



НАЦИОНАЛЬНЫЙ ИССЛЕДОВАТЕЛЬСКИЙ
МОСКОВСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ

**СТРОИТЕЛЬНЫЙ
УНИВЕРСИТЕТ**

Кафедра строительных материалов
и материаловедения

ЗАЩИТА СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ И КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ

Методические указания
к выполнению лабораторных работ
для обучающихся по специальности
08.05.01 Строительство уникальных зданий и сооружений,
специализация № 1 «Строительство высотных и большепролетных
зданий и сооружений»

Составители:
В.С. Семенов, И.П. Романова

© Национальный исследовательский
Московский государственный
строительный университет, 2018

Москва
2018

СТРОИТЕЛЬСТВО

УДК 691
ББК 38.3
3-40

Рецензент — кандидат технических наук *А.М. Орлова*,
профессор кафедры общей химии НИУ МГСУ

3-40 **Защита строительных материалов и конструкций от коррозии** [Электронный ресурс] : методические указания к выполнению лабораторных работ для обучающихся по специальности 08.05.01 Строительство уникальных зданий и сооружений, специализация № 1 «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений» / сост. : В.С. Семенов, И.П. Романова ; М-во образования и науки Рос. Федерации, Нац. исследоват. Моск. гос. строит. ун-т, каф. строительных материалов и материаловедения. — Электрон. дан. и прогр. (1,2 Мб). — Москва : Издательство МИСИ–МГСУ, 2018. — Режим доступа: http://lib.mgsu.ru/Scripts/irbis64r_91/cgiirbis_64.exe?C21COM=F&I21DBN=IBIS&P21DBN=IBIS — Загл. с титул. экрана.

Содержатся рекомендации к выполнению лабораторных работ по дисциплине «Защита строительных материалов и конструкций от коррозии». Изложены основные сведения о коррозии строительных материалов и методах их защиты. Приведена последовательность выполнения лабораторного практикума, дан список рекомендуемой учебной литературы.

Для обучающихся по специальности 08.05.01 Строительство уникальных зданий и сооружений, специализация № 1 «Строительство высотных и большепролетных зданий и сооружений»

Учебное электронное издание

© Национальный исследовательский
Московский государственный
строительный университет, 2018

Редактор *Т.Н. Донина*
Корректор *В.К. Чупрова*
Верстка и дизайн титульного экрана *Д.Л. Разумного*

Для создания электронного издания использовано:
Microsoft Word 2007, ПО Adobe Acrobat Pro

Подписано к использованию 12.04.2018 г. Объем данных 1,2 Мб.

Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение
высшего образования
«Национальный исследовательский
Московский государственный строительный университет».
129337, Москва, Ярославское ш., 26.

Издательство МИСИ–МГСУ.
Тел. (495) 287-49-14, вн. 13-71, (499) 188-29-75, (499) 183-97-95.
E-mail: ric@mgsu.ru, rio@mgsu.ru

Оглавление

ВВЕДЕНИЕ	5
1. Лабораторная работа 1. АНАЛИЗ АГРЕССИВНОСТИ ВОДНОЙ СРЕДЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ.....	6
2. Лабораторная работа 2. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИИ	15
3. Лабораторная работа 3. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИИ	22
4. Лабораторная работа 4. ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ	26
5. Лабораторная работа 5. ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ	33
6. Лабораторная работа 6. АНАЛИЗ АГРЕССИВНОСТИ ВОДНОЙ СРЕДЫ. ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ	40
7. Лабораторная работа 7. ИЗУЧЕНИЕ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД НА БЕТОННЫЕ КОНСТРУКЦИИ	45
8. Лабораторная работа 8. ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНТАКТЕ ДРЕВЕСИНЫ, БИТУМНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ.....	51
Библиографический список	55

ВВЕДЕНИЕ

Коррозия — самопроизвольное разрушение материалов вследствие их физико-химического взаимодействия с окружающей средой (агрессивной атмосферой, морской водой, растворами кислот, щелочей, солей, различными газами и т.п.). Агрессивному воздействию внешней среды подвергаются строительные конструкции и, как следствие, строительные материалы, теряющие свои эксплуатационные свойства, в первую очередь — прочность. Коррозии подвержены практически все строительные материалы — сталь, бетон, строительные растворы, изделия из природного камня, керамика, древесина, полимерные материалы и др. По оценкам специалистов, 15...75 % конструкций среди объектов различного назначения подвержены коррозионному разрушению. Наиболее интенсивная коррозия наблюдается в зданиях и сооружениях химических производств, что объясняется действием различных газов, жидкостей и мелкодисперсных частиц непосредственно на строительные конструкции.

Потери от коррозии строительных конструкций могут быть весьма существенными — это стоимость заменяемых прокорродировавших элементов конструкций, затраты на ремонт и реконструкцию, защитные мероприятия и безвозвратные потери металла, которые, по подсчетам специалистов, составляют около 10...15 % мировой продукции стали. В ряде случаев потери от коррозии в принципе не могут быть выражены в денежных единицах, например, аварии, связанные со взрывами, разрушением химического оборудования, объектов атомной энергетики, существенным экологическим уроном, или вызванные коррозией катастрофы транспортных средств, приводящие к утрате здоровья или гибели людей.

Борьба с коррозией строительных материалов — это борьба за надежность и долговечность зданий и сооружений и безопасность людей. При строительстве зданий исходными данными для проектирования защиты строительных конструкций от коррозии являются сведения о климатических условиях района строительства, степени агрессивности среды, механических, термических и биологических воздействиях на строительные конструкции, наличии и уровне подземных вод и др. Эти сведения позволяют выбрать рациональный уровень защиты строительных конструкций от коррозии — первичную, вторичную или специальную защиту. Широкое применение новых высококачественных материалов и повышение долговечности конструкций за счет выполнения противокоррозионной защиты — одна из важнейших технико-экономических задач строительства.

1. Лабораторная работа 1

АНАЛИЗ АГРЕССИВНОСТИ ВОДНОЙ СРЕДЫ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ КИСЛОТНОСТИ И ЩЕЛОЧНОСТИ ВОДЫ

Цель работы — определение общей и свободной кислотности и щелочности воды методом кислотно-основного титрования (методом нейтрализации); оценка степени агрессивности среды по отношению к металлическим и железобетонным конструкциям.

1.1. Титриметрический анализ

В титриметрическом анализе количество химических веществ определяют путем точного измерения объемов растворов двух веществ, вступающих между собой в определенную реакцию.

Титрование — измерение точного объема раствора с известной концентрацией реагента (титранта), необходимого для реакции с точно известным объемом анализируемого раствора (аликвотой) с неизвестной концентрацией определяемого вещества. Титрант прибавляют небольшими порциями к аликвоте анализируемого раствора, отобранной при помощи мерной пипетки, до момента окончания реакции между ними. Объем титранта измеряют при помощи бюретки. Концентрация титранта известна, что позволяет с использованием стехиометрического соотношения, задаваемого уравнением реакции, определить неизвестную концентрацию определяемого вещества.

Основное уравнение титриметрического анализа:

$$c_1 \cdot V_1 = c_2 \cdot V_2,$$

где c_1 и c_2 — молярные концентрации эквивалентов реагирующих веществ, моль/л; V_1 и V_2 — объемы растворов, л.

Таким образом, для определения неизвестной концентрации вещества в растворе (c_1) необходимо знать объем аликвоты (V_1), концентрацию (c_2) и объем (V_2) титранта:

$$c_1 = \frac{c_2 \cdot V_2}{V_1}.$$

Концу реакции соответствует точка эквивалентности, ее можно рассчитать теоретически по уравнению реакции, но нельзя определить экспериментально. На практике титрование заканчивают в конечной точке титрования, которая должна быть максимально близка к точке эквивалентности. Конечную точку титрования в химических методах фиксируют по изменению цвета индикатора.

Индикатор — вещество, меняющее свою окраску при изменении состава раствора, например при определенном значении pH (кислотно-основные индикаторы).

Концентрация — основная единица измерения количества различных веществ в титриметрическом анализе.

Молярность (молярная концентрация вещества в растворе c_M) — количество растворенного вещества в единице объема раствора, моль/л:

$$c_M = \frac{v}{V} = \frac{m}{M \cdot V},$$

где v — количество растворенного вещества, моль; V — объем раствора, л; m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса растворенного вещества, г/моль.

Обозначение 1 М H_2SO_3 означает, что концентрация H_2SO_3 равна 1 моль/л.

Фактор эквивалентности ($f_{\text{эkv}}$) — число, показывающее, какая доля реальной частицы вещества эквивалентна одному иону водорода в кислотно-основной реакции.

Например:



Для определения $f_{\text{эkv}}$ в данной кислотно-основной реакции необходимо коэффициенты, стоящие перед исходными веществами, разделить на величину максимального коэффициента (в данном случае это 2). Получим уравнение с дробными стехиометрическими коэффициентами, которые и будут являться факторами эквивалентности:



$f_{\text{эkv}}(Na_2CO_3) = 1/2$, а эквивалент — условная частица $1/2Na_2CO_3$. В этом случае эквивалент соответствует половине молекулы карбоната натрия;

$f_{\text{эkv}}(HCl) = 1$, а эквивалент — реальная частица HCl. В данном случае эквивалент соответствует молекуле HCl.

Фактор эквивалентности и эквивалент данного вещества не являются постоянными величинами, а зависят от стехиометрии реакции, в которой они принимают участие.

Молярная масса эквивалента M_3 — это молярная масса одного моля эквивалента, т.е. произведение фактора эквивалентности на молярную массу вещества:

$$M_3 = M \cdot f_{\text{эkv}}.$$

Нормальность (молярная концентрация эквивалентов вещества $c_{\text{н}}$) — число эквивалентов растворенного вещества в единице объема раствора, моль/л:

$$c_{\text{н}} = \frac{\nu}{f_{\text{экр}} \cdot V} = \frac{m}{f_{\text{экр}} \cdot M \cdot V},$$

где ν — количество растворенного вещества, моль; $f_{\text{экр}}$ — фактор эквивалентности; V — объем раствора, л; m — масса растворенного вещества, г; M — молярная масса вещества, г/моль.

Обозначение 1 Н H_2SO_3 означает, что концентрация эквивалентов H_2SO_3 равна 1 моль/л. Например, если $f_{\text{экр}}(\text{H}_2\text{SO}_3) = 1/2$, то записывают с $(1/2\text{H}_2\text{SO}_3) = 1 \text{ М}$. Приведенная запись означает, что 1 л раствора содержит 1 моль $1/2$ молекулы H_2SO_3 .

В количественном анализе для точного измерения объемов используют мерную посуду: мерные колбы, стаканы и цилиндры; для точного измерения объема используют только пипетки и бюретки. Бюретка представляет собой стеклянную трубку объемом от 1 до 100 мл, на которую нанесена шкала с делениями. В нижней части бюретки имеется кран или резиновая трубка со стеклянным шариком внутри, заканчивающаяся стеклянным наконечником. Отсчет объема проводят по нижнему краю мениска для бесцветных растворов и по верхнему краю для окрашенных растворов, при этом глаза наблюдателя должны находиться на уровне мениска.

Порядок титрования

1. Тщательно вымытую бюретку, закрепленную в штативе, промыть два раза раствором титранта.

2. Бюретку наполнить раствором титранта выше нулевой отметки (титрант заливается в бюретку через воронку, которая затем обязательно убирается, так как с нее в бюретку могут стекать капли титранта, что повлечет за собой искажение результатов измерения).

3. Проследить, чтобы в бюретке не было воздуха (обычно пузырьки воздуха скапливаются под краном или в резиновой трубке).

4. Установить уровень жидкости в бюретке на нуле, выливая лишний раствор в стаканчик.

5. Отобрать аликвоту титруемого раствора и перенести в коническую колбу для титрования.

6. Добавить в колбу для титрования необходимые реагенты, указанные в методике (индикатор, буферный раствор и др.). Коническую колбу поставить на подложку штатива на белый лист бумаги. Кончик бюретки должен находиться в горлышке колбы по центру, иначе капли титранта будут стекать по стенкам колбы, что приведет к потерям титранта и увеличит погрешность титрования.

7. Провести не менее трех точных титрований. Для этого в колбу для титрования к титруемому раствору приливать титрант по каплям до изменения окраски индикатора. Объем израсходованного титранта измерить с точностью до сотых долей миллилитра, при этом расхождение в результатах между параллельными опытами не должно превышать 0,1 мл.

Кислотно-основное титрование называется методом нейтрализации, так как в основе лежит реакция нейтрализации, в частности в водных растворах:



При расчетах кислотно-основных равновесий для разбавленных растворов удобно пользоваться водородным показателем pH:

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+] = 14 + \lg[\text{OH}^-],$$

где $[\text{H}^+]$ — равновесная концентрация ионов H^+ ; $[\text{OH}^-]$ — равновесная концентрация ионов OH^- .

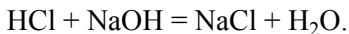
Для чистой воды $[\text{H}^+] \cdot [\text{OH}^-] = 10^{-14}$ моль²/л², поэтому

$$\text{pH} = -\lg 10^{-7} = 7.$$

В кислой среде концентрация ионов H^+ больше, чем ионов OH^- , поэтому $\text{pH} < 7$, а в щелочной среде ионов OH^- больше, чем ионов H^+ , поэтому $\text{pH} > 7$. На практике используется шкала pH от 0 (сильнокислые растворы) до 14 (сильнощелочные растворы).

