



**МАТЕРИАЛЫ И ОБОРУДОВАНИЕ
ДЛЯ ПРОТИВОКОРРОЗИОННОЙ
ЗАЩИТЫ**

**MATERIALS AND EQUIPMENT
FOR CORROSION
PROTECTION**

doi: 10.31615/j.corros.prot.2019.94.4-2.

**Ингибирование коррозии стали в модельной поровой
жидкости бетона производными фенола**

И.А. Гедвилло✉, А.С. Жмакина, Н.Н. Андреев

Институт физической химии и электрохимии имени А.Н. Фрумкина Российской академии наук
(ИФХЭ РАН),
РФ, 119071 Москва, Ленинский пр-т, д. 31, корп. 4
e-mail: Gedvillo@ipc.rssi.ru

Аннотация. В ходе коррозионных испытаний проведено сравнение защитных свойств нитрита натрия и производных фенола в электролите, имитирующем поровую жидкость бетона, загрязненную хлоридами. Эксперименты проводили не только в герметично закрытых ячейках, но также и в условиях свободного доступа воздуха. Установлено, что в герметично закрытых ячейках фенол и резорцин ингибируют коррозию стали, однако существенно уступают по защитной способности нитриту натрия. Гидрохинон эффективнее нитрита защищает сталь в условиях ограниченного доступа кислорода к металлу. Однако при этом наблюдается значительная деформация пластиковых ячеек, что может быть связано с поглощением кислорода и соответствующим торможением катодного процесса. При естественной аэрации модельного электролита гидрохинон в концентрациях (1...2 г/л) тормозит коррозионный процесс в 2...8 раз. При этом образцы покрывались серой пленкой с синим отливом, но, в отличие от нитрита, полной защиты стали не наблюдалось. Большие концентрации гидрохинона в этих условиях заметно активируют коррозию стали.

Ключевые слова: коррозия стали, бетон, ингибиторы коррозии, хлоридное загрязнение, фенольные соединения.

Для цитирования: Гедвилло И.А., Жмакина А.С., Андреев Н.Н. Ингибирование коррозии стали в модельной поровой жидкости бетона производными фенола // *Практика противокоррозионной защиты*. – 2019. – Т. 24, № 4. – С. 15-19. doi: 10.31615/j.corros. prot. 2019.94.4-2.

Статья получена: 20.01.2019, опубликована: 01.12.2019.

**The inhibition of steel corrosion in model pore liquid of the concrete by
derivatives of phenol**

I.A. Gedvillo✉, A.S. Zhmakina, N.N. Andreev

Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS),
Russia, 119071 Moscow, Leninsky prospect, 31, bld. 4
e-mail: Gedvillo@ipc.rssi.ru

Abstract. In the course of corrosion tests, the protective properties of sodium nitrite and phenol derivatives in the electrolyte simulating a pore liquid of concrete contaminated with chlorides were compared. The experiments were carried out not only in hermetically sealed cells but also and in conditions of free access of air. It was found that in hermetically sealed cells phenol and resorcinol inhibit corrosion of steel, but significantly inferior to the protective ability of sodium nitrite. Hydroquinone protects steel more effectively than nitrite under conditions of limited oxygen access to metal. However, there is a significant deformation of plastic cells, which may be due to the absorption of oxygen, and the corresponding inhibition of the cathode process. With natural aeration of the model electrolyte hydroquinone in concentrations (1...2 g/l) inhibits the corrosion process in 2...8 times. In this case, the samples were covered with a gray film with a blue tint, but unlike nitrite, full protection of steel was not observed. Large concentrations of hydroquinone under these conditions significantly activate the corrosion of steel.

Keywords: corrosion of steel, concrete, corrosion inhibitors, chloride pollution, phenol compounds.

For citation: Gedvillo, I. A., Zhmakina, A. S., & Andreev, N. N. (2019). The inhibition of steel corrosion in model pore liquid of the concrete by derivatives of phenol. *Theory and Practice of Corrosion Protection*, 24(4), 15-19. doi:10.31615/j.corros.prot.2019.94.4-2.

Received: January 20, 2019. Published: December 01, 2019.

Введение

Ингибиторы коррозии металлов широко применяются в различных областях техники [1-3], в том числе строительстве, для защиты стальной арматуры в бетоне [4].

