin i bakterii oraz stała temperatura w ciągu roku, a obecność w odpowiednim stężeniu niektórych związków chemicznych powoduje, że woda ma właściwości lecznicze (np. tzw. szczawy w Krynicy i Szczawnicy). Zastosowanie takich wód dla celów przemysłowych jest jednak kłopotliwe gdyż rozpuszczone w niej substancje należy usuwać.

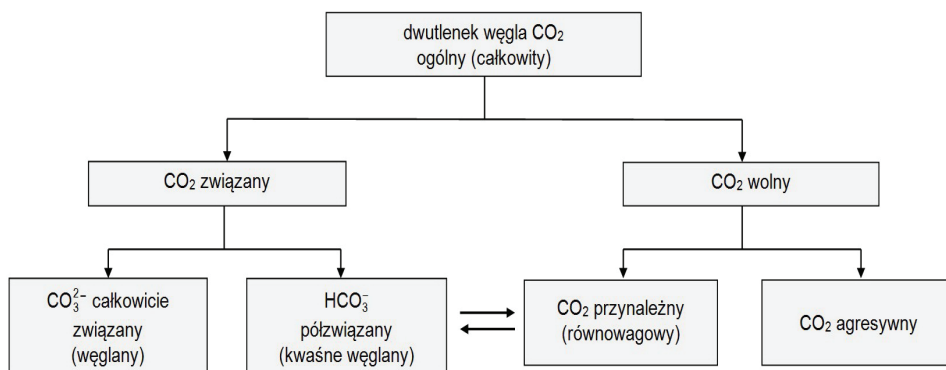
Źródłem zanieczyszczenia wód mogą być opady atmosferyczne (np. kwaśne deszcze, duża zawartość metali ciężkich oraz pyłów, będących produktami spalania paliw), jak też skutki urbanizacji i gospodarki rolnej (wysypiska śmieci, nawozy i środki ochrony roślin). Również awaryjne wycieki ze zbiorników i przewodów mogą powodować znaczne skażenia, zarówno wód powierzchniowych jak i podziemnych. Korozyjne działanie wody na metale obejmuje złożone procesy elektrochemiczne. Żaden ze składników nie pozostaje obojętny w stosunku do metalu i może przyspieszać lub opóźniać jego korozję. Nawet woda destylowana, szczególnie w wysokich temperaturach, powoduje korozję i to w tym większym stopniu, im wyższa jest temperatura, albowiem pH wody maleje ze wzrostem temperatury. O szybkości korozji decyduje wzajemny stosunek zawartych w wodzie składników ochronnych i korozyjnych.

Niszczące działanie wody sprowadza się do agresywnego wpływu na beton oraz korozyjnego oddziaływania na metale, głównie żelazo i stal. Agresywność w stosunku do betonu polega przede wszystkim na reakcjach zachodzących między tzw. agresywnym dwutlenkiem węgla, rozpuszczonym w wodzie oraz węglanem wapnia i węglanem magnezu, w rezultacie których następuje związanie CO_2 i utworzenie rozpuszczalnych wodorowęglanów, naruszających strukturę i właściwości mechaniczne atakowanego tworzywa.

Dwutlenek węgla w roztworach wodnych może występować w różnych postaciach, ukazuje to rysunek 2.6. Tylko określona ilość wolnego CO_2 , która nie bierze udziału w utrzymaniu równowagi węglanowo-wapniowej:



wykazuje się agresywną aktywnością. Więcej informacji na ten temat zawarte jest w rozdziale 3.



Rys. 2.6. Występowanie dwutlenku węgla w roztworach wodnych

2.2.2. Podstawowe parametry jakości wody

Podstawy klasyfikacji, jak i prezentacji stanu wód powierzchniowych i podziemnych reguluje Ramowa Dyrektywa Wodna (RDW). Natomiast Rozporządzenie Ministra Środowiska z dnia 11 lutego 2004 r. określa klasyfikację dla prezentowania stanu wód powierzchniowych i podziemnych, sposobu prowadzenia monitoringu oraz sposobu interpretacji wyników i prezentacji stanu tych wód: Dz. U. z 2004 r. Nr 32, poz. 284.

Oceny jakości wody i jej przydatności do celów spożywczych czy przemysłowych dokonuje się na podstawie analizy wielu cech fizycznych, chemicznych i bakteriologicznych.

Według norm obowiązujących w Polsce oznacza się ponad 30 wskaźników zanieczyszczenia wody.

Do **fizycznych wskaźników** jakości wody należą: temperatura, zapach, smak, przezroczystość (lub mętność) oraz barwa.

Chemiczne wskaźniki jakości wody pozwalają określić jej skład i ocenić, czy woda zawiera domieszki szkodliwe dla zdrowia lub procesu przemysłowego. Ogólna ilość chemicznych wskaźników jakości wody jest znaczna.

Są to: odczyn, zasadowość, kwasowość, utlenialność, zawartość związków azotu, fosforanów, chlorków, siarczanów, związków żelaza, manganu, krzemu, twardość, sucha pozostałość i straty przy prażeniu, a także zawartość gazów (tlenu, dwutlenku węgla, siarkowodoru, chloru).

Tabela 2.4. Charakterystyka wód naturalnych

Parametr	Jednostka	Wody			
		powierzchniowe		podziemne	
Temperatura	°C	Zmienna w ciągu roku od 0 do 25		Stała w ciągu roku od 4 do 6	
Barwa	mg Pt/l	od 20 do 200		od 5 do 10	
Mętność	mg SiO ₂ /l	do 50		poniżej 1	
pH		od 6,5 do 8,5		od 6 do 8	
Tlen rozpuszczony	mg O ₂ /l	poniżej 5		nie występuje	
Żelazo	mg Fe/l	śladowy		do 50	
Mangan	mg Mn/l	do 0,3		do 2	
Dwutlenek węgla	mg CO ₂ /l	śladowy		powyżej 100	
Domieszki stałe					
Nie rozpuszczone	Koloidalne rozproszone	Rozdrobnione molekularne			Domieszki gazowe
		Niezdysocjowane	Zdysocjowane		
			kationy	aniony	
Gлина	Gлина	(SiO ₂)	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	
Piasek	Iły	Krzemiany	K ⁺	CO ₃ ²⁻	N ₂
Iły	SiO ₂		Ca ⁺	Cl ⁻	CO ₂
Nie rozpuszczone części gleby	Krzemiany, wodorotlenki Al, Fe, Mn	Substancje humusowe	Mg ⁺²	SO ₄ ²⁻	(NH ₃)
			(H ⁺)		
			(NH ₄ ⁺)	(NO ₂ ⁻)	(H ₂ S)
Organiczne części gleby	Huminy	wodorotlenki Al, Fe, Mn	(Fe ⁺²)	(NO ₃ ⁻)	CO
Humusy organiczne odpady	Organiczne domieszki, mikroorganizmy		(Mn ⁺²)	(OH ⁻)	(H ₂)
				(S ²⁻)	(CH ₄)
				(PO ₄ ³⁻)	

Odczyn wód naturalnych — pH waha się w granicach 6,8–7,3. Wody o niskim pH odznaczają się dużą korozyjnością, o wysokim — wykazują zdolność pienienia się. Odczyn wody określa się za pomocą barwnych wskaźników organicznych lub pehametrem.

Zasadowość wody jest to zdolność do zobojętniania dodawanego kwasu mineralnego. Oznacza się ją zwykle metodą miareczkowania kwasem solnym wobec odpowiedniego wskaźnika; fenoloftaleiny – zasadowość alkaliczna, oznaczana jako „p”, lub oranżu metylowego – zasadowość ogólna, oznaczana przez „m”. Oznaczenie można przeprowadzić też potencjometrycznie. Zasadowość jest spowodowana obecnością wodorowęglanów, węglanów i wodorotlenków. Obecność tych związków jest niekorzystna, zwłaszcza dla wody kotłowej.

Kwasowość wody jest to zdolność do zobojętniania dodawanej zasady. Oznacza się ją metodą miareczkowania wody wodorotlenkiem sodowym wobec fenoloftaleiny lub oranżu metylowego lub potencjometrycznie. Kwasowość powodują zdysocjowane, silne kwasy nieorganiczne, wolny dwutlenek węgla oraz dwutlenek siarki. Wody o dużej kwasowości wykazują działanie korozyjne.

Utlenialność wody (chemiczne zapotrzebowanie tlenu) jest to wskaźnik umowny. Oznacza on ilość tlenu (w miligramach) pobranego z utleniacza chemicznego na utlenianie związków organicznych zawartych w wodzie. Jest to wskaźnik stosowany głównie ze względów sanitarnych w odniesieniu do wody do celów spożywczych. Również w wielu procesach przemysłowych zawartość związków organicznych jest niepożądana.

Zawartość chlorków. Jony chlorkowe Cl^- są najczęściej spotykanymi zanieczyszczeniami. Oznaczenie ilości tych jonów jest ważne zarówno ze względów sanitarnych, jak również przemysłowych. Woda zawierająca chlorki działa korozyjnie na stal i beton. Oznaczenie przeprowadza się metodą miareczkowania azotanem(V) srebra AgNO_3 wobec chromianu(VI) potasu K_2CrO_4 jako wskaźnika.

Zawartość siarczanów. Jony siarczanowe (VI) SO_4^{2-} obok chlorkowych, są najbardziej rozpowszechnione w wodach naturalnych. Działają niszcząco na beton i konstrukcje żelbetowe, siarczany(VI) wapnia i magnezu nadają wodzie twardość niewęglanową i wydzielają się w postaci siarczanowego kamienia kotłowego (gipsu). Siarczany oznaczają się metodą wagową, lub miareczkowania pośredniego.

Zawartość związków azotu. Związki azotu, takie jak amoniak, azotany (III) i azotany (V), zawarte w wodach naturalnych powstają głównie z rozkładu substancji białkowych, które dostają się do wody ze ściekami. Oznaczenie to jest bardzo ważne ze względów sanitarnych. Oznacza się je kolorymetrycznie z odczynnikiem Neslera.

Zawartość fosforanów. Fosforany odgrywają istotną rolę w rozwoju życia roślinnego. Oznaczenie to przeprowadza się głównie ze względów sanitarnych. Zawartość jonów PO_4^{3-} określa się kolorymetrycznie.

Zawartość związków żelaza i manganu. Zawartość jonów Fe^{2+} i Mn^{2+} w wodach naturalnych jest niekiedy bardzo duża (nawet dziesiątki mg/dm^3). Woda taka ze względu na smak nie nadaje się do celów spożywczych. Mangan wpływa niekorzystnie na układ nerwowy człowieka. Domieszki związków żelaza i manganu, pod wpływem tlenu at-

mosferycznego, mogą wytrącać się jako $\text{Fe}(\text{OH})_3$ lub MnO_2 i powodować mętność wody. W niektórych gałęziach przemysłu, np. w przemyśle papierniczym, włókienniczym, w produkcji filmów, obecność jonów żelaza i manganu jest niedopuszczalna, nawet w małych ilościach. Oznacza się je kolorymetrycznie.

Zawartość związków krzemu oznacza się w postaci SiO_2 . Ilość tych związków w wodach naturalnych jest znaczna, zwłaszcza w wodach podziemnych. Ze względów sanitarnych obecność krzemionki nie odgrywa roli. Jest ona natomiast niepożądana nawet w małych ilościach w wodzie kotłowej, z uwagi na osadzający się kamień kotłowy krzemianowy. Oznaczenie zawartości krzemu prowadzi się kolorymetrycznie lub wagowo.

Sucha pozostałość określa sumaryczną zawartość wszystkich substancji stałych rozpuszczonych w wodzie. Oznaczenie polega na odparowaniu próbki wody, wysuszeniu w 105°C , uzyskaną masę przelicza się w odniesieniu do 1 dm^3 wody.

Straty przy prażeniu są to ubytki masy powstałe podczas prażenia suchej pozostałości w temperaturze ok. 600°C . Związki organiczne ulegają wówczas spalaniu. Straty przy prażeniu określają zawartość substancji lotnych rozpuszczonych w wodzie – umownie związków organicznych.

Zawartość gazów w wodzie jest przyczyną jej korozyjnego działania. Wolny dwutlenek węgla oznacza się podczas miareczkowania wodorotlenkiem sodu. Tlen, siarkowódór i chlor oznacza się metodą miareczkowania jodometrycznego.

Twardość wody – zawartość jonów wapnia i magnezu. Jest to jeden z ważniejszych parametrów wody (więcej informacji w rozdz. 8.3 i 11.2 cz. 1).

2.2.3. Wymagania jakościowe dla wody

Zanieczyszczenia wód mogą pochodzić ze źródeł naturalnych albo jako skutek działalności człowieka. Mogą pochodzić ze ścieków, z powierzchniowych i gruntowych spływów z terenów rolniczych, przemysłowych ale także z wysypisk śmieci. Zanieczyszczenia wpływają niekorzystnie na właściwości chemiczne i biologiczne, spowodowane wprowadzaniem nadmiernych ilości substancji nieorganicznych i organicznych (stałych, ciekłych lub gazowych) ale także ciepła oraz substancji radioaktywnych, które uniemożliwiają wykorzystanie wód do picia, do celów gospodarczych czy przemysłowych (tablice IX i X).

Charakterystyka ogólna wody do picia i do celów gospodarczych:

- nie może zawierać substancji szkodliwych,
- powinna być przezroczysta, bezbarwna, bez zapachu,
- mieć przyjemny i orzeźwiający smak,
- nie może zawierać bakterii chorobotwórczych
- nie może zawierać nadmiernych ilości manganu, żelaza, chlorków, azotanów, azotynów, siarczanów i wapnia.

Wymagania techniczne wody w przemyśle budowlanym dotyczą głównie wody zarobowej do betonu i są określone w normie PN-EN 1008 *Woda zarobowa do betonu*. Jakość wody stosowanej do wytwarzania betonu może wpływać na czas

wiązania, rozwój wytrzymałości betonu i ochronę zbrojenia przed korozją. Podczas oceniania przydatności wody do wytwarzania betonu zaleca się brać pod uwagę zarówno skład wody, jak i zastosowanie wytwarzanego betonu.¹⁶

W wodzie gruntowej, zgodnie z PN-86/B-01802, może wystąpić agresywność w stosunku do betonu jako ługująca, kwasowa, węglanowa, magnezowa, amonowa i siarczanowa. W praktyce występuje zwykle korozja złożona, wywołana oddziaływaniem środowiska na składniki betonu o cechach kilku rodzajów agresywności. Równoczesne działanie kilku czynników chemicznych może spowodować wzmocnienie działania korodującego albo odwrotnie – jego osłabienie.

Tabela 2.5. Wartości graniczne dla klas ekspozycji dotyczących agresji chemicznej wody gruntowej

Rodzaj agresywności	Wsk. agresywności	Jedn. miary	Klasy ekspozycji		
			XA ₁	XA ₂	XA ₃
Ługująca	T_w	°tw.	$T_w < 3$	–	–
Kwasowa	H ⁺	pH	$6,5 > \text{pH} > 5,5$	$5,5 > \text{pH} > 4,5$	$\text{pH} < 4,5$
Węglanowa	$a\text{CO}_2$	mg/dm ³	$15 < a\text{CO}_2 < 40$	$40 < a\text{CO}_2 < 100$	$a\text{CO}_2 > 100$
Magnezowa	Mg ²⁺	mg/dm ³	$300 < \text{Mg}^{2+} < 1000$	$1000 < \text{Mg}^{2+} < 3000$	$\text{Mg}^{2+} > 3000$
Amonowa	NH ₄ ⁺	mg/dm ³	$15 < \text{NH}_4^+ < 30$	$30 < \text{NH}_4^+ < 60$	$\text{NH}_4^+ > 60$
Siarczanowa	SO ₄ ²⁻	mg/dm ³	$200 < \text{SO}_4^{2-} < 600$	$600 < \text{SO}_4^{2-} < 3000$	$\text{SO}_4^{2-} > 3000$

Na rys. 2.4 przedstawiono wartości graniczne czynników chemicznych dla klas ekspozycji w wodzie gruntowej. Najbardziej niekorzystna wartość dla dowolnej pojedynczej charakterystyki chemicznej określa klasę ekspozycji. Gdy dwie lub więcej agresywnych charakterystyk prowadzi do tej samej klasy, środowisko należy zaklasyfikować do następnej, wyższej klasy.

2.3. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: ANALIZA JAKOŚCIOWA WYBRANYCH ZANIECZYSZCZEŃ WODY

Celem ćwiczenia jest wykrycie obecności charakterystycznych jonów w otrzymanej próbce wody, oraz określenie jej przydatności (tablica XX, XI, XII).

Analiza jakościowa wody polega na identyfikacji jonów w niej obecnych, po której zwykle prowadzi się analizę ilościową zawartości tych zanieczyszczeń. Najczęściej oznaczane kationy w wodzie to: Ca²⁺, Fe²⁺ i Fe³⁺, Mn²⁺, z anionów: HCO₃⁻, Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, NO₃⁻.

Ze względu na niewielką ilość oznaczanych jonów nie wymaga się przeprowadzanie systematycznej analizy kationów (tablica XIII) i anionów. W doświadczeniu tym podane są jedynie reakcje charakterystyczne dla oznaczanych jonów.

¹⁶ T. Szymura, *Chemia w inżynierii Materiałów Budowlanych*, cz.1, rozdział 12.

Bardziej szczegółowe informacje podane są w rozdziale 7. *Analiza jakościowa kationów i anionów* w części 1 podręcznika.

Wykonanie ćwiczenia

- Należy przeprowadzić reakcje charakterystyczne dla wszystkich wymienionych jonów, korzystając z roztworów wzorcowych.
- Wykonać podobną analizę z roztworem badanym i określić jony znajdujące się w analizowanej próbce.

2.3.1. Wykrywanie wodorowęglanów wapnia i magnezu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ i $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$

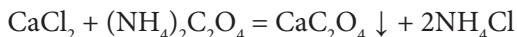
Okolo 50 cm³ wody wodociągowej odparować do sucha w parownicze porcelanowej. Pozostałość zwilżyć kilkoma kroplami stężonego kwasu solnego. W razie obecności w wodzie wodorowęglanów pozostałość w parownicze po dodaniu HCl burzy się, gdyż zachodzi reakcja:



Roztwór rozdzieli na dwie części, przelewając do dwóch probówek i zachowaj do następnych doświadczeń (3.2 i 3.3).

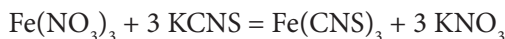
2.3.2. Wykrywanie jonów wapniowych (Ca^{2+})

Do połowy otrzymanego w doświadczeniu 3.1 roztworu dodać kolejno: amoniaku (NH_3), chlorku amonu (NH_4Cl) i szczawianu amonu ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$). Wytrącenie białego osadu szczawianu wapnia świadczy o obecności soli wapnia:



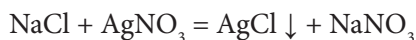
2.3.3. Wykrywanie jonów żelazowych (Fe^{3+})

Do drugiej z doświadczenia 3.1 części roztworu dodać kilka kropli HNO_3 , zagotować, a po oziębieniu dodać kilka kropli roztworu rodanku potasu KCNS. Powstanie czerwonego zabarwienia świadczy o obecności soli żelazowych, gdyż zachodzi reakcja:



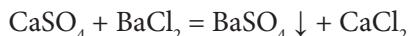
2.3.4. Wykrywanie jonów chlorkowych (Cl^-)

Do trzech probówek zawierających wodę rzeczną, wodociągową i destylowaną dodać kilka cm³ roztworu azotanu srebra. Zmętnienie roztworu lub wytrącenie białego osadu chlorku srebra, nierozpuszczalnego w HNO_3 , świadczy o obecności jonów chlorkowych:



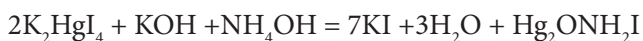
2.3.5. Wykrywanie jonów siarczanowych (SO₄²⁻)

Do trzech probówek zawierających wodę rzeczną, wodociągową i destylowaną dodać kilka cm³ wodnego roztworu chlorku baru. Powstanie białego zmętnienia lub wytrącenie się białego osadu, nierozpuszczalnego w HNO₃, świadczy o obecności jonów siarczanowych:



2.3.6. Wykrywanie amoniaku (NH₃) lub soli amonowych (jonów NH₄⁺)

Do trzech probówek zawierających wodę rzeczną, wodociągową i destylowaną dodać po 1 cm³ odczynnika Nesslerera. Jeżeli woda zawiera wolny amoniak lub sole amonowe pojawia się zabarwienie od żółtego do pomarańczowo-brunatnego. Powstaje złożona sól kompleksowa:



Wystąpienie białego zmętnienia wskazuje na obecność dużej ilości wapnia.

2.3.7. Analiza wyników

Do identyfikacji kationów i anionów należy skorzystać z reakcji charakterystycznych podanych w tabelach 2.6 i 2.7.

Tabela 2.6. Identyfikacja kationów

Lp.	Wykryty kation	Reakcja charakterystyczna	Wynik pozytywny oznaczenia
1.	Ca ²⁺	$\text{Ca}^{2+} + \text{Na}_2\text{C}_2\text{O}_4 \rightarrow \text{Ca}(\text{C}_2\text{O}_4)_2 + \text{Na}^{2+}$	Powstaje biały osad szczawianu wapnia
2.	Fe ²⁺	$3\text{Fe}^{2+} + 2\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6] \rightarrow \text{Fe}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]_2 + 6\text{K}^+$	Powstanie niebieskiego osadu heksacyanożelazianu(III), żelaza(II) (błękit Turnbulla)
3.	Fe ³⁺	$\text{Fe}^{3+} + 3\text{KSCN} \rightarrow \text{Fe}(\text{SCN})_3 + 3\text{K}^+$	Krwistoczerwony związek – rodanek żelaza(III)
4.	Mn ²⁺	$\text{Mn}^{2+} + \text{NaOH} + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{Na}^+$	Brunatny osad uwodnionego tlenku manganu

Tabela 2.7. Identyfikacja anionów

Lp.	Wykryty anion	Reakcja charakterystyczna	Wynik pozytywny oznaczenia
1.	Cl ⁻	$\text{Cl}^- + \text{AgNO}_3 \rightarrow \text{AgCl} + \text{NO}_3^-$	Powstaje biały osad chlorku srebra ciemniejący na świetle
2.	SO ₄ ²⁻	$\text{SO}_4^{2-} + \text{BaCl}_2 \rightarrow \text{BaSO}_4 + 2\text{Cl}^-$	Powstanie białego osadu, nierozpuszczalnego w HNO ₃
3.	CO ₃ ²⁻	$\text{CO}_3^{2-} + 2\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 (\text{H}_2\text{CO}_3) + 2\text{Cl}^-$	Wydzielają się pęcherzyki gazowego CO ₂
4.	NO ₃ ⁻	$3\text{Fe}^{2+} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Fe}^{3+} + \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{Fe}^{2+} + \text{NO} \rightarrow \text{Fe}(\text{NO})^{2+}$	Pojawienie się „obrączki” – brunatne zabarwienie na granicy faz

W sprawozdaniu (wg wzoru tab. 2.8) należy podać wykryte jony oraz zapis reakcji charakterystycznej.

Tabela 2.8. Wyniki analizy jakościowej wody

Lp.	Wykryte kationy	Reakcja charakterystyczna	Wynik obserwacji	Wnioski
1.				
...				
1.	Wykryte aniony			
...				

2.4. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 2: ANALIZA ILOŚCIOWA ZANIECZYSZCZEŃ WODY

Celem ćwiczenia jest zbadanie przydatności wody do celów pitnych oraz określenie wybranych chemicznych wskaźników jakości wody pod kątem spełnienia wymagań normowych. Badane wskaźniki: *pH*, twardość ogólna, twardość wapniowa, twardość magnezowa, twardość węglanowa, żelazo, chlorki, siarczany, krzemionka, sucha pozostałość.

2.4.1. Badanie odczynu (*pH*) wody

Zmierzyć *pH* wody rzecznej, wodociągowej i destylowanej. Należy porównać i przedyskutować uzyskane wyniki dwóch pierwszych pomiarów z wynikami pomiaru dla wody destylowanej.

Wartość *pH* oznaczyć metodą potencjometryczną (patrz rozdział 13 Elektrochemia” w cz. 1 podręcznika) za pomocą pehametru. Przed pomiarem pehametru należy wykalibrować przy użyciu dwóch wzorcowych roztworów buforowych. Po wykonaniu pomiarów elektrodę należy przemyć wodą destylowaną.

2.4.2. Oznaczenie twardości ogólnej (T_o) – Norma: PN-ISO 6058

Twardość ogólną wody należy przeprowadzić metodą kompleksometrycznego miareczkowania z czernią eriochromową jako wskaźnikiem.

Wykonanie oznaczenia.

Do 3 kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po 50 cm³ badanej wody. Następnie dodać ok. 5 cm³ buforu amoniakalnego (*pH* = 10), tak aby zapach amoniaku był wyczuwalny podczas całego miareczkowania. Miareczkować 0.01 M roztworem EDTA w obecności czerni eriochromowej T do zmiany barwy z fioletowej na niebieską. Barwa nie powinna ulec zmianie w ciągu 2÷3 minut. Odcień barwy w punkcie końcowym (PK) miareczkowania najlepiej porównać z próbą odniesienia (woda destylowana + wskaźnik).

Za wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń. Wynik podać w [mmol/dm³], [mval/dm³], [mg CaCO₃/dm³] i [°tw.]. Masa molowa CaCO₃ wynosi 100g/mol.

2.4.3. Oznaczanie twardości wapniowej – T_{Ca}

Wykonanie oznaczenia

Do 3 kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po 50 cm³ badanej wody. Następnie dodać ok. 5 cm³ 4M roztworu NaOH (pH 12÷13). Miareczkować 0.01 M roztworem EDTA w obecności kalcesu do zmiany barwy z różowej na niebieską. Barwa nie powinna ulec zmianie w ciągu 2÷3 minut. Odcień barwy w PK miareczkowania można porównać z próbą odniesienia (woda destylowana + wskaźnik). Za wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną z co najmniej trzech oznaczeń. Wynik podać w [mmol/dm³], [mval/dm³], [mg CaCO₃/dm³] i [°tw.].

2.4.4. Oznaczanie twardości magnezowej – T_{Mg}

Należy wyliczyć z różnicy twardości ogólnej i wapniowej.

$$T_{Mg} = T_o - T_{Ca}$$

Wynik podać w [mmol/dm³], [mval/dm³], [mg CaCO₃/dm³] i [°n].

2.4.5. Oznaczanie twardości węglanowej – T_w – Norma: PN-EN ISO 9963-1

Oznaczenie twardości węglanowej prowadzi się metodą miareczkowania alkacymetrycznego z metyloranżem jako wskaźnikiem, zgodnie z procedurą, opisaną w rozdziale „Miareczkowanie alkacymetryczne” (rozdz. 8 w cz.1).

Wykonanie oznaczenia

Do 3 kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową po 100 cm³ badanej wody. Następnie dodać 2÷3 krople fenoloftaleiny. Jeśli woda nie zabarwi się, należy dodać 2÷3 krople oranżu metylowego i miareczkować 0,10 M roztworem HCl do zmiany barwy roztworu z żółtej na pomarańczową (cebulkową).

Jeśli próba zabarwi się po dodaniu fenoloftaleiny, miareczkować 0,10 M roztworem HCl do odbarwienia, odczytać zużyłą ilość kwasu „p”, dodać oranżu metylowego i dalej miareczkować do zmiany barwy roztworu z żółtej na cebulkową. Odczytać końcową (sumaryczną) objętość zużytego kwasu „m”. Obliczona wartość „m” jest równa twardości węglanowej. Za wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń. Wynik podać w [mmol/dm³], [mg CaCO₃/dm³] i [°tw.].

Na podstawie wyników:

p – liczba mmoli HCl z miareczkowania wobec fenoloftaleiny, odniesiona do 1 dm³ wody
 m – liczba mmoli HCl z miareczkowania wobec metyloranżu, odniesiona do 1 dm³ wody
obliczyć zawartość jonów wodorowęglanowych, węglanowych i wodorotlenkowych.

Obliczanie twardości wody:

$$T_w = \frac{\text{ilość titranta}(cm^3) \cdot \text{stężenie titranta}(mol/dm^3) \cdot 1000}{\text{objętość próbko wody}(cm^3)} [mmol/dm^3]$$

Opracowanie wyników analizy twardości wody przedstawić wg tab. 2.9.

Tabela 2.9. Wyniki twardości wody.

Oznaczenie	Ilość zużytego titranta – 0,01 M EDTA	Wynik oznaczenia	
Twardość ogólna	V_1	mval/dm ³
	V_2	mmol/dm ³
	V_3	mg CaCO ₃ /dm ³
	$V_{\text{śr}}$	°tw.
Twardość wapniowa	V_1	mval/dm ³
	V_2	mmol/dm ³
	V_3	mg CaCO ₃ /dm ³
	$V_{\text{śr}}$	°tw.
Twardość magnezowa	V_1	mval/dm ³
	V_2	mmol/dm ³
	V_3	mg CaCO ₃ /dm ³
	$V_{\text{śr}}$	°tw.
Twardość węglanowa = zasadowość wody	V_1	mval/dm ³
	V_2	mmol/dm ³
	V_3	mg CaCO ₃ /dm ³
	$V_{\text{śr}}$	°tw.

2.4.6. Oznaczanie żelaza

W celu oznaczenia ogólnego żelaza (sumarycznego: Fe²⁺ + Fe³⁺) najczęściej stosuje się metody spektrofotometryczne. Patrz rozdział 9 w cz.1 podręcznika). Żelazo(II) w wodzie oznacza się w środowisku kwaśnym z 1,10-fenantroliną wg normy PN – ISO 6332. Oznaczenie można też wykonać, stosując inne odczynniki, które z jonami żelaza tworzą barwne związki kompleksowe.

Zasada oznaczania polega na wykorzystaniu reakcji w środowisku zasadowym (pH = 10) kwasu sulfosalicylowego z solami żelaza(III) z wytworzeniem żółtego kompleksu żelaza. W celu utlenienia żelaza Fe²⁺ do Fe³⁺ do roztworu dodaje się utleniacza – nadtlenodisiarcznanu amonu lub 3% H₂O₂. Chcąc oznaczyć tylko sole żelaza(II), należy pominąć dodawanie utleniacza.

Oznaczanie wykonuje się przy długości fali 430 nm. Można je prowadzić metodą krzywej kalibracyjnej, lub po zmierzeniu absorbancji w kuwecie 5 cm z zależności: $E = 0,4395 \cdot c_{\text{Fe}}$ [mg/100 cm³].

Wykonanie oznaczenia

Do kolby miarowej o pojemności 100 cm³ odmierzyć pipetą jednomiarową 50 cm³ badanej wody. Następnie dodać 1 cm³ roztworu kwasu sulfosalicylowego i 1 cm³ 10% roztworu nadtlenodisiarczynu amonu). Dokładnie wymieszać, następnie zalkalizować roztwór dodając 10 cm³ buforu amoniakalnego. Kolby uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać, mierzyć absorbancję po 15 minutach. Równoległe można sporządzić wzorce o znanej zawartości, z taką samą ilością odczynników, lub te same czynności wykonać dla wody destylowanej jako próby odniesienia. Wynik podać w [mg Fe/dm³].

2.4.7. Oznaczanie chlorków – Norma: PN-ISO 9297

Do oznaczania jonów chlorkowych stosowana jest metoda Mohra. (Patrz rozdział 8 cz. 1 podręcznika). Oznaczenie polega na miareczkowaniu badanej próbki mianowanym roztworem AgNO₃ przy pH 6,5÷10, wobec K₂CrO₄ jako wskaźnika.

Wykonanie oznaczenia

Do 3 kolb stożkowych odmierzyć pipetą jednomiarową 100 cm³ badanej wody. W przypadku kwaśnego odczynu miareczkowanej próby należy ją zobojętnić zasadą sodową. Następnie dodać ok. 1 cm³ 10% roztworu chromianu(VI) potasu. Miareczkować 0.1 M roztworem AgNO₃ do intensywnie czerwono-żółtej barwy. Za wynik końcowy przyjąć średnią arytmetyczną z trzech oznaczeń. Wynik podać w [mmol/dm³] i [mg/dm³].

2.4.8. Oznaczanie siarczanów Norma: PN ISO 9280

Do oznaczania jonów siarczanowych(VI) stosowana jest metoda wagowa (Patrz w rozdziale 8 cz.1). Oznaczenie polega na strącaniu, na gorąco, siarczanów(VI) za pomocą chlorku baru. W kwaśnym roztworze wytrąca się trudno rozpuszczalny osad siarczanu(VI) baru. (**Uwaga! Sole baru są trujące!**).

Wykonanie oznaczenia

Do zlewki o pojemności 250 cm³ odmierzyć pipetą jednomiarową 100 cm³ badanej wody, dodać 2–3 krople oranżu metylowego i zakwasić 2M HCl do pojawienia się czerwonego zabarwienia. Próbę ogrzać do wrzenia i dodawać powoli, ciągle mieszając, 5–10 cm³ 10% roztworu chlorku baru.

Roztwór z wytrąconym osadem BaSO₄ umieścić na gorącej łaźni wodnej do czasu całkowitego opadnięcia osadu. Następnie osadprzenieć ilościowo na twardej sączek i przemyć na sączku gorącą wodą destylowaną do całkowitego odmycia jonów chlorkowych. Tygiel porcelanowy wyprażyć w piecu w temperaturze ok. 800°C. Umieścić tygiel w eksykatorze, a po ostudzeniu zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do ±0,001 g. Sączek z osadem złożyć i umieścić w zważonym porcelanowym tyglu. Następnie spalić sączek przy dostępie powietrza pod dygestorium i wyprażyć do stałej masy w piecu w temperaturze ok. 800°C. Wynik podać w [mg SO₄²⁻ /dm³], stosując przeliczenie: masa SO₄²⁻ = 0,4114 · masa BaSO₄

2.4.9. Oznaczanie krzemionki Norma: PN-71/C-04567.03

Krzemionkę można oznaczyć wagowo lub krzemionkę zdysocjowaną (nie koidalną) kolorymetrycznie metodą redukcji do błękitnego kompleksu krzemowo-molibdenowego (heteropolowego).

Kompleks ten jest trwały przez około 12 godzin. Metodę można stosować przy zawartości krzemionki: $0,01 \div 5 \text{ mg dm}^{-3}$, zakres ten można rozszerzyć przez rozcieńczenie próbki. Oznaczanie krzemionki w wodzie wymaga zazwyczaj jej wstępnego 20–50-krotnego rozcieńczenia.

Zasada oznaczania

Krzem znajdujący się w roztworze w postaci krzemionki zjonizowanej tworzy, w roztworze silnie kwaśnym, z kwasem molibdenowym kwas molibdeno–krzemowy o wzorze $\text{H}_8(\text{SiM}_2\text{O}_7)_8 \cdot 28\text{H}_2\text{O}$. Związek ten ma zabarwienie zielonkawożółte. Dodawany w trakcie wykonywania analizy roztwór kwasu szczawiowego, rozkłada barwny kwas molibdeno–fosforowy, powstający w obecności fosforanów.

Chlorek cyny(II) lub inny reduktor (metanol) redukuje zielonożółty kwas molibdeno–krzemowy do znacznie trwalszego błękitu heteropolowego, oznaczanego kolorymetrycznie przy długości fali 812 nm.

Odczynniki:

Roztwór molibdenianu amonu ($90 \text{ g wody} + 5 \text{ cm}^3 \text{ kwasu siarkowego(VI)} + 5 \text{ g molibdenianu amonu}$), 10% roztwór kwasu szczawiowego, roztwór chlorku cyny(II) ($2,5 \text{ g chlorku cyny(II)}$ rozpuścić w 100 cm^3 gliceryny na łaźni wodnej).

Wykonanie oznaczenia

Do kolby miarowej o pojemności 100 cm^3 odmierzyć pipetą jednomiarową 2 cm^3 badanej wody i dodać wody destylowanej do ponad połowy objętości kolby. Następnie dodać 1 cm^3 roztworu molibdenianu amonu i odstawić na 10 minut. Po 10 minutach dodać 1 cm^3 10% roztworu kwasu szczawiowego, a po kolejnych 2 minutach dodać 1 cm^3 roztwór chlorku cyny(II). Kolby uzupełnić wodą destylowaną do kreski i dobrze wymieszać.

Równoległe te same czynności wykonać dla wody destylowanej jako próby odniesienia. Oznaczenie można prowadzić również metodą krzywej kalibracyjnej. Zmierzyć absorbancję próbki przy długości fali 812 nm.

Jeżeli oznaczenie prowadzi się w kuwetach o pojemności 5 cm należy zastosować przeliczenie:

$$E = 1,513 \cdot [\text{SiO}_2] \text{ w mg/100 cm}^3.$$

2.4.10. Oznaczanie suchej pozostałości

Sucha pozostałość jest to masa osadu pozostałego po odparowaniu wody i wysuszonego w temperaturze 105°C w przeliczeniu na 1 dm^3 wody. Oznaczenie prowadzi się wg normy: PN 78/C-04541.

Wykonanie oznaczenia

Parownicę po wysuszeniu w suszarce w temperaturze 105°C umieścić w ekcykatorze i po ostudzeniu zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do ±0.001 g. Badaną wodę odmierzyć do kolby miarowej o pojemności 250 cm³. Następnie stopniowo odparowywać wodę w parownicy i dodawać z kolby miarowej w miarę ubywania jej z parownicy.

Po odparowaniu do sucha, zewnętrzną powierzchnię parownicy przetrzeć bibułką i wysuszyć do stałej masy w suszarce w temperaturze 105°C. Wysuszoną parownicę umieścić w ekcykatorze, a po ostudzeniu zważyć na wadze analitycznej z dokładnością do ±0.001 g.

Suchą pozostałość badanej próbki (x) obliczyć ze wzoru:

$$x = \frac{(m_1 - m)}{V}$$

gdzie:

m – masa parownicy [g]

m_1 – masa parownicy z osadem [g]

V – objętość próbki wody [cm³]

Wynik podać w [mg/dm³].

2.4.11. Opracowanie wyników

Sprawozdanie wg poniższego wzoru końcowego sprawozdania (tab. 2.10.) powinno zawierać:

- bezpośrednie wyniki pomiarów i analiz wraz z odpowiednimi obliczeniami,
- schemat wszystkich obliczeń,
- bilans masy oraz ładunku oznaczanych składników
- zestawienie uzyskanych wyników oraz wartości dopuszczalnych według obowiązującej normy
- wnioski – ocena przydatności wody do określonych celów.

Tabela 2.10. Zestawienie uzyskanych wyników

Oznaczenie	Zawartość w mg/dm ³	Wnioski i ocena przydatności	Oznaczenie	Zawartość w mg/dm ³	Wnioski i ocena przydatności
twardość ogólna			twardość węglanowa		
żelazo			chlorki		
krzemionka			siarczany		
sucha pozostałość			pH		

3. AGRESYWNOŚĆ I KOROZYJNOŚĆ WODY

Agresywność i korozyjność wody to właściwość wywołana jej składem chemicznym, powodująca niszczenie skał, konstrukcji metalowych, betonów, oraz innych materiałów pozostających z nią w kontakcie. W wielu publikacjach naukowych agresywność wody rozumiana jest jako niszczenie skał i betonów, korozyjność natomiast jako niszczenie konstrukcji metalowych. Niekiedy pojęcie agresywności wody zawężane jest jedynie do procesów niszczenia skał i materiałów węglanowych. Agresywność wody powoduje nieodwracalne zmiany ośrodka mineralnego i zmienia skład chemiczny wód.¹⁷

Najczęściej występują wody o agresywności:

- ługującej (zawierające poniżej 90 mg $\text{CaCO}_3/\text{dm}^3$),
- węglanowej (zawierające ponad 4 mg CO_2/dm^3),
- magnezowej (zawierające ponad 1000 mg Mg/dm^3),
- siarczanowej (zawierające ponad 250 mg SO_4/dm^3),
- amonowej (zawierające ponad 15 mg $\text{N-NH}_4/\text{dm}^3$),
- kwasowej – przy pH wody poniżej 7,
- chlorkowej o stężeniu przekraczającym 1000 mg Cl/dm^3 ,
- agresywnie działają też wody bogate w tlen.

Agresywna woda to woda miękka i kwaśna, która może powodować korozję materiałów mineralnych, rurociągów i innych urządzeń technicznych.

Klasyfikacja środowisk korozyjnych betonu i żelbetu wg normy PN-EN-206-1 określa działanie niszczące wody zawierającej dwutlenek węgla, jako korozję węglanową. Powstaje rozpuszczalny wodorowęglan wapnia, który jest ługowany z betonu, co osłabia jego strukturę. Wody o małej twardości, powodują korozję ługującą, która polega na rozpuszczaniu spoiwa i wynoszeniu wymywanych związków na powierzchnię betonu, gdzie po odparowaniu wody pozostają w postaci nalotów. Sole rozpuszczone w wodzie wywołują w materiałach szkodliwe procesy chemiczne, osłabiające ich trwałość (tablica XIV).

3.1. OCENA STABILNOŚCI, AGRESYWNOŚCI I KOROZYJNOŚCI WODY

Woda, obok powietrza, jest powszechnym środowiskiem eksploatacji budowli, zarówno jako składnik atmosfery, jak też dla obiektów hydrotechnicznych, takich jak zapory wodne, jazy, zbiorniki wodne, chłodnie kominowe, itp. Woda pochodzenia naturalnego zwykle posiada niekorzystne cechy agresywne i korozyjne, powodowane przede wszystkim obecnością związków nieorganicznych w niej rozpuszczonych.

Procesy uzdatniania wód, zwłaszcza chemiczne, często potęgują te właściwości. Przyczyną jest zmiana składu wody, naruszająca stan równowagi węglanowo-wapniowej lub zwiększająca się zawartość szkodliwie oddziałujących jonów.

¹⁷ J. Nawrocki, S. Biłozor, *Uzdatnianie Wody, Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, Warszawa-Poznań, 2000

Korozyjność, agresywność i stabilność wody to wskaźniki bardzo ważne przy ocenie klasy ekspozycji obiektów budowlanych jak też przydatności wody do celów budowlanych, jako wody zarobowej przy produkcji materiałów budowlanych również przy dystrybucji wody do picia i potrzeb gospodarczych.

3.1.1. Stabilność wody

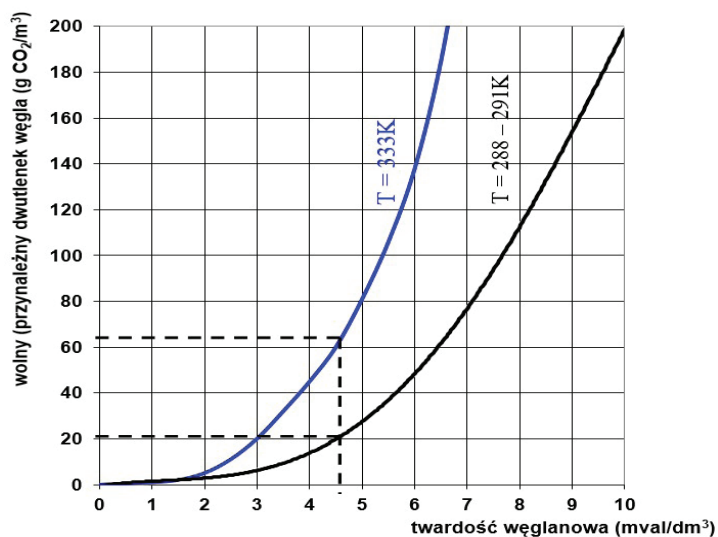
Stabilność wody jest to właściwość powodująca, że woda nie wytrąca ani nie rozpuszcza węglanu wapniowego (marmuru). Jest ściśle związana z równowagą węglanowo-wapniową, na którą wpływ ma zawartość rozpuszczonego dwutlenku węgla w wodzie, w technologii wody nazywanego wolnym.

Część wolnego dwutlenku węgla, niezbędna do utrzymania w roztworze rozpuszczonego wodorowęglanu wapniowego, w myśl równania 1, nazywa się dwutlenkiem węgla równowagowym lub przynależnym.

Równowaga węglanowo-wapniowa:



Część wolnego dwutlenku węgla, która stanowi nadmiar w stosunku do dwutlenku węgla przynależnego, nazywa się agresywnym dwutlenkiem węgla i ten dwutlenek węgla wykazuje agresywne działanie w stosunku do betonu również naturalnych materiałów budowlanych, np. marmurów, wapieni i metali.



Rys. 3.1 Zależność zawartości przynależnego dwutlenku węgla od stężenia związanego CO₂ (twardość węglanowa) i temperatury

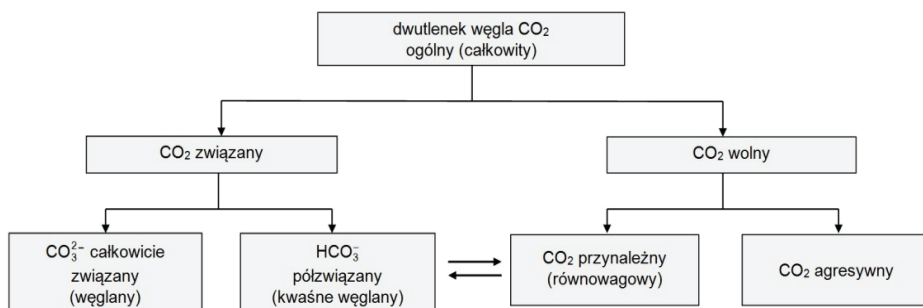
Równowaga węglanowo-wapniowa przesuwana się w prawo, co skutkuje rozpuszczaniem węglanu wapnia i z tych względów obecność tego nadmiaru dwutlenku węgla w wodach naturalnych jest niepożądana.

W miarę zwiększania się w wodzie stężenia wodorowęglanów (twardości węglanowej) ilość niezbędnego dwutlenku węgla przynależnego wzrasta (rys. 3.1). Zapotrzebowanie na CO_2 przynależny rośnie wraz z temperaturą i twardością węglanową, ale wzrost temperatury powoduje zmniejszenie rozpuszczalności CO_2 w wodzie. W konsekwencji dochodzi do termicznego rozpadu wodorowęglanu wapniowego i ostatecznie wytrącanie się węglanu wapnia w postaci osadu (reakcja 1 w lewo).

3.1.2. Formy dwutlenku węgla w wodzie

Gazowy dwutlenek węgla rozpuszczony w wodzie, tylko w niewielkim stopniu reaguje z wodą (ok. 2%), tworząc kwas węglowy H_2CO_3 .

Sumaryczna zawartość wolnego dwutlenku węgla oraz związanego dwutlenku węgla stanowi **ogólny dwutlenek węgla** (rys. 3.2).



Rys. 3.2. Formy występowania dwutlenku węgla

Związany dwutlenek węgla znajduje się w wodzie pod postacią wodorowęglanów HCO_3^- i węglanów CO_3^{2-} .

Postać, w jakiej dwutlenek węgla występuje w wodach naturalnych, zależy od ich odczynu (tabela nr 3.1).

Tabela 3.1. Występowanie różnych form dwutlenku węgla w zależności od pH wody

Postać CO_2 [%]	Odczyn roztworu [pH]								
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11
wolny	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	–	–
wodoro-węglanowy	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,5	14,3
węglanowy	–	–	–	–	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7

Praktycznie przyjmuje się, że przy $\text{pH} < 4$ dwutlenek węgla w wodzie występuje całkowicie w postaci gazowej, a przy $\text{pH} > 8,3$ zanika wolny CO_2 i pojawia się CO_2 związany w postaci wodorowęglanowej i węglanowej.

Wśród związków rozpuszczonych w wodach naturalnych, wodorowęglan wapnia występuje w największych ilościach. Głównym źródłem wapnia w takich wodach są wapienie, które rozpuszczają się pod wpływem dwutlenku węgla znajdującego się w wodzie wg reakcji równowagi węglanowo-wapniowej (reakcja 1 w prawo). Sole te powodują tzw. węglanową twardość wody. Układ węglanowy ma ogromne znaczenie dla środowiska wodnego, bowiem buforuje naturalne wody i wpływa na ich odczyn.

3.1.3. Zasadowość – właściwość chemiczna wody

Przy ocenie przydatności wody do celów przemysłowych należy określić jej podstawowe właściwości chemiczne, od których zależy korozyjność wody w stosunku do metali oraz jej skłonność do tworzenia kamienia kotłowego. Do tych właściwości obok odczynu wody i twardości, należy również zasadowość.

Zasadowość wody jest to wskaźnik określający zawartość w wodzie wodorotlenków, wodorowęglanów i węglanów sodu, potasu, wapnia i magnezu.

Wyróżnia się zasadowość ogólną, którą nadają jony OH^- (zasadowość wodorotlenkowa), HCO_3^- (wodorowęglanowa) i CO_3^{2-} (węglanowa).

Zasadowość wyraża się tradycyjnie w mval/dm^3 lub w mmol/dm^3 , a określa się poprzez miareczkowanie kwasem solnym wobec wskaźnika alkacymetrycznego metyloranżu i określa jako zasadowość Zm („m”).

Zasadowość alkaliczna spowodowana jest obecnością wszystkich jonów OH^- reagujących z kwasem solnym wobec fenoloftaleiny i określana jest jako Zp („p”).

Tabela 3.2. Zależność zasadowości od składu wody

Zależność między „p” i „m”	Stężenia jonów [mmol/dm^3]		
	OH^-	CO_3^{2-}	HCO_3^-
$p = 0, m > 0$	0	0	m
$2p < m$	0	p	$m - 2p$
$2p = m$	0	p	0
$2p > m$	$2p - m$	$m - p$	0
$p = m$	m	0	0

Jeżeli twardość ogólna jest większa od zasadowości ogólnej, wtedy twardość węglanowa odpowiada zasadowości. Pozostała część twardości ogólnej jest twardością niewęglanową.

Gdy twardość ogólna jest równa lub mniejsza od zasadowości ogólnej, wtedy twardość ogólna jest równoważna twardości węglanowej i nie występuje twardość niewęglanowa.

Wody naturalne nie wykazują zasadowości alkalicznej, ale zawsze wykazują zasadowość ogólną. Wolny dwutlenek węgla, wartość pH, zasadowość wody oraz zawartość agresywnego dwutlenku węgla mogą dać pewne pojęcie o jej korozyjności, tj. o szkodliwym działaniu wody na beton, żelazo i niektóre inne materiały (rys.3.3).

3.1.4. Wskaźniki stabilności i termostabilności wody

W celu stwierdzenia, czy w badanej wodzie istnieje równowaga węglanowa stosuje się oznaczanie **wskaźnika stabilności i termostabilności wody**.

Stabilność wody jest właściwością wody określającą stan równowagi węglanowej tej wody. Oznacza to, że woda nie rozpuszcza i nie wytrąca osadu węglanu wapniowego.

Termostabilność wody jest natomiast właściwością wody określającą jej stan równowagi po podgrzaniu do danej temperatury.

Wskaźnik stabilności I_s wody wyraża się jako iloraz zasadowości ogólnej badanej wody Z_m do zasadowości ogólnej wody po wstrząsaniu jej z węglanem wapniowym (w postaci marmuru o odpowiedniej granulacji) Z_{m1} .

Wskaźnik termostabilności I_t wody (dla określonej temperatury) – jest to stosunek zasadowości ogólnej badanej wody Z_m przed podgrzaniem jej i wstrząsaniem z węglanem wapniowym do zasadowości ogólnej wody po ogrzaniu jej do odpowiedniej temperatury, wstrząsaniu z węglanem wapniowym i oziębieniu do temperatury pokojowej Z_t .

Woda jest stabilna, gdy wskaźnik stabilności $I_s = 1$.

W przypadku, gdy :

$I_s > 1$ w badanej wodzie będzie wytrącał się węglan wapniowy,

a gdy:

$I_s < 1$ woda będzie rozpuszczać węglan wapniowy, czyli będzie agresywna w stosunku do betonu.

Analogicznie woda jest termostabilna, gdy wskaźnik termostabilności $I_t = 1$,
gdy $I_t > 1$ w danej temperaturze w wodzie będzie wytrącał się węglan wapniowy,
gdy $I_t < 1$ woda w danej temperaturze będzie agresywna w stosunku do betonu.

3.1.5. Indeksy agresywności i korozyjności wody

Do oceny korozyjności wody wykorzystuje się liczne indeksy. Ze względu na złożoność procesów korozji, żaden z indeksów nie zapewnia pełnej oceny szybkości korozji przebiegającej w środowisku wodnym¹⁸.

Są to przede wszystkim wskaźniki pozwalające na porównanie korozyjności różnych wód i zgrubne oszacowanie agresywnego charakteru wody.

Powszechnie wykorzystuje się wartości **indeksów Langelierra** (oznaczane IL lub LSI) – określający stabilność wody oraz **Ryznara** (IR). Określa się je przy pomocy wzorów:

$$IL = pH - pH_s$$

gdzie:

pH – wartość odczynu wody badanej,

pH_s – wartość odczynu w stanie nasycenia węglanem wapnia.

¹⁸A.L. Kowal, M. Świdorska-Bróź, *Oczyszczanie Wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław, 1996

W przypadku, gdy:

- $I_L < 0$ – woda jest nienasycona w stosunku do CaCO_3 i ma właściwości agresywne, tzn. rozpuszcza stały węgiel wapnia (zawiera agresywny CO_2),
- $I_L = 0$ – woda jest stabilna (zawiera tylko przynależny CO_2), tzn. nie ma charakteru agresywnego, ale również nie ma skłonności do wytwarzania ochronnych warstw CaCO_3 ,
- $I_L > 0$ – woda ma skłonności do wytwarzania osadów CaCO_3 , jest więc nieagresywna (zawartość CO_2 w wodzie jest niższa niż to wynika z reakcji 1).

Tabela 3.3. Klasyfikacja wody w zależności od indeksu Ryznara I_R

Lp.	Wartość IR	Właściwości wody
1.	poniżej 5	silna tendencja do wytrącania osadu CaCO_3
2.	5÷6	słaba tendencja do wytrącania osadu CaCO_3
3.	6÷7	woda nie tworzy osadów CaCO_3
4.	7÷7,5	woda o wyraźnej agresywności
5.	powyżej 7,5	woda o znacznej agresywności

Tendencję do tworzenia warstw ochronnych wyraźniej określa indeks Ryznara IR , który wyznacza się z zależności:

$$IR = 2pH_s - pH$$

gdzie :

pH – wartość pH wody w momencie badania,

pH_s – pH wody znajdującej się w stanie nasycenia CaCO_3 .

Wody można podzielić na korozyjne, bardzo korozyjne i stabilne w zależności od wartości IL i IR (tabela 3.4).

Tabela 3.4. Charakterystyka wody w zależności od indeksu Langeliera IL i Ryznara IR

Lp.	Wartość indeksu IL i IR	Właściwości wody
1.	$IL < 0$ i $IR > 6,8$	korozyjne
2.	$IR > 8,5$	bardzo korozyjne
3.	$IL < 0$; IR powyżej 7,5	woda o znacznej agresywności
4.	$IL = 0$ $IR = 6,2 \div 6,8$.	stabilne
5.	$IL > 0$; $IR > 6,25$	wody w pełni nieagresywne

W zasadzie tylko wody o indeksie Ryznara IR w granicach 6,25÷6,75 można uznać za w pełni nieagresywne.

Stabilność wody można określić na podstawie obecności w niej agresywnego dwutlenku węgla. Kryterium stabilności wyznacza odczyn wody w stanie równowagi ze stałym węglanem wapniowym (stan nasycenia pH_s).

Jest to wartość odczynu wody, jaką powinna ona mieć, aby była w stanie nasycenia (równowagi węglanowo – wapniowej):

$$pH_s = \log L - \log K_2 - \log[Ca^{2+}] - \log[HCO_3^-]$$

gdzie:

- L – iloczyn rozpuszczalności węglanu wapniowego $CaCO_3$,
- K_2 – druga stała dysocjacji kwasu węglowego,
- $[Ca^{2+}]$ – twardość wapniowa wody [$mg\ CaCO_3/dm^3$],
- $[HCO_3^-]$ – zasadowość ogólna wody, w przypadku wody o $pH < 8,3$ [$mg\ CaCO_3/dm^3$]; (dla innych wartości pH patrz tabela 3.1.).

W praktyce korzysta się z uproszczonej metody określenia wartości pH_s , zgodnie z poniższym wzorem:

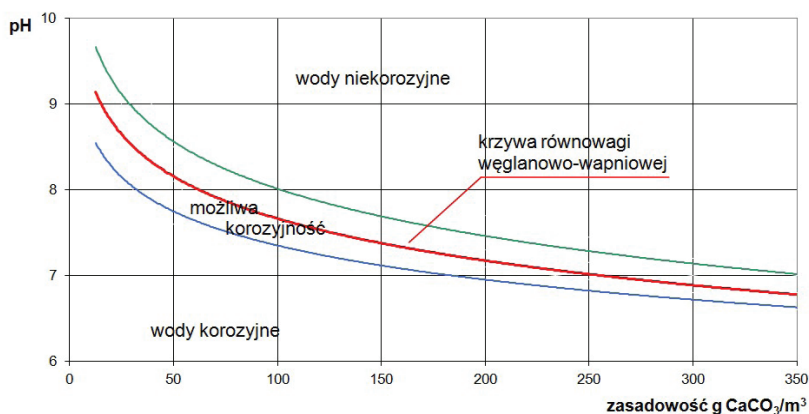
$$pH_s = (9,3 + A + B) - (C + D),$$

gdzie:

pH_s – pH wody w stanie nasycenia węglanem wapnia, a poszczególne współczynniki są funkcjami (tablica XVI):

- A – całkowitej zawartości rozpuszczonych soli w wodzie,
- B – temperatury wody,
- C – twardości wapniowej w wodzie ,
- D – zasadowości ogólnej wody.

Korozyjność wody można określić na podstawie określonych analitycznie wartości odczynu, tj. pH i zasadowości w $mg\ CaCO_3/dm^3$ (rys. 3.3).



Rys.3.3. Wpływ pH i zasadowości ogólnej wody na jej korozyjność(wg Hermanowicz)

Krzywa górna – zbiór wartości koniecznych do wytworzenia powłoki z węglanu wapnia. Krzywa środkowa – krzywa równowagi węglanowej. Krzywa dolna – zbiór wartości koniecznych do uniknięcia korozji w postaci rdzy. Pomiedzy dolną i górną krzywą znajduje się przejściowa strefa korozji możliwej.

Do wyznaczenia wartości wskaźnika korozyjności służą również odpowiednie nomogramy jak i inne wskaźniki oceny korozyjności wody (rys. 3.4).

Nie zawsze są możliwości oznaczenia wolnego lub agresywnego dwutlenku węgla (prace w terenie), a często konieczne jest określenie korozyjności wody na podstawie wyników oznaczeń zasadowości i pH. W takim przypadku korozyjność wody można określić na podstawie wzorów Stroheckera:

$$IL = pH_s - pH; \quad pH_s = 11,39 - 2 \log Z_m$$

gdzie:

- IL – wskaźnik stabilności (nasylenie wody węglanem wapnia),
 pH_s – pH wody w stanie nasycenia węglanem wapnia,
 pH – wartość odczynu wody badanej,
 Z_m – ilość dwutlenku węgla związanego [$\text{mg CO}_2/\text{dm}^3$]
(zasadowość $\text{mval}/\text{dm}^3 \cdot 22 \text{ mg CO}_2/\text{mval}$).

3.1.6. Przyczyny agresywności i korozyjności wody

Procesy korozyjne są szczególnym przypadkiem reakcji chemicznych. O jej szybkości decyduje m.in. rozpuszczalność produktów reakcji. Często nierozpuszczalne produkty korozji powstają na powierzchni metalu w postaci luźnych osadów lub przywartych do powierzchni metalu warstewek, które utrudniają dostęp czynników korozyjnych i zmniejszają szybkość korozji.

W pewnych warunkach osady soli mineralnych, np. węglanu wapnia wytrącającego się z wód, dają z produktami korozji warstewki ochronne. Podobny skutek można uzyskać, dodając do środowiska korozyjnego tzw. inhibitorów korozji.

Niszczące działanie wody sprowadza się do agresywnego wpływu na beton oraz korozyjnego oddziaływania na metale, głównie żelazo i stal.

Zimną wodę wodociągową np. do produkcji ciepłej wody użytkowej (kontaktującej się ze stalowymi elementami armatury) można podzielić wg twardości całkowitej, zawartości wolnego CO_2 i wskaźnika Ryznera następująco:

wg twardości całkowitej:

- bardzo miękka – twardość całkowita $0 \div 0,9 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ tj. $0 \div 5 \text{ dH}$ ($\text{dH} = \text{st. twardości}$),
- miękka – twardość całkowita $0,9 \div 1,8 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ($5 \div 10 \text{ dH}$),
- twarda – twardość całkowita $1,8 \div 3,6 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ ($10 \div 20 \text{ dH}$),
- bardzo twarda – twardość całkowita ponad $3,6 \text{ mmol}/\text{dm}^3$ (ponad 20 dH),

wg zawartości wolnego dwutlenku węgla (CO_2):

- nie agresywna – zawartość CO_2 wolnego poniżej $5 \text{ mg}/\text{dm}^3$,
- mało agresywna – zawartość CO_2 wolnego $5 \div 10 \text{ mg}/\text{dm}^3$,
- średnio agresywna – zawartość CO_2 wolnego $10 \div 20 \text{ mg}/\text{dm}^3$,
- bardzo agresywna – zawartość CO_2 wolnego ponad $20 \text{ mg}/\text{dm}^3$.

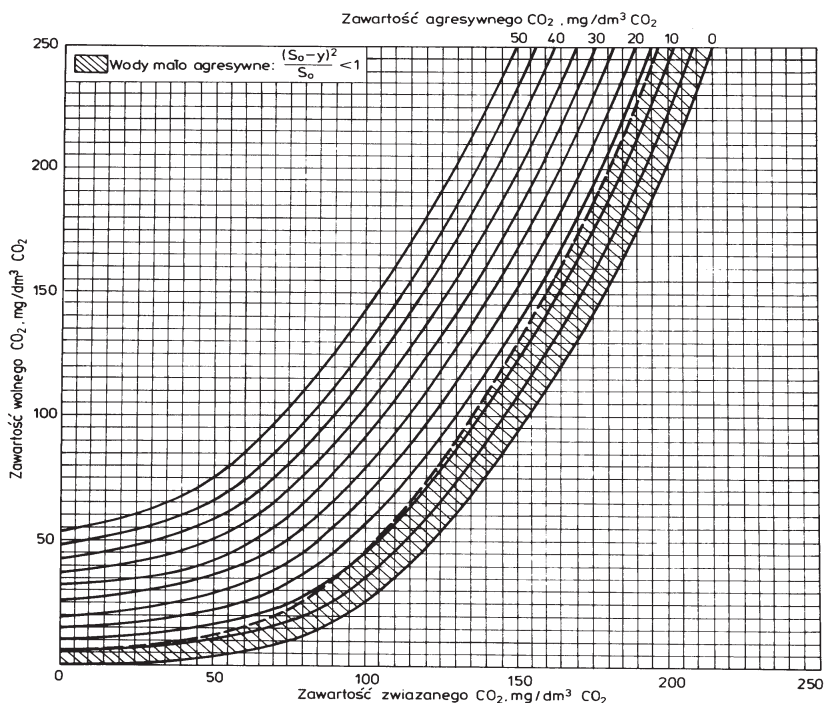
Do szybkiego wyznaczenia równowagi węglanowo – wapniowej w wodzie i określenia jej agresywności służą opracowane przez wielu autorów wykresy i nomogramy. Z pomocą tablicy XVII „Obliczanie CO_2 agresywnego według Lehmana i Reussa” (patrz w rozdziale 8) można określić ilość agresywnego dwutlenku węgla.

Wartość S oznacza sumę wolnego i związanego dwutlenku węgla (CO_2 węglanowy i $\frac{1}{2}$ wodorowęglanowego), wyrażonego w $\text{mg CO}_2/\text{dm}^3$. W rubryce G podana jest suma związanego i agresywnego dwutlenku węgla. Stąd CO_2 agresywny = $G - \text{CO}_2$ związany.

Na przykład: w wodzie badanej oznaczono wolny dwutlenek węgla w ilości $18 \text{ mg CO}_2/\text{dm}^3$. Zasadowość ogólna $Zm = 1,5 \text{ mval}/\text{dm}^3$ (przy założeniu, że zasadowość pochodzi tylko z węglanów i wodorowęglanów). Należy obliczyć CO_2 związany i S .

Dwutlenek węgla związany (zasadowość ogólna Zm) = $1,5 \text{ mval} \cdot 22 = 33 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ CO}_2$. Stąd $S = 18 + 33 = 51$. Z tablicy XVII dla S znajduje się wartość $G = 48,2$. Dwutlenek węgla agresywny = $48,2 - 33 = 15,2 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ CO}_2$.

Rys. 3.4 przedstawia przykład nomogramu, gdzie łatwo można określić zawartość agresywnego dwutlenku węgla, znając zasadowość ogólną wody i zawartość wolnego dwutlenku węgla.



Rys. 3.4. Nomogram do obliczania agresywnego CO_2 wg Przykońskiego¹⁹

Z wykresu należy korzystać w następujący sposób: np. zasadowość (Zm) wody wynosi $3 \text{ mval}/\text{dm}^3$, zawartość wolnego dwutlenku węgla, przy założeniu, że zasadowość wywołana jest przez węglany i wodorowęglany, równa się $33 \text{ mg}/\text{dm}^3 \text{ CO}_2$, Zawartość CO_2 związanego wynosi $66 \text{ mg}/\text{dm}^3$ ($3 \text{ mval}/\text{dm}^3 \cdot 22 \text{ mg}/\text{mval} = 66 \text{ mg}/\text{dm}^3$).

¹⁹ W. Hermanowicz, J. Dojlido, W. Dożanska, B. Koziorowski, J. Zerbe, *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, 1999

Na osi odciętych znajduje się punkt odpowiadający 66 mg/dm^3 dwutlenku węgla związanego, a na osi rzędnych odnajduje się punkt odpowiadający 33 mg/dm^3 CO_2 wolnego. Na wykresie wyznacza się punkt odpowiadający przecięciu tych rzędnych, znajdujący się pomiędzy krzywymi charakteryzującymi ilość agresywnego dwutlenku węgla 15 i 20 mg/dm^3 . W przybliżeniu punkt ten odpowiada ok. 18 mg/dm^3 agresywnego CO_2 . Obliczona zawartość agresywnego dwutlenku węgla z nomogramów nie zawsze jest rzeczywista, gdyż wykresy zostały sporządzone przy założeniu, że zasadowość wody spowodowana jest wyłącznie przez wodorowęglan wapnia, co rzadko jest prawdziwe.

Tablice jak też wykresy, mogą być więc stosowane tylko w tych przypadkach, gdy stosunek stężenia anionów wodorowęglanowych (HCO_3^-) lub zasadowości w mval/dm^3 do stężenia jonów wapnia w mval/dm^3 nie będzie wykraczał poza zakres $0,75 \div 1,25$. W przeciwnym przypadku, obliczenie ilości agresywnego dwutlenku węgla na podstawie tablicy lub wykresu daje znaczne błędy.

W takich przypadkach najpewniejszym sposobem określenia stężenia agresywnego dwutlenku węgla jest próba z marmurem. Możliwa jest też ocena jakości wody wg wartości indeksu stabilności Ryznara (I_R), który określa tendencje wody do korozji albo tworzenia się osadów, jak w poniższym zestawieniu:

- poniżej $4,0$ – osadów nie można tolerować,
- $4,0 \div 5,0$ – silne tworzenie się osadów,
- $5,0 \div 6,0$ – znaczące tworzenie się osadów,
- $6,0 \div 7,0$ – łagodne tworzenie się osadów lub łagodna korozja,
- $7,0 \div 7,5$ – znacząca korozja,
- $7,5 \div 9,0$ – silna korozja,
- ponad $9,0$ – korozji nie można tolerować.

Powstawanie osadów i procesy korozji przebiegają stosunkowo wolno w zimnych wodach, natomiast w wodach podgrzanych są bardzo przyspieszone i przynoszącą duże straty gospodarcze.

Agresywność w stosunku do dojrzałego betonu polega przede wszystkim na reakcjach chemicznych, pomiędzy dwutlenkiem węgla agresywnym i węglanem wapnia i magnezu. Produktami tej reakcji są rozpuszczalne wodorowęglany (reakcja równowagi węglanowo-wapniowej w wodzie w prawo), naruszające strukturę i wytrzymałość atakowanych materiałów.

Stacje uzdatniania wód wodociągowych są zobowiązane do dostarczania wody odpowiadającej wymaganiom higienicznym, gdzie zwraca się dużą uwagę na właściwości sanitarne wody, a znacznie mniejszą na jej korozyjność czy stabilność.

Skutki takiego spojrzenia odbijają się negatywnie zarówno na instalacjach wodociągowych, jak i przemysłowych. Woda niestabilna powoduje zarastanie przewodów osadami węglanu wapnia i przyczynia się do powstawania korozji stężeniowej, rozwijającej się pod osadami. Natomiast woda korozyjna niszczy przewody, zanieczyszcza je stałymi produktami korozji, a także zanieczyszcza wodę rozpuszczonymi związkami żelaza.

Tabela 3.5. Wpływ składu wody na szybkość korozji metali według Chandlera²⁰

Charakterystyka wody		Wpływ na szybkość korozji	
Odczyn		Dla większości wód naturalnych odczyn nie ma wpływu na szybkość korozji. W zakresie pH 4,5–9,0 szybkość korozji jest prawie stała.	
Rozpuszczone	gazy	tlen	Tlen jest efektywnym depolaryzatorem katodowym i szybkość korozji wzrasta wraz ze wzrostem jego stężenia (typowe zawartości 2–10 mg/l). Przy wysokich stężeniach może wystąpić pasywujące działanie tlenu, chociaż działanie to uniemożliwiają rozpuszczone sole, a w szczególności jony chlorkowe. Działanie tlenu jest uzależnione od temperatury, przepływu i składu chemicznego wody. W przypadku nierównomiernego rozprzodzenia tlenu mogą się tworzyć ogniwa stężeniowe.
		dwutlenek węgla	Dwutlenek węgla może wpływać bezpośrednio (co wynika z jego kwaśnego charakteru), stanowiąc źródło jonów wodorowych dla reakcji katodowej i pośrednio ograniczając tworzenie się węglanu wapniowego.
	sole	jony agresywne	Jony siarczanowe i chlorkowe utrudniają tworzenie się warstw ochronnych. Jony chlorkowe niszczą warstwy pasywne, co prowadzi do korozji wżerowej.
		jony nieagresywne	Jony wapniowe, magnezowe, wodorowęglany mają właściwości inhibitujące.
		jony metali	Jony metali szlachetniejszych niż żelazo powodują tworzenie się ogniw galwanicznych, gdzie żelazo, jako anoda ulega korozji. Ma wpływ głównie na szybkość korozji układów bimetalicznych.
		substancje rozpuszczone	Są potrzebne przy badaniach przydatności ochrony katodowej.

Korozyjne oddziaływanie na metale związane są ze złożonymi procesami elektrochemicznymi. O szybkości tej korozji decyduje ilość i wzajemne relacje, zawartych w wodzie składników ochronnych i korozyjnych.

