

МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ РЕСПУБЛИКИ БЕЛАРУСЬ

УЧРЕЖДЕНИЕ ОБРАЗОВАНИЯ  
«БРЕСТСКИЙ ГОСУДАРСТВЕННЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ»

Кафедра инженерной экологии и химии

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

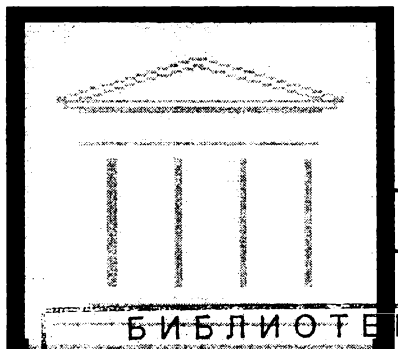
к лабораторным и практическим работам по курсам  
«Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия»

*по теме*

**«Физико-химические основы процессов коррозии минеральных строительных материалов»**

для студентов специальностей:

- 1-53 01 01 Автоматизация технологических процессов и производств
- 1-70 01 01 Производство строительных изделий и конструкций
- 1-70 02 01 Промышленное и гражданское строительство
- 1-70 02 02 Экспертиза и управление недвижимостью
- 1-70 03 01 Автомобильные дороги



Брест 2007

УДК 543.371(07)

Методические указания содержат краткие теоретические положения о физико-химических процессах коррозии различных минеральных материалов, используемых в строительной технологии, и описание лабораторной работы, предусмотренной программами курсов «Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия» для студентов инженерно-строительных специальностей Брестского государственного технического университета. В указания также включены сведения по технике безопасности при работе в химической лаборатории и индивидуальные контрольные задания для управляемой самостоятельной работы.

Составители: Басов С.В., к.т.н., доцент  
Тур Э.А., к.т.н., доцент  
Левчук Н.В., ассистент

Рецензент: Голуб Н.М., к.х.н., доцент, зав. кафедрой. Брестский государственный университет им. А.С. Пушкина. Кафедра химии.

# I. ТЕОРЕТИЧЕСКИЕ ОСНОВЫ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ

## Введение

В процессе эксплуатации зданий и сооружений конструкции и материалы, из которых они изготовлены, подвергаются многочисленным природным, технологическим и эксплуатационным воздействиям.

Факторы, воздействующие на здания и сооружения, можно разделить на *внешние* (природные и искусственные) и *внутренние* (технологические и функциональные) [1].

*Внешние воздействия* – температура; радиация (в том числе – солнечная); воздушные потоки (ветер), осадки и влага (дождь, град, снег); химические вещества; грозовые разряды; электромагнитные волны и блуждающие токи; звуковые колебания (шум) и вибрации; биологические вредители; давление грунта; морозное пучение, сейсмические волны и т.д.

*Внутренние воздействия* – нагрузки постоянные, временные и кратковременные (собственный вес, оборудование, мебель, люди и т.д.); технологический (функциональный) процесс (удары, вибрации, истирания, работа оборудования, пролив жидкости и т.д.); колебания температуры и влажности; химические вещества; биологические вредители.

*Долговечность* материалов, конструкций и зданий (сооружений) в целом определяется временем, в течение которого они сохраняют свои эксплуатационные качества на заданном уровне. Различают *физическую* и *моральную* долговечность и обратные им понятия – *физический* и *моральный износ*.

Физический износ обусловлен:

– силовыми воздействиями нагрузок, вызывающих объемное напряженное состояние материала или конструкции;

– агрессивным воздействием окружающей среды.

*Агрессивной* является среда, под воздействием которой изменяется структура и свойства материалов конструкций, что приводит к непрерывному снижению их прочности и, соответственно, к постепенному разрушению.

Совокупность самопроизвольных процессов взаимодействия материала с агрессивной окружающей средой, приводящих к постепенному изменению его свойств и в конечном итоге – к разрушению, называют *коррозией материала*.

Вещества и явления, способствующие разрушению материала, называются *стимуляторами*, содействующими коррозии. Вещества замедляющие коррозионное разрушение, называют *ингибиторами коррозии*.

Агрессивность и пассивность окружающей среды не имеет универсального характера, т.е. при одних условиях определенная среда может быть коррозионно агрессивной, при других – она же благоприятна. Так, теплый влажный воздух агрессивен для большинства металлов и сплавов, а для цементного бетона наоборот благоприятен, так как упрочняет его.

Коррозионное разрушение строительных материалов носит разнообразный характер: химический, физический, физико-химический.

*По агрегатному состоянию* агрессивные коррозионные среды бывают газовые, жидкие и твердые.

*Газовая среда* – это прежде всего такие соединения, как оксиды азота (NO, NO<sub>2</sub>), углекислый газ (CO<sub>2</sub>), сернистый газ (SO<sub>2</sub>) и др.

*Жидкая среда* – это растворы кислот, щелочей, солей, масла, нефть, растворители и др.

*Твердая среда* – это пыль, грунты, осадки химических производств, продуктов сгорания топлива и т.п.

### 1.1. Классификация минеральных материалов

Применяемые в современной строительной технологии материалы минерального происхождения можно условно разделить на три группы (по их поведению в агрессивных средах).

*К первой группе* относятся обычные бетоны и железобетоны на портландцементе и его производных, кладочные и штукатурные строительные растворы, асбестоцементные изделия, силикатный кирпич и блоки, а также природные известняки и доломиты. Общее свойство этих материалов – содержание в них гидроксидов или карбонатов кальция и магния. Для них характерна относительно высокая щелочность, а также низкая кислотостойкость.

*Ко второй группе* относятся бетоны на жидком стекле, а также природные каменные материалы (горные породы), состоящие преимущественно из чистого кремнезема, различных солей, кремневых и поликремневых кислот, алюмосиликатов и других соединений, так называемые «кислые» горные породы. Эти материалы имеют высокую кислотостойкость и низкую щелочестойкость.

Плотные и прочные «кислые» изверженные горные породы – кварц, гранит, диабаз, базальт и др. – стойки не только к кислотам, но и к щелочам низких и средних концентраций при нормальной температуре.

*К третьей группе* относится керамика – изделия из обожженной глины (кирпич, плитки, трубы и т. п.). Все керамические материалы и особенно плотные их разновидности имеют высокую кислотостойкость.