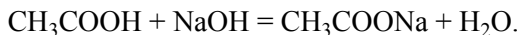
В кислотно-основном методе различают следующие случаи титрования:

1. Титрование сильной кислоты сильным основанием или сильного основания сильной кислотой:



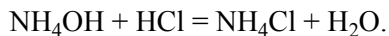
Получающаяся в результате реакции соль сильной кислоты и сильного основания NaCl не гидролизует, и среда будет нейтральная, т.е. pH в точке эквивалентности равен 7.

2. Титрование слабой кислоты сильным основанием:



Получающаяся в результате реакции соль слабой кислоты и сильного основания CH_3COONa гидролизуеться, и точка эквивалентности будет лежать в щелочной среде ($\text{pH} > 7$).

3. Титрование слабого основания сильной кислотой:



Получающаяся в результате реакции соль сильной кислоты и слабого основания NH_4Cl гидролизуеться, и точка эквивалентности будет лежать в кислой среде ($\text{pH} < 7$).

Кислотность и щелочность являются основными показателями качества природных вод.

Щелочность обусловлена присутствием в воде веществ, содержащих гидроксид-ион, а также веществ, реагирующих с сильными кислотами (соляной, серной). К таким соединениям относятся:

1) сильные щелочи (KOH , NaOH) и летучие основания (например $\text{NH}_3 \times \text{H}_2\text{O}$), а также анионы, обуславливающие высокую щелочность в результате гидролиза в водном растворе при $\text{pH} > 8,4$ (CO_3^{2-} , S^{2-} , PO_4^{3-} , SiO_3^{2-} и др.);

2) слабые основания и анионы летучих и нелетучих слабых кислот (HCO_3^- , H_2PO_4^- , HPO_4^{2-} , CH_3COO^- , HS^- , анионы гуминовых кислот и др.).

При нейтрализации соединений первой группы (до значений $\text{pH} = 8,0 \dots 8,2$) в качестве индикатора используют фенолфталеин. Определяемая таким образом величина называется **свободной щелочностью**. При нейтрализации соединений второй группы (до значений $\text{pH} = 4,2 \dots 4,5$) в качестве индикатора используют метиловый оранжевый. Определяемая таким образом величина называется **общей щелочностью**. При $\text{pH} = 4,5$ проба воды имеет нулевую щелочность.

Щелочность пробы воды измеряется в моль/л или ммоль/л и определяется количеством сильной кислоты (обычно используют соляную кислоту с концентрацией 0,05 или 0,1 моль/л), израсходованной на нейтрализацию раствора.

Кислотность воды обусловлена содержанием в воде веществ, содержащих протоны H^+ , а также реагирующих с гидроксид-ионами. К таким соединениям относятся:

1) сильные кислоты: соляная (HCl), азотная (HNO_3), серная (H_2SO_4);

2) слабые кислоты: уксусная (CH_3COOH), сернистая (H_2SO_3), угольная (H_2CO_3), сероводородная (H_2S) и т.п.;

3) катионы слабых оснований: аммоний (NH_4^+), катионы органических аммонийных соединений.

Аналогично показателю щелочности различают свободную и общую кислотность.

Свободная кислотность определяется при титровании соединений первой группы (до значений $\text{pH} = 4,3 \dots 4,5$) в присутствии в качестве индикатора метилового оранжевого.

Общая кислотность определяется при титровании соединений второй и третьей групп (до значений $\text{pH} = 8,2 \dots 8,4$) в присутствии фенолфталеина в качестве индикатора.

Кислотность пробы воды измеряется в моль/л или ммоль/л и определяется количеством сильной щелочи (обычно используют растворы КОН или NaOH с концентрацией 0,05 или 0,1 моль/л), израсходованной на нейтрализацию раствора.

1.2. Определение свободной кислотности

Задание: определить свободную кислотность воды.

Исследуемые материалы: кислая вода.

Реактивы: 0,1 М NaOH; индикатор метилоранж.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан 100 мл; бюретка.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают при помощи мерного цилиндра 100 мл исследуемой кислой воды, прибавляют 2...3 капли индикатора метилового оранжевого.

2. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М NaOH до появления устойчивой оранжевой окраски ($\text{pH} \approx 4,5$). Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема израсходованного титранта, мл.

3. Свободную кислотность воды рассчитывают по формуле

$$K_{\text{св}} = \frac{\bar{V}_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ ммоль/л,}$$

где \bar{V}_{NaOH} — среднее значение объема стандартного раствора 0,1 М NaOH, израсходованного на титрование, мл; c_{NaOH} — концентрация (нормальность) стандартного раствора NaOH, моль/л; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем пробы кислой воды, мл.

1.3. Определение общей кислотности

Задание: определить общую кислотность воды.

Исследуемые материалы: кислая вода.

Реактивы: 0,1 М NaOH; индикатор фенолфталеин.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан 100 мл; бюретка.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают при помощи мерного цилиндра 100 мл исследуемой кислой воды, прибавляют 2...3 капли индикатора фенолфталеина.

2. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М NaOH до появления устойчивой светло-розовой окраски ($\text{pH} \approx 8,3$). Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема израсходованного титранта, мл.

3. Общую кислотность воды рассчитывают по формуле

$$K_{\text{общ}} = \frac{\bar{V}_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ ммоль/л,}$$

где \bar{V}_{NaOH} — среднее значение объема стандартного раствора 0,1 М NaOH, израсходованного на титрование, мл; c_{NaOH} — концентрация (нормальность) стандартного раствора NaOH, моль/л; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем пробы воды, мл.

1.4. Определение свободной и общей щелочности воды

Задание: определить свободную и общую щелочность воды.

Исследуемые материалы: щелочная вода.

Реактивы: 0,1 М HCl; индикаторы фенолфталеин; метилоранж.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан 100 мл; бюретка.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

Общую и свободную щелочность можно определять из одной пробы — сначала с индикатором фенолфталеин определяют свободную щелочность, а затем с индикатором метиловым оранжевым — общую.

1. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают при помощи мерного цилиндра 100 мл исследуемой щелочной воды, прибавляют 1...2 капли индикатора фенолфталеина.

2. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М HCl до исчезновения светло-розовой окраски. Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема израсходованного титранта, мл.

3. Расчет свободной щелочности производят по формуле

$$\text{Щ}_{\text{св}} = \frac{\bar{V}_{\text{HCl}}(\text{ф.ф}) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ ммоль/л,}$$

где $\bar{V}_{\text{HCl}}(\text{ф.ф})$ — среднее значение объема стандартного раствора 0,1 М HCl, израсходованного на титрование с фенолфталеином, мл; c_{HCl} — концентрация (нормальность) стандартного раствора HCl, моль/л; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем пробы щелочной воды, мл.

4. Затем в эту же пробу добавляют 1...2 капли индикатора метилового оранжевого и титруют до перехода желтой окраски в оранжевую. Показания бюретки считают от нулевой отметки. Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема израсходованного титранта, мл.

5. Расчет общей щелочности производят по формуле

$$\text{Щ}_{\text{общ}} = \frac{\bar{V}_{\text{HCl}}(\text{м.о}) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ ммоль/л,}$$

где $\bar{V}_{\text{HCl}}(\text{м.о})$ — среднее значение объема стандартного раствора 0,1 М HCl, израсходованного на титрование с метиловым оранжевым, мл; c_{HCl} — концентрация (нормальность) стандартного раствора HCl, моль/л; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем пробы щелочной воды, мл.

1.5. Расчет pH среды. Выводы

Задание: рассчитать pH исследованных сред и установить степень их агрессивного воздействия по отношению к металлическим и железобетонным конструкциям.

Для кислой воды водородный показатель рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = -\lg[\text{H}^+],$$

где $[\text{H}^+]$ — равновесная концентрация ионов H^+ (общая кислотность), моль/л.

Для щелочной воды водородный показатель рассчитывают по формуле

$$\text{pH} = 14 + \lg[\text{OH}^-],$$

где $[\text{OH}^-]$ — равновесная концентрация гидроксид ионов (общая щелочность), моль/л.

Таблица 1

Степень агрессивного воздействия жидких неорганических сред на строительные конструкции в зависимости от значения рН среды (СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии)

№	Конструкции	Степень агрессивного воздействия		
		Слабо-агрессивная	Средне-агрессивная	Сильно-агрессивная
1	Из бетона марок по водонепроницаемости W2, W4	Свыше 5,0 до 6,5	Свыше 4,0 до 5,0	Свыше 0 до 4,0
2	Из бетона марки по водонепроницаемости W6	Свыше 4,0 до 5,0	Свыше 3,5 до 4,0	Свыше 0 до 3,5
3	Из бетона марки по водонепроницаемости W8	Свыше 3,5 до 4,0	Свыше 3,0 до 3,5	Свыше 0 до 3,0
4	Из бетона марок по водонепроницаемости W10, W12	Свыше 3,0 до 3,5	Свыше 2,5 до 3,0	Свыше 0 до 2,0
5	Металлические	—	Свыше 3,0	Свыше 0 до 3,0

Рассчитав водородный показатель исследуемых сред, пользуясь табл. 1, устанавливают степень агрессивности сред по отношению к металлическим и бетонным конструкциям и формулируют соответствующие выводы.

2. Лабораторная работа 2

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ГАЗООБРАЗНЫХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИИ

Цель работы — исследование коррозионных процессов металлов при контакте с агрессивными газовыми средами; определение степени агрессивного воздействия газообразных неорганических сред на металлические конструкции.

2.1. Химическая и газовая коррозия металлов и сплавов

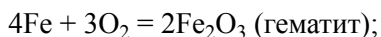
Химическая коррозия металлов — самопроизвольный окислительно-восстановительный процесс в непроводящих средах, при котором происходит прямое гетерогенное взаимодействие металла с окислителем агрессивной среды. При химической коррозии металла электрический ток между отдельными участками поверхности металла не возникает. Такой тип коррозии присущ средам, которые не способны проводить электрический ток, — это сухие газы и жидкие неэлектролиты.

Газовая коррозия металлов — результат действия агрессивных газовых или паровых сред (сухой воздух, HCl , NO_2 , H_2 , H_2O , O_2 , H_2S , CO , SO_2 , Cl_2) на металл при высоких температурах, при отсутствии конденсации влаги на поверхности металла. Такая коррозия в одних случаях может привести к полному разрушению металла (если металл активный), а в других случаях на его поверхности может образоваться защитная пленка (например на алюминии, хrome, цирконии). Область существования высокотемпературной газовой коррозии определяется интервалом температур. Нижняя граница соответствует температуре конденсации пара на поверхности металла. Это состояние, называемое точкой росы, зависит от парциального давления паров воды. Для воздуха при атмосферном давлении оно оценивается температурой, равной 240...250 °С, а для отходящих газов теплоэлектростанций — 90...100 °С. При температурах, превышающих точку росы, начинается область химической газовой коррозии.

С **кислородом** не реагируют серебро, золото и металлы платиновой группы, кроме осмия (рутений, родий, палладий, иридий, платина). Остальные металлы образуют оксиды, на поверхности образуется окалина.

На железе, стали, чугунах окалина имеет сложное строение: часто она состоит из трех слоев с разной концентрацией кислорода и степенью окисления железа. Слоистость окалины наблюдается вследствие убывания концентрации кислорода в пленке окалины по мере приближения к металлу, так как каждый из слоев представляет барьер на пути диффузии кислорода к металлу.

Окалина формируется в результате взаимодействия железа с кислородом по реакциям:



Гематит и магнетит составляют внешний слой окалины. Вюстит — внутренний слой окалины, образуется при температурах выше 575 °С. Повышение температуры нагрева сверх 575 °С не приводит к появлению новых фаз в окалине, однако образовавшиеся три слоя оксидов увеличиваются по толщине, причем наиболее интенсивно растет слой вюстита и очень слабо — слой гематита.

При окислении сплавов состав окалины может быть переменным, по толщине слоя окалины соотношение компонентов сплава может изменяться по сложному закону. Легирование сталей изменяет состав окалины во всех ее слоях, но наиболее сильно во внутреннем слое — вюстите, который обогащается оксидами легирующих элементов. В легированных сталях окалина приобретает кристаллическую решетку типа шпинели (например $\text{FeO} \times \text{Cr}_2\text{O}_3$), вследствие чего затрудняются диффузионные процессы и уменьшается скорость окисления сталей. В случае высоколегированных сталей на кинетику газовой коррозии влияет образование фаз сложных оксидов и других соединений, включающих легирующие элементы. Если эти фазы слабопроницаемы для реагирующих веществ и образуют первичные слои окалины, газовая коррозия сильно замедляется. Это используют для создания жаростойких сплавов и защитных покрытий, причем в процессе коррозии тонкий поверхностный слой защищаемого металла оказывается высоколегированным.

Сталь легируют Cr, Ni, Al, Si и др. Возможен другой крайний случай, когда в окалине образуется фаза сложного оксида с низкой температурой плавления, которая в условиях газовой коррозии оказывается жидкой, что вызывает резкое ускорение процесса коррозии (так называемое катастрофическое окисление).

При кислородной коррозии стали происходит ее **обезуглероживание (декарбюризация)** — процесс обеднения поверхностного слоя стали углеродом. Наблюдается при температурах свыше 650 °С. Обычно процесс обезуглероживания стали протекает в окислительных атмосферах (O_2 , H_2O , CO), но может происходить и в атмосфере водорода.