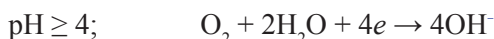
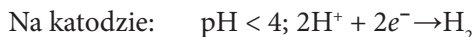
W większości przypadków agresywność wody utożsamia się z jej korozyjnością, co nie jest właściwe. Wprawdzie wody agresywne są zawsze korozyjne, ale wody nieagresywne (mające skłonność do wytrącania osadów CaCO_3) nie muszą być niekorozyjne (wytrącony osad węglanu wapnia nie musi stanowić warstw ochronnych na powierzchniach metalowych). Jest to związane z faktem, że na tworzenie się warstw ochronnych wywierają istotny wpływ zawarte w wodzie inne składniki, takie jak tlen rozpuszczony oraz jony chlorkowe i siarczanowe.

Agresywność korozyjną wobec metali i betonów wykazują wody miękkie i kwaśne, zawierające rozpuszczony tlen oraz duże stężenie substancji rozpuszczonych.

²⁰ S. Bilozor, M. Błażejowski, Z. Ignasiak, Z. Mastalerz, M. Orlewicz, *Metodyka wyboru technologicznych parametrów uzdatniania wody*, Wyd. Geol., Warszawa, 1979

W środowisku wodnym może przebiegać korozja elektrochemiczna metali, a powodem tej korozji są mikroogniwa, które tworzą się na niejednorodnych powierzchniach. Korodowany metal jest anodą, a inna faza stała (np. nierówność strukturalna lub tlenki metalu) pełnią rolę katody. W środowisku kwaśnym akceptorem elektronów jest wodór, natomiast w wodzie o $\text{pH} \geq 4$ rozpuszczony w wodzie tlen.

Przebieg reakcji korozji w wodzie na przykładzie żelaza można zapisać następująco:



Wpływ składników wody na szybkość korozji metali przedstawiono w tab. 3.5.

Jony niszczonego metalu przechodzą do roztworu i w wyniku hydrolizy tworzą uwodnione tlenki żelaza (III). Te trudno rozpuszczalne związki żelaza, oraz w przypadku wody o dużej twardości węglanowej, powstający FeCO_3 (też jako warstwa pasywna), powodują hamowanie korozji wskutek polaryzacji ogniwa. O rodzaju korozji decyduje przede wszystkim odczyn wody. Przy $\text{pH} < 6,5$ postępuje korozja jednorodna, natomiast przy wyższych pH – korozja wżerowa.

3.1.7. Kinetyka procesów korozyjnych – wskaźniki szybkości korozji

Procesy korozyjne są specyficznym przypadkiem reakcji chemicznych. Szybkość tych reakcji zależy od stężenia produktów w fazie ciekłej. Większość produktów korozyjnych przechodzi w postać stałą, co przyspiesza korozję, zgodnie z regułą przekory (reguła przekory Le Chateliera i Brauna).

Często nierozpuszczalne produkty korozji powstają na powierzchni materiału w postaci luźnych osadów lub przywartych warstewek, które utrudniają dostęp czynników korozyjnych i zmniejszają szybkość korozji. Tak się zdarza na powierzchniach metalowych przewodów np. podczas transferu ciepłej wody. Wytrącone z wody osady soli mineralnych, np. węglanu wapnia, tworzą z produktami korozji warstewki ochronne. Podobny rezultat można uzyskać, dodając do środowiska korozyjnego tzw. inhibitorów korozji.

Szybkość i przebieg korozji zależy też od innych czynników m.in. od szybkości przepływu wody, ponieważ zwiększa się dostęp tlenu jak też strumienie wody mogą zniszczyć warstwy ochronne. Wpływa również na korozję odczyn i temperatura wody (maksymalna korozja występuje w temp. $333 \div 343\text{K}$). Do zwiększenia szybkości korozji przyczyniają się również mikroorganizmy obecne w wodzie. Może to mieć szczególne znaczenie w wypadku wód nie poddawanych dezynfekcji i zawierających substancje pokarmowe. Rozwijające się w takich wodach organizmy żywe mogą być powodem korozji biologicznej.

Mimo iż istnieje tak wiele zapisów, uwzględniających czynniki współdecydujące o korozyjnym charakterze wody, nie można w sposób jednoznaczny określić przebiegu i intensywności wieloparametrowego procesu, jakim jest korozja.

W tabeli 3.6 określono stopień agresywności środowisk wodnych w zależności od składu chemicznego.

Tabela 3.6. Stopień agresywności środowisk wodnych

Stopień agresywności środowiska	Wskaźniki				
	pH	twardość węglanowa	CO ₂ agresywny	siarczany	magnez
		stopień twardości	g CO ₂ /m ³	g SO ₄ ²⁻ /m ³	g Mg ⁺² /m ³
nie agresywne	≥ 7	≥ 5	≤ 4	≤ 250	≤ 1000
słabo agresywne	≥ 6	≥ 2,5	≤ 20	≤ 500	≤ 2000
agresywne	<6	< 3,8	Niezależnie od wartości		
silnie agresywne	<6	< 2,5	>20	>500	>2000

Stopień rozpuszczającego działania wody w stosunku do węglanu wapnia nie tylko zależy od zawartości w niej agresywnego dwutlenku węgla. Stwierdzono, że wody zawierające takie same ilości agresywnego dwutlenku węgla, lecz różniące się twardością, reagują z węglanem wapnia w sposób niejednakowy. Wody miękkie działają szybciej niż twarde.

Ogólnie uważa się, że wody mające twardość węglanową mniejszą niż 3,8 stopnia twardości (0,68 mmol/dcm³) są agresywne, niezależnie od innych wskaźników.

Zawartość wolnego dwutlenku węgla, wartość odczynu pH, zasadowość oraz zawartość agresywnego dwutlenku węgla mogą dać pewne pojęcie o korozyjności wody.

Aby ocenić korozyjność wody najczęściej oblicza się stężenie agresywnego dwutlenku węgla, ale ważna jest też szybkość zachodzącej korozji. Zależność pomiędzy zawartością dwutlenku węgla związanego (zasadowością wody) i zawartym w niej agresywnym dwutlenkiem węgla określa wskaźnik szybkości agresji węglanowej *AW*, który można wyrazić wzorem:

$$AW = \frac{(CO_{2gr} - y)^2}{CO_{2gr}}$$

gdzie:

AW – wskaźnik szybkości agresji węglanowej, mg/dm³ CO₂,

CO_{2gr} – graniczne stężenie CO₂, przy którym woda jest w równowadze węglanowej ze stałym węglanem wapnia, [mg CO₂/dm³],

y – ilość dwutlenku węgla związanego w danej chwili, [mg CO₂/dm³].

Jeżeli wartość wskaźnika *AW* > 1,0 to woda ma charakter bardzo agresywny, niezależnie od innych wskaźników.

Jeżeli wartość wskaźnika *AW* < 1,0 to wodę zalicza się do wód słabo agresywnych.

Wskaźnik agresji węglanowej można też określić, uwzględniając zasadowość wody i zawartość agresywnego CO₂, obecnych w danej chwili w wodzie, wg wzoru:

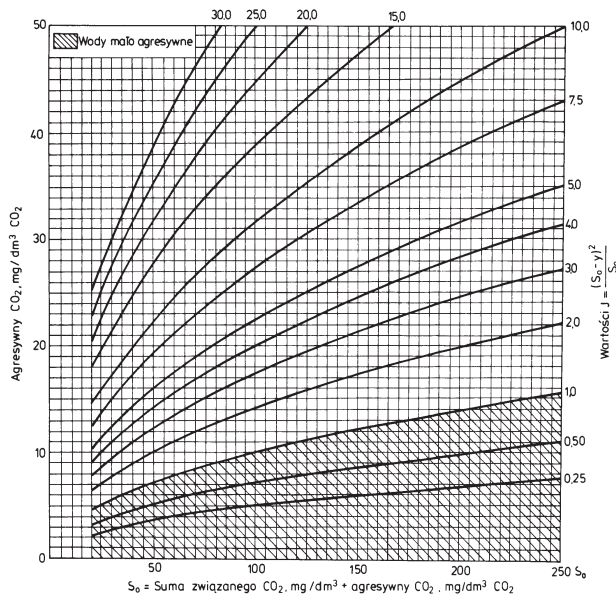
$$AW = \frac{(\text{agresywny CO}_2)^2}{\text{związany CO}_2 + \text{agresywny CO}_2}$$

Aby obliczyć wskaźnik *AW* należy oznaczyć w wodzie zasadowość (przeliczona na mg CO₂/dm³) i agresywny dwutlenek węgla w mg/dm³ CO₂ przy zastosowaniu próby z marmurem. W ocenie tej uwzględnia się nie tylko ilość agresywnego dwutlenku węgla, ale również rzeczywistą, zmierzoną w danym momencie, ilość związanego dwutlenku węgla, tj. twardość węglanową.

Przykładowo, oznaczony w próbie z marmurem dwutlenek węgla agresywny wynosił 13 mg/dm³, natomiast zasadowość 5 mval/dm³ (5 · 22 = 110 mg CO₂/dm³). Po podstawieniu do wzoru, obliczony *AW* wynosi 1,37, a to oznacza, że woda jest silnie agresywna.

Dla wód o zasadowości 1,2 mval/dm³ i mniejszej, wskaźnik *AW* jest znacznie wyższy niż dla wód bardziej twardych, ponieważ rozpuszczalność węglanu wapnia w wodzie, znajdującej się w równowadze z powietrzem atmosferycznym, wynosi 60 mg/dm³ CaCO₃, co odpowiada twardości 1,25 mval/dm³. Przyjmuje się w praktyce, że wody mające twardość węglanową (zasadowość ogólną) mniejszą niż 1,36 mval/m³ (0,68 mmol/dm³) są agresywne niezależnie od innych wskaźników.

Zamiast obliczania wartości wskaźnika *AW* można go odczytać z odpowiednich wykresów, np. na rys. 3.5. Wartość *J* = *AW*.



Rys. 3.5. Nomogram do obliczania wskaźnika korozyjności (Hermanowicz)

- Kolejny wskaźnik dotyczy tzw. **korozji wżerowej (KW)**, którą przyspieszają:
- wzrost stężenia soli rozpuszczonych w wodzie (głównie chlorków i siarczanów),
 - wzrost temperatury i stężenia tlenu rozpuszczonego powyżej 0,1 mg/dm³,
 - brak lub niedostateczna ilość w wodzie substancji hamujących korozję (inhibitora),
 - odkładanie się zanieczyszczeń mechanicznych lub osiadanie pęcherzyków gazu na powierzchniach metalowych,
 - obecność chlorków, siarczanów i wodorowęglanów (zasadowości Z_m) w stężeniach spełniających nierówność:

$$KW = \frac{[Cl^-] + 2[SO_4^{2-}]}{[HCO_2^-]} > 1,0$$

gdzie: KW – wskaźnik korozji wżerowej.

Aby uniknąć korozji wżerowej $KW < 1$. Z nierówności tej wynika, że im niższa zasadowość ogólna wody, tym mniejsza musi być zawartość jonów chlorkowych i siarczanowych.

Szybkość, przebieg i rodzaj korozji zależy też od innych czynników:

- szybkości przepływu wody (zwiększenie dostępu tlenu lub niszczenie strumieniami),
- odczynu pH,
- temperatury (maksymalna korozja występuje w temperaturze 333÷343K),
- obecności mikroorganizmów i substancji biotycznych.

Istnieje wiele opisów uwzględniających czynniki współdecydujące o korozyjnym charakterze wody, jednak nie można w sposób jednoznaczny określić przebiegu i intensywności wieloparametrowego procesu, jakim jest korozja.

3.2. KOROZJA MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH SPOWODOWANA ZWIĄZKAMI CHEMICZNYMI TZW. SOLAMI BUDOWLANYMI

Procesy związane z korozją materiałów budowlanych zmieniają ich właściwości, co niekorzystnie wpływa na ich przydatność techniczną. Głównym sprawcą tych zmian jest woda w różnych postaciach i obecne w niej zanieczyszczenia.²¹

3.2.1. Korozja betonu

Podział wodnych środowisk agresywnych w stosunku do betonu, w odniesieniu do konstrukcji betonowych i żelbetowych, określa obowiązująca norma PN-EN 206-1 2002 (Tablica III). Wyróżnia następujące rodzaje korozji, związane z 6 podstawowymi klasami środowiskowymi, które dzielą się na podklasy w zależności od intensywności działania środowiska agresywnego: brak zagrożenia agresją środowiskową lub zagrożenia korozją – XO, korozja wywołana karbonizacją – klasa ekspozycji XC, wywołana chlorkami nie pochodzącymi z wody morskiej – XD, wywołana chlorkami z wody morskiej – XS, agresywne oddziaływanie zamrażania i rozmrażania bez środków odladzających lub z ich udziałem – XF, agresja chemiczna związana z wodą gruntową i gruntem naturalnym – XA.

²¹ L. Czarnecki, T. i in., *Chemia w Budownictwie*, Arkady, Warszawa, 1996, s. 285–304

Przyczyny chemiczne korozji to także reakcje między alkaliami a kruszywem jak również działanie siarczanów lub miękkiej wody. Beton może być poddany więcej niż jednemu z wymienionych oddziaływań, a zatem warunki środowiska, w których znajduje się beton, mogą wymagać określenia za pomocą kombinacji klas ekspozycji. Ze względu na mechanizm niszczenia, procesy korozji chemicznej betonu przy zetknięciu z wodą i rozpuszczonymi w niej składnikami klasyfikuje się zwykle jako korozję I, II lub III rodzaju:

- **Korozja I rodzaju** – charakterystyczna dla wód miękkich: rozpuszczalne składniki betonu, przede wszystkim wodorotlenek wapniowy, są z niego wymywane.
- **Korozja II rodzaju** – charakterystyczna dla środowisk, zawierających niektóre rodzaje soli nieorganicznych (np. związki magnezu), kwasy oraz niektóre związki organiczne (np. humusany): pomiędzy związkami wapnia a składnikami tych środowisk dochodzi do wymiany jonowej, w wyniku której powstają nowe związki, charakteryzujące się małą wytrzymałością i brakiem cech wiążących.
- **Korozja III rodzaju** – charakterystyczna dla środowisk, zawierających składniki ekspansywne (np. rozpuszczalne siarczany): jony, np. siarczanowe, reagują ze składnikami stwardniałego zaczynu cementowego a w wyniku zachodzących procesów chemicznych tworzą się i gromadzą w betonie słabo rozpuszczalne sole, zwiększające objętość fazy stałej. Zjawiska te powodują pęcznienie betonu, powstawanie rys i spękań, a nawet mogą doprowadzić do rozpadu betonu.

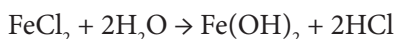
Podział korozji materiałów cementowych ze względu na rodzaj środowiska agresywnego: kwasową, węglanową, magnezową, amonową, siarczanową, chlorkową i in. został omówiony w rozdziale 1.2.3 – należy zapoznać się z jego treścią.

3.2.2. Korozja żelbetu

Korozja zbrojenia może nastąpić w wyniku skażenia betonu i przeniknięcia agresywnych substancji do stali zbrojeniowej, bądź zubożenia betonu i utraty właściwości ochronnych przez otulinę zbrojenia.

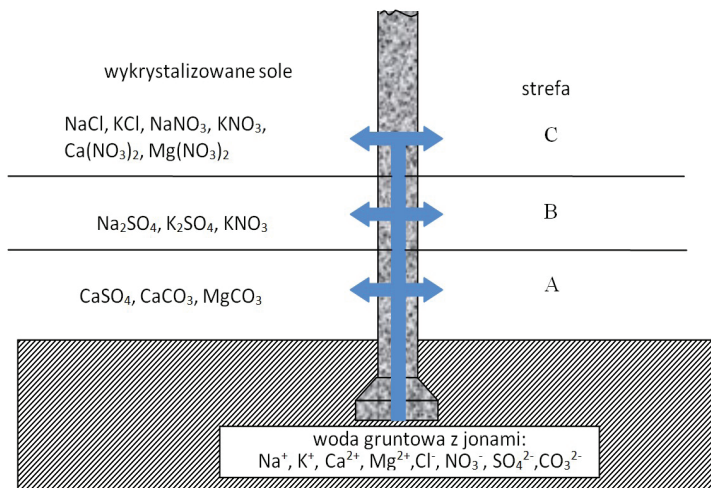
W betonie nisko-skarbonizowanym, stal znajduje się w środowisku o $\text{pH} = 11 \div 13$ i w tych warunkach powstaje warstwa pasywna tlenków Fe_3O_4 i Fe_2O_3 .

- Obniżenie $\text{pH} < 10$ powoduje zapoczątkowanie procesów korozji.
- Gdy są obecne chlorki proces niszczenia stali zaczyna się nawet poniżej $\text{pH} = 10$ (rozpuszczają warstwę pasywną).
- Powstający wodorotlenek żelaza II ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) ma większą objętość niż stal i rozsada beton.
- W obecności Cl^- powstaje FeCl_2 , który może być źródłem HCl (na skutek hydrolyzy) i powodować korozję mieszaną:



3.2.3. Wykwity na elementach budowlanych

Na ceglach, ścianach betonowych i elementach kamiennych powstają wykwyty, gdy w materiale znajdują się substancje rozpuszczalne (rys. 3.6). Należą do nich: węglany, azotany, chlorki, siarczany potasu, sodu, magnezu i wapnia oraz sole amonowe.



Rys. 3.6. Wykwity soli konsekwencją kapilarnego podciągania roztworów wodnych

Woda przemieszczając się w strukturze muru może rozpuszczać sole zawarte w materiałach przegrody lub pobierać je z otoczenia (głównie z wód gruntowych, opadowych). Sole rozpuszczalne migrują wraz z wodą w kapilarach materiału w kierunku zewnętrznej powierzchni muru – do strefy odparowania. Zostają wyniesione na powierzchnię, gdzie podczas odparowania wody, wzrasta stężenie soli w roztworze, aż do nasycenia, przesylenia, a w ostatniej fazie następuje krystalizacja soli. W efekcie tworzą się naloty, zacieki, plamy, wykwyty.

3.2.4. Ochrona budowli przed korozją

Agresywne działanie środowiska można zmniejszyć przez odpowiednie ukształtowanie konstrukcji. Ochrona materiałowo-strukturalna polega na odpowiednim doborze składu i struktury materiału.²² Ochrona powierzchniowa to ograniczenie lub całkowite odcięcie dostępu środowiska agresywnego. W tym celu stosuje się impregnację stwardniałego betonu, np.:

- silikonowanie (hydrofobizacja żywicami krzemoorganicznymi),
- silikatyzację (krzemianowanie szkłem wodnym),
- fluatowanie (działanie roztworami fluorokrzemianów metali).

²² M. Jaśniak, A. Zybura, *Zabezpieczanie i regeneracja zagrożonych korozją konstrukcji z betonu*, „Przegląd Budowlany” 1/2007

3.3. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: OCENA AGRESYWNOŚCI I KOROZYJNOŚCI WODY

Celem wykonywanego ćwiczenia jest poznanie najpoważniejszych i zarazem najgroźniejszych czynników, wpływających destrukcyjnie na materiały budowlane, do których należy woda oraz związki chemiczne w niej rozpuszczone. W sposób doświadczalny studenci oceniają agresywność wody, związaną z rozpuszczonym w niej tzw. agresywnym dwutlenkiem węgla, określają charakterystyczne wskaźniki pomocne w tej ocenie (wg PN-EN-206-1/06.2003).

Ocena agresywności i korozyjności wody składa się z dwu części zadań doświadczalnych:

1. ocena agresywności i korozyjności wody, związanej z obecnością w niej agresywnego CO₂ – analiza ilościowa (zadanie doświadczalne 3.3),
2. ocena rodzaju korozyjności wody, związanej z obecnością rozpuszczonych w niej soli – analiza jakościowa (zadanie doświadczalne 3.4).

W celu określenia charakteru wody należy oznaczyć ilościowo agresywny dwutlenek węgla w wodzie (zasadowość i pH przy zastosowaniu próby z marmurem). Obliczyć wskaźniki stabilności i korozyjności wody.

3.3.1 Oznaczanie agresywnego dwutlenku węgla w wodzie

Agresywny CO₂ ilościowo oznacza się za pomocą próby z **marmurem** sproszkowanym o odpowiedniej granulacji. Marmur jest to odczynnik chemiczny, sporządzony ze sproszkowanego kawałka węglanu wapnia (marmuru), przemyczonego zimną wodą destylowaną, wysuszonego i przesianego przez sito o rozmiarach ziaren 0,23–0,27 mm.

Zasada oznaczania polega na reakcji agresywnego dwutlenku węgla z marmurem, który jest trudno rozpuszczalny w wodzie. Agresywny dwutlenek węgla reaguje z marmurem (CaCO₃), który specjalnie dodaje się do próbki wody badanej.

Tworzy się rozpuszczony w wodzie wodorowęglan wapnia, który wywołuje wzrost zasadowości wody (reakcja poniżej), aż do osiągnięcia stanu równowagi węglanowej:



Na podstawie przyrostu zasadowości wody (wzrost stężenia jonów wodorowęglanowych), w stosunku do oznaczenia bez marmuru, oblicza się zawartość agresywnego dwutlenku węgla w wodzie badanej. W wodach, które mają zasadowość mniejszą niż 1 mval/dm³, oznaczenie tą metodą daje wyniki zawyżone. W oznaczeniu przeszkadza obecność żelaza w wodzie.

Analiza klasyczna ilościowa opisana jest w podręczniku Szymura T., Chemia w inżynierii materiałów budowlanych, cz.1 w rozdziale 8 – student powinien zapoznać się z jego treścią.

Wykonanie oznaczania

1. Do butelki o pojemności większej niż 300 cm³ wsypać ok. 1 g sproszkowanego marmuru, a następnie przelać ok. 300 cm³ badanej wody. Zamknąć szczelnie butelkę i wytrząsać energicznie przez ok. 5 min. Odstawić na 15÷30 min (w międzyczasie wykonać punkt 2).
2. Oznaczyć w wodzie badanej zasadowość wg analizy 1 (poniżej). Zanotować "a" – ilość zużytego kwasu na zmiareczkowanie próbki wody bez marmuru wobec metyloranżu. Obliczyć zasadowość Z₁. (Metyloranż to 0,1% roztwór wodny – zmienia zabarwienie w zakresie pH 3,1÷4,4). Wykonać dwa takie oznaczenia. Jeżeli wyniki różnią się ponad 0,5 cm³, należy wykonać trzecią próbę.
3. Po oznaczeniu zasadowości wody bez marmuru pobrać pipetą 100 cm³ wody nasyconej marmurem, z jej górnej warstwy, przenieść do kolby stożkowej i oznaczyć w niej zasadowość wg analizy 1. Odczytać „b” – ilość zużytego kwasu na zmiareczkowanie próbki wody z marmurem, wobec metyloranżu. Obliczyć zasadowość Z₂. Jeżeli woda wykazuje wyraźną mętność należy przed miareczkowaniem przesączyć ją przez twardy sączek.

Analiza 1. Oznaczanie zasadowości ogólnej metodą miareczkową wobec oranżu metylowego (PN-EN ISO 9963-1:2001)

Zasadowość ogólną wody oznacza się za pomocą miareczkowania próbki roztworem mianowanym mocnego kwasu mineralnego (np. HCl o stężeniu 0,1M) wobec oranżu metylowego jako wskaźnika. Miareczkowanie prowadzi się do zmiany zabarwienia próbki z żółtego na żółtoróżowe (barwa łuski cebuli). W oznaczaniu przeszkadzają mętność ponad 30 mg/dm³ i barwa ponad 50 mg/dm³ Pt. (Należy to skonsultować z prowadzącym ćwiczenia).

Uwaga! W przypadku, gdy mętność badanej wody przekracza 30 mg/dm³, należy przed oznaczeniem próbkę wody przesączyć. Jeżeli woda wykazuje barwę większą niż 50 mg/dm³ Pt, zasadowość oznacza się za pomocą metody potencjometrycznej.

Wykonanie oznaczenia.

Do oznaczania użyć próbkę 100 cm³ badanej wody odmierzoną do kolby stożkowej o poj. 250 cm³. Do próbki dodać 2÷3 krople roztworu oranżu metylowego i miareczkować roztworem kwasu o stężeniu 0,1 mol/dm³ do zmiany jej barwy na żółtoróżową. Zasadowość ogólną w mmol/dm³ równa tej samej wartości w mval/dm³ wody należy obliczyć wg ogólnego wzoru:

$$Z_m = \frac{x \cdot 0,1 \cdot 1000}{V} \left[\frac{\text{mmol}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

- x – objętość 0,1 M roztworu kwasu HCl, użyta do zmiareczkowania próbki badanej wody wobec metyloranżu, [cm³],
V – objętość próbki wody pobranej do oznaczania, [cm³], 0,1 – stężenie kwasu HCl, [mol/dm³].

Ilość dwutlenku agresywnego obliczyć wg wzoru:

$$CO_{agr} = \frac{(b-a) \cdot 2,2 \cdot 1000}{V} \left[\frac{\text{mg}}{\text{dm}^3} \right]$$

gdzie:

CO_{2agr} – agresywny dwutlenek węgla, [mg/dm³],

a – objętość HCl zużyta na zmiareczkowanie wody bez marmuru, [cm³],

b – objętość HCl zużyta na zmiareczkowanie wody z dodatkiem marmuru, [cm³],

2,2 – współczynnik przeliczeniowy (1 cm³ 0,1-molowego HCl odpowiada 2,2 mg CO₂),

V – objętość wody pobrana do miareczkowania, [cm³].

Zawartość agresywnego dwutlenku węgla CO_{2agr} w mg/ dcm³ można też obliczyć po wcześniejszym obliczeniu zasadowości wody w mval/dm³, z i bez marmuru, według wzoru:

$$CO_{2agr} = (Z_{m2} - Z_{m1}) \cdot 22, \quad [\text{mg}/\text{dm}^3]$$

gdzie:

Z_{m1} – zasadowość ogólna wody przed wytrząsaniem z marmurem,

Z_{m2} – zasadowość ogólna wody po wytrząsaniu jej z marmurem,

22 – współczynnik przeliczeniowy, wynikający ze stechiometrii zachodzących reakcji chemicznych.

3.3.2. Obliczanie wskaźnika stabilności wody

Wskaźnik stabilności I_s badanej wody obliczyć wg wzoru:

$$I_s = \frac{Z_{m1}}{Z_{m2}}$$

gdzie:

Z_{m1} – zasadowość ogólna badanej wody przed wstrząsaniem z węglanem wapniowym (marmurem), [mmol/dm³].

Z_{m2} – zasadowość ogólna wody po wstrząsaniu jej z węglanem wapniowym, [mmol/dm³].

3.3.3. Obliczanie wskaźnika szybkości agresji węglanowej

Zależność pomiędzy **wskaźnikiem szybkości agresji węglanowej** wywoływanej przez wodę AW, jej zasadowością i agresywnym dwutlenkiem węgla można wyrazić wzorem:

$$AW = \frac{(\text{agresywny } CO_2)^2}{\text{związany } CO_2 + \text{agresywny } CO_2}$$

gdzie:

AW – wskaźnik szybkości agresji węglanowej, związany

CO_2 – równy zasadowości Z_{m1} , przeliczonej na mg CO₂/ dcm³.

Aby obliczyć wskaźnik AW należy oznaczyć w wodzie zasadowość i agresywny dwutlenek węgla przy zastosowaniu próby z marmurem. W ocenie tej uwzględnić się ilość agresywnego dwutlenku węgla, oraz rzeczywistą, zmierzoną w danym momencie, ilość związanego dwutlenku węgla, tj. twardość węglanową = zasadowość ogólna (w przeliczeniu na CO₂ tj. Z_m [mval/dcm³] x 22mg/mval).

Woda ma charakter bardzo agresywny, jeżeli wartość wskaźnika $AW > 1,0$. Jeżeli wartość wskaźnika $AW < 1,0$, to wodę zalicza się do wód słabo agresywnych. Ogólnie uważa się, że wody mające zasadowość mniejszą, niż $1,36 \text{ mmol/dm}^3$ są agresywne niezależnie od innych wskaźników.

3.3.4. Oznaczanie agresywności wody metodą bezpośrednią

Uwaga! Oznaczenie poniższe wykonać po skonsultowaniu się z prowadzącym ćwiczenia.

Jeżeli do wody badanej wprowadzi się drobno zmielony marmur tak, aby natychmiast opadł i na dnie naczynia pomiarowego wytworzy się szlam, wówczas pod powierzchnią szlamu nastąpi w krótkim czasie stan nasycenia jonami wapnia. Obecny w wodzie dwutlenek agresywny powoduje rozpuszczanie marmuru. Powstały wodorowęglan powoduje wzrost zasadowości wody.

Związana z tym zjawiskiem zmiana odczynu może być zarejestrowana przy pomocy szklanej elektrody, której bańka jest całkowicie zanurzona w szlamie. Pomiaru pH należy dokonać metodą potencjometryczną. Przepłukać naczynko pomiarowe i elektrody wodą destylowaną a następnie badaną. Napełnić naczynko pomiarowe badaną wodą i zmierzyć jej pH. Po uzyskaniu stałego pH odczytać jeszcze raz dokładnie jego wartość. Wyjąć elektrody z wody, po czym dodać tyle marmuru, aby wytworzyła się na dnie warstwa ok $1,5 \text{ cm}$, w ten sposób, aby marmur wolno opadł na dno. Proszek osadzony w postaci szlamu na dnie naczynia musi całkiem pokryć bańkę elektrody szklanej. W trzy minuty po dodaniu marmuru odczytuje się ponownie wartość pH. Podwyższenie pH wskazuje na wodę agresywną, a obniżenie pH na wodę wydzielającą węglan wapnia.²³

Właściwie metodę tę można stosować do większości przypadków, oprócz takiego, jeżeli woda jest zanieczyszczona albo zawiera żelaza więcej niż 5 mg/dm^3 , wówczas nasycenie trwa dłużej niż podany okres czasu. W takim przypadku pH wody w stanie nasycenia należy stosować metody obliczeniowe lub zmierzyć w wodzie przygotowanej do oznaczania zasadowości wody z marmurem.

Analiza 2. Oznaczenie pH wody

Przed właściwym pomiarem próbki wody, należy skalibrować pehametr zgodnie z instrukcją przyrządu (lub prowadzącego zajęcia) za pomocą wzorcowych roztworów, stosując takie wzorce, których pH byłoby najbardziej zbliżone do pH badanej próbki. Przepłukać naczynko pomiarowe i elektrody wodą destylowaną a następnie badaną. Napełnić naczynko pomiarowe badaną wodą i zmierzyć jej pH. Po uzyskaniu stałego pH odczytać jeszcze raz dokładnie jego wartość. Podobnie należy postępować przy pomiarze pH wody nasyczonej marmurem – po wykonaniu oznaczenia zasadowości Z_{mi} .

3.3.5. Obliczanie wskaźników korozyjności wody

Obliczanie wskaźników Langeliera i Ryznara oraz ocena agresywności i korozyjności (wskaźniki AW i KW) wg p. 3.1.

²³ K. Zagórski i in., *Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych i rachunkowych z chemii sanitarnej*, Wydaw. Uczelniane PL, Lublin, 1979

3.3.6. Przedstawienie wyników

Opracować podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych zadań doświadczalnych, składających się na ocenę i określenie rodzaju agresywności i korozyjności wody. Wzór sprawozdania podano w tabeli 3.7.

Tabela 3.7. Wyznaczanie współczynnika stabilności wody

Lp.	Wielkość obliczana		Wyniki pomiarów i obliczeń
1.	Objętość próbki wody [cm ³]	V_w	
2.	Objętość 0,1M HCl zużyta na miareczkowanie próbki wody przed dodaniem marmuru [cm ³]	V_1	
		V_2	
		V_3	
		V_{sr}	
3.	Objętość 0,1M HCl zużyta na miareczkowanie próbki wody po dodaniu marmuru [cm ³]	V_1	
		V_2	
		V_3	
		V_{sr}	
4.	Zasadowość ogólna m_o , mmol/dm ³		
5.	Zasadowość ogólna m_s , mmol/dm ³		
6.	pH wody przed dodaniem marmuru		
7.	pH wody po dodaniu marmuru		
8.	Zawartość dwutlenku węgla agresywnego CO_{2agr} , mg/dm ³		
9.	I_s		
10.	IR		
11.	IL		
12.	AW		
13.	CO_{2agr} [mg/dcm ³]		
14.	Ocena agresywności wody:		

3.4. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 2: OCENA KOROZYJNOŚCI WODY NA PODSTAWIE OBECNOŚCI SOLI BUDOWLANÝCH

Celem wykonywanego ćwiczenia jest poznanie czynników, wpływających destrukcyjnie na materiały budowlane, do których należą związki chemiczne rozpuszczone w wodzie. W sposób doświadczalny studenci oceniają korozyjność wody, związaną z rozpuszczonym w niej solami oraz konsekwencje wypływające z ich obecności.

Sole studenci oznaczają roztworzone w próbce wody (roztwory) lub w postaci stałej (produkty korozji – wykwity, naloty), wówczas próbkę soli należy roztworzyć w odpowiednim rozpuszczalniku i dalej wykonywać analizy tak jak w próbce w roztworze. Należy zapoznać się z materiałem zawartym w rozdziale 6.3 w pierwszej części

podręcznika. W obu przypadkach należy zidentyfikować sole budowlane, określić rodzaj korozji jaki wywołały lub zagrożenia, które mogłyby wywołać.

Najczęściej analizowane sole w budownictwie, tzw. sole budowlane to węglany, azotany, chlorki, siarczany a także wodorotlenki i fosforany następujących kationów: Na^+ , Ca^{2+} , Fe^{2+} , NH_4^+ , Mg^{2+} . Jeżeli wykonuje się analizę soli w fazie stałej, należy spowodować jej rozpuszczenie, najpierw w wodzie, a następnie w innych bardziej agresywnych rozpuszczalnikach – podstawy teoretyczne takiego postępowania zawarte są w rozdziałach 6 i 7 podręcznika Szymura T. Chemia w inżynierii materiałów budowlanych cz.1.

Tabela 3.8. Kolejność stosowania rozpuszczalników przy roztwarzaniu próbek stałych

Lp.	Rozpuszczalnik	Stężenie	Lp.	Rozpuszczalnik	Stężenie
1.	woda				
2.	HCl	2 mol/l	7.	HF	stężony
3.	HCl	stężony	8.	HClO_4	stężony
4.	HNO_3	2 mol/l	9.	NaOH lub KOH	stężone
5.	HNO_3	stężony	10.	KOH + H_2O_2	stężone
6.	woda królewska HCl + HNO_3	stężony (3+1)	11.	KOH + Br_2	stężone

Ze względów organizacyjnych, zadanie przygotowane dla studentów w ramach tego ćwiczenia, obejmuje analizę jednej soli prostej, rozpuszczonej w wodzie, tj. identyfikację jednego kationu i jednego anionu. Wstępne badania rozpuszczonych soli w wodzie, jak określenie odczynu, barwy, zapachu, zachowania się podczas ogrzewania, barwienie płomienia, itp. pozwala na wyeliminowanie obecności większości z możliwych kationów i anionów.

Badanie jonów, zawartych w wodzie, zwykle rozpoczyna się, z zastosowaniem analizy systematycznej używając odczynników grupowych. Po ustaleniu przynależności grupowej badanych jonów, stosując analizę systematyczną stwierdza się łatwo ich obecność (patrz tablice XXIII w rozdział 8).

W przypadku tego ćwiczenia, kiedy można spodziewać się jednego z pięciu kationów wystarczy przeprowadzić reakcje charakterystyczne. Po wykryciu kationu, należy przystąpić do analizy jakościowej anionu, pomogą w tym odczynniki grupowe AgNO_3 i BaCl_2 . Badania rozpuszczalności powstałych nierozpuszczalnych w wodzie soli srebrowych i barowych anionu w kwasie azotowym, uzupełnione reakcją charakterystyczną pozwalają na identyfikację, obecnego w badanej próbce, anionu.

3.4.1. Wykonanie oznaczenia soli rozpuszczonych w wodzie

Wydaną do analizy próbkę wody przelać do dwóch probówek. W jednej należy przeprowadzić analizę jakościową kationów, w drugiej probówce przeprowadzić reakcje, umożliwiające identyfikację anionów.

W ćwiczeniu należy brać pod uwagę ewentualną obecność soli, np. chlorki: NaCl, KCl, MgCl₂, CaCl₂, FeCl₂, FeCl₃, NH₄Cl, lub inne analizowane sole w budownictwie, tzw. sole budowlane tzn. węglany, azotany, chlorki, siarczany a także wodorotlenki i fosforany następujących kationów: K, Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, NH₄⁺, Mg²⁺.

Należy wykonać analizę chemiczną jakościową następujących jonów:

- analizę kationów: K⁺, Na⁺, Ca²⁺, Fe²⁺, NH₄⁺, Mg²⁺.
- analizę anionów: Cl⁻, SO₃²⁻, CO₃²⁻, OH⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻.

3.4.2. Analiza kationów

Podczas analizy jakościowej kationów należy przeprowadzić reakcje charakterystyczne wg tabeli (tabela 3.9).

Tabela 3.9. Przegląd reakcji charakterystycznych badanych kationów

Lp.	Odczynnik	Fe ²⁺	Fe ³⁺	Ca ²⁺	Mg ²⁺	Na ⁺	NH ₄ ⁺
1.	Barwa roztworu	zielonkawy	żółty	bezbarwny			
2.	Barwa płomienia	–	–	ceglasto- -czerwona	–	żółta	–
3.	NaOH lub KOH	Fe(OH) ₂ biały lub brudno- zielony	Fe(OH) ₃ czerwono- brunatny	Ca(OH) ₂ biały	Mg(OH) ₂ biały	–	NaOH→ charakt. zapach
4.	reakcja charakterystyczna	K ₃ [Fe(CN) ₆]→ F ₃ [Fe(CN) ₆] ciemno- -błękitny, tzw. błękit Turnbulla	KSCN→ Fe(SCN) ₃ krwisto- -czerwona barwa	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄ →CaC ₂ O ₄ biały osad	magnezon → niebieski osad lub barwa	KH ₂ SbO ₄ → NaH ₂ SbO ₄ krystalicz. biały osad	NaOH→ charakt. zapach

Przed rozpoczęciem analizy należy zwrócić uwagę na zabarwienie badanego roztworu, gdyż jest to wskazówka do wstępnej identyfikacji barwnych kationów.

Jeżeli roztwór jest zielonkawy lub żółty świadczy o obecności jonów żelaza.

Należy wykonać próby selektywne (potocznie ślepe), które wymagają potwierdzenia dodatkowymi reakcjami, zwłaszcza charakterystycznymi:

- Na obecność jonów żelaza – reakcja z rodankiem.
- Na obecność jonów Na⁺ – próba płomieniowa.
- Na obecność NH₄⁺ próba organoleptyczna (zapach), potwierdzona sprawdzeniem odczynu wydzielającego się gazu.

Reakcje charakterystyczne kationu amonu NH_4^+

Wykonanie

Do probówki odmierza się 1÷2 cm³ roztworu badanego, dodaje się taką samą ilość 3M NaOH i zawartość probówki ogrzewa na łaźni wodnej. Do wylotu probówki zbliża się zwilżony wodą destylowaną papierek wskaźnikowy (tzw. uniwersalny). Zmiana barwy papierka z żółtej na niebieską świadczy o obecności jonów amonu w próbce. Jony OH^- rozkładają sole amonowe z wydzieleniem amoniaku, który można rozpoznać po charakterystycznym zapachu:

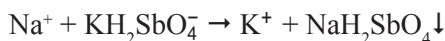


Reakcje charakterystyczne kationu sodu Na^+

Wykonanie

Do roztworu zawierającego ew. sole sodowe dodać roztwór diwodoroantymonianu(V) potasu. Na skutek dużej rozpuszczalności NaH_2SbO_4 osad może pojawić się dopiero po pewnym czasie. Aby przyspieszyć wytrącanie się osadu z roztworu należy pocierać ścianki probówki bagietką szklaną. Odczyn roztworu powinien być obojętny lub słabo zasadowy.

Reakcja powinna być przeprowadzona na zimno. Diwodoroantymonian(V) potasu KH_2SbO_4 wytrąca z roztworów soli sodowych biały krystaliczny osad diwodoroantymonianu(V) sodu:



Sprawdzić zabarwienie płomienia. Drucik platynowy zanurzyć w stężonym kwasie solnym, dobrze wyprażyć i następnie zanurzyć do badanego roztworu. Lotne sole sodu barwią płomień na kolor intensywnie żółty.

Reakcje charakterystyczne kationu magnezu(II) Mg^{2+}

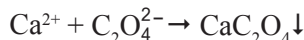
Wykonanie

Dodać do części roztworu 1÷2 cm³ 3M NaOH i 2÷3 krople roztworu magnezonu (zawartość probówki dobrze wymieszać). W obecności jonów Mg^{2+} powstaje niebieski osad lub roztwór barwi się na niebiesko.

Reakcje charakterystyczne kationu wapnia(II) Ca^{2+}

Wykonanie

Do roztworu w małej probówce dodawać kroplami szczawian amonu $(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$. Jony szczawianowe $\text{C}_2\text{O}_4^{2-}$ wytrącają z roztworów zawierających jony Ca^{2+} biały osad szczawianu wapnia CaC_2O_4 :

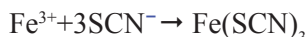


Osad szczawianu wapnia CaC_2O_4 jest rozpuszczalny w kwasach mineralnych (HCl , H_2SO_4 , HNO_3), lecz nie rozpuszcza się w kwasie octowym.

Reakcja charakterystyczna na jon żelaza(III) Fe³⁺

Wykonanie

Do roztworu zawierającego ew. jony żelaza(II), w małej probówce dodać należy dodać wody utlenionej, H₂O₂, w celu utlenienia jonów Fe²⁺ do Fe³⁺: Odczynniki – tiocyjanian (rodanek) potasu KSCN lub amonu NH₄SCN w słabokwaśnym roztworze zawierającym jony Fe³⁺, tworzą tiocyjanian żelaza(III) Fe(SCN)₃, o intensywnym krwistoczerwonym zabarwieniu, tzw. smoczą krew.



W przypadku wątpliwości należy wykonać inne reakcje wg tabeli 3.7.

Po wykryciu kationu należy przystąpić do analizy jakościowej anionu, pomogą w tym odczynniki grupowe AgNO₃ i BaCl₂. Badania rozpuszczalności powstałych nierozpuszczalnych w wodzie soli srebrowych i barowych anionu w kwasie azotowym, uzupełnione reakcją charakterystyczną pozwalają na identyfikację, obecnego w badanej próbce, anionu.

3.4.3. Analiza anionów

Roztwór do chemicznej analizy może zawierać następujące aniony: Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, OH⁻, NO₃⁻, PO₄³⁻. Odczynnikiem grupowym jest 3-molowy AgNO₃, 3-molowy BaCl₂ i 2-molowy HNO₃.

Wykonanie ćwiczenia polega na przeprowadzeniu w 2 oddzielnych częściach roztworu, przeznaczonego do analizy anionów, prób wytrącania soli srebra i baru z badanymi anionami. W tym celu do jednej probówki z próbką dodaje się AgNO₃, a powstały osad bada pod kątem rozpuszczalności w 3-molowym HNO₃. Podobnie postępuje się z próbką drugą, do której dodaje się BaCl₂ i bada rozpuszczalność powstałego osadu w HNO₃. Zebrane informacje na podstawie obserwacji powstawania i rozpuszczania osadów, pozwolą wykryć lub wyeliminować grupy anionów.

Zestawienie wyników prób wytrącania i badania rozpuszczalności soli srebrowych i barowych pozwala na stwierdzenie lub wykluczenie obecności takich jonów jak Cl⁻, SO₄²⁻, CO₃²⁻, OH⁻. W celu określenia obecności jonów NO₃⁻, PO₄³⁻ należy przeprowadzić dodatkowe badania, polegające na przeprowadzeniu niezbędnych reakcji charakterystycznych.

Wytrącanie osadów soli srebrowych i barowych

Do probówek nalać po ok. cm³ badanego roztworu i kroplami dodać 3-molowy roztwór AgNO₃ albo BaCl₂. Należy pilnie obserwować zmiany zachodzące w probówkach: zmętnienie, tworzenie osadów, ich postać i barwę. Po dodaniu każdej porcji odczynnika zawartość probówki ostrożnie wstrząsnąć w celu dokładnego wymieszania. Po dodaniu ok. 1÷2cm³ odczynnika i odczekaniu kilku sekund aż osad opadnie, przeprowadzić próbę na całkowite wytrącenie osadu.

Wszelkie obserwacje dotyczące wyglądu i barwy osadu należy zanotować. Obserwowana barwa osadu może być wypadkową barw kilku strąconych osadów.

Badanie rozpuszczalności wytrąconych soli srebrowych i barowych

Przeprowadzenie zadania ułatwi przedstawiona tabela 3.10 i informacje w rozdz. 7.3 w cz. 1 podręcznika. Do probówek z mieszaniną osadów wytrąconych soli wprowadza się kroplami 3-molowy HNO_3 .

Po dodaniu każdej porcji kwasu należy ostrożnie wymieszać (wstrząsnąć) zawartość probówki. Obserwować uważnie proces rozpuszczania i towarzyszące mu efekty (np. wydzielanie się pęcherzyków gazu).

Tabela 3.10. Reakcje charakterystyczne anionów

Anion	Barwa osadu z AgNO_3	Osad rozpuszczalny w HNO_3	Barwa osadu z BaCl_2	Osad rozpuszczalny w HNO_3	Uwagi
CO_3^{2-}	biały lub żółty	tak	biały	tak	w obecności kwasów wydzielają się pęcherzyki CO_2 $\text{CO}_3^{2-} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$
NO_3^-	nie tworzy się		nie tworzy się		wykonać reakcję z dwufenyloaminą
Cl^-	biały	nie	nie tworzy się		tylko AgCl nie rozpuszcza się w HNO_3
SO_4^{2-}	nie tworzy się		biały	nie	tylko BaSO_4 nie rozpuszcza się w HNO_3
OH^-	brunatny	tak		tak	odczyn silnie zasadowy
PO_4^{3-}	żółty				reakcja z mieszaniną magnezową

Kwas należy wprowadzać aż do momentu, gdy uzyska się pewność, że dalsze rozpuszczanie osadu nie zachodzi. Tylko osady BaSO_4 i AgCl nie rozpuszczają się w HNO_3 .

Reakcje charakterystyczne na jon azotanowy NO_3^-

Wykonanie

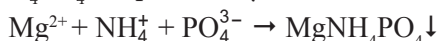
Do czystej probówki wprowadzić kilka kropli roztworu difenyloaminy w stężonym kwasie siarkowym i dodać do niej jedną kroplę badanego roztworu (zachować ostrożność zwłaszcza, jeżeli w próbce stwierdzono obecność węglanów). Powstanie ciemnoniebieskiego zabarwienia świadczy o obecności jonów NO_3^- .

Reakcje charakterystyczne na jon fosforanowy PO_4^{3-}

Wykonanie

Na szkiełko mikroskopowe nanieść małą kroplę badanego roztworu i dodać do niej kropelkę odczynnika o nazwie mieszanina magnezowa. Obecność w osadzie form krystalicznych (MgNH_4PO_4) świadczy o obecności jonów PO_4^{3-} .

Mieszanina magnezowa (roztwór zawierający $\text{MgCl}_2 + \text{NH}_4\text{OH} + \text{NH}_4\text{Cl}$) wytrąca z roztworów zawierających jony PO_4^{3-} biały krystaliczny osad fosforanu magnezu i amonu MgNH_4PO_4 , rozpuszczalny w kwasach:



3.4.4. Przedstawienie wyników

Wyniki obserwacji przeprowadzonych prób, wykryte kationy i aniony oraz wzór soli rozpuszczonej w wodzie należy wpisać do tabel sprawozdania i przedstawić do akceptacji prowadzącemu ćwiczenia.

W sprawozdaniu należy zapisać wszystkie przeprowadzone reakcje i wyniki oznaczeń jakościowych, wykryte kationy i aniony oraz wzór rozpuszczonej w wodzie soli. Opracować podsumowanie i wnioski z przeprowadzonych zadań doświadczalnych, składających się na **ocenę i określenie rodzaju agresywności i korozyjności wody**.

Wzory sprawozdań podane są w tabelach 3.11, 3.12 oraz 3.13.

Tabela 3.11. Wyznaczanie współczynnika stabilności wody

Lp.	Wielkość obliczana	Wyniki pomiarów i obliczeń
1.	Objętość próbki wody [cm ³]	V _w
2.	Objętość 0,1M HCl zużyta na miareczkowanie V _w próbki wody przed dodaniem marmuru [cm ³]	V ₁
		V ₂
		V ₃
		V _{śr}
3.	Objętość 0,1M HCl zużyta na miareczkowanie V _w próbki wody po dodaniu marmuru [cm ³]	V ₁
		V ₂
		V ₃
		V _{śr}
4.	Zasadowość ogólna m _o , mmol/dm ³	
5.	Zasadowość ogólna m _s , mmol/dm ³	
6.	pH wody przed dodaniem marmuru	
7.	pH wody po dodaniu marmuru	
8.	Zawartość dwutlenku węgla agresywnego CO _{2agr} , mg/dm ³	
9.	I _s	
10.	IR	
11.	IL	
12.	AW	
13.	CO _{2agr} [mg/dcm ³]	
14.	Ocena agresywności wody:	
15.	Wnioski końcowe:	

Tabela 3.12. Oznaczanie zawartości soli rozpuszczonych w wodzie – identyfikacja kationów

L.p.	ANALIZA SOLI BUDOWLANYCH – identyfikacja kationów		
	Dodany odczynnik	Obserwacje	Wnioski
1.	NaOH lub KOH		
2.	NH ₄ OH		
3.	Barwa płomienia		
4.	Reakcja charakterystyczna	(NH ₄) ₂ C ₂ O ₄	
		KH ₂ SbO ₄	
		magnezon	
5.	Wykryte kationy		
6.	Rodzaj korozji		

Tabela 3.13. Oznaczanie zawartości soli rozpuszczonych w wodzie – identyfikacja anionów

L.p.	ANALIZA SOLI BUDOWLANYCH – identyfikacja anionów		
	Dodany odczynnik	Obserwacje	Wnioski
1.	AgNO ₃	Powstanie osadu	
		Rozpuszczalność osadu w HNO ₃	
2.	BaCl ₂	Powstanie osadu	
		Rozpuszczalność osadu w HNO ₃	
3.	Reakcje charakterystyczne		
4.	Wykryte aniony		
5.	Rodzaj korozji		

4. HYDROFOBIZACJA – ZABEZPIECZANIE MATERIAŁÓW PRZED WILGOCIĄ

4.1. WPROWADZENIE

Jednym z głównych czynników niszczących mineralne materiały budowlane jest woda we wszystkich stanach skupienia. W materiałach porowatych woda ciekła przemieszcza się dzięki zjawiskom kapilarnym. Zjawisko to zachodzi w porach o promieniu od ok. 1 mm do ok. 1,5 μm . W porach o najmniejszym promieniu ($r < 0,1 \mu\text{m}$) przemieszcza się para wodna, która ulega kondensacji kapilarnej i jest tam trwale utrzymywana. Przy wilgotności względnej powietrza ok. 60% wszystkie pory o promieniu $r < 0,001 \text{ m}$ wypełnione są wodą.²⁴

4.2. WODA JAKO CZYNNIK KOROZJI MATERIAŁÓW

Woda jest najlepszym ze znanych rozpuszczalników polarnych. Minerale skałotwórcze, porowate materiały budowlane pomimo swej bardzo małej rozpuszczalności, pęcznieją w niej, a w wyniku długotrwałego i ciągle odnawianego jej działania ulegają powolnemu rozpuszczeniu. Oprócz działania bezpośredniego, w inżynierii materiałowej zwłaszcza w budownictwie stanowi jedno z głównych ogniw procesu niszczenia, szczególnie gdy zawiera też szkodliwe i agresywne domieszki.

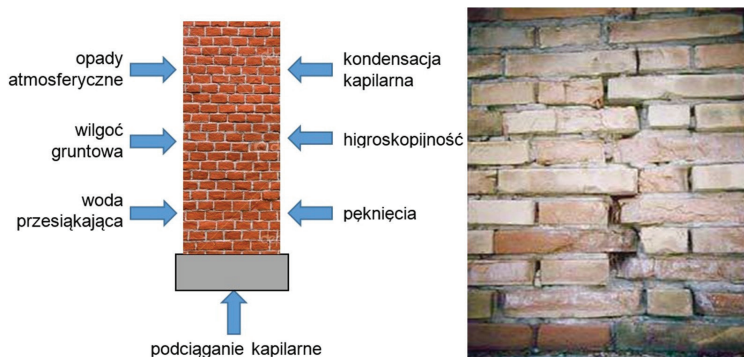
Obecny w wodzie opadowej dwutlenek węgla powoduje ok. stukrotny wzrost rozpuszczalności węglanu wapnia występującego w materiałach węglanowych (np. lekkich i zbitych wapieniach oraz piaskowcach o lepszemu węglanowym). Powoduje to wypływanie spoiwa i wpływa na zmniejszenie wytrzymałości mechanicznej kamieni.

Podobnie jak z dwutlenkiem węgla, woda tworzy rozcieńczone roztwory ze wszystkimi gazowymi zanieczyszczeniami powietrza (np. SO_2 , NO_x). Ze względu na najczęściej kwaśny charakter tych zanieczyszczeń tworzą się kwasy, które trawią minerały skałotwórcze i budulcowe lub zwiększają ich rozpuszczalność.

Woda podciągana kapilarnie z gruntu zawiera często sole rozpuszczalne, które transportuje w porowatych kamieniach na znaczną wysokość. Sole mogą niszczyć obiekt na drodze mechanicznej i chemicznej, a także przez swą dużą higroskopijność zwiększają zawilgocenie i stwarzają warunki sprzyjające korozji biologicznej. Krystalizujące w porach przypowierzchniowych sole powodują obniżenie wytrzymałości mechanicznej, a w efekcie kruszenie i odpadanie fragmentów kamienia. Jednocześnie niektóre z nich w obecności wody hydrolizują, powodując zmianę obojętnego odczynu wody na lekko kwaśny lub lekko zasadowy.

Roztwory o lekko kwaśnym odczynie przyspieszają korozję skał węglanowych, natomiast roztwory zasadowe oddziałują negatywnie na skały zawierające krzemionkę.

²⁴ W. Borusiewicz., *Konserwacja zabytków budownictwa murowanego*, Wyd. Arkady, Warszawa 1985



Rys. 4.1. Mechanizm i skutki wnikania wody i wilgoci z otoczenia²⁵

Korozja materiałów mineralnych spowodowana niskimi temperaturami związana jest z właściwościami wody. Przede wszystkim wiąże się to z faktem zwiększania jej objętości wraz z obniżaniem temperatury poniżej 4°C. Woda zwiększająca swą objętość o ok. 9% podczas zamarzania (poniżej 0°C) wywiera nacisk na ścianki porów. Przy całkowitym wypełnieniu porów, ciśnienie jakie woda wywiera na ścianki materiału zależy od temperatury. W temperaturze 0°C wynosi ok. 10 MPa, przy -10°C wzrasta do 113 MPa, a przy -20°C do 205 MPa (wg W. Borusewicz).

Wczesną wiosną i późną jesienią zdarza się często zamrażanie i rozmrażanie wody w porach materiałów mineralnych, dlatego po każdej zimie obserwuje się silne zniszczenia powierzchni i zmianę stanu technicznego budowli murowych w ekspozycji zewnętrznej. Stwierdzono, że o mrozoodporności decyduje liczba i kształt kapilar.

Przyjmuje się:

gdy $r \leq 10^{-5}$ cm są to mikrokapilary,
gdy $r > 10^{-5}$ cm są to makrokapilary.

Pory o średnicy powyżej 200 μm , które nie są całkowicie wypełnione wodą można uznać za bezpieczne. Natomiast niebezpieczne są pory od 0,1 do 200 μm i woda w nich zamarza w temperaturach od 0 do -25°C.

4.3. ZABEZPIECZANIE MATERIAŁÓW PRZED DZIAŁANIEM WODY

Jedną z metod zabezpieczania obiektu przed działaniem wody jest jego hydrofobizacja. Metoda ta polega na wprowadzeniu w pory materiału cieniutkiej powłoki substancji hydrofobowej. Powierzchnia hydrofobowa jest niezwilżalna dla wody i w takim przypadku nie obserwuje się zjawiska wznoszenia kapilarnego.

Skuteczność zabiegu hydrofobizacji zależy od:

- metody jej przeprowadzenia,
- budowy i właściwości materiału zabezpieczanego,
- budowy chemicznej i właściwości substancji hydrofobowej.

²⁵ M. Rokieli, *Metody osuszania murów w budynkach*, Izolacje, 7/8, 2010

Hydrofobowość (z gr. „lęk przed wodą”) jest to skłonność cząsteczek chemicznych do odpychania od siebie cząsteczek wody (zdolność do odpychania cząsteczek innych rozpuszczalników nazywana jest solwofobowością).

Cząsteczki hydrofobowe, w przeciwieństwie do wody, nie posiadają momentu dipolowego (są apolarne). Typowym przykładem związków hydrofobowych są np.: węglowodory (wszystkie rodniki alkilowe i aryłowe).

Hydrofobizacja polega na nadaniu powierzchni zabezpieczającej właściwości odpychania wody, czyli cech niezwilżalności. Dotyczy to zarówno obiektów ze skał nieporowatych (np. granit, marmur), jak i porowatych (np. wapienie lekkie, piaskowce) ale również kamieni sztucznych. W pierwszym przypadku zabezpiecza się kamień przed powstawaniem zniszczeń powierzchniowych, w drugim – także głębszych, zachodzących dzięki kapilarnemu przenikaniu wody. Przenikanie kapilarne wody do kamieni jest uzależnione między innymi od zwilżalności. Jeżeli ciało stałe jest zwilżalne, to ciecz rozplywa się po jego powierzchni lub wnika w jego pory, jeśli jest to materiał porowaty. Mówimy wówczas, że jest ono hydrofilowe. Przeciwnością tego zjawiska jest brak zwilżalności. Ciała o takich właściwościach (niezwilżalne wodą) nazywamy hydrofobowymi.

4.3.1 Kapilarność materiałów

Kapilarność jest to zdolność podciągania wody ku górze przez włoskowate kanaliki kapilarne materiału.

Dużą zdolność wykazują materiały o strukturze porowatej z otwartymi czyli połączonymi ze sobą porami (dotyczy to szczególnie betonów komórkowych gdzie dopuszczalne podciąganie kapilarne wynosi 10 cm).



Fot. 4.1. Zawilgocenie ściany wskutek podciągania kapilarnego (Kielbasa K. praca magisterska w Politechnice Lubelskiej, WBiA, 2011)

Wysokość podciągania kapilarnego określa wzór:

$$h = \frac{2 \cdot \sigma \cdot \cos \theta}{\rho \cdot g \cdot r}$$

gdzie:

- h – wysokość podciągania [m],
- σ – napięcie powierzchniowe [J/m^2 lub N/m],
- ρ – gęstość cieczy [kg/m^3],
- g – przyspieszenie ziemskie [m/s^2],
- r – promień rurki [m],
- θ – kąt zwilżania.

Dla przykładu, czysta woda o temperaturze 20°C wzniesie się w rurce szklanej o średnicy 1 mm na wysokość 2,8 cm (jest to wynik po wstawieniu odpowiednich wielkości do powyższego wzoru, a ogólnie w takich warunkach $h = 14 \text{ mm}^2 / r$).

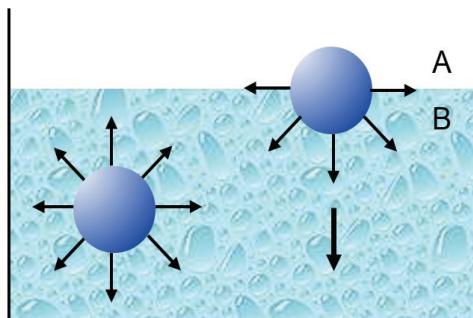
4.3.2 Napięcie powierzchniowe $r(\sigma)$

Napięcie powierzchniowe uzależnione jest od sił wzajemnego oddziaływania cząsteczek we wnętrzu i na powierzchni cieczy (tabela 4.1).

Tabela 4.1. Napięcie powierzchniowe wybranych cieczy

Związek	woda	benzen	aceton	etanol	CCl_4	rteć
σ [N/m]· 10^2	7,28	2,89	2,37	2,23	2,68	42,8

Wysokie napięcie powierzchniowe na granicy faz A i B oznacza, że siły spójności (kohezji) wewnątrz faz A–A i B–B są większe niż siły przylegania (adhezji) na granicy faz A–B (rys. 4.2).



Rys.4.2. Rozkład sił międzycząsteczkowych w fazie B

Napięcie powierzchniowe, w fizykochemii określa się jako napięcie międzyfazowe panujące na granicy ośrodka gazowego i cieczy. Spowodowane jest oddziaływaniem międzycząsteczkowym, co powoduje, że powierzchnia cieczy zachowuje się jak sprężysta błonka.

Napięcie powierzchniowe powoduje, że ciecze przyjmują kształt kropli, a także że poziom cieczy w wąskiej rurce szklanej albo w wąskiej szczelinie podnosi się powyżej poziomu wody w naczyniu, do którego zanurzono rurkę. Naturalna skłonność powierzchni do kurczenia się jest spowodowana siłami wciągającymi cząsteczki powierzchniowe do wnętrza (rys. 4.2).

Ilościowo napięcie powierzchniowe jest równe pracy (L), potrzebnej do powiększenia powierzchni (S) o 1 cm^2 : $L = \sigma \cdot S$

Napięcie powierzchniowe powoduje, że na brzegu powierzchni działa siła F proporcjonalna do długości l tego brzegu: $F = \sigma \cdot l$

Współczynnik proporcjonalności σ w tych wzorach nosi nazwę współczynnika napięcia powierzchniowego. Jego wartość dla czystej wody wynosi $0,07 \text{ N/m}$. Siła F jest skierowana od brzegu w stronę powierzchni cieczy (stycznie do niej), a zatem dąży do zmniejszenia pola powierzchni. Wynika stąd, że wytworzenie powierzchni swobodnej S wymaga wykonania pracy L . W wyniku działania napięcia powierzchniowego wszędzie, gdzie powierzchnia jest zakrzywiona, ciśnienie po stronie wklęsłości jest większe niż po stronie wypukłości. Powoduje to podnoszenie się cieczy zwilżających ścianki w cienkich rurkach.

Napięcie międzyfazowe, w fizykochemii, określane jest jako praca potrzebna do izotermicznego, odwracalnego wytworzenia jednostkowej powierzchni rozdziału dwóch faz (np. cieczy i ciała stałego). Miarą napięcia międzyfazowego jest stosunek pracy do powierzchni, jednostką w układzie SI jest J/m^2 lub N/m . Mikroskopowo napięcie międzyfazowe wynika z różnicy sił oddziaływań międzycząsteczkowych w obu fazach.

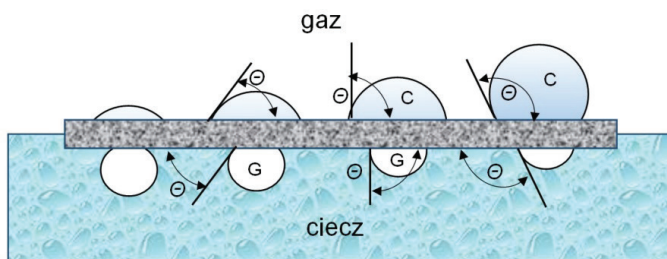
Metody pomiaru napięcia powierzchniowego

Stalagmometr (gr. *stálagma* 'kropla' + *metreín* 'mierzyć') jest to przyrząd służący do pomiaru napięcia powierzchniowego cieczy przez wyznaczenie masy jej kropli. Metodą pośrednią określenia napięcia powierzchniowego jest oszacowanie skrajnego kąta zwilżania. W zależności od wielkości nadmiaru ładunku powierzchniowego powierzchnia ciała stałego jest lub nie jest zwilżana przez wodę. Powierzchnie polarne wykazujące nadmiar ładunku są hydrofilowe tj. są zwilżalne przez wodę. Hydrofobowe, niezwilżalne przez wodę, są powierzchnie apolarne. Zewnętrznym wyrazem zdolności cieczy do zwilżania jest wartość napięcia powierzchniowego na granicy faz gaz – ciecz – ciało stałe.

Ciecz stykając się z ciałem stałym może:

- rozplýwać się po całej jego powierzchni,
- tworzyć krople przylegające do niego.

Na granicy styku cieczy, ciała stałego i gazu ciecz tworzy zawsze taki sam kąt z powierzchnią ciała stałego, który nazywa się kątem zwilżania. Stopień zwilżania powierzchni przez ciecz określa się za pomocą wielkości kąta zwilżania (rys. 4.3). Skrajny kąt zwilżania Θ jest to kąt zawarty pomiędzy płaszczyznami stycznymi do powierzchni granicznych ciało stałe–ciecz i ciecz–gaz w punkcie zetknięcia się tych powierzchni, przy czym kąt „wyznaczany” jest przez ciecz.



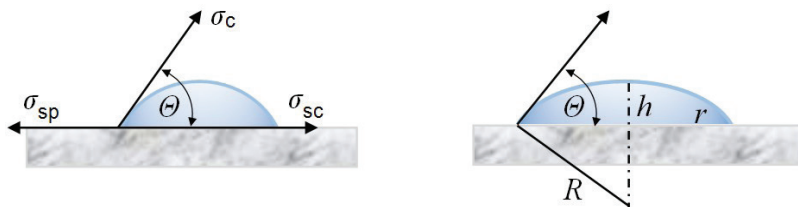
Rys. 4.3. Skrajny kąt zwilżania powierzchni ciała stałego będącego w kontakcie z gazem i z cieczą: C – ciecz, G – gaz, Θ – skrajny kąt zwilżania

Wielkość kąta zwilżania określa poniższy wzór:

$$\cos \Theta = \frac{\sigma_{sp} - \sigma_{sc}}{\sigma_c}$$

Kąt zwilżania związany jest z napięciem powierzchniowym (rys. 4.4) występującym na granicy faz, przy czym σ_{sp} oznacza napięcie powierzchniowe ciała stałego w atmosferze pary nasyconej cieczy, σ_{sc} – napięcie powierzchniowe na granicy ciało stałe – ciecz, σ_c – napięcie powierzchniowe na granicy ciecz – nasycona para.

Bezpośrednie zmierzenie napięć powierzchniowych ciało stałe – gaz σ_{sp} , ciało stałe – ciecz σ_{sc} nie jest możliwe. Kąt zwilżania wyznacza się interferometrycznie lub na podstawie wielkości kropli. Pomiar przeprowadza się na ekranie projekcyjnym lub na powiększonej fotografii kropli cieczy umieszczonej na płaskiej płytce badanego ciała stałego.



Rys. 4.4. Od lewej: zależność skrajnego kąta zwilżania Θ od napięcia powierzchniowego oraz podstawowe parametry określające wielkość kropli

Kąt graniczny można obliczyć z wysokości czaszy kulistej h i promienia r powierzchni styku (rys. 4.3). Wysokość czaszy jest określona wzorem:

$$h = R(1 - \cos \Theta)$$

a promień powierzchni styku oblicza się z zależności:

$$\frac{h}{r} = \frac{\Theta}{2}$$

Wielkość kąta zwilżania można określić również za pomocą goniometru (gr. gonía 'kąć' + metreín 'mierzyć'). Jest to przyrząd do pomiaru kąta utworzonego między powierzchnią płaską ciała stałego a płaszczyzną styczną do powierzchni cieczy graniczącej z ciałem stałym, również skrajnego kąta zwilżania.

4.3.3. Środki hydrofobowe

Środki, zabezpieczające obiekty inżynierskie również zabytkowe, przed szkodliwym działaniem wody powinny spełniać szereg warunków, a przede wszystkim mieć wysokie właściwości hydrofobowe. Poza tym środki te powinny posiadać następujące cechy:²⁶

- być trwałe w działaniu, łatwe w użyciu oraz stosunkowo tanie,
- wykazywać duży efekt hydrofobizacji przy zastosowaniu roztworów o niskich stężeniach,
- minimalnie wpływać na zmianę cech fizycznych i mechanicznych obiektu,
- być bezbarwne, przezroczyste i niewidoczne; odstępstwo od tej reguły stanowią specjalistyczne środki np. stosowane do polerowanych marmurów (dające efekt połysku i nasycenia kolorystycznego),
- wykazywać dobrą przyczepność do hydrofobizowanego materiału,
- być paro przepuszczalne tzn. nie powinny uszczelniać hydrofobizowanego materiału porowatego, zapewniając mu zdolność oddychania tak aby woda miała możliwość swobodnego odparowywania z wnętrza materiału,
- mieć podobny współczynnik rozszerzalności termicznej co hydrofobizowany materiał,
- nie powinny tworzyć plam, wykwitów, zacieków, soli rozpuszczalnych w wodzie, bądź przyklejać zanieczyszczeń,
- powinny być łatwo usuwalne prostymi środkami.

Do najchętniej w przeszłości stosowanych środków należy zaliczyć woski i mydła nierozpuszczalne w wodzie. Wosków, szczególnie pochodzenia zwierzęcego (np. wosku pszczelego) używano już w starożytności. Pierwsze wzmianki o jego stosowaniu pochodzą ze starożytnego Egiptu (ok. 4200 r. p.n.e). Wykorzystywano go między innymi do pokrywania powierzchni rzeźb marmurowych.

Do hydrofobizacji woski stosuje się również obecnie, tylko najczęściej są to mineralne woski o budowie mikrokryształicznej. Są one z powodzeniem stosowane do zabezpieczania materiałów nieporowatych jak również budowli zabytkowych np. z alabastru, marmuru czy zbitego wapienia, ale głównie w ekspozycji wewnętrznej. Stosowano również mydła cynkowe i glinowe. Wyróżniano dwie metody ich aplikacji. Wprowadzano w roztworze wodnym mydło sodowe, a następnie, po wyschnięciu wprowadzano również roztwór wodny soli cynkowej, najczęściej siarczanu cynku.

W porach materiałów zachodziła reakcja, w wyniku której tworzyło się mydło cynkowe i siarczan sodu. Jednak wydzielenie soli rozpuszczalnej w wodzie decydowało o wyeliminowaniu tej metody z prac prewencyjnych również konserwatorskich. Mydła metali ciężkich wprowadzano w roztworach w benzynie lakowej.

²⁶ T. Szymura, D. Barnat-Hunek, *Środki przeciw graffiti*, Materiały Budowlane, 9, 2011 s. 29–31

Pomimo ich bardzo dobrych właściwości hydrofobowych, nie znalazły zastosowania, głównie ze względu na niską temperaturę topnienia. W inżynierii materiałowej, a zwłaszcza w budownictwie, jako preparaty do zabezpieczania budowli przed działaniem wody, znalazły szerokie zastosowanie związki organiczne a najszerze krzemooorganiczne.

4.3.4. Hydrofobizacja powierzchniowa

W budownictwie przeprowadza się najczęściej hydrofobizację powierzchniową. W powierzchniową warstwę materiałów porowatych wprowadza się środki, które jeśli jej nie uszczelniają, to zabezpieczają przed wnikaniem wody ciekłej do wnętrza. Nie zapobiega to jednak przenikaniu wody pod ciśnieniem hydrostatycznym.