Срок службы железобетонных конструкций исчисляется многими десятками лет. Однако агрессивное воздействие промышленной атмосферы, осадков, добавок, вводимых в бетон при его производстве для улучшения технологических свойств, могут приводить к коррозии арматуры. Прежде всего, опасность представляют соли соляной кислоты.

Их небольшие количества связываются компонентами цементного камня и не опасны. Однако при превышении некоторого критического порога, хлориды могут провоцировать развитие коррозии арматуры, приводящей к разрушению конструкций [4, 5].

Номенклатура ингибиторов коррозии арматуры железобетонных конструкций в присутствии значительных количеств хлорида невелика. В литературе встречаются публикации, посвященные использованию для этого карбоксилатов, аминов, некоторых аминокислот [4, 6-8]. Однако эти соединения сильно уступают традиционно применяемым в бетоне токсичным нитритам и ингибиторам на их основе. В этой связи поиск новых соединений, обеспечивающих защиту арматуры в присутствии значительного количества хлоридов (до 3% по массе вяжущего) является актуальной задачей.

По данным [9, 10], перспективным классом ингибиторов коррозии стальной арматуры в бетоне могут быть фенол и его производные. Сравнительному анализу эффективности этих соединений (фенола, резорцина, гидрохинона) и нитрита натрия в модельной поровой жидкости посвящена данная работа.

Методика экспериментов

Коррозионные опыты проводили на образцах (40x20x1 мм) из стали 08ГПС с отверстием с одного края. Образцы зачищали наждачной бумагой и обезжировали спиртом.

Все использованные в работе соединения были категории «ХЧ».

В качестве электролита, моделирующе-

го поровую жидкость бетона, использовали раствор 1 г/л $Ca(OH)_2$ и 30 г/л $NaCl$.

Проводили две серии опытов. В первой модельный раствор разливали в пластиковые (ПЭТ) ячейки емкостью 0,5 л с навесками (от 0 до 30 г/л) исследованных соединений. После измерения pH и, при необходимости, корректировки его до значения $(12,25 \pm 0,02)$ раствором $NaOH$ в электролит на нейлоновых нитях погружали стальные образцы. Далее ячейки герметично закрывали. В ходе ежедневных осмотров фиксировали время до появления на металле первых коррозионных поражений. Продолжительность опытов составляла 30 суток.

Вторую серию экспериментов проводили аналогично первой, однако крышки ячеек оставляли открытыми, что обеспечивало свободную аэрацию раствора. В этом случае использовали предварительно взвешенные образцы. По окончании экспозиции образцов в растворе их извлекали, очищали от продуктов коррозии и вновь взвешивали. Скорость коррозии определяли по убыли массы.

Все приведенные в тексте величины являются результатом усреднения 3...5 независимых опытов.

Результаты и их обсуждение

При исследованных значениях pH сталь, погруженная в модельный электролит, подвергалась питтинговой коррозии, независимо от условий аэрации. Уже в течение суток на образцах появлялись очаги депассивации, покрытые «шапкой» продуктов коррозии.

Все изученные добавки в той или иной степени тормозили возникновение питтингов.

В первой серии опытов (табл.1) нитрит натрия в концентрации ($C_{инг}$) 1,5 г/л обеспечивал полную защиту стали на протяжении всего эксперимента. Фенол и резорцин полностью защищали образцы при концентрациях 30 и 15 г/л соответственно. Значительно большую эффективность демонстрировал гидрохинон. Его минимальная защитная концентрация составляла 1,0 г/л, т.е. была меньше защитной концентрации нитрита натрия. Однако пластиковые ячейки с растворами гидрохинона в процессе

Таблица 1. Результаты первой серии опытов
Table 1. Results of the first series of experiments

$C_{инг}$, г/л / $C_{инг}$, g/l	Время до появления коррозии, сут. / Time until corrosion, day			
	$NaNO_2$	Фенол / Phenol	Резорцин / Resorcinol	Гидрохинон / Hydroquinone
0,1	1	1	1	3
1,0	1	1	1	> 30
2,0	> 30	1	1	-
4,0	-	1	1	-
10,0	-	1	1	-
15,0	-	1	>30	-
30,0	-	> 30	-	-

Таблица 2. Результаты второй серии опытов
Table 2. Results of the second series of experiments