Углерод в стали находится в виде цементита Fe_3C , обеспечивающего ее высокую прочность и твердость. Под действием кислорода цементит окисляется, и сталь теряет в поверхностных слоях свои прочностные свойства. В чугунах углерод содержится не только в виде цементита,

но и в форме пластинчатого графита, который располагается по границам зерен металла, где и происходит наиболее интенсивная диффузия кислорода. Окислению подвергаются участки металла, расположенные на границе зерен. Поскольку продукты окисления имеют больший объем, чем металл, из которого они образовались, то происходит увеличение объема металла при коррозии (так называемый «рост чугуна»). Кислородсодержащие газы вызывают снижение прочности металлов в приповерхностном слое и твердости, вследствие чего они оказываются подверженными более интенсивному износу. Причиной этого явления также оказывается удаление цементита из поверхностных слоев металла.

Обезуглероживание стали сопровождается очень многими технологическими процессами. Для уменьшения степени обезуглероживания в сталь вводят добавки вольфрама и алюминия.

Хлороводород при нагревании реагирует со всеми металлами, кроме золота, никеля и сплавов на его основе и металлов платиновой группы. В среде газообразного хлороводорода на поверхности металлов образуются хлориды. Эти соединения обладают низкой температурой плавления, а в некоторых случаях, при сильном повышении температуры, они возгоняются (температура возгонки AlCl_3 — 192°C). Почти все аналогичные процессы проходят с выделением теплоты (положительный тепловой эффект). В результате нагрева хлориды, которые образовались на поверхности металла, плавятся и разлагаются (нарушается их структура). Многие сплавы и металлы при комнатной температуре обладают удовлетворительной стойкостью в среде хлористого водорода. Но с повышением температуры постепенно происходит снижение стойкости.

С **фтором** реагируют все металлы, но переходные металлы, например никель, покрываются защитной пленкой фторида, которая препятствует дальнейшему окислению.

Бром реагирует со всеми металлами, кроме тантала и платины, со свинцом и серебром реакция идет крайне медленно, с железом, цинком, висмутом и натрием реакция идет в присутствии влаги.

Йод реагирует со всеми металлами при нагревании или при комнатной температуре в присутствии воды как катализатора.

С **хлором** реагируют все металлы, на их поверхности образуются хлоридные пленки, не обладающие высокими защитными свойствами. В атмосфере сухого хлора при низких температурах очень многие металлы (например железо) обладают хорошей устойчивостью. Но при нагревании металл начинает реагировать с хлором и происходит воспламенение (протекает экзотермическая реакция). Температуры воспламенения некоторых металлов в среде сухого хлора: свинец —

90...100 °С, железо и сталь — около 150 °С, титан — около 20 °С, никель — около 500 °С, медь — 200 °С. Если не считать благородные металлы, то в среде сухого хлора наибольшей стойкостью обладают никель и сплавы на его основе. Платина в среде хлористого водорода и хлора устойчива до температуры 1200 °С. На хромоникелевых сплавах (сталях) и самом никеле образуются поверхностные пленки, которые обладают нормальными защитными свойствами и малой летучестью.

В среде **оксида углерода (II)** протекает **карбонильная коррозия**. Оксид углерода CO при нормальном давлении и температуре по отношению к металлам инертен. Но при повышенных значениях температуры и давления CO реагирует с большинством переходных металлов (кроме Pd, Pt, Cu, Ag, Au). В результате такого взаимодействия образуются карбонилы. Карбонильная коррозия часто наблюдается в технологических средах, а именно в случаях, когда при повышенном давлении и температуре протекают процессы с участием углерода (II). Карбонильная коррозия наблюдается при конверсии окиси углерода и метана, получении бутилового и метилового спиртов и т.д. Карбонильная коррозия протекает только в верхних слоях. Разрыхление и разрушение поверхностного слоя металла в глубину может достигать до 5 мм. Глубже структура металла не изменяется. При высоких температурах (до 700 °С) и давлениях (до 35 МПа) для защиты от карбонильной коррозии металлов можно применять хромоникелевые стали, в состав которых входит около 20 % Ni и 23 % Cr, хромистые — с содержанием хрома 30 %.

Оксид углерода (IV) инертен по отношению к большинству металлов. В нем горят только некоторые активные металлы, например магний.

Водородная коррозия наблюдается в основном в технологических средах, содержащих водород, при повышенных значениях температуры и давления. Очень часто водородная коррозия наблюдается при гидрировании нефти и угля, синтезе метанола и аммиака и т.п. Водородная коррозия происходит вследствие химического взаимодействия водорода среды и карбидной составляющей стали с образованием метана, который в стали не растворяется, а накапливается в отдельных пустотах, трещинах, дефектах металла, вызывая внутренние напряжения. В результате в мягких сталях возникают пузыри, и металл расслаивается, а высокопрочные стали при относительно небольших механических нагрузках подвергаются хрупкому разрушению.

В **серосодержащих** высокотемпературных газах протекает **сернистая коррозия**. На поверхности железа, стали, чугунов и других металлов образуется сульфидная или смешанная окалина, которая обладает свойствами, близкими к свойствам кислородной окалины. На поверхности черных металлов слоистая окалина состоит из FeS, FeO и

Fe₃O₄. Она является препятствием для диффузии реагентов друг к другу и проявляет защитное действие. Некоторые виды окалины, например сульфидная окалина никеля, образуют с никелем легкоплавкие вещества, в этом случае возможен переход химической газовой коррозии в высокотемпературную электрохимическую. Больше всего оксида серы (IV) поглощает цинк; алюминий и медь разрушаются медленнее. Сухой сернистый газ реагирует с алюминием очень медленно, поэтому алюминий используют для защиты от коррозии, например, деталей и узлов теплообменников.

Оксиды азота при нагревании до 500 °С окисляют большинство металлов, кроме золота и металлов платиновой группы.

2.2. Определение степени агрессивного воздействия газовых неорганических сред на металлы

Задание: изучить процессы, происходящие при газовой коррозии металлов; определить степень агрессивного воздействия газообразных неорганических сред на металлические конструкции.

Исследуемые материалы: алюминий; цинк; медь; железо.

Агрессивные газовые среды: оксид серы (IV) — SO₂; оксид азота (IV) — NO₂; оксид углерода (IV) — CO₂.

Лабораторная посуда и оборудование: стакан на 250 мл (3 шт.); бюкс низкий (3 шт.); бюкс высокий (3 шт.); часовое стекло (3 шт.); шпатель; весы.

Реактивы: Na₂SO₃; H₂SO₄ (конц); Cu; HNO₃(конц); CaCO₃; HCl(конц).

Уравнения реакций получения агрессивных газовых сред:

1. $\text{Na}_2\text{SO}_3 + \text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow \text{Na}_2\text{SO}_4 + \text{H}_2\text{O} + \text{SO}_2\uparrow$;
2. $\text{Cu} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{NO}_2\uparrow + 2\text{H}_2\text{O}$;
3. $\text{CaCO}_3 + 2\text{HCl} = \text{CaCl}_2 + \text{CO}_2\uparrow + \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. В 3 стакана объемом 250 мл помещают открытые низкие бюксы с гранулами исследуемых металлов — алюминия, цинка, железа и меди (гранулы не должны касаться друг друга).

2. Работа проводится под тягой.

В первый стакан помещают высокий бюкс с 5 мл (избыток) концентрированной серной кислоты H₂SO₄ и добавляют 0,2 г сульфита натрия Na₂SO₃, после чего стакан быстро закрывают часовым стеклом на 30 мин.

Во второй стакан помещают высокий бюкс с 5 мл (избыток) концентрированной азотной кислоты HNO₃ и добавляют 0,1 г меди Cu, стакан быстро накрывают часовым стеклом на 30 мин.

В третий стакан помещают высокий бюкс с 5 мл (избыток) концентрированной соляной кислоты HCl и добавляют 0,2 г карбоната кальция CaCO₃, после чего стакан быстро накрывают часовым стеклом на 30 мин.

Схема опыта показана на рис. 1.

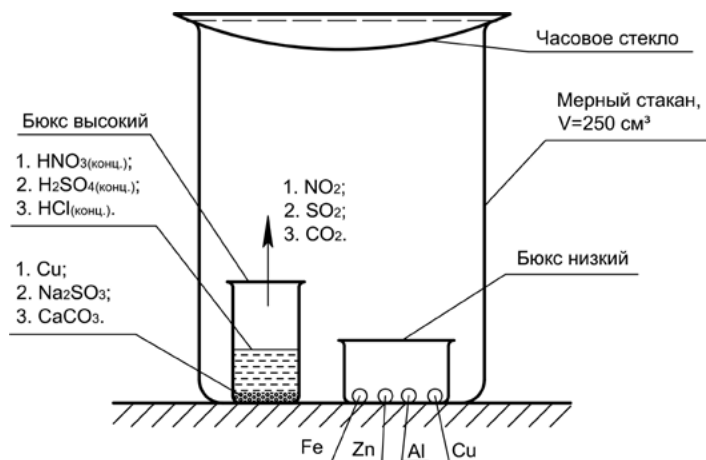
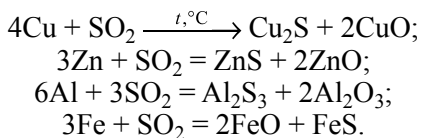


Рис. 1. Схема испытания

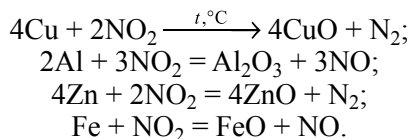
Выделяющиеся газы CO₂ и SO₂ бесцветны, NO₂ имеет рыжий цвет и резкий запах.

3. По истечении 30 мин визуальную оценку внешнего вида и степень коррозии образцов после воздействия агрессивных газовых сред. Результаты вносят в журнал лабораторных работ.

Сухой оксид серы (IV) реагирует с алюминием крайне медленно. Образуется защитная пленка оксида и сульфида. Больше всего оксида серы (IV) поглощают железо и цинк, алюминий и медь разрушаются медленнее:



Сухой оксид азота (IV) реагирует с алюминием, железом, цинком и медью. Образуются пленки оксидов:



Сухой оксид углерода (IV) инертен по отношению к большинству металлов.

4. По уравнению реакции получения оксида серы (IV), оксида азота (IV) и оксида углерода (IV) рассчитывают их концентрацию в стакане известного объема:

$$m_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{Na}_2\text{SO}_3} \cdot M_{\text{SO}_2}}{M_{\text{Na}_2\text{SO}_3}}, \quad c_{\text{SO}_2} = \frac{m_{\text{SO}_2}}{V};$$

$$m_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot m_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{NO}_2}}{M_{\text{Cu}}}, \quad c_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{V};$$

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}}, \quad c_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{V},$$

где $V = 250$ мл.

5. Пользуясь табл. 2 и 3, определяют степень агрессивности газовых сред установленной концентрации по отношению к металлическим конструкциям.

Таблица 2

Группы агрессивных газов в зависимости от их вида и концентрации (СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии)

Наименование	Концентрация, мг/м ³ , для групп газов			
	А	В	С	Д
Углекислый газ	До 2000	Свыше 2000	—	—
Диоксид серы	До 0,5	Свыше 0,5 до 10	Свыше 10 до 200	Свыше 200
Оксиды азота	До 0,1	Свыше 0,1 до 5	Свыше 5 до 25	Свыше 25

Таблица 3

Степень агрессивного воздействия газообразных сред на металлические конструкции (СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии)

Зона влажности	Группы газов	Степень агрессивного воздействия (на открытом воздухе)
Нормальная	А	Слабоагрессивная
	В	Среднеагрессивная
	С	
	Д	Сильноагрессивная

6. По окончании работы формулируют вывод о степени агрессивности рассмотренных газовых сред по отношению к металлам, наиболее часто применяемым в строительстве, — стали, цинку, алюминию, меди.

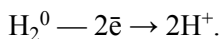
3. Лабораторная работа 3

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СТЕПЕНИ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД НА МЕТАЛЛИЧЕСКИЕ КОНСТРУКЦИИ

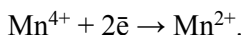
Цель работы — исследование коррозионных процессов металлов в жидких неорганических средах; определение степени агрессивного воздействия жидких неорганических сред на металлические конструкции.

3.1. Коррозия металлов в жидких неорганических средах

Все химические реакции, в которых электроны переходят от одного вещества или его части (восстановителя) к другому веществу или к другой части одного и того же вещества (окислителю), называются окислительно-восстановительными. Процесс отдачи электронов называют **окислением**. При окислении степень окисления повышается:



Процесс присоединения электронов называют **восстановлением**. При восстановлении степень окисления понижается:



Атомы или ионы, которые в данной реакции присоединяют электроны, являются **окислителями**, а которые отдают — **восстановителями**.

Электрохимическая коррозия возникает при контакте металла с электролитом. Причина данной коррозии — возникновение на поверхности металла короткозамкнутых гальванических элементов.

Электродный потенциал возникает на границе соприкосновения металла с жидкостью, например с водой или водным раствором соли этого металла. Условное обозначение такой системы Me^{z+}/Me , где Me^{z+} — потенциалопределяющие катионы металла (окисленная форма); косая черта отмечает наличие границы раздела раствор — твердая фаза; Me — металл (восстановленная форма).