Dotyczy to również pary wodnej, która może swobodnie dyfundować przez zhydrofobizowaną powierzchnię i kondensować w głębszych warstwach. Wytworzenie warstewki powierzchniowej o odmiennych właściwościach niż wnętrze może doprowadzić do szybkiej destrukcji obiektu, a zamarzająca woda i krystalizujące sole pod zhydrofobizowaną warstwą spowodować jej odspojenia i popękanie.

4.3.5. Hydrofobizacja strukturalna

Z hydrofobizacją powierzchniową związanych jest wiele problemów technicznych, dlatego rozwijano technologię hydrofobizacji strukturalnej.

Preparaty używane do hydrofobizacji strukturalnej muszą spełniać następujące podstawowe warunki:

- posiadać bardzo dobre właściwości hydrofobowe,
- roztwory muszą szybko na drodze kapilarnej wnikać w materiały porowate,
- substancja hydrofobowa musi rozkładać się równomiernie w całym materiale, nie może ulegać rozdziałowi ani migrować do powierzchni w trakcie odparowywania rozpuszczalników,
- nie mogą zmniejszać przepuszczalności pary wodnej,
- muszą być odporne na działanie temperatury, promieniowania UV i innych czynników atmosferycznych.

4.4. ZWIĄZKI KRZEMOORGANICZNE

Związków nieorganicznych krzemu w przyrodzie jest bardzo wiele. Krzem po tlenie jest najbardziej powszechnym pierwiastkiem. Jednak nie występuje w naturze w związkach organicznych aczkolwiek leży w czwartej grupie układu okresowego i właściwości chemiczne ma podobne do węgla.

Pierwszy związek krzemooorganiczny otrzymał w 1845 roku J. J. von Ebelmen, był to ester etylowy kwasu ortokrzemowego (tetraetoksylan). W kolejnych latach (1863–1880) następował szybki rozwój syntezy związków krzemooorganicznych. Ch. Friedel i J. Crafts otrzymali pierwszy związek zawierający wiązanie Si–C, był to czteroetylosilan (tetraetylosilan):



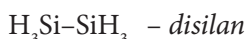
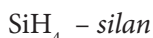
Największe zasługi w dziedzinie syntezy związków krzemooorganicznych ma F. S. Kipping, który odkrył międzycząsteczkową kondensację silanoli prowadzącą do otrzymania polisiloksanów, czyli związków polimerowych krzemu.

Krzem należy do tej samej grupy układu okresowego co węgiel i ma do niego najbardziej zbliżone właściwości. Skłoniło to F. Wöhlera do postawienia hipotezy, że „należy oczekiwać chemii krzemu podobnie rozwiniętej jak chemia węgla”. Związki krzemu z wodorem podobne są do węglowodorów, ale tendencja do tworzenia długich łańcuchów zbudowanych z atomów krzemu jest dużo mniejsza niż w przypadku węgla.

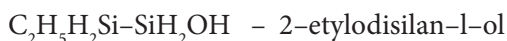
Znane są krzemowodory złożone z niewielu, zaledwie od jednego do sześciu atomów krzemu w cząsteczce. Związki te są trudne do otrzymania i odznaczają się małą odpornością chemiczną, łatwo wchodzi w reakcje chemiczne i są podatne na samozapalenie w powietrzu.

4.4.1. Nazewnictwo związków krzemooorganicznych

Podstawą nazewnictwa związków krzemooorganicznych (zgodnie z nomenklaturą genewską) są nazwy odpowiednich krzemowodorów, zwanych silanami, z przedrostkami *di-*, *tri-*, *tetra-* itd., określającymi liczbę atomów krzemu w cząsteczce:²⁷



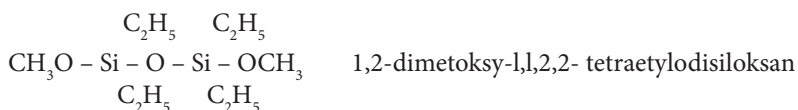
Obecność w związku krzemooorganicznym grupy hydroksylowej zaznacza się za pomocą końcówki *-ol*, np.:



Obecność grup aminowej, nitrowej czy alkoksylowej wyraża się odpowiednio przedrostkami: *amino-*, *nitro-*, *alkoksy-*, przed którymi podaje się liczbę grup oraz numery atomów krzemu, przy których znajdują się podstawniki np.:



Łańcuchowe i pierścieniowe związki krzemooorganiczne zbudowane naprzemiennie z atomów krzemu i tlenu nazywa się siloksanami np.:

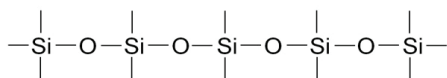


²⁷ J. W. Łukaszewicz, *Badania i zastosowania związków krzemooorganicznych...*, Wydaw. UMK, Toruń, 2002

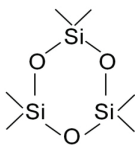
4.4.2. Podział związków krzemoorganicznych

Najczęściej związki krzemoorganiczne dzieli się na dwie grupy:

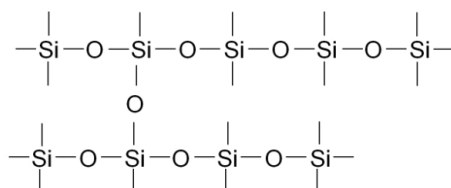
- I grupa – **monomery** tj. związki zawierające w cząsteczce jeden atom Si:
 - Związki zawierające wiązanie Si – C:
 - alkilo - i arylosilany o ogólnym wzorze $R_n SiH_{4-n}$
np.: $CH_3 SiH_3$ – metylosilan,
 - alkilo i arylochlorosilany o ogólnym wzorze $R_n SiCl_{4-n}$
np.: $(CH_3)_2 SiCl_2$ – dimetylodichlorosilan,
 - alkilo i arylosilanole o ogólnym wzorze $R_n Si(OH)_{4-n}$
np.: $(CH_3)_3 SiOH$ – trimetylosilanol.
 - Związki zawierające wiązanie Si – O – C:
 - alkoksy- i aryloksysilany o ogólnym wzorze $(RO)_4 Si$
np.: $(CH_3O)_4 Si$ – tetraetoksysilan,
 - alkoksy- i aryloksychlorosilany o ogólnym wzorze $(RO)_n SiCl_{4-n}$
np.: $(C_2H_5O)_2 SiCl_2$ – dietoksydichlorosilan,
 - alkoksy i aryloksysilanole o ogólnym wzorze $(RO)_n Si(OH)_{4-n}$
np.: $(C_2H_5O)_3 SiOH$ – trietoksysilanol.
- II grupa – **oligomery i polimery** tj. związki zawierające dwa lub więcej atomów krzemu:
 - Związki o wiązaniu Si – Si:
 - np.: $H_3 Si-SiH_2-SiH_3$ – trisilan
 - Związki o wiązaniu Si – O – Si czyli siloksany:



- siloksany łańcuchowe



- siloksany pierścieniowe

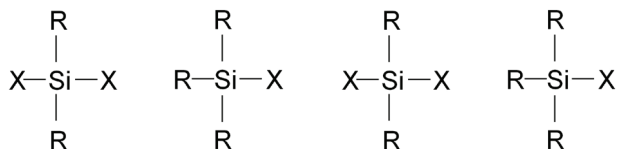


- siloksany rozgałęzione

4.4.3. Monomery i polimery krzemowe w preparatach do hydrofobizacji

W inżynierii materiałowej znalazły zastosowanie preparaty, w których skład wchodzi oligomery i polimery siloksanowe natomiast monomery jako wolna forma związków organicznych krzemu występują rzadko, chociaż właśnie monomery są substratami do otrzymywania polisiloksanów.

Monomery można podzielić ze względu na liczbę grup funkcyjnych na jedno, dwu, trój i czterofunkcyjne, w zależności od ilości grup reaktywnych, zdolnych do tworzenia wielosiloksanów lub wykorzystywane do zakańczania (w etapie terminacji) łańcuchów polisiloksanów:



gdzie:

X – grupa reaktywna – podstawnik, którym może być F, Cl, Br, I, grupa alkoksylowa, aryloksylowa lub acetoksylowa.

R – rodnik alkilowy lub aryłowy.

Dwufunkcyjne, czyli związki o dwóch grupach reaktywnych i dwóch rodnikach węglowodorowych, tworzą polimery liniowe.

Trójfunkcyjne, czyli związki, w których występują trzy grupy reaktywne, w wyniku ich polikondensacji otrzymać można polimery przestrzennie usieciowane. Czterofunkcyjne, czyli związki, w których występują cztery grupy mogące wchodzić w reakcję, tworzą też polimery usieciowane przestrzennie.

Przedstawione powyżej monomery są głównie wykorzystywane do otrzymywania preparatów do wzmacniania i hydrofobizacji.

Mogą one ulegać procesom hydrolizy samorzutnie lub w obecności katalizatora.

Aktywność monomerów uzależniona jest od rodzaju grupy funkcyjnej ulegającej hydrolizie, a w zasadzie od polarności wiązania pomiędzy krzemem a grupą funkcyjną. Z rozważań teoretycznych, jak też z badań wynika, że zdolność do hydrolizy powinna się zmniejszać w następującej kolejności:

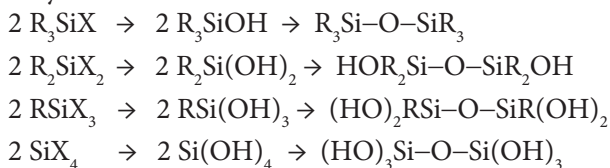


Dwa pierwsze typy monomerów chlorosilany i acetoksylany ulegają hydrolizie na zimno i bez katalizatorów, natomiast alkoksylany ulegają hydrolizie przy użyciu katalizatorów lub długotrwałego ogrzewania.

Oligomery i polimery krzemowe

Wiele jest metod otrzymywania związków wielkocząsteczkowych z monomerów pochodnych silanu. Jednak najczęściej, ze względu na prostotę i względy ekonomiczne, stosuje się metodę opartą na hydrolizie grup funkcyjnych, która prowadzi do powstania grup silanolowych przy atomie krzemu.

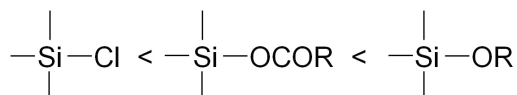
Grupy te są zdolne do samoistnej kondensacji, w wyniku której tworzą się siloksany:



Szybkość hydrolizy zależy od polarności wiązania Si-X, liczby grup funkcyjnych (rosnąco) oraz liczby i wielkości rodników węglowodorowych (malejąco).

Tworzące się w wyniku hydrolizy silanole łatwo ulegają reakcjom kondensacji tworząc związki wielkocząsteczkowe. Budowa polimerów siloksanowych zależy od liczby grup funkcyjnych, im jest ona większa, tym związek jest bardziej rozgałęziony i usieciowany. Monomery dwufunkcyjne prowadzą do otrzymania związków liniowych lub pierścieniowych. Tworzenie się pierścieni siloksanowych uzależnione jest od budowy monomeru i warunków reakcji.

Prawdopodobieństwo cyklizacji wzrasta według następującego szeregu grup funkcyjnych:



Procesom cyklizacji sprzyja obecność rozpuszczalników oraz kwaśne środowisko mieszaniny reakcyjnej.

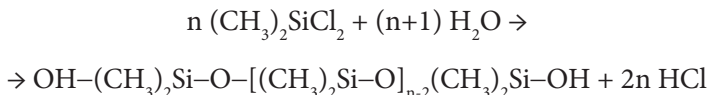
Otrzymywanie polisiloksanów

Hydroliza organochlorowcosilanów przebiega jako proces polikondensacji hydrolytycznej. Po dodaniu organochlorowcosilanów do wody przebiega gwałtowna reakcja hydrolizy, w wyniku której tworzą się silanole i chlorowcowodór. Następnie przebiega reakcja kondensacji, którą katalizuje wydzielający się w czasie hydrolizy chlorowcowodór. W efekcie końcowym – głównym produktem reakcji jest siloksan.

Na przykład produktem reakcji trimetylochlorosilanu jest heksametylodisiloksan:



Natomiast w wyniku hydrolizy dimetylodichlorosilanu otrzymać można polimery liniowe:



Trójfunkcyjne i czterofunkcyjne silany tworzą wysoce usieciowane żele lub kruszące się polimery. Organoalkoksylany hydrolizują dużo wolniej niż organochlorosilany. Reakcje są katalizowane dodatkiem niewielkich ilości kwasów lub zasad. Najczęściej jest to kwas solny, szczawiowy, octowy i trichlorooctowy.

4.4.4. Preparaty krzemooorganiczne do hydrofobizacji

Związki organiczne krzemu (silany), łączą w sobie działanie organiczne z właściwościami chemicznymi krzemu nieorganicznego. Organiczna funkcja silanów ułatwia wchodzenie w reakcje z każdego rodzaju polimerami, również w reakcje pomiędzy sobą, przy zastosowaniu prostych reakcji chemii organicznej.

Nieorganiczna funkcja krzemu pozwala na reakcję z wieloma nieorganicznymi substratami takimi, jak wypełniacze czy materiały wzmacniające. Możliwe są także bezpośrednie reakcje z powierzchnią materiału.

Zastosowanie wyłącznie **nieorganicznych związków krzemu** (szkło wodne, fluorkrzemiany, zole kwasu krzemowego) nie spełniały oczekiwań ze względu na powierzchniowy charakter zabiegów, tworzenie szkodliwych produktów ubocznych, uszczelniały powierzchnię i powodowały jej pękanie i złuszczenie.

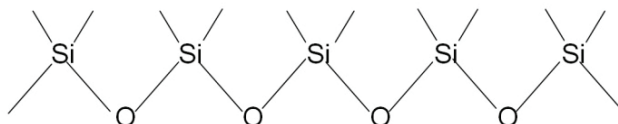
Zastosowanie organicznych związków krzemu, poprzez wykorzystanie nanotechnologii i uzyskanie monomolekularnej warstwy (o grubości jednej cząsteczki), specjalnego pokrycia drogą impregnacji roztworem, emulsją, rzadziej oparami, skutkuje zabezpieczeniem materiałów przed wodą. Zastosowany impregnat nie zatyka porów, obecnych w materiale, natomiast powoduje, że woda nie jest do nich wciągana wskutek efektu kapilarnego.



Fot. 4.2. Zabezpieczone materiały preparatami hydrofobowymi

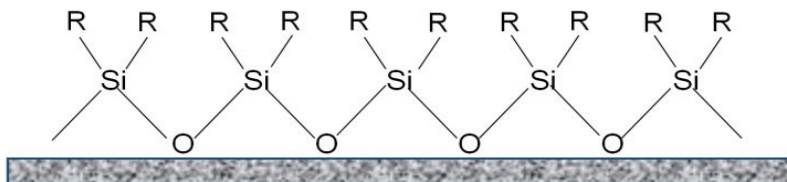
Wśród preparatów krzemooorganicznych, stosowanych w hydrofobizacji materiałów należy wyróżnić: silikoniany, silany, oligomery alkiloalkoksylanów, żywice alkilopoli-siloksanowe, kauczuki metylopolisiloksanowe sieciujące pod wpływem pary wodnej z atmosfery. Najważniejsze wśród preparatów przeznaczonych do hydrofobizacji są związki krzemooorganiczne, głównie **alkilosilany i alkilosiloksany**.

Charakterystyczną cechą tych związków jest występowanie w nich silnego wiązania siloksanowego pomiędzy atomem krzemu i tlenu:



Pozostałe dwa wiązania przy krzemie są wysyczone przez połączenie krzem-rodnik węglowodorowy.

Łańcuchy polisiloksanów układają się na powierzchniach mineralnych w sposób następujący:



W wyniku takiego ułożenia polisiloksanów na polarnej powierzchni kamienia, rodniki węglowodorowe o właściwościach apolarnych, usytuowane są na zewnątrz. Powoduje to uzyskanie przez materiał właściwości hydrofobowych. Teoretycznie wystarczy pojedyncza (monomolekularna) warstwa związku, aby wywołać właściwości hydrofobowe traktowanego materiału.

Do najtańszych i rozpowszechnionych do niedawna w inżynierii materiałów należą silikoniaki, czyli alkaliczne, wodne roztwory metylosilikonianu sodu i potasu. Pod wpływem dwutlenku węgla z powietrza ulegają one powolnemu procesowi polimeryzacji kondensacyjnej. Wraz ze wzrostem cząsteczki rosną właściwości hydrofobowe materiału. Chociaż wyraźny efekt hydrofobowy występuje już po odparowaniu wody, to jednak utrwalenie tych właściwości następuje po kilku dniach. Proces przyspiesza dwutlenek węgla, a opóźnia obecność wolnego wodorotlenku wapnia. Niestety, tworzą się również produkty uboczne. Są to rozpuszczalne w wodzie sole, głównie węglan sodu lub potasu. Mogą one krystalizować na powierzchni materiału zabezpieczanego również pod powłoką hydrofobową i powodować zmianę ich struktury.²⁸

Silikoniaki często stosowane są do hydrofobizacji materiałów budowlanych, ale ze względu na tworzące się sole nie mogą znaleźć zastosowania np. w pracach konserwatorskich. Niektóre silany, takie jak metylotrichlorosilan i dimetylodichlorosilan hydrolizują szybko pod wpływem wody i ulegają polikondensacji tworząc polisiloksan.²⁹ Przeprowadzone badania nad hydrofobizacją szkła dowiodły, że pierwszy z podanych silanów tworzy na powierzchni szkła twardą, mleczną i nierozpuszczalną powłokę przestrzennie usieciowanego polisiloksanu, podczas gdy drugi z monomerów utworzył maźnistą, bezbarwną, rozpuszczalną warstwę polimeru.

Ze względu na wydzielający się w czasie hydrolizy silny kwas solny, HCl, monomery te w stanie wolnym nie są stosowane do hydrofobizacji kamieni ani materiałów budowlanych. Stanowią jednak surowce do otrzymywania wielu żywic stosowanych w postaci roztworów w konserwacji kamienia, np. Silak Mil, Sarsil M14 czy Ahydrosil Z.

²⁸ P. Rościszewski, M. Zielecka, *Silikony Właściwości i zastosowanie*, WNT, 2002

²⁹ W. Domański, *Hydrofobizacja szkła przy pomocy alkilochlorosilanów i alkiloalkoksylsyanów*, Zeszyty Naukowe UMK, Toruń 1971

Alkilosilany i alkiloalkoksyliczane są mniej aktywne i ulegają hydrolizie wolniej. Przeprowadza się więc polireakcje wobec katalizatora – wstępną hydrolizę i polikondensację.

Do hydrofobizacji stosuje się roztwory otrzymanych oligomerów. Preparaty, zawierające oligomery i żywice siloksanowe, występujące na rynku pod różnymi nazwami handlowymi, są roztworami o niskim stężeniu (najczęściej ok. 5%) w rozpuszczalnikach organicznych.

Charakteryzują się niską lepkością (1,0÷1,5 mPa·s), co decyduje o ich dobrej penetracji w pory materiałów kamiennych, nawet przy powierzchniowym ich stosowaniu, a takie jest ich przeznaczenie zgodnie z zaleceniami producentów. Po trzykrotnym nasycaniu mogą wnikać w materiał na głębokość do ok. 1 cm. Powłoki alkilosiloksanowe, charakteryzujące się wysokimi właściwościami hydrofobowymi, wg P. Rościszewskiego są odporne na zabrudzenia oraz wysokie i niskie temperatury.

Właściwości hydrofobowe omawianych preparatów zależą od budowy związków chemicznych, które wchodzi w ich skład. Na szczególną uwagę ze względu na swoje bardzo wysokie walory hydrofobowe zasługują krzemooorganiczne związki wielkocząsteczkowe np. żywice metylosilikonowe (główne składniki preparatów, takich, jak: Ahydrosil Z, Silak Mil) i kauczuki (np. Elastosil E-41).

Dzięki dużej liczbie grup alkilowych i dużym, usieciowanym cząsteczkom charakteryzują się one wysoką hydrofobowością. Sieciowanie cząsteczek polisiloksanów odbywa się przez kondensację zawartych w polimerze grup wodorotlenowych (Si–OH) lub wodoru związanego z krzemem (Si–H). W wyniku badań stwierdzono wyraźny wzrost właściwości hydrofobowych w wyniku usieciowania żywicy metylosiloksanowej, przez zastosowanie czynnika sieciującego, porównując działanie Silaku Mil i Ahydrosilu Z oraz w wyniku wygrzania. Roztwór żywicy metylosiloksanowej (Ahydrosil Z) w benzynie lakowej z dodatkiem czynnika sieciującego rozkłada się w wapieniu równomiernie i w dużym stopniu uodparnia wapien na działanie wody.

Podjęto również próby zastosowania kauczuków, sieciujących pod wpływem wilgoci z atmosfery. Jak wykazały badania, roztwory kauczuku w dużym stopniu nadają właściwości hydrofobowe piaskowcom, natomiast nie można ich stosować do wzmacniania wapieni, gdyż podczas sieciowania kauczuku wydziela się kwas octowy, jako produkt uboczny. Reaguje on z węglanem wapnia, ulega zobojętnieniu i przestaje katalizować reakcję sieciowania kauczuku.³⁰

Stwierdzono, że efektywność hydrofobizacji preparatami krzemooorganicznymi zależy również od natury chemicznej zabezpieczanych materiałów. Uzyskano bardzo dobre rezultaty hydrofobizacji kamieni naturalnych (np. piaskowce o lepszemu krzemionkowym) i sztucznych (cegły, zaprawy). Pojawiają się problemy podczas hydrofobizacji wapieni i piaskowców o lepszemu węglanowym oraz ilastym, przyczyną jest zła przyczepność powłok siloksanowych, co jest szczególnie widoczne, gdy stosuje się do hydrofobizacji związki niskocząsteczkowe.

³⁰ W. Domasłowski, J.W. Łukaszewicz, *Possibilities of silica application in consolidation of stone monuments*, Proceedings of VIth International Congress on Deterioration and Consolidation of Stone, Toruń, 1988

Związki wielkocząsteczkowe w większym stopniu hydrofobizują wapienie. Badając hydrolizę metylotrimetoksylanu stwierdzono, że w obecności mielonego wapienia zachodzi ona wolniej niż wobec kwarcu. Najprawdopodobniej wcześniej może dojść do odparowania metylotrimetoksylanu niż jego hydrolitycznej polikondensacji. Takiej sytuacji można przeciwdziałać stosując do hydrofobizacji oligomery alkilosiłoksanów, najczęściej metylowe pochodne etoksiłoksanów, które charakteryzują się wyższą lotnością i temperaturą wrzenia.

Uwzględniając większe powinowactwo chemiczne związków siłoksanowych do kwarcu niż do węglanu wapnia, zaproponowano przed hydrofobizacją wstępne nasycenie wapieni tetraetoksylanem. Z badań wynika, że hydrofobizacja wapieni po wstępnym wzmocnieniu wywołała wyraźne obniżenie nasiąkliwości próbek wodą. Nie w pełni jeszcze wyjaśniono, czy obniżenie nasiąkliwości wodą wynika rzeczywiście z poprawy właściwości hydrofobowych wapieni czy z obniżenia porowatości kamieni po dwukrotnym nasycaniu.

Wprowadzona w pory kamieni krzemionka obniża porowatość wapienia o ok. 20%, co również stwierdzono w badaniach naukowych. Natomiast spadek nasiąkliwości wodą w stosunku do próbki zhydrofobizowanej wynosił po 24 godzinach ponad 90%, natomiast po 14 dniach prawie 40%. Badane są również inne materiały do hydrofobizacji, np. bentonit, jako substancja ułatwiająca uszczelnienie materiału wapiennego, a więc pośrednio jego hydrofobizację poprzez obniżenie ilości wody wnikałej w pory.³¹

Preparaty stosowane do hydrofobizacji to najczęściej roztwory o stężeniu 5%, niekiedy 10%. Najlepsze rezultaty uzyskano hydrofobizując wapień roztworem żywicy metylosiłoksanowej Ahydrosil Z o stężeniu 10%.

4.4.5. Hydrofobizacja preparatami krzemooorganicznymi w rozpuszczalnikach

Na proces migracji preparatu w materiale ma wpływ rodzaj rozpuszczalnika.

Przykłady impregnatów na bazie wodnej: Sarsil ME–25, Ahydrosil K, Ahydrosil K/KT. Impregnaty rozpuszczalnikowe (organiczne): Sarsil H14/2, Sarsil H14/R, Sarsil H15, Sarsil H16/S, Sarsil W, Sarsil–klinkier, Sarsil–bruk.

W tabeli 4.2 podano skład wybranych preparatów natomiast w tabeli 4.3 zdolność ich kapilarnego przemieszczania się w wapieniu i piaskowcu (wg J. Łukaszewicz).

Z przeprowadzonych badań zdolności wznoszenia kapilarnego wynika, że wszystkie preparaty szybko przemieszczają się na drodze kapilarnej w piaskowcu, natomiast dużo wolniej w wapieniu. Stwierdzono również, że silikonian, który proponowany jest do hydrofobizacji wapieni, nie wznosi się w nich kapilarnie.

³¹ J. W. Łukaszewicz, *Badania i zastosowanie związków krzemooorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych*, Wydaw. Uniwersytetu Mikołaja Kopernika, 2002

Tabela 4.2. Skład preparatów rozpuszczalnikowych do hydrofobizacji

L.p.	Nazwa preparatu	Rodzaj substancji czynnej	Rozpuszczalnik	Stężenie [%]
1.	Funkosil— Steinfestiger H	oligomery tetraetoksylanu i metylotrietoksylanu	etylometyloketon	75
2.	Funkosil SN Silan Impragnierung	alkiloalkoksylony , (oligomery)	izopropanol	6,7
3.	Funkosil SP Spezial Silicon- preparat	żywica silikonowa (alkiloalkoksypolisiloksan)	alifatyczne węglowodory	>5
4.	Funkosil AS Fassadensiege	kompozycja silikonowo – akrylowa	mieszanina węglowodorów	10
5.	Funcosil F Kalksandstein- -Impragnierung	hydrofobowe związki kwasu krzemowego	woda	>20

Tabela 4.3. Wpływ rodzaju kamienia na zdolność kapilarnego przemieszczania się preparatów

Lp.	Preparat 1 cm	Czas kapilarnego wznoszenia				Nasiąkliwość preparatem [%]	Zawartość żywicy [%]
		2 cm	3 cm	4 cm			
Wapień							
1.	Funcosil H	8'	58'	120'	210'	10,6	4,7
2.	Funcosil SN	6'05"	47'	118'	198'	11,45	0,71
3.	Funcosil SP	4'	18'	37'	66'	11,10	0,57
4.	Funcosil AS	11'	39'	86'	200'	12,07	1,02
5.	Funcosil F	Preparat nie wznosi się kapilarnie				1,70	0,31
Piaskowiec							
1.	Funcosil H	2'	7'	13'	32'	6,03	2,10
2.	Funcosil SN	115"	3'30"	7'	1115"	6,57	0,35
3.	Funcosil SP	21"	110"	2'20"	4'25"	6,61	0,38
4.	Funcosil AS	58"	3'35"	815"	12'20"	6,49	0,54
5.	Funcosil F	12"	1,30"	3'20"	6'25"	6,08	1,40

Na podstawie oznaczonej nasiąkliwości stwierdzono także, że zarówno wapienie, jak i piaskowiec zostały przesycone roztworami. Wyjątek stanowi Funcosil F (wodny roztwór silikonianu), który nie przesycał wapienia (tabela 4.3). Wynika to zapewne z wielkości cząstek silikonianu. Ich rozmiary musiały być porównywalne ze średnicą porów. Spowodowało to uszczelnienie powierzchni kamienia i roztwór nie mógł się wznosić wyżej. Stąd tak niska (1,70%) nasiąkliwość wapienia tym preparatem. Zawartość żywicy w kamieniu jest proporcjonalna do stężenia preparatów (tabela 4.3). Jedynie preparat Funcosil SN zawiera jako rozpuszczalnik alkohol (izopropanol), w pozostałych, rozpuszczalnikiem jest benzyna lakowa (mieszanina węglowodorów alifatycznych).

4.5. HYDROFOBIZACJA MATERIAŁÓW BETONOWYCH

Zniszczenia zewnętrznych powierzchni ścian to najczęściej skutek destrukcyjnego działania wody, która transportuje do wewnątrz rozpuszczone, agresywne związki chemiczne, na przykład chlorki i siarczany. Zadaniem środków hydrofobizujących jest zmniejszenie napięcia powierzchniowego materiału, dzięki czemu nie jest możliwe zwilżenie go wodą. Hydrofobizacja nie zmienia natomiast dyfuzji gazów i pary wodnej, pory pozostają otwarte.³²

Głębokość, na jaką wnika środek hydrofobizujący, zależy od porowatości i chłonności podłoża – im bardziej jest ono porowate, tym lepiej chłonie preparat. Ważny jest także rodzaj i stężenie substancji powierzchniowo czynnej w preparacie. Najczęściej stosuje się mikroemulsje silikonowe, silany, siloksany, silikonny, akrylany. Różnią się one wielkością cząsteczek. Najmniejsze cząsteczki mają emulsje silikonowe, większe siloksany i około 100 razy większe od nich polisilany. Największe cząsteczki mają żywice silikonowe, są one około 100 razy większe od cząsteczek siloksanów. Im mniejsza cząsteczka, tym preparat lepiej wnika w powierzchnię zabezpieczaną, a substancje powierzchniowo-czynne są wchłaniane przez materiał. Siloksany w wyniku działania wilgoci reagują z podłożem, tworząc usieciowany silikon i nie zatykają kapilar. Silikony są związkami pośrednimi między nieorganicznymi krzemianami a organicznymi węglowodorami. W trakcie nanoszenia na powierzchnię silikonny, wiążą się z mineralnym podłożem betonu swoją częścią nieorganiczną, co powoduje kierowanie na zewnątrz niezwilżalnych przez wodę grup organicznych. Jeżeli do preparatu hydrofobowego doda się biocydy to można uzyskać środek mikrobobójczy i zabezpieczający materiał lub ścianę przed porastaniem glonami lub grzybami. Dodatek akrylanów podwyższa odporność hydrofobowej powłoki na działanie promieni UV.

Głębokość, na jaką wnika w beton środek hydrofobizujący, zależy również od tego, jaki zawiera rozpuszczalnik. Preparaty zawierające benzynę, można stosować wtedy, gdy w przegrodzie jest styropian. Wykorzystanie środka z rozpuszczalnikiem alkoholowym mogłoby doprowadzić do rozpuszczenia tego materiału. Preparatu z rozpuszczalnikiem alkoholowym można używać wówczas, gdy ściana jest zanieczyszczona bitumem.

³² R. Krzywobłocka-Laurów, *Metody badań i kryteria oceny środków do powierzchniowej hydrofobizacji betonu*. Materiały Budowlane, 6, 2000

Zastosowanie tutaj preparatu z benzyną spowodowałoby tylko rozmycie bitumu i jeszcze większe zabrudzenie elewacji. Niektóre ze środków zabezpieczających są wodorozcieńczalne i nie zawierają rozpuszczalnika organicznego.

4.5.1. Sposoby hydrofobizacji betonu

Jednym ze sposobów hydrofobizacji jest zastosowanie dodatków hydrofobowych w materiale, z którego wznosi się konstrukcję. Metoda ta najczęściej jest stosowana przy produkcji mieszanki betonowej.

Domieszka uszczelniająca reaguje wtedy ze składnikami cementu, a w wyniku tej reakcji powstają nierozpuszczalne w wodzie związki o podwyższonym napięciu powierzchni styku z wodą, co eliminuje chłonność kapilar. Bardzo często domieszka ma także właściwości plastyfikujące mieszankę betonową. Domieszki są skuteczne, gdy beton ma być odporny na deszcz, wilgoć albo przesączającą się lub ściekającą wodę. Natomiast w przypadku wody napierającej (pod ciśnieniem) zastosowanie samej domieszki hydrofobowej nie wystarczy. Należy wtedy, na przykład przez zastosowanie plastyfikatorów, zmniejszyć stosunek wody do cementu (w/c) w betonie.

Drobne elementy można zanurzać w preparacie hydrofobizującym. Taką kąpiel stosuje się czasami przy zabezpieczaniu małych elementów ściennych (cegły, pustaki), jednak metoda ta ogranicza lub wręcz uniemożliwia zespojenie elementów w ścianie ponieważ zaprawa murarska i woda nie przenikają w strukturę materiału. Takie elementy trudno także pokryć tynkiem. Powierzchnię elewacji można zabezpieczyć preparatem chroniącym przed nadmiernym wnikaniem wilgoci.

4.5.2. Przeciwwskazania stosowania hydrofobizacji

Zasolenie

Przeciwwskazaniem do wykonywania powierzchniowej hydrofobizacji jest zbyt duże zasolenie muru, gdy stężenie soli wynosi wagowo ponad 1% w stosunku do masy próbki. Wykonanie powłoki hydrofobowej spowodowałoby wówczas odsunięcie w głąb przegrody płaszczyzny odparowywania i wytrącania się kryształków soli ponieważ zwiększyłyby się w tym miejscu ich koncentracja. Przy wchłanianiu wody kryształy soli, w zależności od jej rodzaju, zwiększają swoją objętość od 5 do 7 razy. Powoduje to duże (100–200 MPa) naprężenia w przegrodzie. W konsekwencji może to prowadzić do oderwania się zhydrofobizowanej warstwy. Przed wykonaniem powłoki zabezpieczającej należy zatem sprawdzić stan izolacji wodochronnej i ewentualnie ją naprawić w celu zahamowania wędrówki soli w ścianie.

Spękania

Nie można nakładać powłoki hydrofobizującej na powierzchni, w której są spękania i szczeliny większe niż 0,3 mm. Przed nałożeniem preparatu należy wszystkie rysy naprawić. Jeśli nie jest to możliwe, nie należy wykonywać hydrofobizacji bowiem powłoka nie gwarantuje szczelności. Powierzchniowe zabezpieczenie jest trudne na elewacjach ceglanych.

Spoina i cegła to materiały o różnej wytrzymałości i odmiennych właściwościach fizycznych. Cegła jest mniej nasiąkliwa niż zaprawa w spoinie (ze względu na bardziej porowatą budowę spoiny). Aby zachować naturalne proporcje, należy cegłę pokryć dwoma warstwami środka hydrofobizującego, a spoinę tylko raz. Naniesienie preparatu w takiej samej ilości na cegłę i spoinę zmieniliby bowiem właściwości fizyczne tych materiałów.

4.5.3. Dostępne środki do hydrofobizacji

W tabeli 4.4 i 4.5 zestawiono dostępne na rynku preparaty do hydrofobizacji materiałów budowlanych.

Tabela 4.4. Dodatki hydrofobowe do betonu i zapraw.

Producent	Nazwa	Rodzaj
Deitermann	Cerinol-20 (DM)	domieszka uszczelniająca do betonu i zapraw murarskich
Henkel Bautechnik	Ceresit CC 93	płynna domieszka uszczelniająca
	Ceresit CC 92	domieszka uszczelniająca do zapraw i betonów
Heidelberger Polymert	Addiment DM2	domieszka uszczelniająca do betonu
	Addiment Paver	domieszka uszczelniająca do zapraw i betonów
Spółdzielnia Pracy Surowców Mineralnych	Hydrozol A, D, S	domieszka uszczelniająca do zapraw i betonów cementowych

Tabela 4.5. Wykaz preparatów do powierzchniowej hydrofobizacji materiałów budowlanych

Producent	Nazwa	Rodzaj substancji powierzchniowo czynnej	Podłoża
Zakład Chemiczny „Silikony Polskie”	Ahydrosil – K	wodna emulsja silikonowa AT-15-4013/2006	mineralne
Zakład Chemiczny „Silikony Polskie”	Sarsil H-15	Organiczna emulsja silikonowa AT-15/4013/2006	
Matres Revco	Hydrofob Sil’	wodna emulsja silano-siloksanowa	wszystkie
Deitermann	Deiterol’	emulsja siloksanowa	mineralne
Heidelberger Polymert	Polymert 910	koncentrat silikonowo-siloksanowy	
	Polymert 715	emulsja siloksanowo-akrylanowa	
	Polymert 725	preparat siloksanowy	mineralne, kamień sztuczny
Henkel Bautechnik	Ceresit CT 13	emulsja silikonowa	mineralne
Matres Revco	Revcofob	emulsja silano-siloksanowa	naturalne mineralne
Remmers	Funcosil SNL Fassadencreme	roztwór małocząsteczkowego alkiloalkoksyliloksanu, zawierający środki mikrobobójcze	elewacje ceglano-wapienne
Remmers	Funcosil Fassadencreme	krem silano-siloksanowy	mineralne, kamień naturalny, cegła
Dyckerhoff Sopro	Sopro FAD 712 FassadenDicht	emulsja siloksanowa	mineralne z wyjątkiem gipsu

4.5.3.1. Wybrane impregnaty silikonowe

SARSIL® H-14/R

SARSIL H-14/R jest środkiem przeznaczonym do hydrofobizacji zewnętrznych powierzchni; murów, tynków cementowo-wapiennych i porowatych materiałów budowlanych takich jak: beton, dachówka ceramiczna, cegła: klinkierowa, silikatowa i wypalana, kostka brukowa, gips, okładziny z piaskowca oraz z niepolerowanego granitu i marmuru.

Polecany do hydrofobizacji budowli przemysłowych, budynków mieszkalnych, inwentarskich, ogrodzeń, tarasów itp. Doskonały do konserwacji obiektów zabytkowych i pomników. Sarsil H-14/R można stosować na wszystkich elementach mostowych konstrukcji betonowych, żelbetowych i sprężonych, wymagających ochrony antykorozyjnej.

SARSIL® H-16 S

SARSIL H-16 S jest środkiem silikonowym o działaniu glono- grzybo- i bakterio-bójczym oraz zabezpieczającym przed wilgocią i zniszczeniami spowodowanymi przez mikroorganizmy, głównie: bakterie, pleśnie, glony, mchy, porosty. Polecany do stosowania zarówno wewnątrz pomieszczeń jak i na zewnątrz budynków w szczególności na materiały takie jak: tynk cementowo wapienny, dachówka cementowa i ceramiczna, okładziny z piaskowca, cegła klinkierowa i silikatowa.

Stosowany na powierzchnie narażone na wilgoć czy zaatakowane przez mikroorganizmy powoduje ich odkażenie i zapewnia ochronę antybakteryjną. Penetrując w głąb impregnowanej powierzchni niszczy zarodniki grzybów, likwidując przyczynę zjawiska, a nie tylko jego skutek.

SARSIL® W

SARSIL W przeznaczony jest do wzmacniania i równoczesnej hydrofobizacji tynków cementowo wapiennych i każdego rodzaju nasiąkliwych, porowatych materiałów stosowanych w budownictwie, głównie; piaskowca, kamienia wapiennego, cegły silikatowej i klinkierowej, dachówki, kostki brukowej. Doskonały do konserwacji starych, zniszczonych elewacji obiektów zabytkowych i pomników. Środek można stosować na wszystkich elementach mostowych konstrukcji betonowych, żelbetonowych i sprężonych wymagających ochrony antykorozyjnej. Charakteryzuje się doskonałą penetracją, nasycą strukturalnie materiał bezuszczelniania go, wpływa jednocześnie na radykalne obniżenie wodochłonności i wzrost odporności mechanicznej. Zaimpregnowany materiał cechuje znacznie podwyższona mrozoodporność i odporność na krystalizacyjne ciśnienie soli rozpuszczalnych w wodzie.

Sarsil® BRUK

SARSIL BRUK jest nowoczesnym preparatem silikonowym do impregnacji powierzchni wykonanej z kostki brukowej. Doskonale impregnuje powierzchnie nadając jej własności hydrofobowe, penetruje w podłoże tworząc warstwę ochronną, odporną na czynniki atmosferyczne promieniowanie UV i wiele czynników chemicznych, zachowuje własności „oddechowe” materiału, redukuje skłonność do zabrudzeń i ułatwia samooczyszczanie koski brukowej pod wpływem opadów atmosferycznych, zwiększa mrozoodporność, uszlachetnia powierzchnię i intensyfikuje barwę.

SARSIL® KLINKIER

SARSIL KLINKIER jest nowoczesnym preparatem silikonowym do impregnacji elementów klinkierowych na elewacjach, ogrodzeniach itp. Penetruje w podłoże tworząc warstwę ochronną, odporną na czynniki atmosferyczne, promieniowanie UV i wiele czynników chemicznych, redukuje skłonność do zabrudzeń i ułatwia samooczyszczanie elewacji pod wpływem opadów atmosferycznych, zwiększa mrozoodporność, uszlachetnia powierzchnię i intensyfikuje barwę.

SARSIL® KAMIEŃ

Przeznaczony jest do hydrofobizacji kolorowych sztukaterii betonowych barwionych w masie oraz naturalnych kolorowych kamieni elewacyjnych. Charakteryzuje się doskonałą penetracją i wpływa jednocześnie na radykalne obniżenie wodochłonności. Doskonale intensyfikuje barwę impregnowanego kamienia. Zaimpregnowany materiał cechuje odporność na krystalizacyjne ciśnienie soli rozpuszczalnych w wodzie. Znacznie podwyższa odporność.

SARSIL® OH-100; OH-500

Hydrofilowe preparaty konsolidujące SARSILR OH-100 i SARSILR OH-500 przeznaczone są do wzmacniania materiałów budowlanych zniszczonych przez procesy starzenia pod wpływem czynników atmosferycznych. Charakteryzują się bardzo dobrą zdolnością wnikania do kapilar materiałów budowlanych takich jak: kamienie naturalne, terakota, cegła i tynki.

SARSIL® ME-25

SARSIL ME-25 stosowany jest jako dodatek uszlachetniający w produkcji tynków akrylowych i fasadowych oraz jako środek do powierzchniowej hydrofobizacji porowatych materiałów budowlanych, takich jak: bloczki gipsowe, beton komórkowy, dachówki, tynki cementowo-wapienne i akrylowe.

SARSIL® ME-40

SARSIL ME 40 stosowany jest jako dodatek hydrofobizujący do wodnych materiałów budowlanych, stosowanych na obiektach budowlanych.

Odpowiedni m.in. do:

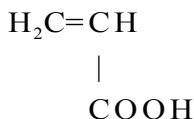
- farb wapiennych, dyspersyjno-wapiennych i wewnętrznych,
- tynków i farb silikonowych, akrylowych i dyspersyjno-krzemianowych,
- mas wzmacniających.

4.5.3.2 Inne preparaty zabezpieczające

BARBAKAN

Preparat BARBAKAN, bazujący na polifluoroakrylanie, stosowany w celach zabezpieczania elewacji przed zabrudzeniami. Wg zaleceń producenta, można go stosować zarówno na nowo wybudowanych lub istniejących budynkach, na wszystkich rodzajach tynków (cementowo-wapiennych, akrylowych, silikato-wych, silikonowych), płytkach ceramicznych, kamieniu naturalnym i sztucznym, powierzchniach betonowych, również pokrytych elewacjami w różnych systemach.

Skład chemiczny środka to wodna dyspersja polifluoroakrylanu, tzn. wielko-
cząsteczkowych pochodnych kwasu akrylowego:



Przed użyciem, należy odpowiednio przygotować powierzchnię zabezpieczaną; oczyścić z brudu i kurzu a preparat nakładać na suche podłoże pędzlem, wałkiem lub przez natrysk. Nakładać dwie do trzech warstw, czas schnięcia każdej warstwy zależy od temperatury i wilgotności otoczenia, zwykle 4–8 godzin.

ANTIGRAF®

ANTIGRAF jest środkiem przeznaczonym do zabezpieczania elewacji wykonanych z materiałów budowlanych takich jak: granit, marmur naturalny i sztuczny, cegła palona, cegła i płytki klinkierowe – przed niepożądanymi napisami „graffiti”.

ANTYGRAF jest środkiem w pełni ekologicznym, zabezpiecza elewacje na okres min. 5 lat.

WALLGARD GRAFFITI BARRIER

Preparat ten wg producenta jest wodną emulsją modyfikowanych wosków, służącą do ochrony elewacji i ułatwienia usuwania zabrudzonych graffiti powierzchni. Preparat ten wnika w pory materiału, wypełnia pory powierzchniowe bez zmiany właściwości dyfuzyjnych podłoża i nie powoduje zmian w jego paro przepuszczalności. Tworzy barierę, nie zwilżaną dla olejów i wody. Takie zabezpieczenie chroni przed penetracją graffiti w głąb powierzchni a utworzona powłoka nie zmienia wyglądu powierzchni elewacji. Jest preparatem służącym do ochrony różnorodnych typów powierzchni narażonych na pojawienie się graffiti:

- marmurowych, granitowych i innych kamiennych,
- porowatych i nie porowatych okładzin,
- wszelkich okładzin z kamienia naturalnego,
- oblicówki ceramicznej i z płytek betonowych,
- okładzin betonowych,
- tynków malowanych, odpornych na mycie wodą pod ciśnieniem,
- malowanego drewna,
- innych podłoży mineralnych.

Preparat ten może być nakładany pędzlem, wałkiem lub metodą natrysku. Druga warstwa zalecana jest w przypadku chropowatych i nieregularnych powierzchni. Dla dokładnej impregnacji zaleca się nakładanie WallGard Graffiti BARRIER w jednej warstwie do nasycenia podłoża. Na podłożu porowatym drugą warstwę można nałożyć po około 20 minutach, przy temperaturze +20°C.

AHYDROSIL® K

AHYDROSIL K jest alkalicznym silikonowym środkiem w formie koncentratu. Przeznaczony jest do powierzchniowej impregnacji wodoodpornej cegły sili-
katowej, bloczków gipsowych, betonów, tynków cementowo- wapiennych, fug.

Właściwości preparatu:

- doskonale zabezpiecza hydrofobowo powłoki na wiele lat,
- równomiernie penetruje w podłoże tworząc warstwę ochronną o doskonałej odporności na czynniki atmosferyczne, promieniowanie UV i wiele czynników chemicznych,
- zachowuje właściwości „oddechowe» podłoża,
- nie zmienia kolorystyki podłoża,
- redukuje skłonność do zabrudzeń i ułatwia samooczyszczanie materiału pod wpływem opadów atmosferycznych, co gwarantuje utrzymanie przez wiele lat estetycznego wyglądu powierzchni,
- zapobiega powstawaniu grzybów i porostów.

Z powodzeniem jest stosowany do impregnacji i ochrony antykorozyjnej:

- mostowych konstrukcji betonowych, żelbetowych i sprężonych,
- w budownictwie drogowym takich konstrukcji jak: tunele, ściany oporowe i dźwiękochłonne, balustrady, osłony itp.,
- nawierzchni betonowych płyt lotniskowych, dróg.

Może być stosowany:

- do iniekcyjnej metody osuszania murów,
- do zewnętrznej powierzchniowej impregnacji, jak również do hydrofobizacji w „masie”, poprzez dodanie do mas tynkarskich, gipsowych i betonu.

Charakterystyka:

Kolor: ciecz słomkowa do brunatnej.

Rozcieńczanie: wodą.

Stosowanie:

- Do hydrofobizacji powierzchniowej AHYDROSIL® K musi być rozcieńczony wodą w stosunku 1:6 do 1:8; stopień rozcieńczania uzależniony jest od chłonności materiału.
- Do zabezpieczania fug należy rozcieńczyć go wodą w stosunku 1:10.
- Do hydrofobizacji w „masie” środek należy stosować w formie koncentratu (nie rozcieńczony).
- W tym przypadku zaleca się dodanie ok. 2 kg AHYDROSIL®u K na każde 100 kg cementu lub gipsu użytego do produkcji betonu, mas tynkarskich, zaprawy gipsowej.

Przygotowanie podłoża

Podstawowym warunkiem impregnowania jest odpowiednio przygotowana powierzchnia podłoża. Powierzchnia ta powinna być równomiernie porowata, czysta, a zwłaszcza niezatłuszczona. Nowe tynki cementowo-wapienne, beton można impregnować nie wcześniej niż po upływie 21–28 dni od wykonania tych prac. Podłoża naprawiane zaprawami lub szpachlówkami typu PCC można impregnować po upływie 6 dni.

Zaleca się, aby prace impregnacyjne wykonywać przy suchej pogodzie w temperaturze od +5 do +30 °C. Przed przystąpieniem do prac należy starannie zabezpieczyć wszystkie powierzchnie, które nie będą impregnowane (np. szyby, części metalowe, drewniane, polewane kamienie itp.).

Nakładanie

Impregnację można wykonać przy użyciu pędzla, natrysku, a także przez zanurzenie małych elementów w roztworze gotowym na ok. 5 minut. Zaleca się przeprowadzenie dwukrotnej impregnacji w krótkich odstępach czasu metodą „wilgotne na wilgotne”. (Drugą warstwę nakładać w zależności od temperatury otoczenia i porowatości materiału nie później niż po upływie 30 minut, tj. dopóki powierzchnia jest wilgotna) Impregnowana powierzchnia powinna być nasycona dokładnie i równomiernie.

Ograniczenia stosowania:

AHYDROSIL®-u K nie należy stosować do impregnacji:

- marmuru, granitu i piaskowca, ponieważ może pozostawić biały, trudno usuwalny osad,
- kolorowych tynków wrażliwych na alkalia,
- zbiorników wodnych, basenów oraz miejsc, gdzie przewiduje się stałe działanie (napór) wody.

Uwaga!

AHYDROSIL® K w postaci handlowej jest roztworem alkalicznym o działaniu żrącym. Wszystkie prace należy wykonywać stosując: okulary, rękawice gumowe, odzież ochronną, nakrycie głowy. W przypadku kontaktu ze skórą należy skażone miejsce obficie spłukać zimną wodą, natrzeć rozcieńczonym octem i ponownie spłukać wodą.

- Przy stosowaniu metody natryskowej należy używać masek na nos i usta.
- Przed każdym posiłkiem należy dokładnie umyć ręce i twarz, a posiłki spożywać w miejscach wyznaczonych.
- AHYDROSIL K nie wolno rozcieńczać w naczyniach z cynku, aluminium lub w naczyniach lutowanych.
- Należy bezwzględnie zapoznać się z Kartą Charakterystyki Substancji Niebezpiecznej dla AHYDROSIL®u K.

Aprobaty i Atesty:

- Aprobata Techniczna ITB Nr AT-15-4013/2006
- Aprobata Techniczna IBDiM Nr AT/2001-04-1190
- Badania Pracowni Konserwacji Zabytków w Toruniu
- Badania Instytutu Technicznego Wojsk Lotniczych
- Atesty PZH Nr 1490/B-918/92 i 425/B-196/92

AHYDROSIL® KT/K

AHYDROSIL KT/K przeznaczony jest do powierzchniowej impregnacji wodoodpornej cegły silikatowej, bloczków gipsowych, betonów, tynków cementowo-wapiennych. Zawiera środek grzybobójczy i jest doskonałym preparatem do niszczenia grzybów i pleśni. Służy w szczególności do zabezpieczania starych, zabytkowych murów przed zagrzybieniem.

DREWNOSIL®

DREWNOSIL przeznaczony jest do stosowania na zewnątrz obiektów budowlanych oraz wewnątrz pomieszczeń do impregnacji wiązań dachowych, legarów, belek. Jest głęboko penetrującym bardzo skutecznym impregnatem hydrofobowym, który z uwagi na unikalną recepturę likwiduje zarówno atak grzybów i pleśni, jak i drążące insekty oraz zapobiega sinicy drewna.

SARSIL® H-15

SARSIL H-15 jest ekologiczną odmianą SARSILU H-14/R. Przeznaczony jest do hydrofobizacji: murów, tynków cementowo-wapiennych i porowatych materiałów budowlanych takich jak: beton, dachówka ceramiczna, cegła: klinkierowa, silikatowa i wypalana, gips, okładziny z piaskowca oraz z niepolerowanego granitu i marmuru.

Może być stosowany do impregnacji zarówno na zewnątrz, jak i wewnątrz budynków mieszkalnych (kominki, parapety), inwentarskich, przemysłowych.

Doskonały do konserwacji obiektów zabytkowych i pomników szczególnie w rejonach o dużym zanieczyszczeniu atmosfery.

Środek można stosować na wszystkich elementach mostowych konstrukcji betonowych, żelbetowych, sprężonych wymagających ochrony antykorozyjnej. SARSIL H-15 może być stosowany do iniekcyjnej metody osuszania murów.

Szczegółowa charakterystyka: SARSIL H-15

Dane techniczne:

Gęstość ok. 0,78 g/cm³

Rozcieńczanie: nie rozcieńcza się.

Konsystencja: jednorodna ciecz o barwie lekko żółtej do bezbarwnej.

Właściwości:

- równomiernie penetruje w podłoże tworząc warstwę ochronną o doskonałej odporności na czynniki atmosferyczne, promieniowanie UV i wiele czynników chemicznych – doskonale zabezpiecza hydrofobowo powłoki na wiele lat,
- zachowuje właściwości „oddechowe” podłoża,
- nie zmienia kolorystyki, natomiast ożywia naturalny kolor materiału,
- redukuje skłonność do zabrudzeń i ułatwia samooczyszczanie materiału pod wpływem opadów atmosferycznych, co gwarantuje przez wiele lat utrzymania estetycznego wyglądu powierzchni,
- zapobiega powstawaniu grzybów i porostów.

Przygotowanie podłoża:

Podstawowym warunkiem właściwie wykonanej impregnacji jest odpowiednio przygotowana powierzchnia podłoża. Powierzchnia ta powinna być równomiernie porowata, czysta, sucha a zwłaszcza niezatłuszczona.

Nowe tynki cementowo-wapienne, beton można impregnować nie wcześniej niż po upływie 21–28 dni od wykonania tych prac. Natomiast spoiny w elewacjach kamiennych po ich całkowitym wyschnięciu. Podłoża naprawiane zaprawami lub szpachlówkami typu PCC można impregnować po upływie 6 dni.

Hydrofobizację Sarsilem H-15 należy prowadzić w warunkach suchej, bezdeszczowej pogody od +5 do +30 °C. Przed przystąpieniem do impregnacji elewacji budynków należy starannie zabezpieczyć wszystkie powierzchnie, które nie będą impregnowane (np. szyby, błyszczące części metalowe, polerowane kamienie, drewno, itp.) W przypadku zanieczyszczenia należy je natychmiast zmyć benzyną lakową).

Nakładanie powłoki:

Impregnację można wykonywać przy użyciu pędzla lub natryskowo (fot.4.3). Zaleca się dwukrotną impregnację w krótkich odstępach czasu metodą „wilgotne na wilgotne”.

Drugą warstwę nakładać w zależności od temperatury otoczenia i porowatości materiału nie później niż po upływie 30 minut). Wydajność ok. 1,5–4 m² z 1kg przy dwukrotnej impregnacji, w zależności od chłonności materiału i techniki nakładania.



Fot. 4.3. Metoda powierzchniowej hydrofobizacji murów – natrysk niskociśnieniowy. (źródło: Internet)

Uwaga! Wszystkie prace z Sarsilem H-15 należy wykonywać stosując odzież ochronną. Przy stosowaniu metody natryskowej stosować maski zabezpieczające drogi oddechowe.

Aprobaty i Atesty:

Aprobata Techniczna ITB Nr AT-15-4013/2006

Aprobata Techniczna IBDiM Nr AT/2001-04-1190

Atest PZH Nr HK/B/1177/01/99

Badania Pracowni Konserwacji Zabytków w Toruniu

Aprobata techniczna nr AT-15-4013/2006

Tytuł aprobaty: Silikonowe środki impregnacyjne o właściwościach hydrofobowych AHYDROSIL K, AHYDROSIL KT/K, SARSIL ME-25, SARSIL 14/R, SARSIL H-15 i SARSIL W.

Wnioskodawca: Zakład Chemiczny SILIKONY POLSKIE Spółka z o.o. 37-319 Nowa Sarzyna, ul. Chemików 1, woj. podkarpackie, POLSKA, tel: (017) 241-25-73, 241-25-27.

Producent: Zakład Chemiczny SILIKONY POLSKIE Spółka z o.o. 37-319 Nowa Sarzyna, ul. Chemików 1, woj. podkarpackie, POLSKA, tel: (017) 241-25-73, 241-25-27

Jednostka aprobująca: Instytut Techniki Budowlanej ITB 00-950 Warszawa, ul. Filtrów 1, woj. mazowieckie, POLSKA, tel: (022) 825-04-71, fax: (022) 825-77-30, e-mail: itb@wa.onet.pl, www.itb.pl.

Charakterystyka: Przedmiotem aprobaty są płynne silikonowe środki impregnacyjne o właściwościach hydrofobowych AHYDROSIL K, AHYDROSIL KT/K, SARSIL ME-25, SARSIL H-14/R, SARSIL H-15 i SARSIL W. AHYDROSIL K – 20% wodny roztwór żywicy metylosilikonowej w KOH. AHYDROSIL KT/K – 15,5% wodny roztwór żywicy metylosilikonowej w KOH. SARSIL ME-25; wodna emulsja żywicy metylosilikonowej (zawartość żywicy w emulsji około 25%) z domieszką rozpuszczalników organicznych. SARSIL H-14/R; 5% roztwór żywicy metylosilikonowej w benzynie lakowej. SARSIL H-15; 5% roztwór żywicy metylosilikonowej w węglowodorach izoparafinowych „IZOPAR” lub „SHELLSOL 40D”. SARSIL W – roztwór żywicy metylosilikonowej w benzynie lakowej. Środki AHYDROSIL K, AHYDROSIL KT/K, SARSIL ME-25, SARSIL H-14/R, SARSIL H-15 są wyrobami jednoskładnikowymi. Środek SARSIL W jest wyrobem dwuskładnikowym. Środki AHYDROSIL K, AHYDROSIL KT/K, SARSIL ME-25, SARSIL H-14/R, SARSIL H-15 i SARSIL W przeznaczone są do powierzchniowej hydrofobizacji mineralnych materiałów budowlanych w niżej podanym zakresie. AHYDROSIL K, AHYDROSIL K/KT i SARSIL H-15 przeznaczone są do hydrofobizacji elementów betonowych, cegieł i dachówek ceramicznych oraz cegieł silikatowych.

SARSIL ME-25 przeznaczony jest do hydrofobizacji elementów betonowych, cegieł, w tym cegieł silikatowych, piaskowców drobno i gruboporowatych oraz wapieni. SARSIL H-14/R przeznaczony jest do hydrofobizacji elementów betonowych, cegieł i dachówek ceramicznych, cegieł silikatowych. Wyrób ten przeznaczony jest też do hydrofobizacji piaskowców drobno i gruboporowatych oraz wapieni w warunkach sporadycznych rozprysków roztworów soli odladzających.

SARSIL H-14/R stosowany jest przede wszystkim do hydrofobizacji zewnętrznych powierzchni elementów murowych.

SARSIL W przeznaczony jest do hydrofobizacji elementów betonowych, cegieł i dachówek ceramicznych, cegieł silikatowych, tynków cementowych i cementowo-wapiennych. Ponadto wyrób ten przeznaczony jest do hydrofobizacji piaskowców drobno i gruboporowatych oraz wapieni w warunkach sporadycznych rozprysków roztworów soli odładzających. Środki AHYDROSIL K, AHYDROSIL KT/K, SARSIL ME-25, SARSIL H-14/R i SARSIL W mogą być stosowane tylko na zewnątrz pomieszczeń. SARSIL H-15 może być stosowany na zewnątrz i wewnątrz pomieszczeń.

4.6. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: OCENA SKUTECZNOŚCI HYDROFOBIZACJI POWIERZCHNI MATERIAŁÓW

Celem ćwiczenia jest ugruntowanie wiedzy na temat korozji materiałów budowlanych, wywołanych działaniem wody oraz poznanie sposobów zapobiegania przed jej skutkami. Poznanie sposobów i określania szybkości transferu masy wody w materiałach poprzez obserwację zjawisk kapilarnych w badanym materiale. Studenci zapoznają się z procedurami zabezpieczania powierzchniowego materiałów oraz oceniają skuteczność działania handlowych preparatów hydrofobizujących, przy zastosowaniu kilku metod badawczych.

4.6.1. Metodyka badań

Efekt hydrofobizacji można określić na podstawie:

- obserwacji zachowania się wody na zhydrofobizowanej powierzchni,
- wskaźnika absorpcji kropli wody, który określa się na podstawie czasu wnikania kropli wody w materiał bez i po hydrofobizacji powierzchniowej,
- szybkości podciągania kapilarnego wywołanego przez przenikanie wody do powierzchni próbki stykającej się z wodą,
- porównania nasiąkliwości powierzchniowej wodą powierzchni materiału bez i po hydrofobizacji.

Do badań efektywności preparatów do hydrofobizacji stosuje się bloczki wycięte z badanego materiału (jedna część – do badań bez nakładania preparatu w celu porównawczym, dwie części – zabezpieczone preparatem hydrofobowym). Przed nałożeniem preparatu badany materiał należy wysuszyć do stałej masy w temperaturze $70\text{ °C} \pm 5\text{ °C}$ w suszarce laboratoryjnej. Każdy bloczek materiału, może to być cegła ceramiczna, zostaje podzielony na 3 części – są to trzy próbki do badań tego samego materiału. Jedna próbka tzw. wzorcowa (porównawcza), pozostaje niezabezpieczona, ale poddawana jest takim samym badaniom jak dwie pozostałe.

Sprzęt potrzebny do wykonania zadania.

Pędzel, przybory do mierzenia, pipeta lub wkraplacz, sekundomierz, kuwety z wodą, waga analityczna.

Stosowane odczynniki i inne materiały.

Płytki lub beleczki z określonych materiałów budowlanych, woda destylowana.



Fot. 4.4. Stanowisko pod dygestorium do nakładania powłok hydrofobowych

4.6.2. Preparaty hydrofobizujące wykorzystywane w ćwiczeniu

1) Wodny roztwór żywicy metylosilikonowej w KOH (w handlu 20% roztwór, jako AHYDROSIL K).

Nakładanie

Impregnację można wykonać przy użyciu pędzla, natrysku, lub przez zanurzenie małych elementów w roztworze gotowym na ok. 5 minut. Zaleca się przeprowadzenie dwukrotnej impregnacji w krótkich odstępach czasu metodą „wilgotne na wilgotne”. (Drugą warstwę nakładać w zależności od temperatury otoczenia i porowatości materiału nie później niż po upływie 30 minut, tj. dopóki powierzchnia jest wilgotna). Impregnowana powierzchnia powinna być nasycona dokładnie i równomiernie.



2) SARSIL H-15; roztwór (5%) żywicy metylosilikonowej w węglowodorach izoparafinowych

Przygotowanie podłoża:

Podstawowym warunkiem właściwie wykonanej impregnacji jest odpowiednio przygotowana powierzchnia podłoża. Powierzchnia powinna być równomiernie porowata, czysta, sucha a zwłaszcza niezatłuszczona.

Nowe tynki cementowo-wapienne oraz beton można impregnować nie wcześniej niż po upływie 21–28 dni od wykonania tych prac, natomiast spoiny w elewacjach kamiennych po ich całkowitym wyschnięciu. Podłoża naprawiane zaprawami lub szpachlówkami typu PCC można impregnować po upływie 6 dni.

Nakładanie powłoki:

Impregnację można wykonywać przy użyciu pędzla lub natryskowo. Zaleca się dwukrotną impregnację w krótkich odstępach czasu metodą „wilgotne na wilgotne”.

Drugą warstwę nakładać w zależności od temperatury otoczenia i porowatości materiału nie później niż po upływie 30 minut.

3) BARBAKAN

Przed użyciem, należy odpowiednio przygotować powierzchnię zabezpieczającą; oczyścić z brudu i kurzu a preparat nakładać na suche podłoże pędzlem, wálkiem lub przez natrysk. Drugą warstwę nałóżyć po 1–1,5 godz.

4) WallGard Graffiti BARRIER

Preparat może być nakładany pędzlem, wálkiem lub metodą natrysku.

Drugą warstwa zalecana jest w przypadku chropowatych i nieregularnych powierzchni. Dla dokładnej impregnacji zaleca się nakładanie WALLGARD GRAFFITI BARRIER w jednej warstwie do nasycenia podłóža. Na podłóžu porowatym drugą warstwę można nałóżyć po około 20 minutach, przy temperaturze +20°C.

4.6.3. Wykonanie zadania

- **Dla uniknięcia pomyłk, każdą próbkę wyraźnie oznaczyć i opisać:**
 - próbka nr 1 – próbka porównawcza, zwana próbką wzorcową; pozostawić bez zabezpieczania do badań porównawczych,
 - próbka nr 2 – będzie zabezpieczona 1 warstwą preparatu,
 - próbka nr 3 – będzie zabezpieczona 2 warstwami tego samego preparatu.
 - Zmierzyć wszystkie próbki a następnie obliczyć powierzchnie próbek, poddanych działaniu wody.
- **Nanoszenie preparatu hydrofobizującego**
 - Na dwie przeciwległe powierzchnie (mniejsze, nieprzecięte) próbki nr 2 i 3 nanieść pędzlem badane preparaty:
 - jedna powierzchnia do badania nasiąkliwości powierzchniowej,
 - druga do testu kropłowego.
 - Uwaga! Powierzchnie próbek, przeznaczone do badań nasiąkliwości, muszą być zabezpieczone również na przylegających bokach na wysokości ok. 2 cm od każdej krawędzi, ponieważ w dalszych badaniach będą stykały się z wodą, a nawet będą zanurzone w wodzie do wysokości 1 cm.
 - należy nanieść pędzlem na powierzchnie próbek nr 3 drugą warstwę preparatu do hydrofobizacji, stosując metodę „mokre na mokre”. W praktyce drugą warstwę nakłada się w zależności od temperatury otoczenia i porowatości materiału jednak nie później niż po upływie 30 minut.
- **Po ok. 30 min przystąpić do właściwego badania**
 - Zważyć wszystkie trzy próbki na wadze laboratoryjnej (m_s = masa suchej próbki).
 - Umieścić wszystkie próbki w naczyniu z wodą: próbki wzorcowe nr 1 oraz próbki nr 2 i 3 stroną zabezpieczonej powierzchni łącznie z krawędziami. Od tego czasu należy śledzić przebieg podciągania kapilarnego na obserwowanej ścianie materiału.

4.6.4. Badanie szybkości podciągania kapilarnego

Zgodnie z tabelą 4.7. wpisywać wysokość podniesionej wody (od poziomu zanurzenia) po 2, 4, 6, 8, 10, 20, 30, 40, 60 minutach i tuż przed wyciągnięciem próbek z wody.

Szybkość podciągania kapilarnego określić za pomocą wzoru:

$$v = \frac{h}{t}$$

gdzie:

h – wysokość, na jaką została podciągnięta woda;

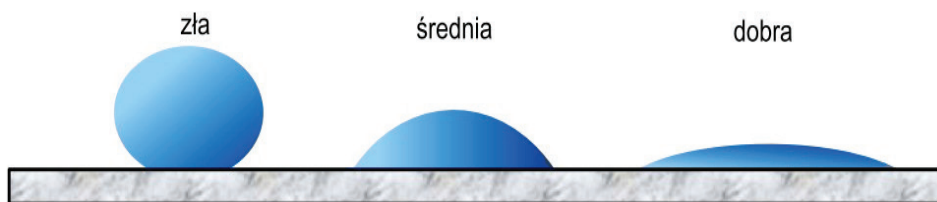
t – czas podciągania.

Na podstawie zapisanych wyników, należy wykonać wykres szybkości podnoszenia kapilarnego tj. zależności wysokości podnoszenia kapilarnego od czasu zanurzenia próbek w wodzie oraz zależność obliczonej szybkości podnoszenia kapilarnego w czasie $h = f(t)$ i $v = f(t)$.

4.6.5. Badania skuteczności działania preparatów do hydrofobizacji powierzchni materiału – ocena na podstawie wskaźnika absorpcji kropli wody.

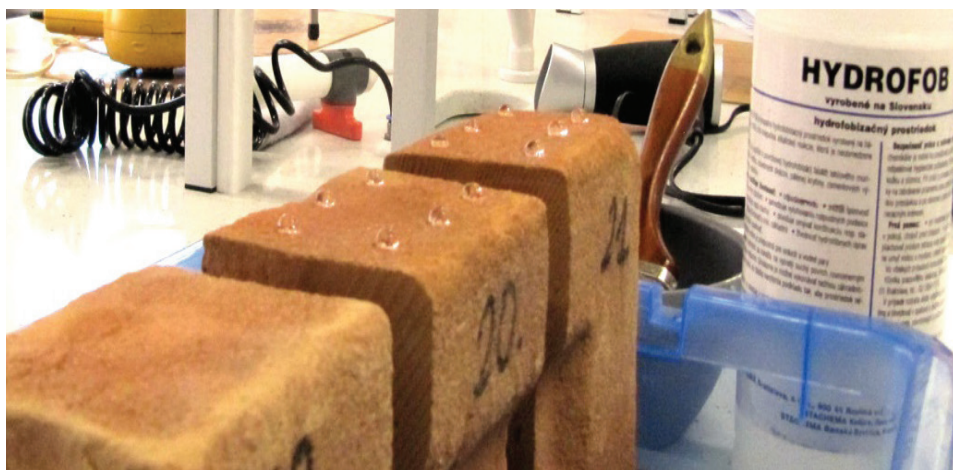
Na górnej, zabezpieczonej powierzchni – próbki nr 2 i 3 i niezabezpieczonej – próbki nr 1 za pomocą pipety lub wkraplacza z wysokości 0,5 cm, umieścić krople wody destylowanej – ok 5 kropli w odległości co 1 cm kropla.

W celu określenia skuteczności zabezpieczenia, należy zaobserwować kształt, jaki przybiera kropla na naniesionym podłożu i mierzyć czas do jej rozpląnięcia. Dla każdego podłoża należy wykonać 3–5 takich pomiarów. Miarą skuteczności hydrofobizacji jest zwilżalność zabezpieczonej powierzchni. Podłoża źle zabezpieczone łatwo i szybko wchłaniają wodę.



Rys. 4.5. Zwilżalność powierzchni

Zmierzyć czas potrzebny na całkowitą absorpcję kropli wody przez powierzchnię zhydrofobizowaną – t_x i przez powierzchnię bez hydrofobizacji – t_n . Jako wynik przyjąć średnią arytmetyczną z pięciu pomiarów dla każdej badanej próbki.



Fot. 4.5. Badanie skuteczności hydrofobizacji cegły ceramicznej preparatem wodorozcieńczalnym Hydrofobem, od lewej próbka niezabezpieczona, zabezpieczona jedną warstwą i dwoma warstwami preparatu po 30 sekundach od nałożenia

Pomiary przeprowadzone dla podłóży zabezpieczonych preparatami należy porównać z analogicznymi dla powierzchni niezabezpieczonej i ocenić skuteczność hydrofobizacji.

W celu obliczenia wskaźnika absorpcji kropli wody przez badaną powierzchnię korzystać z następującego wzoru:

$$WA(\%) = \frac{t_n}{t_x} 100\%$$

gdzie:

WA – wskaźnik absorpcji kropli wody [%]

t_x – czas absorpcji przez powierzchnię zhydrofobizowaną próbki [min];

t_n – czas absorpcji przez powierzchnię próbki bez hydrofobizacji [min].

Następnie obliczyć wskaźnik WR – wskaźnik nieprzepuszczalności wody [%]

$$WR = 100\% - WA(\%)$$

Wykonać odpowiednie wykresy. (Zależność WR od zabezpieczenia próbki materiału danym preparatem jedną i dwoma warstwami i niezabezpieczonej).

4.6.6. Badanie skuteczności hydrofobizacji metodą nasiąkliwości powierzchniowej

Po 1÷2 h (wg wskazówek prowadzącego badania) należy zbadać nasiąkliwość powierzchniową próbki po hydrofobizacji.