Существенная особенность большинства материалов указанных групп – полиминеральность их структуры (подавляющее большинство горных пород – *граниты, диориты, сиениты, порфиры, доломиты* и др. состоят из нескольких минералов) и значительная пористость, которая предполагает возможность фильтрации и подсоса воды или увлажнения вследствие конденсации паров. Даже такие относительно однородные горные породы, как известняки, содержат посторонние примеси и включения, часто существенно меняющие их состав и свойства. Еще более сложный состав имеют бетон, силикатный кирпич и другие искусственные камни.

Из перечисленных материалов в строительных конструкциях наиболее часто подвергаются коррозионному разрушению бетон и железобетон. Кинетика коррозионного разрушения этих материалов определяется наиболее слабым составляющим, обычно цементирующим веществом.

### 1.2. Виды коррозионных процессов минеральных материалов

Все виды коррозионных процессов минеральных материалов можно условно объединить в четыре группы: *физические, физико-химические, химические и биологические.*

**Физическая коррозия.** К числу физических воздействий, вызывающих коррозию минеральных материалов, относят их попеременное увлажнение и высыхание, которое сопровождается деформациями усадки и набухания материала; отложение растворимых солей в порах материала; попеременное замерзание и оттаивание и другие температурные воздействия.

К физическим факторам приводящим к постепенному разрушению конструкции, относятся также все виды механических воздействий - удары волн, истирающее действие взвешенных частиц, ударные и вибрационные нагрузки и т. д.

Естественно, что конструкции, находящиеся в напряженном состоянии, при прочих равных условиях, подвержены более интенсивному разрушению. Температурные деформации неизбежны в массивных гидротехнических конструкциях, а также присущи всем конструкциям, работающим в специфических атмосферных или промышленных условиях, когда изменения температуры среды носят циклический характер.

При нарушении влажностного равновесия между материалом и окружающей средой в материале могут возникнуть значительные градиенты влажности, что приводит к появлению усадочных деформаций (при высушивании) или деформаций набухания (при насыщении водой).

Разрушение строительных конструкций под действием попеременного замораживания и оттаивания характерно для всех открытых сооружений, работающих в условиях атмосферных воздействий с одновременным насыщением их влагой.

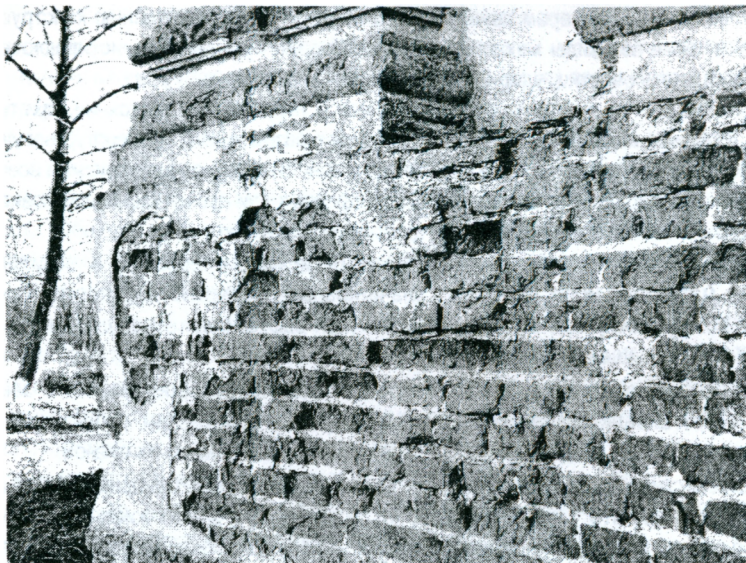
Как известно, объем воды при переходе в лед увеличивается приблизительно на 9%. Естественно, что вода в порах и капиллярах при замораживании оказывает большое гидравлическое давление на их стенки. Многократное повторение перехода воды в лед приводит к постепенному разрушению структуры материала, объемному расширению, появлению трещин и в результате – к снижению его прочности.

Таким образом, морозостойкость минеральных материалов во многом зависит от величины их общей пористости. Чем меньше общая пористость, тем выше морозостойкость.

Важно понимать, что физико-химические процессы на поверхности строительных материалов протекают постоянно. Так, в частности, изменение температуры окружающей среды приводит к изменению относительной влажности воздуха, что, в свою очередь, сдвигает равновесное состояние системы в сторону образования растворов. После испарения влаги растворенные соли вновь кристаллизуются на поверхности и в порах материала. Таким образом, образовавшиеся на поверхности продукты взаимодействия материала с коррозионно-агрессивными веществами непрерывно участвуют в цепи процессов *кристаллизации-гидратации-растворения* и тем самым обуславливают процессы коррозионного разрушения.

Механизм подобного разрушения объясняется возникновением *давления кристаллизации*. Точно измерить эту величину нельзя, но существует возможность ее термодинамической оценки.

Одной из солей, создающих наибольшие давления кристаллизации, является хлорид натрия (NaCl), широко используемый в составе солевых антифризов для обсыпки дорог. В пределах большинства населенных пунктов следы воздействия хлорида натрия встречаются повсеместно на дорожных покрытиях, фундаментах, цоколях и фасадах зданий и сооружений.



**Фото 1,2. Штукатурка, отколовшаяся от цоколя здания вследствие кристаллизации солей (пример коррозионного действия капиллярно поднимающейся влаги в сочетании с сильными высолами)**

*Давление кристаллизации* следует отличать от *давления гидратации*, создаваемое определенными солями при их переходе от безводной формы к кристаллогидрату. Так, например, в процессе *гидратации* гипса развивается давление более 200 Н/мм<sup>2</sup>. Такому давлению не в состоянии противостоять ни один минеральный природный или искусственный материал. Если гипс образуется внутри плотной структуры материала, это ведет к неизбежному его разрушению [4].

В связи с этим необходимо учитывать два основных условия, приводящие к возникновению этого вида коррозии:

1. *Наличие в грунте более 1%, масс. водорастворимых солей (особенно Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, MgSO<sub>4</sub> и др.) или высокий уровень грунтовых вод с минерализацией не менее 3000 мг/л;*

2. *Теплота и сухость климата (дневные летние температуры 28–30°C и выше при относительной влажности воздуха 45% и менее).*

В этих условиях происходят подсосы водных растворов через те части фундаментов и цоколей зданий и сооружений, которые находятся в грунте. Испарение воды и разрушение стен наблюдается на высоте 10–50 см от поверхности земли.

