

Из приведенных в таблице 3 данных можно сделать вывод, что обработка семян редиса 0,0001 М и 0,00001 М растворами гидрооксалата достоверно повышает урожайность корнеплодов.

Выводы

В условиях полевого опыта гидрооксалат диметил(2-тиенил)- γ -[(N-метил)-N'-пиперазинопропил]силана проявляет регулируемую рост растений активность. Наибольшим стимулирующим эффектом характеризуется 0,00001 М раствор изучаемого соединения. Обработка семян редиса раствором гидрооксалата данной концентрации повышает энергию прорастания и всхожесть семян на 5% по сравнению с контролем и достоверно повышает урожайность корнеплодов.

Активность гидрооксалата диметил(2-тиенил)- γ -[(N-метил)-N'-пиперазинопропил]силана в полевом и лабораторном опыте отличается. Так, под влиянием 0,00001 М раствора гидрооксалата энергия прорастания и всхожесть семян редиса в лабораторном опыте повышаются на 13% и 18% соответственно по сравнению с контролем, а в полевом опыте оба показателя повышаются на 5% по сравнению с контролем.

Полученные результаты делают перспективным дальнейшее изучение рострегулирующей активности гидрооксалата диметил(2-тиенил)- γ -[(N-метил)-N'-пиперазинопропил]силана на других растительных объектах.

Работа выполнена при поддержке Белорусского республиканского фонда фундаментальных исследований (договор № Х08М–198).

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. Воронков, М.Г. Кремний и жизнь. Биохимия, фармакология и токсикология соединений кремния / М.Г. Воронков, Г.И. Зелчан, Э.Я. Лукевиц. – Рига : Зинатне, 1978. – 587 с.
2. Silicon Biochemistry : Ciba Foundation Symposium 121 / Chichester – New York – Sydney – Toronto – Singapore : A-Wiley-Interscience Publication, 1986. – 269 p.
3. Стимулятор роста растений : пат. 7079 Респ. Беларусь, С 1 А 01 N 55/10 / Н.П. Ерчак, И.Д. Лукьянчик, Т.А. Коваль, О.О. Андрияк ; заявл. 23.07.01 ; опубл. 30.03.03 // Афіцыйны бюл. / Нац. цэнтр інтэлектуал. уласнасці. – 2005. – № 2. – С. 114–115.
4. Воронков, М.Г. Новый биостимулятор – мивал в сельском хозяйстве / М.Г. Воронков, И.Г. Кузнецов, В.М. Дьяков. – М. : Наука, 1982. – 167 с.
5. Ерчак, Н.П. Гидрооксалат метилбис(фенилметил)- γ -пиперидинопропилсилана / Н.П. Ерчак [и др.] // Журнал общей химии. – 2008. – Т. 78. – Вып. 9. – С. 1580–1581.
6. Коваленко, В.В. Гидрооксалаты метилбис(фенилметил)- γ -пирролидинопропилсилана и метилбис(фенилметил)- γ -пиперидинопропилсилана / В.В. Коваленко, А. Ювко, Э. Лиепиньш // Латвийский химический журнал. – 2008. – № 4. – С. 398–399.
7. Коваленко, В.В. Рострегулирующая активность гидрооксалатов метилбис(фенилметил)- γ -аминопропилсиланов / В.В. Коваленко, О.О. Ломакова, Н.П. Ерчак // Вестник Фонда фундаментальных исследований. – 2010. – № 1. – С. 52–59.
8. Ерчак, Н.П. Сравнительная активность гидрооксалатов γ -аминопропилсиланов / Н.П. Ерчак [и др.] // Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Серыя 5. Хімія. Біялогія. Навукі аб зямлі. – 2010. – № 1. – С. 28–40.

9. Каваленка, В.В. Біялагічная актыўнасць крэмнійарганічных злучэнняў 3. Гідрааксалат дыметыл(2-тыяніл)- γ -[(N-метыл)-N'-піперазінапрапіл]сілану / В.В. Каваленка, В.А. Ламакова // *Веснік Брэсцкага ўніверсітэта. Сер. прыродазнаўчых навук.* – 2007. – №1. – С. 87–91.

10. Доспехов, Б.А. Методика полевого опыта (с основами статистической обработки результатов исследований) / Б.А. Доспехов. – 5-е изд. дополн. и перераб. – М. : Агропромиздат, 1985. – 351 с.