Próbki wyciągnąć z wody, osuszyć bibułą i ponownie zważyć (m_w = masa próbki wilgotnej).

Nasiąkliwość powierzchniową próbki bez i po hydrofobizacji obliczyć ze wzoru:

$$n_p = \frac{m_w - m_s}{F}$$

gdzie:

n_p – nasiąkliwość powierzchniowa [kg/m²],

m_w – masa wilgotnej próbki [kg],

m_s – masa suchej próbki [kg],

F – powierzchnia próbki stykająca się z wodą [m²].

Nasiąkliwość powierzchniową próbek po hydrofobizacji ocenić, porównując ją z nasiąkliwością takiej samej próbki bez hydrofobizacji. Wykonać odpowiednie wykresy np. słupkowe. (Nasiąkliwość względna próbki zabezpieczonej preparatem jedno- i dwuwarstwowo i niezabezpieczonej).

4.6.7. Przedstawienie wyników

Wszystkie pomiary i obliczone wyniki badań wpisać do odpowiednich rubryk w tabelach sprawozdawczych wg poniższych wzorów (tabele 4.6, 4.7 i 4.8). Dodatkowo opracować sprawozdanie, gdzie należy załączyć wyniki pomiarów w sposób opisowy i rachunkowy (wypełnione tabele, wszystkie obliczenia, wykresy i wnioski z przeprowadzonych badań).

Wzory sprawozdania

Tabela 4.6. Wyniki badań efektywności preparatów do hydrofobizacji metodą nasiąkliwości powierzchniowej

Rodzaj badanego materiału			
Rodzaj preparatu do hydrofobizacji			
Wyniki badań	Rodzaj próbki		
	Nie zabezpieczona	Zabezpieczona preparatem	
		1 warstwa	2 warstwy
Masa suchej próbki m_s [kg]			
Masa wilgotnej próbki m_w [kg]			
Powierzchnia próbki F [m ²]			
Nasiąkliwość powierzchniowa [kg/m ²]			
Nasiąkliwość masowa [%]			

Tabela 4.7. Wyniki badań skuteczności hydrofobizacji masowej i powierzchniowej badanego materiału metodą wskaźnika absorpcji kropli wody

1	Rodzaj badanego materiału			
2	Rodzaj preparatu do hydrofobizacji			
3	Wyniki badań	Rodzaj próbki		
		Nie zabezpieczona	Zabezpieczona preparatem	
	1 warstwa		2 warstwy	
4	t_n – czas absorpcji kropli wody przez powierzchnię próbki bez hydrofobizacji [min]			
5	t_x – czas absorpcji kropli wody przez powierzchnię zhydrofobizowaną próbki [min]			
6	WA – wskaźnik absorpcji kropli wody [%]			
7	WR – wskaźnik nieprzepuszczalności [%]			

Tabela 4.8. Wyniki badań podciągania kapilarnego

Rodzaj badanego materiału										
L.p.	Wyniki badań	Czas podciągania kapilarnego [min]								
		2	4	6	8	10	20	30	40	60
1.	Wysokość podciągania kapilarnego [cm]									
2.	Prędkość podnoszenia kapilarnego [cm/min]									

5. ZRÓWNOWAŻONY ROZWÓJ W TECHNOLOGII MATERIAŁÓW

Strategia zrównoważonego rozwoju ma na celu spowolnienie procesu wyczerpywania się zasobów surowcowych i energetycznych oraz nieodwracalnych zmian w naturalnym środowisku człowieka. Idealistyczny model stworzenia zamkniętego układu wytwarzania i konsumpcji dóbr, wymieniający z otoczeniem tylko energię ani drugi, wg którego wszystkie materiały konstrukcyjne będą pochodzenia odnawialnego i degradowane przez naturę nie są realne, ale zawierają elementy, które muszą być uwzględniane przez człowieka podczas tworzenia rozwojowej strategii współczesnego świata aby pomagać przyrodzie dostarczać surowców do wytwarzania materiałów, nośników energii do ich przetwarzania, jak też rozwiązywania problemów gromadzenia się odpadów pokonsumpcyjnych.

Podstawą zrównoważonego rozwoju jest minimalizacja zużycia nieodnawialnych surowców i optymalne dostosowanie zużycia materiałów i energii do przewidywanej ich trwałości. Należy zwiększać udział odnawialnych źródeł pozyskiwania surowców i nośników energii w celu oszczędzania dotychczasowych nieodnawialnych, ale też ograniczania zniszczeń w środowisku naturalnym. Konieczne jest oszczędzanie surowców i energii poprzez wytwarzanie dóbr o dużej trwałości, dążenie do wielokrotnego wykorzystania materiałów i energii. Natomiast ograniczenie produkcji jest obecnie mało realne.³³

5.1. RECYKLING W BUDOWNICTWIE

Dyrektywa Unii Europejskiej 2008/98/EC dotycząca odpadów budowlanych i rozbiórkowych (Directive on Construction and Demolition Waste) zakłada, że przed rokiem 2020, 70% tych odpadów powinna być odzyskiwana w drodze recyklingu. Niestety obecna infrastruktura przetwarzania odpadów oferuje tylko ograniczone możliwości ich recyklingu (45%).

Roczna ilość odpadów przemysłowych w Europie Zachodniej wynosi ok. 3 mld ton. Odpady budowlane stanowią 30% ogólnej masy odpadów tj. 850 mln ton. Szacuje się, że ponad 90% trafia na składowiska, degradując środowisko i zajmując duże obszary, szczególnie cenne w granicach miast. Tylko w Austrii, Finlandii i Szwecji zmniejszyła się ilość odpadów powstających podczas prac budowlanych i rozbiórkowych.

Zagospodarowanie w formie recyklingu:

- w Hiszpanii i Luksemburgu wynosi ok. 10%,
- we Włoszech i Irlandii ok. 55%,
- w Austrii 70%,
- w Niemczech, Danii i Holandii sięga aż 90%.

³³ J. Adamczyk, R. Dylewski, *Recykling odpadów budowlanych w kontekście budownictwa zrównoważonego*, Problems of Sustainable Development, 2010, vol.5, no 2

Różnice te wynikają z różnego poziomu świadomości ekologicznej społeczeństw, posiadanej infrastruktury i poziomu technologii, a także krajowej legislacji oraz definicji odpadów w poszczególnych krajach.

Nowa Dyrektywa ma ujednorodnić problem odpadów w UE.

Pomóc ma tak zwana gospodarka odpadami budowlanymi (ang. Construction Waste Management, CWM), zastosowanie konstrukcji DfD (ang. Designed for Deconstruction) – dosłownie „zaprojektowane do demontażu”.

Do środków prewencji w zarządzaniu odpadami budowlanymi i rozbiórkowymi zalicza się m.in.:

- obniżanie materiałochłonności nowych budynków,
- zastępowanie wyburzeń zaplanowanymi rozbiórkami i przez to bardziej przyjaznymi środowisku,
- jak też potrzeba nowych strategii w nowoczesnym zarządzaniu odpadami.

Preferuje się zagospodarowanie użytkowe. Metoda ta nie wymaga zaawansowanych rozwiązań technologicznych, stanowi jedynie wyzwanie w kwestiach organizacyjnych i odbioru społecznego. Szacuje się, że w Europie zaledwie 10% odpadów budowlanych i rozbiórkowych wykorzystuje się w ten sposób.

Ekoprojektowanie powinno być uwzględniane już na etapie projektowania produktów i materiałów wydłużając ich żywotność. Umożliwiłoby pogodzenie norm i standardów, jakie muszą spełniać nowoczesne materiały budowlane z wymaganiami „dyrektywy odpadowej”. Takie zadanie ma spełniać Projekt IRCOW (ang. Innovative Strategies for High-Grade Material Recovery from Construction and Demolition Waste), w ramach którego zostanie podjęta próba sformułowania oraz optymalizacji konfiguracji sieci łańcuchów logistycznych, która ma umożliwić użytkowe wykorzystanie co najmniej 10% mas. konstrukcyjnie przydatnych materiałów i elementów odzyskanych z odpadów budowlanych i rozbiórkowych. Mają być zidentyfikowane czynniki krytyczne (prawne, ekonomiczne, techniczne, środowiskowe i społeczne), które mogą pełnić funkcję stymulatorów lub barier dla użytkowego wykorzystania odzyskanych materiałów i elementów.

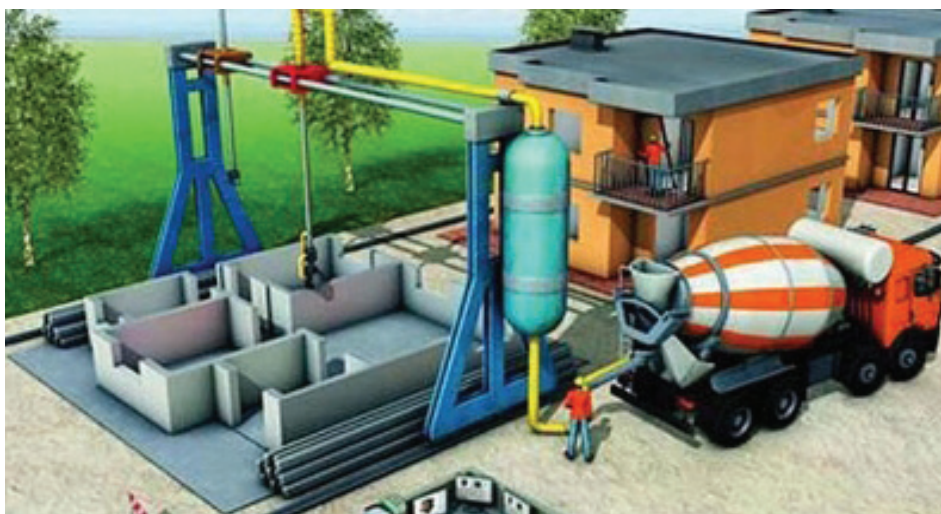
Planuje się opracowanie portalu internetowego, jako narzędzia wspomagającego wdrażanie wypracowanych rozwiązań oraz umożliwiającego włączenie jak najszerszej grupy uczestników do całego łańcucha logistycznego.

We współpracy z firmami budowlanymi oraz rozbiórkowymi i przy udziale decydentów wypracowane będą również zalecenia ułatwiające stosowanie zasad ekoprojektowania do opracowania nowych materiałów i elementów budowlanych.³⁴

Sensacją technologiczną jest tzw. dom z drukarki. Drukowanie 3D polega na nakładaniu na siebie kolejnych warstw materiału w przestrzeni także na ogromną, przemysłową skalę w wyspecjalizowanych dziedzinach, do których należy również budownictwo. Budowa domu jest możliwa, odbywa się z niezwykłą precyzją, końcowy efekt w postaci budynku jest gotowy już po kilku godzinach.

³⁴ M. Stawicka-Wałkowska, *Procesy wdrażania zrównoważonego rozwoju w budownictwie*, Wydaw. ITB, Warszawa 2001

Firmy specjalizujące się w drukowaniu 3D na wielką skalę, zakładają wykorzystanie materiałów z recyklingu (rozbiórek domów), odpadów przemysłowych czy górniczych. Na Uniwersytecie w Kalifornii profesor Behrokh Khoshnevis skonstruował drukarkę 3D, która precyzyjnie buduje dom w oparciu o program komputerowy. Technologia eliminuje konieczność dopasowywania poszczególnych elementów domu na poszczególnych etapach budowy czy ich łączenia za pomocą tradycyjnych metod. Podobne urządzenie wykorzystuje w praktyce chińska firma Win Sun Decoration Design Engineering, która z zastosowaniem technologii drukowania 3D stworzyła w Szanghaju pierwsze osiedle. Jako materiał podstawowy wykorzystano cement wzmocniony włóknem szklanym. Każdy dom został wydrukowany w kilka godzin, cały kompleks powstał w ciągu doby.



Fot. 5.1. Budowanie drukarką 3D³⁵

Ogromna maszyna z ramieniem, posuwająca się wzdłuż szyn, układa kilkucentymetrowe warstwy betonu, z wielką precyzją wznosząc ściany. Tak powstaje budynek w stanie surowym (fot. 5.1).

W przyszłości dzięki nowej technologii drukowania 3D (contour crafting) będzie możliwa budowa domu łącznie z izolacją termiczną, montażem idealnie zwymiarowanych okien, również jego wykończeniem. Wkrótce w Dubaju ma powstać pierwszy wykonywany tą techniką kompleks biurowy (jednopiętrowy budynek o powierzchni ok. 200 m²). Jego opracowania i wydrukowania na sześciometrowej wysokości drukarce 3D podjęli się Chińczycy.

Drukowanie trójwymiarowe skraca czas budowy, może znacząco obniżyć jej koszty i marnotrawstwo materiałów budowlanych. Wydrukowanie niewielkiego domu kosztuje jedynie kilka tysięcy dolarów.

³⁵ www.dom.wp.pl/wiadomosc.html?kat=1036139&title=Ekspresowa-budowa-dom-z-drukarki-3D&wid=17693540&smqzbzicaid=1154a1

Prace związane z technologią trójwymiarowego druku zakładają także odbudowę domu zniszczonego, na przykład w wyniku klęski pogodowej. Przeprowadzone testy udowodniły, że odporność drukowanych budynków na trzęsienia ziemi jest większa niż w przypadku tradycyjnych. Docelowo technologia drukowania 3D ma także rozwiązać problemy mieszkaniowe najuboższych. Nowa technologia budowania ogranicza liczbę miejsc pracy w tradycyjnym sektorze budownictwa, jednak zwiększa zapotrzebowanie na pracowników wyspecjalizowanych do projektowania i drukowania 3D, stanowiących trzon godnej zaufania ekipy budowlanej.

Producent drukarek MX3D, które jako materiał konstrukcyjny wykorzystują metal, już we wrześniu tego roku wybuduje niezwykły most nad jednym z kanałów w Holandii. Projekt powstaje przy współpracy z budowlaną firmą Heijmans oraz twórcami oprogramowania Autodesk. Drukarki 3D (roboty przemysłowe wyposażone w specjalne głowice nagrzewające metal do 1500°C) staną po przeciwległych stronach kanału i rozpoczną budowanie mostu „w powietrzu”, przeszło po prześle, by spotkać się w połowie drogi.³⁶

W ogólnym strumieniu odpadów budowlanych dominują odpady zmieszane zawierające zarówno frakcje organicznie (tworzywa sztuczne, drewno, itp.), jak i nieorganiczne (beton, gips, metale, cegły, ceramika budowlana). Efektywny odzysk to wyzwanie technologiczne, polegające na opracowaniu nowych, wielofunkcyjnych rozwiązań, mogących znaleźć zastosowanie w przypadku różnych scenariuszy wytwarzania odpadów budowlanych.

Obecnie zaledwie 6% kruszyw z recyklingu wykorzystywane jest do wysokowartościowych zastosowań. Z ekonomicznego oraz ekologicznego punktu widzenia wskazane jest, aby rozwiązania mogły być bezpośrednio zastosowane w miejscu wytwarzania odpadów, wskutek czego należałoby eliminować dodatkowe koszty transportu i związane z nim negatywne oddziaływanie na środowisko. Recykling materiałów budowlanych może przyczynić się zarówno do odzysku energii, jak i materiałów.

Wśród odpadów budowlanych zawartość drewna wynosi od 11% do prawie 40% w zależności od kraju. Odpowiednio wysegregowana frakcja drewna może znaleźć zastosowanie do produkcji kompozytów tworzywo-drewno (WPC), stanowiąc nawet do 50% wagowych niezbędnych surowców. Do produkcji kompozytów WPC nadają się także wyselekcjonowane różne rodzaje polimerów, które w połączeniu z drewnem pozwalają na uzyskanie kompozytów WPC o rozmaitych właściwościach. Ostatnia nowelizacja Ustawy o odpadach z dnia 14 grudnia 2012 r. (Dz.U.2013.0.21) wprowadza następującą hierarchię sposobów postępowania z odpadami:

- zapobieganie powstawaniu odpadów,
- przygotowywanie do ponownego użycia,
- recykling,
- inne procesy odzysku,
- unieszkodliwianie.

³⁶ www.tech.wp.pl/kat,1009779,title,most-z-drukarki-3d-stanie-wamsterdamie,wid,17631116,wiadomosc.html?ticaid=1154b5

W „strategii zrównoważonego rozwoju” tworzywa polimerowe spełniają podwójną rolę. Są podmiotem, ponieważ m.in. dzięki małej gęstości, i bardzo dobrym właściwościom użytkowym mogą zastępować metale, a dzięki odporności na działanie różnych czynników mogą być znakomitym budulcem trwałych dóbr konsumpcyjnych, co w wielu miejscach systemu wytwarzania i użytkowania prowadzi do oszczędzania energii (tablica XVIII). Są też celem, ponieważ wyjątkowo nadają się do wielokrotnego wykorzystania surowców i energii.

Recykling metali³⁷ chroni środowisko naturalne nie tylko dzięki zagospodarowaniu odpadów, ale również poprzez zmniejszenie zużycia energii w procesie produkcyjnym. Stal wielokrotnie przetwarzana, nie traci jakości ani swoich właściwości. Do jej przetwarzania we wtórnym procesie zużywa się wielokrotnie mniej energii w porównaniu z ilością energii potrzebną do jej wytworzenia w procesie pierwotnym. Recykling stali to oszczędność 74% energii potrzebnej do pierwotnej produkcji, a przy recyklingu aluminium wartość ta wzrasta do 95%. Proces recyklingu stali pozwala zmniejszyć emisje zanieczyszczeń do atmosfery nawet do 86% w porównaniu do emisji przy produkcji z rudy. Przetworzenie 1 tony złomu pozwala zaoszczędzić 1,5 tony rudy, 0,5 tony koksu, i innych materiałów, redukuje się także ilość zużytej wody i odprowadzanych ścieków. Natomiast 1 tona aluminium pochodząca z recyklingu pozwala zaoszczędzić 4 tony boksytów i 700 kg paliwa, uniknąć emisji do powietrza 35 kg fluorków aluminium.

Recykling metali szlachetnych przynosi również wiele wymiernych korzyści, zarówno ekologicznych (zmniejszenie nakładów energii, redukcja zanieczyszczeń, ochrona zasobów naturalnych, odciążenie składowisk odpadów), jak i ekonomicznych (stabilizacja cen metali na rynku)³⁸. Tradycyjna produkcja metali szlachetnych wiąże się ze wzmożonymi emisjami do atmosfery następujących związków i zanieczyszczeń: dwutlenku siarki, tlenków azotu, związków metali, pyłu, chloru, amoniaku, dioksyn, itp. W procesie recyklingu, ilość szkodliwych emisji ulega znacznemu zmniejszeniu.

Według danych World Gold Council do produkcji 1300 mln telefonów komórkowych zużyto w 2010 roku aż 325 ton złota. W USA rocznie wymienianych jest 130 mln sztuk aparatów, które zawierają około 46 ton srebra, prawie 4 tony złota i 2 tony palladu. A wydobycie metali szlachetnych jest procesem bardzo kosztownym i energochłonnym. W celu uzyskania 1 kg platyny, trzeba wydobyć aż 150 ton rudy z głębokości 1000 m.

Najwięcej metali szlachetnych odzyskuje się w procesie recyklingu reaktorów katalitycznych, czyli popularnych katalizatorów. Srebro odzyskiwane jest ze szlamu anodowego (powstałego w procesie elektorafinacji miedzi i ołowiu), ze złomów jubilerskich, z materiałów fotograficznych (papieru i błon), popiołów, zmiotek, szlamów i innych odpadów. Złoto może być również odzyskiwane i rafinowane poprzez rozpuszczenie złomu w wodzie królewskiej lub w kwasie solnym.

³⁷ I. Wernick, N. J. Themelis, *Recykling Metals for the Environment*, Annual Reviews Energy and Environment, vol. 23, 1998, 465–497

³⁸ J. Merksisz, A. Merksisz-Guranowska, *Recykling metali szlachetnych*, Recykling, 4, 2006

Odzysk platyny, palladu, rodu i irydu osiągnięty jest poprzez redukcję, ekstrakcję lub procesy elektrolityczne. Rafinacja odbywa się za pomocą technik hydro-metalurgicznych.

Tabela 5.1. Produkcja światowa metali z recyklingu złomów (w % globalnej produkcji)

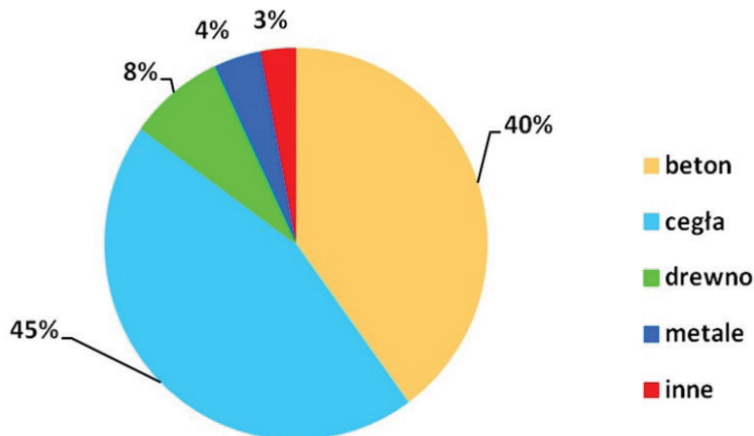
Metale	aluminium	miedź	cynk	ołów	nikiel	stal nierdz.	stal
%	25	40	30	35	20	45	40

5.1.1. Recykling w technologii betonu

Ustawa z dnia 14 grudnia 2012 r. o odpadach wprowadziła istotne zmiany przepisów regulujących gospodarkę odpadami, w tym również budowlanych. Wyznażyła konkretne cele w zakresie recyklingu i ponownego użycia odpadów, zobowiązując państwa członkowskie do podjęcia kroków niezbędnych do ich osiągnięcia.

Wprowadzając podstawy zrównoważonego rozwoju w technologii betonu, należy minimalizować zużycie nieodnawialnych surowców, jak też optymalizować dostosowanie zużycia materiałów i energii do przewidywanej trwałości obiektów.³⁹

Priorytety to stosowanie wody z recyklingu, kruszywa z recyklingu oraz optymalizacja składu betonu (klasa cementu i dodatki). Biorąc pod uwagę, że w ostatniej fazie dojrzewania betonu na procesy chemiczne związane z karbonatyzacją z powietrza atmosferycznego pobierany jest dwutlenek węgla, można zaliczyć takie prowadzenie technologii za przyjazne środowisku naturalnemu. Dobór cementu też ma znaczenie z punktu widzenia ekologii, ponieważ podczas produkcji tony cementu CEM III/B wydziela się 216 kg cieplarnianego CO₂ tj. ponad 3,5 razy mniej niż przy CEM I.



Rys. 5.1. Procentowy udział głównych odpadów budowlanych z rozbiórki w Europie

³⁹ M. Kozłowski, M. Sawicki, *Recykling materiałów rozbiórkowych*, Recykling, 11, 2004

- W odpadach budowlanych można wyróżnić następujące grupy:⁴⁰
- gruz budowlany – z konstrukcji betonowych, żelbetowych, ceglanych,
 - stal konstrukcyjna i zbrojeniowa, a także inne metale,
 - drewno,
 - materiały wykończeniowe (np. szkło, materiały izolacyjne, tworzywa sztuczne),
 - ziemia z wykopów,
 - gruz drogowy.

5.1.1.1. Kruszywo z recyklingu

W katalogu odpadów gruz w postaci odpadów z budowy, remontów i demontażu obiektów budowlanych oraz infrastruktury drogowej zaklasyfikowany jest jako:

- gruz betonowy pod kodem – 17 01 01,
- gruz ceglany pod kodem – 17 01 02,
- zmieszane opady z betonu, gruzu ceglano-ceramicznego, odpadów ceramicznych i elementów wyposażenia, nie zawierające substancji niebezpiecznych – 17 01 07.

Istnieje wiele możliwości zagospodarowania odpadów gruzu betonowego między innymi:⁴¹

- jako substytut kruszywa do betonów,
- na nasypy lub podbudowy drogowe,
- do wzmocnienia gruntów,
- do warstw drenujących i wyrównawczych,
- do rekultywacji składników i zapełniania wyrobisk.

Gruz rozbiórkowy z wyburzonych budynków i frezowanych nawierzchni drogowych nie musi zalegać na wysypiskach – po przetworzeniu może być np. użyty do podbudowy dróg czy fundamentów.

Takie postępowanie oznacza nie tylko mniejsze zanieczyszczenie środowiska, ale także zysk dla firm budowlanych (materiał, który powstał w wyniku recyklingu, jest tani).

Betonowy i asfaltowy gruz rozbiórkowy jest przerabiany przez mobilne stacje kruszenia. Aplikacje takie łączą mobilność z wydajnością.

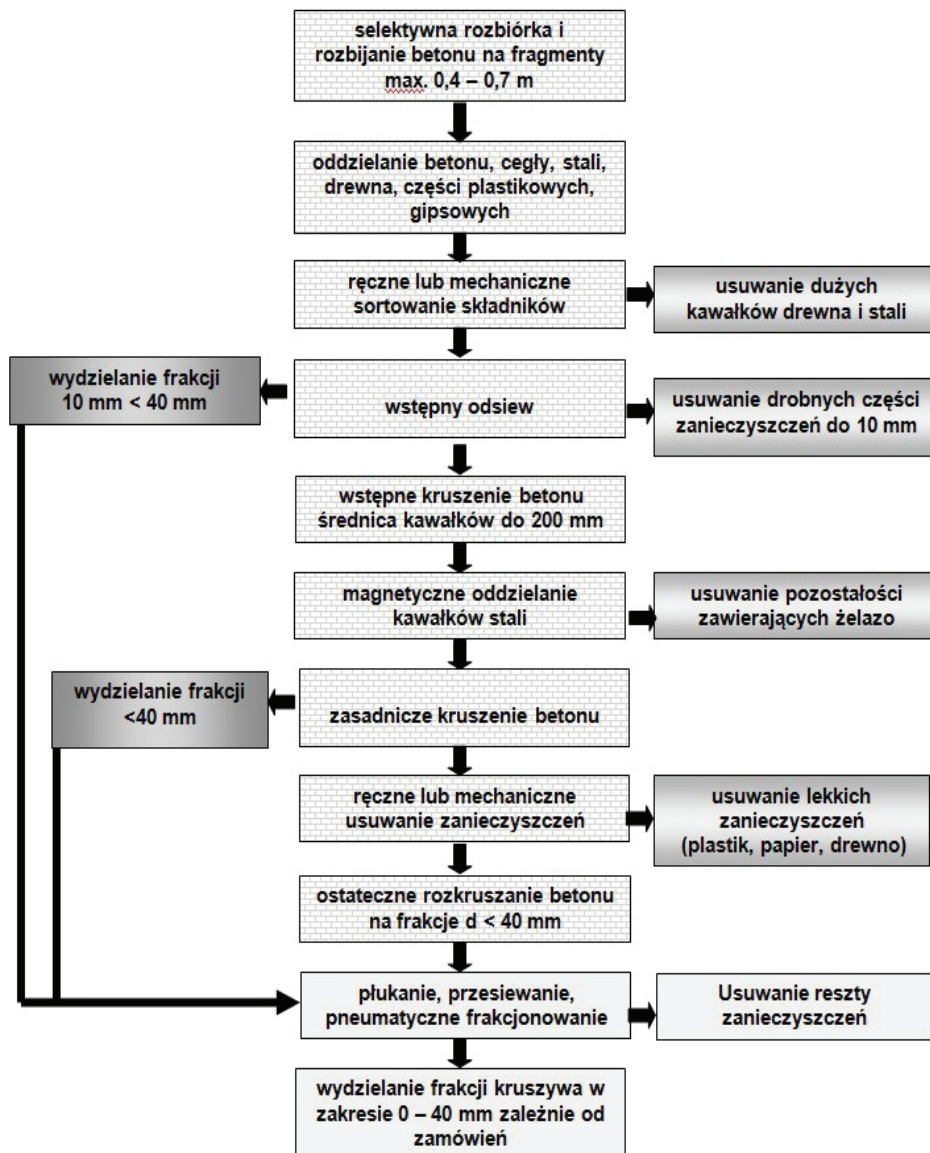
Kruszywa wtórne pozyskiwane są w sposób systemowy za pomocą specjalistycznego sprzętu. Należy skoordynować wiele działań, do nich należą:

- selektywna rozbiórka obiektu, z podziałem na grupy materiałowe,
- wstępne rozbijanie dużych elementów i segregacja materiałów,
- transport gruzu do zakładu przetwórczego – w przypadku dużego obiektu zlokalizowanie linii przetwarzania bezpośrednio w sąsiedztwie rozbieranego obiektu,
- wstępne kruszenie i oddzielanie stali zbrojeniowej i innych zanieczyszczeń,

⁴⁰ M. Bołtryk, E. Pawluczuk, *Modyfikacja wybranych właściwości betonów cementowych na kruszywie z recyklingu*, „Inżynieria i Budownictwo” nr 6, 2011

⁴¹ B. Zajac, I. Gołębiewska, *Ewolucja technologii recyklingu betonu*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 49, 5, 2010

- kruszenie zasadnicze,
- frakcjonowanie,
- ewentualne uszlachetnienie,
- pakowanie,
- dystrybucja.



Rys.5.2. Przetwarzanie gruzu betonowego w kruszywa

Niekorzystne cechy to obecność zaprawy, która powoduje wyższą nasiąkliwość o około 40% w stosunku do kruszywa naturalnego. Wodożądność zwiększa się wraz ze wzrostem porowatości betonu, z którego powstało. Zawartość części pylistych wpływa na wzrost ilości wody potrzebnej do przygotowania mieszanki betonowej.

Odpowiednie frakcje stanowią produkt, który doskonale nadaje się do powtórnego wykorzystania, np.: przy budowie drogi, wałów, nasypów kolejowych, nieprzepuszczalnych wykładzin, czasz osadników podziemnych, do utwardzenia terenu, do produkcji mieszanek betonowych. Wysokie proporcje cementu i pyłu betonowego dają dużo lepsze właściwości wiążące niż piasek z typowych żwirowni.

5.1.1.2. Woda zarobowa z recyklingu

Wodę wykorzystywaną w budownictwie do zarabiania betonów, mas gipsowych, zapraw itp. określa się mianem wody zarobowej. Woda zarobowa stanowi istotny składnik mieszanek i dlatego jej jakość znacząco wpływa na właściwości technologiczne oraz przebieg procesu wiązania i twardnienia wszelkiego rodzaju spoiw i mas budowlanych. Obecne w wodzie zarobowej składniki organiczne i nieorganiczne mogą pogarszać parametry wytrzymałościowe stwardniałych spoiw budowlanych, powodować powstawanie plam i przebarwień na ich powierzchni oraz inicjować procesy korozji zbrojenia w żelbecie.

Woda zarobowa do betonu posiada swoją normę prawną PN-EN 1008:2004 Woda zarobowa do betonu – *Specyfikacja pobierania próbek, badanie i ocena przydatności wody zarobowej do betonu, w tym wody odzyskanej z procesów produkcji betonu.*

Jakość wody stosowanej do wytwarzania betonu może wpływać na czas wiązania, rozwój wytrzymałości betonu i ochronę zbrojenia przed korozją. Podczas oceniania przydatności wody do wytwarzania betonu zaleca się brać pod uwagę zarówno skład wody, jak i zastosowanie wytwarzanego betonu.

Tabela 5.2. Wymagania ogólne dotyczące wstępnej oceny wody zarobowej wg PN-EN 1008

Wymagania	
Oleje i tłuszcze	nie więcej niż widoczne ślady
Detergenty	po intensywnym wymieszaniu, ewentualna piana powinna zaniknąć w ciągu 2 minut
Barwa	barwa powinna być oceniana jakościowo, jako bladożółta lub jaśniejsza
Zawiesiny	woda nie powinna zawierać zawiesiny, np. grudek, kłaczków
Zapach	bez zapachu, z wyjątkiem zapachu dopuszczalnego w przypadku wody pitnej, woda nie powinna wydzielać zapachu gnilnego
Kwasy	pH \geq 4
Substancje humusowe	po dodaniu NaOH barwa powinna być jakościowo oceniana, jako żółtawobrzozowa lub jaśniejsza

W normie PN-EN 1008:2004 określono wymagania stawiane wodzie zarobowej. Wymagania dotyczące oceny wody zarobowej do betonów podano w tabelach 5.2 i 5.3.

Przydatność wody do wytwarzania betonu zależy od jej pochodzenia. Można rozróżnić następujące rodzaje wody:

- woda pitna, przydatna do stosowania – nie wymaga badania,
- woda odzyskiwana z procesów przemysłu betonowego – powinna być badana,
- woda ze źródeł podziemnych – powinna być badana,
- woda z kanalizacji – nie nadaje się do stosowania w betonie,
- naturalna woda powierzchniowa i woda ze ścieków przemysłowych – jej przydatność należy ocenić po przeprowadzeniu badań,
- woda morska lub woda słonawa – może być stosowana do betonów nie zawierających elementów metalowych, jest nieodpowiednia do wytwarzania betonu zbrojonego i betonu sprężonego.

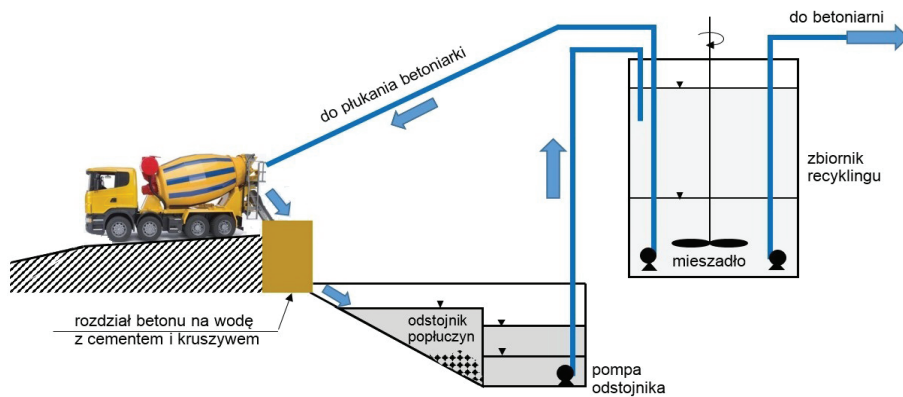
Ze względu na deficyt wody w naszym kraju należy używać wody z recyklingu. Powszechnie do zarabiania betonów zagospodarowuje się wodę używaną do mycia urządzeń i betonowozów z resztek betonu (rys. 5.3).

Woda taka powinna spełniać następujące warunki:

- pH do 12,5–13,0;
- gęstość > 1,0 ale do 1,47 kg/dm³, (duża gęstość dotyczy zawiesiny cementu w wodzie)
- zawartość chlorków – nie stwarzająca zagrożenia korozją chlorkową,
- zawartość siarczanów – od 50 do 85% wartości dopuszczalnej w normie,
- zawartość alkaliów – zbliżona do kryterium normowego.

Tabela 5.3. Wymagania dotyczące szkodliwych zanieczyszczeń

Składnik	Przeznaczenie	Maksymalna zawartość w mg/dm³
Chlorki, Cl ⁻	beton sprężony	500
	beton zawierający elementy metalowe	1000
	beton nie zawierający elementów metalowych	4500
Siarczany, SO ₄ ²⁻	do wszystkich zastosowań	2000
Cukry	do wszystkich zastosowań	100
Fosforany, jako P ₂ O ₅	do wszystkich zastosowań	100
Azotany, NO ₃ ⁻	do wszystkich zastosowań	500
Ołów, Pb ²⁺	do wszystkich zastosowań	100
Cynk, Zn ²⁺	do wszystkich zastosowań	100



Rys. 5.3. Recykling wody w betoniarniach odbywa się w układzie: – odstojnik popłuczyn z betonowozów i betoniarni, – pompownia popłuczyn po oddzieleniu kruszyw, – zbiornik recyklingu z mieszadłem wolnoobrotowym pracującym 24 godz./dobę

5.2. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: OCENA PRZYDATNOŚCI WODY Z RECYKLINGU DO CELÓW ZAROBOWYCH

Celem ćwiczenia jest zapoznanie studenta z podstawowymi kryteriami, jakie powinna spełniać woda, aby mogła być zastosowana jako woda zarobowa do betonu. Wymagania ogólne przedstawiono w tabelach 5.1 natomiast wymagania związane z obecnością poszczególnych zanieczyszczeń chemicznych w wodzie przedstawiono w tabeli 5.2.

Zadanie polega na zbadaniu próbki wody wskazanej przez prowadzącego, określeniu wybranych parametrów jakościowych i ilościowych oraz opracowanie wniosków. Ze względu na ograniczony czas ćwiczeń badania nie obejmują całego zakresu wymagań wynikających z normy. Zakres wykonywanych na zajęciach badań wody zarobowej określa prowadzący ćwiczenia laboratoryjne.

Prawidłowe wykonanie badań wody zarobowej powinno być poprzedzone zapoznaniem się z materiałem zawartym w podręczniku Szymura T. „Chemia w inżynierii materiałów budowlanych” cz.1. rozdział 12. Wykonanie analizy jakościowej i ilościowej wymaga również przypomnienia materiału zawartego w rozdziale 7 „Analiza jakościowa”, i r. 8 „Analiza ilościowa” cz. 1. podręcznika.

5.2.1. Wykonanie badań wody zarobowej

1) Ocena barwy badanej wody

Oceń wzrokowo barwę i przezroczystość badanej próbki (przezroczysta, opalizująca, mętna, z osadem).

2) Oznaczanie zawartości cukrów

Oznaczanie polega na porównaniu barwy wody badanej (po dodaniu odpowiednich odczynników) z barwą wzorców.

Wykonanie oznaczenia:

Do zlewki o pojemności 100 cm³ odmierzyć cylindrem miarowym 50 cm³ badanej wody i dodać 1 cm³ kwasu solnego o stężeniu 1 mol/dm³; zlewkę przykryć szkiełkiem zegarkowym i ogrzewać przez 30 min w łaźni wodnej z wrzącą wodą (nie gotować).

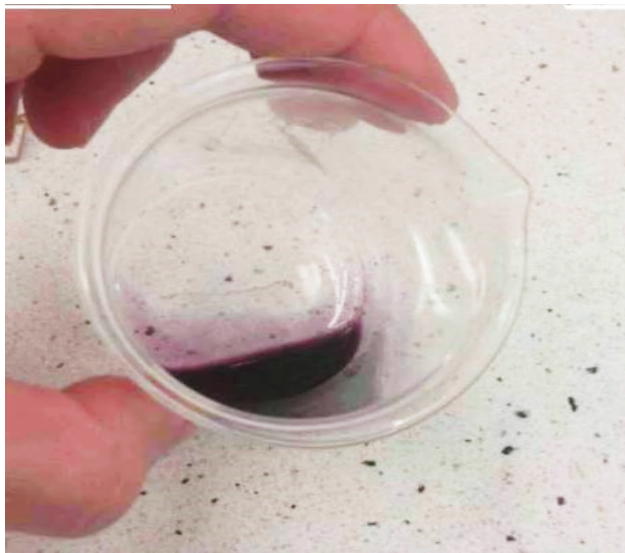
Po ostudzeniu, wodą zawartą w zlewce, wypłukać kilkakrotnie czystą probówkę. Woda pozostała na ściankach probówki poddana jest dalszemu badaniu.

Do zwilżonej probówki dodać 3 krople 5% roztworu naftolu oraz 1 cm³ stężonego H₂SO₄, po wymieszaniu obserwować zabarwienie roztworu. Przygotować porównawcze roztwory cukru i określić przybliżoną zawartość cukru według tabeli 5.4.

Tabela 5.4. Zależność barwy analizowanego roztworu od zawartości cukru

Barwa roztworu	Przybliżona zawartość cukrów mg/dm ³
Fioletowo czerwona – powstająca natychmiast	powyżej 500
Czerwono różowa – powstająca po kilkusekundach	100
Jasnoróżowa – po upływie 1–2 minut	5

Jeżeli ciecz zabarwi się na kolor fioletowy (w warunkach wykonywanego ćwiczenia), to należy przyjąć, że woda taka nie nadaje się do celów zarobowych.



Fot. 5.2. Badanie próbki wody zawierającej cukier powyżej 500 mg/dm³

3) Określenie odczynu wody

Pomiaru pH wody dokonać przy użyciu pH-metru. Upewnić się u prowadzącego ćwiczenia czy pH-metr został wcześniej wykalibrowany.

Kalibracja pH-metru: Do naczynka pomiarowego (z tworzywa sztucznego) wlać do 1/3 wysokości roztwór buforowy o pH = 4,0. Ostrożnie wyjąć elektrodę pomiarową z pojemniczka. Opłukać ją wodą destylowaną z tryskawki podstawiając pod nią zlewkę.

Następnie zanurzyć ją do naczynka z roztworem buforowym i sprawdzić czy wyświetlacz wskazuje właściwe pH. Ewentualną różnicę skorygować z dokładnością do 0,05 jednostki. Tak samo postąpić w przypadku roztworu buforowego o pH 7,0. Po zakończeniu skalowania roztwór buforowy wlać z powrotem do butelki a elektrodę i naczynko pomiarowe starannie przepłukać wodą z tryskawki. Następnie przed właściwym pomiarem przepłukać elektrodę wodą badaną.

Jeżeli jest bardziej skomplikowany model pehametru, kalibrację wykonać wg instrukcji, wyłożonej na stanowisku pracy.

Pomiar pH wody badanej:

Zmierzyć pH wody badanej wlewając ją kilkakrotnie do naczynka. Pomiar zakończyć gdy wyniki trzech kolejnych próbek różnią się nie więcej niż 0,05 jednostki. Czas pomiaru każdej próbki ograniczyć do około 0,5 minuty.

4) Badanie obecności substancji humusowych

Do próbki wlać około 5 ml badanej wody i dodać około 5 ml 3 % roztworu wodorotlenku sodu (NaOH). Próbką dobrze wstrząsnąć i odstawić próbkę na czas 1 godziny, po czym ocenić wzrokowo zabarwienie próbki. Ocenić na podstawie tabeli 12.1.

5) Ocena obecności detergentów, olejów i tłuszczów

- a) Próbkę badanej wody o objętości około 8 ml umieścić w próbce. Próbkę zatkać i energicznie wstrząsać przez 30 sekund. Zaobserwować czy na powierzchni badanej wody wytwarza się piana.
- b) Następnie próbkę umieścić w miejscu nienarażonym na drgania. Jeżeli na powierzchni próbki powstawała piana to ocenić czy po okresie 2 minut piana nadal się utrzymuje oraz czy występują wizualne oznaki obecności olejów i tłuszczów.

6) Ocena obecności zawiesin

Po okresie 30 minut sprawdzić czy z wody wydzielił się osad. Jeżeli osad jest obecny oszacować jego objętość i przeliczyć na objętość próbki równą 80 ml (porównaj z danymi w tabeli 5.1).

7) Ocena zapachu

Następnie ocenić zapach próbki. Określić czy zapach jest roślinny – R, gnilny – G czy specyficzny – S. Może być też brak zapachu.

8) Oszacowanie zawartości jonów siarczanowych

W próbce umieścić około 1 ml badanej próbki i następnie dodać 4 ml wody destylowanej oraz 2,5 ml 10 % kwasu solnego (HCl) oraz 2,5 ml 10 % roztworu BaCl₂.

Brak osadu lub jego znacznie opóźnione powstawanie (po czasie dłuższym niż 1 minuta) świadczy o tym, że zawartość jonów siarczanowych w badanej wodzie nie przekracza 2000 mg/dm³.

Wytrącenie obfitego osadu siarczanu baru może świadczyć o obecności jonów siarczanowych w ilości większej niż 2000 mg/dm^3 . W takim przypadku, po konsultacjach z prowadzącym zajęcia, ewentualnie przeprowadzić próby ilościowe.

9) Oznaczenie siarkowodoru

Badaną wodę wlać do próbówki – do połowy objętości. Dodać kilka kropeł 3M HCl . Wylot próbówki przykryć bibułą nasączoną octanem ołowiu(II) $(\text{CH}_3\text{COO})_2\text{Pb}$. Zawartość próbówki lekko podgrzać (fot. 5.3). Zaciemnienie bibuły świadczy o obecności w wodzie H_2S w stężeniu ponad 20 mg/dm^3 .

Rozcieńczyć wodę i powtórzyć próbę z octanem ołowiu. Jeżeli wynik będzie pozytywny należy przeprowadzić analizę ilościową.

10) Oszacowanie zawartości jonów fosforanowych oraz jonów chlorkowych

Do badanej próbki wody w próbówce o objętości około 5 ml , dodać 5 ml roztworu azotanu(V) srebra (AgNO_3) o stężeniu $0,5 \text{ mol/dm}^3$. Próbkę wymieszać, wstrząsając.

a) Wytrącenie żółtego osadu fosforanu(V) srebra może świadczyć o obecności jonów fosforanowych (w przeliczeniu na P_2O_5) w ilości większej niż 100 mg/dm^3 . Brak osadu wskazuje, że zawartość jonów fosforanowych w badanej wodzie nie przekracza 100 mg/dm^3 .

b) Wytrącenie natomiast białego osadu świadczy o obecności jonów chlorkowych. Jeżeli powstaje osad w ilościach obfitych, należy po skonsultowaniu z osobą prowadzącą zajęcia, przeprowadzić próby ilościowe.

Wytrącenie jasnożółtego osadu może świadczyć o obecności zarówno fosforanów jak i chlorków. Należy wówczas do próbówki z żółtym osadem dodać parę kropli kwasu azotowego. Jeżeli osad żółty rozpuści się i zostanie tylko biały to znaczy, że w wodzie badanej są jony PO_4^{3-} i Cl^- .



Fot. 5.3. Po lewej: jasnożółty osad po dodaniu AgNO_3 może świadczyć o obecności fosforanów i chlorków. Po prawej: brak zaciemnienia bibuły oznacza zawartość H_2S poniżej 20 mg/dm^3

11) Oszacowanie zawartości ołowiu

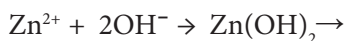
Do badanej próbki wody o objętości około 5 ml, umieszczonej w probówce, dodać 5 ml roztworu jodku potasu (KI) o stężeniu 1 mol/dm³ i wstrząsnąć. Wytrącenie obfitego żółtego osadu jodku ołowiu(II) łatwo rozpuszczającego się w nadmiarze odczynnika wytrącającego może świadczyć o obecności jonów Pb²⁺ w ilości większej niż 100 mg/dm³.



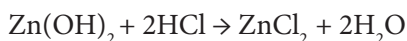
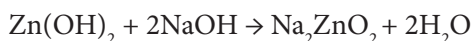
Brak osadu wskazuje, że zawartość jonów ołowiu(II) w badanej wodzie nie przekracza 100 mg/dm³.

12) Oszacowanie zawartości cynku

Do badanej próbki wody o objętości około 5 ml, umieszczonej w probówce, dodać 5 ml roztworu NaOH o stężeniu 1 mol/dm³ i wymieszać poprzez wstrząśnięcie. Wytrącenie białego galaretowatego osadu wodorotlenku cynku(II) może świadczyć o obecności w roztworze jonów Zn²⁺ w ilości większej niż 100 mg/dm³.



Osad rozpuszcza się zarówno w kwasach jak i w zasadach oraz w nadmiarze odczynnika wytrącającego.



Brak osadu wskazuje, że zawartość jonów cynku(II) w badanej wodzie nie przekracza 100 mg/dm³.

13) Oznaczanie twardości ogólnej metodą testową

Zanurzyć do wody pasek testowy na twardość i odczytać ze skali wzorcowej szacunkową wartość twardości. Twardość można oznaczyć metodą miareczkową. Szczegółowy opis oznaczenia znajduje się w pierwszej części podręcznika w rozdziale 8.3.

14) Oszacowanie gęstości wody poprzez pomiar przewodnictwa właściwego wody

Wskaźnikiem zawartości soli rozpuszczonych w wodzie jest jej przewodność. Przewodność właściwa (κ) jest to odwrotność rezystancji słupa cieczy, zawartego pomiędzy elektrodami o powierzchni 1 cm² w odległości 1 cm. W praktyce ze względu na trudności w wykonaniu naczynka pomiarowego lub elektrody zanurzeniowej o dokładnie wymaganych wymiarach ($S = 1 \text{ cm}^2$, $l = 1 \text{ cm}$) stosuje się układy pomiarowe o wymiarach zbliżonych, które kalibruje się we wzorcowych roztworach (KCl). W wyniku kalibracji otrzymuje się współczynnik „k” zwany stałą naczynka, który spełnia równanie:

$$\kappa = k \cdot \Lambda \text{ [}\mu\text{S cm}^{-1}\text{]}$$

gdzie:

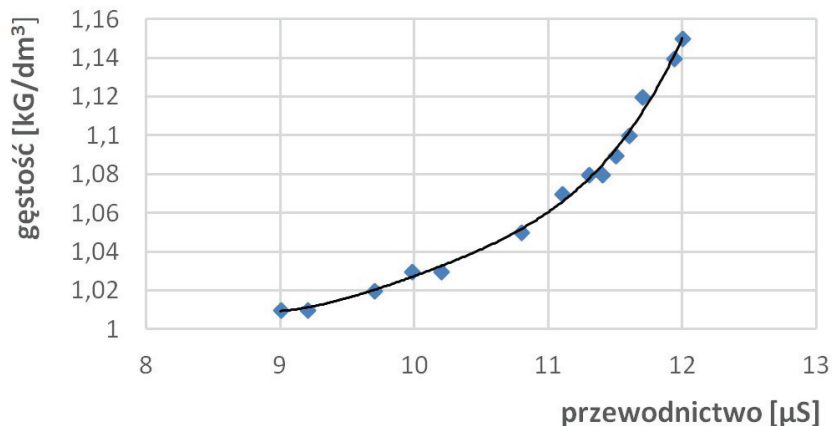
Λ - przewodność badanej wody [μS] (mikrosimensy)



Fot. 5.4. Stanowisko do pomiaru przewodnictwa właściwego wody

Pomiaru przewodności „dokonuje się przez przyłożenie do elektrod niewielkiego napięcia sinusoidalnego i wyznaczenie natężenia prądu płynącego przez roztwór. Wielkość napięcia odczytuje się na mierniku, wyskalowanym w jednostkach przewodności. Woda destylowana używana w laboratorium powinna mieć przewodność w zakresie od kilku do kilkunastu mikrosimensów.

Zmierzyć przewodnictwo właściwe wody przy pomocy konduktometru. Wartość gęstości wody odczytać z wykresu na rys. 5.4.



Rys. 5.4. Szacunkowe określanie gęstości wody zarobowej z recyklingu na podstawie jej przewodnictwa właściwego

5.2.2. Opracowanie wyników badań

Sprawozdanie należy opracować wg wzoru (tabela 5.5). Otrzymane wyniki badań wody z recyklingu należy porównać z dopuszczalnymi wartościami, zgodnie z normą (tabele 5.2 i 5.3). Opracować wnioski, w których należy określić zagrożenia, związane z obecnością zanieczyszczeń wody, w ilościach poza normowych (patrz rozdział 12 cz. 1 podręcznika).

Tabela 5.5. Ocena przydatności wody z recyklingu do celów zarobowych

L.p.	Rodzaj oznaczenia	Analiza jakościowa		Analiza ilościowa	
		metoda	wynik	metoda	wynik
1.	barwa	kolorymetr. wizualna			
2.	cukry	kolorymetr. wizualna			
3.	odczyn	test		pH-metryczna	
4.	humusany	kolorymetr. wizualna			
5a.	detergenty	wzrokowa			
5b.	oleje/tłuszcze	wzrokowa			
6.	osad	wzrokowa		szacunkowa	
7.	zapach	organoleptyczna			
8.	siarczany	z $BaCl_2$		miareczkowa	
9.	siarkowodór	$(CH_3COO)_2Pb$		kolorymetryczna	
10a.	fosforany	z $AgNO_3$		miareczkowa	
10b.	chlorki	z $AgNO_3$		miareczkowa	
11.	ołów	z KI			
12.	cynk	z NaOH			
13.	twardość	test		miareczkowa	
14.	gęstość	wzrokowa		pośrednia	
15.	Wnioski końcowe:				

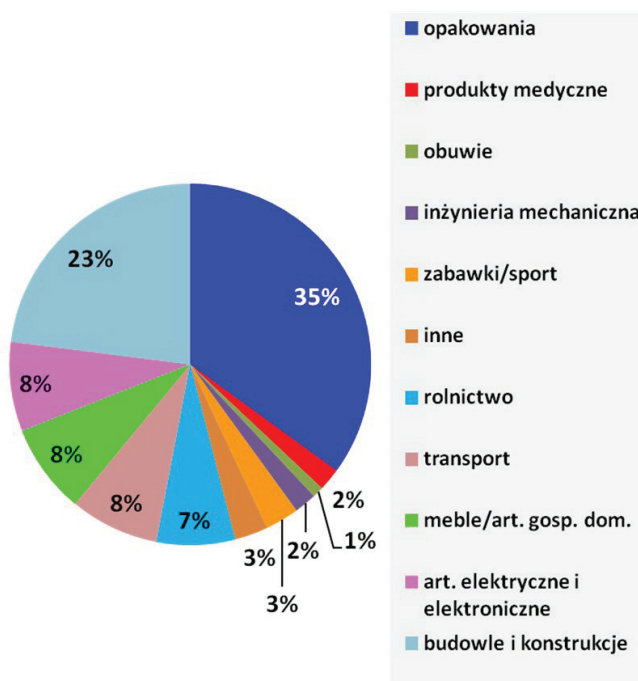
5.3. RECYKLING TWORZYW POLIMEROWYCH

Tworzywa polimerowe i ich kompozyty mają ogromne znaczenie i zastosowanie praktycznie we wszystkich dziedzinach przemysłu (tablica XVIII, XIX).

W przemyśle motoryzacyjnym stosowane są w wyposażeniu zewnętrznym (drzwi, maski, zderzaki, błotniki), jak też wewnątrz samochodów (deski rozdzielcze, panele wewnętrzne, siedzenia, wykończenia tapicerki, kokpity, pokrywy zaworów, rury wydechowe, zbiorniki płynów, uszczelki, itd.). Przemysł sportowy i rekreacyjny, zwłaszcza sprzęt do sportów zimowych czy wodnych, produkuje głównie z tworzyw sztucznych.



Fot. 5.5. Wyroby z poliwęglanu, z lewej tarcza policyjna, z prawej zadaszenie z poliwęglanu komorowego



Rys. 5.5. Procentowy udział tworzyw sztucznych w różnych gałęziach przemysłu

Przemysł elektroniczny czy wytwarzający artykuły gospodarstwa domowego stosuje te tworzywa powszechnie, np. w aparatach telefonicznych, sprzęcie komputerowym, AGD, RTV, meblach, itd. Tak samo przemysł opakowaniowy, tekstylny, medyczny, maszynowy. Procentowy udział tworzyw sztucznych na świecie w różnych dziedzinach gospodarki przedstawia rys. 5.5.

Przemysł budowlany jest odbiorcą ponad 20% produkowanych tworzyw sztucznych. Tworzywa wykorzystywane w budownictwie z założenia przeznaczone są na długi okres użytkowania, więc nie są źródłem dużej ilości odpadów. Zastosowanie tworzyw sztucznych w sektorze budowlanym ciągle rośnie, nie ogranicza się tylko do obiektów o przeciętnym standardzie, zastępują one również w coraz większym stopniu materiały tradycyjne. Tworzywa umożliwiają wykonanie konstrukcji lżejszych, łatwiejszych w demontażu, eliminując zabezpieczenia antykorozyjne, a ostateczny rachunek przedstawia także niższe koszty. Z tworzyw sztucznych wykonuje się detale (płyty, pręty, arkusze, profile, itd.), materiały powłokowe (lakiery, farby, impregnaty), spoiwa, kleje, kity, włókna syntetyczne, laminaty, materiały kompozytowe, itd. Dominującym materiałem spośród tworzyw sztucznych w budownictwie jest polichlorek winylu, stosowany między innymi do produkcji okien, drzwi, rur, kabli oraz wykładzin podłogowych.

Podstawowe, korzystne właściwości materiałów polimerowych:

- łatwość przetwórstwa i formowania,
- mała gęstość (korzystny stosunek wytrzymałości mechanicznej do gęstości),
- odporność na korozję,
- zróżnicowane właściwości mechaniczne: od wysoko modułowych i sztywnych po materiały o dużej elastyczności,
- odporność chemiczna,
- zróżnicowane właściwości elektryczne: od izolatorów po tworzywa przewodzące,
- możliwość barwienia i otrzymywania wyrobów transparentnych.

Tworzywa te posiadają jednak też wady:

- niższa twardość i wytrzymałość mechaniczna w porównaniu z metalami,
- zjawisko pełzania pod obciążeniem,
- ograniczona odporność termiczna, szczególnie w przypadku termoplastów,
- palność i toksyczność produktów ich spalania.

Ze względu na długi okres „życia”, deponowanie odpadów z tworzyw sztucznych na składowiskach nie stanowi właściwego sposobu ich zagospodarowania, nie jest zgodne z ekologią ani też z zasadą zrównoważonego rozwoju:⁴²

Są trzy kierunki zagospodarowania odpadów z tworzyw sztucznych:

- recykling materiałowy – metoda najprostsza, najmniej kosztowna, najbardziej rozpowszechniona
- recykling surowcowy – wymaga złożonych i kosztownych instalacji,
- recykling energetyczny – wymaga złożonych i kosztownych instalacji, problem stanowią pozostałości po spaleniu i sprzeciw społeczeństwa wobec budowy tego typu obiektów

Obecnie możliwości recyklingu odpadów tworzyw sztucznych są bardzo szerokie, zarówno w formie odzysku materiałowego, surowcowego, jak i odzysku energii. Wybór procesu utylizacji zależy od składu jakościowego odpadu.

⁴² J. Kijeński, A. Błędzki, R. Jeziorska, *Odzysk i Recykling materiałów polimerowych*, Wydaw. Naukowe PWN, 2011

Odpady tworzyw sztucznych, pochodzące z selektywnej zbiórki, są najczęściej poddawane odzyskowi materiałowemu, wymagana jest wówczas jednorodność i wysoka czystość odpadu, aby wytworzyć nowy produkt, spełniający wymogi jakościowe. Odpad z tworzyw sztucznych, po obróbce wstępnej, stanowi jednorodny posegregowany granulaty, z dużym powodzeniem wykorzystywany, jako dodatek do surowca pierwotnego, zazwyczaj w ilości 10–50%. Mogą być również stosowane jako modyfikatory do bitumów. Odzysk surowcowy przetwarza odpady z tworzyw do postaci monomerów, olejów ciężkich oraz gazów technicznych.

Problemy techniczne i ekonomiczne recyklingu materiałowego tworzyw sztucznych:

- nie przerabia się mieszanek różnych polimerów; każdy gatunek polimeru wymaga indywidualnego traktowania i starannego wysortowania z masy odpadów,
- trudności w sortowaniu materiałów – brak właściwych oznaczeń na wyrobach,
- źle wysortowany materiał daje regranulat o gorszych właściwościach mechanicznych,
- obecność zanieczyszczeń chemicznych w wielu opakowaniach (np. po sodzie kaustycznej, środkach ochrony roślin, kwasach) dyskwalifikuje je ze względu na korozję linii,
- różnica w cenie rynkowej surowców pierwotnych i regranulatu,
- w zastosowaniach recyklatów preferowane jest stosowanie mieszanek w proporcji 1:1 z materiałem świeżym.

5.4. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR2: IDENTYFIKACJA TWORZYW POLIMEROWYCH DO RECYKLINGU

Materiały do tego ćwiczenia w rozdziale 15 podręcznika T. Szymury „*Chemia w inżynierii materiałów budowlanych*” cz.1 oraz wykłady z przedmiotu „Utylizacja i recykling materiałów budowlanych”.

Celem ćwiczenia jest wykonanie szczegółowej analizy otrzymanych próbek tworzyw, opierając się na cechach zewnętrznych jak i analizach szczegółowych. Pomocą w identyfikacji jest możliwość przeprowadzenia podobnych badań próbek znanych polimerów, znajdujących się na stanowisku.

Należy porównać zachowanie się podczas badań znanych próbek z identyfikowanymi oraz skonfrontować z opisem obserwowanych zjawisk we wszystkich zamieszczonych w tym rozdziale tabelach oraz tablicy XXI w rozdziale 8.

5.4.1. Oznaczenia wybranych polimerów

Przepisy dotyczące ochrony środowiska wymagają znakowania wyrobów z tworzyw sztucznych symbolami znormalizowanymi w skali międzynarodowej. Symbole pozwalają na zidentyfikowanie materiału.

ABR	– kauczuk akrylanowo-butadienowy (Acrylat-Butadien-Rubber),
ABS	– akrylonitryl-butadien-styren,
BR	– kauczuk butadienowy (1,4-polibutadien),
BS	– butadien-styren,
CA	– octan celulozy (CZA = bioctan cel., C3A = trioctan cel., także CTA),

CAB	– octanomaślan celulozy,
CPVC	– chlorowany polichlorek winylu, (rzadkie oznaczenie), także PVC-C,
EMA	– kopolimer etylen/metakrylan,
EP	– żywica epoksydowa,
EPP	– kopolimer etylen/propylen,
FF	– żywice furanowo-formaldehdowe,
IR	– kauczuk izoprenowy (Isopren-Rubber),
PA 6	– poliamid z kaprolaktamu,
PA 66	– poliamid z heksametylenodiaminy/kwasu adypinowego,
PA 11	– poliamid z kwasu 11-aminoundekanowego,
PA 12	– poliamid z kwasu dodekanowego,
PC	– poliwęglan,
PC+ABS	– mieszanka (blenda) poliwęglan + akrylonitryl-butadien-styren,
PE	– polietylen o niskiej gęstości,
PET	– poli(tereftalan etylenu),
PF	– żywica fenolowo-formaldehdowa,
PI	– poliimid,
PIB	– poliizobutylen, także poliizobuten,
POM	– polioksymetylen albo poliformaldehyd albo poliactal,
PP	– polipropylen,
PPS	– poli(siarczyk fenylenu),
PS	– polistyren,
PSE	– polistyren spieniony (p. także EPS),
PSU	– polisulfony,
PUR	– poliuretan,
PUR-E	– poliuretan spieniony,
PUR+ABS	– mieszanka (blenda) poliuretan + akrylonitryl-butadien-styren,
PUR+PC	– mieszanka (blenda) poliuretan termoplastyczny + poliwęglan,
PVAC	– polioctan winylu,
PVAL	– poli(alkohol winylowy),
PVC	– polichlorek winylu) (E-PVC = emulsja-PVC, S-PVC = suspensja-PVC),
PVC-C	– chlorowany PVC, (czasem także CPVC),
PVF	– poli(flourek winylu),
PTFE	– policzterofluoroetylen,
VF	– fibra.

Oznaczenia dod.: HD – wysoka gęstość, LD niska gęstość, GF – dodatek włókna szklanego. Jeżeli wyrób nie jest oznakowany, można podjąć próbę określenia rodzaju tworzywa na podstawie próby spalania lub wrażliwości na działanie wybranych odczynników (tablica XX i XXI).

5.4.2. Sposoby identyfikacji wybranych polimerów PN-EN ISO 11469:2003

Tworzywa sztuczne i zmodyfikowane tworzywa naturalne są identyfikowane na podstawie:

- wyglądu i postaci wyrobu,
- przybliżonej gęstości,
- zachowania się podczas ogrzewania i w płomieniu palnika,
- odporności na działanie kwasów, zasad i rozpuszczalników.

W celu prawidłowej identyfikacji konieczne jest zapoznanie się z wyglądem wzorców tworzyw.

Do wstępnych metod badawczych tworzyw polimerowych należy analiza jakościowa w celu określenia polimeru, który stanowi zwykle główny składnik analizowanego tworzywa.

Tok postępowania zmierzający do identyfikacji tworzyw sztucznych:

Ocena wyglądu zewnętrznego (wg załączonych tabel):

- barwa,
- przezroczystość,
- rodzaj powierzchni (gładka/chropowata),
Ocena podstawowych właściwości mechanicznych:
- odkształcalność,
- twardość
- odporność na zarysowania,
- przynależność do grupy tworzyw termoplastycznych lub termoutwardzalnych,
Oznaczanie gęstości

Próba palności – analiza płomieniowa,

- zachowanie się tworzywa w otwartym ogniu, wygląd, zapach
- zachowanie się tworzywa podczas ogrzewania w próbówce – odczyn produktów rozkładu termicznego,

Ocena odporności na czynniki chemiczne, oddziaływanie na tworzywo rozpuszczalników organicznych, wody oraz roztworów kwasów, zasad i soli.

W badaniach profesjonalnych prowadzi się analizę systematyczną oraz określa się skład chemiczny próbek (tablice XXII).

5.4.3. Wykonanie ćwiczenia

Podstawowe informacje dotyczące identyfikacji próbek tworzywa zawarte są w tabeli nr 5.6.

1) Ocena wyglądu zewnętrznego

Badaną próbkę tworzywa należy ocenić wzrokowo i określić jej twardość przez testowanie stalowym rylcem. Przesunąć ostrze rylca po powierzchni tworzywa i określić stopień zadrapania. Pomocną w ocenie twardości tworzywa jest próba wbicia rylca na głębokość ok. milimetra.

Zadrapanie o gładkich brzegach i łatwość wbicia ostrza rylca świadczy, że tworzywo jest termoplastyczne. Zadrapanie o poszarpanych brzegach i twarde tworzywo (trudne wbicie rylca) świadczy, że jest to tworzywo termoutwardzalne.

2) Zakwalifikowanie tworzywa do grupy termoplastycznych lub termoutwardzalnych (tabela 5.6).

Próbkę tworzywa ująć pęsetą i zbliżając ostrożnie do bocznej części płomienia palnika ogrzewać, tak by nie spowodować jego zapalenia lub rozkładu. Po ogrzaniu przeprowadzić próbę odkształcenia za pomocą szczypiec.

Tworzywo termoplastyczne po ogrzaniu do odpowiedniej temperatury łatwo się deformuje pod działaniem siły, termoutwardzalne zachowuje natomiast swój pierwotny kształt.

Jeżeli obserwacje wykażą, że próbka mięknie i ulega deformacji, podgrzewamy ją mocniej i próbujemy wyciągnąć z tworzywa nić. Z tworzyw termoplastycznych (używanych do wyrobu włókien) wyciągnięta nić jest bardzo cienka jak pajęczyna.

Tabela 5.6. Właściwości reologiczne polimerów

Rodzaje polimerów (reologia)	Właściwości w zależności od temperatury
Plastomery termoplastyczne	Miękną pod wpływem podwyższonej temperatury, ponieważ łańcuchy polimerowe mogą poruszać się względem siebie, a efekt ten staje się coraz wyraźniejszy wraz ze wzrostem temperatury. Przykłady: polistyren PS, polichlorek winylu (PVC)
Plastomery termoutwardzalne	Występują wiązania poprzeczne pomiędzy poszczególnymi łańcuchami polimerowymi, uniemożliwiając ich przesuwanie się względem siebie. Dlatego takie materiały nie stają się plastyczne w wyższych temperaturach. Przykłady: bakelit, żywice epoksydowe
Elastomery	Dobre właściwości sprężyste. Podczas ich produkcji powstaje ściśle określona ilość wiązań poprzecznych pomiędzy łańcuchami policząsteczek. W rezultacie powstają materiały elastyczne, które można mocno rozciągać, używając stosunkowo niewielkich sił i które powracają do pierwotnego kształtu po ustąpieniu tej siły. Przykłady: wszystkie związki gumo podobne, w tym guma oraz sztuczny i naturalny kauczuk.

Ocena zachowania tworzywa w płomieniu.

Próbkę tworzywa sztucznego ogrzewa się bezpośrednio w płomieniu palnika i obserwuje zachowanie tworzywa, intensywność palenia oraz barwę i wygląd płomienia. Określa się ponadto, z zachowaniem środków ostrożności, zapach gazowych produktów rozkładu. W przypadku tworzywa w postaci proszkowej lub drobnego granulatu ogrzewa się drucik w płomieniu, zanurza w próbce tworzywa powodując jego „oblepienie” i w takiej postaci drucik wprowadza do płomienia.

1) Palność próbki

Brzeg tworzywa trzymanego w pęsecie wprowadzić do bocznej części płomienia palnika. Obserwować sposób spalania w płomieniu i poza płomieniem – porównać charakterystykę polimerów, opisaną w tabeli 5.6.

a) tworzywo:

niepalne – nie pali się w płomieniu;

samogasnące – pali się w płomieniu i gaśnie po wyjęciu;

b) płomień:

świecący – zewnętrzna część płomienia jest żółto-biała;

silnie kopcący – widoczny czarny dym lub kłaczkki sadzy;

c) określić zapach powstający przy spalaniu:

ostry – formaldehydu, fenolu lub chlorowodoru;

słodkawy, mdlący – kwiatowy lub owocowy.

2) Gęstość

W tabeli nr 5.7 podana jest gęstość danego polimeru w stanie czystym.



Fot. 5.6. Próbką podczas badania twardości na twardościomierzu Shore'a typ D.

Uwaga! Podczas obserwacji należy pamiętać, że właściwości tworzyw zależą w dużym stopniu od zawartości substancji wypełniających; bywa, że dokonywana obserwacja nie w pełni pokrywa się z opisem przedstawionym w tabelach.

Na podstawie obserwacji z badań tworzywa i po porównaniu z danymi w tabelach oraz przeprowadzeniu prób porównawczych z próbkami wzorcowymi określić grupę, do której należy badany materiał polimeryczny. Jeżeli zadanie identyfikacji jest trudne należy przeprowadzić próby dodatkowe: odczyn produktów rozkładu termicznego w próbkach lub zachowanie się tworzywa w rozpuszczalnikach. Próby dodatkowe (porównać obserwacje z tabelą 5.7, ale również z tablicami umieszczonymi na końcu podręcznika (tablica XX)).