При особенно неблагоприятных температурах и влажности в порах материала такие соли, как Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> и другие, из безводных или маловодных форм могут переходить в соединения с большим количеством молекул связанной воды (Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>·10H<sub>2</sub>O, MgSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O и т. п.). Такой переход сопровождается увеличением объема твердой фазы в несколько раз с возникновением значительных давлений и, как следствие, напряжений в теле материала, вызывающих большие деформации [7].

**Физико-химическая коррозия.** Этот вид разрушения минеральных материалов происходит в основном из-за *выщелачивания* и *осмотических явлений*.

*Коррозия выщелачивания*, характерная для бетонов, обуславливается тем, что все составляющие цементного камня, в первую очередь гидроксид кальция Ca(OH)<sub>2</sub>, растворяются в воде. Растворимость гидросиликатов, гидроалюминатов и других соединений кальция значительно меньшая. Поэтому под действием воды на цементный камень или бетон вначале растворяется и уносится водой щелочь – гидроксид кальция, что сопровождается нарушением сформировавшейся структуры, уменьшением плотности и прочности. После вымывания свободного Ca(OH)<sub>2</sub> и снижения его концентрации в фильтрующейся через бетон воде до определенной величины начинается разложение 3CaO·2SiO<sub>2</sub>·3H<sub>2</sub>O с выделением гидроксида кальция.

Аналогичные процессы последовательного разложения претерпевают и гидроферриты кальция (CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O; 4CaO·Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·13H<sub>2</sub>O).

Длительное воздействие мягких вод на бетон может привести к полному вымыванию гидроксида кальция – *выщелачиванию* – и последующему разложению остальных гидратных соединений до аморфных рыхлых гидратов кремнезема, глинозема и оксида железа. Но и частичное вымывание Ca(OH)<sub>2</sub> из бетона или железобетона значительно снижает прочность. Так, по данным [3], выщелачивание из бетона 15–30% (от общего его содержания в цементе) сопровождается уменьшением прочности на 40–50%.

О выщелачивании гидроксида кальция можно судить визуально по белому налету и потекам на поверхности бетонных сооружений.



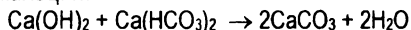
**Фото 3,4. Примеры сильного коррозионного разрушения кирпичной кладки вследствие сильного увлажнения и засоленности**

Выщелачивающее действие воды зависит от наличия в ней различных растворенных веществ. Наиболее интенсивно растворяется  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  в мягкой воде, близкой по составу к дистиллированной. Присутствие в воде  $\text{NaCl}$  и  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  повышает растворимость  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , а наличие гидрокарбонатов кальция  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  и магния  $\text{Mg}(\text{HCO}_3)_2$



способствует уменьшению растворимости гидроксида кальция, причем тем значительнее, чем больше их в растворе.

При высокой временной жесткости воды в бетоне может образоваться мало-растворимый карбонат кальция:



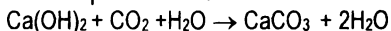
Наличие  $\text{CaCO}_3$  способствует повышению плотности и коррозионной стойкости бетона и железобетона.

*Осмотические явления* также часто играют существенную роль в развитии коррозионных процессов. Известно, что цементный камень, а также отдельные продукты его взаимодействия с заполнителями способны проявлять свойства, характерные для полупроницаемых перегородок (мембран). Если по одну сторону такой перегородки находится раствор какой-либо соли, а по другую – вода или раствор той же соли, но меньшей концентрации, то вследствие осмоса растворитель будет проникать со стороны менее концентрированного раствора в сторону более концентрированного до тех пор, пока концентрация растворов по обе стороны перегородки не станет одинаковой. В том случае, когда раствор находится в замкнутой ячейке, окруженной полупроницаемой пленкой, внутри этой ячейки возникает осмотическое давление, стремящееся разорвать ее стенки.

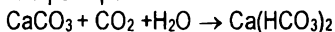
**Химическая коррозия.** К этому виду относятся: разрушения минеральных материалов кислотами, щелочами, растворами солей, различными органическими соединениями, всеми агрессивными газами; а также биологические процессы, в результате которых образуются активные в химическом отношении продукты жизнедеятельности, приводящие к коррозии строительных конструкций из указанных материалов.

*Коррозионная активность кислот* определяется их природой, концентрацией, pH водных растворов, наличием окислительных свойств, а также температурой среды. Разрушительные действия кислот определяются и растворимостью образуемых продуктов коррозии при их взаимодействии с материалами – чем выше их растворимость, тем сильнее коррозионное действие кислоты.

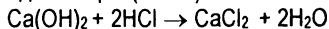
Процесс разрушения бетона в кислой среде протекает в форме реакций замещения. Образующиеся при этом продукты реакции легко растворимы и уносятся водой или выделяются в аморфном виде. Наиболее часто наблюдается коррозия бетона под действием углекислых вод, так как угольная кислота присутствует во многих природных водах. При этом вначале идет реакция между  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  цементного камня и угольной кислотой (водным раствором углекислого газа) с образованием малорастворимого в воде карбоната кальция по схеме:



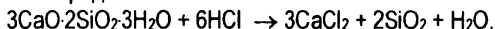
Дальнейшее действие угольной кислоты на бетон приводит к образованию растворимого гидрокарбоната по реакции:



Кроме угольной кислоты, большой коррозионной активностью обладают серная, соляная, азотная и другие неорганические кислоты. Под действием кислот на цементный камень образуются кальциевая соль и аморфные массы  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}(\text{OH})_3$ ,  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ . Для примера можно привести схему действия соляной кислоты. Она вступает в реакцию с гидроксидом кальция, выделяющимся при твердении бетона, и образует легкорастворимую соль – хлорид кальция ( $\text{CaCl}_2$ ):



Соответственно реакция соляной кислоты с основным гидросиликатом цементного камня может быть представлена схемой:



Из органических кислот активно влияют на минеральные строительные материалы уксусная, молочная, и масляная, содержащиеся обычно в пищевых продуктах и отходах их изготовления.