11. Семена сельскохозяйственных культур. Методы определения всхожести : ГОСТ 12038–84. – Введ. 01.07.86. – М. : М-во сельского хозяйства СССР : Изд-во стандартов, 1985. – 57 с.

12. Семена сельскохозяйственных культур. Определение посевных качеств семян. Термины и определения : ГОСТ 20290–74. – Введ. 01.07.75. – М. : Всесоюзный ин-т растениеводства : Изд-во стандартов, 1975. – 23 с.

13. Рокицкий, П.Ф. Биологическая статистика / П.Ф. Рокицкий. – Минск : Вышэйшая школа, 1973. – 316 с.

V.V. Kavalenka, N.P. Erchak.. Growth Regulating Activity of Dimethyl(2-Thienyl)- γ -[(N-Methyl)-N'-Piperazinepropyl]Silane

^1H , ^{13}C , ^{29}Si NMR-spectroscopy of the dimethyl(2-thienyl)- γ -[(N-methyl)-N'-piperazinepropyl]silane was obtained and characterized. The growth regulating activity of this compound was studied on radish in field conditions. The concentrations of aqueous solutions of the hydrooxalate stimulating germination energy, germination capacity of radish seeds and radish productivity were defined. It was found out that the treatment of radish seeds with 0,00001 M solution of the compound truly raises radish productivity. The activity of the compound in the field and a laboratory was contrasted.

УДК : 691.544: 666.941.2

Н.С. Ступень, М.В. Лукашевич

ИССЛЕДОВАНИЕ СОВМЕСТНОГО ВЛИЯНИЯ ХЛОРИД-ИОНОВ И РЕАКЦИИ СРЕДЫ НА ТЕЧЕНИЕ ПРОЦЕССОВ КОРРОЗИИ В ЦЕМЕНТНОМ КАМНЕ И СТАЛЬНОЙ АРМАТУРЕ

Исследованы строительные смеси аналитическими методами (качественное и количественное определение хлорид ионов, определение pH водных вытяжек из бетона). Установлено взаимное влияние количественного содержания хлорид-ионов и реакции среды на течение процессов коррозии в цементном камне и стальной арматуры железобетонных конструкций. Установлено, что низкие значения pH могут усилить действие агрессивных хлорид-ионов на стальную арматуру.

Бетонные и железобетонные конструкции обычно составляют значительную и важную часть национальной инфраструктуры. Вопрос о долговечности таких конструкций в зданиях и сооружениях является одним из важнейших. Многие здания и сооружения должны эксплуатироваться в течение 100 лет и более. Однако на практике нередко случаи ошибок в выборе материалов, подборе качественного и количественного состава, реализации технологического процесса. В ряде случаев в связи с ухудшением экологической обстановки не учитываются действительные условия эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций. Все это приводит к раннему повреждению и ограничению сроков службы таких конструкций.

В большинстве стран огромные расходы приходятся на ремонтные работы, технический уход и восстановление существующих конструкций. Большая часть этих расходов вызвана проблемами, связанными с недостаточной прочностью и недолговечностью таких сооружений. Недолговечность и преждевременное окончание срока эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций не только создают технические и экономические проблемы, но также оказывают негативное влияние на окружающую среду и безопасность человека [1].

Коррозия стальной арматуры в бетоне является основной проблемой, с которой сегодня сталкиваются специалисты, которые должны поддерживать в работоспособном состоянии бетонные и железобетонные конструкции.

Существует два основных фактора, вызывающих коррозию арматуры в бетоне. Это карбонизация и присутствие хлорид-ионов, которые либо были составляющими бетона с самого начала, либо проникли в бетон из окружающей среды за время срока эксплуатации.

Наиболее технически сложной и серьезной причиной повреждения и преждевременного разрушения железобетонных конструкций является неконтролируемое проникновение хлорид-ионов из окружающей среды [1].

Хлориды являются распространенным компонентом поверхностных и грунтовых вод. Хлорид-ионы сами по себе инертны по отношению к цементному клинкеру, так как не образуют труднорастворимых соединений с кальцием – главным элементом минералов цементного камня. В основном их агрессивность связывают только с коррозией стальной арматуры в железобетонных конструкциях. Однако при исследовании влияния жидких агрессивных сред на процессы изменения фазового состава цементного камня необходимо учитывать совместное влияние всех ионов [4].