Tabela 5.7. Podstawowe informacje dotyczące właściwości wybranych grup polimerów

Lp.	Polimer	Wygląd próbki	Gęstość g/cm ³	Palność	Płomień	Zapach
1	Polietylen (PE), Polipropylen (PP)	PE – mleczny, miękki tłusty w dotyku, PP – twardy, przeźr.	0.9	po zapaleniu pali się sam	świecący z niebieskim środkiem	łagodny, palonej świecy
2	Polichlorek winyłu (PVC)	elastyczny, twardy lub miękki	1.4	w płomieniu palny poza płomieniem samo gasnący	żółty, po brzegach zielony, białe dymy	ostry, duszący, chlorowodoru
3	Polimetakrylan metylu (PMMA)	twardy, kruchy, łatwy do zadrapania	1.2	po zapaleniu pali się sam, obok części spalanej powstają bańki	świecący żółtawo, trzeszczący	słodko owocowy, czosnku
4	Polistyren (PS)	twardy, kruchy, łatwy do zadrapania	1.1	po zapaleniu pali się dalej sam	świecący na żółto, silnie kopący	mdły, słodko kwiatowy
5	Politetrafluoroetylen (PTFE)	mleczny, miękki tłusty w dotyku	2.2	nie pali się, silnie ogrzany rozkłada się	–	–
6	poliformaldehyd (POM)	mleczny, twardy, lekko tłusty w dotyku	1.4	po zapaleniu pali się dalej sam, kapie	świecący, niebieskawo, trzeszczący	ostry - formal- dehydu
7	Poliwęglan (PC)	twardy, niemodyfiko- wany lekko żółty lub przezroczysty	1.2	w płomieniu pali się, zwęgla się tworząc pęcherze	świecący, kopący	ostry, zbliżony do fenolu
8	Poliuretan (PU)	elastyczny	1.2	po zapaleniu pali się dalej sam	świecący	charaktery- styczny ostry,
9	Poliamid (PA)	miękki, tłusty w dotyku	1.1	zapalony pali się dalej sam, powstają bańki, topi się i można wycią- gnąć nić.	świecący, niebieskawo z żółtym brzegiem	zapach palonego rogu, włosów
10	Żywica epoksydowa (EP)	twarda, koloru bursztynu, trudna do zarysowania	1.3	po zapaleniu pali się dalej sama	świecący, kopący	nieprzyjemny charaktery- styczny, słodko ostry
11	Żywica poliestrowa (SP)	twarda, ciężka, biała rysa	1.3	po zapaleniu pali się dalej sama	świecący żółto	podobny do polistyrenu, bardzo słodki
12	Aminoplasty (AP)	biały lub kremowy, trudny do zarysowania	1.3	nie pali się ale zwęgla i pęka, czysto białe brzegi nadpalonej próbki	—	rybi
13	Fenoplasty (FP)	czarny lub brązowy, twardy, rysa żółta	1.4	nie pali się lub pali się słabo, w płomieniu pęka	jeżeli pali się to płomień jest jasny i kopący	ostry zapach fenolu i formalde- hydu
14	Silikony (SI)	elastyczny	1,3	w małym płomieniu bez zmian, w silnym biały osad	biały jasny pło- mień,	
15	Octan celulozy (CA)	bezbarwny, termoplastyczny, odporny na zarysowanie	1,35	trudnopalny kapie	żółtawo zielony, z iskrami,	kwasu octowego i palonego papieru

3) Badanie twardości tworzywa przy użyciu twardościomierza

Badanie twardości wykonać przy pomocy twardościomierza Shore'a z głowicą typu D. Badanie to polega na tym, że wgłębnik ze stali hartowanej wciskany jest w badany materiał a następnie odczytuje się głębokość penetracji. Wykonać po 3 pomiary każdego rodzaju próbek.

4) Ocena zachowania tworzywa podczas wolnego ogrzewania.

Do próbki włożyć kawałek tworzywa (ok. 0,5 g) i ostrożnie ogrzewać palnikiem. Podczas ogrzewania obserwować zachowanie się tworzywa i zbadać odczyn wydzielających się gazów, zbliżając do wylotu próbki papierek uniwersalny zwilżony wodą destylowaną. Próbę identyfikacji prowadzić, korzystając z tab. 5.8.

Tabela 5.8. Zachowanie polimerów podczas ogrzewania i w rozpuszczalnikach

Nazwa polimeru	Odczyn wydzielanych gazów	Zachowanie w rozpuszczalnikach
Polietylen	obojętny	w temperaturze pokojowej nie rozpuszczalny, we wrzącym toluenie – wytrąca się po ochłodzeniu
Polipropylen	obojętny	w temperaturze pokojowej nie rozpuszczalny we wrzącym toluenie, wytrąca się po ochłodzeniu
Polichlorek winylu	silnie kwaśny	rozpuszczalny w cykloheksanonie, i tetrahydrofuranie
Polimetakrylan metylu	obojętny lub lekko kwaśny	rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach organicznych
Polistyren	obojętny	łatwo rozpuszczalny w acetonie, CCl_4
Poliwęglan	obojętny	rozpuszczalny w chlorku metylenu, cykloheksanonie, krezolu
Poliamid	alkaliczny	rozpuszczalny w stężonym kwasie mrówkowym, fenolu, kwasie solnym
Politetrafluoro-etylen	silnie kwaśny	nie rozpuszczalny
Poliestry	obojętny	prawie nierozpuszczalny w acetonie
Poliuretany	alkaliczne	rozpuszczalne w chlorku metylu, dimetyloformamidzie i w fenolu na gorąco. usieciowane: rozpuszczają się tylko w dimetyloformamidzie, nie pęcznieją
Żywica fenolowa	obojętny	rozpuszczalny w stężonym ługu, etanolu, acetonie tylko w przypadku żywic
Tworzywa aminowe-melaminowe	alkaliczne	kleje rozpuszczalne w wodzie, często wytrącają się przy większym rozcieńczeniu
Żywica epoksydowa	obojętna lub słabo alkaliczna	nierozpuszczalne, nieco pęcznieją w ketonach i estrach
Octan celulozy	słabo kwaśny	odporny na działanie wody, olejów i tłuszczów, rozpuszczalny w acetonie

5) Badanie rozpuszczalności tworzyw.

W małych zlewkach szklanych, zawierających po ok. 10 ml rozpuszczalników, umieścić próbki tworzyw. Przykryć naczynia szkiełkami zegarkowymi i odstawić, rozpuszczalność ocenić po 1 godzinie.

Zestaw rozpuszczalników: woda, stężony kwas siarkowy, stężony kwas solny, alkalia, chlorek metylenu, chloroform, aceton, tri, octan etylu, alkohol etylowy, cykloheksanol, benzen lub toluen. Rozpuszczalność tworzyw przedstawiono w tabeli 5.8. Obserwacje porównać z załączonymi tabelami.

Tabela 5.9. Rozróżnianie tworzyw polimerowych na podstawie wyglądu zewnętrznego i postaci wyrobu

Wygląd zewnętrzny i postać tworzywa	Przypuszczalny rodzaj tworzywa lub grupy tworzyw
Granulaty wtryskowe	tworzywa termoplastyczne, rzadziej duroplasty
Tłoczywa do prasowania o jasnych barwach	przede wszystkim aminoplasty, wyklucza się fenoplasty
Folie	najczęściej polietylen, poli(chlorek winylu), polipropylen, poliamidy, poliwęglan, poli(tetraftalan etylenowy), octan i octanomaślan celulozy, postać folii eliminuje duroplasty
Włókna	poliamidy, poliestry termoplastyczne: polipropylen, postać włókien eliminuje duroplasty
Profile miękkie	najczęściej PVC zmiękczone, polietylen, polipropylen, poliamidy, octan i octanomaślan celulozy, politetrafluoroetylen, wyklucza się duroplasty
Profile sztywne	PVC twardy, wyklucza się tworzywa miękkie, np. PVC zmiękczone lub polietylen
Laminaty zbrojone włóknem szklanym	najczęściej laminaty poliestrowe lub epoksydowe
Kity	przede wszystkim fenoplasty, epoksydy, poliestry lub poliuretany, PVC zmiękczone
Żywice ciekłe lub stałe	żywice fenolowe, poliestrowe lub epoksydowe
Laminaty z nośnikiem papierowym lub tekstylnym	przede wszystkim melaminowe
Płyty i elementy wykrawane z płyt	najczęściej polimetakrylan metylu, PVC twardy, termoplastyczne estry celulozy, poliwęglan, postać płyt mogą mieć także laminaty, najczęściej fenolowe, melaminowe i poliestrowe
Tworzywa porowate	najczęściej poliuretany, polistyren (kolor śnieżnobiały) i PVC
Przezroczyste płyty o dużej grubości	polimetakrylan metylu, poliwęglan
Odlewy o masie do kilku kg	żywice poliestrowe lub epoksydowe, rzadziej polimetakrylan metylu

5.4.4. Opracowanie wyników

Na podstawie danych z obserwacji podczas badań tworzywa i po porównaniu ich z danymi w tabelach oraz przeprowadzeniu prób porównawczych z próbkami wzorcowymi określić grupę, do której należy polimer – makroskładnik badanego tworzywa. Wyniki badań wpisać do tabel wg wzorów (tab. 5.10 i 5.11)

Wzór sprawozdania

Tabela 5.10. Analiza wybranych tworzyw polimerowych

L.p.	Cechy próbki wybranego tworzywa	1	2	3
1.	Przezroczystość			
2.	Gęstość			
3.	Elastyczność			
4.	Możliwość zarysowania			
5.	Termoplastyczność			
6.	Twardość			
7.	Palność			
8.	Wygląd płomienia			
9.	Zapach			
10.	Twardość w °Sh			
11.	Próby dodatkowe			

Tabela 5.11. Identyfikacja próbek tworzyw polimerowych do recyklingu

Nr	Cechy próbki	1	2	3
1.	Przezroczystość			
2.	Gęstość			
3.	Elastyczność			
4.	Możliwość zarysowania			
5.	Termoplastyczność			
6.	Twardość			
7.	Palność			
8.	Wygląd płomienia			
9.	Zapach			
10.	Twardość w °Sh			
11.	Próby dodatkowe:			
12.	Rodzaj polimeru (skrót nazwy)			
13.	Wzór chemiczny			
14.	Zastosowania w budownictwie			
15.	Propozycja rodzaju recyklingu			

6. KOMPOZYTY POLIMEROWE – PROJEKTOWANIE, WYTWARZANIE I BADANIE

Materiał kompozytowy (łac. *compositus* = złożony) to materiał zbudowany z co najmniej dwóch różnych składników połączonych na poziomie makro lub mikroskopowym w celu uzyskania nowego, o lepszych właściwościach materiału. Składniki kompozytu są celowo zmieszane i możliwe do wyodrębnienia metodami mechanicznymi, rozłożone w kontrolowany sposób w celu nadania optymalnych właściwości.

6.1. WŁAŚCIWOŚCI KOMPOZYTÓW

Kompozyty mają właściwości wyjątkowe i lepsze niż indywidualne składniki, na przykład:

- wysokie parametry wytrzymałościowe i sztywnościowe,
- doskonałe właściwości mechaniczne,
- możliwość najlepszego wykorzystania właściwości kierunkowych (izo-/anizotropia),
- mały ciężar właściwy.

Składnik ciągly kompozytu, który często występuje w większej ilości nazywany jest **osnową, spoiwem lub matrycą** (z ang. matrix). W osnowie osadzone są włókna lub ziarna (cząstki) nazywane **wypełnieniem, napelniaczem, wzmocnieniem lub zbrojeniem**.

Podstawą klasyfikacji kompozytów jest rodzaj materiału osnowy (rys. 6.1).

Osnowa może być:

- metaliczna (głównie stopy aluminium, magnezu, tytanu, niklu),
- ceramiczna (węgiel krzemu, tlenek aluminium, azotek aluminium),
- polimerowa (duropłasty – poliestry, epoksydy; termoplasty – poliamidy, polipropylen).

Rola osnowy w materiale kompozytowym:

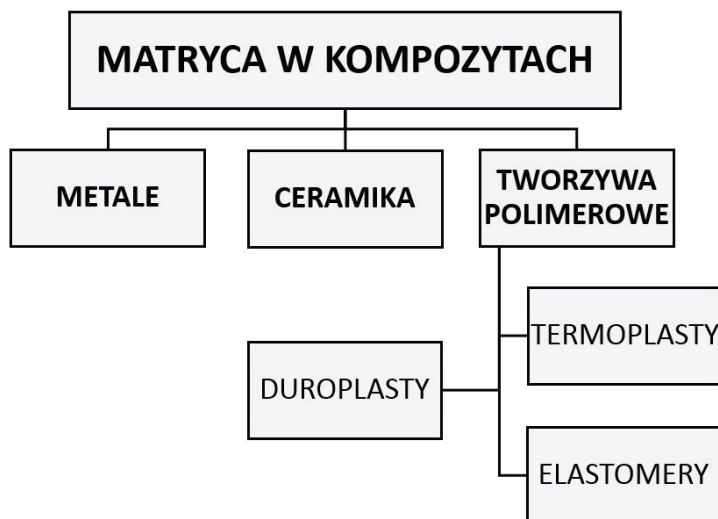
- spaja włókna w elemencie konstrukcji,
- jest odpowiedzialna za przenoszenie obciążeń na włókna,
- chroni włókna przed zniszczeniem na skutek oddziaływania czynników zewnętrznych.

Właściwości termiczne kompozytu

Na odporność cieplną kompozytu wpływa głównie rodzaj osnowy:

- kompozyty z osnową polimerową można stosować jedynie w temperaturach do ok. 150°C, (np. z osnową epoksydową utwardzane w temperaturze 130÷ 80°C),
- kompozyty z osnową metalową – z metali lekkich Al, Mg do temperatur ok. 300°C a z Ti rzędu 550°C,
- kompozyty z osnową metalową – osnowy ze stopów Ni i Co umożliwiają pracę w temperaturach max. 700÷1000°C,
- kompozyty z osnową ceramiczną (SiC, Al₂O₃) wytrzymują temperatury do 1650°C,
- kompozyty węgiel amorficzny/włókno grafitowe (z ochronną powłoką SiC) ok. 2700°C (np. dziób wahadłowca kosmicznego).

Wypełnieniem mogą być włókna ciągłe, nieciągłe lub proszek o różnej gramaturze. Jego zadaniem jest wzmacnianie materiału i poprawianie jego właściwości. Włókna wzmacniające tak jak i spoiwa decydują o właściwościach wytrzymałościowych gotowego produktu⁴³.

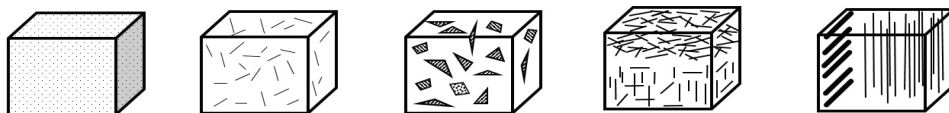


Rys. 6.1. Rodzaje matrycy w kompozytach

Do włókien wzmacniających w kompozytach zalicza się włókna pochodzenia naturalnego takie jak szał i juta, a także włókna syntetyczne (szklane, węglowe, poliamidowe, polipropylenowe, bazaltowe, borowe czy metalowe).

Faza wzmacniająca może mieć postać (rys. 6.2):

- a) nanocząstek,
- b) ciętych włókien krótkich o długości ok. milimetra (np. kompozyt poliamidowy, wzmocniony włóknem szklanym),
- c) ziaren (wymiary od kilku do kilkuset mikrometrów),
- d) ciętych włókien długich (od kilku do kilkunastu cm) (np. maty z włókien szklanych w osnowie poliestrowej, stosowane do laminowania łodzi),
- e) włókien ciągłych, jednokierunkowych lub tkanych w dwóch kierunkach, (np. zbiornik z włókien szklanych w osnowie poliestrowej nawijanych na rdzeniu).



Rys. 6.2. Rodzaje wzmocnienia pod względem geometrycznym

⁴³ W. Królikowski, *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012

6.2. OGÓLNY PODZIAŁ KOMPOZYTÓW

Kompozyty można klasyfikować w wielu aspektach.

W zależności od pochodzenia:

- kompozyty naturalne,
- kompozyty zaprojektowane i wytworzone przez człowieka.

W zależności od przeznaczenia:

- kompozyty konstrukcyjne,
- kompozyty o szczególnych właściwościach fizycznych lub chemicznych

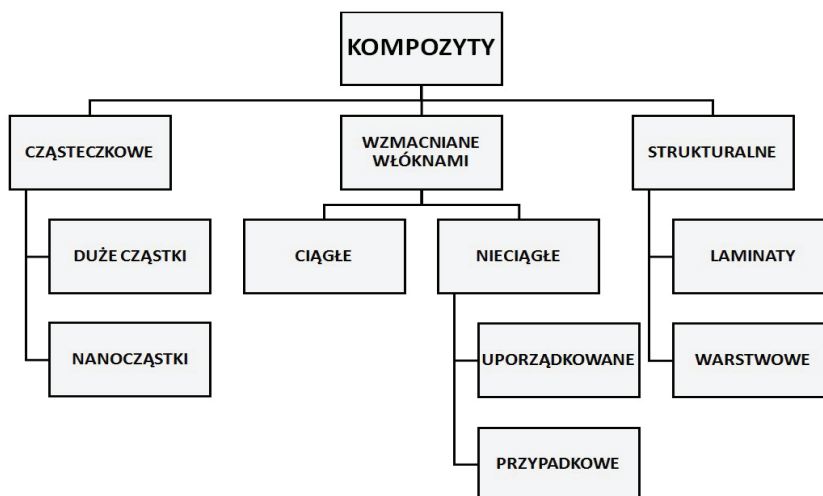
W zależności od rodzaju osnowy:

- kompozyty o osnowie niemetalicznej,
 - polimerowej,
 - ceramicznej,
 - półprzewodnikowej,
- kompozyty o osnowie metalicznej.

W zależności od kształtu i wymiarów zbrojenia, co ma wpływ na mechanikę pracy kompozytów konstrukcyjnych:

- kompozyty zbrojone włóknem,
 - ciągłym,
 - ciętym krótkim,
 - wyrobami z włókien (maty, tkaniny itp.),
- kompozyty umocnione cząstkami,
- kompozyty umocnione dyspersyjnie.

Kompozyty dzieli się też, uwzględniając sposób rozmieszczenia komponentów i technikę ich łączenia (rys.6.3).



Rys. 6.3. Podział kompozytów ze względu na rodzaj i sposób rozmieszczenia składników

Czynniki wpływające na właściwości kompozytów:

- właściwości osnowy,
- właściwości fazy wzmacniającej,
- ilość fazy wzmacniającej,
- geometria wzmocnienia (wielkość cząstek, długość włókien i orientacja),
- skuteczność powiązania osnowy i fazy wzmacniającej.

Wpływ ilości surowców wyjściowych na właściwości gotowego wyrobu jest bardzo duży. Dużą uwagę należy poświęcić temu, do jakich celów ma kompozyt służyć, a także czy i w jaki sposób ma przenosić obciążenia. Pod względem takich wyznaczników należy dobrać odpowiednie spoiwo, wypełnienie i metodę produkcji.⁴⁴

6.3. PROJEKTOWANIE KOMPOZYTÓW

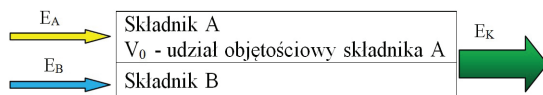
Kompozyt jest materiałem złożonym, utworzonym z co najmniej dwóch komponentów (faz) o różnych właściwościach. Posiada właściwości lepsze lub nowe w stosunku do komponentów użytych osobno lub wynikających z prostego sumowania tych właściwości (addytywność właściwości). Jest materiałem zewnętrznym monolitycznym, jednakże z widocznymi granicami między komponentami. Możliwe jest takie zaprojektowanie kompozytu, aby uzyskać dobre właściwości np. wytrzymałościowe, sztywnościowe, nieosiągalne w innych „klasycznych” materiałach. Istotną cechą jest możliwość przewidywania z dość dużą dokładnością uzyskania żądanych właściwości.

Charakterystyczną cechą kompozytów jest więc to, że można projektować ich właściwości i to, że mogą być anizotropowe, tzn. posiadać różne właściwości wytrzymałościowe w zależności od kierunku obciążenia. Dobór komponentów kompozytu opiera się na przewidywaniu jednego z dwóch typów uzyskiwanych właściwości: sumarycznych (addytywnych) lub wynikowych (synergicznych).

6.3.1. Właściwości addytywne

Ilość fazy wzmacniającej wpływa na właściwości kompozytu, m. in. na:

- moduł sprężystości.
- gęstość,
- rozszerzalność cieplną,



Rys. 6.4. Wypadkowy Moduł Younga E_k kompozytu, zbrojonego włóknem ciągłym, zgodny z kierunkiem *włókien*

Wiele właściwości kompozytu, można określić według zależności określanej mianem reguły mieszanin (addytywność).

⁴⁴ W. Królikowski, *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012, s. 194 – 272

Moduł Younga, gęstość, można obliczyć, wykorzystując rachunek sumowania, a uzyskana wartość parametru jest średnią ważoną. Moduł Younga oznaczany jako (E) inaczej jest zwany modułem odkształcalności liniowej lub współczynnikiem sprężystości podłużnej. Jest hipotetycznym naprężeniem, które wystąpiłoby przy dwukrotnym wydłużeniu próbki materiału, przy założeniu, że jej przekrój nie ulegnie zmianie. Jednostki modułu Younga w układzie SI podaje się w MPa (megapaskalach) lub w PSI (Pound per square inch – psi = Funt na cal kwadratowy). Jest to jednostka naprężenia i ciśnienia też używana w literaturze technicznej: 1mln PSI = 6894,75 MPa).

Moduł Younga kompozytu zbrojonego włóknem ciągłym, zgodny z kierunkiem *włókien*, jest przykładem właściwości addytywnej (rys. 6.4), tzn. składniki nie oddziałują na siebie i nie dochodzi do interakcji (np. reakcji chemicznych) między nimi.⁴⁵ Można wyrazić to wzorem:

$$E_K = V_0 E_A + V_B E_B = V_0 E_A + (1 - V_0) E_B$$

gdzie:

V_0 – udział objętościowy składnika A,

V_B – udział objętościowy składnika B,

E_K, E_A, E_B – moduł Younga kompozytu, składnika A i składnika B.

Zazwyczaj w obliczeniach przyjmuje się następujące oznaczenia:

V_m – oznacza udziały objętościowe osnowy, (m – od słowa matrix z ang. osnowa),

V_f – udziały objętościowe włókien (f – włókna z ang. fibres),

V_p – udziały objętościowe cząstek, (p – cząstki z ang. particles),

E_c – oznacza właściwość kompozytu (c – composite z ang. kompozyt),

Gęstość kompozytu ρ_c można obliczyć znając gęstości włókien ρ_f i osnowy ρ_m wg wzoru:

$$\rho_c = \rho_f V_f + \rho_m V_m = \rho_f V_f + \rho_m (1 - V_f)$$

Udział objętościowy włókien wyraża się stosunkiem objętości zajmowanej przez włókna do objętości całego kompozytu. Zwykle podane są udziały masowe ($c_m = \% \text{ wag.}$) komponentów kompozytu, a udziały objętościowe należy obliczyć wg wzoru:

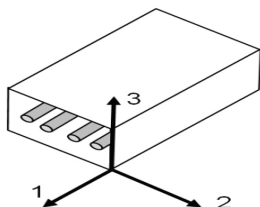
$$V_f = \frac{c_{mf} \cdot \rho_f}{c_{mf} \rho_f + c_{mm} \rho_m}$$

gdzie: c_{mf}, c_{mm} – udział masowy odpowiednio włókien i osnowy.

Posługując się powyższym rachunkiem w przypadku innych wielkości addytywnych np. przewodnictwo cieplne, rozszerzalność cieplną, można przewidywać, jakie będą właściwości kompozytu (tablice XXIII – XXXI).

⁴⁵ www.im.mif.pg.gda.pl/download/materialy_dydaktyczne/PIM_22_materiały_kompozytowe

Moduł Younga (E) to ważna właściwość mechaniczna dla konstruktorów materiałów inżynierskich. Od E i grubości elementu zależy sztywność konstrukcji. Wartość modułu Younga w niektórych przypadkach można przewidywać również na podstawie reguły mieszania.

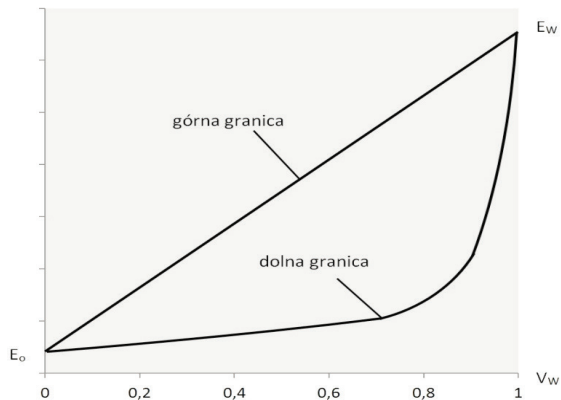


Rys. 6.5. Kompozyt jednowarstwowy o kierunkowym (1) ułożeniu włókien.

Dla pojedynczej warstwy kompozytu, wzmocnionego jednokierunkowymi włóknami ciągłym (rys. 6.5) i przy obciążeniu rozciągającym w kierunku długości włókien, moduł Younga można obliczyć, jako wartość addytywną, wg wzoru:

$$E_c = E_m V_m + E_f V_f \quad (\text{górną granicą na rysunku 6.6})$$

Moduł sprężystości w kierunku prostopadłym do długości włókien jest zbliżony do modułu osnowy, czyli wielokrotnie mniejszy niż włókien, (dolna granica na rysunku 6.6), obliczyć można wg wzoru:



Rys. 6.6. Moduł sprężystości w funkcji udziału włókien kompozytu polimerowego zbrojonego jednokierunkowymi włóknami ciągłymi (np. kompozytu epoksydowego z włóknami szklanymi). E_o – oznacza moduł sprężystości osnowy, E_w , V_w – odpowiednio moduł sprężystości włókien i udział objętościowy włókien.

Z rysunku 6.6 wynika, że występuje duża anizotropia właściwości kompozytów jednokierunkowych stąd jest konieczność budowy konstrukcji warstwowych (laminatów), w których włókna są rozłożone pod różnymi kątami, dając pozorną (quasi) izotropię materiału w płaszczyźnie płyty.

Materiał izotropowy posiada jednakowe właściwości, np. wytrzymałość w każdym kierunku (np. plastelina, szkło, powietrze, woda). Przeciwnieństwem materiału izotropowego jest anizotropowy (np. kryształy mineralne, metalowe, kompozyty z wypełnieniem kierunkowym ciągłym). Quasiizotropia – dotyczy materiałów prawie izotropowych (np. płyty wiórowe czy laminaty kompozytowe).

6.3.2 Właściwości synergiczne kompozytów

Właściwości zaprojektowanego kompozytu mogą być też wynikowe (synergiczne) na przykład wytrzymałość na ściskanie wielu kompozytów z włóknem nieciągłym czy efekt magnetoelektryczny w kompozycie składającym się z fazy magnetostrykcyjnej i piezoelektrycznej.⁴⁶

W większości przypadków właściwości kompozytu są skomplikowanymi funkcjami licznych parametrów, szczególnie geometrii ułożenia wzmocnienia. Do przewidywania np. właściwości wytrzymałościowych, sprężystych w takich przypadkach, stosuje się programy komputerowe, pozwalające na wyznaczenie poszukiwanych właściwości w oparciu o metody numeryczne (tablica XXV– XVII i XXXVII).

6.4. KOMPOZYTY Z WYPEŁNIENIEM WŁÓKNISTYM

Wypełnienie z włókien powoduje dużą sztywność i wytrzymałość, wielokrotnie większą od wartości odpowiednich charakterystyk dla materiału w postaci masowej (np. wytrzymałość na rozciąganie typowych stali jest rzędu 1 GPa, zaś wytrzymałość cienkich włókien stalowych, o takiej samej sumarycznej grubości, wynosi ok. 4 GPa). W tabeli 6.1 zestawiono właściwości najważniejszych rodzajów włókien. Są to wielkości orientacyjne, dokładne parametry włókien należy sprawdzać bezpośrednio u producenta. Włókna węglowe HT i HM są produkowane przez firmę Toray.

Najczęściej stosowane włókna (tablica XXVII):

- **szklane** – najstarsze, najtańsze i najczęściej stosowane dwa rodzaje: E (gorsze właściwości mechaniczne), S (zastosowania specjalne),
- **grafitowe** – lata 50 XX w., lepsze, ale droższe od szklanych z dobrze wykształconą i zorientowaną strukturą grafitową. Rodzaje: wysokowytrzymałe, wysokomodułowe i ultrawysokomodułowe,
- **węglowe** – podobne do grafitowych, ale z mniej uporządkowaną strukturą krystaliczną,
- **stalowe** – są to zbrojenia, wprowadzane jako jedno z pierwszych, głównie z powodu prostego uzyskiwania,
- **ceramiczne** – obejmują grupę bezpostaciowych lub krystalicznych syntetycznych włókien mineralnych charakteryzujących się stabilnością w wysokiej temperaturze (ogniotrwałe),
- **organiczne** – bawełna, juta, sizal, po wynalezieniu włókien aramidowych (nazwy Nomax, Kevlar), stosowane na szeroką skalę w wielu gałęziach przemysłu.

⁴⁶ Materiały magnetostrykcyjne (MM) należą do grupy materiałów inteligentnych, które przekształcają energię magnetyczną w energię odkształcenia sprężystego. Materiały piezoelektryczne (PZ) przetwarzają energię elektryczną w mechaniczną i odwrotnie

Tabela 6.1. Zestawienie orientacyjnych właściwości wytrzymałościowych najważniejszych rodzajów włókien

L.p.	Rodzaj włókna	Gęstość ρ [kg · m ⁻³]	Wytrzymałość na rozciąganie R_m [MPa]	Moduł E [GPa]
1.	szklane (typ E)	2540	3600	72
2.	węglowe (typ HT)	1750	3430	230
3.	węglowe (typ HM)	1810	2450	392
4.	Kevlar 49	1450	3200	125
5.	borowe	2640	3500 – 4200	470 – 420
6.	SiC (SCS-9)	2800	2900	330
7.	Al ₂ O ₃ (Fiber FP)	3950	1380	379

6.4.1. Włókna szklane

Włókna szklane są dość szeroko stosowane. Charakteryzują się one wysoką wytrzymałością na rozciąganie, wysoką opornością elektryczną, niepalnością. Dodatkowo są one proste w wykonaniu i tanie, co jest ich istotną zaletą. Należy jednak zwrócić uwagę na słabą adhezję tych włókien na granicy z osnową, co skutkuje niższymi właściwościami wytrzymałościowymi kompozytu. Są one głównie stosowane do zbrojenia mas plastycznych. Włókna szklane wykazują właściwości użyteczne takie jak twardość, transparentność, odporność chemiczną, stabilność, ale również mają pożądane w przemyśle właściwości, takie jak wytrzymałość, elastyczność i sztywność. Włókna szklane są wykorzystywane przy produkcji kompozytów, jak również obwodów drukowanych i szerokiej gamy produktów specjalnych.

Szkło powstaje w procesie topienia krzemionki wraz z minerałami, zawierającymi tlenki niezbędne do utworzenia właściwej kompozycji. Stopiona masa jest szybko schładzana, aby zapobiec krystalizacji i następnie formowana w włókna szklane.

Tabela 6.2. Charakterystyka oznakowania włókien szklanych

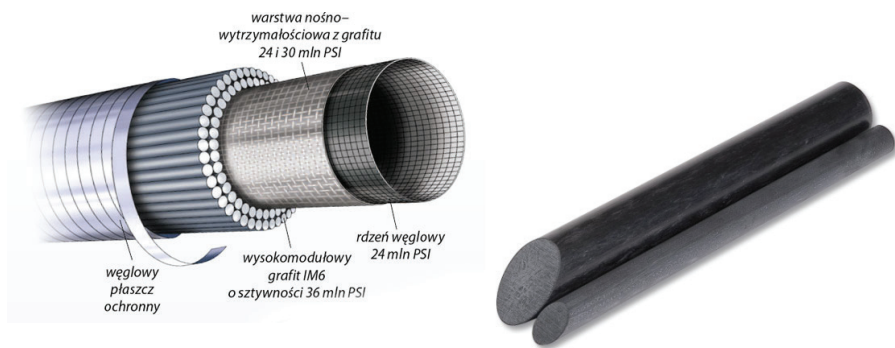
L.p.	Oznaczenie literowe	Właściwości, charakterystyka
1.	E, electrical	niska przewodność elektryczna
2.	S, strenght	wysoka wytrzymałość
3.	C, chemical	wysoka wytrzymałość chemiczna
4.	M, modulus	wysoka sztywność
5.	A, alkali	wysoko zasadowe lub szkło sodowo-wapniowe
6.	D, dielectric	niska stała dielektryczna

Można wyróżnić dwa rodzaje włókien szklanych: ogólnego zastosowania (stanowią ponad 90%) są określane jako szkło typu E oraz włókna specjalnego zastosowania i posiadają oznaczenie literowe, określające specjalne właściwości (tabela 6.2).

6.4.2. Włókna węglowe

Często stosowanym włóknem w kompozytach są włókna węglowe. Najprostsze włókna węglowe powstają z technicznego włókna poliakrylowego. Włókno takie przekształca się we włókno węglowe na drodze utleniania w temperaturze 473–573K (w czasie kontrolowanej pirolizy) lub zwęglenia (1273K) w obojętnej atmosferze. Dodatkowo włókna węglowe przeznaczone do zbrojenia osnowy metalicznej należy pokryć warstwami podnoszącymi zwilżalność, stanowią bowiem barierę dyfuzyjną. Warstwy te tworzone są najczęściej z węglika boru lub krzemu. Włókna węglowe są obecnie najczęściej stosowane do zbrojenia kompozytów.

Charakteryzują się one dobrymi właściwościami tj. posiadają wysoki moduł sprężystości, dużą giętkość, dużą odporność chemiczną, stosunkowo niską cenę. Dodatkowo wykazują dużą odporność na wysoką temperaturę, ulegają bezpłomieniowemu utlenianiu w temperaturze 673K, jednocześnie utrzymując w znacznym stopniu swoje właściwości wytrzymałościowe.



Fot. 6.1. Z lewej: Wyrób firmy Toray wytwarzany z atestowanego grafitu IM6 o najwyższej jakości. Z prawej pręty z włókna węglowego (Internet)

Włókno węglowe (włókno karbonizowane) składa się prawie wyłącznie z rozciągniętych struktur węglowych podobnych chemicznie do grafitu.

Włókna węglowe (właściwe) zawierają 80–98% węgla, mają strukturę grafitową słabo rozwiniętą i mało zorientowaną.

Włókna węglowe z poliakrylonitrylu (PAN) mają moduł Younga E ok. 90 GPa, a wytrzymałość na rozciąganie ok. 900 MPa.

Włókna grafitowe zawierają ok. 99% węgla z dobrze wykształconą i zorientowaną grafitową strukturą krystaliczną; włókno grafitowe z poliakrylonitrylu osiąga moduł E ok. 420 GPa, a wytrzymałość na rozciąganie ok. 2500 MPa. Materiały kompozytowe oparte na włóknach węglowych bywają nazywane żargonowo „karbonami”.

6.4.3. Włókna metalowe

Otrzymuje się je w procesach ciągnięcia. Często stosowane to m.in. włókna ze stali chromowo-niklowej, molibdenowe, berylowe, tytanowe, wolframowe (w stykach elektrycznych), borowe (w lotnictwie). Główną wadą jest duża gęstość i reaktywność chemiczna z osnową. Powszechnie stosowane w budownictwie są włókna stalowe, jako wypełnienie betonów. Zastosowane do zbrojenia rozproszonego betonu dają idealny materiał na wysoko obciążone budowle przemysłowe i nawierzchnie komunikacyjne.

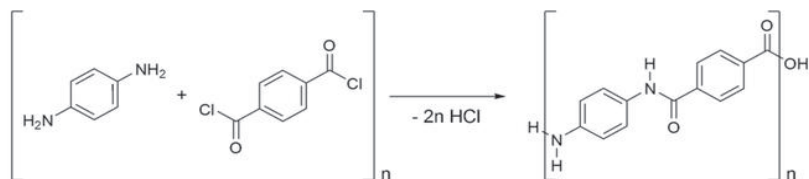
6.4.4. Włókna ceramiczne

Produkowane są z glinokrzemianów, jako materiały o właściwościach ogniotrwałych oraz ceramiczne włókna tekstylne. Podstawową cechą różniącą te dwa rodzaje włókien są ich wymiary. Oprócz dużej odporności termicznej włókna ceramiczne charakteryzuje znaczna odporność chemiczna oraz mała przewodność cieplna, a także elektryczna i akustyczna. Ze względu na dużą odporność termiczną, chemiczną oraz dobre własności izolacyjne włókna ceramiczne służą do produkcji materiałów termoizolacyjnych, izolacyjnych, uszczelniających i filtracyjnych. Na rynku dostępny jest różnorodny asortyment tych materiałów w postaci: płyt, tektury, papieru, mat, koców, taśmy i sznurów. W wielu przypadkach do termoizolacji, izolacji i uszczelnień stosuje się włókna luźne. Użytkownikami wymienionych materiałów są huty metali, huty szkła, zakłady ceramiki, zakłady pieców przemysłowych, zakłady urządzeń domowych, zakłady lotnicze, elektrownie, stocznie, zakłady chemiczne oraz budownictwo przemysłowe i mieszkaniowe.

6.4.5. Włókna organiczne

Z włókien organicznych ze względu na swoje właściwości, największe zastosowanie mają włókna aramidowe. Aramidy, jako włókna, mają znacznie wyższą odporność na rozciąganie niż pozostałe poliamidy. Wynika to z dwóch powodów:

- układ następujących po sobie ugrupowań aromatycznych i wiązań amidowych tworzy strukturę o dużej sztywności. Związane jest to z delokalizacją elektronów z orbitali π w układach aromatycznych na wiązania amidowe,
- sztywne łańcuchy polimeru łatwiej krystalizują i łatwiej porządkują się w trakcie przędzenia, dzięki czemu otrzymane włókna mają bardzo uporządkowaną mikrostrukturę.



Powyższa reakcja przedstawia syntezę Kevlaru w reakcji monomerów para-fenylenodiaminy oraz chlorku tereftaloilu.

Popularność włókien aramidowych wynika z ważnych właściwości, jakie posiadają, do nich zalicza się również całkowitą niepalność. Ulegają zwęgleniu w temperaturze powyżej 500°C. Nie wydzielają przy tym żadnych szkodliwych substancji. Włókna aramidowe są odporne na większość związków chemicznych, mają wysoką odporność na zniszczenia mechaniczne jak ścieranie czy rozdarcie. Dlatego wykorzystuje się je przy produkcji niepalnych środków ochrony indywidualnej, na przykład kasków i kamizelek. Do najbardziej znanych aramidów zalicza się:

- Kevlar – poli(fenylene-1,4-diamid) – DuPont
- Twaron – poli(fenylene-1,4-diamid) – Tejin Twaron
- Nomex – poli(fenylene-1,3-diamid) – DuPont
- Tapanan – Tejin Twaron

Wytwarzane są trzy rodzaje włókien kevlarowych: Kevlar, Kevlar 29 i Kevlar 49. Włókna Kevlar i Kevlar 29 są stosowane do wzmacniania opon, kabli, lin i przedmiotów gumowych pracujących na ścieranie. Włókna Kevlar 49 znalazły szerokie zastosowanie w zbrojeniu kompozytów na osnowie polimerowej wykorzystywanych w lotnictwie, budownictwie, budowie łodzi i sprzętu sportowego.

6.4.6. Wytwarzanie kompozytów włóknistych

Metody wytwarzania kompozytów włóknistych:

- kontaktowa,
- natryskowa,
- ciągła wytwarzania prętów, rur i kształtowników,
- nawijania ciągłego włókien,
- z taśm *prepreg* (PRE – imPREGnated).

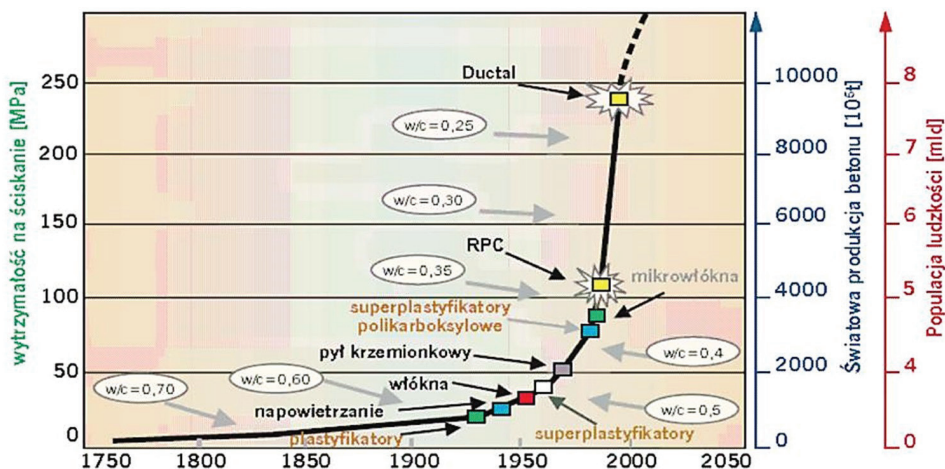
6.4.7. Fibrobetony

Beton jest obecnie najszerzej wykorzystywanym materiałem, spośród wszystkich wytworzonych przez człowieka. Zastosowanie dodatków do betonu w postaci włókien powoduje optymalizację jego właściwości fizycznych i mechanicznych (tablice XXVI, XXXIV).⁴⁷

Fibrobeton to kompozyt cementowy z dodatkami w postaci włókien ze stali, polimerowych, włókien LiTraCon (światłowodów) i innych. Obecnie najczęściej stosowanymi w budownictwie są włókna stalowe i polipropylenowe. Włókna z tworzyw sztucznych, włókna węglowe czy szklane stosowane są w betonach BWW i BUWW np. DUCTAL. Jest to kompozyt betonowy składający się z bardzo drobnego kruszywa i dużej ilości włókien. Dąży się do zmniejszenia stosunku wytrzymałości na ściskanie do wytrzymałości na rozciąganie. W ultrawytrzymałym betonie z dodatkiem włókien szklanych stosunek ten wynosi ok.4, gdy w betonach zwykłych ok. 10. W przypadku stosowania włókien stalowych czy polimerowych dąży się do wymuszenia na betonie pracy w zakresie plastycznym. Właściwości fizyczne betonu można udoskonalić stosując włókna o różnym kształcie i z różnego materiału.

⁴⁷ L. Czamecki, W. Kurdowski, *Tendencje kształtujące przyszłość betonu*, IV Konferencja Dni Betonu 2006

Spośród wykorzystywanych w budownictwie włókien stalowych 90% stanowią włókna kształtowane, dzięki czemu efektywniej i pełniej wykorzystuje się siły przyczepności pomiędzy stalą i betonem. Skuteczność zbrojenia włóknami stalowymi zależy od smukłości elementów, która stanowi o łatwości mieszania się dodatku ze składnikami mieszanki betonowej.



Rys. 6.7. Uogólniona krzywa rozwoju kompozytów betonowych (Czarnecki i Kurdowski, 2006)



Rys. 6.8. Klasyfikacja włókien stosowanych do betonów kompozytowych

Włókna polimerowe (głównie polipropylen i polietylen) zapobiegają powstawaniu rys skurczowych w okresie skurczu chemicznego betonu (zarówno wewnętrznego jak i zewnętrznego).

6.5. KOMPOZYTY Z OSNOWĄ POLIMEROWĄ

Najszerze zastosowanie znalazły osnowy polimerowe zarówno termoplastyczne, termoutwardzalne, jak i chemoutwardzalne (tablica XX i XIX).

Materiały polimerowe charakteryzują się:

- małą gęstością (korzystny stosunek wytrzymałości mech. do gęstości),
- łatwością przetwarzania i formowania,
- odpornością na korozję,
- zróżnicowanymi właściwościami mechanicznymi; od wysoko modułowych i sztywnych po materiały o dużej elastyczności),
- odpornością na czynniki chemiczne,
- zróżnicowanymi właściwościami elektrycznymi; od dobrych izolatorów po materiały przewodzące,
- możliwością barwienia i otrzymywania materiałów transparentnych.

Posiadają również wady, do nich należą:

- niższa twardość i wytrzymałość mechaniczna w porównaniu z metalami,
- zjawisko pełzania pod obciążeniem,
- ograniczona odporność termiczna, zwłaszcza w przypadku termoplastów,
- większość jest palna.

Kompozyty w osnowie termoplastów posiadają wyższe właściwości wytrzymałościowe i odporność na ścieranie, niższą przewodność elektryczną i podwyższoną palność. Wytwarza się je z granulatu tworzywa i włókien zbrojących o maksymalnym udziale włókien do 35% (obj.).

Kompozyty w osnowie z tworzyw termoutwardzalnych wytwarzane są głównie na bazie żywic fenolowo-formaldehydowych, mocznikowych i melaminowych.

Kompozyty w osnowie żywic chemoutwardzalnych można podzielić na kompozyty poliestrowe (nienasycone) i kompozyty epoksydowe.

Tabela 6.3. Światowy stan technologii polimerowych materiałów kompozytowych⁴⁸

Typ kompozytu	Tonażowo [%]	Wartościowo [%]
Termoutwardzalne	70	72
Termoplastyczne	30	28
Włókna wzmacniające		
Szklane	89	82
Naturalne	10	3
Karbonizowane	0,6	13
Aramidowe	0,4	5

6.5.1. Kompozyty z osnową żywiczną

Żywice syntetyczne są to zwykle kilkuskładnikowe mieszaniny polimerów rozproszone w rozpuszczalniku organicznym, po utwardzeniu tworzą polimery usieciowane (ich względna masa atomowa jest powyżej 10 tys.) i stanowią ważny składnik w kompozycie użytkowym.⁴⁹

⁴⁸ JEC Composites Magazine, z JEC-Strategic Studies „Struct. and dynamics... industry”, Paryż 2007

⁴⁹ L. Czarnecki i In., *Ćwiczenia...* s. 82

Właściwości żywic syntetycznych zależą od:

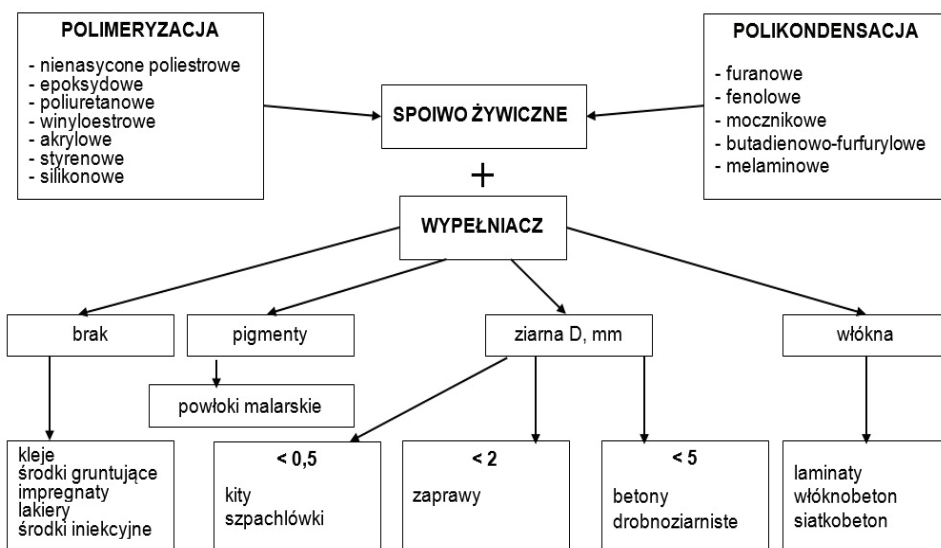
- długości łańcuchów makrocząsteczek,
- rodzaju wiązań w łańcuchu głównym,
- liczby grup funkcyjnych (grup zdolnych do reakcji chemicznej),
- rodzaju podstawników,
- rodzaju i gęstości wiązań.

Zalety kompozytów na osnowie żywicznej:

- dobra odporność chemiczna + duża wytrzymałość mechaniczna,
- krótki czas potrzebny do osiągnięcia sprawności użytkowej,
- dobra przyczepność do wielu materiałów (budowlanych),
- szczelność,
- możliwość sterowania ich właściwościami (nanotechnologia).

Wadą tych kompozytów jest wysoki koszt materiałowy.

Na rys. 6.9 przedstawiono sposoby otrzymywania spoiw żywicznych w wyniku polireakcji o mechanizmie polimeryzacji addycyjnej lub kondensacyjnej w zależności od rodzaju substratów. Dodatek wypełniacza wpływa na ich właściwości użytkowe.



Rys. 6.9. Schemat uzyskiwania kompozytów żywicznych, stosowanych w przemyśle (Czarnecki)

W tabeli 6.4 przedstawiono wpływ rodzaju żywicy jako osnowy w kompozycie zbrojonym włóknem szklanym na jego właściwości. Wpływ surowców wyjściowych na właściwości gotowego wyrobu jest decydujący. Zastosowanie kompozytu jest podstawowym wyznacznikiem doboru osnowy i wypełnienia jak też sposób wytwarzania.

Tabela 6.4. Właściwości kompozytów na osnowie różnych żywic zbrojonych włóknem szklanym

Właściwości żywic		Poliestrowa	Epoksydowa	Fenolowa	Silikonowa
Gęstość [kg/m ³]		1600	1750	1600	1600
Wytrzymałość [MPa] zginanie ściskanie	rozciąganie	225,4÷541	568,4÷882	254÷524,6	196÷430
		245÷480,6	441÷882,0	147,0÷353,8	
		73,5÷484,2	166,6÷883	147÷245	
Moduł sprężystości, [GPa] rozciąganie zginanie	ściskanie	7,84÷21,6	30,4÷58,8	14,7÷49,0	5,9÷19,6
		13,43÷34,56	23,35÷54,20	13,72÷37,24	
		14,70÷24,58	24,50÷56,84	20,58÷48,02	16,66÷23,52
Właściwości żywic		Poliestrowa	Epoksydowa	Fenolowa	Silikonowa
Udarowość [kJ/m ²]		245÷490	392÷686	147÷294	53÷333
Nasiąkliwość [%]		0,2÷0,8	0,3÷1,3	0,8÷1,5	0,1÷0,5
Temp. eksploatacji, [K]	ciągłej	358÷532	423÷523	473÷593	573÷773
	krótkotrwałej	473÷553	573÷623	573	973
	destrukcji	358÷673	523÷733	573÷793	723÷1073
Wsp. rozsz. liniowej·10 ⁶ [1/K]		3,5	6	6÷18	7÷20
Pojemność cieplna [kJ/kgK]		1,6	1,1	1÷1,3	0,4÷0,8
Przewodność cieplna [W/m K]		0,36	0,24÷0,43	0,28÷0,35	0,35÷0,65

6.5.2. Osnowy z żywic chemoutwardzalnych

Kompozyty na osnowie z żywic chemoutwardzalnych zbrojone są najczęściej napelniczem w postaci włókien długich, płytów lub arkuszy. Najczęściej stosowaną osnową w takim kompozycie są żywice, otrzymywane w wyniku polireakcji, przebiegające z mechanizmem polimeryzacji addycyjnej:

- poliestrowe,
- epoksydowe.

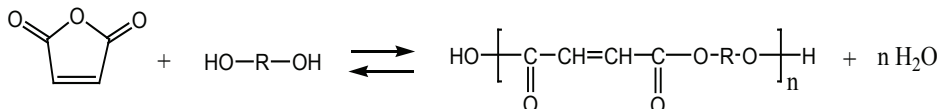
Żywice poliestrowe

Żywice poliestrowe należą do grupy żywic syntetycznych, w których głównym składnikiem są różnego rodzaju poliestry. Poliestry mogą być nasycone (termoutwardzalne) lub nienasycone (chemoutwardzalne).

Poliestry nienasycone należą do grupy oligomerów reaktywnych, posiadających co najmniej trzy reaktywne grupy funkcyjne w cząsteczce, a w przypadku wiązań nienasyconych co najmniej dwa wiązania podwójne C=C. Są to związki wielkocząsteczkowe o względnej masie cząsteczkowej od kilkuset do kilku tysięcy.

Po utwardzeniu ich masa cząsteczkowa wzrasta do 10 tys. Poliestry otrzymuje się najczęściej poprzez estryfikację alkoholi dwuwodorotlenowych (dioli, glikoli) kwasami dikarboksyłowymi.

Otrzymywanie nienasyconych poliestrów w wyniku reakcji polikondensacji bezwodnika maleinowego i glikolu alkilowego, przedstawia poniższa reakcja:



- reakcję prowadzi się w temperaturze 170÷230°C w atmosferze gazu obojętnego,
- proces otrzymywania poliestru można przyspieszyć prowadząc reakcję pod obniżonym ciśnieniem (usuwanie wody),
- katalizatorem reakcji polikondensacji jest kwas p-toluenosulfonowy.

Przebieg reakcji kontroluje się prowadząc pomiary tzw. liczby kwasowej.

Istnieje możliwość regulacji ciężaru cząsteczkowego, otrzymywanego poliestru poprzez:

- stosowanie odpowiedniego stosunku molowego reagentów (najwyższy ciężar otrzymuje się przy stosunku równomolowym),
- przez dodatek związków monofunkcyjnych (np. kwas benzoesowy).

Żywicę poliestrową nienasyconą otrzymuje się przez rozpuszczanie nienasyconego poliestru w monomerze sieciującym, w tym celu najczęściej stosuje się styren. Oprócz styrenu wykorzystuje się też metylostyren, metakrylan metylu, akrylonitryl, ftalan diallilu. Zwykle stosuje się roztwory zawierające 60÷70% poliestru w monomerze sieciującym.

Największe zastosowanie do produkcji nienasyconych żywic poliestrowych mają poliestry otrzymywane z bezwodnika maleinowego i kwasu fumarowego.⁵⁰

Składnikami żywic oprócz poliestru nienasyconego i rozpuszczalnika są też:

- aktywatory sieciowania (przyspieszacze) – obniżają energię aktywacji rozpadutwardzanie żwic w temperaturze pokojowej, nadtlenków na wolne rodniki. Proces ten ułatwia przetwórstwo i pozwala na inhibitory dodawane w celu uzyskania dostatecznej stabilności nienasyconych utwardzanie żwic w temperaturze pokojowej, żywic poliestrowych przy przechowywaniu i przetwórstwie.
- Inhibitory wprowadza się w bardzo małych ilościach. Najczęściej stosowane inhibitory to: hydrochinon, p-tert-butylpirokatechina, p-benzochinon. Stosuje się je w ilości 0,001–0,03%.

Utwardzanie żywic

Najczęściej spotykane są dwuskładnikowe nienasycone żywice poliestrowe, w których proces sieciowania zachodzi w temperaturze pokojowej i jest oparty na rodnikowo inicjowanej reakcji między wiązaniami wielokrotnymi węgiel – węgiel występującymi w strukturze tych substancji.

⁵⁰ www.zch.sarzynia.pl/ autor: Belczyk

Inicjatorem najczęściej jest typowy związek rodnikotwórczy, np. nadtlenek benzoilu. Stopień usieciowania żywicy zależy od składu chemicznego poliestru (ilości wiązań podwójnych) i od ilości monomeru sieciującego.

Dodatek małowcząsteczkowego monomeru sieciującego pozwala na pełniejsze usieciowanie żywicy czyli jej utwardzenie. Utwardzaniu nienasyconych żywic poliestrowych nie towarzyszy wydzielenie produktów ubocznych, utwardzanie można przeprowadzać w temperaturze pokojowej. Stopień usieciowania wpływa na właściwości gotowego materiału. Ze wzrostem stopnia usieciowania rośnie kruchość materiału.

Właściwości produktów usieciowanych można zmienić przez odpowiednią modyfikację poliestrów nienasyconych:

- dodatek alifatycznych kwasów dikarboksylowych lub długołańcuchowych dioli zwiększa ich elastyczność
- dodatek bezwodnika ftalowego polepsza właściwości mechaniczne i elektroizolacyjne.

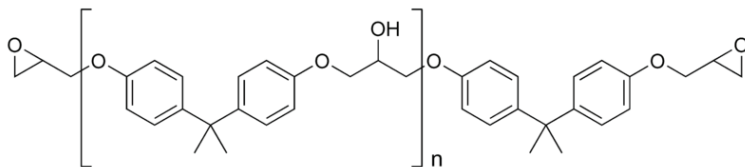
Inhibitorem sieciowania nienasyconych żywic poliestrowych jest tlen z powietrza, który reaguje z wolnymi rodnikami w żywicy z wytworzeniem mało reaktywnego rodnika. Prowadzi to do nieutwardzenia powierzchni wyrobu i pozostania na niej lepkiej warstwy nieutwardzonej żywicy. Zjawisko to, zwane inhibicją tlenową stanowi utrudnienie w przetwórstwie. Materiał kompozytowy, wytworzony z żywicy, jako spoiwa, wzmocniony włóknem szklanym, ma mniejszą lepkość niż wyjściowy poliestr.

Nienasycone żywice poliestrowe służą m.in. do ręcznego laminowania. Żywice te posiadają doskonałe właściwości przetwórcze, niską cenę i dobre właściwości użytkowe. Dzięki temu możliwe jest stosowanie ich praktycznie we wszystkich technikach wytwarzania kompozytów. Wadą żywic poliestrowych jest ich stosunkowo duży skurcz w czasie utwardzania.

Żywice epoksydowe

Składnikami żywic epoksydowych są oligomery posiadające na końcach ugrupowania epoksydowe. Najczęściej są to polifenole, rzadziej poliglikole, oraz epichlorohydryna. Powstają w wyniku reakcji polikondensacji składników. Mogą występować jako jedno- lub dwuskładnikowe żywice syntetyczne, które są zdolne do tworzenia nietopliwych i nierozpuszczalnych materiałów inżynierskich. Grupy epoksydowe łatwo reagują ze związkami zawierającymi aktywne atomy wodoru. W wyniku polireakcji następuje usieciowanie żywicy.

Od temperatury utwardzania (do 180°C) zależy wybór utwardzacza i odporność cieplna utwardzonego produktu.



Powyżej przedstawiono strukturę żywicy epoksydowej, n – liczba segmentów polimerowych od 0 do 25. Zależnie od masy cząsteczkowej i struktury mogą tworzyć lepłą ciecz lub topliwie ciało stałe, rozpuszczalne w ketonach i węglowodarach aromatycznych.⁵¹

Utwardzona żywica epoksydowa staje się nierozpuszczalna i nietopliwa, względnie chemoodporna. Żywice epoksydowe charakteryzują się doskonałą przyczepnością prawie do wszystkich tworzyw, zwłaszcza do metali, dobrymi właściwościami mechanicznymi i elektrycznymi, odpornością na działanie czynników atmosferycznych i chemicznych. Są droższe i trudniejsze w przetwórstwie od poliestrowych. Wyróżniają się bardzo małym skurczem.

Stosuje się je np. do produkcji oprzyrządowania produkcyjnego z kompozytów, a także jako lepsze laminatów konstrukcyjnych, do zalewania elementów elektrycznych oraz jako kleje do metali.

Żywica epoksydowa jest doskonałym tworzywem o bardzo szerokich możliwościach zastosowania, między innymi do otrzymywania:

- laminatów konstrukcyjnych z zastosowaniem mat z włókna szklanego lub tkanin z włókna szklanego – kadłuby łodzi, wyprowadki i naprawy jachtów, desek windsurfingowych, obudowy, wzmocnienia itp.,
- klejów utwardzanych na zimno i ciepło, przeznaczonych do łączenia szkła, metali, ceramiki i tworzyw termoutwardzalnych jak również uzupełnianie ubytków np. w posadzkach,
- kitów i szpachli chemoutwardzalnych,
- odlewów, wykorzystywanych w różnych gałęziach przemysłu i w celach użytkowych, w wykonaniu których precyzja wykonania jest bardzo istotna (modele, wzorniki, formy, przyrządy spawalnicze i montażowe, tłoczniaki),
- zalewów do elementów elektrycznych,
- farb i lakierów o bardzo szerokiej gamie zastosowań.

Żywice epoksydowe stosowane są w przemyśle elektrotechnicznym i elektrochemicznym, maszynowym, budowy środków transportu. Podstawowe formy zastosowania tworzyw epoksydowych to materiały do napraw i regeneracji (np. produkty firmy *BELZONA*[®]).

Wzmacnianie żywic epoksydowych zbrojeniami włóknistymi o dużej wytrzymałości (grafit, szkło, włosowate monokryształy metali) pozwala uzyskać materiały konstrukcyjne nie ustępujące metalom pod względem właściwości wytrzymałościowych.

Żywice winyloestrowe

Żywice te dzięki swojej budowie chemicznej łączą niektóre cechy żywic poliestrowych i epoksydowych. Mają one podobne cechy przetwórcze i są utwardzane podobnie jak żywice poliestrowe a równocześnie posiadają korzystne właściwości charakterystycznych dla żywic epoksydowych, jak dobra odporność chemicz-

⁵¹ W. Królikowski, Polimerowe kompozyty konstrukcyjne, Wydawnictwo Naukowe, PWN, Warszawa, 2012, s. 34

na i termiczna. Są stosowane np. do budowy odpornych chemicznie rurociągów, aparatury chemicznej oraz do precyzyjnego oprzyrządowania produkcyjnego.

6.5.2 Rodzaje włókien w kompozytach polimerowych

Najszerzej stosowanymi w praktyce przemysłowej są włókna szklane. Są to włókna pierwszej generacji otrzymywane ze szkła wodnego lub ze stopionego szkła. Swoją popularność zawdzięczają doskonałym właściwościom wytrzymałościowym i użytkowym, przy stosunkowo niskiej cenie. Zwykle średnica włókna szklanego wynosi ok. 10 μm (4–15 μm). W trakcie wytwarzania włókna są pokrywane kilkoma warstwami zabezpieczającymi, chroniącymi przed działaniem wilgoci z powietrza, ułatwiającymi dalsze zabiegi technologiczne (ochrona przed uszkodzeniem powierzchni) i łączenie się w pasma tzw. rowing.⁵²

Na właściwości włókna szklanego w dużym stopniu wpływa stopień deformacji plastycznej wywołanej wyciąganiem i szybkość chłodzenia.

W tabeli 6.5. przedstawiono rodzaje produkowanych włókien szklanych, stosowanych w kompozytach.

Tabela 6.5. Wyroby z kompozytowych włókien szklanych

L.p.	Rodzaj	Charakterystyka
1.	Rowing	pasma elementarnych włókien, połączonych ze sobą bez skrętu
2.	Tkaniny rowingowe	mają najczęściej splot płócienny, rzadziej satynowy lub rządkowy; typ splotu wpływa znacznie na giętkość produktu i łatwość jego układania w formach; najbardziej sztywny jest splot płócienny, najmniej satynowy
3.	Rowing cięty	ma zazwyczaj długość 0,5–5 cm; służy przeważnie do wykonywania tłoczyw miękkich
4.	Włókna mielone	otrzymywane w procesie mielenia rowingu ciętego w młynie młotkowym i przez odsiew; mają zazwyczaj długość 1mm i wykorzystywane są do zbrojenia tłoczyw
5.	Maty szklane z rowingu ciętego	stanowią wstęgę zbudowaną z odcinków ciętego rowingu długości 5 cm
6.	Maty powierzchniowe	są otrzymywane z włókien nieciąglych i stanowią warstwy zbudowane z regularnie rozmieszczonych włókien ciąglych o średnicy około 15 μm
7.	Przędza i nici szklane, tkaniny szklane z przędzy	wytwarzane z włókien ciąglych o średnicy 4–9 μm ; nie podlegają typowej preparacji czynnej, lecz nakładana jest na nie tzw. skrobiowo-olejowa szlichta włókiennicza; wykorzystywane w przemyśle lotniczym
8.	Wzmocnienia kompleksowe	jest to kilka sklejonnych ze sobą warstw mat rowingowych i tkaniny lub rowingu szklanego

⁵² Rowing jest to zespół pasm włókien szklanych złączonych ze sobą bez skrętu.

Podział włókien szklanych ze względu na średnice:

- włókna supercienkie o średnicy $1\div 3\ \mu\text{m}$ są stosowane do wyrobu dobrych izolacji akustycznych i cieplnych,
- włókna szklane ciągłe, o średnicy $3\div 13\ \mu\text{m}$ są stosowane w postaci przędzy, wyrobów tkanych i dzianych oraz rowingu jako materiał izolacyjny w elektrotechnice, do wyrobu filców, tkanin dekoracyjnych, wzmacniania tworzyw sztucznych, zbrojenia betonu, włókna szklane grube (tzw. wata szklana lub wełna szklana) są włóknami nieciągłymi, o średnicy $5\div 30\ \mu\text{m}$; stosowane głównie jako izolacja cieplna, akustyczna, przeciw wilgoci,
- włókna szklane jako mata, w rollach, średnio o szerokości 100 cm i wadze do 50 kg, używane do produkcji różnych wyrobów w formach silikonowych i formach twardej z użyciem żywicy poliestrowej.

Włókna szklane stosowane do konstrukcji sztywniejszych muszą charakteryzować się wyższym modułem sprężystości. Często stosowane są tzw. wzmocnienia hybrydowe w postaci mat czy tkanin, w których tańsze włókna szklane łączy się z włóknami węglowymi. Do drugiej generacji włókien wzmacniających można zaliczyć włókna z poliamidów aromatycznych (kevlar, twaron) oraz wysokowytrzymałe włókna polietylenowe (dyneema, spectra). Włókna te są niepalne i nierozpuszczalne w rozpuszczalnikach organicznych. Są bardzo odporne na zużycie i nie przewodzą prądu elektrycznego. Odznaczają się znacznie mniejszą masą w porównaniu do włókien szklanych, a dzięki wyjątkowo wysokiej wytrzymałości mechanicznej znalazły szerokie zastosowanie w produkcji osłon balistycznych (kamizelki, hełmy kuloodporne).

Częstym wypełnieniem kompozytów polimerowych są włókna węglowe. Mogą być wytwarzane wieloma metodami, których istota polega na odpowiedniej obróbce substratu organicznego. Substratem tym może być techniczne włókno poliakrylonitrylowe (PAN), a także syntetyczne włókno celulozowe. W światowej produkcji włókna węglowego najczęściej jako substrat stosuje się właśnie PAN. Włókno węglowe stosowane jest coraz częściej w przemyśle, jako zbrojenie laminatów opartych na żywicach epoksydowych wysokiej jakości. Laminaty i materiały kompozytowe oparte na włóknach węglowych bywają nazywane żargonowo karbonami.⁵³

Stosowane jest szczególnie tam gdzie wymagana jest wysoka wytrzymałość produktu w połączeniu z małym ciężarem:

- w przemyśle energetycznym do produkcji łopatek elektrowni wiatrowych,
- w przemyśle lotniczym do wytwarzania śmigieł i komponentów wzmacniających strukturę kadłuba i skrzydeł,
- w produkcji łodzi do elementów szczególnie narażonych na duże obciążenia jak stery, miecze, maszty, kadłub, a nawet jako wzmocnienie żagli,
- w dziedzinie sportów ekstremalnych, bolidy Formuły 1 zbudowane są głównie z włókien węglowych.
- w przemyśle sportowym (rowery, łuki sportowe, podeszwy obuwia).

⁵³ P. Mayer, J. W. Kaczma, *Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia”, 6, 2008

Do trzeciej generacji włókien zalicza się włókna będące monokryształami metali, a także ich tlenków i azotków. Dzięki monokrystalicznej budowie ich wytrzymałość i moduł sprężystości odpowiada wartościom wiązań międzyatomowych przewyższając wielokrotnie wartości tych charakterystyk dla materiałów tradycyjnych. Są one w literaturze technicznej określane angielskim terminem whiskers (w dosłownym tłumaczeniu – wąsy).

6.6. WYTWARZANIE KOMPOZYTÓW POLIMEROWYCH

Podstawowym zadaniem przy projektowaniu i wytwarzaniu kompozytów jest wykorzystanie pożądaných właściwości dla określonego zastosowania, z jednoczesnym wyeliminowaniem wad komponentów kompozytu.

Wytwarzanie kompozytów jest tym trudniejsze im bardziej różnią się właściwościami jego komponenty, ale wówczas można uzyskać bardziej pożądanę właściwości kompozytu.

Dobre związanie włókna z osnową to podstawowy i konieczny warunek dla uzyskania kompozytu o wysokich wskaźnikach wytrzymałościowych. Brak odpowiednio silnego związania powoduje brak efektu wzmocnienia.

Główne warunki technologii wytwarzania kompozytu dobrej jakości:

- uniknięcie uszkodzeń zbrojenia (włókien),
- zapewnienie rozmieszczenia wypełnienia zgodnie z projektem,
- optymalne związanie zbrojenia z osnową – warunek najważniejszy i najtrudniejszy do spełnienia.

Najczęściej stosowane techniki łączenia włókna (zbrojenia) z osnową:

- jeżeli osnowa znajduje się w stanie ciekłym – zalewanie, nasycanie, infiltracja, natryskiwanie
- jeżeli oba komponenty znajdują się w stanie stałym – przeróbka plastyczna
- jeżeli osnowa znajduje się w stanie stałym lub ciekłym, w zależności od przyjętego wariantu technologicznego – metalurgia proszków.

6.6.1. Metody wytwarzania polimerowych kompozytów termoutwardzalnych

Kompozyty w osnowie termoutwardzalnej otrzymuje się dwuetapowo.

I etap – wytwarzanie tłoczywa:

- metodą suchą – tłoczywo ze zbrojeniem proszkowym,
- metodą mokrą – tłoczywo ze zbrojeniem włóknistym.

II etap - tworzenie gotowych wyrobów metodą prasowania:

- tłoczego,
- przetłoczego,
- płytowego.

6.6.2. Metody wytwarzania polimerowych kompozytów chemoutwardzalnych

Istnieje wiele różnorodnych, mniej lub bardziej skomplikowanych technologii formowania wyrobów z kompozytów polimerowych. Podstawowe metody formowania kompozytów w osnowie żywic chemoutwardzalnych:

- formowanie kontaktowe (laminowanie), polega na ułożeniu warstwy zbrojenia w odkrytej formie i nasycaniu go żywicą przy użyciu pędzla lub wałka,
- natryskiwanie pistoletem, polega na narzucaniu pociętego włókna z równoczesnym nasycaniem go żywicą. Do zagęszczania warstwy laminatu używa się wałka,
- nawijanie włókna ciągłego nasyczonego żywicą, polegające na spiralnym lub podłużno poprzecznym nawijaniu nasyczonego żywicą zbrojenia na wzornik,
- nawijanie ciągle zbrojenia polega na spiralnym lub prostym nawijaniu tkanin nasyczonych żywicą na rdzenie kształtujące,
- odlewanie odśrodkowe rur, polega na wprowadzeniu włókien najczęściej krótkich przesyconych żywicą do formy i równomiernym ich rozłożeniu przez działanie siły odśrodkowej,
- prasowanie w zamkniętych formach, polega na prasowaniu nasyczonych zbrojeń,
- ciągle sycenie, polega na nasycaniu rowingu w sycidle i następnie formowaniu i utwardzeniu w foremniku.

Metoda kontaktowa lub laminowania ręcznego (ang. hand lay-up)

Jest to najprostsza i najpopularniejsza metoda wytwarzania laminatów. Polega ona na przesycaaniu żywicą zbrojenia (maty lub tkaniny) przy pomocy prostych ręcznych narzędzi (pędzle miękkie i twarde, wałki malarskie miękkie, wałki metalowe i do wyciskania powietrza) Pozwala ona na szybkie uruchomienie produkcji nowych wyrobów, przy bardzo niskich kosztach oprzyrządowania. Konieczne jest wykonanie modelu planowanego wyrobu, którym jest zazwyczaj jednostronna skorupowa forma (przeważnie także z kompozytów polimerowych i również wykonana metodą kontaktową). Wielką zaletą tej metody jest brak ograniczeń gabarytowych wyrobu i możliwość wykonywania wyrobów o dość skomplikowanych kształtach. Żyvice stosowane do produkcji kompozytów polimerowych są zazwyczaj utwardzane bez stosowania podwyższonej temperatury a formowanie wyrobów można realizować przez nakładanie warstw mat lub tkanin z włókien wzmacniających na prostą jednostronną formę. Warstwy tych mat lub tkanin są następnie przesycające żywicą np. za pomocą pędzla lub wałka.

Przy pomocy tej metody można produkować różnorodne wyroby. Zaliczyć do nich można zarówno niewielkie obudowy sprzętu laboratoryjnego, elektronicznego, osłony maszyn, części samochodowe, łodzie żaglowe, baseny kąpielowe, zbiorniki czy silosy.