В таких маслах и жирах, как льняное, хлопковое, тунговое, рыбий жир и т.п., содержатся высокомолекулярные кислоты жирного ряда, насыщенные и ненасыщенные (олеиновая, стеариновая, пальмитиновая и др.) в виде сложных эфиров и отчасти в свободном виде. Они также разрушают цементный камень и бетон. Это объясняется тем, что под действием оксида кальция на жиры и масла происходит их омыление с образованием соответствующих многоатомных спиртов (например, глицерина и др.) и жирных кислот. Последние реагируют с  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , образуя различные растворимые соли. Растворы глицерина также агрессивно действуют на цементные бетоны, связывая гидроксид кальция цементного камня в легкорастворимый глицерат кальция  $\text{Ca}(\text{C}_3\text{H}_7\text{O}_3)_2$ :

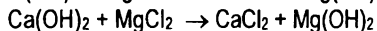
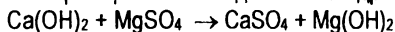


Процесс коррозии бетона идет и в растворах некоторых типов гидролизующихся солей, образованных катионом слабого основания и анионом сильной кислоты (например,  $\text{Al}_2(\text{SO}_4)_3$ ,  $\text{FeCl}_3$ ,  $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$  и т.п.).

Агрессивно действуют на бетон и растворы щелочей, например  $\text{NaOH}$ ,  $\text{KOH}$ ,  $\text{NH}_4\text{OH}$  и др., а также растворы солей, гидролизующихся с образованием ионов  $\text{OH}^-$  ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{K}_3\text{PO}_4$  и т.п.).

*Магнезиальная коррозия.* Специфическое влияние на бетонные конструкции оказывают растворы солей магния. В сточных и грунтовых водах, а также морской воде, эти соли присутствуют, как правило, в виде сульфата и хлорида магния.

В основе процессов коррозии, которые протекают в строительных материалах с участием растворов этих солей, лежат реакции их взаимодействия с гидроксидом кальция:



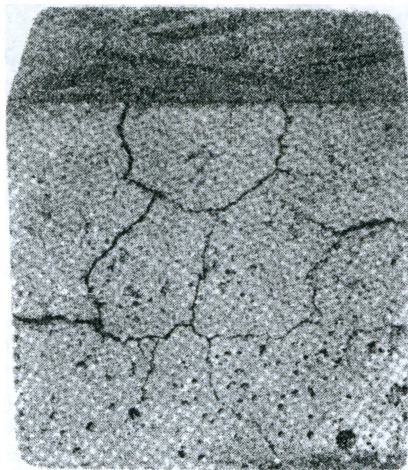
Связывание ионов  $\text{OH}^-$  в гидроксид магния создает благоприятные условия для растворения и гидролиза гидратных новообразований в цементном камне, что, в свою очередь, приводит к разрушению бетонных и железобетонных конструкций. Коррозия под действием  $\text{MgCl}_2$  становится значительной, если его содержание в воде превышает 1,5–2 %, масс., а под действием  $\text{MgSO}_4$  – при содержании его в водном растворе 0,5–0,75 %, масс.

*Сульфатная коррозия.* Наиболее часто в природных и производственных сточных водах присутствуют сульфаты в виде солей  $\text{CaSO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и др. Наличие сульфатов в воде, контактирующей с бетоном или железобетоном, приводит к повышению растворимости их составных частей, а также вызывает обменные реакции, сопровождающиеся образованием кристаллических продуктов. Это вызывает возникновение силовых напряжений в цементном камне, приводящих к нарушению его структуры, деформациям, снижению прочности и разрушению.

При действии на бетон водных растворов с большим содержанием  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  и  $\text{K}_2\text{SO}_4$  наступает преимущественно гипсовая коррозия, т.к. бетон разрушается вследствие кристаллизации дигидрата сульфата кальция – гипса ( $\text{CaSO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ ) в порах и капиллярах цементного камня.

Химическая коррозия бетона и железобетона происходит и при взаимодействии с некоторыми газами. Действие газов на бетон при низкой влажности воздуха обычно бывает незначительным, но при повышенной влажности и температуре оказывается очень агрессивным. В результате, контактирующие с воздушно-газовой средой конструкции быстро выходят из строя.

Такая коррозия часто встречается на производственных предприятиях и не менее опасна, чем влияние агрессивных жидких сред. Важная особенность ее состоит в том, что при воздействии на железобетон агрессивных жидких сред процессы разрушения конструкций определяются скоростью коррозии самого бетона, при этом коррозия арматуры начинает проявляться, как правило, уже после разрушения защитного слоя бетона. В отличие от этого в агрессивной газовой среде на первое место выступают процессы коррозии арматуры, которые определяют скорость развития коррозии всей конструкции.



**Фото 5. Образец цементного раствора, подвергшийся сульфатной коррозии**

Типичный пример коррозии кристаллизации – образование «цементной баццль» – гидросульфоалюмината кальция, который занимает объем в два с половиной раза больше исходного алюмината кальция. В результате возникают внутренние напряжения приводящие к образованию трещин т.к. давление кристаллизации механически разрушает структуру цементного камня.

Такой процесс коррозии за счет образования и кристаллизации гидросульфоалюмината кальция часто наблюдается при нанесении гипсовой штукатурки на бетонные поверхности:



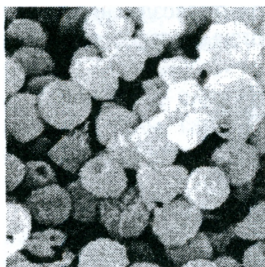
*алюминат кальция гипс вода гидросульфоалюминат кальция.*

**Биологическая коррозия.** Среди различных типов коррозии строительных материалов и конструкций особое место занимает биологическая коррозия – разрушения, вызванные микробиологическими воздействиями. Сильнее всего разрушают цементный камень динитрифицирующие бактерии. Значительно понижают прочность многих минеральных материалов анаэробные азотфиксирующие, уролитические и другие бактерии.

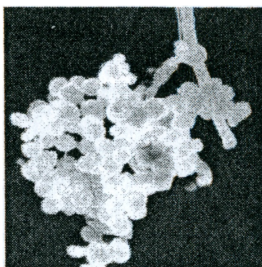
В результате жизнедеятельности динитрифицирующих бактерий образуется серная кислота. Анаэробные азотфиксирующие бактерии образуют масляную кислоту. Агрессивное воздействие этих кислот на цементный бетон рассмотрено выше.