Бетон обеспечивает высокий уровень безопасности стальной арматуры от коррозии вследствие высокой щелочности ($\text{pH} \approx 13$) растворов, содержащихся в порах. При высокой щелочности сталь находится в пассивированном состоянии. Кроме того, хорошо консолидированный и правильно выдержанный бетон с низким водоцементным отношением обладает низкой водопроницаемостью, что минимизирует проникновение факторов, вызывающих коррозию стальной арматуры, таких как хлорид-ион, углекислый газ, влага и т.д. Если бетон должным образом спроектирован, применен и обслужен, не должно возникать значительных проблем с коррозией стали во время срока эксплуатации конструкций.

Однако часто на практике не соблюдаются все требования по прочности и долговечности железобетонных конструкций. Высокая концентрация хлоридов в защитном слое бетона вызывает депассивацию стальной арматуры. Хлорид-ионы атакуют пассивный слой, но, в отличие от карбонизации, не происходит общего падения pH . Хлориды действуют как катализаторы для инициации коррозии, когда возникает достаточная концентрация их на поверхности арматуры [1; 2].

Риск коррозии арматуры связывается с уровнями содержания хлорид-иона как в некарбонизированном, так и в карбонизированном бетоне. Использование цементов с высоким содержанием C_3A ($3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3$) считается способствующим хорошей сопротивляемости коррозии, из-за способности химически связывать хлориды при помощи образования хлороалюмината кальция $3\text{CaO} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot \text{CaCl}_2 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$, называемого соль Фриделя.

Важность хлорид-ионов в процессе коррозии арматуры в бетоне привела к концепции порогового значения хлоридов или критической концентрации хлоридов, которая может быть определена как минимальный уровень хлоридов в глубине арматуры, что вызывает активную точечную коррозию арматуры.

В литературе уровень пороговых значений обычно варьируется от 0,17% до 2% к весу цемента. В Великобритании, в Норвегии, например, максимально допустимое значение общего хлорида по весу цемента в нормальном бетоне – 0,4%. В США Американский Институт Бетона рекомендует максимально допустимое значение общего хлорида по весу цемента – 0,2% [1].

В настоящее время для улучшения качества цементных и бетонных композиций применяются различные химические добавки. Самым распространенным видом таких добавок является сульфат натрия с примесями хлорида натрия или калия, которые в значительной степени влияют на сроки схватывания цемента. Но в связи с этим необходимо отметить, что наиболее интенсивные коррозионные повреждения железобетонных конструкций отмечаются при действии на них жидких агрессивных сред, содержащих хлориды. Агрессивные хлорсодержащие среды вызывают коррозию стальной арматуры в железобетонных конструкциях, которая значительно сокращает сроки эксплуатации водозащитных объектов, а также ряда других объектов, подверженных контакту с хлорсодержащими средами. Невысокая прочность, недолговечность и преждевременное окончание срока эксплуатации бетонных и железобетонных конструкций вызывают экологические проблемы, а также проблемы, связанные с охраной окружающей среды и утилизацией природных ресурсов.

Материалы и методика исследований

Целью данных исследований является изучение совместного влияния количественного содержания хлорид-ионов и pH -среды на процессы коррозии в цементном камне и стальной арматуре.

Объектами исследований являются пробы бетона с железобетонных плит, использованных при строительстве средней школы (д. Первомайская Березовского рай-

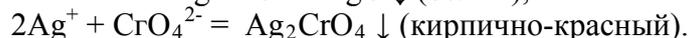
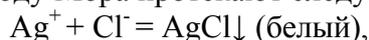
она), и пробы бетона с железобетонных плит жилого дома № 2 по ул. Кобринской в г. Пружаны Брестской области.

Для проведения испытаний пробы бетона раздробили и измельчили. Удалили легко отделяемые куски крупного заполнителя. Оставшуюся часть измельчили в ступках до порошкообразного состояния.

Количественное определение хлорид-ионов.

Измельченную пробу бетона массой 16 г заливали 100 мл дистиллированной воды, встряхивали в течение одного часа. Затем отстаивали в течение 24 часов и фильтровали. Испытание фильтрата проводили аргентометрией (методом Мора). В качестве индикатора применяли раствор хромата калия K_2CrO_4 .

