

МІНІСТЕРСТВО ОСВІТИ І НАУКИ УКРАЇНИ
НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач випускової кафедри
_____ А.Г. Галстян
« ____ » _____ 2020р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР
за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»
освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих
матеріалів»

**Тема: «Вплив будови оксоаніонів (XO_m)ⁿ⁻ і рН середовища на інгібуєчий ефект
при корозії сталі 08кп у водно-сольових розчинах»**

Виконавець: Двуйло Н.Е. студентка групи ХП 202 М _____

Керівник: д.х.н., професор Ледовських В.М. _____

Консультант розділу «Охорона праці»: _____ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища» _____ Гай А.Є.

Нормоконтролер: _____ Максимюк М.Р.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ
Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій
Кафедра хімії і хімічної технології
Спеціальність: 161 «Хімічні технології та інженерія»
ОПП «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

ЗАТВЕРДЖУЮ
Завідувач кафедри
_____ А.Г. Галстян
«_____» _____ 2020р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Двуйло Наталії Едуардівни

1. Тема роботи: «Вплив будови оксоаніонів $(\text{XO}_m)^n$ і рН середовища на інгібуєчий ефект при корозії сталі 08кп у водно-сольових розчинах» затверджена наказом ректора від «02» жовтня 2020 р. № 1897/от.
2. Термін виконання роботи: з 5.10.2020 року по 31.12.2020 року.
3. Вихідні дані до роботи: зразки сталі 08кп; нітрит натрію, нітрат натрію та хромат натрію; модель водопровідної води складу (по 0,3 г/дм³ гідрокарбонату натрію, хлориду натрію, сульфату натрію).
4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Електрохімічна корозія у нейтральних середовищах і метод захисту. Розділ 2. Захист металів від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових розчинах за допомогою інгібіторів. Розділ 3. Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона навколишнього середовища. Розділ 5. Охорона праці. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.
6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Пошук та оформлення літературного огляду.	5.10.20 – 9.10.20	
2.	Ознайомлення з методикою проведення експериментальних досліджень.	12.10.20	
3.	Одержання експериментальних даних по масометрії.	13.10.20 – 20.10.20	
4.	Одержання експериментальних даних за потенціостатичних методом.	21.10.20 – 28.10.20	
5.	Обробка і узагальнення експериментальних результатів та оформлення експериментальної частини і висновків.	29.10.20 – 5.11.20	
6.	Остаточне регулювання дипломної роботи. Розробка та оформлення презентації.	6.11.20 – 16.11.20	
7.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту.	17.11.20 – 21.12.20	

7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Гай А.Є.		
Охорона праці	к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д.		

Дата видачі завдання: «05» жовтня 2020 р.

Керівник дипломної роботи: д.х.н., професор Ледовських В.М. _____

Завдання прийняла до виконання: Двуйло Н.Е. _____

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до дипломної роботи: «Вплив будови оксоаніонів $(\text{XO}_m)^n$ і рН середовища на інгібуючий ефект при корозії сталі 08кп у водно-сольових розчинах»: 95 с., 26 рис., 15 табл., 53 літературних джерел.

Об'єкт дослідження – електрохімічна і корозійна поведінка сталі в нейтральних водно-сольових середовищах; інгібаторний метод захисту.

Предмет дослідження – індивідуальні інгібітори оксидної пасивації – нітрит натрію, нітрат натрію та хромат натрію, а також сталь 08кп.

Мета дипломної роботи – визначення впливу будови оксоаніонів (нітритів, нітратів та хроматів натрію) і рН середовища на інгібуючий ефект при корозії сталі 08кп у водно-сольових розчинах.

Методи дослідження – масометричний метод визначення швидкості корозії; метод ізомолярних серій та метод зняття потенціостатичних поляризаційних кривих.

Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час проведення навчального процесу.

МАСОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД, ЕЛЕКТРОХІМІЧНА І КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА СТАЛІ, ПОТЕНЦІОСТАТИЧНІ ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ КРИВІ, ІНГІБАТОРИ ОКСИДНОЇ ПАСИВАЦІЇ, СТРУМ ПОВНОЇ ПАСИВАЦІЇ, ЗОНА ПАСИВАЦІЇ.

ЗМІСТ

ВСТУП.....	7
РОЗДІЛ 1. Електрохімічна корозія металів у нейтральних середовищах і методи захисту	10
1.1. Загальна характеристика і класифікація	10
1.2. Катодний і анодний процеси електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією.....	14
1.3. Термодинаміка і кінетика електрохімічної корозії та фактори, що впливають на швидкість корозії.....	17
1.4. Методи визначення швидкості електрохімічної корозії.....	22
1.5. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1	24
РОЗДІЛ 2. Захист металів від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових розчинах за допомогою інгібіторів.....	26
2.1. Використання діаграми Пурбе для створення методів захисту сталі від корозії	26
2.2. Теорія пасивації металів	30
2.3. Загальна характеристика інгібіторів і їх класифікація	34
2.4. Інгібітори оксидної пасивація	35
2.5. Інгібітори сольової пасивації.....	43
2.6. Адсорбційні інгібітори	45
2.7. Синергічні суміші інгібіторів	46
2.8. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2.....	48
РОЗДІЛ 3. Експериментальна частина.....	50
3.1. Вихідні дані	50
3.1.1. Склад та характеристика сталі 08кп	50
3.1.2. Склад та характеристика корозійного середовища і інгібіторів	51
3.2. Методи виконання експерименту	53
3.2.1. Масометричний метод визначення швидкості корозії.....	53
3.2.2. Потенціометричне визначення рН.....	56
3.2.3. Потенціостатичний метод дослідження корозії металу і механізму дії інгібіторів.....	57
3.3. Обговорення результатів.....	60
3.4. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3.....	69

РОЗДІЛ 4. Охорона навколишнього середовища	71
4.1. Визначення токсичності оксоаніонів.....	71
4.1.1. Нітрит натрію.....	71
4.1.2. Нітрат натрію.....	74
4.1.3. Хромат натрію.....	75
4.2. Забруднення ґрунтів.....	76
4.3. Забруднення ґрунтових вод.....	77
4.4. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4.....	79
РОЗДІЛ 5. Охорона праці	80
5.1. Аналіз умов праці	80
5.1.1. Організація робочого місця.....	80
5.1.2. Мікроклімат виробничих приміщень.....	80
5.1.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.....	81
5.1.4. Освітлення.....	81
5.1.5. Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук.....	82
5.1.6. Виробничі випромінювання.....	82
5.1.7. Небезпека ураження електричним струмом.....	82
5.1.8. Статична електрика.....	83
5.2. Розробка заходів з охорони праці	83
5.2.1. Ергономіка, технічна естетика та організація робочого місця.....	83
5.2.2. Захист від виробничого шуму та вібрацій.....	84
5.4. Розрахункова частина.....	86
5.5. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5.....	87
Висновки	89
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ.....	91

ВСТУП

Актуальність теми. Металеві вироби різних типів обладнання та їх сплави при їх використанні, зберіганні та виготовленні зазнають шкідливих забруднень навколишнім середовищем та продуктами корозії.

Корозія металів призводить до значних економічних втрат. Внаслідок корозії особливо в агресивних середовищах виходять з ладу машини, механізми, обладнання, руйнуються металеві конструкції. Економічні витрати поділяють на прямі і непрямі. Прямі зумовлені не зворотними витратами металу і складають 10% від їх добування. Значно більшими є непрямі втрати від корозійних процесів. Загальні витрати від корозії, які включають прямі і непрямі, можуть досягти 5% валового національного продукту.

Для захисту металів в нейтральних водно-сольових середовищах широко застосовуються інгібітори.