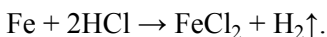
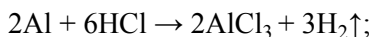
Величина электродного потенциала $\varphi(\text{Me}^{z+}/\text{Me})$, возникающего на границе металл — раствор, зависит от следующих факторов:

- природы металла (энергии его кристаллической решетки, энергии ионизации атомов металла и энергии гидратации его катионов);
- активности (эффективной концентрации) потенциалопределяющих ионов в растворе;
- температуры раствора.

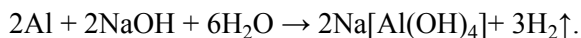
Стандартным электродным потенциалом называется потенциал, возникающий на границе раздела металл — раствор при активности потенциалопределяющих ионов в растворе 1 моль/л и температуре 298 К.

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

При взаимодействии металлов с разбавленными кислотами (за исключением разбавленной азотной кислоты) окислителем является ион водорода H^+ . К числу таких кислот относятся кислоты, не содержащие кислорода в анионе (бескислородные кислоты) (HF , HCl , HBr , HJ , H_2S , H_2Se , H_2Te) или кислоты с устойчивыми анионами, имеющие низкие окислительно-восстановительные потенциалы (H_2CO_3 , H_3BO_3 , H_3PO_4 и др.), а также разбавленная серная кислота H_2SO_4 . Разбавленные кислоты, содержащие в качестве окислителя только ионы водорода H^+ , могут взаимодействовать с относительно сильными восстановителями. В таких кислотах растворяются только металлы, окислительно-восстановительный потенциал которых ниже потенциала водородного электрода $2H^+/H_2$, т.е. с металлами, стоящими в ряду стандартных потенциалов левее водорода:



С щелочами взаимодействуют амфотерные металлы, соединения которых обладают преимущественно кислотными свойствами. В концентрированном растворе щелочи металл переходит в раствор в виде гидроксокомплексов, что способствует дальнейшему взаимодействию металлов с водой, например:



С водой при комнатной температуре взаимодействуют лишь наиболее активные металлы — щелочные и щелочно-земельные. Некоторые активные металлы (Zn , Al) практически не взаимодействуют с водой, так как в первый момент на их поверхности образуется тонкий слой нерастворимого оксида или гидроксида, препятствующий дальнейшему окислению металла. Анионы-активаторы Cl^- , Br^- , I^- и некоторые другие могут нарушать пассивное состояние металла или препятствовать его возникновению, разрушая фазовую пленку оксида либо вытесняя с поверхности металла адсорбированный кислород.

3.2. Определение степени агрессивного воздействия жидких неорганических сред на металлические конструкции

Задание: изучить процессы, происходящие при коррозии металлов в жидких неорганических средах; определить степень агрессивного воздействия жидких неорганических сред на металлические конструкции.

Исследуемые материалы: алюминий; железо; медь.

Реактивы: 1 М NaCl; 0,1 М NaOH; 0,1 М HCl; гексацианоферрат (III) калия $K_3[Fe(CN)_6]$ (красная кровяная соль).

Лабораторная посуда и оборудование: штатив для пробирок; пробирки (9 шт.)

Ход работы:

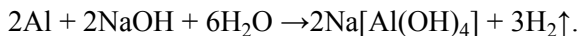
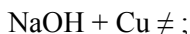
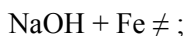
1. В 3 пробирки наливают по 5 мл водного раствора 1 М NaCl, еще в 3 пробирки — по 5 мл водного раствора 0,1 М NaOH, в оставшиеся 3 пробирки — по 5 мл водного раствора 0,1 М HCl.

2. В каждую пробирку помещают по одной грануле металла: железа, алюминия или меди. В пробирки с железом добавляют несколько капель водного раствора $K_3[Fe(CN)_6]$ — реактива на железо (II). При наличии в растворе катионов Fe^{2+} наблюдается синее окрашивание красной кровяной соли.

3. Наблюдают за происходящими процессами. Визуально оценивают внешний вид и степень коррозии образцов после воздействия жидких неорганических сред в течение одного часа и по истечении двух недель. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ.

Анионы Cl^- вызывают усиление коррозии, разрушают пассивную пленку или препятствуют ее возникновению, а также облегчают ионизацию металла, связывая ионы металла в комплексы.

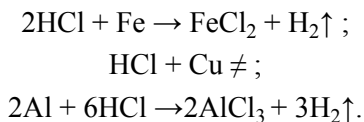
С гидроксидом натрия реагируют амфотерные металлы, т.е. алюминий. Образуется тетрагидроксоалюминат натрия, и выделяется водород:



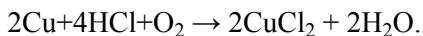
В разбавленных растворах щелочей (0,1 М) алюминий реагирует также с водой с образованием гидроксида алюминия (белый гелеобразный осадок):



С разбавленной соляной кислотой (0,1 М) реагируют металлы, стоящие в электрохимическом ряду напряжений металлов до водорода, т.е. железо и алюминий:



Однако в присутствии кислорода (т.е. на воздухе) медь также неустойчива:



Хлорид меди окрашивает раствор в голубой цвет. Коррозия начинается не сразу, как в случае с алюминием и железом, а через несколько дней.

4. Рассчитывают pH агрессивных сред и концентрацию хлорид ионов Cl^- , активизирующих коррозию.

NaCl — соль сильного основания и сильной кислоты, не гидролизует, поэтому pH нейтральный, т.е. 7. Для растворов NaOH и HCl водородный показатель рассчитывают по формулам, приведенным в лабораторной работе 1.

Концентрацию хлорид ионов рассчитывают по формуле

$$c = \frac{m}{V} = \frac{V}{V} \cdot M, \text{ г/л},$$

где v/V — молярная концентрация NaCl или HCl , моль/л; M — молярная масса хлора, г/моль.

5. По табл. 4 установить степень агрессивного воздействия исследованных жидких неорганических сред по отношению к металлическим конструкциям. По окончании работы сформулировать соответствующий вывод.

Таблица 4

Степень агрессивного воздействия жидких неорганических сред на металлические конструкции (СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии)

Неорганические жидкие среды	Водородный показатель pH	Суммарная концентрация сульфатов и хлоридов, г/л	Степень агрессивного воздействия сред
Пресные природные воды	Свыше 3 до 11	До 5	Среднеагрессивная
	То же	Свыше 5	
	До 3	Любая	
Морская вода	Свыше 6 до 8,5	Свыше 20 до 50	
Растворы неорганических кислот	До 3	Любая	Сильноагрессивная
Растворы щелочей	Свыше 11		Среднеагрессивная
Растворы солей концентрацией свыше 50 г/л	Свыше 3 до 11		Сильноагрессивная

4. Лабораторная работа 4

ЭЛЕКТРОХИМИЧЕСКАЯ КОРРОЗИЯ МЕТАЛЛОВ

Цель работы — исследование процессов, происходящих при электрохимической коррозии металлов и сплавов.

4.1. Электрохимическая коррозия металлов

При погружении пары электродов из разных металлов в растворы их солей возникает электрический ток.

Гальваническая цепь представляет собой замкнутую систему, состоящую из двух электродов, соединенных между собой внешней цепью — электронный проводник (металл) и внутренней цепью — ионный проводник (растворы электролита, соединенные солевым мостиком). В гальванической цепи происходит превращение химической энергии процессов окисления и восстановления в электрическую энергию.

Анодом в электрохимии называется электрод, на котором протекает реакция окисления, т.е. отдача электронов.

В гальванической цепи анод заряжен **отрицательно**, он посылает электроны во внешнюю цепь. Анодом всегда является электрод, материал которого легче окисляется, например более активный металл. В отличие от анода, анодный раствор из-за накопления в нем избытка катионов заряжается положительно.

Катодом в электрохимии называется электрод, на котором протекает реакция восстановления, т.е. присоединение электронов.

В гальванической цепи катод заряжен **положительно**, он получает электроны из внешней цепи. Катодом является электрод из менее активного металла, катионы которого легче восстанавливаются. В отличие от катода, катодный раствор в гальванической цепи заряжается отрицательно из-за накопления в нем анионов.

При условном обозначении гальванической цепи анод записывается слева, катод справа. Граница раздела между электродом и раствором, в который он опущен, обозначается одной чертой, а электролитический мостик, соединяющий анодный и катодный растворы, обозначается двумя чертами:

(–) Анод | Анодный раствор || Катодный раствор | Катод (+).

Способность гальванической цепи к переносу электрических зарядов характеризуется **электродвижущей силой** (ЭДС).

ЭДС гальванической цепи определяется как разность потенциалов катода и анода:

$$E = \varphi_{\text{к}} - \varphi_{\text{а}}$$

В гальванической цепи, работающей самопроизвольно, потенциал анода всегда меньше потенциала катода, и ее ЭДС — величина положительная ($E > 0$).

Если измерить ЭДС гальванической цепи, составленной из исследуемого электрода и стандартного водородного, то можно определить значение электродного потенциала исследуемого электрода.

Значение электродного потенциала численно равно ЭДС гальванической цепи, составленной из стандартного водородного электрода и электрода, потенциал которого подлежит определению и имеет знак «+», если на нем протекает процесс восстановления, и знак «-», если процесс окисления.

Условиями возникновения электрохимической коррозии являются наличие электролита и возникновение на поверхности металла короткозамкнутых гальванических элементов. Различные участки поверхности любого металла обладают разными потенциалами. При этом участки поверхности металла с более электроотрицательным потенциалом становятся анодами и разрушаются.

Причинами электрохимической коррозии могут быть:

- наличие примесей в металле;
- различная обработка отдельных участков металла;
- неодинаковые условия (окружающая среда), в которых находятся различные участки поверхности металла (неравномерная аэрация (анодом будет участок без доступа кислорода, например часть сваи, погруженная в грунт), температура (по отношению к холодным участкам, нагретые являются анодами) и др.);
- контакт двух металлов с разными электродными потенциалами (более активный металл будет анодом);
- механические напряжения (растянутая поверхность будет являться анодной, сжатая — катодной);
- действие блуждающих токов.

При взаимодействии растворенного на аноде металла с продуктами катодной реакции часто образуются труднорастворимые продукты коррозии, которые могут обладать защитными свойствами, например гидроксиды $\text{Fe}(\text{OH})_2$ и $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Таким образом, кроме первичных реакций, протекающих на катоде и аноде, на коррозию металла могут существенно влиять вторичные реакции, приводящие к образованию труднорастворимых продуктов. Эти вещества могут тормозить развитие коррозионных процессов, но иногда их присутствие приводит к появлению макронеоднородностей, например в стальных конструкциях, усиливающих коррозию и изменяющих ее характер. Участки металлических поверхностей, покрытые плотным малопроницаемым слоем ржавчины (смесь оксидов железа (II) и (III) и их гидратов), в электрохимическом отношении отличаются от участков, где такого слоя нет или он рыхлый.

Процесс отвода электронов с катодных участков называется деполяризацией. На практике чаще всего приходится встречаться с двумя типами деполяризации: водородной и кислородной. Тип деполяризации (катод-

ный процесс) зависит от реакции среды раствора электролита. В кислой среде электрохимическая коррозия протекает с водородной деполяризацией, в нейтральной и щелочной — с кислородной.

Контактная коррозия наблюдается при контакте двух разнородных металлов, т.е. тех, которые обладают разными электрохимическими свойствами. В этом случае возникает гальванопара, и коррозия называется контактной. Сочетания металлов, сильно отличающихся значениями электродных потенциалов, в технике недопустимы (например алюминий — медь). В случае коррозии, возникающей при контакте какого-либо металла со сплавом, последний имеет потенциал, соответствующий наиболее активному металлу, входящему в состав сплава. Например, при контакте латуни (сплав цинка и меди) с железом корродировать будет латунь за счет наличия в ней цинка.

Рассмотрим коррозию железа в контакте с медью в кислой и нейтральной средах. Для того чтобы определить, какой металл в паре будет выступать в роли анода, необходимо сравнить их стандартные электродные потенциалы:

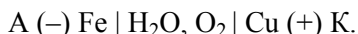
$$E^0_{\text{Fe}} = -0,44 \text{ В}, E^0_{\text{Cu}} = +0,337 \text{ В}.$$

Меньшее значение у электродного потенциала железа, следовательно, именно железо будет выступать в роли анода.

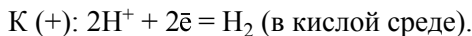
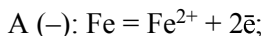
В кислой среде возникает гальванический элемент:



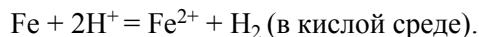
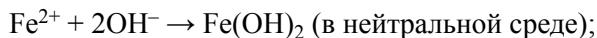
В нейтральной среде возникает гальванический элемент:



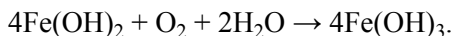
На электродах протекают следующие реакции:



У поверхности металла в электролите протекают следующие реакции:



Далее образующийся в нейтральной среде гидроксид железа (II) окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



4.2. Коррозия в результате образования гальванического элемента

Задание: изучить коррозионные процессы, происходящие при контакте двух металлов в кислой и нейтральной средах.

Исследуемые материалы: алюминий; медь.

Реактивы: 1 М NaCl; 0,4 М HCl; индикатор фенолфталеин.

Лабораторная посуда и оборудование: чашка Петри (6 шт.).

Ход работы:

1. В 3 чашки Петри наливают раствор хлорида натрия 1 М NaCl и 10 капель фенолфталеина. В первую чашку помещают пластинку алюминия, во вторую — пластинку меди, в третью — пластинки алюминия и меди, находящиеся в контакте. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ.