Уролитические бактерии действуют в основном на мочевины, содержащуюся в сточных водах, гидролизуя ее. При этом выделяются аммиак и угольная кислота, которые могут взаимодействовать с минеральными строительными материалами образуя легко растворимые соли.

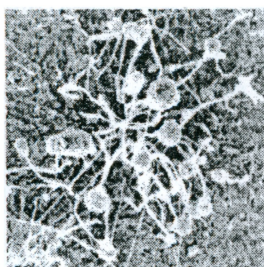
Степень активности микроорганизмов, вызывающих коррозию минеральных материалов, зависит от условий внешней среды: температуры, аэрации, pH, наличия растворенных солей в воде и почве и др.



*aspergillus-niger-sporen*



*cladosporium-herbarum*



*stachybotrys*

**Фото 6. Микрофотографии грибов и бактерий, вызывающих биологическую коррозию**

### 1.3. Особенности процессов коррозии бетона и железобетона

Как известно, бетон представляет собой твердую композицию, образующуюся в результате сложных физико-химических процессов гидратации компонентов цемента и минеральных заполнителей различной степени дисперсности.

Профессор Москвин В.М. впервые предложил классифицировать коррозионные процессы, возникающие в цементных бетонах под действием жидких агрессивных сред по основным признакам, как *коррозию I, II и III вида* [3].

В соответствии с этой классификацией, к *коррозии I вида* относят процессы, протекающие в бетоне под действием вод с малой временной жесткостью. Некоторые составляющие цементного камня растворяются в воде и уносятся при ее фильтрации сквозь толщу бетона.

Процессы, которые называют *коррозией II вида*, развиваются в бетоне под действием вод, содержащих вещества, вступающие в химические реакции с цементным камнем. Образующиеся при этом продукты реакций либо легко растворимы и уносятся водой, либо выделяются на месте реакции в виде аморфных масс, не обладающих вяжущими свойствами. К этой группе могут быть отнесены, например, процессы коррозии, связанные с воздействием на бетон различных кислот и солей.

Под *коррозией III вида* понимаются процессы, вызванные обменными реакциями агрессивной среды с составляющими цементного камня, дающими продукты, которые, кристаллизуясь в порах и капиллярах, разрушают его структуру.

Очевидно, что в реальных условиях эксплуатации на бетонные конструкции одновременно воздействуют различные агрессивные факторы, вызывающие, в различной степени, коррозию всех указанных видов. Как правило, наиболее интенсивно идут процессы, вызывающие коррозию II вида.

Установлено, что в зависимости от состава и структуры бетона, вида конструкций, характера и величины рабочих нагрузок и условий эксплуатации основное разрушающее действие на бетон оказывают *сульфатная коррозия; коррозия выщелачиванием; общекислотная коррозия, включая и углекислотную; магниевая коррозия; коррозия за счет подсоса и кристаллизации солей; биологическая коррозия; многократное попеременное замораживание и оттаивание воды в порах бетона; коррозия под действием органических соединений; усадка и набухание цементного камня при изменении влажности; химическое воздействие различных агрессивных газов; различные механические воздействия (стирающее действие движущейся воды, шлама и т.п.); осмотическое давление на пленки гелей.*

**Коррозия арматуры в бетоне.** Основные факторы, влияющие на коррозию металлов, в том числе и арматуры железобетона, рассмотрены в [2]. Однако следует отметить явление защитного действия бетона по отношению к арматуре, которое выражается в способности цементного камня пассивировать сталь.

Отсутствие коррозии стали в железобетоне объясняется её пассивностью в щелочной среде. Если же поверхность арматуры остается активной (или пассивируется частично) при изготовлении конструкции (либо в процессе ее эксплуатации), то будет иметь место коррозия арматуры.

Для сохранения пассивного состояния арматурной стали в железобетоне необходим ее постоянный контакт с поровой жидкостью, имеющей высокую щелочность. В обычном плотном бетоне нормального твердения, приготовленном на портландцементе, существует значительный запас гидроксида кальция, обеспечивающего щелочную среду. Однако если цемент содержит определенные активные гидравлические добавки, то значительная часть гидроксида кальция может ими связываться. Это связывание интенсифицируется при тепловой обработке бетона, что приводит к существенному снижению щелочности поровой жидкости.

В связи с этим, следует отметить, что существуют бетоны, которые, сами по себе, не могут обеспечить сохранность арматуры по рассмотренному механизму, так как имеют пониженное значение щелочности поровой жидкости. К ним относятся цементные или силикатные бетоны автоклавного твердения, бетоны на гипсоцементно-пуццолановом вяжущем. Сохранность арматуры в таких бетонах обеспечивается нанесением на арматуру специальных защитных покрытий: цементно-битумных, цементно-полистирольных, цементно-латексных и др.

#### **1.4. Коррозия каменных и керамических материалов**

Физико-химические свойства природных каменных материалов определяются свойствами горных пород (изверженных, осадочных и метафорических), из которых они получены.

Изверженные кристаллические и стекловидно-аморфные породы имеют хорошую кислотостойкость, достаточную стойкость к действию щелочей, а также высокую морозостойкость. Они широко применяются в строительстве зданий и сооружений, в особенности при устройстве фундаментов, стен, перекрытий и других конструкций.

Осадочные породы также широко используются в строительстве, но они не отличаются высокой коррозионной стойкостью (кроме песка и гравия, сохранивших свойства первичных пород и обладающих высокой кислотостойкостью и достаточной щелочестойкостью).

Из метаморфических пород наиболее распространены в строительстве песчаники, кварциты и мрамор. Они обладают примерно такими же химическими свойствами

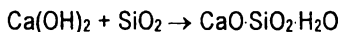
ми, как и те породы, из которых они образовались. Коррозионная стойкость песчаников зависит главным образом от характера природного цемента, связывающего песчаный, в основном кварцевый скелет этого материала (например, известковые песчаники – кислотостойки и достаточно щелочестойки, а железистые песчаники высокой коррозионной стойкостью не отличаются) [7].