$C_{инг}$, г/л / $C_{инг}$, g/l	K , г/(м ² ·сут) / K , g/(m ² ·day)	Состояние поверхности после опыта / The surface condition after the experience
-	1,17	Образцы покрыты пятнами рыжих продуктов коррозии / The samples are stained with red corrosion products
$NaNO_2$		
1,0	2,02	Образцы покрыты пятнами рыжих продуктов коррозии / The samples are stained with red corrosion products
2,0	0,90	Образцы покрыты пятнами рыжих продуктов коррозии / The samples are stained with red corrosion products
4,0	0,01	Очаги локальной коррозии на участках крепления образца / Foci of local corrosion on the sample attachment sites
10,0	0,00	Коррозия отсутствует / No corrosion
30,0	0,00	Коррозия отсутствует / No corrosion
Гидрохинон / Hydroquinone		
1,0	0,41	Образцы покрыты черным налетом с множественными питтингами / The specimens are covered with a black coating with multiple pitting
2,0	0,15	Образцы покрыты серой пленкой с синим отливом с одиночными питтингами / The specimens are coated with a grey film with a blue sheen with single pitting
4,0	0,43	Образцы покрыты серой пленкой с синим отливом. Очаги локальной коррозии / Samples are covered with a gray film with a blue tint Foci of local corrosion
10,0	1,10	Образцы покрыты серой пленкой с синим отливом. Очаги локальной коррозии / Samples are covered with a gray film with a blue tint Foci of local corrosion
30,0	2,16	Образцы покрыты серой пленкой с черными пятнами. Очаги локальной коррозии / The specimens are covered with a grey film with black spots. Foci of local corrosion

опытов заметно деформировались, что, видимо, было связано со способностью этого вещества к поглощению кислорода. Поглощение кислорода и торможение, за этот счет, катодного процесса коррозии могло объяснять и высокую эффективность гидрохинона.

Для решения вопроса о том, является ли деаэрация электролита фактором, определяющим эффективность ингибиторной защиты стали гидрохиноном, была проведена вторая серия экспериментов в полностью открытых коррозионных ячейках. В ней (табл. 2) анализировали защитную эффективность гидрохинона и нитрита натрия.

В отсутствие ингибирующих добавок скорость коррозии стали в естественно аэрированном модельном электролите составляла $1,17 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Образцы после опытов были покрыты значительными по площади (20...30%) очагами коррозии.

Добавки 1 г/л нитрита стимулировали коррозию. Ее скорость возростала почти в два раза – до $2,02 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$. Внешний вид образцов после опыта мало отличался от внешнего вида фоновых образцов. Дальнейший рост концентрации нитрита приводил к снижению скорости коррозии. Уже при концентрации этого ингибитора 4 г/л ее величина снижалась до $0,01 \text{ г}/(\text{м}^2 \cdot \text{сут})$, а 10 г/л нитрита полностью подавляли растворение металла. Существенно, что минимальная защитная концентрация нитрита натрия в естественно аэрированном электролите превышала эту характеристику, определенную в 1-ой серии опытов.

Гидрохинон в малых концентрациях тормозил коррозию. В концентрации 1 г/л – более чем в 2 раза, а в концентрации 2 г/л – почти в 8 раз. В последнем случае образцы были покрыты серой пленкой с синим отливом с одиночными питтингами. Однако полной защиты металла гидрохиноном достичь не удавалось. Рост его содержания в электролите до 30 г/л не только не подавлял коррозию, но и заметно активировал ее. Массопотери металла возрастали выше уровня фоновых образцов.

Выводы

Таким образом, фенол и резорцин ингибируют коррозию стали в электролите, имити-

рующем поровую жидкость бетона, однако существенно уступают по защитной способности нитриту натрия. Гидрохинон эффективнее нитрита защищает сталь в условиях ограниченного доступа кислорода к металлу. При естественной аэрации модельного электролита гидрохинон, в отличие от нитрита, не обеспечивает полной защиты стали. В этих условиях малые концентрации гидрохинона значительно тормозят коррозию, тогда как большие – ее заметно активируют.