2. В 3 чашки Петри наливают соляную кислоту 0,4 М HCl. В первую чашку помещают пластинку алюминия, во вторую — пластинку меди, в третью — пластинки алюминия и меди, находящиеся в контакте. Наблюдают за происходящими явлениями, сравнивают интенсивность выделения водорода. Схемы опытов приведены на рис. 2.

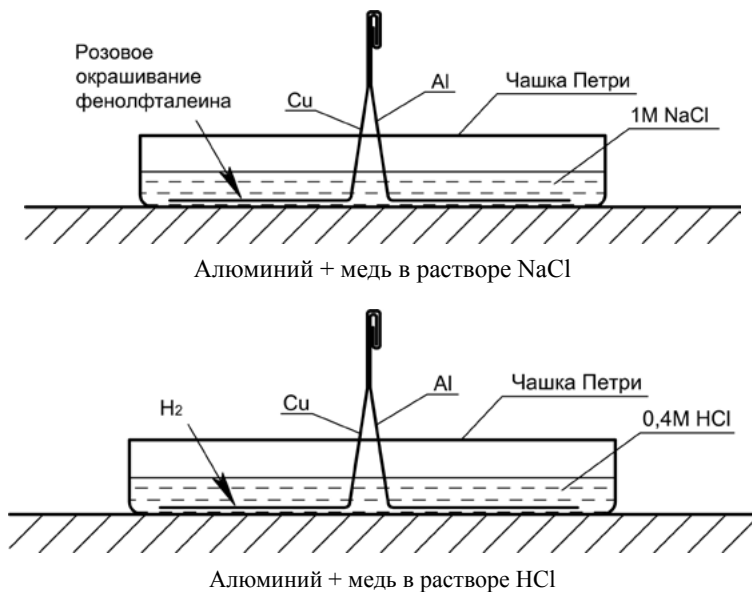
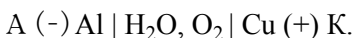


Рис. 2. Схемы опытов

3. Описывают и объясняют наблюдаемые явления. Составляют схемы образовавшихся коррозионных гальванических элементов (рис. 3) и записывают уравнения электродных процессов.

Закономерности коррозии алюминия и меди в растворах HCl и NaCl были рассмотрены в лабораторной работе 3. При контакте алюминия и меди образуется гальванический элемент: алюминий является анодом и окисляется, а медь выступает катодом. В кислой среде электрохимическая коррозия протекает с водородной депполяризацией, в нейтральной — с кислородной. В нейтральной среде образующиеся гидроксид-ионы создают щелочную среду, поэтому раствор фенолфталеина окрашивается в малиновый цвет. В кислой среде наблюдается выделение водорода на пластинке меди.

В нейтральной среде возникает гальванический элемент:



В кислой среде возникает гальванический элемент:

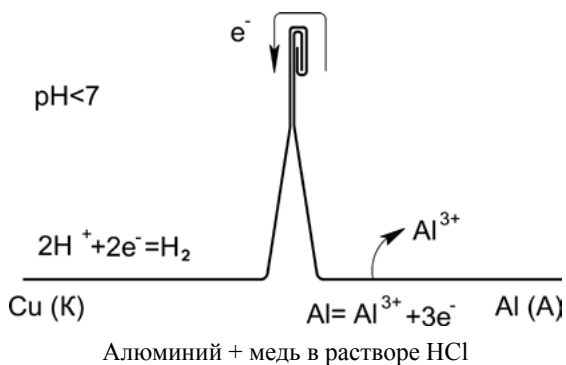
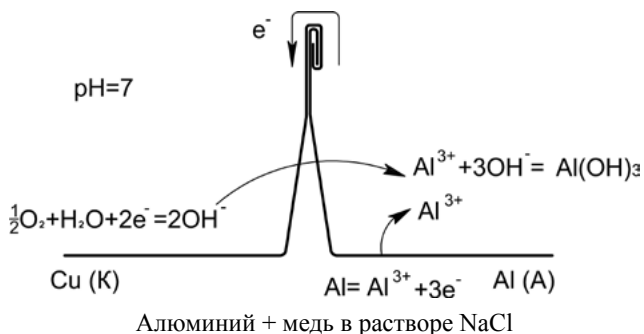
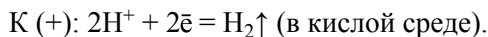
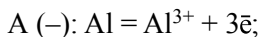
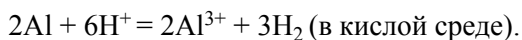
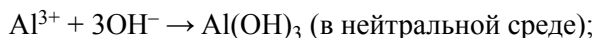


Рис. 3. Схемы образовавшихся коррозионных гальванических элементов

На электродах протекают следующие реакции:



У поверхности металла в электролите протекают следующие реакции:



4.3. Коррозия стали в условиях неравномерной аэрации

Задание: изучить коррозионные процессы стали, происходящие при неравномерной аэрации.

Исследуемые материалы: сталь.

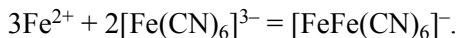
Реактивы: 1 М NaCl; гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль); фенолфталеин.

Лабораторная посуда и оборудование: пипетка.

Ход работы:

1. Стальную пластинку зачищают наждачной бумагой, промывают дистиллированной водой и высушивают фильтровальной бумагой. На поверхность пластины пипеткой наносят каплю предварительно приготовленного раствора 1 М NaCl (активатор коррозии железа), содержащего также $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (реактив на ионы Fe^{2+}).

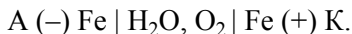
Анодные участки, где железо окисляется и переходит в состояние Fe^{2+} , обнаруживают по синему цвету образующегося гексацианоферрата железа («турбулевой сини»):



2. Через 2...3 мин добавляют каплю раствора фенолфталеина (реактив на ионы OH^-). Области, окрасившиеся в розовый цвет, соответствуют катодным участкам, где происходит процесс кислородной деполяризации с образованием гидроксид-ионов.

3. В журнале лабораторных работ изображают схему опыта и указывают на ней расположение анодных и катодных участков, записывают уравнения электродных процессов.

В нейтральной среде электрохимическая коррозия протекает с кислородной деполяризацией:



Участок металла, который расположен ближе к внешней части капли, лучше снабжается кислородом и выполняет роль катода, на нем происходит деполяризация кислорода. В центре капли доступ кислорода к металлу затруднен. Этот участок выполняет роль анода, он разрушается (рис. 4).

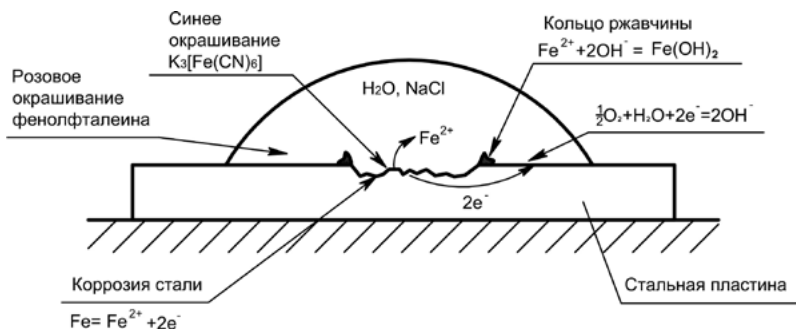
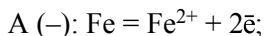
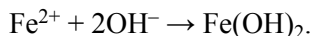


Рис. 4. Схема коррозии стали при неравномерной аэрации

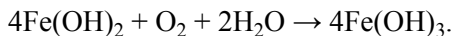
На электродах протекают следующие реакции:



На границе катодного и анодного участков в электролите протекает реакция (образуется кольцо ржавчины):



Далее образующийся гидроксид железа (II) окисляется кислородом воздуха до гидроксида железа (III):



4. Формулируют выводы по результатам работы.

5. Лабораторная работа 5

ИССЛЕДОВАНИЕ ОСНОВНЫХ МЕТОДОВ ЗАЩИТЫ МЕТАЛЛИЧЕСКИХ КОНСТРУКЦИЙ ОТ КОРРОЗИИ

Цель работы — исследование и оценка эффективности основных методов защиты металлических конструкций от коррозии.

5.1. Основные способы защиты металлических конструкций от коррозии

Как правило, выделяют 3 группы методов защиты металлических конструкций от коррозии:

- 1) конструкционные;
- 2) активные;
- 3) пассивные.

Для предотвращения коррозии в качестве **конструкционных материалов** применяют нержавеющие стали, цветные металлы.

Легирование металлов — это введение в сплав компонентов, препятствующих коррозионным процессам. Например, для предотвращения разрушения стали в нее добавляют алюминий, хром, никель, титан, вольфрам, кремний. В результате на поверхности металла образуются прочные плотные оксидные пленки, которые препятствуют коррозии. Кроме повышения коррозионной стойкости, такие стали обладают повышенной жаростойкостью (стойкость к газовой коррозии при высоких температурах) и жаропрочностью (способностью материала сохранять высокую механическую прочность при значительном повышении температуры). Так, сплав железа с добавлением 30 % хрома, 5 % алюминия и 0,5 % кремния выдерживает нагревание до 1300 °С. Этот метод защиты металлов от коррозии эффективный, но дорогой.

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

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

Медь, введенная в стали, повышает их стойкость в минеральных кислотах, а марганец повышает устойчивость к высокотемпературному окислению в средах, содержащих сернистые соединения. Сплавам медь придает термодинамическую устойчивость, так как структура медных сплавов в основном однородна. Так, простые латуни (без дополнительного легирования

различными элементами) начинают подвергаться атмосферной коррозии при длительной эксплуатации (более десятка лет).

При проектировании конструкции стараются максимально изолировать от попадания коррозионной среды, применяя клеи, герметики, резиновые прокладки. **Рациональное конструирование** — предупреждение коррозии на стадии проектирования. Например, исключение возможности контакта двух разных металлов в среде электролита, чтобы предотвратить образование коррозионного гальванического элемента, а также контакт металла с агрессивной средой и т.п.

Активные методы борьбы с коррозией направлены на изменение структуры двойного электрического слоя. Электрохимическая защита — это торможение анодных и катодных процессов.

Катодная защита осуществляется подключением защищаемого металла к отрицательному полюсу внешнего источника постоянного тока. В результате деталь становится катодом, на ее поверхности происходит восстановление элементов среды, но металл не разрушается. В качестве анода используют вспомогательный кусок металла (рельс, металлический прут, лом), который подсоединяют к положительному полюсу источника тока. Пока этот искусственный анод не разрушится, металл будет защищен. Катодную защиту широко используют для уменьшения коррозии подземных и подводных трубопроводов и стальных опор высоковольтных передач, нефтяных платформ и причалов.

Анодная, или протекторная, защита — присоединение к защищаемому металлу куска более активного металла (с меньшим значением электродного потенциала), называемого протектором. Расстояние от протектора до защищаемой конструкции составляет от 3 до 7 м, так как более близкое размещение может привести к повреждению изоляционного покрытия солями растворяющегося протектора. Например, чтобы защитить стальной корпус судна, к нему прикрепляют листы цинка. В среде электролита (например в морской воде) протектор начинает разрушаться, а защищаемое изделие выполняет функцию катода, т.е. не разрушается.

Изменение свойств коррозионной среды — способ уменьшить коррозию за счет снижения концентрации агрессивного компонента среды. Например, для уменьшения концентрации ионов водорода проводят нейтрализацию кислоты щелочью. Другой способ снижения концентрации агрессивных компонентов — добавление восстановителей, которые будут реагировать с окислителями и превращать их в безвредные с точки зрения коррозии вещества.

Можно вводить в агрессивную среду специальные вещества — замедлители, или **ингибиторы коррозии**. Ингибиторы могут действовать двумя путями: уменьшать площадь активной поверхности или изменять энергию активации коррозионных процессов. К числу неорганических ингибито-

ров относятся нитриты, хроматы, фосфаты, силикаты. Они тормозят анодную реакцию, что замедляет анодное растворение металла и благоприятствует переходу металла в пассивное состояние. К числу органических ингибиторов относятся амины, меркаптаны, органические кислоты и их соли, спирты, особенно многоосновные (этиленгликоль, глюконат натрия). Органические ингибиторы прочно адсорбируются на поверхности металла и повышают перенапряжение электродных реакций. Продукты коррозии ингибиторы не адсорбируют.

Эффективной защитой от блуждающих токов, от почвенной коррозии является дренаж, осушение почв, надежная изоляция рельсов электротранспорта, трубопроводов.

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

Основной способ защиты от коррозии металла — создание защитных покрытий — металлических, неметаллических или химических (**пассивный метод**).

Металлические покрытия — тонкий слой металла, нанесенный на поверхность защищаемого металлического изделия различными способами: термодиффузией (расплавленный металл покрытия проникает в поверхностный слой защищаемого металла); металлизацией (металл покрытия распыляют на поверхность защищаемого изделия с помощью сжатого воздуха); гальванизацией (защищаемая деталь закрепляется в качестве катода, и на ее поверхности происходит электроосаждение металла покрытия) и др.

Если металл покрытия имеет меньший электродный потенциал, чем защищаемый металл, покрытие называют **анодным**. Примером анодных покрытий на железе служат цинковое, алюминиевое, хромовое покрытия. В случае нарушения целостности покрытия, анодное покрытие будет лучше защищать металл от разрушения, так как именно металл покрытия начнет разрушаться в первую очередь. Например, при нанесении слоя цинка на железо, при нарушении целостности покрытия цинк выступает в качестве анода и будет разрушаться, а железо защищено до тех пор, пока не израсходуется весь цинк.