Metoda ta nakłada jednak pewne ograniczenia przy wykonawstwie i konstrukcji wyrobów. Jednym z nich jest to, że tylko jedna powierzchnia wyrobu jest gładka (ma fakturę powierzchni formy). Druga powierzchnia ma fakturę zbliżoną do faktury stosowanego wzmocnienia.

Grubość ścianek produktów, formowanych ręcznie z kilku warstw kompozytu jest nierównomierna. Zawartość włókna wzmacniającego zależy od formy stosowanego wzmocnienia (dla maty szklanej 25÷35%, dla tkaniny około 35÷47%, a dla plecionek 40÷50%). W przypadku maty szklanej rozłożenie włókna szklanego w wyrobie jest przypadkowe a więc właściwości wytrzymałościowe są anizotropowe. Tylko w przypadku stosowania tkanin lub włókna ciągłego można uzyskać pożądaną kierunkowość tych właściwości.



Fot. 6.2. Laminowanie ręczne przy pomocy wałka (Internet)

Przykład przygotowania żywicy do laminowania ręcznego:

- do zbiornika żywicy np. 50 kg należy wprowadzić odpowiednią ilość przyspieszacza (0,2÷0,4% masy żywicy), następnie pobierać odpowiednie porcje żywicy i dodawać inicjator w ilości 2÷4% masy żywicy. Pobraną ilość żywicy należy zużyć w czasie maksymalnie do 15 minut.
- podzielić żywicę na dwie równe części, do jednej dodać odpowiednią ilość przyspieszacza a do drugiej inicjatora. Z obu zbiorników brać taką samą ilość żywicy i ze sobą dobrze wymieszać. Pobraną ilość żywicy należy zużyć w czasie j.w.

Metoda natrysku

Odmianą metody kontaktowej jest metoda natrysku. W metodzie tej stosuje się włókno ciągłe (najczęściej w postaci tzw. rowingu szklanego), pocięte na odcinki ok. 3÷5cm i wraz z żywicą za pomocą specjalnych urządzeń (pistoletów) natryskiwane na formę. Konstrukcja dysz pistoletu pozwala na mieszanie żywicy z utwardzaczem w odpowiednich proporcjach. Po natrysku tworzy się na formie rodzaj luźnego nalotu. Po jego dociśnięciu do formy powstaje skorupa wyrobu. Wydajność laminowania tą metodą wynosi 30 kg/h.

Metoda natrysku w porównaniu do metody laminowania ręcznego pozwala na zwiększenie udziału zbrojenia w laminacie z 25 do 33%, zmniejszenie strat żywicy, możliwość laminowania powierzchni wiszących i zmniejszenie kosztu gotowego wyrobu z uwagi na niższą cenę rowingu w stosunku do cen mat czy tkanin. Wadą natrysku jest utrudniona kontrola grubości wyrobu. Natrysk, obok nakładania pędzlem, stosuje się także do formowania w wyrobach kompozytowych warstwy barwionej żywicy. Spełnia ona w tych wyrobach funkcję warstwy ochronnej i dekoracyjnej.



Fot. 6.3. Laminowanie natryskowe przy pomocy robotów (www.baltazarkompozyty.pl)

Natrysk laminatu odbywa się ramieniem sterowanego komputerowo, wyposażonym w automatyczną głowicę pistoletu natryskowego (rys. 6.3). Po natrysku, tak jak przy natrysku ręcznym, wykonany laminat wymaga jeszcze dopracowania ręcznego – odpowietrzenia.

Metoda ciśnieniowa (próżniowa)

Metoda ta jest uzupełnieniem metody prasowania ręcznego poprzez zastosowanie prasowania laminatu celem usunięcia powietrza, równomiernego rozprzodzenia żywicy jak i usunięcia jej nadmiaru. Ułożone w formie przesycone zbrojenie poddawane jest działaniu ciśnienia przy użyciu worka gumowego lub z folii PVC. Nałożony na formę worek dociskany jest do boków formy za pomocą obejmy. Następnie formę podłącza się do układu próżniowego wytwarzając ciśnienie około 50 kPa. Ciśnienie powinno się utrzymywać na stałym poziomie aż do momentu pełnego utwardzenia żywicy. Metoda ta pozwala na otrzymanie laminatu do 35% zawartości zbrojenia przy zastosowaniu mat i do 50% przy zastosowaniu tkanin.

Metoda prasowania na zimno (formowanie tłoczeniem)

Jest rozwinięciem metody ciśnieniowej. Polega na zastosowaniu formy składającej się z dwóch sztywnych części (matrycy i patrycy) wykonanych z laminatów, które są wypełnione konstrukcjami betonowymi. W tej metodzie stosuje się prasy mechaniczne, lecz przeważnie, aby uzyskać niskie ciśnienie, wystarczający jest ciężar samej patrycy.

Metoda prasowania na gorąco

Metoda ta jest bardzo podobna do metody prasowania na zimno. Przy prasowaniu na gorąco stosujemy formy wykonane ze stali lub duraluminium. Formy są ogrzewane elektrycznie. Ciśnienie podczas prasowania w prasie hydraulicznej może sięgać nawet 2MPa. Do ogrzanej formy wkłada się zbrojenie w postaci gotowych preform lub z odcinków mat lub tkanin. Następnie zbrojenie polewa się żywicą i zamyka formę.

Metoda RTM (Resin Transfer Moulding)

Polega na wtłaczaniu kompozycji żywicy pod niewielkim ciśnieniem do szczelnej formy, w której wcześniej umieszczono włókniste wzmocnienie. Oprócz ciśnienia, pod którym przetłaczana jest żywica stosuje się czasem dodatkowo próżnię wspomagającą zamykanie formy i zapewniającą korzyści opisane wyżej.

Metoda przeciągania (pultruzji)

W metodzie tej włókno w postaci rowingu przeciągane jest przez wannę z żywicą (tzw. sycenie w sycidlach), a następnie przechodzi przez dyszę profilującą, odciskając nadmiar żywicy oraz przez strefę grzejącą, w której następuje utwardzenie. Efektywność sycenia pasma zbrojenia zależy od wielkości pasma (ilości pasm rowingu jednocześnie wprowadzanych do wanny z żywicą), prędkości przeciągania i lepkości żywicy.

Metoda nawijania (filament winding)

Polega ona na tym, że na obracający się rdzeń, który jest formą wyrobu nawija się wiązkę ciągłych włókien wzmacniających. Rdzeń po utwardzeniu żywicy jest usuwany. Przy produkcji elementów metodą nawijania rozróżnia się 2 sposoby impregnacji zbrojenia żywicą:

- metoda mokra – polega na nasyceniu zbrojenia w wannie, a następnie na nawijaniu na rdzeń.
- metoda sucha – polega na nawijaniu zbrojenia na rdzeń, a dopiero potem na nasyceniu pod ciśnieniem.

6.7. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: KOMPOZYTY POLIMEROWE – PLANOWANIE, WYTWARZANIE I BADANIE

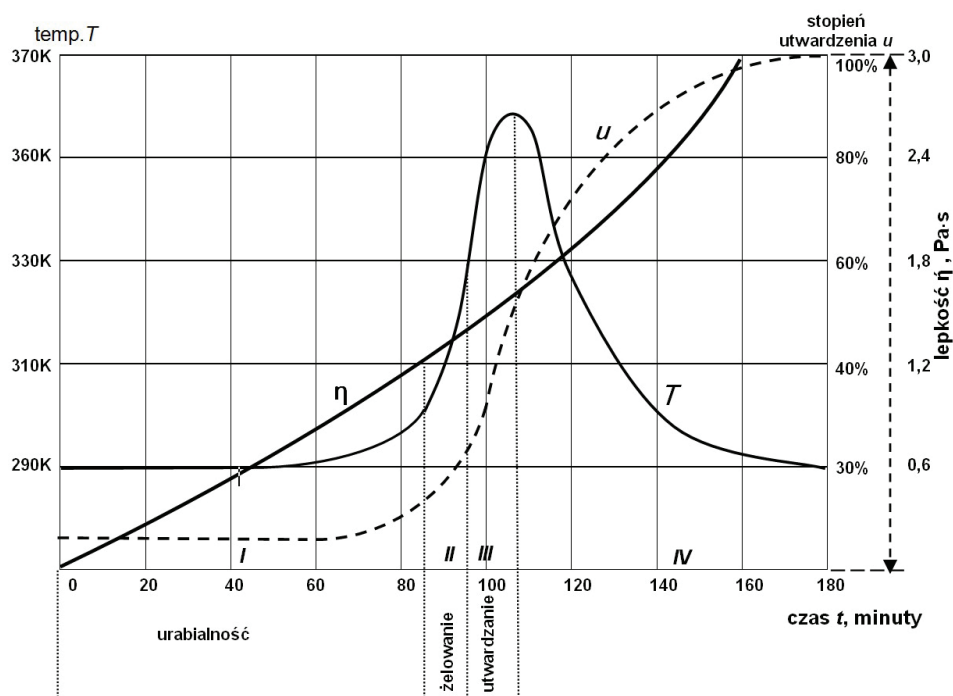
Celem ćwiczenia jest doskonalenie umiejętności planowania i przeprowadzania eksperymentów w laboratorium chemicznym z wykorzystaniem wiedzy z zakresu kompozytowych materiałów polimerowych.

Głównym zadaniem studenta jest wykazanie umiejętności wykonania metodą żelowania kontaktowego zaprojektowanego wcześniej kompozytu, oraz zbadanie jego właściwości mechanicznych (twardości i wytrzymałości na zginanie) jak też określenie w sposób analityczny innych właściwości wytworzonego materiału.

6.7.1. Etapy dojrzewania spoiwa żywicznego

Utwardzanie żywic polimerowych jest to proces egzotermiczny, w którym następuje stopniowa zmiana właściwości mieszanki żywicznej (rys. 6.10).

- I. **czas urabialności** – właściwości spoiwa nie zmieniają się,
- II. **żelowanie** (zachodzą procesy polireakcji) – rośnie lepkość i temperatura układu,
- III. **utwardzanie** (wzrasta gęstość usieciowania makrocząsteczek) – zmieniają się właściwości reologiczne spoiwa - plastyczny żel przechodzi w stan elastyczny, temperatura układu osiąga maksimum,
- IV. **dalszy wzrost usieciowania makrocząsteczek** – temperatura maleje, lepkość układu znacznie wzrasta; w końcowej fazie tworzywo przechodzi w stan szklisty.



Rys. 6.10. Zmiany właściwości spoiwa żywicznego (temperatury T , lepkości η i stopnia utwardzenia u) podczas procesu utwardzania; I – urabianie mieszanki w fazie ciekłej, II – żelowanie – gwałtowny wzrost temperatury mieszanki, III – utwardzanie – temperatura jeszcze się podnosi, IV – dojrzewanie, chłodzenie, skurcz i relaksacja naprężeń⁵⁴.

⁵⁴ L. Czarniecki i inni, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii budowlanej*, Oficyna Wydaw. Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2005, s. 84

6.7.2. Materiały do wykonania próbek kompozytowych

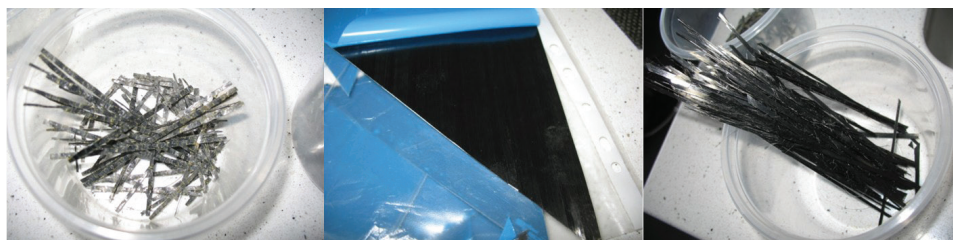


Fot. 6.4. Żywica poliestrowa NOVOL PLUS 720, utwardzacz Akzo Nobel

Propozycje wypełnienia: (fot. 6.5–6.8):



Fot. 6.5. Od lewej: Pył włókna szklanego, włókno szklane w postaci rowingu, spolimeryzowane włókno węglowe



Fot. 6.6. Od lewej: Spolimeryzowane włókno węglowe po oddzieleniu z maty, niespolimeryzowane włókno węglowe, niespolimeryzowane włókno węglowe po oddzieleniu z maty



Fot.6.7. Drut stalowy, drut miedziany skrecony, drut miedziany prosty



Fot.6.8. Opilki miedzi, opilki aluminiowe, drewno z recyklingu

6.7.3. Wykonanie ćwiczenia

- 1) Wykonać kartonową formę dla 5 próbek kompozytu polimerowego wg załączonego wzoru (fot. 6.9) z uwzględnieniem geometrii dla prób na zginanie. Jedna próbka z pięciu nie będzie zawierała wypełnienia i będzie służyła do celów porównawczych. Należy zwrócić uwagę na szczelność formy z podłożem – w razie potrzeby należy użyć taśmy klejącej w celu uszczelnienia.



Fot. 6.9. Przykładowa forma z kartonu dla 5 próbek kompozytu polimerowego z uwzględnieniem geometrii próbek do badań wytrzymałości na zginanie

Próbki do badań muszą spełniać wymogi geometryczne określone w PN-EN ISO 178:2006 „Oznaczenie wytrzymałości na zginanie tworzyw sztucznych” i PN-EN ISO 604:2006.

Wymiary normowe próbek polimerowych do badań na zginanie:

- l – (długość próbki) = 80 mm
- a – (szerokość próbki) = 10 mm
- h – (wysokość próbki) = 4 mm

- 2) Sporządzić mieszankę żywicy z inicjatorem w proporcjach podanych przez prowadzącego zajęcia, ważąc poszczególne składniki na wadze laboratoryjnej, przemieścić je do naczynia i dokładnie wymieszać. Jeżeli wypełnienie wybrano proszkowe, należy je dokładnie wymieszać z przygotowaną żywicą. Od tego momentu zaczynają przebiegać procesy żelowania (utwardzania) żywicy (rys. 6.9)

Uwaga! Wszystkie czynności wykonywać pod dygestorium.

Do wykonania 5 sztuk próbek kompozytu użyć (po konsultacji z prowadzącym ćwiczenia), ok. 25 g żywicy i 0,5 g (1÷4%) utwardzacza. Wybrane wypełnienia dodawać do żywicy w ilościach powyżej 10% wag. w stosunku do masy użytej żywicy. Obliczyć skład objętościowy kompozytu, uwzględniając gęstości zastosowanych składników. Po wykonaniu próbek pozostawić je na okres co najmniej 20 dni (do kolejnych ostatnich ćwiczeń laboratoryjnych) w celu utwardzenia i dojrzewania do badań.

- 3) Rozprowadzić ciekłą warstwę mieszanki żywicy do przygotowanej formy. (fot. 6.9). Ułożyć wybrane wypełnienie (fot. 6.5–6.8), tak, aby były całkowicie nasączone żywicą. Nałożyć następną warstwę żywicy, tak, aby całkowita grubość wynosiła ok. 5 mm (z uwzględnieniem skurczu). Zostawić do utwardzenia.

Uwaga! w czasie żelowania żywicy gwałtownie podnosi się temperatura próbek (patrz rys. 6.10.). Należy prace wykonywać uważnie, ale sprawnie, później nie dotykać próbek, ponieważ można się poparzyć. Probki zostawić pod dygestorium.



Fot. 6.10. Przenoszenie żywicy do formy

- 4) Po czasie dojrzewania, tj. 3÷4 tygodniach, próbki rozformować, rozdzielić poszczególne części próbek, usunąć ew. części papierowe formy pod wodą, oszlifować drobnym papierem ściernym z luźno przylegających elementów.
- 5) Zbadać wytrzymałość na zginanie wykonanych czterech próbek kompozytu z wybranym rodzajem wypełnienia oraz jedną bez wypełnienia.
- 6) Zbadać twardość próbek kompozytowych przy pomocy twardościomierza z głowicą Shore'a. Do badań tych wykorzystać próbki po badaniach na zginanie.
- 7) Opracować sprawozdanie. W sprawozdaniu należy również podać, obliczone wcześniej, właściwości otrzymanego kompozytu.

6.7.4. Badania mechaniczne próbek kompozytów

Badać wytrzymałość na zginanie wykonanych próbek kompozytów przy użyciu prasy hydraulicznej MTS model 810 i głowicy MTS typ 647. Rozstaw podpór przy badaniu na zginanie zgodnie z PN-EN ISO 178:2006 ma wynosić 60 mm. Prędkość obciążania ustawić na 2 mm/min.

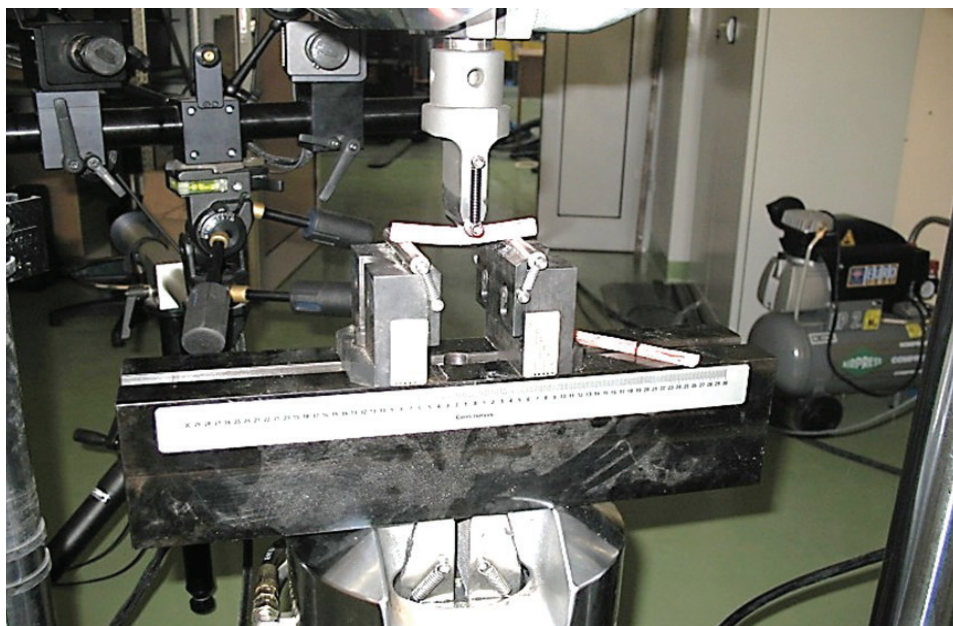
Końcowe wyniki wytrzymałości na zginanie podać jako średnie wartości z badań próbek każdego typu, ew. odrzucić wartości ekstremalne i obliczać średnie arytmetyczne z pozostałych.

Naprężenie zginające materiału obliczyć wg poniższego wzoru:

$$\sigma_f = \frac{3FL}{2bh^2} [MPa]$$



Fot. 6.11 Próbki po badaniu na zginanie. Od lewej z wypełnieniem w postaci rowingu szklanego oraz po prawej - drutu stalowego



Fot. 6.12. Próbką na prasie podczas badania wytrzymałości na zginanie (Pakosz G. praca magisterska w PL na WBiA, 2012)

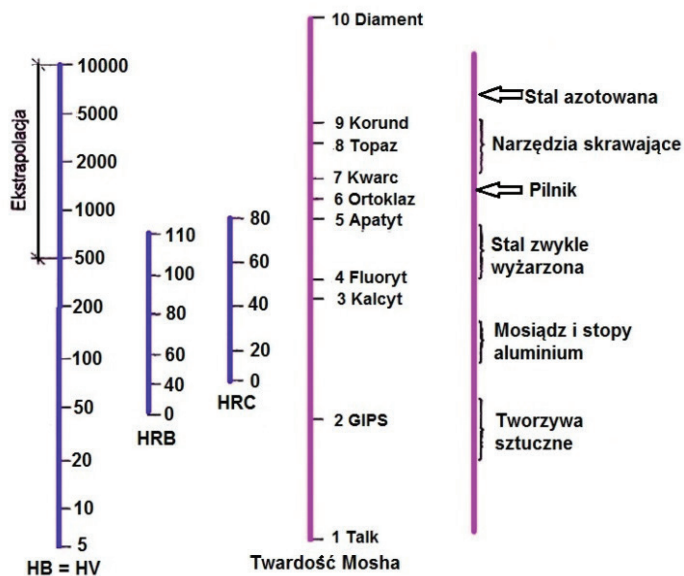
Badania twardości

Badanie twardości wykonać przy pomocy twardościomierza Shore'a z głowicą typu D. Badanie polega na tym, że wgłębnik ze stali hartowanej wciskany jest w badany materiał, a następnie odczytuje się głębokość penetracji. Dokonać po 5 pomiarów każdego rodzaju próbek.



Fot. 6.13. Próbką podczas badania twardości na twardościomierzu Shore'a typ D.

Na rysunku 6.10. porównano twardości różnych materiałów w skali HB – metoda Brinella, HRC, HRB – metoda Rockwella, HV – metoda Vickersa.



Rys. 6.11. Graficzne porównanie twardości różnych materiałów. Tworzywa sztuczne skala Shore'a.

6.7.5 Wyniki badań

Wyniki badań wpisać do tabelk wg zamieszczonych poniżej wzorów.

Wzory sprawozdania

Tabela 6.6. Kompozyty polimerowe– projektowanie, wytwarzanie

SKŁADNIKI KOMPOZYTU	Zawartość komponentu							
	Ilość [g] w próbkach					% wag. średni	% obj. średni	
	1	2	3	4	5			
1.	Żywica + Utwardzacz							
2.	Wypełniacz	-						

Tabela 6.7. Kompozyty polimerowe – projektowanie

Szacunkowe (obliczone) właściwości materiału					
	ρ [g/cm ³]	ρ obj. [cm ³ /cm ³]	c_w [kJ/kgK]	λ [W/mK]	E [GPa]
Matryca					
Wypełniacz					
Kompozyt polimerowy					
Wnioski					

Tabela 6.8. Kompozyty polimerowe – badanie

NAPRĘŻENIE ZGINAJĄCE MATERIAŁU $\sigma_f = 3FL/2bh^2$ [MPa]			
Dane geometryczne	L – rozstaw podpór [mm]	a – szerokość próbki [mm]	h – wysokość próbki [mm]
Próbka kompozytu	Nr próbki	F- siła [N]	σ_f [MPa]
	1.		
	2.		
	3.		
	4.		
	średnia		
Próbka bez wypełnienia	5.		
Wnioski			

Tabela 6.9. Kompozyty polimerowe – badanie

TWARDOŚĆ MATERIAŁU °Sh D,					
Liczba pomiarów	1	2	3	4	średnia
Próbka kompozytu	1.				
	2.				
	3.				
	4.				
	Średnia twardość kompozytu				
Próbka bez wypełnienia	5.				
Wnioski					

7. SZKODLIWOŚĆ MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

Już 30 lat przed naszą erą Witruwiusz w swoim dziele „O architekturze ksiąg dziesięć” napisał, że „...tak należałoby dobierać materiał, aby sztuka budowania była sztuką umiejętnego ich stosowania...” Problem jest ciągle aktualny bowiem w pomieszczeniach przez nas w budowlanych i wyposażonych, spędzamy ponad 80% swojego życia. Łatwo więc zrozumieć, że korzystne warunki wewnątrz zamkniętych pomieszczeń mają często dużo większy wpływ na kondycję ludzkiego organizmu niż pogoda, zanieczyszczone powietrze atmosferyczne czyli ogólnie środowisko zewnętrzne.

Zgodnie z wytycznymi Światowej Organizacji Zdrowia (WHO), budynki, w których więcej niż 30% użytkowników skarży się na złe warunki tzw. niekorzystny „klimat”, nazywane są „chorymi budynkami” (Sick Building Syndrome – SBS). Ocenia się, że do tej grupy zaliczyć można 10–30% obiektów. Określenie, jakie są przyczyny nie jest proste. Należy uwzględnić wielkość źródeł szkodliwego wpływu, ich natężenie, czas oddziaływania, ale też różnice wrażliwości poszczególnych osób.⁵⁵

7. 1. CHOROBY ZWIĄZANE Z BUDYNKIEM – BRI

Schorzenia, które są następstwem przebywania w „chorym budynku” określa się jako zespół chorób związanych z budynkiem (BRI – Building Related Illness).⁵⁶ Można je rozważać w dwóch aspektach: wieloczynnikowej nadwrażliwości chemicznej (MSC – multiple chemical sensitivity) oraz zespołu przewlekłego przemęczenia (CFS – chronic fatigue syndrom). Do podstawowych objawów BRI zalicza się tzw. objawy neurotoksyczne, w tym: zmęczenie, nudności, bóle i zawroty głowy, drażliwość, spadek koncentracji, zaburzenia pamięci, podrażnienie błon śluzowych, zaczerwienienie skóry, objawy typu astmatycznego (ucisk w klatce piersiowej, duszności, nieżyty dróg oddechowych, napady kaszlu), bezsenność, zmniejszona wydajność wysiłkowa (w niektórych przypadkach nawet o 50%), bóle i osłabienie mięśniowe, a nawet podwyższenie temperatury ciała. Objawy te bardzo często przybierają postać przewlekłą. Warunki, sprzyjające powstawaniu czynników chorobotwórczych, pojawić się mogą na każdym etapie budowy, a później podczas eksploatacji obiektu. Problemy mogą więc wynikać zarówno z pewnych niedociągnięć podczas projektowania domu niewłaściwy dobór materiałów i technologii.

Mogą też wystąpić na etapie realizacji projektu:

- błędne decyzje, podjęte na etapie projektowania,
- dokonywanie zmian w doborze materiałów czy zastosowanych technologii już podczas wznoszenia budynku.

Podczas eksploatacji:

- zachowania użytkowników obiektu czy działanie urządzeń domowych,
- na etapie wieloletniej eksploatacji:
- zużycie materiałów,
- szkodliwe oddziaływania ze strony środowiska.

⁵⁵ T. Wittczak, *Zespół chorego budynku (sick building syndrome)* w: Pałczyński C., Kieć-Świerczyńska M., Walusiak J. (red.). *Alergologia zawodowa*. Wyd. IMP Łódź 2008, s. 586–598

⁵⁶ J. Szyborski, *Wiadomości PKN*, 9, 2008

Tabela 7.1. Schorzenia związane z BRI⁵⁷

Schorzenie	Czynnik etiologiczny/ źródło	Objawy kliniczne uwagi
Przewlekłe, nieswoiste choroby układu oddechowego (zapalenie krtani, oskrzeli, tchawicy)	Pleśnie, związki chemiczne, fotopowielanie, urządzenia wentylacyjne	Schorzenia o podłożu alergicznym; przewlekły kaszel, wzmożona produkcja śluzu, duszności, świszczący oddech (niezależnie od innych chorób gorączkowych), upośledzenie sprawności wentylacyjnej płuc
Astma oskrzelowa	Pleśnie, związki chemiczne, systemy wentylacyjne, nawilżacze, papier do kopiowania, zawierający formaldehyd i ftalany	Brak możliwości rozpoznania, czy zanieczyszczenia powietrza wewnętrznego mają zasadnicze znaczenie etiologiczne, czy powodują jedynie zaostrzenie objawów u osób z atopią
Gorączka „nawilżaczowa”	Bakterie, pleśnie (bioaerozol), związki chemiczne, urządzenia klimatyzacyjne, nawilżacze	Schorzenie na tle alergicznym, gorączka utrzymująca się 4–12 h po ekspozycji, kaszel, dreszcze, objawy grypopodobne
Zapalenie płuc z nadwrażliwości	Pył drzewny, bakterie, (bioaerozol), związki chemiczne, urządzenia klimatyzacyjne	Schorzenie na tle alergicznym, objawy zbliżone do odoskrzelowego zapalenia płuc: kaszel, dreszcze, gorączka, świsty, bóle mięśniowe; rozwija się w wyniku długotrwałej ekspozycji na patogenny biologiczne; może mieć charakter ostry lub przewlekły
Legionelloza	Legionella pneumophila w ciągach ciepłej wody, nawilżacze	Choroba infekcyjna zapalenie płuc, niekiedy o ciężkim przebiegu
Gorączka z Pontiac	Legionella	Schorzenie na podłożu alergicznym gorączka po ekspozycji na bioaerozol
Fotodermatoza	Światło monochromatyczne	Rumień dłoni i twarzy
Kontaktowe zapalenie skóry	Papier do kopiowania (światłoczuły, bez kalki)	Pokrzywka, plamica

⁵⁷ www.muratorplus.pl/technika/konstrukcje/syndrom-chorego-budynku-cz-1

Dotychczasowa wiedza na temat SBS pozwala wyodrębnić najczęstsze przyczyny problemów zdrowotnych osób, użytkujących „chore budynki”⁵⁸. Są to:

- czynniki chemiczne (emisja szkodliwych substancji),
- zjawiska radiacyjne (w tym także jonizacja powietrza na skutek promieniowania radioaktywnego),
- zjawiska elektrostatyczne (w tym także jonizacja powietrza na skutek elektryzacji),
- czynniki biologiczne (grzyby, pleśnie i drobnoustroje),
- ograniczona wymiana powietrza wewnętrznego,
- oddziaływania wibracyjne i hałas,
- zagrożenia, wynikające ze stylu życia użytkowników.

Zestawienie schorzeń, związanych z budownictwem (Building Related Illnesses), przedstawiono w tabeli 7.1.

7.2. EMISJA SUBSTANCJI CHEMICZNYCH

Szczególne zagrożenia dla zdrowia wynikają z emisji zastosowanych substancji szkodliwych. Wpływ różnego rodzaju substancji na zdrowie człowieka obserwowano wiele lat jednak reakcje prawne pojawiły się stosunkowo niedawno. Zakaz stosowania w budownictwie azbestu pojawił się dopiero w latach 90., a ołowiu i kadmu jako stabilizatora do PVC w profilach okiennych wprowadziła pierwsza Dania w 2001 roku.

Toksyczne substancje, najliczniej i w największych stężeniach występują w klejach, materiałach izolacyjnych, lakierach, bitumach i impregnatkach. Do najczęściej występujących zalicza się toluen, ksylen, formaldehyd, benzen i styren (tablica XXXVIII).

Substancje szkodliwe, to grupy związków chemicznych o charakterystycznej budowie cząsteczkowej, są to:

- węglowodory alifatyczne (łańcuchowe i ich pochodne),
- węglowodory aromatyczne (pierścieniowe),
- związki halogenowe (zawierające chlorowce),
- aldehydy,
- ketony,
- estry,
- terpeny (roślinne związki org., zbudowane z podgrup izoprenowych).

Szkodliwe związki chemiczne mogą się wydzielać w bardzo różnym stężeniu, w zależności od technologii i procesów produkcyjnych z materiałów drewnopochodnych (formaldehyd), izolacji termicznych (formaldehyd), niektórych klejów (formaldehyd, toluen, fenole), płyt pilśniowych (ksylomit), żywicznych materiałów posadzkowych (toluen, styren, butanol, cykloheksan), wyrobów z PVC (toluen, dekan, dwuetyloheksanol), a także farb i lakierów.

⁵⁸ J.S. Pastuszka, *Syndrom chorego budynku*, Atest, 11, 2002

7.2.1. Lotne związki organiczne LZO (VOC z ang. Volatile Organic Compounds)

Dyrektywa 1999/13/EC i Rozporządzenie Ministra Środowiska z 4 sierpnia 2003 r. (Dz. U. z 2003 r. Nr 163, poz. 1584) ustaliła standardy emisyjne z instalacji i sposoby postępowania w razie zakłóceń w procesach technologicznych i operacjach technicznych dotyczących eksploatacji instalacji i urządzeń.

Zdefiniowano LZO jako „jakąkolwiek substancję organiczną, wykazującą w temperaturze 293,15 K ciśnienie pary 0,01 kPa lub więcej, lub wykazująca podobną lotność w szczególnych warunkach stosowania”.

Dyrektywa 2004/42/EC i Rozporządzenie Ministra Gospodarki i Pracy z 20.10.2005r. (Dz. U. Nr 216, poz. 1826) znowelizowały prawo w sprawie szczegółowych wymagań dotyczących ograniczenia emisji lotnych związków organicznych, powstających w wyniku stosowania rozpuszczalników organicznych w niektórych farbach, lakierach, preparatach do odnawiania pojazdów oraz definicję pojęcia LZO. Wg tych dokumentów „LZO oznacza związki organiczne o początkowej temperaturze wrzenia mniejszej lub równej 250°C, mierzonej w warunkach ciśnienia normalnego 101,3 kPa”. W Europie wszystkie rozpuszczalniki, które wykazują tendencję do reaktywności w atmosferze, zaliczane są do związków LZO.

Źródła LZO:

- naturalne (np. procesy wegetacyjne, asymilicajne, wulkany) – 57%,
- transport – 24%,
- rozpuszczalniki – 10%,
- spalanie – 3%,
- procesy produkcyjne – 3%,
- dystrybucja paliw – 2%,
- gospodarka odpadami – 1%.

Dopuszczalne, aktualne wartości maksymalnej zawartości LZO w farbach i lakierach podawane są w publikatorach i na stronach internetowych.⁵⁹

Oddziaływanie LZO na środowisko:

- w stratosferze – reakcja z ozonem stratosferycznym powoduje zubożenie warstwy ozonowej (naturalnego filtra promieniowania UV),
- w troposferze – w połączeniu z NO_x wskutek reakcji fotochemicznych powstają wtórne zanieczyszczenia powietrza, zwane smogiem letnim, stanowiącym mieszaninę związków chemicznych o działaniu duszącym, drażniącym i łzawiącym (ozon, tlenek węgla, aldehydy, ketony, azotany organicznych nadtlenków).

⁵⁹ Ustawa z dnia 27 kwietnia 2001 r. — Prawo ochrony środowiska (Dz. U. z 2013 r. poz. 1232 i 1238)

Tabela 7.2. Zanieczyszczenia chemiczne powietrza i ich wpływ na zdrowie⁶⁰

Substancja szkodliwa	Pochodzenie	Wpływ na zdrowie	Możliwe stężenia w pomieszczeniach
Rozpuszczalniki (benzen, dwuchloroetan, toluen, ksylen)	Farby, lakiery, żywice, politory, środki czyszczące, kleje, lepiki, papy	Bóle głowy, podrażnienie błon śluzowych, zaburzenia układu nerwowego, uszkodzenia wątroby i nerek, działania rakotwórcze	Niebezpieczne
Formaldehyd	Kleje, lepiki, lakiery, płyty paździerzowe, pianki, meble, papy	Podrażnienia błon śluzowych, stany zapalne dróg oddechowych, bóle głowy, działania rakotw.	Niebezpieczne
Dwutlenek węgla (CO ₂)	Urządzenia grzewcze, piec gazowy powietrze wydechowe i atmosfer	Bóle głowy, zawroty naciśnienie	W normalnych warunkach nie jest niebezpieczne
Tlenek węgla (CO)	Powietrze atmosferyczne (pojazdy) paleniska, urządzenia grzewcze	Zablokowanie transportu tlenu, zaburzenia krążeniowo-oddechowe	W normalnych warunkach nie jest niebezpieczne
Tlenki azotu (NO _x)	Urządzenia grzewcze, dym tytoniowy, powietrze zewnętrzne	Kaszel, ślinotok, katar nosa, zaburzenia w oddychaniu	Niebezpieczne
Dwutlenek siarki (SO ₂)	Urządzenia grzewcze, piec gazowy, dym tytoniowy	Podrażnienia błon śluzowych, stany zapalne dróg oddechowych i tkanki łącznej, zapalenie oskrzeli, duszność	W normalnych warunkach nie jest niebezpieczne
Wielochlorowe dwufenyle, fenol, styren, itp.	Plastyfikatory kleje, lepiki, materiały izolacyjne, papy	Bóle głowy, zawroty, senność, uszkodzenia wątroby i nerek, działania rakotwórcze	Niebezpieczne
Radon	Cegły, kamienie naturalne, gaz ziemny, żużłobeton	Nudności, zaburzenia ukł. pokarmowego, osłabienie, skutki typowe dla napromieniowania promieniami jonizującymi	Niebezpieczne

⁶⁰ www.krakow.pios.gov.pl/publikacje/raporty/raport11/3_wplyw_zanieczyszczenia_powietrza_na_zdrowie_ludzkie

Możliwości redukcji emisji LZO, to zbieranie i odzyskiwanie rozpuszczalników (zastosowano procesy adsorpcji, absorpcji, destylacji), spalanie termiczne, przy użyciu katalizatorów a także stosowanie farb:

- polisiloksanowych,
- polimocznikowych (do specjalnych zastosowań),
- o zwiększonej zawartości substancji stałych (HS) np. epoksydowych (60–100% substancji stałych),
- poliuretanowych (możliwość uzyskania grubszych powłok, ale krótszy okres przydatności do stosowania),
- bezrozpuszczalnikowych (możliwość uzyskania grubych powłok przy jednokrotnym malowaniu, wadą jest bardzo krótki okres przydatności do stosowania, duża lepkość, stosowanie specjalnych urządzeń do natrysku, oddzielne podawanie składników, podgrzewanie farb, brak możliwości rozcieńczania),
- wodorozcieńczalnych (obniżenie minimalnej temperatury tworzenia powłoki, możliwa kontrola lepkości, poprawa zwilżania podłoża, utworzenie spójnej jednolitej i szczelnej powłoki),
- proszkowych (brak emisji rozpuszczalników, prawie 100 % wykorzystanie materiału, otrzymanie powłoki o bardzo dobrej odporności na czynniki mechaniczne, korozyjne i chemiczne),
- utwardzanych UV (z zastosowaniem promieniowania UV lub wiązki elektronów EB, zalety to: brak emisji rozpuszczalników, prawie 100 % wykorzystanie materiału, bardzo krótki czas utwardzania, oszczędność energii).

Natomiast należy ograniczać stosowanie lub eliminować farby chlorokauczukowe, poliwinylowe, akrylowe (za wyjątkiem pęczniejących), alkidowe szybkoschnące. Zestawienie najczęściej występujących zanieczyszczeń chemicznych oraz ich wpływ na zdrowie przedstawiono w tabeli 7.2.

Aby ocenić skalę problemów, związanych ze szkodliwymi substancjami w powietrzu, stworzono Centralną Bazę Danych HIGMAT, która stanowi zbiór danych o charakterze informacyjnym i edukacyjnym. Podstawą do właściwego stosowania materiałów, stwarzających potencjalne zagrożenie dla zdrowia, są dokumenty, dopuszczające dane produkty do użytku, wydawane przez Państwowy Zakład Higieny oraz informacje producenta o składnikach wyrobu. W informacjach zawarte są wskazówki, dotyczące m. in. środków ochronnych, używanych przy stosowaniu danego wyrobu, karencji. Baza ta została utworzona w Zakładzie Ochrony Środowiska od początku lat dziewięćdziesiątych, jako pierwsza baza danych w Instytucie Techniki Budowlanej. Przepisy w zakresie ograniczania zanieczyszczenia środowiska wymuszają produkcję i stosowanie wyrobów lakierowych o zmniejszonej zawartości lotnych związków organicznych.

Okres transformacji, tj. przejście z wyrobów tradycyjnych na wyroby mniej szkodliwe, wymaga pewnych ograniczeń i dodatkowych wymagań, np. nowych urządzeń do aplikacji, opracowania warunków utwardzania powłok, przygotowanie podłoża, itp.

7.2.2. Czynniki biologiczne

Są to najczęściej skażenia, wywołane przez grzyby, pleśnie i drobnoustroje, rozwijające się na pożywce w postaci wilgotnych materiałów budowlanych. Stanowią one zagrożenie samo w sobie, ale również wydzielają toksyczne produkty przemiany materii – mykotoksyny. Sprzyjające warunki do ich rozwoju to zawilgocony materiał budowlany (powierzchniowo lub objętościowo), podwyższona temperatura powietrza ($20\pm 25^{\circ}\text{C}$), ograniczona wentylacja, wilgotność względna powyżej 60%.

Statystyki oceniają, że 30% problemów zdrowotnych, związanych z jakością powietrza wewnętrznego, to: infekcje (grzybice) skórne i narządowe oraz alergie (mykotoksykozy), objawiające się katarem, zapaleniami spojówek i gardła, astmą oskrzelową oraz alergicznym zapaleniem płuc.⁶¹

Mykotoksyny wytwarzane są przez niektóre gatunki grzybów (pleśni) z rodzajów: *Aspergillus*, *Penicillium*, *Fusarium*, *Rhizoctonia*, *Claviceps* i *Stachybotrys*. Często są to substancje rakotwórcze i mutagenne; m.in. hamują syntezę DNA oraz powodują zmiany w metabolizmie RNA. Mykotoksyny mogą być przyczyną ostrych i przewlekłych zatruc (także śmiertelnych), mogą powodować alergie, grzybice, choroby układu oddechowego, nerwowego, pokarmowego i wątroby, a także liczne choroby związane z osłabieniem układu odpornościowego. Alergia na grzyby objawia się przede wszystkim dolegliwościami ze strony układu oddechowego, zarówno górnych, jak i dolnych dróg oddechowych.

Pojawia się zapalenie błon śluzowych nosa i krtani, niedrożność nosa i zatok, drapanie w gardle, napady kichania, przewlekły kaszel, czasami astma oskrzelowa. Objawy te są całoroczne, mogą jednak zaostrzać się w okresie letnio-jesiennym. Pomieszczenia w których przebywają ludzie należy wietrzyć, wentylować i utrzymywać w czystości.

Kolonie mikroorganizmów mogą rozwijać się wewnątrz instalacji wentylacyjnych i klimatyzacyjnych budynków, a z tych instalacji, razem z przepływającym powietrzem, mogą przemieszczać się do wszystkich pomieszczeń, dlatego należy utrzymywać wszystkie instalacje w odpowiednim stanie higienicznym.

7.2.3. Wyroby zawierające azbest

Azbest posiada unikalne właściwości chemiczne i fizyczne. Jest odporny na wysokie temperatury (temp. rozkładu wynosi 800°C , temp. topnienia ok. 1500°C). Właściwości dzięki którym znalazł szerokie zastosowanie jako surowiec niepalny w różnego rodzaju wyrobach, to: termoizolacyjność, dźwiękochłonność, wytrzymałość na rozciąganie, elastyczność, odporność na działanie kwasów, alkaliów i wody morskiej. Dzięki takim właściwościom był w korzystywany jako surowiec w ponad 3 000 opisanych technologii, w 60÷80 procentach do produkcji wyrobów azbestowo-cementowych (głównie do produkcji wyrobów budowlanych, szczególnie płyt dachowych i elewacyjnych, a także rur).

⁶¹ www.biotechnologia.pl/archiwum/mykotoksyny

Również do wyrobów włókienniczych (przędzy, sznurów, szczeliw), wyrobów ciernych (klocki hamulcowe, tarcze sprzęgłowe), wyrobów hydroizolacyjnych (lepiki, papy dachowe, płytki podłogowe), do filtrów w przemyśle piwowarskim i farmaceutycznym, wojskowych masek p/gazowych, farb ogniotrwałych, materiałów izolacyjnych, niepalnych materiałów budowlanych. Azbest (chryzolitowy) wykorzystywano m.in. w amerykańskim programie wahadłowców kosmicznych, których silniki rakietowe pokrywane są osłoną impregnowaną azbestem, a także w przemyśle okrętowym.

Przyczyną aktywności kancerogennej azbestu jest twardość, wielkość i kształt postaci krystalograficznej w jakiej występuje.⁶²

Krytyczne wymiary włókien respirabilnych azbestu to długość $L > 5 \mu\text{m}$, średnica $d < 3 \mu\text{m}$ (stosunek długości do średnicy włókien $L / d > 3:1$).

Objawy chorobowe związane z ekspozycją zawodową na azbest, jak i środowiskową, występują najczęściej po około 10÷40 latach od pierwszego narażenia. Przykładowo latencja międzybłoniaka, nowotworu opłucnej, zwykle wynosi 30÷40 lat. Z badań wynika, że zagrożenie na drodze pokarmowej jest znikome. Udowodnione rakotwórcze działanie włókien azbestu, dostającego się do organizmu z powietrza, było powodem ograniczania jego stosowania w przemyśle.

Aktualnie obowiązujące wartości najwyższego dopuszczalnego stężenia określone są w Rozporządzeniu Ministra Pracy i Polityki Społecznej z dnia 29.11.2002 r. (Dz. U. Nr 217, poz. 1833): $\text{NDS} = 0,2 \text{ włókien}/\text{cm}^3$.

Przeciętne zanieczyszczenie powietrza wewnątrz i zewnątrz budynków mieszkalnych oszacować można w przedziale od 0 do 300 włókien/ m^3 .

Badania przeprowadzano w trakcie eksploatacji dobrze utrzymanych obiektów, zawierających wyroby azbestowo-cementowe (mało pyłące). Jest to wynik mało znaczący dla realnego zagrożenia zdrowotnego mieszkańców. Budynki zawierające nieuszkodzone materiały azbestowe charakteryzują się koncentracją włókien azbestu ok. 100 wł/ m^3 , przeciętne zaś zanieczyszczenie powietrza zewnętrznego wynosi ok. 400 wł/ m^3 .

Badania zanieczyszczenia powietrza pod kątem pyłów respirabilnych azbestu, przeprowadzane przy użyciu różnych technik w Polsce i innych krajach dostarczają następujących danych:

- w środowisku powietrza atmosferycznego może być do 10 000 włókien / m^3 ,
- w środowisku para zawodowym do 1 000 000 włókien/ m^3 (1wł./ cm^3),
- na stanowiskach pracy przy azbecie do 1000 włókien/ cm^3 .

Natomiast stężenie w środowisku do 1000 włókien/ m^3 jest określane jako „bezpieczne”. Trwałość płyt azbestowo-cementowych określa się na około 30÷50 lat, okres eksploatacji innych wyrobów jest z reguły krótszy.

⁶² J. Below, *Factors that impact susceptibility to fiber-induced health effects*, J. Toxicol Environ Health B Crit Rev.14(1-4), 2011, 246–266

W rozporządzeniu Ministra Gospodarki z dnia 23 października 2003 r. (Dz. U. Nr 192, poz. 1876) określona została graniczna data wykorzystywania wyrobów zawierających azbest na koniec 2032 roku.⁶³

Usuwane wyroby zawierające azbest są odpadami niebezpiecznymi, postępowanie z którymi reguluje ustawa o odpadach z dnia 27 kwietnia 2001r. z późniejszymi zmianami. Baza danych o osobach narażonych zawodowo na azbest w zakładach pracy prowadzona jest w Instytucie Medycyny Pracy w Łodzi. Bazę przekształcono w Centralny Rejestr Zawodowo Narażonych na Azbest (księga rejestrowa nr 060933, Biuro Generalnego Inspektora Ochrony Danych Osobowych). Rejestr prowadzony jest w Zakładzie Epidemiologii Środowiskowej. Szacuje się, że na terenie kraju znajduje się około 15,5 mln ton wyrobów zawierających azbest w tym 14,9 mln ton płyt azbestowo-cementowych (1351,5 mln. m²), 600 tyś. ton rur i innych wyrobów azbestowo-cementowych.

Największe nagromadzenie wyrobów azbestowych występuje na terenie województwa mazowieckiego ok. 3 mln ton i województwa lubelskiego – ok. 2 mln ton.

Ze względu na zawartość azbestu, stopień zagrożenia i jego zastosowanie, wyróżnia się dwa rodzaje w zależności od zawartości azbestu, stosowanego spoiwa oraz gęstości objętościowej:

- klasa I („miękkie”) obejmuje wyroby o gęstości mniejszej od 1000 kg/m³, zawierające powyżej 20 % azbestu. Zastosowane zostały najczęściej w ciepłownictwie i w przemyśle energetycznym ,
- klasa II („twarde”) obejmuje wyroby o gęstości powyżej 1000 kg/m³, zawierające poniżej 20% azbestu. W grupie tej najbardziej rozpowszechnione są płyty azbestowo-cementowe faliste i płyty „karo” oraz płyty płaskie stosowane jako pokrycia dachowe i elewacje zewnętrzne.

Pracownicy zatrudnieni przy pracach w kontakcie z azbestem, osoby kierujące takimi pracownikami, pracodawcy, właściciele powinni być przeszkoleni w zakresie BHP (zgodnie z Rozporządzeniem Ministra Pracy i Polityki Socjalnej). W celu stosowania bezpiecznych metod eksploatacji i usuwania azbestu, zarówno przez właściciela, jak i wykonawcę prac, należy postępować zgodnie z opracowanymi procedurami.⁶⁴

Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 14 sierpnia 1998 r. (Dz. U. nr 138, poz. 895) w sprawie bezpiecznego użytkowania oraz warunków usuwania wyrobów zawierających azbest stanowi, że wyroby azbestowe znajdujące się w budynku powinny być ocenione w czasie przeglądu technicznego przeprowadzonego zgodnie z wymogami Prawa Budowlanego. Wyniki przeglądu powinny być udokumentowane w „Ocenie stanu i możliwości bezpiecznego użytkowania wyrobów zawierających azbest” (reguluje to załącznik nr 1 do w/w rozporządzenia). Ocena kończy się zsumowaniem przyjętej punktacji (tablica XXXVII w rozdziale 8).

⁶³ Program Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009–2032, Warszawa Komunikat *Ministra Gospodarki* z dnia 29 kwietnia 2010 r. – M.P. Nr 33

⁶⁴ J. Dyczek, *Bezpieczne postępowanie z azbestem i materiałami zawierającymi azbest*, AGH Kraków, 2007



Fot. 7.1. Demontaż płyt azbestowych

Przy sumie punktów powyżej 60 (stopień pilności I) – występuje konieczność podjęcia działań, polegających na wymianie lub naprawie ocenianego wyrobu najszybciej, jak to jest możliwe. Przy sumie punktów 35–55 (stopień pilności II) – konieczność powtórzenia oceny w ciągu 1 roku. Przy punktacji 25÷35 (stopień pilności III) – konieczność powtórzenia oceny technicznej w ciągu 5 lat.

Nie przeprowadza się działań naprawczych, gdy łącznie są spełnione następujące warunki:

- wynik oceny stanu technicznego wyrobu mieści się w granicach 25÷55 punktów, a więc oceniany wyrób jest w dobrym stanie technicznym,
- wyrób nie należy do grupy miękkich,
- zainstalowany jest zgodnie z wcześniejszymi przepisami i przyjętym projektem stosowanej technologii,
- jego eksploatacja w normalnych warunkach nie powoduje znaczącej emisji włókien azbestu do otoczenia (można upewnić się i potwierdzić to laboratoryjnym pomiarem stężenia respirabilnych włókien azbestu w powietrzu).

Działania naprawcze nie są konieczne, jeśli wynik pomiarów pyłów respirabilnych azbestu jest niższy niż 1000 wł./m³. Zawsze wymagana jest ponowna ocena techniczna. Działania naprawcze (ocena powyżej 60 pkt.) należy wykonać jeżeli wyroby z azbestu są miękkie lub twarde, ale narażone są na uszkodzenia w trakcie eksploatacji.

Rodzaje tych działań to:

- zabudowa, czyli zamknięcie przestrzeni, w której znajduje się azbest szczelną przegrodą,
- usunięcie azbestu czyli demontaż całości lub części (najbardziej zagrażającej),
- pokrywanie urządzeń lub instalacji (trudno dostępnych lub demontowalnych) głęboko penetrującymi środkami wiążącymi azbest.

Zgodnie z obowiązującymi w Polsce przepisami do zabezpieczeń wyrobów budowlanych, zawierających azbest powinny być stosowane środki impregnujące, które uzyskały aprobatę techniczną ITB, zebrane w formie opracowanych dokumentów:

- ZUAT-15A/1.12/2002 „Wyroby do zabezpieczania elewacyjnych i dachowych płyt azbestowo-cementowych w istniejących obiektach budowlanych”.
- ZUAT-15A/1.13 „Wyroby do zabezpieczania zawierających azbest elementów istniejących obiektów budowlanych (z wyjątkiem elewacyjnych i dachowych płyt azbestowo cementowych).”

Procedura usuwania azbestu to w większości stosowane deponowanie na składowiskach lub recykling na drodze termicznej.



Fot. 7.2. Składowisko azbestu w Oświęcimiu (Internet)

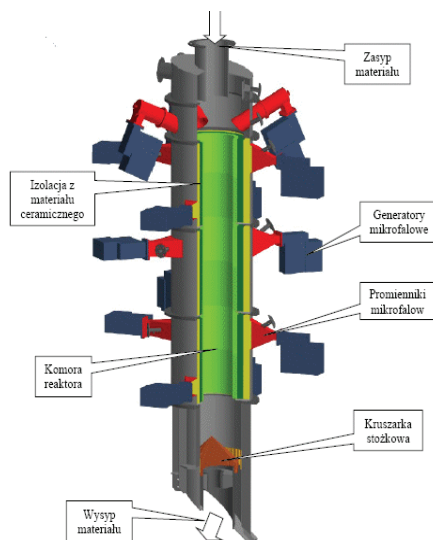
Recyklingową metodą utylizacji odpadów azbestowych jest zniszczenie respirabilnej struktury metodą termiczną. Jest to dosyć kosztowna metoda, polegająca na ogrzewaniu materiału w reaktorze mikrofalowym (technologia MTT firmy ATON-HT)⁶⁵.

Płyty eternitowe lub połamane kawałki płyt załadowywane są do prototypowej kruszarki. Rozdrobniony materiał do granulacji 0–4 mm jest wzbogacany środkami przyspieszającymi proces unieszkodliwiania i transportowany do reaktora, w którym następuje obróbka termiczna. Po nagrzeniu do temperatury w granicach 1000°C, materiał jest wyprowadzany na zewnątrz.

Energia cieplna absorbowana jest tylko w obrabianych termicznie odpadach, nie są nagrzewane ścianki reaktora i dlatego uzyskuje się bardzo dużą sprawność energetyczną procesu.

⁶⁵ [www.aton.com.pl/var/userfiles/files/TECHNOLOGIA%20PDF/Mikrofales%20w%20technologii%20unieszkodliwiania%20azbestu%20\(2011\)](http://www.aton.com.pl/var/userfiles/files/TECHNOLOGIA%20PDF/Mikrofales%20w%20technologii%20unieszkodliwiania%20azbestu%20(2011).pdf)

Proces jest bezodpadowy – uzyskuje się użyteczny produkt o strukturze podobnej do pumeksu, porowaty o dużej powierzchni cząstek i łatwy do kruszenia, który może być stosowany w budownictwie.



Fot. 7.3. Budowa reaktora mikrofalowego do utylizacji materiałów niebezpiecznych⁶⁶

7.3. PROMIENIOWANIE – ZJAWISKA RADIACYJNE

O skażeniach promieniotwórczych, wiele się pisze, ale mało znane są formy tych skażeń i skutki wywierane na środowisko człowieka oraz ich rola w etiologii chorób cywilizacyjnych.

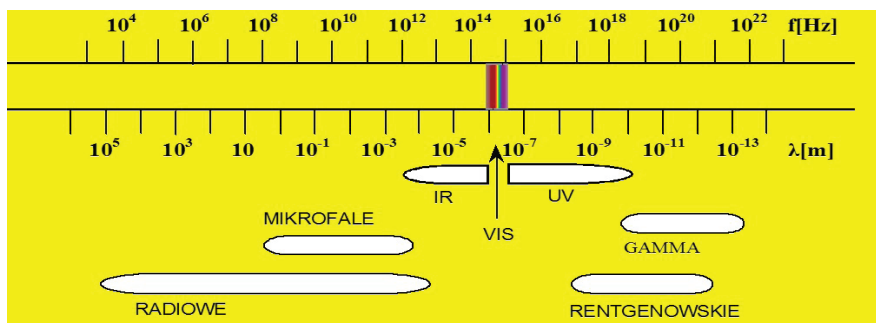
Promieniotwórczość to zdolność pewnych substancji (zwanymi promieniotwórczymi) do wysyłania promieniowania korpuskularnego i promieniowania elektromagnetycznego o bardzo małej długości fali, powstającego w wyniku samorzutnych przemian (rozpadów) jąder atomów tych substancji. Atomy tworzące materię są w większości stabilne, lecz niektóre z nich samorzutnie przeobrażają się, uwalniając energię w postaci promieniowania. Zjawisko to nazywane jest promieniotwórczością (radioaktywnością). Promieniowanie jonizujące jest praktycznie niewyczuwalne, nie ma smaku i zapachu.

Działanie jonizacyjne, związane z przemianami jądrowymi pierwiastków promieniotwórczych, polega na wywołaniu zaburzeń elektrycznych w atomach napromienionego ośrodka a to powoduje przekształcenie obojętnego elektrycznie atomu do jonu o ładunku elektrycznym, dodatnim bądź ujemnym.

Promieniowanie jonizujące może być elektromagnetyczne lub korpuskularne, jest to rodzaj promieniowania przenikliwe wywołujący jonizację ośrodka, przez który przechodzi i w którym jest pochłaniane.

⁶⁶ www.oogolepl/#q=Budowa+reaktora+mikrofalowego+do+utylizacji+materiałów+niebezpiecznych

Rodzaje promieniowania elektromagnetycznego przedstawione są na rys. 7.1. Spośród nich tylko promieniowanie X, γ i kosmiczne jest promieniowaniem jonizującym.



Rys. 7.1. Różne rodzaje promieniowania elektromagnetycznego, wg⁶⁷

7.3.1. Pierwiastki promieniotwórcze pochodzenia geologicznego

Pierwiastki promieniotwórcze pochodzenia geologicznego to przede wszystkim radionuklidy z trzech szeregów promieniotwórczych: uranowo-radowego, torowego i uranowo-aktynowego. Źródła promieniowania można podzielić na naturalne (występujące w przyrodzie) i sztuczne.

Naturalne to:

- substancje promieniotwórcze, zawarte w skorupie ziemskiej (uran, rad, tor), więc obecne w surowcach materiałów inżynierskich, również radon-gaz, będący produktem rozpadu radu, przenikający z ziemi i ścian do wnętrza budowli,
- substancje promieniotwórcze, znajdujące się w organizmach żywych, głównie potas 40,
- promieniowanie kosmiczne, (pierwotne – protony, cząstki alfa, jądra innych lekkich pierwiastków i o średnich masach, elektrony, fotony i znikoma ilość cząstek neutralnych oraz wtórne – wskutek zderzeń z atomami atmosferycznymi, kiedy powstaje strumień wysokoenergetycznych elektronów, protonów, mionów i fotonów). Do grupy pierwiastków pochodzenia naturalnego, powstających w wyniku oddziaływania promieniowania kosmicznego, należą m.in. węgiel C-14 i tryt H-3 (T).

Sztuczne czyli wytworzone przez człowieka, są:

- źródła używane w badaniach radiologicznych,
- opad promieniotwórczy, powstały w wyniku próbných wybuchów jądrowych oraz podczas normalnej pracy i awarii elektrowni jądrowych,
- odpady promieniotwórcze,
- niektóre przedmioty codziennego użytku.

Pomiary skażenia powierzchni terenu promieniotwórczymi izotopami cezu-134 i cezu-137 wykonane w latach 1992÷1993, wykazały, że średnia zawartość tych izotopów na obszarze kraju wynosiła 4,670 Bq/m².

⁶⁷ www.pion.cz/pl/article/?catID=33

7.3.2. Jednostki dozymetrii

Dozymetria jest to dział fizyki jądrowej obejmujący zagadnienia pomiarów i obliczeń dawek promieniowania jonizującego oraz innych wielkości związanych z oddziaływaniem promieniowania jonizującego z materią.

Jednostki promieniowania mogą określać:

- źródło promieniowania (aktywność źródła),
- działanie promieniowania na otoczenie (dawki promieniowania).

Aktywność (ang. Activity) jest to liczba spontanicznych przemian jądrowych zachodzących w źródle w jednostce czasu. Aktywność A pewnej ilości nuklidu promieniotwórczego w określonym stanie energetycznym w danej chwili czasu, zdefiniowana jest jako:

$$A = dN/dt$$

W układzie SI podstawową jednostką aktywności jest bekerel (Bq). Źródło ma aktywność jednego bekerela, jeżeli w ciągu jednej sekundy następuje w nim jeden rozpad promieniotwórczy.

$$1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$$

Wyróżnia się trzy rodzaje dawki promieniowania jonizującego:

- dawka ekspozycyjna,
- dawka pochłonięta,
- równoważnik dawki.

Dwa pierwsze parametry wiążą się z fizycznym oddziaływaniem promieniowania z materią, trzeci uwzględnia również oddziaływanie na organizmy żywe. Dawka ekspozycyjna z ang. Exposure dose jest to suma ładunków elektrycznych jonów jednego znaku wytworzonych w jednostce masy suchego powietrza w warunkach normalnych, wskutek jonizacji wywołanej przenikliwym promieniowaniem elektromagnetycznym X lub γ . Przekazana energia promieniowania jonizującego jest zużywana na jonizację, wzbudzenie, wzrost energii chemicznej lub energii sieci krystalicznej, która ostatecznie daje efekt cieplny: wzrost energii wewnętrznej. Zatem jeżeli pod wpływem promieniowania X lub γ w elemencie objętości powietrza o masie dm powstał ładunek dQ jonów jednego znaku, to dawką ekspozycyjną X nazywamy stosunek:

$$X = dQ/dm \quad [C/kg]$$

Jednostką dawki ekspozycyjnej w układzie SI jest kulomb na kilogram (C/kg).

Dawka pochłonięta (ang. absorbed dose) to energia promieniowania przenikliwego pochłonięta przez określoną, jednostkową masę materii:

$$D = dE/dm \quad [Gy]$$

dE jest średnią energią promieniowania jonizującego przekazaną materii w elemencie objętości o masie dm . Jednostką dawki pochłoniętej w układzie SI jest grej (Gy)

$$1 \text{ Gy} = 1 \text{ J/kg (dżul/kilogram)}.$$

Dawka pochłonięta jest miarą absorbowania promieniowania przez różne materiały, czyli jest to energia, jaką traci promieniowanie a pochłania ośrodki, przez który promieniowanie przechodzi, przypadające na jednostkę masy tego ośrodka.

Równoważnik dawki (ang. equivalent dose – ICRP 60), (nazwa zalecana od 1991 r. wg ICRP 60), lub starsza nazwa – Dawka równoważna (dose equivalent) jest to dawka pochłonięta z uwzględnieniem skutków biologicznych. Równoważnik dawki H_{TR} jest to dawka pochłonięta w danej masie próbki np. tkanki T, z uwzględnieniem skutków biologicznych, wywołanych przez rodzaj promieniowania R.

$$H_{T,R} = w_R \cdot D_{T,R}$$

gdzie:

$D_{T,R}$ – oznacza średnią dawkę pochłoniętą promieniowania R w tkance T

w_R – oznacza współczynnik wagowy promieniowania R (dla promieni rentgenowskich X i gamma γ $w_R = 1$).

Całkowity równoważnik dawki (H_T) jest to suma dawek pochłoniętych (suma H_{TR}) z uwzględnieniem wszystkich rodzajów promieniowania R.

$$H_T = \sum H_{TR}$$

Jednostką równoważnika dawki w układzie SI jest siwert (Sv). Jeden siwert odpowiada jednemu dżulowi na kilogram: $1 \text{ Sv} = 1 \text{ J/kg}$

Skutki działania promieniowania zależą nie tylko od dawki pochłoniętej, czy ekspozycyjnej, ale również i od czasu, w którym ta dawka została dostarczona, dlatego ważne jest również pojęcie mocy dawki, które określa dawkę przypadającą na jednostkę czasu. Moc dawki D' jest to dawka promieniowania pochłonięta w jednostce czasu, czyli jest to energia promieniowania jonizującego pochłonięta przez określoną, jednostkową masę materii w jednostce czasu:

$$D' = D/t$$

Jednostką mocy dawki pochłoniętej jest grej/sekunda (Gy/s). Jeden grej odpowiada 1 watowi na kilogram: $1 \text{ Gy/s} = \text{W/kg}$

W starych jednostkach moc dawki pochłoniętej była wyrażana zazwyczaj w radach na godzinę (patrz tablica 7.1). Moc dawki na poziomie 2 mGy/rok (0,2 rad/rok) jest typowa dla tła naturalnego. Dla przykładu w terapii nowotworowej chora tkanka zabijana jest dawką 0,1 kGy tj. 10 krad (aplikowaną miejscowo). Dawki pochłonięte niszczące strukturę materiałów są rzędu dziesiątek MGy (Grad) do dziesiątek GGy (Trad).

Dopuszczalne napromieniowanie

Całkowita dawka zakumulowana w okresie pracy przez pracownika mającego N lat, narażonego na wpływ promieniowania jonizującego nie powinna przekroczyć w całym ciele wartości równej: $H_T [\text{rem}] = 5 (N - 18)$. Odpowiada to rocznemu przyrostowi dawki 50 mSv/rok. Zgodnie z Rozporządzeniem Rady Ministrów z dnia 18 stycznia 2005 r. (Dz.U. z 2005 nr 20 poz. 168) dopuszczalna norma napromienienia tzw. dawki granicznej, jest to maksymalna dawka równoważna, ponad tło naturalne, przy jakiej narażenie radiacyjne jest uznawane za bezpiecznie małe. Dla ogółu ludności jako dawkę graniczną przyjmuje się wartość 1 mSv/rok. Dla ludzi zawodowo narażonych na promieniowanie jonizujące jako dawkę graniczną przyjmuje się 50 mSv/rok (5 rem/rok).

W tabeli 7.3. zestawiono jednostki stosowane w dozymetrii w układzie SI i starsze natomiast w tabeli 7.4 średnie roczne równoważniki dawek Polaków.

Tabela 7.3. Jednostki stosowane w dozymetrii – zestawienie

Wielość	Symbol	Jednostki SI	Jednostki pozaukładowe	Zależność
Aktywność	A dN/dt	bekerele [Bq] $1 \text{ Bq} = 1 \text{ s}^{-1}$	kiur $1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ s}^{-1}$	$1 \text{ Ci} = 3,7 \cdot 10^{10} \text{ Bq}$
Dawka ekspozycyjna	D dQ/dm	kulomb/kilogram [C/kg]	rentgen [R]	$1 \text{ R} = 2,58 \cdot 10^{-4} \text{ C/kg}$
Dawka pochłonięta	D dE/dm	grej [Gy] $1 \text{ Gy} = \text{J/kg}$	rad [rd]	$1 \text{ rd} = 0,1 \text{ Gy}$
Moc dawki pochłoniętej	D' dD/dt	Gy/s	rad/h	$1 \text{ rd/h} = 2,77 \cdot 10^{-6} \text{ s}^{-1}$
Równoważnik dawki	H	siwert [Sv] $1 \text{ Sv} = \text{J/kg}$	rem [rem]	$1 \text{ rem} = 10^{-2} \text{ Sv}$

Tabela 7.4. Wartości średnich rocznych efektywnych równoważników dawek, otrzymanych przez mieszkańców Polski (CLOR Centralne Laboratorium Ochrony Radiologicznej⁶⁸)

Wyszczególnienie	Średnie dawki [mSv/os.]	Narażenie populacji [%]
Promieniowanie na zewn. budynków	0,203	6,6
Promieniowanie wewn. budynków	1,640	53,9
Radionuklidy inkorporowane (z wyłączeniem radonu i toronu)	0,307	13,3

7.3.3. Biologiczne skutki promieniowania

Oddziaływanie promieniowania jądrowego (rentgenowskiego i gamma) na organizm ludzki wywołuje procesy jonizacji zachodzące w komórkach organizmu, a to może naruszać istotną strukturę komórki lub oddziaływać pośrednio poprzez reakcje chemiczne, które zapoczątkowuje. Powoduje zjawisko radiolizy wody prowadzące do pojawienia się wysoce aktywnych chemicznych rodników.

Ich obecność może spowodować zaburzenia przemian metabolicznych organizmu (czynności enzymatycznych, syntezy białek itp.). W tabeli 7.5 przedstawiono skutki napromieniowania jednorazowego w zależności od wielkości równoważnika dawki.

⁶⁸ A. Żak, M. Biernacka, K. Postuszny, *Analiza zmian radioaktywności surowców i materiałów budowlanych stosowanych w Polsce, Pracownia Promieniotwórczości Naturalnej*, CLOR, Warszawa

Tabela 7.5. Biologiczne skutki jednorazowego napromieniowania

Równoważnik dawki H_T [Sv]	Skutek biologiczny przy jednorazowym napromieniowaniu całego ciała.
0÷0,25	Brak objawów
0,25÷0,50	Zmiany obrazu morfologicznego krwi.
0,50÷1,0	Słabe objawy chorobowe, zmiany w krwi, możliwość wystąpienia skutków w późniejszym okresie.
1,0÷2,0	Objawy chorobowe, bóle głowy, mdłości, osłabienie.
2,0÷3,0	Ciężkie objawy kliniczne, śmiertelność w 25% przypadków.
3,0÷5,0	Choroba popromienna, śmiertelność w 50% przypadków
5,0÷7,0	Uszkodzenia szpiku i organów wewnętrznych, śmiertelność 100% do kilkudziesięciu dni.

Efekty biologicznego działania promieniowania mogą być następujące:

- efekty somatyczne – polegają na uszkodzaniu radiacyjnym komórek podtrzymujących procesy życiowe; mogą one przejawiać się wprost w ciele napromieniowanego osobnika po kilku minutach lub tygodniach, a nawet później – po latach. Związane są one z pewną progową liczbą aktów jonizacji, powyżej której komórka nie jest już zdolna do regeneracji. Największą rolę odgrywają tutaj ciężkie cząstki naładowane,
- efekty genetyczne – występują przy uszkodzeniach komórek odpowiedzialnych za przekazywanie cech dziedzicznych; przejawiają się one statystycznie w całej populacji.
- efekty spowodowane uszkodzeniami radiacyjnymi płodu – uszkodzają embrion we wczesnym stadium rozwoju; wskutek takich uszkodzeń mogą pojawiać się różne zwyrodnienia organizmów.

Całkowita dawka zakumulowana w okresie pracy przez pracownika mającego N lat narażonego na wpływ promieniowania jonizującego nie powinna przekroczyć w całym ciele wartości równej:

$$H_T [\text{rem}] = 5 (N - 18).$$

Odpowiada to rocznemu przyrostowi dawki 50 mSv/rok.

7.3.4. Naturalna radioaktywność materiałów budowlanych

Należy pamiętać, że naturalna radioaktywność materiałów budowlanych ma wpływ na zdrowie ludzi w nim przebywających, tylko wówczas, jeżeli jej wielkość przekracza dopuszczalny poziom (tablice w rozdziale 8). Hałdy odpadów przemysłowych jak popioły lotne z węgla kamiennego czy żużle paleniskowe i hutnicze wykazują z reguły bardzo wysoką zawartość naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.

Wiele z tych odpadów znalazło zastosowanie do produkcji materiałów budowlanych (np. „szarych” betonów komórkowych). Są stosowane do wykonywania podbudowy dróg i ulic, ale również przy produkcji niektórych cementów czy materiałów konstrukcyjnych

i murowych jak też w produkcji ceramiki (stanowią nawet ponad 25 % zawartości cegieł czy pustaków ceramicznych).

Wyroby budowlane dzieli się wg zawartości pierwiastków promieniotwórczych na trzy grupy:

- najmniej ma ich cegła silikatowa, beton komórkowy produkowany na bazie piasku;
- średnią zawartość ma beton lekki z kruszywem keramzytowym;
- podwyższoną zawartość ma cegła ceramiczna wypalana z gliny, żużlobeton i beton komórkowy produkowany przy użyciu popiołów lotnych.