Морозостойкость, водостойкость и устойчивость к действию солевых растворов у песчаников зависит от их пористости и природы цементирующих веществ. При чередовании смачивания и высыхания стойкость песчаников при замерзании заметно снижается, особенно, если в них присутствуют глинистые примеси.

*Кварциты* (разновидность песчаников) состоят из зерен кварца, сцементированных кремнистым цементом или без цементации (кристаллические кварциты) – обладают высокой кислотостойкостью и стойкостью к действию щелочей.

*Мрамор* – разновидность известняков и доломитов с зёрнами  $\text{CaCO}_3$  или  $\text{MgCO}_3\cdot\text{CaCO}_3$ , скрепленных непосредственным сцеплением кристаллов. Он широко применяется в виде полированных плит, блоков, плитки и др. в качестве облицовочно–декоративного материала. Однако мрамор, особенно на неполированных поверхностях, не обладает высокой коррозионной стойкостью и разрушается, если в воздухе имеются сернистые газы ( $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ).

*Силикатный кирпич и другие силикатные изделия.* Силикатный кирпич изготавливается из смеси кварцевого песка, содержащего не менее 90%  $\text{SiO}_2$ , и быстрогасящей извести. После автоклавной обработки извести и кремнезема песка кирпич отвердевает, превращаясь в гидросиликат кальция по реакции:



Присутствие в силикатном кирпиче оксида кальция (извести) делает его коррозионно нестойким даже против слабых водных растворов минеральных и органических кислот (особенно при повышенной влажности). Силикатный кирпич нельзя эксплуатировать и при повышенных температурах, т.к. при  $600^\circ\text{C}$  и более в нем значительно расширяется оксид кремния, что приводит к разрушению кирпича.

Кроме силикатного кирпича, в строительстве широко применяются другие силикатные изделия – стеновые блоки, облицовочные плиты, ступени и др. Несмотря на особенности технологии производства отдельных изделий и разную их прочность, физико-химические и коррозионные свойства этих материалов такие же, как у обычного силикатного кирпича.

*Керамические материалы.* Большинство керамических материалов, особенно плотные, имеют хорошую коррозионную стойкость к кислотам и удовлетворительную – к растворам щелочей. Однако обыкновенный глиняный кирпич, состоящий в основном из кремнезема и глинозема, не стоек против действия водных растворов щелочей, а также растворов минеральных и органических кислот, образующих с глиноземом легкорастворимые, вымываемые соли.

Естественно, что независимо от химических процессов, увлажнение кирпича само по себе снижает его прочность и морозостойкость. Поэтому химическая и физическая коррозия поражает прежде всего места, подверженные систематическому увлажнению: фундаменты, стены влажных помещений.

Керамические плитки, благодаря высокому содержанию алюмосиликатов, стойки к действию большинства органических и минеральных кислот (кроме плавиковой). Их устойчивость к действию растворов щелочей зависит от состава и плотности плитки.

## II. ЛАБОРАТОРНАЯ РАБОТА

Цель работы: изучение основ физико-химических процессов коррозии минеральных строительных материалов.

### 2.1. Техника безопасности

При выполнении лабораторной работы студент должен уметь правильно обращаться с химической посудой, соблюдать особую осторожность при работе с электрооборудованием, газовыми горелками, едкими веществами, растворами электролитов, знать меры первой медицинской помощи.

**Работа со стеклянной посудой.** Основным травмирующим фактором при работе со стеклянной химической посудой являются острые осколки стекла, способные вызвать порезы тела работающего. По этой причине следует соблюдать особую осторожность при использовании такой посуды. Если же во время работы стеклянная посуда все-таки разбилась, то необходимо предпринять следующие меры.

*Первая помощь.* При порезах рук или других частей тела стеклом следует удалить из раны мелкие осколки, после чего промыть ее 2%-ым раствором перманганата калия или этиловым спиртом (или другим антисептиком), смазать края раны йодной настойкой и забинтовать. Ни в коем случае не промывать порез водой! При попадании осколков стекла в глаза и в случаях тяжелых ранений (особенно при порезах артерий) после оказания первой помощи немедленно вызвать врача.

При уборке рабочего места осколки разбитой посуды во избежание порезов нельзя собирать голыми руками, нужно использовать щетку и совок.

**Работа с электрооборудованием.** Постоянный и, особенно, переменный электрический ток способен вызывать разнообразные поражения. Электрический ток, проходя через живой организм, оказывает термическое (ожоги), электрохимическое (разложение крови с нарушением ее состава) и биологическое воздействие. Человек ощущает постоянный электрический ток, имеющий силу 5 - 7 мА, переменный - 0,5-1,5 мА. Поэтому при работе с электрическим током необходимо соблюдать все меры предосторожности. Категорически запрещается касаться руками части электроприборов, находящиеся под напряжением. Для предотвращения электротравматизма применяется электрическая изоляция открытых токоведущих частей приборов, защитное заземление, зануление, защитное отключение и т.д.

*Первая помощь.* При поражении электрическим током следует немедленно выключить ток рубильником или перерубить провод. Затем следует отделить пострадавшего от электрического прибора или провода, что нужно делать в резиновых перчатках или при помощи сухой веревки (сухой шерстяной ткани). Брать пострадавшего необходимо не за тело, а за одежду.

Если пострадавший находится в сознании, имеет устойчивое дыхание и пульс, его следует уложить, расстегнуть одежду, стесняющую дыхание, создать приток свежего воздуха, растереть и согреть тело и обеспечить полный покой.

Если пострадавший потерял сознание и дышит редко, судорожно, со всхлипыванием, а дыхание постепенно ухудшается или прекращается, то необходимо немедленно вызвать врача и до его прибытия делать искусственное дыхание и непрямой массаж сердца. Для этого пострадавшего освобождают от стесняющей дыхание одежды, удаляют изо рта посторонние предметы, если рот стиснут, раскрывают его, выдвинув нижнюю челюсть или осторожно разжав зубы дощечкой, металлическим предметом и т.п.

Во всех случаях поражения электрическим током необходимо обязательно вызывать врача - независимо от состояния пострадавшего.

**Работа с газовыми горелками.** Газ образует с воздухом взрывоопасные смеси. Поэтому при использовании природного газа необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с газовыми горелками необходимо ознакомиться с инструкцией по их эксплуатации. Во избежание ожога нельзя касаться руками нагретых пробинок, верхней частью газовой горелки.