Если электродный потенциал покрытия больше потенциала защищаемого металла, покрытие называется **катодным**. К катодным покрытиям железа относятся оловянное, никелевое, медное и другие покрытия. При нарушении целостности такого покрытия разрушается защищаемый металл.

Неметаллические покрытия могут быть неорганические (цементный раствор, стекловидная масса) и органические (лаки, краски, битум, покрытие слоем резины и др.).

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

К **комбинированным покрытиям**, используемым для защиты стальных строительных металлоконструкций, относят металлизационно-лакокрасочные покрытия, представляющие собой двухслойные системы: нижний слой такого покрытия получен металлизацией, верхний — нанесением лакокрасочного покрытия.

К неметаллическим покрытиям относятся различные **эмали** — стеклообразные покрытия из оксидов, которые наносят при высокой температуре. При остывании такое покрытие образует красивый защитный слой, но его недостатком является высокая хрупкость. При ударах эмали дают трещины, раскалываются.

Еще один вид неметаллических покрытий — **химические покрытия**, которые образуются на поверхности металла в результате его обработки сильным окислителем, например концентрированной азотной кислотой. К методам нанесения химических покрытий относятся оксидирование, фосфатирование, азотирование, воронение стали, цементация.

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

5.2. Исследование действия ингибитора кислотной коррозии стали

Задание: исследовать действие ингибитора кислотной коррозии стали.

Исследуемые материалы: стальные гвозди.

Реактивы: 0,1 М HCl; уротропин (CH₂)₆N₄; гексацианоферрат (III) калия K₃[Fe(CN)₆] (красная кровяная соль).

Лабораторная посуда и оборудование: 2 пробирки; шпатель.

Ход работы:

1. В 2 пробирки наливают по 2 мл 0,1 М раствора HCl и добавляют по одной капле раствора K₃[Fe(CN)₆]. В первую пробирку добавляют с помощью шпателя примерно 0,15 г уротропина (гексаметилентетрамина (CH₂)₆N₄). В обе пробирки опускают предварительно зачищенные наждачной бумагой стальные гвозди.

2. Отмечают различие в интенсивности синей окраски растворов в двух пробирках. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ. Объясняют полученные результаты.

5.3. Протекторная защита свинца

Задание: изучить протекторную защиту свинца более активным металлом.

Исследуемые материалы: свинец; цинк.

Реактивы: 3%-ный раствор CH_3COOH ; 1%-ный раствор KI .

Лабораторная посуда и оборудование: 2 пробирки.

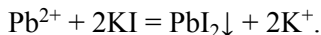
Ход работы:

1. В 2 пробирки наливают по 5 мл 3%-ного раствора уксусной кислоты и добавляют в каждую 3...4 капли 1%-ного раствора йодида калия KI . В первую пробирку помещают гранулу свинца, во вторую — гранулу свинца с закрепленной на ней гранулой цинка.

2. Наблюдают, в каких пробирках появляется желтое окрашивание. Объясняют наблюдаемые явления.

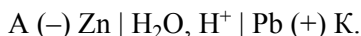
3. Составляют уравнения реакций, происходящих в пробирке со свинцом. Приводят схему коррозионного элемента, образованного цинком и свинцом. Записывают уравнения катодных и анодных процессов.

Свинец стоит в ряду напряжений металлов до водорода, поэтому он окисляется уксусной кислотой, в присутствии йодид-иона образуется желтый осадок йодида свинца:

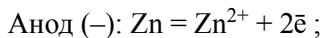


При контакте свинца с цинком образуется гальванический элемент, в котором анодом является цинк, окисляющийся до Zn^{2+} , не образующего с йодид-ионом осадка.

В кислой среде электрохимическая коррозия протекает с водородной деполяризацией, возникает гальванический элемент:



Уравнения электродных процессов:



5.4. Сравнение эффективности защитных покрытий железа

Задание: исследовать и оценить эффективность различных защитных покрытий железа.

Исследуемые материалы: луженое железо; оцинкованное железо; металлочерепица.

Реактивы: 1,0 М NaCl ; гексацианоферрат (III) калия $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ (красная кровяная соль).

Лабораторная посуда и оборудование: пипетка.

Ход работы:

1. Берут 3 пластинки: из луженого железа (белой жести — железа, покрытого слоем олова), из оцинкованного железа и из металлочерепицы. Наносят на каждую пластинку свежую царапину (до защищаемого металла) при помощи стального гвоздя.

2. Наносят на каждую царапину каплю предварительно подготовленного 1,0 М раствора NaCl с растворенным в нем $K_3[Fe(CN)_6]$. Наблюдают изменения окраски растворов на пластинках. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ.

3. Составляют схемы микрогальванических элементов, учитывая, что процесс коррозии происходит в нейтральной среде (рис. 5). Записывают уравнения анодных и катодных процессов.

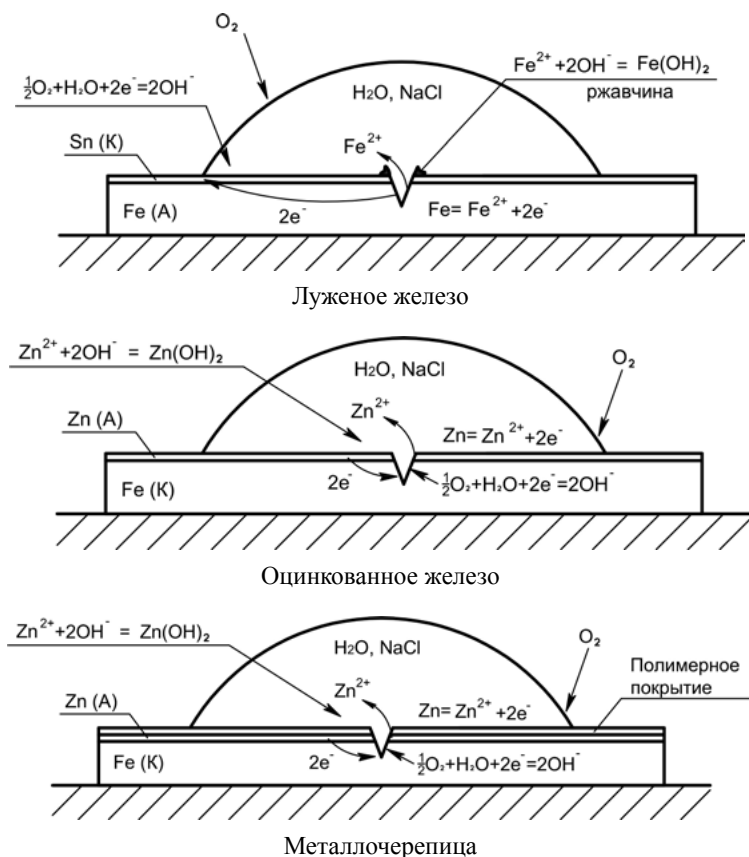


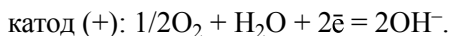
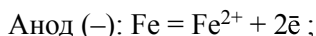
Рис. 5. Схемы коррозионных процессов

Оловянное покрытие на железе (луженое железо) является катодным, поэтому при нарушении его целостности начинается коррозия железа (оно является анодом). Цинковое покрытие выступает по отношению к железу анодным (оцинкованное железо, металлочерепица), поэтому при нарушении его целостности железо не корродирует (оно является катодом).

В нейтральной среде электрохимическая коррозия протекает с кислородной деполяризацией, возникают гальванические элементы:

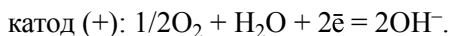
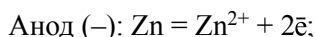
Луженое железо: А (-) Fe | H₂O, O₂ | Sn (+) К.

Уравнения электродных процессов:



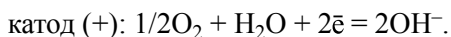
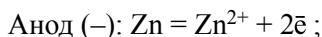
Оцинкованное железо: А (-) Zn | H₂O, O₂ | Fe (+) К.

Уравнения электродных процессов:



Металлочерепица: А (-) Zn | H₂O, O₂ | Fe (+) К.

Уравнения электродных процессов:



4. Формулируют вывод по результатам работы об эффективности различных способов защиты металлических конструкций от коррозии.

6. Лабораторная работа 6

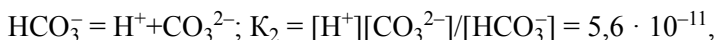
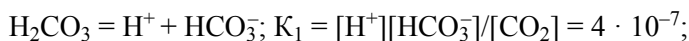
АНАЛИЗ АГРЕССИВНОСТИ ВОДНОЙ СРЕДЫ.

ОПРЕДЕЛЕНИЕ СОДЕРЖАНИЯ АГРЕССИВНОЙ УГЛЕКИСЛОТЫ

Цель работы — определение содержания агрессивной углекислоты в воде методом нейтрализации; оценка степени агрессивного воздействия исследованной воды по отношению к бетону.

6.1. Углекислотная коррозия

В природной воде всегда содержится растворенный оксид углерода (IV). При взаимодействии его с водой образуется слабая двухосновная угольная кислота H_2CO_3 , которая диссоциирует ступенчато:



где K_1 и K_2 — константы диссоциации угольной кислоты по первой и второй ступени. Порядок величин K_1 и K_2 говорит о том, что угольная кислота является весьма слабой ($K_1 < 1$ и $K_2 < 1$), а сравнение величин K_1 и K_2 — о том, что в ее растворе доминируют гидрокарбонат-ионы ($K_1 > K_2$).

Между различными формами углекислоты устанавливается динамическое равновесие (углекислотное равновесие):



Преобладание соответствующей формы определяется значением pH, солесодержанием, а также такими физическими параметрами, как температура и давление.

Из уравнений следует, что концентрация свободной углекислоты находится в прямой зависимости от концентрации водородных ионов, а концентрация карбонатных ионов — в обратной (табл. 5).

Таблица 5

Зависимость содержания отдельных форм CO_2 от pH при 25 °С

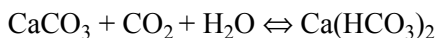
Форма	Содержание отдельных форм CO_2 , %									
	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11	
Свободная	99,5	95,4	67,7	17,3	2,0	1,0	0,2	—	—	
Гидрокарбонатная	0,5	4,6	32,3	82,7	97,4	97,8	94,1	62,5	14,3	
Карбонатная	—	—	—	—	0,6	1,2	5,7	37,5	85,7	
pH	4	5	6	7	8	8,3	9	10	11	

При $\text{pH} < 4,2$ в природных водах содержится только свободная углекислота и ионы HCO_3^- , причем с возрастанием pH увеличивается концентрация HCO_3^- ионов и понижается концентрация свободной угольной кислоты. При $\text{pH} = 8,4$ в воде присутствуют практически только гидрокарбонаты (99,7 %). При дальнейшем увеличении pH в воде наряду с гидрокарбонат-ионами HCO_3^- появляются карбонат-ионы CO_3^{2-} , которые при $\text{pH} > 10$ становятся преобладающими.

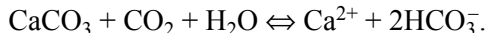
Концентрация свободной углекислоты в поверхностных водах зависит от парциального давления оксида углерода (IV) в атмосфере, а также от температуры и может достигать 10...30 мг/л. В подземных водах содержание свободной углекислоты может быть более значительным — сотни миллиграммов на литр.

Связанной считается углекислота в форме карбонатов.

В природных водах гидрокарбонат и карбонат-ионы связаны с ионами кальция. При наличии ионов кальция углекислотное равновесие выражается уравнением



или в ионном виде

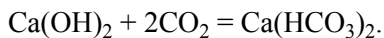
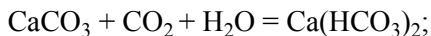


При увеличении концентрации CO_2 , в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие сдвигается вправо (\rightarrow). Нерастворимые карбонаты переходят в растворимые гидрокарбонаты.

При уменьшении концентрации CO_2 , в соответствии с принципом Ле-Шателье, равновесие сдвигается влево (\leftarrow). Растворимые гидрокарбонаты переходят в нерастворимые карбонаты.

Высокое содержание свободной двуокиси углерода делает воду агрессивной по отношению к строительным материалам (особенно к бетону) и к металлам. Разрушающее действие такой воды заключается в образовании растворимых гидрокарбонатов, вследствие чего структура материала нарушается. Агрессивное действие воды зависит от общего равновесия форм CO_2 , а также других веществ, присутствующих в воде, от температуры и т.п. Агрессивно воздействует не вся присутствующая в воде свободная CO_2 , а лишь ее определенная часть, величина которой зависит от содержания гидрокарбонатной CO_2 и называется агрессивной двуокисью углерода. Под понятием «агрессивная CO_2 » принято подразумевать CO_2 , агрессивную по отношению к карбонату кальция.

Протекающие при разрушении бетона реакции можно выразить следующими уравнениями:



Для определения содержания агрессивной углекислоты пользуются специальной пробой воды, к которой при взятии был добавлен карбонат кальция (в склянку вносят навеску порошка карбоната кальция из расчета 4 г на 0,5 дм³ воды и взбалтывают или перемешивают на мешалке в течение 12 ч непрерывно). Агрессивная углекислота реагирует с карбонатом кальция с образованием эквивалентного количества гидрокарбонат-ионов.