При титровании по методу Мора протекают следующие реакции:



Ионы CrO_4^{2-} реагируют с ионами Ag^+ с образованием осадка кирпично-красного цвета, но окрашенный осадок в определенных условиях начинает выделяться лишь после того, как ионы Cl^- практически нацело осаждены в виде хлорида серебра $AgCl$. Это возможно вследствие того, что растворимость осадка хромата серебра ($IP(Ag_2CrO_4) = 2 \times 10^{-12}$) выше растворимости галогенидов серебра, для которого $IP(AgCl) = 1,7 \times 10^{-10}$. Осадок хромата серебра в точке эквивалентности образуется при концентрации индикатора 0,01 н.

Титрование проводили в нейтральной среде, так как в кислой среде резко снижается чувствительность индикатора, а в щелочных растворах выделяется гидроксид серебра.

Установка точной нормальности нитрата серебра проводили титрованием хлоридом натрия, приготовленным из фиксаля (концентрация 0,01 моль-экв/л). Нормальность нитрата серебра вычисляли по формуле:

$$N_{(AgNO_3)} = \frac{N_{(NaCl)} V_{(NaCl)}}{V_{(AgNO_3)}}$$

Фильтрат вытяжки из пробы образца переместили в колбу на 100 мл и довели до метки дистиллированной водой. Для определения количества хлорид-ионов в образцах 20 мл пробы каждого образца титровали нитратом серебра установленной концентрации в присутствии 0,5 мл 5% раствора хромата калия. Для каждой пробы проводили не менее 3 титрований и по среднему объему нитрата серебра рассчитывали нормальность хлорид-ионов. Титрование заканчивали в момент перехода окраски суспензии из желтой в красно-бурую. Первоначально делали титрование контрольной пробы дистиллированной воды. Исследования проб проводили минимум 3 раза. Массу хлорид-ионов в исследуемой пробе в граммах определяли по следующей формуле:

$$m(Cl^-) = \frac{(V_1 - V_2) C_{\text{экв}}(AgNO_3) M_{\text{экв}}(Cl^-) V_{\text{мерн. колбы}}}{1000 V_{\text{итир. колбы}}}, \text{ г}$$

V_1 – объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы дистиллированной воды в контрольном опыте;

V_2 – объем раствора нитрата серебра, израсходованного на титрование пробы исследуемого образца;

$C_{\text{экв}}(AgNO_3)$ – молярная концентрация раствора нитрата серебра;

$M_{\text{экв}}(Cl^-)$ – молярная масса эквивалента иона хлора, равная 35,5 г/моль;

$V_{\text{мерн. колбы}}$ – объем мерной колбы – 100 мл;

$V_{\text{пипетки}}$ – объем исследуемой пробы, взятой для титрования – 20 мл.

Содержание хлорид-ионов в цементе в процентах определяли по формуле:

$$W(\%) = \frac{m(Cl^-) 100\%}{\ddot{O}}$$

Массу цемента (Ц) в пробе цементно-песчаной смеси определяли с учетом фактического состава бетона. Для этого делили массу навески измельченной пробы бетона на 3,5, исходя из расхода цемента и песка в бетоне.

Определение степени выщелачивания поверхностных слоев бетона.

Пробы бетона массой от 75 до 100 г высушивали при температуре 105° С до постоянной массы. Исследуемые образцы размельчали с удалением заполнителя и растирали в фарфоровой ступке до размеров 0,2–0,5 мм. Навеску измельченной пробы массой приблизительно 16 г помещали в колбу и приливали 100 мл дистиллированной воды, встряхивали автоматически в течение часа и оставляли на сутки. После отстаивания раствор отфильтровывали и измеряли рН (водородный показатель) фильтрата. Для приблизительного определения рН использовали универсальную индикаторную бумагу, окраску которой наглядно сравнивали с калиброванной шкалой. Точное измерение рН производили рН-метром.

Результаты исследований

Анализ экспериментальных данных показал, что содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах бетона здания средней школы (д. Первомайская Березовского района) очень мало (практически находится за пределами чувствительности). Отсюда следует, что бетон не содержит агрессивных ионов, которые могли бы вызывать коррозию стальной арматуры. Полученные результаты по содержанию хлорид-ионов в анализируемых пробах представлены в таблице 1.