*Первая помощь.* При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2% раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

При отравлении газом пострадавшему нужно обеспечить свежий воздух.

**Работа с электронагревательными приборами.** При использовании электронагревательных приборов необходимо соблюдать максимальную осторожность. Перед началом работы с ними необходимо ознакомиться с инструкцией по их эксплуатации. Во избежание термического ожога нельзя касаться руками нагревательных элементов электрической плитки.

*Первая помощь.* При ожогах легкой степени тяжести необходимо на пораженное место наложить повязку, смоченную 2% раствором перманганата калия. При ожогах средней степени тяжести на пораженное место накладывается стерильная повязка. Пострадавшего нужно срочно доставить в медицинское учреждение.

**Серная кислота.** Представляет опасность, так как вызывает сильные химические ожоги и при внешнем воздействии, и при попадании вовнутрь.

*Первая помощь.* При попадании кислоты на кожу место поражения немедленно промыть большим количеством воды, продолжительность обмывания 10-15 минут. Затем пораженное место обработать 2%-ным раствором пищевой соды. В случае поражения глаз - обильное промывание водой в течение 10-15 минут. При попадании кислоты вовнутрь - обильное питье, вызывать рвоту. Обратиться за помощью в медицинское учреждение.

**Гидроксиды натрия и калия.** При попадании на кожу, слизистые оболочки и, особенно, в глаза возникают сильные химические ожоги.

*Первая помощь.* При попадании на кожу растворов щелочи место поражения немедленно промыть большим количеством воды в течение 10-15 минут. Затем на пораженное место положить примочку 2%-ного раствора уксусной кислоты. При попадании растворов в глаза - немедленное интенсивное промывание водой в течение длительного времени, затем, в обязательном порядке, обратиться за помощью в медицинское учреждение.

**Соли многих металлов** обладают общетоксическим действием и способны поражать различные органы человеческого организма.

*Первая помощь.* При попадании на кожу водных растворов солей металлов следует немедленно промыть пораженное место большим количеством воды. При попадании растворов солей вовнутрь следует вызвать рвоту и затем обратиться за помощью в медицинское учреждение.



## 2.2. Лабораторные опыты

В качестве образцов в лабораторных опытах могут быть использованы следующие материалы: керамический и силикатный кирпич, природные камни, мел, мрамор, образцы газо-силикатных блоков, асбестоцементных труб и листов, бетоны на цементном вяжущем и др.

### Опыт № 1

**ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ КИСЛОТ НА КОРРОЗИЮ МИНЕРАЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ**  
*Известно, что оксиды углерода, азота, серы и др. входят в состав продуктов горения различных видов топлива. Реагируя с атмосферной влагой, они образуют соответствующие кислоты, которые выпадают в виде «кислотных дождей» на поверхность различных материалов, вызывая агрессивное коррозионное воздействие, которое проявляется тем сильнее, чем более растворимы в воде образующиеся соли.*

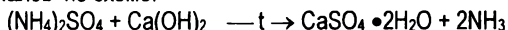
1. Поместите в пробирку небольшой образец мрамора (или другого материала по заданию преподавателя).
2. Добавьте 5 мл 0,1М раствора серной кислоты  $H_2SO_4$ , которая превращает карбонат кальция в растворимый гипсовый камень:  
$$CaCO_3 + H_2SO_4 + H_2O \rightarrow CaSO_4 \cdot 2H_2O + CO_2$$
3. Объясните, почему наблюдаемый процесс химической коррозии усиливается коррозией физической, учитывая, что образующийся гипс увеличивается в объеме на 10–15%.

### Опыт № 2

#### ИЗУЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ СТРОИТЕЛЬНЫХ МАТЕРИАЛОВ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ И СОЛЕВЫХ АНТИФРИЗОВ

*Очевидно, что попадание кислот в строительные материалы вызывает образование соответствующих солей. Однако соли сами по себе могут являться частью коррозионной среды в местах их промышленного производства, складирования или применения, например, в качестве минеральных удобрений или солевых антифризов.*

Сульфат аммония  $(NH_4)_2SO_4$  производится в больших количествах, так как является хорошим и широко используемым азотным удобрением. При повышении температуры возможно его взаимодействие с гидроксидом кальция  $Ca(OH)_2$ , входящим в состав строительных материалов по схеме:



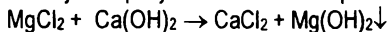
1. Поместите в пробирку 2-3 микрошпателя сульфата аммония и добавьте 5 мл насыщенного раствора  $Ca(OH)_2$ .
2. Аккуратно нагрейте содержимое пробирки в пламени горелки (или на водяной бане), отмечая происходящие в ней изменения (ОПЫТ ПРОВОДИТЬ В ВЫТЯЖНОМ ШКАФУ!).
3. Укажите, к каким последствиям может привести образование продуктов реакции и каковы причины возможного коррозионного разрушения строительных материалов в этом случае.

### Опыт № 3

#### КОРРОЗИЯ ПОД ДЕЙСТВИЕМ МАГНЕЗИАЛЬНЫХ ПРИРОДНЫХ ВОД

*Природные воды могут содержать большое количество растворенных солей магния (прежде всего - сульфатов и хлоридов). Значительное содержание этих солей характерно для многих грунтовых вод, а также для морской воды, которая в связи с этим является активной коррозионной средой для большинства минеральных строительных материалов.*

Практическая нерастворимость образующегося основного продукта реакции магnezной коррозии – гидроксида магния  $Mg(OH)_2$  приводит к тому, что любая растворимая в воде соль магния при действии на материалы, содержащие гидроксид кальция  $Ca(OH)_2$  (например, бетоны, силикатный кирпич и др.), обуславливает их разрушение по одному и тому же механизму – в результате обменной реакции, например:



1. Поместите в пробирку небольшой образец цементного бетона (или другого материала по заданию преподавателя).
2. При помощи измерительного цилиндра отмерьте и добавьте в пробирку с образцом 5 мл 0,5 М раствора хлорида магния ( $MgCl_2$ ).
3. Аккуратно нагрейте содержимое пробирки в пламени горелки (или на водяной бане) отмечая происходящие в ней изменения.
4. Объясните, почему приведенная реакция является практически необратимой и какой механизм коррозионного разрушения строительных материалов имеет место в этом случае.