6.2. Определение концентрации гидрокарбонат-ионов в пробе при наличии свободной углекислоты

Задание: определить концентрацию гидрокарбонат-ионов в пробе воды при наличии свободной углекислоты.

Исследуемые материалы: углекислотная вода.

Реактивы: 0,1 М НСl; индикатор метилоранж.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан 100 мл; бюретка.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают при помощи мерного цилиндра 100 мл исследуемой воды, прибавляют 1...2 капли индикатора метилового оранжевого.

2. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М НСl до перехода окраски из желтой в светло-розовую. Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема стандартного раствора 0,1 М НСl, израсходованного на титрование.

3. Концентрацию гидрокарбонат-иона рассчитывают по формуле

$$c_{\text{HCO}_3^-}(\text{I}) = \frac{\bar{V}_{\text{НСl}}(\text{I}) \cdot c_{\text{НСl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ ммоль/л,}$$

где $\bar{V}_{\text{НСl}}(\text{I})$ — среднее значение объема раствора НСl, израсходованного на титрование, мл; $c_{\text{НСl}}$ — концентрация (нормальность) раствора НСl, моль/л; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем пробы воды, мл.

6.3. Определение концентрации гидрокарбонат-ионов в пробе после обработки порошком карбоната кальция

Задание: определить концентрацию гидрокарбонат-ионов в пробе воды после обработки порошком карбоната кальция.

Исследуемые материалы: углекислотная вода, обработанная в течение одних суток порошком карбоната кальция.

Реактивы: 0,1 М НСl; индикатор метилоранж.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан 100 мл; бюретка.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. В коническую колбу емкостью 250 мл наливают при помощи мерного цилиндра 100 мл исследуемой воды, обработанной порошком карбоната кальция и отфильтрованной, затем прибавляют 1...2 капли индикатора метилового оранжевого.

2. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М НСl до перехода окраски из желтой в светло-розовую. Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема стандартного раствора 0,1 М НСl, израсходованного на титрование.

3. Концентрацию гидрокарбонат-иона рассчитывают по формуле:

$$c_{\text{HCO}_3^-}(2) = \frac{\bar{V}_{\text{HCl}}(2) \cdot c_{\text{HCl}} \cdot 1000}{V_{\text{H}_2\text{O}}}, \text{ ммоль/л,}$$

где $\bar{V}_{\text{HCl}}(2)$ — среднее значение объема раствора НСl, израсходованного на титрование пробы, обработанной карбонатом кальция, мл; c_{HCl} — концентрация (нормальность) раствора НСl, моль/л; $V_{\text{H}_2\text{O}}$ — объем пробы воды, мл.

6.4. Определение содержания агрессивной углекислоты

Задание: рассчитать содержание агрессивной углекислоты в пробе воды; установить степень агрессивности среды по отношению к бетонным конструкциям.

Расчет основан на определении свободной двуокиси углерода, избыточной по отношению к той ее части, которая находится в равновесии с гидрокарбонат-ионами (HCO_3^-).

$$c_{\text{CO}_2}(\text{агрессивная}) = (c_{\text{HCO}_3^-}(2) - c_{\text{HCO}_3^-}(1)) \cdot M(1/2\text{CO}_2), \text{ мг/л,}$$

где $M(1/2CO_2)$ — молярная масса эквивалента CO_2 (22 г/моль); $c_{HCO_3^-}(1)$ — концентрация гидрокарбонат-иона в пробе исследуемой воды, ммоль/л; $c_{HCO_3^-}(2)$ — концентрация гидрокарбонат-иона в пробе исследуемой воды, обработанной порошком карбоната кальция, ммоль/л.

Таблица 6

**Степень агрессивного воздействия углекислой воды на бетон
(СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии)**

Показатель агрессивности	Значения при марке бетона по водонепроницаемости				Степень агрессивного воздействия среды на бетон
	W4	W6	W8	W10...W12	
Содержание агрессивной углекислоты CO_2 , мг/дм ³	Свыше 10 до 40	Свыше 40 до 100	Свыше 100	—	Слабо-агрессивная
	Свыше 40	Свыше 100	—	—	Средне-агрессивная

Рассчитав содержание агрессивной углекислоты в исследуемой воде, пользуясь табл. 6, установить степень агрессивности среды по отношению к бетонным конструкциям и сделать соответствующие выводы. Предложить рациональные способы защиты.

7. Лабораторная работа 7

ИЗУЧЕНИЕ АГРЕССИВНОГО ВОЗДЕЙСТВИЯ ЖИДКИХ НЕОРГАНИЧЕСКИХ СРЕД НА БЕТОННЫЕ КОНСТРУКЦИИ

Цель работы — изучение процессов, происходящих при воздействии агрессивных жидких неорганических сред на бетонные конструкции.

7.1. Общие сведения о коррозии бетона

Бетон — искусственный каменный материал, получаемый в результате затвердевания рационально подобранной, тщательно перемешанной и уплотненной бетонной смеси, состоящей из вяжущего вещества, воды, заполнителей и добавок. Самым распространенным вяжущим для тяжелого бетона является портландцемент.

Процессы, происходящие при коррозии бетона, обычно подразделяют на 3 вида (по В.М. Москвину):

- **коррозия I вида** — растворение и вымывание гидроксида кальция (коррозия выщелачивания);
- **коррозия II вида** — образование легкорастворимых солей, выносимых из бетона во внешнюю среду, в результате взаимодействия гидроксида кальция и других составных частей цементного камня с агрессивными веществами (кислотная, углекислотная, магниезиальная коррозия и др.);
- **коррозия III вида** — образование в порах новых соединений, занимающих больший объем, чем исходные продукты реакции, что вызывает появление внутренних напряжений в бетоне и его растрескивание (сульфоалюминатная, щелочная коррозия).

Выщелачивание бетона при фильтрации или потоке воды приводит к сильному повреждению бетонных конструкций. Вода растворяет $\text{Ca}(\text{OH})_2$ и разлагает гидратированные силикатные и алюминатные фазы. Гидроксид кальция $\text{Ca}(\text{OH})_2$ растворяется быстрее других фаз, а его содержание составляет до 15...20 % массы всех продуктов гидратации портландцемента. Скорость выщелачивания зависит от плотности и проницаемости бетона, скорости фильтрации или течения воды, температуры воды и концентрации растворенных в воде веществ. Наиболее интенсивно процесс выщелачивания происходит при действии на бетон мягких вод.

Уменьшение концентрации гидроксида кальция приводит к гидролизу гидросиликатов и гидроалюминатов кальция. На поверхности бетона при этом создается слой продуктов коррозии цементного камня. Если они сохраняются на месте, например на бетонных фундаментах, находящихся в грунте, или в резервуарах, работающих при постоянном заполнении водой, скорость коррозии со временем уменьшается, поскольку возрастает диффузное сопротивление слоя образовавшихся продуктов. При медлен-

ной фильтрации, когда скорость поступления воды мала, образуется пересыщенный раствор гидроксида кальция. Из этого раствора гидроксид кальция выпадает в осадок, заполняя поры бетона, тем самым упрочняя его. Скорость коррозии замедляется еще и потому, что продукты коррозии препятствуют дальнейшей диффузии гидроксида кальция из цементного камня.

При удалении продуктов коррозии с поверхности, например при большой скорости движения, скорость коррозионного процесса может оставаться постоянной. Наиболее опасны растворение и вынос гидроксида кальция для бетонных и железобетонных, в особенности тонкостенных, конструкций при напорном действии воды. При постоянной фильтрации воды $\text{Ca}(\text{OH})_2$ из бетона будет вымываться в количестве, пропорциональном количеству профильтровавшейся воды (в расчете на единицу объема бетона) и средней концентрации гидроксида в этой воде. При удалении $\text{Ca}(\text{OH})_2$ до 20 % от общего первоначального содержания в цементном камне его прочность значительно снижается.

При втором типе коррозии в бетоне образуются малорастворимые рыхлые вещества, не обладающие вяжущими свойствами и не способные препятствовать дальнейшему развитию коррозии, или легко растворимые продукты, вымываемые из бетона во внешнюю среду. Образование этих соединений является итогом ряда обменных реакций, протекающих под действием кислот и солей.

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

Соли, растворенные в воде, также могут вызывать коррозию бетона. Для данного вида коррозии наиболее характерны обменные реакции. Скорость коррозии зависит как от состава этих солей, так и от продуктов их взаимодействия.

Третий вид коррозии связан с накоплением и действием новообразований в порах и капиллярах бетона, при заполнении которых в толще бетона могут возникать внутренние напряжения, приводящие к разрушению. Чаще всего такие процессы происходят при взаимодействии с сульфатами (сульфоалюминатная коррозия). В цементном клинкере всегда присутствуют щелочные металлы, а в качестве заполнителей могут присутствовать породы, содержащие аморфный кремнезем. В присутствии воды начинается процесс гидролиза, в результате которого образуются щелочные растворы NaOH , KOH (щелочная коррозия). Уже при обычных температурах между кремнеземом и растворами щелочей происходят химические реакции, в результате которых образуются аморфные силикаты калия и натрия. В бетоне появляется сеть трещин, поверхность шелушится.

7.2. Воздействие раствора кислоты

Задание: определить массовую долю гидроксида кальция, вступившего в реакцию с кислотой, от общей массы цементного камня.

Исследуемые материалы: цементный камень.

Реактивы: 0,1 М HCl; 0,1 М NaOH; индикатор фенолфталеин.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан объемом 250 мл; бюретка; пипетка Мора; мерный цилиндр.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. При помощи бюретки или пипетки Мора в стакан объемом 250 мл наливают 75,00 мл стандартного водного раствора 0,1 М HCl. В раствор помещают предварительно взвешенный образец цементного камня и оставляют на 30 мин.

2. Образец цементного камня извлекают из раствора кислоты, промывают дистиллированной водой. Избыток влаги удаляют с образца при помощи фильтровальной бумаги. На образец наносят 1...2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Наблюдают изменение окраски. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ.

3. В коническую колбу для титрования из стакана отбирают аликвоту пипеткой Мора на 10,00 мл. При помощи мерного цилиндра пробу разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Прибавляют 1...2 капли индикатора фенолфталеина.

4. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М NaOH до появления светло-розовой окраски. Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема стандартного раствора, израсходованного на титрование.

5. Расчет концентрации кислоты после взаимодействия с цементным камнем производят по формуле

$$c_{\text{HCl}}(2) = \frac{\bar{V}_{\text{NaOH}} \cdot c_{\text{NaOH}}}{10}, \text{ моль/л,}$$

где \bar{V}_{NaOH} — среднее значение объема раствора NaOH, израсходованного на титрование, мл; c_{NaOH} — концентрация (молярность) раствора NaOH, моль/л.

6. Массу гидроксида кальция, вступившего в реакцию с кислотой, находят по формуле

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{(c_{\text{HCl}}(1) - c_{\text{HCl}}(2)) \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot 75}{2 \cdot 1000},$$

где c_{HCl} (1) — концентрация кислоты до взаимодействия с цементным камнем; c_{HCl} (2) — концентрация кислоты после взаимодействия с цементным камнем; $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,093$ г/моль — молярная масса гидроксида кальция.

7. Массовую долю гидроксида кальция, вступившего в реакцию с кислотой, от общей массы цементного камня находят по формуле

$$\omega = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{m} 100 \%,$$

где $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ — масса гидроксида кальция, г; m — масса образца цементного камня, г.

8. Визуально оценивают внешний вид и степень коррозии образца после воздействия раствора кислоты. Объясняют полученные результаты.

7.3. Воздействие дистиллированной воды

Задание: определить массовую долю гидроксида кальция, вымытого из цементного камня, от общей массы цементного камня.

Исследуемые материалы: цементный камень.

Реактивы: 0,1 М HCl; индикатор фенолфталеин.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан объемом 250 мл; бюретка; пипетка Мора; мерный цилиндр.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. При помощи бюретки или пипетки Мора в стакан объемом 250 мл наливают 75,00 мл дистиллированной воды. В воду помещают предварительно взвешенный образец цементного камня и оставляют на 30 мин.

2. Образец цементного камня извлекают, промывают дистиллированной водой. Избыток влаги удаляют с образца при помощи фильтровальной бумаги. На образец наносят 1...2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Наблюдают изменение окраски. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ.

3. В коническую колбу для титрования из стакана отбирают аликвоту пипеткой Мора на 10,00 мл. При помощи мерного цилиндра пробу разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Прибавляют 1...2 капли индикатора фенолфталеина.

4. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М HCl до исчезновения светло-розовой окраски. Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема стандартного раствора, израсходованного на титрование.

5. Расчет концентрации гидроксид-ионов, вымытых дистиллированной водой из цементного камня, производят по формуле

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{\bar{V}_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}{10}, \text{ моль/л,}$$

где \bar{V}_{HCl} — среднее значение объема раствора HCl, израсходованного на титрование, мл; c_{HCl} — концентрация (молярность) раствора HCl, моль/л.

6. Массу гидроксида кальция, вымытого дистиллированной водой из цементного камня, находят по формуле

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot 75}{2 \cdot 1000},$$

где c_{OH^-} — концентрация гидроксид-ионов, вымытых дистиллированной водой из цементного камня; $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,093$ г/моль — молярная масса гидроксида кальция.

7. Массовую долю гидроксида кальция, вымытого из цементного камня, от общей массы цементного камня находят по формуле

$$\omega = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{m} 100 \%,$$

где $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ — масса гидроксида кальция, г; m — масса образца цементного камня, г.