Таблица 1 – Содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах бетона здания средней школы (д. Первомайская Березовского района)

№ пробы	Масса навески, г	Объем вытяжки, мл	Объем пробы для титрования, мл	Нитрат серебра		Масса Cl^- ионов в навеске, г	Содержание Cl^- ионов в навеске, %	Содержание Cl^- ионов в цементе, %
				Нормальность, моль-экв/л	Средний объем на титрование, мл			
1	16	100	20	0,00988	0,267	0,00029	0,0018	0,0063
2	16	100	20	0,00988	0,633	0,0009	0,0056	0,02
3	16	100	20	0,00988	0,2	0,00017	0,001	0,0038
4	16	100	20	0,00988	0,9	0,0017	0,0087	0,031
5	16	100	20	0,00988	0,683	0,001	0,0064	0,022
6	16	100	20	0,00988	0,2167	0,0003	0,0018	0,063

Анализ экспериментальных данных в пробах бетона жилого дома № 2 по ул. Кобринской в г. Пружаны Брестской области показал, что содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах № 1, 3, 4, 5 находится за пределами допустимых норм. Полученные результаты по содержанию хлорид-ионов в анализируемых пробах представлены в таблице 2.

Таблица 2 – Содержание хлорид-ионов в исследуемых пробах бетона жилого дома № 2 по ул. Кобринской в г. Пружаны Брестской области

№ пробы	Масса навески, г	Объем вытяжки, мл	Объем пробы для титрования, мл	Нитрат серебра		Масса Cl ⁻ ионов в навеске, г	Содержание Cl ⁻ ионов в навеске, %	Содержание Cl ⁻ ионов в цементе, %
				Нормальность, моль-экв/л	Средний объем на титрование, мл			
1	16	100	20	0,00956	9,98	0,0161	0,10	0,352
2	16	100	20	0,0095	2,9	0,0039	0,024	0,085
3	16	100	20	0,0095	8,22	0,0128	0,08	0,28
4	16	100	20	0,0095	6,95	0,011	0,069	0,241
5	16	100	20	0,0093	8,23	0,0129	0,081	0,283

Для надежной защиты арматуры в бетоне необходимо, чтобы щелочность среды бетона была не ниже $pH = 11,8$. При меньших значениях pH возможна коррозия арматуры в бетоне. Сталь в щелочной среде пассивна. Наступление пассивности характеризуется резким облагораживанием электродного потенциала металла. Так, железо в активном состоянии имеет потенциал $-0,4$ В, а в пассивном его потенциал поднимается до $+1$ В. Пассивность обеспечивается покрытием оксидных пленок: Fe_2O_3 или Fe_3O_4 .

В твердеющей бетонной смеси смещение потенциала стали в положительную сторону, происходит не сразу. Значение потенциала стали, зависит от влажности и от проницаемости бетона для кислорода. Начальное значение pH в бетонной смеси велико. Со временем оно изменяется вследствие химизма процессов твердения. Поэтому важен нижний диапазон значений pH , при котором коррозия стали не идет: $11,5-11,8$ (по некоторым источникам эта величина составляет 12). Опытным путем установили, что диапазон потенциалов стали в бетоне при $pH = 12-12,5$ и находится в области пассивности. Понижение pH среды в бетоне наблюдается при уменьшении концентрации $Ca(OH)_2$ вследствие выщелачивания его проточной водой или в случае использования активных минеральных добавок. Вместе с тем в поверхностных слоях бетона может наблюдаться снижение щелочности вследствие нейтрализации гидроксида кальция кислотными жидкостями и газами (карбонизация). Карбонизация защитного слоя бетона – самое распространенное агрессивное воздействие, которому подвергаются железобетонные конструкции, эксплуатируемые в природной среде. Углекислый газ, находящийся в атмосфере взаимодействует с гидроксидом кальция и едкими щелочами защитного слоя бетона. В результате этого значение pH жидкой фазы бетона падает с $13,0$ до $11,0$ и ниже. Такой бетон утрачивает свою защитную функцию по отношению к стали. Пассивное состояние стали нарушается и начинается процесс коррозии. Активные минеральные добавки в составе портландцемента связывают гидроксид кальция, и концентрация извести в среде может снизиться настолько, что произойдет растворение гидроалюмината кальция. Поэтому при попадании в бетон конструкции агрессивных по отношению к арматуре химических компонентов, если их концентрация превышает критическое значение, коррозия арматурной стали развивается даже при высоких показателях pH жидкой фазы бетона.

Результаты по содержанию ионов H^+ в образцах бетона представлены в таблицах 3 и 4.