Regulacje prawne: Prawo budowlane (Ust. z dn. 7 lipca 1994 r. ze zm.), Rozporządzenie Rady Ministrów z 3.12.2002, Prawo atomowe (Ust. z dn. 29 listopada 2000 r.) określają warunki i wymagania dotyczące poziomu promieniowania materiałów budowlanych oraz wznoszenie budynków przeznaczonych na stały pobyt ludzi z materiałów, w których przekroczone są graniczne zawartości naturalnych pierwiastków promieniotwórczych. Atesty w sprawie promieniotwórczości wydawane są przez Instytut Techniki Budowlanej (ITB) oraz Państwowy Zakład Higieny (PZH).

7.3.5. Radon – gaz promieniotwórczy

Zagrożenie radiacyjne może występować zarówno wewnątrz jak i na zewnątrz budynków wskutek obecności radonu, a jego bezpośrednim źródłem jest rad zawarty w skorupie ziemskiej, powstający w szeregu przemian promieniotwórczych z uranu lub toru. Stężenie uranu i toru w gruncie zmienia się w zależności od rodzaju skał i minerałów. Rola czynników geologicznych w kształtowaniu się potencjału radonowego jest największa i decydująca. Duże znaczenie dla stężenia radonu w powietrzu atmosferycznym ma struktura skał i gleby. Jeżeli skała jest spękana, radon może bez trudu wydostać się z niej do atmosfery, natomiast lita skała bez spękań więzi dużą część radioaktywnego gazu, znacznie utrudniając migrację.

W zamkniętych przestrzeniach koncentracja radonu może być o rzędy wielkości wyższa niż na zewnątrz. Dotyczy to kopalni, jaskiń i budynków. Mniejsze znaczenie mają materiały budowlane, oprócz tych, które zawierają dużo radu i mają dostateczną przepuszczalność i porowatość, żeby pozwolić radonowi się wydostać. Udział źródeł radonu w powietrzu wewnątrz statystycznie reprezentatywnego budynku przy założeniu wymiany powietrza co godzinę podaje tabela 7.6.

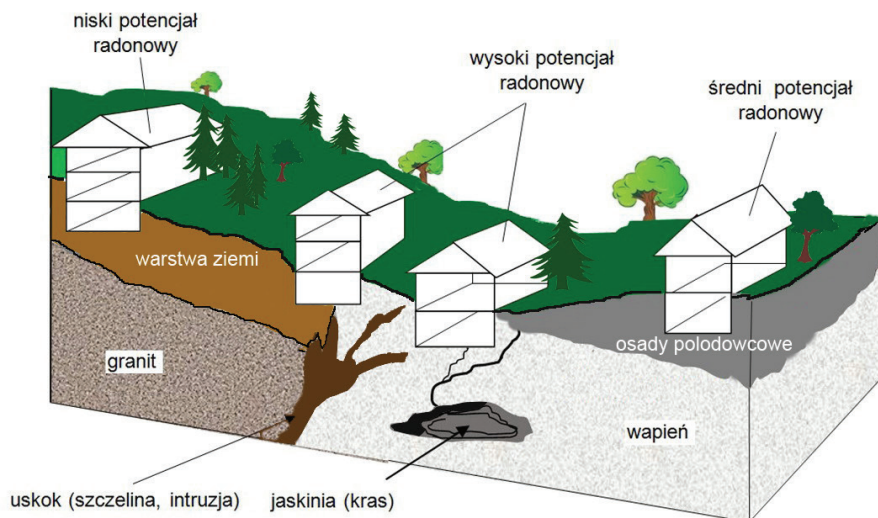
Tabela 7.6. Źródła radonu w powietrzu wewnątrz budynku

Źródło radonu	Podłoże gruntowe	Materiały budowlane	Atmosfera	Woda	Gaz ziemny
% udziału	77,9	12,0	9,3	0,2	0,6

Na rys. 7.2 przedstawiono wpływ lokalizacji na aktywność radonową w budynkach.

Przeszkodą, utrudniającą wydostanie się radonu na powierzchnię jest gleba o małej przepuszczalności. Czysta glina ma przepuszczalność około milion razy mniejszą niż piasek, co powoduje, że zatrzymuje w sobie znaczną część radonu.

Najistotniejsze czynniki odpowiedzialne za wysokie koncentracje radonu to obec-



ność w podłożu uskoków tektonicznych, szczelin i intruzji oraz usytuowanie budynków w dolinach rzecznych. Czynnikiem wtórnym, jest system krążenia wód podziemnych gdzie nośnikiem radonu jest woda.⁶⁹

Rys. 7.2. Rola czynników geologicznych w kształtowaniu się potencjału radonowego

Ilość radonu pochodzącego z gleby zależy od parametrów samego podłoża, jak i konstrukcji budynku. Betonowa podłoga może zmniejszyć przedostawanie się gazu do wnętrza budynku dziesięciokrotnie.

7.3.6. Ocena radiologiczna podłoża gruntowego

Zgodnie z obowiązującymi przepisami materiały budowlane stosowane do wzniesienia budynków powinny mieć ograniczoną zawartość naturalnych izotopów promieniotwórczych.

W ocenie przydatności terenu dla budownictwa powinno się uwzględnić kryteria radiologiczne:

- należy uwzględnić ocenę zawartości radionuklidów w materiałach budowlanych,
- analizować warunki geologiczne podłoża pod względem występowania okruszczenia uranowego oraz występowania anomalii radonowych,
- praktyczna wskazówka, co do wyboru lokalizacji budynków mieszkalnych – należy uznać za niekorzystny teren w pobliżu uskoków tektonicznych, szczelin, jaskiń i intruzji magmowych oraz w obniżeniach dolin rzecznych,

⁶⁹ A. Pawuła, *Zagrożenia i skutki promieniotwórczego skażenia wody*, *Ochrona Środowiska*, 3,(58), s. 23–28

- W przypadku zdecydowania się na taką lokalizację, należy przewidzieć skuteczne uszczelnienie budynku od podłoża.

Oceny radiologicznej podłoża gruntowego można dokonać, niezależnie od analizy zawartości radionuklidów w skałach i wodzie podziemnej, poprzez pomiar stężenia radonu w powietrzu gruntowym. Ze względu na koncentracje radonu w powietrzu gruntowym proponuje się następującą klasyfikację:

- $< 10 \text{ kBq/m}^3$ – teren korzystny dla budownictwa,
- $10 \div 50 \text{ kBq/m}^3$ – teren niekorzystny,
- $> 50 \text{ kBq/m}^3$ – teren bardzo niekorzystny.

7.3.7. Ocena radiologiczna materiałów budowlanych

Do oceny jakości materiałów budowlanych pod względem ich radioaktywności służą dwa współczynniki f_1 i f_2 . Współczynnik f_1 informuje o narażeniu całego ciała od promieniowania gamma przez radionuklidy pochodzenia geologicznego, potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228, występujące w materiale. Współczynnik f_1 ma formę złożoną, uwzględniającą różną wagę poszczególnych radioizotopów:

$$f_1 = 0,00027 S_K + 0,0027 S_{Ra} + 0,0043 S_{Th}$$

gdzie:

S_K, S_{Ra}, S_{Th} – stężenia (umownie), odpowiednio: potasu K-40, radu Ra-226 i toru Th-228 w Bq/kg

warunek bezpieczeństwa jest spełniony, gdy $f_1 \leq 1$

Współczynnik f_2 informuje o stopniu narażenia nabłonka płuc od promieniowania alfa radonu Rn-222 i jego pochodnych. Warunek bezpieczeństwa, określony jako wartość graniczna zawartości radu w materiale budowlanym, jest następujący:

$$f_2 = S_{Ra} \leq 185 \text{ Bq/kg}$$

Wartości graniczne wskaźników f_{1gran} i f_{2gran} zależą od zastosowania badanego materiału. Wg Rozporządzenia RM z dnia 2.12.2002 r., a następnie z dnia 2.01.2007 r. przewiduje cztery progi wartości w/w wskaźników. Wartości wskaźników aktywności nie mogą przekraczać więcej niż o 20% wartości:

$$1) f_1 = 1 \text{ i } f_2 = 200 \text{ Bq/kg,}$$

w odniesieniu do surowców i materiałów budowlanych stosowanych w budynkach przeznaczonych na pobyt ludzi i inwentarza żywego (nie mogą przekraczać: $f_1 \leq 1,2$ oraz $f_2 \leq 240 \text{ Bq/kg}$).

$$2) f_1 = 2 \text{ i } f_2 = 400 \text{ Bq/kg,}$$

w odniesieniu do odpadów przemysłowych stosowanych w obiektach budowlanych naziemnych wznoszonych na terenach zabudowanych lub przeznaczonych do zabudowy w miejscowym planie zagospodarowania przestrzennego oraz do niwelacji takich terenów.

3) $f_1 = 3,5$ i $f_2 = 1000$ Bq/kg,

w odniesieniu do odpadów przemysłowych stosowanych w częściach naziemnych obiektów budowlanych nie wymienionych w p. 2, oraz do niwelacji terenów niewymienionych w pkt. 2.

4) $f_1 = 7$ i $f_2 = 2000$ Bq/kg,

w odniesieniu do odpadów przemysłowych stosowanych w częściach podziemnych obiektów budowlanych, o których mowa w pkt. 3 oraz w budowlach podziemnych, w tym w tunelach kolejowych i drogowych, z wyłączeniem odpadów przemysłowych wykorzystywanych w podziemnych wyrobiskach górniczych.

Badania statystyczne nad źródłami radonu w atmosferze wewnątrz budynków mieszkalnych wykazały dominującą rolę podłoża gruntowego. W mniejszym stopniu za stężenie radonu w budynkach odpowiedzialne są materiały budowlane i zewnętrzne powietrze atmosferyczne oraz woda i spalany gaz ziemny.

Wartości stężeń radionuklidów naturalnych w glebach Polski:

- potas K-40 od 60 do 1028 Bq/kg ; wartość średnia 408 Bq/kg;
- rad-226 od 4,2 do 116,0 Bq/kg ; wartość średnia 25,0 Bq/kg;
- tor-228 od 3,6 do 82,8 Bq/kg ; wartość średnia 23,4 Bq/kg.

Powyższym wartościom średnim odpowiada: $f_1 = 0,34$, $f_2 = 25,0$ Bq/kg.

Biorąc pod uwagę zawartość naturalnych pierwiastków promieniotwórczych, krajowe wyroby budowlane można podzielić na następujące grupy:

- o niskiej zawartości (współczynnik f_1 do 0,35) – materiały budowlane i wyroby z betonu komórkowego z zastosowaniem piasku, z betonu zwykłego, wapienno-piaskowe, z niskoaktywnych surowców mineralnych, takich jak gips i wapno;
- o średniej zawartości (współczynnik f_1 do 0,60) – betony lekkie na kruszywach spiekanych typu keramzytowego;
- o podwyższonej zawartości (współczynnik f_1 do 1,0) – ceramika wypalona, beton komórkowy z udziałem popiołów lotnych (pyłów dymnicowych), żużlobetony, fosfogipsy, materiały kamienne – magmowe głębinowe.

Jednak znacznie większe zagrożenie stanowi wydzielanie się radonu (Rn), gazu szlachetnego, występującego w skorupie ziemskiej. W Polsce radon występuje głównie na terenach południowozachodnich kraju, gdzie pojawia się prawdopodobieństwo przekroczenia dopuszczalnego stężenia tego gazu w obiektach budowlanych nawet o kilka procent.

Zmniejszenie infiltracji Rn-222 jest możliwe przez:

- zaprojektowanie i wykonanie specjalnego systemu wentylacji lub zastosowanie specjalnych filtrów przypadku klimatyzacji;
- redukcję napływu radonu do budynku z podłoża gruntowego, przez wykonanie gazoszczelnej izolacji części podziemnej budynku wraz z uszczelnieniem wszelkich otworów, kanałów, szczelin i pęknięć;
- usuwanie spod budynku powietrza wraz z gazami gruntowymi, przez obniżenie ciśnienia powietrza w gruncie pod budynkiem lub podwyższenie ciśnienia powietrza w pomieszczeniach piwnicznych.

7.4. ZADANIE DOŚWIADCZALNE NR 1: BADANIE PROMIENIOTWÓRCZOŚCI SUROWCÓW I MATERIAŁÓW BUDOWLANYCH

Celem ćwiczenia jest określenie zagrożenia radiacyjnego surowców budowlanych i wyrobów z nich poprzez pomiar podstawowych parametrów promieniowania i obliczenie rocznej dawki równoważnej.

W ocenie zagrożenia radiacyjnego, nie ma znaczenia czy pochodzi ono ze źródła naturalnego, czy też ze skażeń sztucznych. Skutki biologiczne zależą bowiem od łącznej otrzymanej dawki promieniowania.

Na wielkość dawki promieniowania, jaką otrzymuje się ze źródeł naturalnych decydujący wpływ mają:

- radionuklidy ciężkie, z dwóch szeregów promieniotwórczych: uranowo-radowego i torowego. Te ciężkie radionuklidy pochodzenia geologicznego, a są to głównie uran U-238 i tor Th-232 oraz ich pochodne m.in. rad Ra-226, charakteryzują się przede wszystkim promieniowaniem alfa oraz promieniowaniem gamma i beta;
- radioizotop potasu. W stosunkowo dużych stężeniach występuje radioaktywny potas K-40, który występuje jako stała domieszka potasu naturalnego;
- w skałach, średnia zawartość potasu naturalnego wynosi 2,5% wagowych, z czego 0,0119% stanowi radioizotop potasu K-40. Wchodząc do cyklu biologicznego, zwiększa się koncentracja potasu a więc także potasu K-40, który charakteryzuje się względnie miękkim promieniowaniem beta.

Radionuklidy z szeregu uranowo-radowego i torowego zaliczane są do pierwiastków osteoporowych o działaniu kumulatywnym. Ponieważ rad-226 podlega akumulacji w kościach, wzrost jego stężenia, związany z działalnością gospodarczą człowieka stanowi poważne zagrożenie dla zdrowia. Obecność radionuklidów ciężkich w środowisku człowieka, w tym także radu Ra-226 i jego pochodnej radonu Rn-222, nie należy traktować jako zjawiska naturalnego.

Ich obecność związana jest bowiem z działalnością gospodarczą człowieka i użytkowaniem surowców mineralnych i energetycznych. Średnia koncentracja radonu Rn-222 w powietrzu atmosferycznym, jako konsekwencja obecności radu o stężeniu 1 Bq/m^3 w podłożu, mierzona na wysokości 1 m wynosi $0,17 \text{ Bq/m}^3$.

Według danych Państwowego Zakładu Higieny dla oceny skutków biologicznych radonu Rn-222, stosuje się współczynnik konwersji równy $9,0 \cdot 10^{-9} \text{ Sv} \cdot \text{Bq}^{-1} \cdot \text{m}^3 \cdot \text{h}$, który informuje, że ekspozycji na radon o koncentracji $1 \text{ Bq/m}^3 \cdot \text{h}$ odpowiada dawka równoważna 9 nSv.⁷⁰ W promieniowaniu wewnątrz budynków największy udział ma dawka pochodząca z promieniowania radonu i toru oraz ich pochodnych, a także towarzyszące przemianom alfa promieniowanie gamma. Stanowi ona ponad 50% ogólnej efektywnej dawki promieniowania.

⁷⁰ Pawuła A., Instytut Geologii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu Sesja Naukowa „Radon w środowisku” Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczanskiego w Krakowie, Kraków 14–15.06. 2000

Dawka promieniowania jonizującego, mająca na celu ochronę młodzieży i ludzi w wieku rozrodczym, została określona przez Międzynarodową Komisję Ochrony Radiologicznej (ICPR) na 50 mSv/30 lat.

Wykonanie ćwiczenia:

- 1) Przygotowanie próbek do badań: suszenie w suszarce o temp. 105°C, rozdrabnianie materiału z użyciem kruszarki laboratoryjnej, przesiewanie materiału na sitach.
- 2) Próbkę materiału o wadze ok. 2 kg i granulacji poniżej 2 mm, umieścić w naczyniu Marinelli.
- 3) Dokonać pomiarów radioaktywności próbki badanej z użyciem spektrofotometru scyntylacyjnego promieniowania gamma wraz z oprogramowaniem.
- 4) Dokonać obliczeń, a wyniki podać, zgodnie z tabelą 2 – wzór sprawozdania.

Aparatura:

Spektrofotometr scyntylacyjny promieniowania gamma – analizator wielokanałowy typu Mazar-01 firmy Polon-Izot. Jest to analizator wielokanałowy do określania stężeń naturalnych pierwiastków promieniotwórczych. Urządzenie umożliwia badania stężeń naturalnych radionuklidów w próbkach materiałów budowlanych, surowców, glebie, skałach i odpadach przemysłowych.



Fot. 7.4. Stanowisko do pomiaru radioaktywności materiałów. Na górnej półce miernik Mazar-0, na dole z lewej osłonny domek pomiarowy

Urządzenie umożliwia pomiar promieniotwórczości naturalnej wg instrukcji ITB nr 234/2003 zgodnie z wymaganiami Rozporządzenia RM z dnia 3 grudnia 2002 roku (Dziennik Ustaw Nr 220, poz. 1850) oraz Rozporządzenia RM z dnia 2 stycznia 2007r (Dziennik Ustaw Nr 4 poz. 29).

Urządzenie służy do badań opartych na analizie porównawczej częstości zliczeń uzyskiwanych w trzech zakresach pomiaru dla badanej próbki oraz dla trzech objętościowych wzorców kalibracyjnych.

Funkcje urządzenia:

- pomiar wartości stężeń potasu, radu i toru w [Bq/kg],
- wyliczanie wartości współczynników kwalifikacyjnych f_1 i f_2 w stosunku do wymagań normy,
- wyliczanie wartości mocy dawki ekspozycyjnej 1 metr nad złożem, z którego pobrano surowiec,
- wyliczanie wartości błędów pomiaru stężeń radionuklidów i współczynników kwalifikacyjnych.

Urządzenie pomiarowe zawiera:

- miernik, zawierający analizator 1024 kanałowy z możliwością wybrania wymaganych trzech zakresów pomiarowych. Dla polepszenia długookresowej stałości współczynników kalibracyjnych analizator posiada układy stabilizacji nachylenia prostej kalibracyjnej pracujące w odniesieniu do energii fotonów promieniowania gamma cezu ^{137}Cs ,
- osłonny domek pomiarowy (detektory promieniowania dla metody badawczej standardowe tj. NaJ(Tl) 2 x 2", które wraz z fotopowielaczem i wzmacniaczem wstępnym tworzą sondę pomiarową umieszczoną w ołowianym domku osłonym o grubości ścianek 5 cm ołowiu + 3 mm stali),
- pojemniki na próbki typu Marinelli o objętości 1,7 dm³,
- drukarkę rezultatów pomiaru zgodnie z wymaganiem instrukcji ITB 234/2003,
- komplet wzorców kalibracyjnych:
 - równoważnik średniej masy próbki dla wyznaczenia biegu własnego aparatury dla pomiarów próbek;
 - nośnik wzorców kalibracyjnych dla wyznaczania biegu własnego aparatury dla pomiarów wzorców kalibracyjnych;
 - wzorce: potasowy 40K, radowy 226Ra, torowy 228Ra.

Warunki pracy urządzenia:

temp. otoczenia +15°C ÷ +30°C, wilgotność wzgl. 20÷80 % H₂O przy 20°C
odporność na wibracje Ł 0,5 g przy $f = 15 \div 60$ Hz czas pracy ciągły

Zasilanie analizator

napięcie 230 V ± 10%, częstotliwość 50 Hz, pobór mocy bez drukarki < 30 VA.

Atestacja

Urządzenie jest dopuszczone do produkcji zezwoleniem Departamentu Nadzoru Zastosowań Promieniowania Jonizującego PAA. Analizator ma pozytywną ocenę po próbach atestacyjnych w Instytucie Techniki Budowlanej w Warszawie

oraz Centralnym Laboratorium Ochrony Radiologicznej w Warszawie i jest zakwalifikowane jako legalne do określenia stężeń naturalnych pierwiastków promieniotwórczych.

Wykorzystując powyższe dane oraz pomiary, wykonaj obliczenia wg tabeli 7.7 – wzór sprawozdania. Przyjmij, że ekspozycji na radon o koncentracji $1 \text{ Bq/m}^3 \cdot \text{h}$ odpowiada dawka równoważna 9 nSv .

Wzór sprawozdania – tabela 7.7.

Tabela. 7.7. Wyniki badań radioaktywności materiałów

L.p.	Radionuklidy	Potas K-40	Rad Ra-226	Tor Th-232	Razem	Uwagi
1.	Rzeczywista liczba zliczeń					
2.	Stężenia pierwiastków promieniotwórczych [Bq/kg]					
3.	Błędy pomiarowe (\pm)					
	[%]					
4.	Współczynnik f_1					
5.	Współczynnik f_2 [Bq/kg]	–		–		
6.	Moc dawki [nGy/h]					
7.	Współczynnik konwersji dawki (osoba dorosła) [Sv/Bq]*	$5,010^{-9}$	$2,210^{-7}$	$1,810^{-6}$		
8.	Efektywny równoważnik dawki w [mSv]**					
9.	Koncentracja radonu Rn-222 [Bq/m ³]	–				
	Dawka równoważna roczna [mSv/rok]	–				
<p>* według danych Światowej Organizacji Zdrowia – dla dzieci, ze względu na mniejszą masę ciała, współczynnik konwersji jest 8–10 razy większy</p> <p>** efektywny równoważnik dawki promieniowania odpowiadający inkorporacji X (rubryki: 2–6) Bq/kg radionuklidu (osoba dorosła)</p>						

TABLICE

**Tablica I. Skala odporności metali na korozję równomierną
(metal jest w stanie równowagi termodynamicznej
z roztworem o aktywności jonów $M^{z+} \geq 10^{-6} M$)**

Stopień odporności	Grupa odporności	Szybkość korozji [mm/rok]
1	I. Całkowicie odporna	poniżej 0,001
2 3	II. Bardzo odporne	0,001÷0,005 0,05÷0,01
4 5	III. Odporne	0,01÷0,05 0,05÷0,1
6 7	IV. Mniej odporne	0,1÷0,5 0,5÷1,0
8 9	V. Mało odporne	1,0÷5,0 5,0÷10
10	V. Nieodporne	powyżej 10

Tablica II. Czynniki niszczące beton
(źródło M. Janiak, A., Przegląd Budowlany 2/2007)

Rodzaje czynników	Przykłady
Fizyczne	Krystalizacja soli Oddziaływania temperaturowe Skurcz Erozja Ciśnienie
Chemiczne	Czynniki agresywne (chlorki, siarczany, sole) Reakcje alkaliczne Proces zamrażania – odmrażania
Organiczne	Grzyby Mchy Kwasy organiczne Alkohole
Mechaniczne	Przeciążenia Osiadanie i przemieszczenia Wibracje Wybuchy Uderzenia

Tablica III. Klasy ekspozycji betonu w środowiskach agresywnych wg PN-EN 206-1 z uzupełnieniem PN-B-06265

Klasa	Opis środowiska	Przykłady występowania klas ekspozycji
1. Brak zagrożenia korozją i agresją chemiczną		
X0	Dotyczy betonu niezbrojonego i nie zawierającego wbudowanych elementów metalowych. Wszystkie środowiska z wyjątkiem występowania zamrażania/rozmarzania. W przypadku betonów zbrojonych lub zawierających wbudowane elementy metalowe: bardzo suche.	Beton wewnątrz budynków o bardzo niskiej wilgotności powietrza
2. Korozja spowodowana karbonatyzacją		
XC1	Suche lub stale mokre	Beton we wnętrzach o niskiej wilgotności powietrza lub stale zanurzony w wodzie
XC2	Mokre, sporadycznie suche	Powierzchnie betonu narażone na długotrwały kontakt z wodą. Wiele fundamentów
XC3	Umiarkowanie wilgotne	Beton wewnątrz budynków o umiarkowanej lub wysokiej wilgotności powietrza. Beton na zewnątrz osłonięty przed deszczem.
XC4	Cyklicznie mokre i suche	Powierzchnie betonu narażone na kontakt z wodą, ale nie jak w klasie ekspozycji XC2
3. Korozja spowodowana chlorkami		
XD1	Umiarkowanie wilgotne	Powierzchnie betonu narażone na działanie chlorków z powietrza.
XD2	Mokre, sporadycznie suche	Baseny pływackie, beton narażony na działanie wody przemysłowej zawierającej chlorki.
XC2	Mokre, sporadycznie suche	Powierzchnie betonu narażone na długotrwały kontakt z wodą. Wiele fundamentów.
XD3	Cyklicznie mokre i suche	Elementy mostów narażone na działanie rozpylonych cieczy zawierających chlorki, nawierzchnie dróg i parkingów.

Tablica III. c. d.

Klasa	Opis środowiska	Przykłady występowania klas ekspozycji
4. Korozja spowodowana chlorkami z wody morskiej		
XS1	Narażenie na działanie soli zawartych w powietrzu, ale nie na bezpośredni kontakt z wodą morską	Konstrukcje zlokalizowane na wybrzeżu lub w jego pobliżu
XS2	Stałe zanurzenie	Elementy budowli morskich
XS3	Strefy wpływów, rozbryzgów i aerozoli	Elementy budowli morskich
5. Agresywne oddziaływanie zamrażania/rozmarzania		
XF1	Umiarkowanie nasycone wodą bez środków odladzających	Pionowe powierzchnie betonowe narażone na deszcz i zamarzanie
XF2	Umiarkowanie nasycone wodą ze środkami odladzającymi	Pionowe powierzchnie betonowe konstrukcji drogowych narażonych na zamarzanie i działanie środków odladzających
XF3	Silnie nasycone wodą bez środków odladzających	Poziome powierzchnie betonowe narażone na deszcz i zamarzanie
XF4	Silnie nasycone wodą ze środkami odladzającymi lub wodą morską	Płyty dróg i mostów narażone na działanie środków odladzających. Powierzchnie betonowe narażone bezpośrednio na opryskiwanie środkami odladzającymi i na zamarzanie. Strefy narażone na ochlapywanie i zamarzanie w konstrukcjach morskich.
6. Agresja chemiczna		
XA1	Środowisko chemiczne mało agresywne zgodnie z Tablicą 2 EN 206-1	Naturalne grunty i woda gruntowa
XA2	Środowisko chemiczne średnio agresywne zgodnie z Tablicą 2 EN 206-1	Naturalne grunty i woda gruntowa
XA3	Środowisko chemiczne silnie agresywne zgodnie z Tablicą 2 EN 206-1	Naturalne grunty i woda gruntowa

Tablica IV. Zasady i metody ochrony i naprawy konstrukcji betonowych, dotyczące wad betonów wg PN-EN 1504-9

Zasada	Przykłady metod opartych na danej zasadzie
Ochrona przed wnikaniem	Impregnacja hydrofobizująca Impregnacja Nakładanie powłok Powierzchowne zamykanie rys Wypełnianie rys Przenoszenie rys przez łącza Stosowanie zewnętrznych płyt Stosowanie membran
Ograniczenie zawilgocenia	Impregnacja hydrofobizująca Impregnacja Nakładanie powłok Stosowanie zewnętrznych płyt Ochrona elektrochemiczna
Odbudowanie elementu betonowego	Ręczne nakładanie zaprawy naprawczej Uzupełnianie warstwy betonu lub zaprawy Natryskiwanie betonu lub zaprawy Wymiana elementów
Wzmacnianie konstrukcji	Uzupełnienie lub wymiana wewnętrznych lub zewnętrznych prętów zbrojeniowych. Zakotwienie prętów w przygotowanych wcześniej lub wywierconych otworach w betonie Doklejanie płyt wzmacniającej Nadkład zaprawy lub betonu Iniekcja rys i pustek Wypełnianie rys i pustek Sprężanie (strunobeton lub kablobeton)
Zwiększenie odporności na czynniki fizyczne	Nakładanie powłok Impregnacja Nadkład zaprawy lub betonu
Odporność na czynniki chemiczne	Nakładanie powłok Impregnacja Nadkład zaprawy lub betonu
Utrzymanie lub przywrócenie stanu pasywnego stali zbrojeniowej	Zwiększenie grubości otuliny przez dodanie zaprawy lub betonu Wymiana skażonego lub skarbonatyzowanego betonu Elektrochemiczna realkalizacja skarbonatyzowanego betonu Realkalizacja skarbonatyzowanego betonu przez dyfuzję Elektrochemiczne usunięcie chlorków
Podwyższenie odporności elektrycznej otuliny betonowej	Impregnacja hydrofobizująca Impregnacja Nakładanie powłok
Kontrola obszarów katodowych	Ograniczenie dostępu tlenu (na katodzie) przez nasycenie lub zastosowanie powłoki
Ochrona katodowa	Przyłożenie napięcia elektrycznego
Kontrola obszarów anodowych	Nakładanie na zbrojenie powłoki zawierającej aktywne domieszki Nakładanie na zbrojenie powłoki ochronnej Stosowanie inhibitorów korozji w betonie

Tablica V. Normy prawne dotyczące badania korozji metali

Numer normy	Tytuł normy
PN EN ISO 17475 2008 U	Korozja metali i stopów. Elektrochemiczne metody pomiarowe. Wytyczne do prowadzenia potencjostatycznych i potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych
PN EN ISO 11844 1 2008 U	Korozja metali i stopów. Klasyfikacja atmosfer wewnętrznych o małej korozyjności. Część 1: Określanie i ocena korozyjności atmosfer wewnętrznych
PN EN ISO 11844 2 2008 U	Korozja metali i stopów – Klasyfikacja atmosfer wewnętrznych o małej korozyjności. Część 2: Określanie oddziaływania korozyjnego atmosfer wewnętrznych
PN EN ISO 11844 3 2008 U	Korozja metali i stopów. Klasyfikacja atmosfer wewnętrznych o małej korozyjności. Część 3: Pomiar parametrów środowiskowych wpływających na korozyjność atmosfer wewnętrznych
PN EN ISO 9224 2012 U	Korozja metali i stopów. Korozyjność atmosfer. Ilościowe charakterystyki kategorii korozyjności
PN EN ISO 9223 2012 U	Korozja metali i stopów. Korozyjność atmosfer. Klasyfikacja, określanie i ocena
PN EN ISO 9226 2012 U	Korozja metali i stopów. Korozyjność atmosfer. Ocena korozyjności na podstawie określania szybkości korozji w próbkach standardowych
PN EN ISO 9225 2012 U	Korozja metali i stopów. Korozyjność atmosfer. Pomiar parametrów środowiskowych mających wpływ na korozyjność atmosfer
PN EN ISO 11303 2008 U	Korozja metali i stopów. Wytyczne wyboru metod ochrony przed korozją atmosferyczną
PN EN ISO 17475 2010	Korozja metali i stopów. Elektrochemiczne metody badań Wytyczne wykonania potencjostatycznych i potencjodynamicznych pomiarów polaryzacyjnych
PN EN ISO 11844 1 2010	Korozja metali i stopów. Klasyfikacja atmosfer wewnętrznych o małej korozyjności. Część 1: Określanie i ocena korozyjności atmosfer wewnętrznych
PN EN ISO 11844 2 2010	Korozja metali i stopów. Klasyfikacja atmosfer wewnętrznych o małej korozyjności. Część 2: Określanie oddziaływania korozyjnego atmosfer wewnętrznych
PN EN ISO 11844 3 2010	Korozja metali i stopów. Klasyfikacja atmosfer wewnętrznych o małej korozyjności. Część 3: Pomiar parametrów środowiskowych wpływających na korozyjność atmosfer wewnętrznych
PN EN ISO 11463 2010	Korozja metali i stopów Ocena korozji wżerowej
PN EN ISO 17864 2010	Korozja metali i stopów Określanie krytycznej temperatury korozji wżerowej metodą potencjostatyczną
PN EN ISO 11303 2010	Korozja metali i stopów Wytyczne wyboru metod ochrony przed korozją atmosferyczną
PN EN ISO 8565 2011 U	Metale i stopy. Badania korozji atmosferycznej. Wymagania ogólne
PN EN ISO 8565 2012	Metale i stopy Badania korozji atmosferycznej. Wymagania ogólne.
PN EN ISO 12696 2012 U	Ochrona katodowa stali w betonie
PN EN 12495 2009	Ochrona katodowa stałych stalowych konstrukcji przybrzeżnych

Tablica VI. Klasyfikacja atmosferycznych środowisk korozyjnych dla klimatu umiarkowanego (na podstawie pomiaru szybkości korozji) wg PN-EN ISO 12500:2000

Ubytek masy na jednostkę powierzchni $\text{g m}^{-2} \text{rok}^{-1}$				Kategoria korozyjności
Stal węglowa	Cynk	Miedź	Aluminium	
≤ 10	$\leq 0,7$	$\leq 0,9$	nieistotny	C1 – bardzo mała
> 10 do 200	$> 0,7$ do 5	$> 0,9$ do 5	$\leq 0,6$	C2 – m mała
> 200 do 400	> 5 do 15	> 5 do 12	$> 0,6$ do 2	C3 – średnia
> 400 do 650	> 15 do 30	> 12 do 25	> 2 do 5	C4 – wysoka
> 650 do 1500	> 30 do 60	> 25 do 50	> 5 do 10	C5 – bardzo wysoka

Tablica VII. Klasyfikacja atmosferycznych środowisk korozyjnych dla klimatu umiarkowanego wg PN-EN ISO 12944-2:2001

Kategoria korozyjności	Ubytek masy (Δm) na jednostkę powierzchni / ubytek grubości (Δs) po pierwszym roku eksploatacji				Przykłady środowisk typowych dla klimatu umiarkowanego (tylko informacyjnie)	
	Stal niskowęglowa		Cynk		Na zewnątrz	Wewnątrz
	Δm g/m^2	Δs μm	Δm g/m^2	Δs μm		
C 1 bardzo mała	≤ 10	$\leq 1,3$	$\leq 0,7$	$\leq 0,1$	–	Ogrzewane budynki z czystą atmosferą, np. biura, sklepy, szkoły, hotele
C 2 mała	> 10 do 200	$> 1,3$ do 25	$> 0,7$ do 5	$> 0,1$ do 0,7	Atmosfery w małym stopniu zanieczyszczone. Głównie tereny wiejskie	Budynki nie ogrzewane, w których może mieć miejsce kondensacja wilgoci, np. magazyny, hale sportowe
C 3 średnia	> 200 do 400	> 25 do 50	> 5 do 15	$> 0,7$ do 2,1	Atmosfery miejskie i przemysłowe, średnie zanieczyszczenie tlenkiem siarki (IV) SO_2 . Obszary przybrzeżne o małym zasoleniu	Pomieszczenia produkcyjne o dużej wilgotności i pewnym zanieczyszczeniu powietrza, np. zakłady spożywcze, pralnie, browary, mleczarnie
C 4 duża	> 400 do 650	> 50 do 80	> 15 do 30	$> 2,1$ do 4,2	Obszary przemysłowe i obszary przybrzeżne o średnim zasoleniu	Zakłady chemiczne, pływalnie, stocznie remontowe statków i łodzi
C5-I bardzo duża (przemysłowa)	> 650 do 1500	> 80 do 200	> 30 do 60	$> 4,2$ do 8,4	Obszary przemysłowe o dużej wilgotności i agresywnej atmosferze	Budowle lub obszary z prawie ciągłą kondensacją wilgoci i dużym zanieczyszczeniem
C5-M bardzo duża (morska)	> 650 do 500	> 80 do 200	> 30 do 60	$> 4,2$ do 8,4	Obszary przybrzeżne i oddalone od brzegu w głąb morza o dużym zasoleniu	Budowle lub obszary z prawie ciągłą kondensacją wilgoci i dużym zanieczyszczeniem

**Tablica VIII. Dopuszczalne wartości emisji spalin
w poszczególnych normach EURO dla pojazdów**

Pojazdy z silnikiem benzynowym						
Emisja [g/km]	EURO 1	EURO 2	EURO 3	EURO 4	EURO 5	EURO 6
CO	2,72	2,2	2,3	1	1	1
HC	–	–	0,2	0,1	0,1	0,1
NOx	–	–	0,15	0,08	0,06	0,06
HC+NOx	0,97	0,5	–	–	–	–
PM	–	–	–	–	0,005	0,005
Pojazdy z silnikiem wysokoprężnym						
CO	3,16	1	0,64	0,5	0,5	0,5
HC	–	0,15	0,06	0,05	0,05	0,05
NOx	–	0,55	0,5	0,25	0,18	0,08
HC+NOx	1,13	0,7	0,56	0,3	0,23	0,17
PM	0,14	0,08	0,05	0,009	0,005	0,005

Tablica IX. Charakterystyka wód naturalnych

Parametr	Jednostka	Wody powierzchniowe	Wody podziemne		
Temperatura	°C	Zmienna w ciągu roku od 0 do 25	Stała w ciągu roku od 4 do 6		
Barwa	mg Pt/l	od 20 do 200	od 5 do 10		
Mętność	mg SiO ₂ /l	do 50	poniżej 1		
pH		od 6,5 do 8,5	od 6 do 8		
Tlen rozpuszczony	mg O ₂ /l	poniżej 5	nie występuje		
Żelazo	mg Fe/l	śladowy	do 50		
Mangan	mg Mn/l	do 0,3	do 2		
Dwutlenek węgla	mg CO ₂ /l	śladowy	powyżej 100		
Domieszki stałe					
Nierozpuszczone	Koloidalne rozproszone	Rozdrobnione molekularne			Gazowe
		Niedzysocjowane	Zdysocjowane		
			kationy	aniony	
Glina	Glina	(SiO ₂)	Na ⁺	HCO ₃ ⁻	O ₂
Piasek	Iły	Krzemiany	K ⁺	CO ₃ ²⁻	N ₂
Iły	SiO ₂		Ca ⁺	Cl ⁻	CO ₂
Nie rozpuszczone części gleby	Krzemiany, wodorotlenki Al, Fe, Mn	Substancje humusowe	Mg ⁺²	SO ₄ ²⁻	(NH ₃)
			(H ⁺)		
Organiczne części gleby	Huminy	wodorotlenki Al, Fe, Mn	(NH ₄ ⁺)	(NO ₂ ⁻)	(H ₂ S)
			(Fe ⁺²)	(NO ₃ ⁻)	CO
Humusy organiczne odpady	Organiczne domieszki, mikroorganizmy		(Mn ⁺²)	(OH ⁻)	(H ₂)
				(S ⁻²)	(CH ₄)
				(PO ₄ ³⁻)	

Tablica X. Polskie przepisy sanitarne dotyczące wody.

Załącznik 2 do rozporządzenia Ministra Zdrowia z dnia 29.03.2007 r.

(z uwzględnieniem zmian wprowadzonych Rozporządzeniem Ministra Zdrowia z dnia 20 kwietnia 2010 r. zmieniającym rozporządzenie w sprawie jakości wody przeznaczonej do spożycia przez ludzi Dz. U. z 2010 nr 72 poz. 466)

Parametry i wskaźniki	Dopuszczalne zakresy wartości (w przypadku podania jednej wartości dolna wartość zakresu wynosi zero)		
A. Wskaźniki fizyczne			
Barwa	15		
Mętność [NTU]	1		
pH	6,5 - 9,5		
Przewodność [mS/cm w 20°C]	2500		
Smak	akceptowalny		
Zapach	akceptowalny		
B. Substancje nieorganiczne w mg/l			
Amoniak	0,5 ^{1), 2)}	Magnez	30–125 ³⁾
Antymon	0,005	Mangan	0,05
Arsen	0,01	Miedź	2,0 ^{1), 4)}
Azotany	50 ¹⁾	Nikiel	0,02
Azotyny	0,5	Ołów	0,05
Bor	1,0	Ołów	0,025
Chlor wolny	0,1–0,3	Ołów	0,01 ⁵⁾
Chlorki	250 ¹⁾	Rtęć	0,001
Chrom	0,05	Selen	0,01
Cyjanki	0,05	Siarczany	250 ¹⁾
Fluorki	1,5	Sód	200
Glin	0,2	Twardość	60 ^{1), 3)} –500 ¹⁾
Kadm	0,003	Żelazo	0,2
C. Substancje organiczne w mg/l			
Akryloamid	0,10	Substancje powierzchniowo czynne (anionowe)	200
Benzen	1,0		
Benzo(a)piren	0,01	Σ trichlorobenzenów	20
Chlorek winylu	0,50		
1,2-dichloroetan	3,0	Σ trichloroetenu i tetrachloroetenu	10
Epichlorohydryna	0,10		
Ftalan dibutyłu	20	Σ węglowodorów wielopierścieniowych aromatycznych	0,100
Mikrocystyna - LR	1,0		
Pestycydy	0,10		
Σ pestycydów	0,50	Utlenialność z KMnO ₄	5.000
D. Radionuklidy			
Całkowita dopuszczalna dawka [mSv/r]			0,10
Tryt [Bq/l]			100

Tablica X. c.d.

Parametry i wskaźniki	Dopuszczalne zakresy wartości (w przypadku podania jednej wartości dolna wartość zakresu wynosi zero)		
E. Uboczne produkty dezynfekcji w mg/l			
Bromiany	25	Trichloroaldehyd octowy (wodzian chloralu)	10
Bromiany	10		
Bromodichlorometan	15		
Chloraminy	500	Trichlorometan (chloroform)	30
Chlorany	200		
Chloryny	200	2,4,6-trichlorofenol	200
Formaldehyd	50	Σ THM	150
Tetrachlorometan (czterochlorek węgla)	2	Σ THM	100
¹⁾ Wartość powinna być uwzględniana przy ocenie agresywności korozyjnej. ²⁾ Wody podziemne niechlorowane – 1,5 mg/l. ³⁾ Nie więcej niż 30 mg/l magnezu, jeżeli stężenie siarczanów jest równe lub większe od 250 mg/l. Przy niższej zawartości siarczanów dopuszczalne stężenie magnezu wynosi 125 mg/l. ⁴⁾ Wartość dopuszczalna, jeżeli nie powoduje zmiany barwy wody spowodowanej jej agresywnością korozyjną.			

Tablica XI. Wymagania jakości wody chłodniczej wg VDI 3803

Wskaźnik jakości wody	Jednostka	Materiał mający kontakt z wodą		
		Stal węglowa i metale kolorowe	Stal węglowa, inne metale powlekane	Tworzywa sztuczne, stal Cr-Ni-Mo
Wymagania ogólne	-	Woda klarowna, bezbarwna, bez zawiesin		
Odczyn pH ¹⁾	-	7,5÷8,5		
Ogólne zasolenie	mg/l	< 1800	< 2100	< 2500
Przewodnictwo elektryczne	µS/cm	< 2200	< 2500	< 3000
Wapń	mg/l	< 20		-
Twardość węglanowa	°tw	< 4		
Twardość węglanowa przy stabilizacji chemicznej ²⁾	°tw	< 20		
Chlorki ³⁾	mg/l	< 200	< 250	< 400
Siarczany ³⁾	mg/l	< 325	< 400	< 600
Utlenialność (KMnO ₄)	mg/l	< 100		
Liczba bakterii w 1ml	-	możliwie < 10000 ⁴⁾		
¹⁾ Przy stosowaniu chemikaliów kondycjonujących optymalna wartość pH może leżeć poza podanym zakresem. ²⁾ Stabilizacja przy użyciu fosforanów organicznych i środków dyspergujących, w zależności od działania stabilizującego możliwe również wyższe stężenie. ³⁾ Przy stosowaniu inhibitorów dopuszczalne są w szczególnych przypadkach wyższe stężenia (zalecana kontrola korozyjności). ⁴⁾ W razie wzrostu liczby bakterii ponad 100000/ml konieczne jest zastosowanie biocydu (dawki uderzeniowe).				

Tablica XII. Wymagania dotyczące jakości wody zasilającej i wody kotłowej wg PN-EN 12952-12:2006: Część 12

Parametr	Jednostka	Wymagania
Przewodnictwo właściwe w 25°C	μS/cm	Nie określa się
Przewodność kwasowa w 25°C	μS/cm	< 0,2
pH w 25°C	–	7÷10 ¹⁾
Zawartość Na + K	mg/dm ³	< 0,010
Zawartość Cu	mg/dm ³	< 0,003
Zawartość Fe	mg/dm ³	< 0,010
Zawartość SiO ₂	mg/dm ³	< 0,020
Zawartość O ₂	mg/dm ³	< 0,250 ¹⁾
Zawartość substancji org. (TOC)	mg/dm ³	< 0,02

¹⁾ w zależności od stosowanego reżimu

**Tablica XIII – I. Systematyczna analiza kationów wg Freseniusa – skala półmikro (0,1–0,01g, objętość 1cm³)
Rozdzielanie kationów I grupy w toku analizy chemicznej**

Do próbówki z ok. 1cm³ badanego roztworu dodaje się około 10 kropeł 3molowego HCl i po sprawdzeniu całkowitego wytrącenia odwirowuje.

Osad I: może zawierać: AgCl, PbCl₂ i Hg₂Cl₂. Osad przemywa się rozcieńczonym HCl; gotuje z 1 ml wody i odwirowuje na gorąco.	Roztwór I: Zachowuje się do badania kationów grup II-V,
Osad II: Hg₂Cl₂, AgCl. Dodaje się około 40 kropeł stężonego amoniaku (NH ₄ OH) i odwirowuje.	Roztwór II: PbCl₂. Bada się następująco: 1) oziębia się – wytrącenie kryształów PbCl ₂ , 2) dodaje się H ₂ SO ₄ – wytrącenie białego PbSO ₄ , 3) dodaje się K ₂ CrO ₄ – wytrącenie żółtego PbCrO ₄ , 4) dodaje się KJ – wytrącenie żółtego PbJ ₂ , rozpuszczalnego w nadmiarze KJ.
Osad III: HgNH₂Cl + Hg. Ciemny osad, który wskazuje na obecność Hg, rozpuszcza się w mieszaninie 6 kropeł 6m HCl i 2 kropeł 6m HNO ₃ , (woda królewska), ogrzewa się do rozpuszczenia osadu i odparowuje prawie do sucha. Po rozpuszczeniu osadu w paru kroplach wody dodaje się 2–3 krople SnCl ₂ . Białe osad Hg ₂ Cl ₂ lub szary (Hg ₂ Cl ₂ + Hg) wskazuje na obecność Hg ₂ ²⁺ .	Roztwór III: zawiera jony Ag(NH₃)₂⁺ + Cl⁻ i nadmiar NH₃·H₂O. Dodaje się rozcieńczony HNO ₃ do zakwaszenia wobec papierka wskaźnikowego. Wytrącenie białego osad AgCl wskazuje na obecność jonu Ag ⁺ .

Tablica XIII – II.
Rozdzielanie kationów II grupy w toku analizy chemicznej

Do roztworu, po oddzieleniu II grupy, dodać ok. 15 kropeł AKT. Probówkę zatkać korkiem z pipetką, umieścić ją we wrzącej łaźni wodnej i ogrzewać co najmniej przez 15 minut. Osad odwirować i po stwierdzeniu zupełności wytrącenia po dodatkowym zakwaszeniu, oddzielić od roztworu.

<p>Osad I: HgS, Bi₂S₃, CuS, CdS, SnS, SnS₂ i S. Osad przemyć kilkoma kroplami ogrzanego do wrzenia roztworu zawierającego NH₄Cl i AKT. Do osadu dodać około 1 cm³ 1m KOH i 5 kropeł 3% H₂O₂, zamieszać. Ogrzewać na łaźni wodnej ok. 3 minuty i wirować.</p> <p>Oddzielić osad od roztworu. Osad dwukrotnie przemyć 6 kroplami wody i wodę z przemycia dołączyć do roztworu.</p>	<p>Roztwór I: Zawiera kationy grupy IV i V. Zachować do dalszego badania.</p>	
<p>Osad II: zawiera: HgS, Bi₂S₃, CuS, CdS. Do osadu dodać około 1 cm³ 6m HNO₃, i gotować około 2 min, następnie wirować.</p>	<p>Roztwór II: Zawiera SnS, SnS₂. Dodać opiłków żelaznych i ogrzewać. Zachodzi wówczas redukcja Sn⁴⁺ do Sn²⁺. Do roztworu zawierającego Sn²⁺ dodać 1–2 krople HgCl₂. Biały lub szarzejący osad świadczy o obecności jonu Sn²⁺.</p>	
<p>Osad III: HgS (brunatny) lub HgS·Hg(NO₃)₂ (biały) + S. Przemyć 6 kroplami wody, dodać 6 kropeł 6 m HCl i 2 krople 6 m HNO₃. Ogrzać do rozpuszczenia się osadu. Odparować prawie do sucha, dolać kilka kropeł wody, oddzielić od wydzielonej siarki (sączyć) i dodać kilka kropeł SnCl₂. Powstanie białego, szarzejącego osadu wskazuje na obecność jonu Hg²⁺.</p>	<p>Roztwór III: Bi³⁺, Cu²⁺, Cd²⁺ oraz nadmiar HNO₃. Dodać kroplami stężonego NH₃·H₂O do odczynu zasadowego, po czym kilka kropeł w nadmiarze. Wirować. Osad oddzielić od roztworu.</p>	
	<p>Osad IV: Bi(OH)₃ (biały). Przemyć dwukrotnie 5 kroplami wody destylowanej. Dodać roztwór SnCl₂ i alkalizować roztworem 3m NaOH. Szczerzenie osadu od wydzielonego metalicznego bizmutu świadczy o obecności jonu Bi³⁺.</p> <p>Roztwór V: CdCl₄²⁻ Dodać stęż. NH₃·H₂O do odczynu lekko zasadowego i AKT. Ogrzewać. Żółtopomarańczowy osad CdS świadczy o obecności jonu Cd²⁺.</p>	<p>Roztwór IV: jeżeli jest niebieski, zawiera Cu(NH₃)₄²⁺ i ewent. Cd(NH₃)₄²⁺. Dodać AKT, ogrzać. Wirować. Do osadu (CuS i CdS) dodać 6m HCl. Odwirować. Osad CuS odrzucić.</p>

Tablica XIII – III.
Rozdzielanie III grupy kationów w toku analizy chemicznej

<p>Po oddzieleniu II grupy kationów roztwór odparować do objętości 1–2 cm³, dodać 1 cm³ 4m NH₄Cl, kilka kropel stęż. NH₃·H₂O do uzyskania odczynu zasadowego oraz 20–25 kropel roztworu (NH₄)₂S. Ogrzewać przez 15 min (nie krócej!) na wrzącej łaźni wodnej. Odwirować, zdekantować, sprawdzić całkowitą wytrącenia. Osad przemyć dwukrotnie uprzednio przygotowanym roztworem. Jeżeli nie ma kationów dalszych grup, roztwór uzyskany po przemyciu wylać. Osad odstawić na 5–10 min.</p>	
<p>Osad I: CoS, NiS, MnS, ZnS, FeS, Fe₂S₃, Al(OH)₃, Cr(OH)₃ i ewent. Mg(OH)₂. Do osadu dodać 2 cm³ 1 m HCl. Mieszać bagietką przez 5 min (nie ogrzewać!). Odwirować.</p>	<p>Roztwór I: ewent. kationy grupy V. Zachować do badania.</p>
<p>Osad II: CoS, NiS. Przemyć 2 razy wodą destylowaną. Dodać do osadu 10–15 kropel 6 m HCl i 5–7 kropel 3% H₂O₂. Ogrzewać na łaźni wodnej aż do rozpuszczenia, następną odsączyć od wydzielonej siarki. Przesąc podzielić na 3 części. I część zbadać na obecność Ni²⁺: Dodać stęż. NH₃·H₂O do otrzymania odczynu zasadowego oraz kilka kropel roztworu dimetyloglioksymu.</p>	<p>Osad III: Fe(OH)₃, MnO·MnO₂ i ewent. Mg(OH)₂. Przemyć 2 razy wodą destylowaną. Dodać 1 cm³ 4 M roztworu NH₄Cl zamieszać bagietką. Odwirować.</p> <p>Roztwór III: Al(OH)₄⁻, Zn(OH)₄²⁻, CrO₄²⁻ oraz nadmiar NaOH. Dodać 6 m CH₃COOH do odczynu kwaśnego i jeszcze 3–4 krople nadmiaru. Jeżeli roztwór ma zabarwienie pomarańczowe, zbadać na obecność jonu Cr₂O₇²⁻: a) do 2 kropel roztworu na szkiełku lub płytce porcel. dodać 2 krople Pb(CH₃COO)₂ – żółty osad PbCrO₄ świadczy o obecności w badanej próbce jonów Cr³⁺; b) przygotować mieszaninę Lehnera (równe objętości 1,5 m H₂SO₄, 3% H₂O₂ i eteru), dodać do niej kilka kropel badanego roztworu i silnie wstrząsnąć – niebieskie zabarwienie warstwy eterowej od powstałego CrO₅ świadczy o obecności chromu. Jeżeli obecność jonów Cr₂O₇²⁻ została stwierdzona, należy je usunąć przez wytrącenie w postaci BaCrO₄. W tym celu należy dodać kilka kropel Ba(NO₃)₂, odwirować i osad odrzucić (w razie nie stwierdzenia obecności Cr₂O₇²⁻ dodanie Ba(NO₃)₂ jest zbędne). Roztwór badać. Do roztworu, w którym są jony Al³⁺, Zn²⁺, dodać stęż. NH₃·H₂O do uzyskania odczynu zasadowego i kilka kropel nadmiaru. Odwirować.</p>

Tablica XIII – III c. d.

<p>Powstanie różowego osadu świadczy o obecności Ni^{2+}.</p> <p>II część badać na obecność Co^{2+}: Dodać 3 krople CH_3COOH, 3 krople CH_3COONa oraz ok. 0,2 g stałego KNO_2. Powstanie żółtego osadu $\text{K}_3[\text{Co}(\text{NO}_3)_6]$ świadczy o obecności jonu Co^{2+}.</p> <p>III część badać na obecność Co^{2+}. Dodać kilka kropeł 5-mol nie słabszego) roztworu KNCS. W razie powstania czerwonego zabarwienia roztwor dodać kroplami NH_4F aż do odbarwienia, a następnie kilka kropeł alkoholu amyłowego. Silnie wstrząsnąć probówką. Niebieskie zabarwienie warstwy alkoholowej świadczy o obecności Co^{2+}.</p>	<p>Osad IIIA: $\text{Fe}(\text{OH})_3$, $\text{MnO} \cdot \text{MnO}_2$. Osad podzielić na dwie części.</p> <p>I część osadu rozpuścić w HCl. Badać na obecność Fe^{3+}; a) dodać KNCS - czerwono krwiste zabarwienie świadczy o obecności Fe^{3+}; b) dodać $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ – szafirowy osad błękitu pruskiego świadczy o obecności Fe^{3+}.</p> <p>II część osadu badać na Mn^{2+}. Dodać stęż. H_2SO_4 i ogrzewać aż do ukazania się białych dymów. Następnie dodać stałego PbO_2 lub Pb_3O_4 i 5 kropeł stęż. HNO_3. Ogrzewać w parownicze przez 1 min i następnie dodać wody destylowanej i jeszcze raz ogrzać do wrzenia. Odwirować. Czerwono fioletowe zabarwienie roztworu (od powstałego MnO_4^-) świadczy o obecności Mn^{2+} (reakcja Cruma).</p> <p>Roztwór IIIA: Mg^{2+} i nadmiar NH_4^+. Do roztworu dodać 3 krople stęż. $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ i kilka kropeł Na_2HPO_4. Powstanie białego osadu MgNH_4PO_4 świadczy o obecności Mg^{2+}</p>	<p>Osad IV: $\text{Al}(\text{OH})_3$</p> <p>Przemyc dwa razy wodą dest., rozpuścić w 6m CH_3COOH, dodać 4-5 krople $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$ i wstawić na kilka minut na wrzącą łaźnię wodną. Powstanie czerwonego osadu (laku) świadczy o obecności Al^{3+}.</p> <p>Roztwór IV: $\text{Zn}(\text{NH}_3)_6^{2+}$</p> <p>Dodać 10 kropeł AKT lub $(\text{NH}_4)_2\text{S}$ i ogrzewać na łaźni wodnej przez 15 minut. Powstały biały osad ZnS rozpuścić w 1m HCl, wygotować w celu usunięcia H_2S. Sprawdzić obecność Zn^{2+} przez dodanie 3–4 kropeł $(\text{NH}_4)_2[\text{Hg}(\text{SCN})_4]$ i 2–4 kropeł odczynnika na Zn^{2+} (0,02% roztwór CoCl_2) – niebieskawy osad świadczy o obecności Zn^{2+} – osad może wytrącić się nawet po kilkunastu minutach.</p>
---	--	---

Tablica XIII – IV.

Rozdzielanie IV grupy kationów w toku systematycznej analizy chemicznej.

Czwarta grupa to kationy Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} . Tworzą one nierozpuszczalne w wodzie węglany. Odczynnikiem grupowym jest węglan amonu w środowisku buforu amonowego ($\text{pH} = 10$). Ponieważ węglany kationów grup I, II i III są również nierozpuszczalne, należy je skrupulatnie oddzielić.

Roztwór po oddzieleniu kationów III grupy zakwaszyć rozcieńczonym HCl i odparować do sucha. Ogrzewając mocniej, odpędzić lotne sole amonowe. Pozostałość rozpuścić w gorącym, rozcieńczonym 0,1 molowym HCl. Jeśli roztwór nie był klarowny, przesączyć i odwirować. Zubożyć roztwór amoniakiem (1+1) i dodawać kroplami 2 molowy (ok. 20%) węglan amonu $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$, aż do całkowitego wytrącenia węglanów. Ogrzewać mieszaninę z osadem w temp. ok. 60° w ciągu 5 minut, osad oddzielić i przemyć gorącą wodą.

Roztwór I: zawiera kationy grup V. Pozostawia się do dalszego badania.	
Osad I: BaCO_3 , SrCO_3 , CaCO_3 .	
Osad rozpuszcza się w 6 molowym CH_3COOH . W próbce roztworu (1÷2 krople) sprawdza się obecność jonów Ba^{2+} przy użyciu 10% K_2CrO_4 . Jeżeli obecność jonów Ba^{2+} nie została stwierdzona, całość roztworu bada się jak roztwór III. Jeśli jony Ba^{2+} są obecne, do roztworu dodaje się K_2CrO_4 , w celu całkowitego stracenia BaCrO_4 . Odwirować osad i przemyć go wodą.	
Osad III: BaCrO_4	Roztwór II: Sr^{2+} , Ca^{2+} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$.
Osad rozpuścić w 3 molowym HCl. Bada się na obecność jonów Ba^{2+} :	Dodaje się $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (do zmiany zabarwienia na żółte) i roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej. Osad węglanów rozpuszcza się w 6m CH_3COOH .
1) w płomieniu palnika na druciku platynowym zabarwienie żółto-zielone,	Roztwór III: Sr^{2+} i Ca^{2+} .
2) dodaje się 1 kroplę 3m H_2SO_4 – biały osad BaSO_4 , nierozpuszczalny w kwasach mineralnych świadczy o obecności jonów Ba^{2+} .	Dodaje się kilka kropel roztworu NH_4Cl i 8–10 kropel $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Odczekać 5 minut. Wytrącenie się białego krystalicznego osadu świadczy o obecności jonów Ca^{2+} . Odwirować. Do roztworu dodaje się ok. 1 cm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Biały osad (może wytrącić się dopiero po 5 min.) świadczy o obecności jonów Sr^{2+} . Osad przemywa się gorącą wodą, zwilża stęż. HCl i bada na zabarwienie płomienia. Sole strontu barwią płomień na kolor karminowy.

Tablica XIII – IV. c. d.

Rozdzielanie kationów Ca^{2+} , Sr^{2+} i Ba^{2+} w toku analizy chemicznej po I grupie kationów, wg Lipca - Szmala

Siarczany baru i strontu są bardzo słabo rozpuszczalne, a siarczan wapnia też słabo choć o rząd wielkości lepiej niż dwa pozostałe. Niektórzy autorzy jednak preferują tę metodę gdyż jej przewagą jest dobra rozpuszczalność kationów grup II i III i dlatego przechodzą w całości do roztworu. Wciąż jednak przeszkadzają kationy grupy I, w szczególności Pb^{2+} . Do roztworu dodaje się 10 kropeł 3M H_2SO_4 i odparowuje w parownicze porcelanowej prawie do sucha (w celu usunięcia HCl). Odparowywanie należy przeprowadzać na siatce izolacyjnej, na bardzo małym płomieniu palnika (w celu uniknięcia rozprysków), pod wyciągiem. Po ostygnięciu, do pozostałości dodaje się 3–4 cm^3 wody i całość przenosi do próbówki wirówkowej. Parowniczkę przepłukuje się 3–5 kroplami 3M H_2SO_4 i zawartość dołącza do całości. Odwirowuje się:

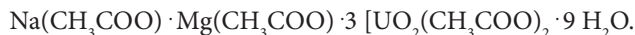
<p>Roztwór I: zawiera kationy grup V. Pozostawia się do dalszego badania.</p>	
<p>Osad I: BaSO_4, SrSO_4, CaSO_4 i ewent. PbSO_4. Na początku należy stwierdzić, czy wytrącony osad zawiera PbSO_4. W tym celu dodaje się do osadu 1–2 cm^3 6M NaOH, dokładnie miesza bagietką i odwirowuje. Roztwór z nad osadu zlewa się i po zakwaszeniu kwasem octowym sprawdza na obecność jonów Pb^{2+} przez dodanie roztworu K_2CrO_4. Żółty osad PbCrO_4 świadczy o obecności jonów Pb^{2+}. Jeżeli obecność jonów Pb^{2+} została stwierdzona, osad (I) siarczanych ponownie przepłukuje się 3 cm^3 6M NaOH, odwirowuje i wylewa. Pozostały osad, zawierający siarczany wapniowców, przepłukuje się kilkoma kroplami 3M H_2SO_4 i przeprowadza w węglany w następujący sposób: do osadu dodaje się 5 cm^3 stężonego roztworu Na_2CO_3 i ogrzewa w próbówce na wrzącej łaźni wodnej przez 7–10 minut, często mieszając bagietką. Odwirowuje się, roztwór wylewa, a do osadu dodaje nową porcję (5 cm^3) roztworu Na_2CO_3 i znów ogrzewa się 7–10 min. na wrzącej łaźni wodnej, mieszając często bagietką. Czynność tę powtarza się jeszcze raz z nową porcją Na_2CO_3. Roztwór wylewa się.</p>	
<p>Osad II: BaCO_3, SrCO_3, CaCO_3, i ewentualnie PbCO_3. Osad rozpuszcza się w 6molowym CH_3COOH. W próbce roztworu (1–2 krople) sprawdza się obecność jonów Ba^{2+} przy użyciu K_2CrO_4. Jeżeli obecność jonów Ba^{2+} nie została stwierdzona, całość roztworu bada się jak roztwór III. Jeśli jony Ba^{2+} są obecne, do roztworu dodaje się K_2CrO_4. Odwirowuje się.</p>	
<p>Osad III: BaCrO_4 i ewent. PbCrO_4. Dodaje się 3molowego NaOH w nadmiarze (dla ewent. rozpuszczenia PbCrO_4), osad odwirowuje się. Przemycza się wodą i rozpuszcza w 3M HCl. Bada się na obecność jonów Ba^{2+}:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1) w płomieniu palnika na druciku platynowym zabarwienie żółtozielone, 2) dodaje się 1 kroplę 3M H_2SO_4 – biały osad nierozpuszczalny w kwasach mineralnych świadczy o obecności jonów Ba^{2+}. 	<p>Roztwór II: Sr^{2+}, Ca^{2+} i $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ Dodaje się $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (do zmiany zabarwienia na żółte) i roztwór $(\text{NH}_4)_2\text{CO}_3$. Ogrzewa się na wrzącej łaźni wodnej. Osad węglanów rozpuszcza się w 6molowym CH_3COOH.</p> <p>Roztwór III: Sr^{2+} i Ca^{2+}. Dodaje się kilka kropeł roztworu NH_4Cl i 8–10 kropeł $\text{K}_4[\text{Fe}(\text{CN})_6]$. Odczekać 5 minut. Wytrącenie się białego krystalicznego osadu świadczy o obecności jonów Ca^{2+}. Odwirować. Do roztworu dodaje się ok. 1 cm^3 $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$. Biały osad (może wytrącić się dopiero po 5 min.) świadczy o obecności jonów Sr^{2+}. Osad przemycza się gorącą wodą, zwilża stęż. HCl i bada na zabarwienie płomienia. Sole strontu barwią płomień na kolor karminowy.</p>

Tablica XIII – V.

Wykrywanie V grupy kationów

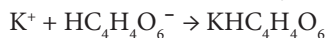
W skład tej grupy wchodzi kationy: Mg^{2+} , Na^+ , K^+ oraz NH_4^+ . Kationy tej grupy nie tworzą prawie żadnych trudno rozpuszczalnych związków, dlatego grupa ta nie ma żadnego odczynnika grupowego.

- Mg^{2+} z jonami OH^- tworzy galaretowaty wodorotlenek magnezu który jest rozpuszczalny w rozcieńczonych kwasach i roztworach soli amonowych, a nierozpuszczalny w nadmiarze odczynnika.
 - Węglan amonu $(NH_4)_2CO_3$. Węglan amonu w pierwszej chwili nie wytrąca osadu z rozcieńczonych roztworów zawierających jony Mg^{2+} . Osad może powstać po pewnym czasie lub po podgrzaniu, przy czym jednak wytrącanie nie jest całkowite ze względu na obecność jonów NH_4^+ . W obecności nadmiaru jonów NH_4^+ (np. dodatek NH_4Cl) osad w ogóle nie powstaje.
 - Wodorofosforan sodu Na_2HPO_4 . Odczynnik ten wytrąca z obojętnych roztworów zawierających jony Mg^{2+} biały kłaczkowaty osad wodorofosforanu magnezu MgH_2PO_4 .
- Li^+ barwi płomień na intensywny wiśniowo-czerwony
- Na^+ barwi płomień na intensywny żółty;
 - sześciohydroksyantymonian (V) potasowy $K[Sb(OH)_6]$. Odczynnik ten wytrąca z obojętnych lub słabozasadowych roztworów zawierających jony Na^+ biały, krystaliczny osad sześciohydroksyantymonianu sodowego $Na[Sb(OH)_6]$.
 - Octan uranylowomagnezowy $Mg(UO_2)_3(CH_3COO)_8$ wytrąca z obojętnych, ewentualnie zakwaszonych kwasem octowym roztworów zawierających jony Na^+ żółty, krystaliczny osad



Jony Mg^{2+} nie przeszkadzają.

- K^+ barwi płomień na słaby różowo-fioletowy.
 - Można wykorzystać też wytrącanie z ClO_4^- , z którym K^+ w przeciwieństwie do Li^+ i Na^+ tworzy biały osad.
 - Kwas winowy $H_2C_4H_4O_6$ i wodorowinian sodowy $NaHC_4H_4O_6$. Odczynniki te z obojętnych lub słabokwaśnych roztworów, zawierających jony K^+ , biały, krystaliczny osad wodorowinianu potasu – $KHC_4H_4O_6$.



- wodorowinian potasowy rozpuszcza się w zasadach, kwasach mineralnych i w gorącej wodzie a nawet w dużej ilości zimnej wody.
- Do roztworu, po oddzieleniu IV grupy kationów, dodać 3 molowego HNO_3 do odczynu kwaśnego i ogrzewamy w celu rozłożenia pozostałego AKT. Wydzieloną siarkę odsączyć i roztwór badać na obecność kationów V grupy.

Tablica XIII – V. c.d.

Bieg analizy kationów V grupy

1. Część roztworu zawierającego kationy V grupy badać na obecność jonu NH_4^+ :
Do 3-4 kropeł badanego roztworu dodajemy 4-5 kropeł NaOH i ogrzewamy. U wylotu probówki trzymamy zwilżony różowy papierek lakmusowy; zniebieszczenie papierka lakmusowego świadczy o obecności jonu NH_4^+ . Jeżeli w badanym roztworze mamy nie tylko V grupę, to jon NH_4^+ należy wykryć przed przystąpieniem do analizy.
2. Drugą część roztworu badamy na obecność jonu Mg^{2+} : Do badanego roztworu dodajemy Na_2HPO_4 . Następnie dodajemy $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do odczynu zasadowego. Powstanie białego krystalicznego osadu MgNH_4PO_4 świadczy o obecności jonu Mg^{2+} .
3. Trzecią część roztworu gotujemy z NaOH (jeżeli poprzednio stwierdzono obecność NH_4^+) aż do całkowitego usunięcia NH_3 . Następnie wykonujemy badania na obecność jonu K^+ za pomocą charakterystycznych prób.
4. Czwartą część gotujemy z KOH i badamy na obecność jonu Na^+ . Jeżeli w próbie zawierającej tylko kationy V grupy nie stwierdzono obecności jonu NH_4^+ , to próby na jon K^+ można wykonywać bezpośrednio, bez wygotowywania z wodorotlenkiem, natomiast przed wykonaniem próby na jon Na^+ z $\text{K}[\text{Sb}(\text{OH})_6]$ należy oddzielić Mg^{2+} , wytrącając $\text{Mg}(\text{OH})_2$ wodorotlenkiem potasowym.

Badanie na obecność jonu	magnezu	Część roztworu po oddzieleniu metali grupy IV odparować do sucha, odpędzić sole amonowe przez wyprażenie, rozpuścić pozostałość w wodzie i dodać 10% roztworu Na_2HPO_4 . Następnie dodać $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ do odczynu zasadowego. Powstanie (po krótkim mieszaniu) białego krystalicznego osadu MgNH_4PO_4 świadczy o obecności jonu Mg^{2+} .
	potasu i sodu	Część roztworu odparować do sucha, odpędzić przez wyprażenie sole amonowe, rozpuścić pozostałość w wodzie. Czterofenyloboran sodowy tworzy z jonami K^+ biały osad. Octan uranylowo-magnezowy tworzy z jonami Na^+ żółty, krystaliczny osad . Część roztworu po odpędzeniu soli amonowych zakwaszyć kwasem solnym i sprawdzić w płomieniu na obecność potasu i sodu. Na^+ barwi płomień na intensywny żółty; K^+ barwi płomień na słaby różowo-fioletowy.
	amonu	Próby przeprowadza się z częścią roztworu pierwotnego. Do 0,5 cm ³ badanego roztworu dodać 4–5 kropeł NaOH i ogrzewać. U wylotu probówki trzymanej zwilżony wskaźnikowy papierek alkacymetryczny jeżeli zostanie zniebieszczony to świadczy o obecności jonu NH_4^+ . Również NH_4^+ w środowisku zasadowym wydziela charakterystyczny zapach amoniaku. Można też go wykryć za pomocą tzw. Odczynnika Nesslera czyli mieszaniny soli kompleksowej $\text{K}_2[\text{HgI}_4]$ i wodorotlenku KOH, strącając z roztworów soli amonu pomarańczowo-brunatny osad. Pozostałe jony nie reagują z tym odczynnikiem.