#### Опыт № 4

### ИЗУЧЕНИЕ ДЕЙСТВИЯ РАСТВОРОВ ЩЕЛОЧЕЙ НА КОРРОЗИЮ КЕРАМИЧЕСКИХ МАТЕРИАЛОВ

*Большинство керамических материалов подвергаются коррозионному разрушению под действием растворов щелочей.*

1. Поместите в пробирку небольшой образец керамического кирпича или плитки (по заданию преподавателя).
2. При помощи измерительного цилиндра отмерьте и добавьте в пробирку с образцом 5 мл 2М раствора гидроксида натрия ( $NaOH$ ).
3. Аккуратно нагрейте содержимое пробирки в пламени горелки (или на водяной бане), отмечая происходящие в ней изменения.
4. Укажите, какой механизм коррозионного разрушения керамических материалов имеет место в проведенном опыте.

### III. ЗАДАНИЯ ДЛЯ САМОСТОЯТЕЛЬНОЙ РАБОТЫ

1. Запишите уравнения химических реакций, протекающих при взаимодействии:

- 1.1. гидроксида кальция и соляной кислоты.
- 1.2. гидроксида кальция и уксусной кислоты.
- 1.3. гидроксида кальция и угольной кислоты.
- 1.4. гидроксида кальция и сульфата магния.
- 1.5. гидроксида кальция и сульфата алюминия.
- 1.6. гидроксида кальция и хлорида железа (III).
- 1.7. гидроксида кальция и глицерина.
- 1.8. гидроксида кальция, оксида углерода (IV) и воды.
- 1.9. гидроксида кальция, оксида серы (VI) и воды.
- 1.10. карбоната кальция, оксида углерода (IV) и воды.
- 1.11. карбоната кальция и азотной кислоты.

Приведите примеры коррозионного разрушения минеральных строительных материалов где возможно протекание записанных уравнений химических реакций.

2. К каким последствиям может привести высокая временная жесткость воды затворения бетона и железобетона? Приведите уравнение возможной химической реакции.

3. Возможна ли магнизиальная коррозия бетонных конструкций, контактирующих с грунтовыми водами с содержанием хлорида магния 0,02 моль/кг? Ответ подтвердите расчетами.
4. Возможна ли магнизиальная коррозия железобетонных гидротехнических сооружений контактирующих с морской водой с содержанием сульфата магния 0,15 моль/кг? Ответ подтвердите расчетами.
5. При температуре 25°C значение произведения растворимости (ПР) сульфата кальция составляет  $5.1 \cdot 10^{-5}$ . Возможно ли образование дигидрата сульфата кальция (гипса) в порах материала при концентрации сульфат-анионов в капиллярной влаге 0,01 моль/л?
6. Каким образом можно увеличить морозостойкость керамических строительных материалов?
7. Какой коррозионный процесс наиболее вероятен при постоянном контакте бетонной конструкции с проточной дистиллированной водой?
8. Объясните причину коррозионного разрушения внутренней поверхности плохо теплоизолированных керамических печных труб, вентиляционных колодцев и т.п. вследствие образования жидкого конденсата.
9. Как влияет влажность окружающего воздуха на коррозионную стойкость минеральных строительных материалов при контакте с различными газами?
10. Почему силикатный кирпич, газосиликатные блоки и другие силикатные материалы нельзя использовать в конструкциях, нагреваемых до температур 600°C и выше? Какой тип коррозии возможен в данном случае?
11. Гидрофобизация поверхности фундаментов и цоколей зданий и сооружений способствует или препятствует коррозионному разрушению материалов, из которых они изготовлены? Ответ аргументируйте.
12. Как влияет pH коррозионной среды на долговечность керамических плиточных и природных каменных материалов?

#### IV. ЛИТЕРАТУРА

1. Ивлиев А.А., Кальгин А.А. Реставрационные строительные работы.– М.:ПрофОбрИздат, 2001.– 272 с.
2. Халецкий В.А., Басов С.В., Тур Э.А., Строкач П.П. Методические указания к лабораторным и практическим работам курса «Химия» по темам «Химия металлов» и «Коррозия металлов».– Брест:УО «БрГТУ», 2001.– 35 с.
3. Москвин В.М. Коррозия бетона.– М.:Стройиздат, 1953.– 384 с.
4. Фрессель Ф. Ремонт влажных и поврежденных солями строительных сооружений.– М.:ООО«Пэйнт-медиа», 2006.–320 с.
5. Бабушкин В.И. Физико-химические процессы коррозии бетона и железобетона.– М.:Стройиздат, 1968.– 188 с.
6. Ратинов В.Б., Иванов Ф.М. Химия в строительстве.– М.:Стройиздат, 1969.–198 с.
7. Чехов А.П. Коррозионная стойкость материалов.– Днепрпетровск: Промінь, 1980.– 190 с.

УЧЕБНОЕ ИЗДАНИЕ

Составители:

**БАСОВ Сергей Владимирович**  
**ТУР Элина Аркадьевна**  
**ЛЕВЧУК Наталья Владимировна**

## МЕТОДИЧЕСКИЕ УКАЗАНИЯ

к лабораторным и практическим работам по курсам  
«Химия» и «Общая, неорганическая и физическая химия»

*по теме*

**«Физико-химические основы процессов коррозии минеральных строительных материалов»**

для студентов специальностей:

- 1-53 01 01** Автоматизация технологических процессов и производств
- 1-70 01 01** Производство строительных изделий и конструкций
- 1-70 02 01** Промышленное и гражданское строительство
- 1-70 02 02** Экспертиза и управление недвижимостью
- 1-70 03 01** Автомобильные дороги

Ответственный за выпуск: БАСОВ С.В.

Редактор: СТРОКАЧ Т.В.

Компьютерная верстка: БОРОВИКОВА Е.А.

Корректор: НИКИТЧИК Е.В.

---

Подписано к печати 18.01.2007 г. Формат 60x64 1/16. Гарнитура Arial Narrow.  
Бумага «Снегурочка». Усл. п. л. 1,16. Уч.-изд. л. 1,25. Тираж 150 экз. Заказ № 62.

Отпечатано на ризографе учреждения образования  
«Брестский государственный технический университет».  
224017, г. Брест, ул. Московская, 267.