8. Визуально оценивают внешний вид и степень коррозии образца после воздействия дистиллированной воды. Объясняют полученные результаты.

7.4. Воздействие 1 М раствора NaCl

Задание: определить массовую долю гидроксида кальция, вымытого из цементного камня, от общей массы цементного камня.

Исследуемые материалы: цементный камень.

Реактивы: 1 М NaCl; 0,1 М HCl; индикатор фенолфталеин.

Лабораторная посуда и оборудование: коническая колба для титрования объемом 250 мл; мерный стакан объемом 250 мл; бюретка; пипетка Мора; мерный цилиндр.

Уравнение реакции: $\text{H}^+ + \text{OH}^- \leftrightarrow \text{H}_2\text{O}$.

Ход работы:

1. При помощи бюретки или пипетки Мора в стакан объемом 250 мл наливают 75,00 мл 1 М раствора NaCl. В раствор помещают предварительно взвешенный образец цементного камня и оставляют на 30 мин.

2. Образец цементного камня извлекают, промывают дистиллированной водой. Избыток влаги удаляют с образца при помощи фильтровальной бумаги. На образец наносят 1...2 капли спиртового раствора фенолфталеина. Наблюдают изменение окраски. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ.

3. В коническую колбу для титрования из стакана отбирают аликвоту пипеткой Мора на 10,00 мл. При помощи мерного цилиндра пробу разбавляют дистиллированной водой до 100 мл. Прибавляют 1...2 капли индикатора фенолфталеина.

4. Анализируемый раствор титруют стандартным раствором 0,1 М НСl до исчезновения светло-розовой окраски. Титрование проводят не менее трех раз, находят среднее значение объема стандартного раствора, израсходованного на титрование.

5. Расчет концентрации гидроксид-ионов, вымытых раствором NaCl из цементного камня, производят по формуле

$$c_{\text{OH}^-} = \frac{\bar{V}_{\text{HCl}} \cdot c_{\text{HCl}}}{10}, \text{ моль/л,}$$

где \bar{V}_{HCl} — среднее значение объема раствора НСl, израсходованного на титрование, мл; c_{HCl} — концентрация (молярность) раствора НСl, моль/л.

6. Массу гидроксида кальция, вымытого раствором NaCl из цементного камня, находят по формуле

$$m(\text{Ca}(\text{OH})_2) = \frac{c_{\text{OH}^-} \cdot M(\text{Ca}(\text{OH})_2) \cdot 75}{2 \cdot 1000},$$

где c_{OH^-} — концентрация гидроксид-ионов, вымытых раствором NaCl из цементного камня; $M(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 74,093$ г/моль — молярная масса гидроксида кальция.

7. Массовую долю гидроксида кальция, вымытого из цементного камня, от общей массы цементного камня находят по формуле

$$\omega = \frac{m(\text{Ca}(\text{OH})_2)}{m} 100 \%,$$

где $m(\text{Ca}(\text{OH})_2)$ — масса гидроксида кальция, г; m — масса образца цементного камня, г.

8. Визуально оценивают внешний вид и степень коррозии образца после воздействия раствора NaCl. Объясняют полученные результаты.

8. Лабораторная работа 8

ИССЛЕДОВАНИЕ КОРРОЗИОННЫХ ПРОЦЕССОВ ПРИ КОНТАКТЕ ДРЕВЕСИНЫ, БИТУМНЫХ И ПОЛИМЕРНЫХ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ С АГРЕССИВНЫМИ СРЕДАМИ

Цель работы — изучение процессов, происходящих при воздействии жидких и газообразных агрессивных сред на древесину, битумные и полимерные строительные материалы; определение степени агрессивного воздействия жидких и газообразных сред на деревянные конструкции.

8.1. Общие сведения о коррозии органических строительных материалов

Коррозия древесины заключается в ее разрушении под воздействием химически агрессивных веществ — кислот, щелочей, солей — в жидком, твердом или газообразном состоянии. Жидкие и твердые вещества действуют на древесину непосредственно, а газообразные — лишь на влажную поверхность древесины, образуя на ней химически агрессивные растворы. Пыль некоторых веществ, например калийных солей, осаждается в порах и щелях древесины, расширяется при увлажнении и ослабляет связи между ее волокнами.

Активность процесса коррозии древесины зависит от степени концентрации агрессивной среды и ее температуры. Слабая агрессивная среда, например минеральные кислоты концентрации до 5 % и пыль калийных солей, оказывает лишь незначительное поверхностное агрессивное воздействие на древесину и практически не снижает прочности деревянных конструкций. В таких средах древесина является химически стойким материалом, гораздо более долговечным, чем металл, бетон и железобетон, для которых такие среды химически агрессивны. Средние и сильные агрессивные среды, например минеральные кислоты концентрации выше 5 %, оказывают разрушительное воздействие на древесину, тем более активное, чем выше их концентрация и температура. При этом древесина приобретает сначала цветную, затем темную окраску, растворяются целлюлоза и лигнин, нарушаются связи между волокнами и прочность древесины резко уменьшается.

Коррозия полимерных материалов — результат преодоления сил взаимодействия между атомами или молекулами, которое происходит под влиянием различных окислительных агентов, термического, радиационного, механического воздействия и других факторов. Итогом указанных воздействий являются различные деструктивные процессы. Окислительная деструкция полимеров происходит при действии на ма-

териал кислорода или озона. В условиях эксплуатации полимерных материалов кислород воздействует на полимеры при одновременном влиянии солнечного излучения, влаги и температурных колебаний. При этом изменяется структура полимеров, что называется старением. Термическая деструкция происходит под действием температуры. Тепловое воздействие на полимеры, как правило, сопровождается изменением химического состава звеньев макромолекул, кратности связей, перегруппировкой атомов, появлением новых функциональных групп, а также деполимеризацией. Термическая деструкция может вызвать полное разложение полимера — вплоть до образования мономеров. Химическая деструкция происходит под действием агрессивной (чаще окислительной) среды. Окислительная реакция активизируется под влиянием света (фотохимическая деструкция).

Биологическая деструкция, как правило, вызывается плесневыми грибами. Пигменты, выделяющиеся в процессе жизнедеятельности микроорганизмов, окрашивают материал в различные цвета.

8.2. Изучение агрессивного воздействия газовых сред на древесину, битумные и полимерные строительные материалы

Задание: изучить процессы, происходящие при газовой коррозии древесины, битумных и полимерных материалов; определить степень агрессивного воздействия газовых неорганических сред на деревянные конструкции.

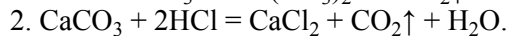
Исследуемые материалы: древесина; ПВХ сайдинг; стеклоизол.

Агрессивные газовые среды: оксид азота (IV) — NO_2 ; оксид углерода (IV) — CO_2 .

Реактивы: Cu ; HNO_3 _(конц); CaCO_3 ; HCl _(конц).

Лабораторная посуда и оборудование: стакан на 250 мл (2 шт.); бюкс низкий (2 шт.); бюкс высокий (2 шт.); часовое стекло (2 шт.); шпатель; весы.

Уравнения реакций получения агрессивных газовых сред:



Ход работы:

1. В 2 стакана объемом 250 мл помещают открытые низкие бюксы с образцами сухой древесины, ПВХ сайдинга и стеклоизола (образцы не должны касаться друг друга).

2. Работа проводится под тягой.

В первый стакан помещают высокий бюкс с 5 мл (избыток) концентрированной азотной кислоты HNO_3 и добавляют 0,1 г меди Cu , стакан быстро накрывают часовым стеклом на 30 мин. Аналогично во второй стакан помещают высокий бюкс с 5 мл (избыток) концентрированной со-

ляной кислоты HCl и добавляют 0,2 г карбоната кальция CaCO₃, после чего стакан быстро накрывают часовым стеклом на 30 мин.

3. По истечении 30 мин визуально оценивают внешний вид и степень коррозии образцов после воздействия агрессивных газовых сред. Результаты вносят в журнал лабораторных работ и объясняют полученные результаты.

4. По уравнению реакции получения оксида азота (IV) и оксида углерода (IV) рассчитывают их концентрацию в стакане известного объема:

$$m_{\text{NO}_2} = \frac{2 \cdot m_{\text{Cu}} \cdot M_{\text{NO}_2}}{M_{\text{Cu}}}, \quad c_{\text{NO}_2} = \frac{m_{\text{NO}_2}}{V};$$

$$m_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CaCO}_3} \cdot M_{\text{CO}_2}}{M_{\text{CaCO}_3}}, \quad c_{\text{CO}_2} = \frac{m_{\text{CO}_2}}{V},$$

где $V = 250$ мл.

5. Пользуясь табл. 2 и 7, определяют степень агрессивности газовых сред установленной концентрации по отношению к деревянным конструкциям и формулируют соответствующий вывод.

Таблица 7

**Степень агрессивного воздействия газообразных сред
на деревянные конструкции
(СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии)**

Зона влажности	Группа газов	Степень агрессивного воздействия
Нормальная	A	Неагрессивная
	B	
	C	Слабоагрессивная
	D	Среднеагрессивная

8.3. Изучение агрессивного воздействия жидких сред на древесину, битумные и полимерные строительные материалы

Задание: изучить процессы, происходящие при коррозии древесины, битумных и полимерных строительных материалов в жидких средах; определить степень агрессивного воздействия жидких сред на деревянные конструкции.

Исследуемые материалы: древесина; ПВХ сайдинг; стеклоизол.

Реактивы: 15 % NaOH; 15 % H₂SO₄; 10 % CH₃COOH.

Лабораторная посуда и оборудование: штатив для пробирок; пробирки (9 шт.)

Ход работы:

1. В каждые 3 пробирки наливают по 10 мл водных растворов: 15 % NaOH, 15 % H₂SO₄, 10 % CH₃COOH. В пробирки помещают образцы сухой древесины, ПВХ сайдинга и стеклоизола и оставляют на 30 мин.

2. Визуально оценивают внешний вид и степень коррозии образцов после воздействия различных жидких сред и объясняют полученные результаты. Наблюдения фиксируют в журнале лабораторных работ.

3. По табл. 8 устанавливают степень агрессивного воздействия исследованных жидких сред по отношению к деревянным конструкциям и формулируют соответствующий вывод.

Таблица 8

Степень агрессивного воздействия жидких неорганических сред на деревянные конструкции (СП 28.13330.2017 Защита строительных конструкций от коррозии)

Среда	Концентрация, %	Степень агрессивного воздействия
Кислота серная	До 5	Слабоагрессивная
	Свыше 5 до 10	Среднеагрессивная
	Свыше 10	Сильноагрессивная
Растворы органических кислот: уксусной, лимонной, щавелевой	—	Слабоагрессивная
Щелочи	До 2 и свыше 30	Среднеагрессивная
	Свыше 2 до 30	Сильноагрессивная

4. По окончании работы формулируют выводы о стойкости органических строительных материалов (древесины, битумных и полимерных материалов) по отношению к различным видам коррозии.

Библиографический список

1. Коряков А.С. Коррозионная стойкость строительных металлических конструкций [Электронный ресурс] : учебное пособие / А.С. Коряков. — Электрон. текстовые дан. — М. : МГСУ, Ай Пи Эр Медиа, ЭБС АСВ, 2016. — 55 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/47683.html>. — ЭБС «IPRbooks».
2. Добшиц Л.М. Материалы на минеральной основе для защиты строительных конструкций от коррозии [Электронный ресурс] : учебное пособие / Л.М. Добшиц, Т.И. Ломоносова. — Электрон. текстовые дан. — М. : Учебно-методический центр по образованию на железнодорожном транспорте, 2015. — 80 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/45275.html>. — ЭБС «IPRbooks».
3. Зарубина Л.П. Защита зданий, сооружений, конструкций и оборудования от коррозии. Биологическая защита [Электронный ресурс] : материалы, технология, инструменты и оборудование / Л.П. Зарубина. — Электрон. текстовые дан. — М. : Инфра-Инженерия, 2015. — 224 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/40229.html>. — ЭБС «IPRbooks».
4. Коррозия строительных материалов [Электронный ресурс] : монография / В.Н. Вернигорова [и др.]. — Электрон. текстовые дан. — М. : Палеотип, 2007. — 175 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/48677.html>. — ЭБС «IPRbooks».
5. Основы аналитической химии : В 2 кн. Кн. 1. Общие вопросы. Методы разделения : учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Academia, 2014. — 400 с.
6. Основы аналитической химии : В 2 кн. Кн. 2. Методы химического анализа : учебник для вузов / Ю.А. Золотов, Е.Н. Дорохова, В.И. Фадеева и др.; под ред. Ю.А. Золотова. — 6-е изд., перераб. и доп. — М. : Academia, 2014. — 416 с.
7. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования [Электронный ресурс] : учебное пособие / М.И. Жарский [и др.]. — Электрон. текстовые дан. — Минск : Вышэйшая школа, 2012. — 303 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/20220.html>. — ЭБС «IPRbooks».
8. Наумов С.В. Материаловедение. Защита от коррозии [Электронный ресурс] : учебно-методическое пособие / С.В. Наумов, А.Я. Самуилов. — Электрон. текстовые дан. — Казань : Казанский национальный исследовательский технологический университет, 2012. — 84 с. — Режим доступа: <http://www.iprbookshop.ru/60479.html>. — ЭБС «IPRbooks».