Tablica XIV. Korozja chemiczna materiałów cementowych

Czynnik agresywny	Reakcje chemiczne	Mechanizm/skutek
Woda miękka	Usuwanie $\text{Ca}(\text{OH})_2$	Wymywanie / wzrost porowatości
Kwasy mineralne	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 12\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + 2\text{Al}^{3+} + 6\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{SiO}_2 + 6\text{H}^+ \rightarrow 3\text{Ca}^{2+} + \text{SiO}_2 + 3\text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Ca}^{2+} + \text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2 \uparrow$	Rozpuszczanie/ wzrost porowatości
Dwutlenek węgla	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{CO}_2 \rightarrow \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O}$ $\text{CaCO}_3 + \text{CO}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$	Zobojętnianie/ karbonatyzacja
Sole magnezu	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ $2\text{Ca}(\text{OH})_2 + 3\text{MgCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Mg}_3\text{Cl}_2(\text{OH})_4 + 2\text{CaCl}_2$	Reakcje wymiany jonowej/ obniżenie wytrzymałości
Sole amonowe	$\text{NH}_4\text{NO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} = \text{NH}_4\text{OH} + \text{HNO}_3$ $\text{Ca}(\text{OH})_2 + 2\text{NH}_4\text{Cl} \rightarrow \text{CaCl}_2 + 2\text{NH}_3 \uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$	Reakcje hydrolizy, rozpuszczanie /wzrost porowatości
Siarczany	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{SO}_4^{2-} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^-$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 10\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 + 3 \text{CaSO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O} + 26\text{H}_2\text{O} \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 32\text{H}_2\text{O}$ (opóźniony ettryngit)	Wytrącanie soli ekspansywnych/ powstanie mikropęknięć
Wodorotlenki (mocne i stężone)	$3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{KOH} \rightarrow 2\text{K}(\text{AlO}_2) + \text{Ca}(\text{OH})_2 + 4\text{H}_2\text{O}$ $\text{SiO}_2 + 2\text{NaOH} \rightarrow \text{Na}_2\text{SiO}_3 + \text{H}_2\text{O}$	Rozkład kruszywa/ obniżenie wytrzymałości
Chlorkowa (roztwory o dużym stężeniu Cl ⁻)	$\text{Ca}(\text{OH})_2 + \text{MgCl}_2 \rightarrow \text{CaCl}_2 + \text{Mg}(\text{OH})_2$ $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaSO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O} + \text{CaCl}_2 \rightarrow 3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O} + \text{CaSO}_4 + 2\text{H}_2\text{O}$	Korozja typu III i II/ powstawanie ekspansywnych soli degradacja fazy C-S-H, obniżenie pH cieczy porowej

Tablica XV. Szereg elektrochemiczny metali

Elektroda	E°[V]	Elektroda	E°[V]
Li/Li ⁺	-3,02	Ni/Ni ²⁺	-0,23
Ca/Ca ²⁺	-2,84	Sn/Sn ²⁺	-0,14
Mg/Mg ²⁺	-2,38	Pb/Pb ²⁺	-0,13
Al/Al ³⁺	-1,66	Fe/Fe ³⁺	-0,04
Mn/Mn ²⁺	-1,05	H ₂ /2H ⁺	0,00
Zn/Zn ²⁺	-0,76	Bi/Bi ³⁺	+0,23
Cr/Cr ³⁺	-0,74	Cu/Cu ²⁺	+0,34
Fe/Fe ²⁺	-0,44	Ag/Ag ⁺	+0,80
Cd/Cd ²⁺	-0,40	Hg/Hg ²⁺	+0,85
Co/Co ²⁺	-0,27	Au/Au ⁺	+1,70

Tablica XVI. Wartości współczynników do obliczania odczynu pH_s

Współczynnik A		Współczynnik C		Współczynnik D	
Całkowite zasolenie mg/dm ³	A	Twardość wapniowa mval/dm ³	C	Zasadowość ogólna mval/dm ³	D
50–300	0,1	0,2–0,22	0,6	0,2–0,22	1,0
400–1000	0,2	0,24–0,25	0,7	0,24–0,26	1,1
Współczynnik B		0,28–0,34	0,8	0,28–0,34	1,2
Temp. °C	B	0,38–0,44	0,9	0,36–0,44	1,3
0–1	2,6	0,46–0,54	1,0	0,46–0,54	1,4
2–6	2,5	0,56–0,68	1,1	0,56–0,70	1,5
7–9	2,4	0,70–0,86	1,2	0,72–0,88	1,6
10–13	2,3	0,88–1,10	1,3	0,90–1,10	1,7
14–17	2,2	1,12–1,38	1,4	1,12–1,38	1,8
18–21	2,1	1,40–1,74	1,5	1,40–1,76	1,9
22–27	2,0	1,75–2,20	1,6	1,78–2,20	2,0
28–31	1,9	2,22–2,76	1,7	2,22–2,78	2,1
32–37	1,8	2,78–3,48	1,8	2,80–3,62	2,2
38–43	1,7	3,50–4,40	1,9	3,54–4,40	2,3
44–49	1,6	4,60–5,40	2,0	4,60–5,40	2,4
50–55	1,5	5,6–6,8	2,1	5,6–7,0	2,5
56–60	1,4	7,0–8,6	2,2	7,2–8,8	2,6
61–71	1,3	8,8–11,0	2,3	9,0–11,0	2,7
72–82	1,2	11,2–13,8	2,4	11,2–13,8	2,8
		14,0–17,4	2,5	14,0–17,6	2,9
		17,6–20,0	2,6	17,8–20,0	3,0

Tablica XVII. Obliczanie CO₂ agresywnego wg Lehmana i Reussa

S	G	S	G	S	G	S	G	S	G
1	1	45	43,0	89	77,3	133	104,3	177	126,2
2	2	46	43,9	90	78,0	134	104,8	178	126,6
3	3	47	44,7	91	78,7	135	105,4	179	127,0
4	4	48	45,6	92	79,3	136	105,9	180	127,5
5	5	49	46,5	93	80,0	137	106,5	181	127,9
6	6	50	47,3	94	80,8	138	106,9	182	128,4
7	7	51	48,2	95	81,4	139	107,5	183	128,8
8	8	52	49,0	96	82,1	140	108,1	184	129,2
9	9	53	49,9	97	82,7	141	108,6	185	129,7
10	10	54	50,7	98	83,3	142	109,1	186	130,2
11	11	55	51,5	99	84,0	143	109,6	187	130,6
12	12	56	52,4	100	84,6	144	110,2	188	131,0
13	13	57	53,2	101	85,3	145	110,7	189	131,4
14	14	58	54,0	102	85,9	146	111,2	190	131,9
15	15	59	54,8	103	86,5	147	111,7	191	132,3
16	16	60	55,7	104	87,2	148	112,2	192	132,7
17	17	61	56,3	105	87,6	149	112,5	193	133,2
18	18	62	57,2	106	88,4	150	113,2	194	133,7
19	19	63	58,1	107	89,1	151	113,7	195	134,0
20	20	64	58,8	108	89,7	152	114,2	196	134,4
21	21	65	59,6	109	90,4	153	114,7	197	134,8
22	22	66	60,4	110	90,9	154	115,3	198	135,2
23	23	67	61,2	111	91,6	155	115,8	199	135,7
24	24	68	62,0	112	92,2	156	116,3	200	136,0
25	25	69	62,8	113	92,8	157	116,6	210	141,6
26	26	70	63,5	114	93,4	158	117,3	220	145,6
27	27	71	64,3	115	94,0	159	117,6	230	149,8
28	28	72	65,0	116	94,6	160	118,1	240	153,8
29	29	73	65,8	117	95,1	161	118,6	250	157,5
30	30	74	66,5	118	95,8	162	119,1	260	161,2
31	31	75	67,3	119	96,3	163	119,6	270	164,9
32	32	76	68,0	120	97,0	164	120,1	280	168,5
33	33	77	68,8	121	97,6	165	120,6	290	171,9
34	34	78	69,5	122	98,1	166	121,0	300	175,3
35	35	79	70,3	123	98,6	167	121,5	310	178,8
36	36	80	71,0	124	99,2	168	122,0	320	182,1
37	37	81	71,7	125	99,8	169	122,5	330	185,0
38	38	82	72,4	126	100,4	170	123,0	340	188,3
39	39	83	73,1	127	100,9	171	123,4	350	191,3
40	40	84	73,8	128	101,5	172	123,9	360	194,2
41	41	85	74,5	129	102,1	173	124,3	370	197,3
42	42	86	75,2	130	102,6	174	124,7	380	199,9
43	43	87	75,9	131	103,2	175	125,2	390	202,8
44	44	88	76,6	132	103,7	176	125,7	400	205,7

Tablica XVIII. Wybrane tworzywa sztuczne stosowane w budownictwie

Tworzywo	Charakterystyka	Metody przetwórstwa	Zastosowanie
Polipropylen	Produkt polimeryzacji propylenu, duży stopień krystaliczności (izotaktyczny), termoplast	wtrysk, wytłaczanie	rury, płyty i urządzenia pracujące z zimną i gorącą wodą, parą wodną i chemikaliami w temperaturze pokojowej; folie, często jako izolacje do form odlewniczych dla materiałów budowlanych
Polichlorek winylu	Produkt polimeryzacji chlorku winylu, bezpostaciowy, termoplast	wytłaczanie, kalandrowanie, wtrysk, prasowanie, powlekanie,	rury do zimnej wody, gazu ziemnego, podziemnych instalacji elektrycznych; ramy okienne i instalacje wentylacyjne; pojemniki; płyty i profile
Polimetakrylan metylu	Produkt polimeryzacji metakrylanu metylu, bezpostaciowy, termoplast	wytłaczanie, obróbka wiórowa	„sztuczne szkło”, przeszklenia i reklamy, oprawy świetlne, sklepienia, elementy urządzeń sanitarnych
Żywice fenolowo-formaldehydowe	Produkty polikondensacji fenoli z formaldehydem, plastomery termoutwardzalne	prasowanie, wytłaczanie, wtrysk, odlewanie	laminaty, płyty i elementy dekoracyjne i wykończeniowe; obudowy elektroizolacyjne, rury; kity budowlane
Nienasycone żywice poliestrowe	produkt polikondensacji bezwodników kwasów lub kwasów dikarboksylo- wych z glikolami (np. bezwodnik maleino- wy i glikol etylowy), w mieszaninie z mono- merem winylowym (np. styren) i żywica che- moutwardzalna	odlewanie, laminowanie	w postaci zbrojonych laminatów, jako płyty do pokrywania dachów, elementy konstrukcyjne w budownictwie; obudowy maszyn i urządzeń, rurociagi i zbiorniki; zaprawy i betony żywiczne
Żywice epoksydowe	produkt poliaddycji dienu (di-4-hydroksy fenylodimetyloaminy)		posadzki bezspoinowe; laminaty i elementy dekoracyjne; izolacje elektrycz- ne; kleje, kity, zaprawy i betony żywiczne; ochrona powierzchniowa betonu zwykłego przed korozją
Polistyren	produkt polimeryzacji styrenu, bezpostaciowy, termoplast, modyfikowa- ny butadienem polistyren wysokoudarowy, spienio- ny polistyren –styropian	wtrysk, wytłaczanie	płyty ścienne, tury; elementy mebli i obudowy urządzeń technicznych; opra- wy oświetleniowe; ciepłne i akustyczne izolacje ze styropianu
ABS: akrylonitryl- butadienstyren	Produkt kopolimeryzacji akrylonitrylu ze styrenem i lateksem polibutadieno- wym, termoplast	wtrysk, wytłaczanie, rozdmuchi- wanie	instalacje wentylacyjne i kanalizacyjne, elementy drzwi i okien, listwy ozdobne, obudowy oraz elementy do urządzeń nagrzewczych i chłodniczych, powłoki na metalach, płyty i laminaty dekoracyjne;
Żywice melaminowo formaldehydowe	Produkty polikondensacji melaminy i formaldehydu, plastomery termoutwar- dzalne	wytłaczanie, prasowanie	elementy mebli, drzwi i urządzeń sanitar- nych; obudowy izolacyjne do urządzeń elektrotechnicznych

**Tablica XIX. Przykładowe zastosowanie tworzyw sztucznych
w samochodach**

Polimer	Nazwa	Podstawowe właściwości	Przykładowe zastosowanie
PUR	Poliuretan	Wysoka temperatura płynięcia, niska temperatura topnienia, łatwość spiekania	Folie, rozdzielcze tablice samochodowe
PA	Poliamid	Mały współczynnik tarcia, duża odporność na ścieranie, wytrzymałość	Śruby, nakrętki, koła zębate
PE	Polietylen	Odporność na czynniki atmosferyczne i chemiczne, wytrzymałość, dobre cechy elektroizolacyjne	Błotniki, folie, pojemniki, obudowy, osłony izolacyjne przewodów elektrycznych
PP	Polipropylen	Mała gęstość, odporność na czynniki chemiczne, dobre właściwości mechaniczne i cieplne	Elementy obudów, wirniki wentylatorów włókna, rury
PWS	Poliester wzmocniony włóknem szklanym	Sztywność, odporność na czynniki atmosferyczne	Nadwozia samochodowe, nadbudowy statków
PBT	Poli(tereftalan butylenu)	Odporność na podwyższone temperatury, sztywność, dobre właściwości ślizgowo-cierne	Wzmocniony szkłem ma zastosowanie do obudów reflektorów
PVC	Poli(chlorek winylu)	Możliwość regulacji elastyczności, odporność na chemikalia nieorganiczne (twardy)	Rury, kable, folie, wykładziny, uszczelki, materiał tapicerski samochodów
ABS	Kopolimer akrylonitryl/butadien/styren	Przezroczystość, udarność, stabilność kształtu	Płyty, rury, profile, zbiorniki, kraty wlotu powietrza, półki, schowki, listwy ozdobne
PPO	Polioksyfenylen	Sztywność, stabilność wymiarów, dobre własności elektroizolacyjne	Podłokietnik, kratka wlotu paliwa, obudowa wskaźników
PC	Poliwęglan	Duża sztywność, własności dielektryczne, wysoka temperatura zeszklenia	Osłony lamp, elementy przekładników elektrycznych, elementy filtrów, elementy tablicy przyrządów
POM	Poliformaldehyd	Twardość, sztywność, stabilność kształtów	Korki wlewu paliwa, koła zębate, śruby, mechanizmy precyzyjne
PMMA	Poli(metakrylan metylu)	Duża przepuszczalność światła, wytrzymałość na stłuczenie	Osłony świateł

Tablica XXa. Identyfikacja tworzyw sztucznych na podstawie badań systematycznych

Lp.	Rodzaj tworzywa	Zachowanie się próbki podczas ogrzewania w rurce					Odczyn wydzielających się gazów				Zachowanie się podczas ogrzewania w płomieniu				
		3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1	Fenoplasty	żywice			X			X			X	(X)			w przypadku tworzyw palących się słabo lub alających się w płomieniu - płomień jasny, kopący; często następuje zwęglenie lub w przypadku laminatów- rozwarstwienie
		tłoczywa		X			wzdyma się	(X)	X		X	(X)			
		wyroby utwardzone		X			pryska		X		X	(X)			
2	Aminoplasty	żywice mocznikowe i elaminowe (kleje)		X				X			X			często płomień ma białe brzegi, zwęglą się	
		tłoczywa cznikowe, tiomocznikowi i melaminowe		X			ciemnieje w czasie rozkładu	X			X				
		wyroby utwardzone	X					X			X				
3	Poliwęglany	X				staje się ciągliwe, bezbarwne		X			X			świecący kopący, próbka zwęglą się, tworzą się pęcherze	
4	Silikon					nie zmienia się					X			w małym płomieniu bez zmian, w silnym białą sadza	

Tablica XXa. Identyfikacja tworzyw sztucznych na podstawie badań systematycznych c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16	
5	Poliestry				X	Topienie i rozkład zachodzi podczas silnego ogrzewania		X					X		świecący, kopcający, zwęglą się	
6	Epoksydy				X		(X)	X						X		świecący, kopcający
7	Poliuretany															świecący, niebieskawo-żółtym brzegiem, kapie, 10wstają banieczki i ciągnące się nitki
	liniowe				X			X						X		
	usieciowane				X			X						X		świecący
8	Poliamidy														świecący, niebieskawo-żółtym brzegiem, kapie, powstają banieczki i ciągnące się nitki	
9	Tworzywa poliwinylowe (etenoidy) polietylen, polipropylen	X				topi się bardzo łatwo; po stopieniu bez barwy (przezroczysty)		X					X		świecący z niebieskim środkiem, kapie kroplami	
10	Policzterofluoroetylen (teflon)	(X)	X			rozkład i ewentualne topienie zachodzi przy bardzo silnym ogrzaniu				X	X				nie pali się, nie zwęglą	
11	Politrióchloroetylen	(X)	X								X	X				

Tablica XXa. Identyfikacja tworzyw sztucznych na podstawie badań systematycznych c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
12	Polistyren			X		po stopieniu w czasie rozkładu odparowuje i żółknie		X					X		świecący silnie kopcający
	Polistyren wysokoudarowy (kopolimer)			X		po stopieniu w czasie rozkładu odparowuje i brunatnieje		X					X		
13	Polichlorek winylu		X			rozkłada się z barwą ciemnobrunatną				X		X			żółty, zielony na brzegach, białe dymy ewentualnie zielone iskry
	Polichlorek winylu zmiękczone		X								X		X (X)		
14	Poliocetan winylu	X	(X)			brunatnieje			X				X		świecący, kopcający
15	Polialkohol winylowy				X	-		X					X		
16	Polibutyral winylowy			X		pieni się i brunatnieje		X	(X)				X		niebieskawo, z żółtym brzegiem, kapie

Tablica XXa. Identyfikacja tworzyw sztucznych na podstawie badań systematycznych c. d.

1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16		
17	Poliakrylany			X		odparowuje		X					X		świecący, nieco kopcący		
18	Polimetakrylany		X			odparowuje i trzeszczy		X					X		świecący, trzeszczy		
19	Pochodne celulozy	azotan celulozy		X		rozkład gwałtowny w większej próbie niebezpieczny				X				X	jasny, gwałtowny, brunatnodymny		
		octan celulozy			X	czernieje			X				X		żółtawozielony, z iskrami, kapie		
		acetomasłan celulozy			X					X				X		żółto świecący, kapie	
		metyloceluloza	X			zwęglą się		X						X		żółto świecący	
		etyloceluloza	X					X						X			
		karboksymetylo- celuloza													X		żółto świecący
		celuloza regenerowana		X					X						X		jasny jak papier
		fibra		X				X					X	(X)		jasny, pali się powoli	
20	Tworzywa białkowe sztuczny róg, sztuczna wełna (galalit, lanital)		X				X						(X)		świecący, chwilami gasnący		

Tablica XXb. Rozpoznawanie tworzyw sztucznych na podstawie badań systematycznych

Lp.	Rodzaj tworzywa	Zapach wydzielających się gazów podczas ogrzewania w rurce lub po zgaszeniu zapalanej płomieniem próbki	Zachowanie się tworzywa wobec rozpuszczalników i odczynników chemicznych; obecność charakterystycznych pierwiastków	Gęstość, g/cm ³	
1	2	17	18	19	
1	Fenoplasty	fenolu, formaldehydu, ewentualnie amoniaku	rozpuszczalne w stężonym ługu, alkoholu i acetonie, w mieszaninie alkoholu i toluenu, rozpuszczalne w anilinie w temp. 160°C	1,34 – 1,40 1)	
			żywice	rozpuszczalne w β-naftolu pod ciśnieniem w autoklawie oraz przez długotrwałe gotowanie w stężonym ługu sodowym	1)
			tłoczywa		
	wyroby utwardzone				
2	Aminoplasty	amoniaku, amin z domieszką woni odrażającej, w przypadku tworzyw tio-mocznikowych zapach przykrzejszy, przy końcu ogrzewania - formaldehydu	kleje rozpuszczalne w wodzie, często się wytrącają przy większym rozcieńczeniu podobnie jak tłoczywa fenolowoformaldehydowe; obecny azot ewentualnie siarka	2)	
					żywice mocznikowe i melaminowe (kleje)
			tłoczywa mocznikowe, tiomocznikowe i melaminowe		
	wyroby utwardzone			1)	
3	Poliwęglany	zbliżony do fenolu	rozpuszczalne w chlorku metylu, krezolu, cykloheksanie, dwumetyloformamidzie	1,2	
4	Silikony	–	obecność krzemu w popiele	1,3	
5	Poliestry	przeważający styrenu (hiacyntów)	prawie nierozpuszczalny w acetonie, słabo zmydla się w ługach	1,3	

Legenda do kolumny 19:

- 1) Zmienny, zależny od ilości napelnacza,
- 2) Żywice przeważnie w postaci roztworów o składzie zmiennym,
- 3) Polipropylen 0,9–0,91, polietylen wysokociśnieniowy, polietylen niskociśnieniowy 0,94–0,96,
- 4) Zmienny, zależny od rodzaju i składu ilościowego kopolimeru,
- 5) Zmienny, zależny od rodzaju i ilości plastyfikatorów oraz napelnaczy.


Tablica XXb. Identyfikacja tworzyw sztucznych na podstawie badań systematycznych c. d.

1	2		17	18	19
6	Epoksydy		początkowo mało charakterystyczny, później fenolowy	nierozpuszczalne, nieco pęcznieją w ketonach i estrach; nie zmydlają się	1,3
7	Poliuretany	liniowe	charakterystyczny nieprzyjemny, ostry	rozpuszczalne w chlorku metylu, dumetyloformamidzie i w fenolu na gorąco	1,21
		usieciowane		rozpuszczają się w dwumetyloformamidzie, poza tym prawie się nie rozpuszczają i nie pęcznieją	1,21
8	Poliamidy		typowy, podobny do palonego rogu	rozpuszczalne w stężonym kwasie mrówkowym, gorących alkoholach (pod ciśnieniem), w fenolu i w rozcieńczonym kwasie solnym	1,09–1,13
9	Tworzywa poliwinylowe (etenoidy) polietylen, polipropylen		słaby - palonej parafiny	w temperaturze 20 °C nierozpuszczalny; we wrzącym toluenie z roztworu wytrąca się po ochłodzeniu	0,90–0,96 3)
10	Policzterofluoroetylen (teflon)		w czerwonym żarze ostry - kwasu solnego lub fluorowodoru	nierozpuszczalny, obecność fluoru po zmineralizowaniu próbki	2,1 - 2,3
11	Politriochloroetylen				2,1
12	Polistyren		charakterystyczny dla monomeru słodko kwiatowy (hiacynt)	łatwo rozpuszczalny w estrach, węglowodorach aromatycznych i węglowodorach chlorowanych (tri)	1,08
	Polistyren wysokoudarowy (kopolimer)		charakterystyczny słodko kwiatowy (hiacynt) oraz palonej gumy lub drapiący	jak wyżej, zależnie od kopolimeru rozpuszczalność może być mniejsza	4)
13	Polichlorek	winyłu	kwasu solnego i uboczny charakterystyczny dla żywic winylowych	nierozpuszczalny w pospolitych, typowych rozpuszczalnikach, rozpuszczalny w czterohydrofuranie i cykloheksanie; chlorowany polichlorek winyłu rozpuszczalny w chlorowanych ketonach, estrach, węglowodorach; obecny chlor	5)
		winyłu zmiękczony	jak wyżej oraz zapach plastyfikatora	pęcznieje w wielu rozpuszczalnikach, zmiekczacze ekstrahują się eterem i innymi rozpuszczalnikami; obecny chlor	
14	Poliocetan winyłu		kwasu octowego i charakterystyczny dla żywic winylowych	rozpuszcza się w wielu rozpuszczalnikach, zmydla się w ługach, gotowany z 30% H ₂ SO ₄ wydziela zapach octu	1,16–1,18
15	Polialkohol winylowy		drapiący	rozpuszczalny w wodzie szczególnie na gorąco, wytrąca się alkoholem	1,25–1,32

Tablica XXb. Identyfikacja tworzyw sztucznych na podstawie badań systematycznych c. d.

1	2	17	18		19
16	Polibutyral winylowy	kwasu masłowego i uboczny charakterystyczny dla żywic winylowych	rozpuszczalny w alkoholach i kwasie octowym; gotowany z 30% H ₂ SO ₄ wydziela zapach formaldehydu i kwasu masłowego		1,1
17	Poliakrylany	nieprzyjemny, ostry	łatwo się zmydla	rozpuszczalne w licznych rozpuszczalnikach; rozpoznawalne według właściwości fizycznych monomeru powstającego podczas rozkładu cieplnego; w kopolimerach akrylonitrylowych obecny azot	1,19
18	Polimetakrylany	owocowy (estry)	trudno się zmydla		
19	Pochodne celulozy	azotan celulozy	tlenków azotu, w przypadku celulozoidu również kamfory	łatwo rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach szczególnie w estrach i ketonach	
		octan celulozy	kwasu octowego i palonego papieru	rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach (ketony, dioksan, słabiej octan metylu, tri), zmydla się w ługach; gotowany w 30% H ₂ SO ₄ wydziela zapach octu	1,33–1,37
		acetomaślan celulozy	kwasu masłowego i palonego papieru	rozpuszczalny w wielu rozpuszczalnikach, zmydla się w ługach; gotowany w 30% H ₂ SO ₄ wydziela zapach kwasu masłowego	1,2
		metyloceluloza	przeważający palonego papieru	nierozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, rozpuszczalna w zimnej wodzie, wytrąca się podczas ogrzewania	1,1–1,2
		etyloceluloza		nierozpuszczalna w wodzie, rozpuszczalna w rozpuszczalnikach organicznych, np. benzen/etanol 1:1, nie zmydla się	1,1–1,2
		karboksymetyloceluloza	drażniący oraz palonego papieru	rozpuszczalna w zimnej, a szczególnie gorącej wodzie	1,2
		celuloza regenerowana	palonego papieru	mięknie w wodzie, nie pęcznieje i nie rozpuszcza się w wodzie i w rozpuszczalnikach organicznych	1,52–1,54
		fibra		niewiele mięknie w wodzie i nieznacznie pęcznieje, nie rozpuszcza się w wodzie, nie pęcznieje i nie rozpuszcza się w rozpuszczalnikach organicznych	1,25
20	Tworzywa białkowe sztuczny róg, sztuczna wełna (galalit, lanital)	palonego rogu	nie rozpuszcza się w wodzie i rozpuszczalnikach organicznych; obecny azot, siarka i fosfor		1,3–1,4

Tablica XXI. Najważniejsze polimery – zastosowanie

Nazwa i wzór monomeru	Nazwa handlowa polimeru	Zastosowanie
Etylen $\text{CH}_2=\text{CH}_2$	Polietylen	Folia, opakowania, rury, izolacja elektr.
Propylen $\text{CH}_3-\text{CH}=\text{CH}_2$	Polipropylen, moplen	Folia, kształtki, uszczelki, rury
Etylen i propylen	Dutral	Kauczuk syntet., opony
Styren $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{C}_6\text{H}_5$	Polistyren	Opakowania, izolacja elektr. izolacja cieplna (styropian)
Tetrafluoroetylen $\text{CF}_2=\text{CF}_2$	Teflon	Aparatura chem., kształtki, części maszyn, uszczelki
Chlorek winylu $\text{CH}_2=\text{CHCl}$	Polichlorek winylu, igelit, winidur, PCW	Aparatura chem., folia, opakowania, rury, izolacja, okładziny, płyty
Chlorek winylu i chlorek winylidenu $\text{CH}_2=\text{CCl}_2$	Saran	Włókno tkanin tapicerskich
Akrylan metylu $\text{CH}_2=\text{CHCOOCH}_3$	Poliakrylan metylu	Kleje i lakiery
Metakrylan metylu $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)\text{COOCH}_3$	Pleksiglas	Szkoło organiczne, galanteria
Formaldehyd CH_2O	Deladrin	Części maszyn, rury, zbiorniki, galanteria
Butadien $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CH}=\text{CH}_2$	Buna	Kauczuk
Butadien, akrylonitryl $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Buna N	Kauczuk
Chloropren $\text{CH}_2=\text{CH}-\text{CCl}=\text{CH}_2$	Neopren	Kauczuk odporny na benzynę i smary
Izobutylen $\text{CH}_2=\text{C}(\text{CH}_3)_2$	Oppanol	Kauczuk
Akrylonitryl $\text{CH}_2=\text{CHCN}$	Orlon	Włókna
Fenol $\text{C}_6\text{H}_5\text{OH}$ formaldehyd	Fenoplasty, bakelit	Kształtki, laminaty, żywice, galanteria, lakiery, tłoczywa
Mocznik $(\text{NH}_2)_2\text{CO}$	Aminoplasty	Tłoczywa proszkowe, kleje, chemolak, galanteria,
Fenol, związki epoksydowe $\text{R}-\text{CH}-\text{CH}-\text{R}$ 	Żywice epoksydowe	Elementy konstrukcyjne, laminaty, kleje
Kwas adypinowy $\text{HO}-\text{OC}(\text{CH}_2)_4\text{COOH}$ heksametylenodiamina $\text{H}_2\text{N}(\text{CH}_2)_6\text{NH}_2$	Nylon 66	Włókna
Kaprolaktam	Stylon	Włókna
Silanodiol	Silikony	Oleje silnikowe, żywice, lakiery, uszczelki

**Tablica XXII. Gęstość najważniejszych polimerów
i tworzyw sztucznych**

Gęstość [g/cm ³]	Symbol	Nazwa
0,80	SI	kauczuk silikonowy
0,83	PMP	polimetylopienten
0,85–0,92	PP	polipropylen
0,89–0,93	LDPE	polietylen wysokociśnieniowy
0,91–0,92	PB	polibuten-1
0,91–0,93	PIB	poliizobutylen
0,92–1,0	NR, PI	kauczuk naturalny
0,94–0,98	HDPE	polietylen niskociśnieniowy
1,0–1,04	PA12	poliamid 12
1,03–1,05	PA11	poliamid 11
1,04–1,06	ABS	akrylonitryl-butadien-styren
1,0–1,08	PS	polistyren
1,05–1,07	PPO	polioksyfenylen
1,06–1,10	SAN	styren-akrylonitryl
1,07–1,09	PA6,10	poliamid 6,10
1,1–1,4	ER	żywice epoksydowe
1,12–1,15	PA6	poliamid 6
1,13–1,16	PA66	poliamid 6,6
1,14–1,17	PAN	poliakrylonitryl
1,15–1,25	CAB	octanomaślan celulozy
1,16–1,20	PMMA	poli(metakrylan metylu)
1,17–1,20	PVA	poli(octan winylu)
1,18–1,24	CP	propionian celulozy
1,19–1,35	PVC-C	zmiękczonej poli(chlorek winylu)
1,20–1,22	PC	poliwęglan
1,20–1,26	PUR	usięciowane poliuretany
1,21–1,31	PVAL	poli(alkohol winylowy)
1,25–1,35	CA	octan celulozy
1,26–1,28	PF	żywice fenolowo-formaldehydowe
1,3–1,4	PVF	poli(flourek winylu)
1,30–1,41	PF	żywice fenolowo-formaldehydowe (napelnione)
1,34–1,40	CN	celuloid (azotan celulozy)
1,38–1,41	PET	poli(tereftalan etylenu)
1,38–1,41	PVC(-U)	poli(chlorek winylu)
1,41–1,43	POM	polioksymetylen
1,47–1,52	UF	żywice mocznikowo-formaldehydowe
1,47–1,55	PVC-C	chlorowany poli(chlorek winylu)
1,5–2,0		fenoplasty i aminoplasty (napelnione)
1,5–2,9		żywice poliestrowe i epoksydowe (napelnione włóknem szkl.)
1,7–1,8	PVDF	poli(flourek winylidenu)
1,86–1,88	PVDC	poli(chlorek winylidenu)
2,1–2,2	PCTFE	politryfluoromonochloroetylen
2,1–2,3	PTFE	politetrafluoroetylen

Tablica XXIII. Wybrane wartości gęstości i gęstości objętościowej

Nazwa materiału	Gęstość ρ , g/cm ³	Gęstość objętościowa ρ_v , g/cm ³
beton zwykły	2,8	2,0 – 2,2
cement	3,05 – 3,15	1,1 – 1,2
ceramika czerwona	2,7	1,8 – 1,95
drewno	1,55	0,45 – 0,95
piasek	2,72	1,55 – 1,65
smoła	1,15	1,15
szkło	2,65	2,65
stal budowlana	7,85	7,85
pianizol	1,40	0,0100
styropian	1,10	0,03

**Tablica XXIV. Współczynnik sprężystości wzdłużnej „E”
niektórych materiałów**

Materiał	Współczynnik sprężystości wzdłużnej MPa
Stal	205800
Cynk	127400
Marmur	ok. 78400
Aluminium	70560
Szkło zwykłe	66640
Granit	ok. 58800
Beton żwirowy	ok. 24500
Poliestry zbrojone włóknem szklanym	ok. 19600
Drewno dębowe	11250
Piaskowiec	ok. 9800
Drewno sosnowe	9800
Ceramika porowata	4900
Beton komórkowy	ok. 2160
Polichlorek winylu twardy	ok. 1960

Tablica XXV. Przybliżone wartości modułu Younga dla różnych materiałów

Materiał	Moduł Younga (E) GPa
Guma	0,01–0,10
Polietylen (LDPE)	0,2
Polipropylen (PP)	1,5–2,0
Oślonka wirusa	1–3
Poli(tereftalan etylenu) (PET)	2,0–2,5
Polistyren (PS)	3,0–3,5
Nylon	2–4
Drewno dębowe (wzdłuż włókien)	11
Beton(ściskany)	>27
Magnez (Mg)	45
Stop glinu (aluminium) (Al)	69
Szkło ($\text{SiO}_2, \text{Na}_2\text{CO}_3, \text{CaCO}_3$)	72
Mosiądz (Cu, Zn) i Brąz (Cu, Sn)	103–124
Tytan (Ti)	105–120
Kompozyt z włókna węglowego	150
Żelazo kute i stal	190–210
Wolfram (W)	400–410
Węglik krzemu (SiC)	450
Węglik tytanu (TiC)	450–650
Miedź	100–115
Cynk	84
Ołów	16
Cyna	47
Nanorurka	>1000
Diament (C)	1050–1200

Tablica XXVI. Jakościowe porównanie głównych cech materiałów kompozytowych w inżynierii mostowej

(źródło: Jankowiak I., Inżynier Budownictwa, 21.09. 2012)

Kryterium	Materiały kompozytowe wykonane z włókien		
	węglowych	aramidowych	szklanych
Wytrzymałość na rozciąganie	Bardzo dobra	Bardzo dobra	Bardzo dobra
Wytrzymałość na ściskanie	Bardzo dobra	Niedostateczna	Dobra
Moduł sprężystości	Bardzo dobry	Dobry	Dostateczny
Zachowanie w czasie (starzenie się)	Bardzo dobre	Dobre	Dostateczne
Zachowanie zmęczeniowe	Znakomite	Dobre	Dostateczne
Gęstość objętościowa	Dobra	Znakomita	Dostateczna
Odporność na alkalia	Bardzo dobra	Dobra	Niedostateczna
Odporność na czynniki środowiskowe	Dobra	Dobra	Niedostateczna
Cena	Dostateczna	Dostateczna	Bardzo dobra

Tablica XXVII. Porównanie właściwości mechanicznych kleju epoksydowego i betonu

(źródło: Derkowski, Zych, Wydaw. Polit. Krak.)

Właściwość	Klej epoksydowy	Beton
Gęstość pozorna [kg/m ³]	1100–1700	2400
Moduł sprężystości [GPa]	0,5–20	20–50
Wytrzymałość na rozciąganie [MPa]	9–30	1–4
Wytrzymałość na ścinanie [MPa]	10–30	2–5
Wytrzymałość na ściskanie [MPa]	55–100	25–150
Współczynnik Poisson'a [-]	0,3–0,4	0,2
Odształcenie przy zerwaniu (rozciąganie) [%]	0,5–5	0,015
Współczynnik rozszerzalności termicznej [10 ⁻⁶ /°C]	25–100	11–13
Absorpcja wodna [% wagowo]	0,1–3	5

Tablica XXVIII. Właściwości włókien stosowanych w kompozytach FRP (*fibre reinforced plastics /polymers*)

Rodzaj włókien [kg/m ³]		Gęstość pozorna	Śred. włók.	Wytrż. na rozcz.	Moduł spręż.	Współczynnik rozszerzalności termicznej	
						Kier. podłużn.	Kier. poprz.
		d [μm]	[MPa]	E [GPa]	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]		
Szkłane	E-glass	2540	20	1900–3000	70–75	4,9–15,0	5–15
	S-glass, AR-glass			3500–4800	85–90		
Aramidowe		1450	10–12	2700–4000	75–165	2,0–6,0	55–60
Węglowe	zwykłe	1800	5–18	3500–6000	215–235	0,5–0,9	8–18
	wysoko-moduł.			2100–3100	350–700		
Stal zwykła		7850	–	200–400	210	12	
Stal sprężająca		7850	–	1300–2160	205		

Tablica XXIX. Właściwości mechaniczne matryc żywicznych

Rodzaj matrycy	Gęstość pozorna	Wytrzymał. na rozciąganie	Moduł sprężystości	Wydłuż. graniczne	Współcz. Poisson'a	Współcz. rozszerzal. termicznej
	[kg/m ³]	[MPa]	E [GPa]	e _u [%]	ν [-]	[10 ⁻⁶ K ⁻¹]
Żywica epoksydowa	1100–1300	1,3–3,0	50–85	1,0– 9,0	0,37	25–45
Żywica poliesterowa	1000–1450	0,5–2,2	45–85	1,0–6,0	0,35–0,4	30–55
Żywica winyloestrowa	1050–1100	1,7–1,9	65–70	3,9–5,2	0,37	15–35

Tablica XXX. Klasyfikacja najważniejszych polimerów

PLASTOMERY			
TERMOPLASTY		DUROPLASTY	
KRYSTALICZNE	AMORFICZNE	TERMO-UTWARDZALNE	CHEMO-UTWARDZALNE
Polietylen (PE)	Polistyren (PS)	Żywice fenolowe-formaldehydowe (PF)	Żywice Epoksydowe (EP)
Polipropylen (PP)	Poli(chlorek winylu) (PVC)		
Poliamidy (PA)	Poliwęglan (PC)		Żywice mocznikowe (UF)
Poli(tereftalan etylenu) (PET)	Poli(metakrylan metylu) (PMMA)		
Poli(tereftalan butylenu) (PBT)	Poli(tlenek fenylenu) (PPO)	Silikony (Si)	

Tablica XXXI. Współczynniki przewodzenia ciepła wybranych materiałów

Materiały	Współczynnik przewodzenia ciepła, W/(m·K)	
	suche	wilgotne
Pianka poliuretanowa	0,025–0,035	0,025–0,04
Styropian	0,04–0,045	
Wełna mineralna	0,042–0,045	
Szkoło piankowe	0,07–0,12	0,07–0,13
Płyty pilśniowe: – porowate – twarde	0,06 0,18	0,07 0,21
Drewno (w poprzek włókien): – sosna, świerk – dąb	0,16 0,22	0,20 0,26
Mur z cegły pełnej	0,77	0,91
Mur z cegły dziurawki	0,62	0,70
Mur z cegły kratówki	0,56	0,62
Beton komórkowy	0,14–0,29	0,17–0,35
Beton keramzytowy	0,39–0,90	0,43–1,0
Szkoło zwykłe	0,80	
Beton zwykły, żelbet	1,70	1,80
Marmur, granit	3,50	3,70
Stal	58	
Miedź	370	

**Tablica XXXII. Wartości wytrzymałości na ściskanie i rozciąganie
wybranych materiałów budowlanych**

Materiał	Wytrzymałość na ściskanie, MPa	Wytrzymałość na rozciąganie, MPa
Żeliwo	590–980	137–176
Stal budowlana zwykła	294–440	294–490
Szkło	340–980	9,8–77,5
Ceramika porowata	4,9– 24,5	0,2–1,96
Drewno (wzdłuż włókien)	39,2–59,0	77,5–147
Granit	118–236	4,4–7,75
Beton zwykły	8,8–59,0	0,78–4,90
Tworzywo sztuczne	5,9–480	88–775

**Tablica XXXIII. Współczynnik lepkości dynamicznej niektórych
materiałów**

Materiał	Współczynnik lepkości, Pa·s
Woda	$1 \cdot 10^{-3}$
Oleje smarne	$10 - 10^2$
Żywicze i gumy	$10^2 - 10^8$
Tworzywa sztuczne	$10^5 - 10^{11}$
Szkło	$10^{11} - 10^{19}$

**Tablica XXXIV. Ciepło właściwe niektórych materiałów
w temperaturze 0°C**

Materiał	Ciepło właściwe	
	kcal/kg·K	kJ/kg·K
Woda	1,00	4,19
Drewno	0,60	2,52
Lód	0,50	2,10
Tworzywa sztuczne	0,30–0,40	1,26–1,68
Powietrze	0,24	1,00
Kamienie naturalne (granit, Piaskowiec, wapień, marmur)	0,22	0,92
Ceramika	0,21	0,88
Kamienie sztuczne (beton, zaprawy)	0,20	0,84
Aluminium	0,22	0,92
Stal	0,11	0,42
Ołów	0,03	0,13

**Tablica XXXV. Właściwości mechaniczne wybranych włókien
(Civil and Environmental Engineering / Budownictwo i Inżynieria Środowiska 2 (2011))**

Parametry	Jednostka	Fibra			
		stalowa	polimerowa	bazaltowa	szklana
Gęstość	t/mm ³	7,8	0,9 – 1,4	1,7–2,65	1,8–2,6
Długość	mm	8 –60	6–54	24–54	4–40
Średnica	μ	20–40	12 –34	12–18	13–20
Moduł Younga	GPa	190 –210	35–40	70 –90	60–70
Wytrzymałość na rozciąganie	MPa	550–1100	480–1320	700–1680	410–1180
Wydłużenie przy zerwaniu	%	–	2,0 – 4,0	0,5 – 1,6	3,7–4,5
Odporność na korozję	–	nie	tak	tak	nie
Odporność ogniowa	°C	B. wysoka do 1600 °C	Słaba do 150 – 165 °C	B. wysoka do 1650 °C	Dobra 700 °C
Temperatura robocza	°C	–50 do +300	–20 do +120	–260 do +750	–100 do +400
Twardość	Skala Mosh'a	9	1 – 3	8,5	5–7
Zawartość włókien	%	0,5–3,0	0,5–2,0	–	–
Przyczepność do betonu	–	Bardzo dobra	Słaba	Bardzo dobra	Dobra
Cena	zł/kg	2,9	15,0 - 18,0	30,0	10,0

Tablica XXXVI. Właściwości wytrzymałościowe drewna konstrukcyjnego zgodnie z PN-EN 338:2004

Właściwość [MPa]	Klasy – gatunki iglaste										Klasy – gatunki liściaste								
	C14	C16	C18	C20	C22	C24	C27	C30	C35	C40	C45	C50	D30	D35	D40	D50	D60	D70	
Zginanie	14.0	16.0	18.0	20.0	22.0	24.0	27.0	30.0	35.0	40.0	45.0	50.0	30.0	35.0	40.0	50.0	60.0	70.0	
Rozciąganie	wzdłuż włókien	8,0	10	11	12	13	14	16	18	21	24	27	30	18	21	24	30	36	42
	w poprzek włókien	0,4	0,5	0,5	0,5	0,5	0,5	0,4	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6	0,6
Ściskanie	wzdłuż włókien	16	17	18	19	20	21	22	23	25	26	27	29	23	25	26	29	32	34
	w poprzek włókien	2,0	2,2	2,2	2,3	2,4	2,5	2,6	2,7	2,8	2,9	3,1	3,2	8,0	8,4	8,8	9,7	10,5	13,5
Ścinanie	1.7	1,8	2,0	2,2	2,4	2,5	2,8	3,0	3,4	3,8	3,8	3,8	3,0	3,4	3,8	4,6	5,3	6,0	
Średni moduł sprężystości	wzdłuż włókien [-10 ³]	7	8	9	9.5	10	11	12	12	13	14	15	16	10	10	11	14	17	20
	w poprzek włókien [-10 ³]	0.23	0.27	0.30	0.32	0.33	0.37	0.40	0.43	0.43	0.47	0.50	0.53	0.64	0.69	0.75	0.93	1.13	1.33

**Tablica XXXVII. Odporność korozyjna wybranych związków
wg Czarnieckiego**

Środowisko	Beton cementowy		Kit krzemianowo potasowy		Asfalty		Drewno		Fenoplasty		Polichlorek winylu		Żywiec epoksydowe		Stal zwykła	
	Temperatura, °C															
	20	60	20	60	20	60	20	60	20	60	20	60	20	60	20	60
Amoniak 10%	x	o	+	o	x	o	+	x	+	+	+	+	+	+	+	+
Benzen	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+	-	-	+	+	+	+
Chlorek amonowy	o	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	x	x
Chlorek magnezowy	-	-	+	+	+	+	x	x	+	+	+	+	+	+	x	x
Dwutlenek siarkowy wilgotny	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	o	-
Kwas azotowy 25%	-	-	+	+	x	-	o	-	o	-	+	+	+	+	-	-
Kwas octowy 10%	-	-	+	+	o	-	+	+	+	+	+	x	x	o	o	o
Kwas siarkowy 10%	-	-	+	+	+	+	+	x	+	+	+	x	+	+	-	-
Kwas siarkowy > 80%	-	-	+	+	-	-	-	-	+	x	+	-	x	o	+	x
Kwas solny 10%	-	-	+	+	+	+	x	-	+	+	+	+	x	o	o	-
Kwas solny stężony	-	-	+	+	x	o	-	-	+	x	+	x	+	x	-	-
Oleje mineralne	x	o	+	+	-	-	+	+	+	+	x	o	+	+	+	+
Para wodna i kondensat	x	o	-	-	+	+	+	+	+	+	+	x	+	+	+	+
Siarczan potasowy	-	-	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+	+
Siarkowodór	x	o	x	o	+	+	+	+	+	+	+	x	+	+	x	o
Tłuszcze	+	x	+	+	-	-	+	+	+	+	+	x	+	+	+	+
Wodorotlenek sodowy 10%	+	+	-	-	x	o	x	o	o	-	+	x	+	+	+	+

Objaśnienia znaków, materiał: + odporny, x średnio odporny, o mało odporny, - nieodporny

Tablica XXXVIII. Zestawienie najczęściej występujących zanieczyszczeń chemicznych oraz ich możliwy wpływ na zdrowie
(wg M. Hotler, I. Kargulewicz)

Substancja szkodliwa	Pochodzenie	Wpływ na zdrowie	Możliwe stężenia w pomieszczeniach
Rozpuszczalniki (benzen, dwu-chloroetan, toluen, ksylen)	Farby, lakiery, żywice, politory, środki czyszczące, kleje, lepiki, papy	Bóle głowy, podrażnienie błon śluzowych, zaburzenia układu nerwowego, uszkodzenia wątroby i nerek, działania rakotwórcze	Niebezpieczne
Formaldehyd	Kleje, lepiki, lakiery, płyty paździerzowe, pianki, meble, papy	Podrażnieniami błon śluzowych, stany zapalne dróg oddechowych, bóle głowy, działania rakotwórcze	Niebezpieczne
Dwutlenek węgla (CO ₂)	Urządzenia grzewcze, piec gazowy powietrze wydechowe i atmosferyczne	Bóle głowy, zawroty nadciśnienie	W normalnych warunkach nie jest niebezpieczne
Tlenek węgla (CO)	Powietrze atmosferyczne (pojazdy) paleniska urządzenia grzewcze	Zablokowanie transportu tlenu zaburzenia krążeniowo-oddechowe	W normalnych warunkach nie jest niebezpieczne
Tlenki azotu (NO _x)	Urządzenia grzewcze, piec gazowy, dym tytoniowy, powietrze zewnętrzne	Kaszel, ślinotok, katar nosa, zaburzenia w oddychaniu	Niebezpieczne
Dwutlenek siarki (SO ₂)	Urządzenia grzewcze, piec gazowy, dym tytoniowy,	Podrażnienia błon śluzowych, stany zapalne dróg oddechowych i tkanki łącznej, zapalenie oskrzeli, duszność	W normalnych warunkach nie jest niebezpieczne
Wielochlorowe dwufenyle, fenol, styren itp.	Plastyfikatory kleje, lepiki, materiały izolacyjne, papy	Bóle głowy, zawroty, senność uszkodzenia wątroby i nerek, działania rakotwórcze	Niebezpieczne
Radon	Cegły, kamienie naturalne, gaz ziemny, żużlobeton	Nudności, zaburzenia żołądkowe, jelitowe, osłabienie, wszystkie inne skutki typowe dla napromieniowania promieniami jonizującymi	Niebezpieczne

**Tablica XXXIX. Ocena stanu i możliwości bezpiecznego
użytkowania wyrobów zawierających azbest.
Rozporządzenie Ministra Gospodarki z 14 sierpnia 1998 r.
(Dz. U. nr 138, poz. 895), zał. 1**

Lp.	Wyrób/ rodzaj	Przyjęta punktacja	Ocena
I. Sposób zastosowania azbestu			
1.	Powierzchnia pokryta masą natryskową z azbestem (<i>terket</i>)	30	
2.	Tynk zawierający azbest	30	
3.	Lekkie płyty izolacyjne z azbestem (ciężar obj. < 1000 kg/m ³)	25	
4.	Pozostałe wyroby z azbestem	10	
II. Rodzaj azbestu			
5.	Azbest chryzotylowy	5	
6.	Inny azbest (no. krokidolit)	15	
III. Struktura powierzchni wyrobu z azbestu			
7.	Rozluźniona (naruszona) struktura włókien	30	
8.	Mocna struktura włókien, lecz bez albo z niewystarczającą powłoką farby zewnętrznej	10	
9.	Pomalowana i nieuszkodzona do włoka zewnętrzna	0	
IV. Stan zewnętrzny wyrobu z azbestem			
10.	Duże uszkodzenia	30*	
11.	Małe uszkodzenia	10**	
12.	Brak uszkodzeń	0	
V. Możliwość uszkodzenia nawierzchni z azbestem			
13.	Wyrób jest przedmiotem jakichś prac	15	
14.	Wyrób przez bezpośrednią dostępność jest narażony na uszkodzenia (do wysokości 2 m)	10	
15.	Wyroby narażone na uszkodzenia mechaniczne	10	
16.	Wyroby narażone na wstrząsy i drgania	10	
17.	Wyroby narażone na działanie czynników atmosferycznych (na zewnątrz obiektu)	10	
18.	Wyroby znajdujące się w zasięgu silnych ruchów	10	
19.	Wyrób nie jest narażony na wpływy zewnętrzne	0	
VI. Wykorzystanie pomieszczenia			
20.	Regularnie przez dzieci młodzież lub sportowców	35	
21.	Trwałe lub częste przebywanie w pomieszczeniach innych osób	30	
22.	Czasowo wykorzystywane pomieszczenie	20	
23.	Rzadko wykorzystywane pomieszczenie	10	
VII. Usytuowanie wyrobu			
24.	Bezpośrednio w pomieszczeniu	30	
25.	Za zawieszonym, nieuszczelnym sufitem lub innym pokryciem	25	
26.	W systemie wietrzenia pomieszczenia (kanały)	25	
27.	Za zawieszonym, szczelnym sufitem lub innym pokryciem, ponad pyłoszczelną powierzchnią lub poza szczelnym kanałem wentylacyjnym	10	
Suma punktów			

Tablica XL. Średnie stężenia radionuklidów naturalnych w wybranych surowcach i materiałach

Surowiec lub materiał budowlany	Stężenie radionuklidu [Bq/kg]			Współczynnik	
	Potas K-40	Rad Ra-226	Tor Th-228	f1	f2
wapno	46	24	3	0,09	24
piasek	228	8	9	0,12	8
margiel	257	21	14	0,18	21
glina	621	47	48	0,50	47
ił	692	38	44	0,48	38
popioły lotne	676	127	82	0,88	127
żużel (miedź)	902	295	45	1,23	295
fosfogips	109	358	15	1,08	358
cement	204	48	20	0,27	48
beton	500	65	36	0,45	65
ceramika budowlana	722	51	49	0,54	51

Tablica XLI. Dawki promieniowania jonizującego pochodzące od inkorporowanego radionuklidu (wg A. Pawuli)

L.p.	Radionuklid	Współczynnik konwersji dawki (osoba dorosła) */	Efektywny równoważnik dawki 100 Bq **/
		Sv/Bq	mSv
1.	tryt H-3	1,810 ⁻¹¹	0,0000018
2.	węgiel C-14	5,610 ⁻¹⁰	0,000056
3.	kobalt Co-60	7,210 ⁻⁹	0,00072
4.	potas K-40	5,010 ⁻⁹	0,0005
5.	jod I-131	2,210 ⁻⁸	0,0022
6.	cez Cs-137	1,310 ⁻⁸	0,0013
7.	cez Cs-134	1,910 ⁻⁸	0,0019
8.	stront Sr-90	2,810 ⁻⁸	0,0028
9.	uran U-238	3,610 ⁻⁸	0,0036
10.	uran U-234	3,910 ⁻⁸	0,0039
11.	rad Ra-224	8,010 ⁻⁸	0,008
12.	jod I-129	1,110 ⁻⁷	0,011
13.	rad Ra-226	2,210 ⁻⁷	0,022
14.	rad Ra-228	2,710 ⁻⁷	0,027
15.	pluton Pu-239	5,610 ⁻⁷	0,056
16.	polon Po-210	6,210 ⁻⁷	0,062
17.	ołów Pb-210	1,310 ⁻⁶	0,13
18.	tor Th-232	1,810 ⁻⁶	0,18

*/ według danych Światowej Organizacji Zdrowia - dla dzieci, ze względu na mniejszą masę ciała, współczynnik konwersji jest 8-10 razy większy

**/ Efektywny równoważnik dawki promieniowania odpowiadający inkorporacji 100 Bq radionuklidu (osoba dorosła)

BIBLIOGRAFIA

Literatura cytowana w tekście:

- Adamczyk J., Dylewski R., *Recykling odpadów budowlanych w kontekście budownictwa zrównoważonego*, Problems of Sustainable Development, 2010, vol. 5, 2, s. 125–127 (www.ekorozwoj.pol.lublin.pl/no10/m.pdf, 07.2015).
- Baszkievicz J., Kamiński M., *Korozja materiałów*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, 2006, s. 172–179.
- Below J., *Factors that impact susceptibility to fiber-induced health effects*, J. Toxicol Environ Health B Crit Rev.14(1-4), 2011, s. 246–266.
- Bensted J., Munn J., *Opóźnione powstawanie ettringitu – krótki przegląd*, Cement, Wapno, beton, 5, 2009, s. 240–244.
- Biłozor S., Błazejewski M., Ignasiak Z., Mastalerz Z., Orlewicz M., *Metodyka wyboru technologicznych parametrów uzdatniania wody*, Wydaw. Geol., Warszawa, 1979.
- Bołtryk M., Pawluczuk E., *Modyfikacja wybranych właściwości betonów cementowych na kruszywie z recyklingu*, „Inżynieria i Budownictwo” nr 6, 2011 (www.inzynierbudownictwa.pl, 07.2015).
- Borusiewicz W., *Konserwacja zabytków budownictwa murowanego*, Arkady, Warszawa 1985, s. 40.
- Czarnecki L. i inni, *Ćwiczenia laboratoryjne z chemii budowlanej*, Oficyna Wydawnicza Politechniki Warszawskiej, Warszawa, 2005, s. 82–85.
- Czarnecki L., Broniewski T., Henning O., *Chemia w Budownictwie*, Arkady, Warszawa, 1996, s. 285–304.
- Czarnecki L., Emmons P. H., *Naprawa i ochrona konstrukcji betonowych*, Polski Cement, Kraków, 2002.
- Czarnecki L., Kurdowski W., *Tendencje kształtujące przyszłość betonu*, IV Konferencja Dni Betonu, Wisła, 2006, s. 50–52 (www.bta-czasopismo.pl/files/releases/37/pdfs/646.pdf - 07.2015).
- Domasłowski W., *Hydrofobizacją szkła przy pomocy alkilochlorosilanów i alkiloalkoksycyanosilanów*, Zeszyty Naukowe UMK, Toruń 1971, s. 112–125.
- Domasłowski W., Łukaszewicz J.W., *Possibilities of silica application in consolidation of stone monuments*, Proceedings of VI th International Congress on Deterioration and Consolidation of Stone, Toruń, 1988, s. 572.
- Domasłowski W., *Profilaktyczna konserwacja kamiennych obiektów zabytkowych*, Wydaw. UMK, Toruń 1993, s. 166–173.

- Dyczek J., *Bezpieczne postępowanie z azbestem i materiałami zawierającymi azbest*, (Ekoinżynieria, 7, 2008, N. Szeszenia-Dąbrowska, U. Wilczyńska: Environmental asbestos exposure in Poland. Asbestos risk reduction & measurement of asbestos fibre concentration, J.Dyczek (ed.) AGH University of Science and Technology Faculty of Materials Science and Ceramics Department of Building Materials, september 28–29, 2006.
- Dyrektywa 2007/715/EC[13] dla lekkich samochodów osobowych i służbowych, wprowadzająca europejski standard emisji spalin EURO V.
- Głuszko M., *Korozja atmosferyczna konstrukcji stalowych i stalowych – ocynkowanych w otoczeniu elektrowni węglowych. Metody ochrony*, Instytut Elektrotechniki, Oddział Technologii i Materiałoznawstwa Elektrotechnicznego we Wrocławiu, Pracownia Badań Korozyjnych, Wrocław, PL0000377, s. 20–24.
- Hermanowicz W., Dojlido J., Dożanska W., Koziorowski B., Zerbe J., *Fizyczno-chemiczne badanie wody i ścieków*, Arkady, 1999, s. 137–150.
- Jaśniak M., Zybura A., *Zabezpieczanie i regeneracja zagrożonych korozją konstrukcji z betonu*, Przegląd Budowlany, 1, 2007, s. 26–32.
- Jaśniok M., Jaśniok T., *Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych. Część I: Charakterystyka procesu korozji zbrojenia w betonie*, Przegląd Budowlany, 2, 2007, s. 20–25.
- JEC Composites Magazine oraz JEC-Strategic Studies „Structure and dynamics of the composite industry” Paryż 2007, 31, s. 22–23.
- Kijeński J., Błędzki A., Jeziórska R., *Odzysk i Recykling materiałów polimerowych*, Wydawnictwo Naukowe PWN, 2011, s. 23–24.
- Kobus J., Kwiatkowski L., *Prognozowanie trwałości powłok cynkowych – doświadczenia centrum korozyjnego IMP*, Inżynieria Powierzchni, 4, 2012, s. 13–14
- Kowal A.L., Świdarska-Bróz M., *Oczyszczanie Wody*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa-Wrocław, 1996.
- Kozłowski M., *Recykling tworzyw sztucznych w Europie*, OW PWR, 2006.
- Kozłowski M., Sawicki M., *Recykling materiałów rozbiórkowych*, Recykling, 11, 2004, s. 40–41
- Królikowski W., *Polimerowe kompozyty konstrukcyjne*, Wydawnictwo Naukowe PWN, Warszawa, 2012, s. 24–46, 34, 50–113, 194–272.
- Krzywobłocka R., *Laurów, Metody badań i kryteria oceny środków do powierzchniowej hydrofobizacji betonu*. Materiały Budowlane, 6, 2000, s. 126–127.
- Krzywobłocka R. – Laurów, ZUAT 15/VI.11, *Preparaty do powierzchniowej hydrofobizacji materiałów budowlanych, części: 1– 4 (cz. 1: Wyroby betonowe, cz. 2: Wyroby ceramiczne, cz. 3: Kamienie budowlane, cz. 4: Zaprawy wapienne, cementowo-wapienne i cementowe)*, ITB, Warszawa 2000/2005.

- Łukaszewicz J. W., *Badania i zastosowania związków krzemoorganicznych w konserwacji zabytków kamiennych*, Wydaw. UMK, Toruń, 2002, s. 19–26.
- Mayer P., W. Kaczma J., *Właściwości i zastosowania włókien węglowych i szklanych*, „Tworzywa Sztuczne i Chemia”, 6, 2008, s. 52–56.
- McMurry J., *Chemia organiczna*, PWN, Warszawa, 2000.
- Merkisz J., Merkiż-Guranowska A., *Recykling metali szlachetnych*, Recykling, 4, 2006, s. 18–19.
- Ministerstwo Gospodarki 2010, *Program Oczyszczania Kraju z Azbestu na lata 2009–2032*, Warszawa Komunikat Ministra Gospodarki z dnia 29 kwietnia 2010 r. - M.P. Nr 33.
- Nawrocki J., Biłozor S., *Uzdatnianie Wody, Procesy chemiczne i biologiczne*, PWN, Warszawa-Poznań, 2000, s. 14–46.
- Pastuszka J. S., *Syndrom chorego budynku*, Atest, 11, 2002, s. 16–24.
- Pawuła A., Instytut Geologii, Uniwersytet im. A. Mickiewicza w Poznaniu Sesja Naukowa „Radon w środowisku” Instytut Fizyki Jądrowej im. H. Niewodniczanskiego w Krakowie, Kraków 14–15. 06. 2000, (www.staff.amu.edu.pl/~pawula/ifj2.html, 07.2015).
- Pawuła A., *Zagrożenia i skutki promieniotwórczego skażenia wody*, „Ochrona Środowiska”, 3,(58), 1995, s. 23–28.
- Prace dyplomowe PL, na Wydziale Budownictwa i Architektury, promotorstwo: dr inż. T. Szymura.
- Rokiel M., *Metody osuszania murów w budynkach*, Izolacje, 7/8, 2010.
- Rościszewski P., Zielecka M., *Silikony Właściwości i zastosowanie*, WNT, 2002, s. 29.
- Stawicka– Wałkowska M., *Procesy wdrażania zrównoważonego rozwoju w budownictwie*, Wydaw. ITB, Warszawa 2001, s. 34–42 ([www.google.pl/#q=34.%-09M.+Stawicka++Wałkowska%2C+Procesy+wdrażania+zrównoważonego+rozwoju+w+budownictwie%](http://www.google.pl/#q=34.%-09M.+Stawicka++Wałkowska%2C+Procesy+wdrażania+zrównoważonego+rozwoju+w+budownictwie%2C), 07.2015).
- Surowska, B. *Wybrane zagadnienia z korozji i ochrony przed korozją*, Wydaw. Politechniki Lubelskiej, 2002, s. 20–39.
- Szklarska-Śmiałowska Z., *Inhibitory korozji metali*, Wydawnictwa Naukowo – Techniczne, Warszawa, 1971.
- Szymborski J., *Wiadomości PKN*, 9, 2008 (www.pkn.pl/sites/default/files/pe_artykul_mieszkalnictwo, 07. 2015).
- Szymura T., Barnat-Hunek D., *Środki przeciw graffiti*, Materiały Budowlane, 9, 2011 s. 29–31.
- Szymura T., *Chemia w Inżynierii Materiałów Budowlanych*, Politechnika Lub., 2012, rozdział 7, 8, 12, 13, 15

- Ściślewski Z., *Ochrona konstrukcji żelbetowych*, Arkady, Warszawa 1999, s.14–20.
- Wala T., Psiuk B., Podwodny J., Burdyl M., *Korozja wyrobów wysokoglinowych pracujących w piecu szklarskim*, Scientific Works of Institute of Ceramics and Building Materials, 8, (Prace Instytutu Ceramiki i Materiałów Budowlanych), Warszawa – Opole, 2011, s. 46–47. (www.icimb.pl/opole/images/stories/PDF/prace_icimb_nr_8_art_4,7.2015).
- Wernick I., Themelis N. J., *Recykling Metals for the Environment*, Annual Reviews Energy and Environment, vol. 23. 1998, s. 465–497.
- Wieczorek G., Bryłka J., *Monitorowanie szybkości korozji stali zbrojeniowej metodą galwanostatyczną w zaprawach i betonach zawierających chlorki*, Cement, Wapno, Beton, 2, 2002, s. 60–63.
- Wittczak T., “Zespół chorego budynku” (*sick building syndrome*) w: Pałczyński C., Kieć-Świerczyńska M., Walusiak J. (red.). *Alergologia zawodowa*. Wydaw. IMP Łódź 2008, s. 586–598.
- Zagórski K., Strzelczyk W., Szymura T., Jaśkiewicz Z., *Materiały do ćwiczeń laboratoryjnych i rachunkowych z chemii sanitarnej*, Wydaw. Uczelniane PL, Lublin, 1979, s. 25.
- Zając B., Gołębowska I., *Ewolucja technologii recyklingu betonu*, Inżynieria i Aparatura Chemiczna, 49, 5, 2010, s. 134–135.
- Zieliński T., *Tworzywa Sztuczne i Chemia*, 2003, 1, s. 32–50, 3, s. 46–50.
- Zyburza A., Jaśniok M., *Metody diagnostyki zagrożenia korozyjnego zbrojenia w konstrukcjach żelbetowych*. Część II, Przegląd Budowlany, 2, 2007, s. 26–32.
- Żak A., Biernacka M., Połuszny K., *Analiza zmian radioaktywności surowców i materiałów budowlanych stosowanych w Polsce*, Pracownia Promieniotwórczości Naturalnej, CLOR, Warszawa, (prace własne)

Literatura uzupełniająca:

- Baszkiewicz J., Kamiński M., *Podstawy korozji metali*, Oficyna Wydawnicza PW, Warszawa 1997.
- Czarnecki L., Henning O., Broniewski T., *Chemia w budownictwie*, Arkady, Warszawa 2000.
- Domasłowski W., Kęsy-Lewandowska M., Krause J., Łukaszewicz J. W., *Badania nad konserwacją obiektów murowanych (beton, cegła) w Obozie Zagłady Oświęcim – Brzezinka*, Wydaw. Uniwersytetu M. Kopernika, 2000, s. 152–160
- Handbook Chemistry and Physics*, 95th, Edition, 2014–2015.
- Jamroży Z., *Beton i jego technologie*, PWN, Warszawa 2005.

- Jaśniak M., Zybura A., *Zabezpieczanie i regeneracja zagrożonych korozją konstrukcji z betonu*, część IV, Przegląd Budowlany 7/8, 2007, s. 44–51.
- Jaworowski Z., *Radioaktywność a zdrowie ludzkie*. PWN, Warszawa, 1964.
- K. Kurzydłowski, M. Lewandowska, *Nanomateriały Inżynierskie*, PWN, 2011, s. 213–218.
- Karwowska J., Łapko A., *Przydatność stosowania nowoczesnych kompozytów fibro-betonowych w konstrukcjach budowlanych*, Budownictwo i Inżynieria Środowiska, 2, 2011.
- Kurdowski W., *Chemia Materiałów Budowlanych*, UWND, 2003.
- Neville A. M., *Właściwości Betonu*, Polski Cement, Kraków, 2000.
- Osiecka E., *Materiały budowlane*, OWPW, Warszawa 2005.
- Praca zbiorowa pod red. B. Stefańczyka, *Budownictwo ogólne*, t. 1, 2005, s. 62–75.
- Praca zbiorowa pod red. J. Dudy, K. Szamałka, *Energia i Środowisko w technologiach materiałów budowlanych, ceramicznych, szklarskich i ogniotrwałych*, Wydawnictwo Instytut Śląski, Warszawa – Opole 2010.
- Szeszenia-Dąbrowska N., Sobala W., *Zanieczyszczenie środowiska azbestem. Skutki zdrowotne*. Raport z badań – II wydanie Instytut Medycyny Pracy, Łódź, 2010. s. 157.
- Szot Z., *Działanie promieniowania jonizującego na materię żywą. Postępy techniki jądrowej*. Seria: Ochrona przed promieniowaniem, Warszawa, 1976, nr 81.
- Szymański E., *Materiały budowlane*, WSiP, Warszawa 2005.
- Szymański E., *Materiały Budowlane*, WSIP, Warszawa, 2003.
- Szymura T., *Composition reconstitution of concrete and mortars based on portland and expansive cements*, Physicochemical Problems of Mineral Processing – 2012, nr 1, vol. 48, s. 227–238.
- Szymura T., Adamczyk W., *Procesy korozyjne w wieżach chłodniczych – badania stali zbrojenionych w środowisku wody chłodniczej, uzdatnionej solami amonowymi*, Budownictwo I Architektura – 2013, nr 3, vol. 12, s. 231–238.
- Szymura T., Adamczyk W., Gotfryd L.; *Korozja chłodni kominowych cz.1*, Chłodnictwo, 10, 2012, s. 18–22.
- Szymura T., Adamczyk W.; *Korozja chłodni kominowych cz. 2*, Chłodnictwo, 11, 2012, s. 52–56.
- Szymura T., Barnat-Hunek D.: *Protection of stone building structures against corrosion caused by moisture*, Barometr Regionalny – 2013, nr 2, vol. 11, s. 65–76.

Szymura T., Kozak M., *Antygraffiti - badania skuteczności wybranych preparatów do zabezpieczania elewacji i usuwania zabrudzeń*, Inżynier Budownictwa –2014, nr 1, s. 70–76.

Szymura T., *Woda chłodnicza* [Red:] Gaziński B. *Technika chłodnicza dla praktyków: Przechowalnictwo Żywności*, Poznań: Systherm, 2013, s. 174–191.

Tendaj B., *Powłoki Ochronne i Ochronno Dekoracyjne*, Wydawnictwo Uczelniane Politechniki Lubelskiej, 1988.

Wieczorek G., *Korozja zbrojenia inicjowana przez chlorki lub karbonatyzację otuliny*, DWE, Wrocław 2002.

Zybura A., *Zabezpieczenie konstrukcji żelbetowych metodami elektrochemicznymi*, Wydawnictwo Politechniki Śląskiej, Gliwice, 2003.

Żuchowska D., *Polimery Konstrukcyjne*, WNT, 2000, s. 45–46.

Strony internetowe:

www.dom.wp.pl/wiadomosc.html?kat=1036139&title=Ekspresowa-budowa-dom-z-drukarki-3D&wid=17693540&smqbticaid=1154a1 (27.07.2015)

www.tech.wp.pl/kat,1009779,title,most-z-drukarki-3d-stanie-amsterdamie,wid,17631116,wiadomosc.html?ticaid=1154b5 (07.2015)

www.aton.com.pl/var/userfiles/files/TECHNOLOGIA%20PDF/Mikrofale%20w%20technologii%20unieszkodliwiania%20azbestu%2011, (2015)

www.biotechnologia.pl/archiwum/mykotoksyny (09.03.2011)

www.chfie.agh.edu.pl/cf/ (Kinetyka kwasowego roztwarzania metali – inhibitory, 19, (07. 2015)

www.krakow.pios.gov.pl/publikacje/raporty/raport11/3_wplyw_zanieczyszczenia_powietrza_na_zdrowie_ludzkie (06. 2015)

www.muratorplus.pl/technika/konstrukcje/syndrom-chorego-budynku-cz-1 (07.2015)

www.pion.cz/pl/article/?catID=33 (07. 2015)

www.zch.sarzyna.pl/ autor: Belczyk (03.2015)

www.im.mif.pg.gda.pl/download/materialy_dydaktyczne/PIM_22_materialy_kompozytowe (07.2015)

www.google.pl/#q=Budowa+reaktora+mikrofalowego+do+utyliczacji+materiałó+ni+bezpiecznych (07.2015)

Normy:

PN-EN 1008:2004
PN-EN ISO 12944-2
PN-EN ISO 147130
PN-EN ISO 8044
PN-EN 206-1:2003
PN-86/B-01802
PN-EN 1504 - 9:2010
PN-EN ISO 12944-2
PN-EN ISO 147130
PN-86/B-01802
PN-ISO 6058
PN-EN ISO 9963-1
PN - ISO 6332
PN-ISO 9297
PN ISO 9280
PN-71/C-04567.03
PN 78/C-04541
PN-EN-206-1/06.2003
PN-B-06265:2004
PN-EN ISO 9963-1:2001
PN-EN ISO 11469:2003