Литература

1. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
2. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов. – Киев: Техніка, 1981. – 183 с.
3. Kuznetsov Yu.I. Organic inhibitors of corrosion of metals. – N.Y.: Plenum Press, 1996. – 283 p.
4. Алексеев С.Н., Ратинов В.Б., Розенталь Н.К., Кашурников Н.М. Ингибиторы коррозии стали в железобетонных конструкциях. – М.: Стройиздат, 1985. – 272 с.
5. Алексеев С.Н. Коррозия и защита арматуры в бетоне. – М.: Изд. литературы по строительству, 1968. – 231 с.
6. Андреев Н.Н., Пичугина Е.В., Лебедева Н.А. Об ингибировании коррозии стали в растворах гидроксида кальция аминами и аминоспиртами // Коррозия: материалы, защита. – 2005. – № 7. – С. 21-24.
7. Старовойтова Е.В., Андреев Н.Н., Гедвилло И.А., Жмакина А.С. Нитритбензоатные ингибиторы для защиты от коррозии стальной арматуры в бетоне // Коррозия: материалы, защита. – 2009. – № 6. – С. 30-33.
8. Гедвилло И.А., Жмакина А.С. О возможности применения ингибитора ИФХАН-80 с промышленными добавками в бетон в присутствии хлорид-иона // Коррозия: материалы, защита. – 2008. – № 12. – С. 21-25.
9. Гедвилло И.А., Жмакина А.С., Булгаков Д.С., Андреев Н.Н. Принципы создания мигрирующих ингибиторов коррозии // Новые технологии защиты от коррозии в промышленности: материалы 1-ой Международ. научно-практич. конф. – Москва, 2015. – С. 8.
10. Андреев Н.Н., Гедвилло И.А.,



Жмакина А.С. Ингибирование стальной арматуры в бетоне с высоким содержанием хлоридов // Физико-химические процессы в конденсированных средах и на межфазных границах: материалы 8-ой Всерос. конф. с международным участием (Воронеж, 8-11 октяб. 2018 г.) – Воронеж, Россия, 2018. – С. 91-92.

References

1. Rozenfeld, I. L. (1977). *Corrosion inhibitors*. Moscow: Khimiya.
2. Antropov, L. I., Makushin, E. M., & Panasenko, V. F. (1981). *Inhibitors of metal corrosion*. Kiyev: Technika.
3. Kuznetsov, Yu. I. (1996). *Organic inhibitors of corrosion of metals*. – N.Y.: Plenum Press.
4. Alekseev, S. N., Ratinov, V. B., Rosental, N. K., & Kashurnikov, N. M. (1985). *Corrosion inhibitors of steel in reinforced concrete structures*. Moscow: Stroyizdat.
5. Alekseev, S. N. (1968). *Corrosion and protection of reinforcement in concrete*. Moscow: Izd. literatury po stroitel'stvu.
6. Andreev, N. N., Pichugina, E. V., & Lebedeva, N. A. (2005). On inhibition of corrosion

of steel in solutions of calcium hydroxide by amines and amino alcohols. *Korroziya: materialy, zashchita*, (7), 21-24.

7. Starovoitova, E. V., Andreev, N. N., Gedvillo, I. A., & Zhmakina, A. S. (2009). Nitrite-benzoate inhibitors for corrosion protection of steel rebar in concrete. *Korroziya: materialy, zashchita*, (6), 30-33.

8. Gedvillo, I. A., Zhmakina, A. S. (2008). On the possibility of using inhibitor IFKHAN-80 industrial additives in concrete in the presence of chloride ion. *Korroziya: materialy, zashchita*, (12), 21-25.

9. Gedvillo, I. A., Zhmakina, A. S., Bulgakov, D. S., & Andreev N. N. (2015). Principles for the establishment of migratory corrosion inhibitors. *In New technologies of corrosion protection in industry. Proceedings of the 1st international scientific and practical conference*. Moscow, 8.

10. Andreev, N. N., Gedvillo, I. A., & Zhmakina, A. S. Inhibition of steel rebar in concrete with high chloride content. *In Physical and Chemical processes in condensed matter and at interphase boundaries. Proceedings of the Eighth all-Russian conference with international participation* (8-11 Octob. 2018, Russia, Voronezh), 91-92.

Информация об авторах

Гедвилло Игорь Алексеевич, к.х.н., с.н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация

Жмакина Антонина Сергеевна, н.с., Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация

Андреев Николай Николаевич, д.х.н., заведующий лабораторией, Институт физической химии и электрохимии им. А.Н. Фрумкина РАН (ИФХЭ РАН), г. Москва, Российская Федерация

Information about authors

Igor A. Gedvillo, Ph.D. in Chemistry, senior researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

Antonina S. Zhmakina, researcher, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation

Nikolai N. Andreev, Doctor of Chemistry, Head of Laboratory, Frumkin Institute of Physical Chemistry and Electrochemistry of RAS (IPCE RAS), Moscow, Russian Federation