Інгібіторів використовують у складі пакувальних засобів та у складі захисних покриттів (фарби, лаки, мастила, полімери тощо), для зниження швидкості корозійних процесів. Їх захисна дія пов'язана зі зміною стану поверхні металу та кінетики реакцій корозії.

Інгібітори належать до ефективних, економічно доцільних та універсальних засобів захисту металів від корозії. Їх застосовують практично в усіх галузях промисловості для захисту металів у водно-сольових розчинах (прісна та морська вода, оборотні циркуляційні системи, антифризу тощо), в атмосферних умовах, у гетерогенних системах вуглеводні – вода (добування, транспортування та зберігання у нафтогазовій промисловості), у розчинах кислот під час їх транспортування та зберігання, травлення металів з метою очищення кислотами їх поверхонь від іржі та окалини перед нанесенням гальванічних, лакофарбових, полімерних та інших покриттів.

Молекули інгібіторів мають різну будову і механізм адсорбції на поверхні сталі, що впливає на їх захисні властивості. К числу найбільш ефективних інгібіторів належать спеціально створенні синергічні суміші, тому їх розробка та дослідження механізму дії є важливою науково-технічною задачею.

Метою дипломної роботи є визначення впливу будови оксоаніонів (нітритів, нітратів та хроматів натрію) і рН середовища на інгібуючий ефект при корозії сталі 08кп у водно-сольових розчинах.

Для досягнення поставленої мети було необхідно вирішати наступні завдання:

1. Проаналізувати літературні джерела з даної проблеми;
2. На основі діаграми Пурбе визначити механізм адсорбції інгібіторів, і області потенціалів та рН, за яких відбувається ефективна пасивація сталі;
3. Визначити захисну ефективність нітритів, нітратів та хроматів при інгібуванні сталі у нейтральних і лужних середовищах;
4. Дослідити вплив індивідуальних нітриту і нітрату на електрохімічну поведінку сталі 08кп в нейтральних водно-сольових середовищах та лужних середовищах за рН 10;
5. Зробити висновки щодо впливу будови і рН середовища на захисну ефективність оксоаніонів.

Об'єктом дослідження є електрохімічна і корозійна поведінка сталі в нейтральних водно-сольових і лужних середовищах; інгібіторний метод захисту.

Предметом дослідження є індивідуальні інгібітори оксидної пасивації – нітрит натрію, нітрат натрію, хромат натрію, а також сталь 08кп.

Методами дослідження є масометричний метод визначення швидкості корозії, потенціометричні вимірювання рН розчинів та метод зняття потенціостатичних поляризаційних кривих.

Наукова новизна отриманих результатів.

1. На основі діаграми Пурбе визначений механізм адсорбції оксоаніонів і області потенціалів та рН, за яких відбувається ефективна пасивація сталі.
2. Показано визначальну роль вільної пари електронів на атомі нітрогену в молекулі нітриту в процесах його адсорбції на поверхні сталі. Ця точка зору підтверджена шляхом порівняння антикорозійної ефективності нітриту натрію з нітратом натрію, в молекулі якого відсутні вільна пара електронів і тому захисна дія.

3. Завдяки здатності до міцної адсорбції на поверхні металу, NO_2^- -іон здатний відновлюватися з асиміляцією електрона і сприяє фазовому переходу $\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + \text{e}^-$ та ефективній пасивації поверхні оксидними плівками $\text{Fe}(\text{OH})_3$.
4. Показано, що підлучування розчину нітриту до рН 10 призводить до утворення області пасивації в широкому діапазоні потенціалів 0,68 В і мінімальної густини струму повної пасивації 1-2 мкА/см^2 , що підтверджує вплив середовища на захисні властивості оксоаніонів.

Практичне значення отриманих результатів полягає у визначенні критеріїв відбору індивідуальних оксоаніонів для цілеспрямованого створення синергічних композиції на їх основі з сольовими пасиваторами.

Особистий внесок студента у роботу полягає у виконанні експериментальних досліджень з визначення швидкості корозії масометричним методом, визначенні рН розчинів, а також в дослідженні електрохімічної поведінки сталі у фоновому розчині і в присутності оксоаніонів.

Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів, а також формулювання висновків і наукової новизни проводилася студентом спільно з науковим керівником.

Апробація отриманих результатів проводилась на Всесвітньому конгресі «Авіація у ХХІ столітті», який відбувся в Національному авіаційному університеті у вересні 2020 року. Матеріали дипломної роботи склали основу наукової статті, яка подана до друку до журналу наукометричної бази Scopus.

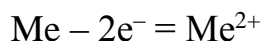
РОЗДІЛ 1. Електрохімічна корозія металів у нейтральних середовищах і методи захисту

1.1. Загальна характеристика і класифікація

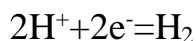
Корозія - це мимовільне руйнування металів під впливом хімічного або фізико-хімічного впливу навколишнього середовища. У широкому розумінні, корозії піддаються не тільки метали, а й будь-які матеріали, будь то бетон, пластмаса, гума або кераміка.

Електрохімічна корозія характерна у випадках, коли є контакт металу з розчином або плівкою електроліту. Електрохімічна корозія металів – це їх самовільне руйнування внаслідок електрохімічної взаємодії з навколишнім електролітичне провідним середовищем. При цьому окислення металу і відновлення окислювального компонента корозійного середовища перебігають не в одному акті і їх швидкості залежать від величини електродного потенціалу металу [1]. Реакція взаємодії металу з електролітом розділяється на два процеси, які просторово розділені але в той же час спряжені:

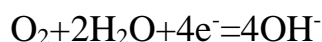
1. Анодний процес розчинення (окислення) металу і перехід його у розчин у вигляді іонів



2. Катодний процес відновлення окисників — компонентів середовища. Як правило, окисниками виступають іони гідрогену H^+ (корозія з *водневою деполаризацією*) або розчинений у воді кисень O_2 (корозія з *кисневою деполаризацією*). У першому випадку під час катодного процесу виділяється водень:



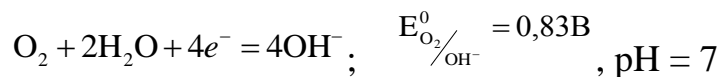
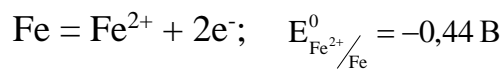
а у другому — утворюються гідроксид-іони:



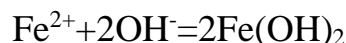
Ділянки поверхні металу, на яких відбуваються процеси окиснення і відновлення, називають відповідно *анодними* й *катодними*,

Можливість такого розділення загальної реакції обумовлена наявністю електронної провідності у металі та іонної провідності у розчині електроліту

Розглянемо як приклад електрохімічної корозії реакції під час електрохімічної корозії заліза. Корозія заліза в нейтральному або лужному середовищі характеризується такими реакціями:



В розчині електроліту відбуваються вторинні реакції.



Гідроксид феруму(II), що утворився легко окислюється киснем повітря:

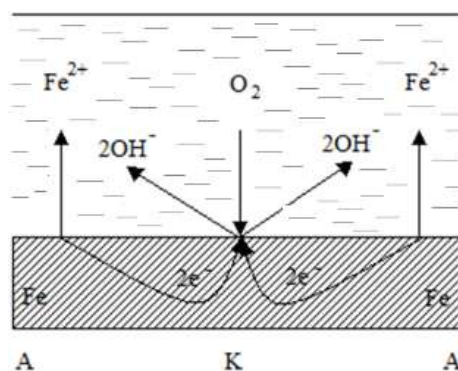
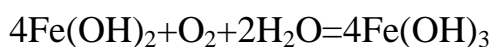
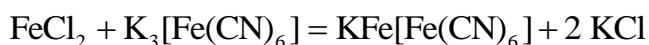


Рис.1.1.1. Схема розподілу катодних і анодних ділянок під час електрохімічної корозії з кисневою деполаризацією.

Присутність на поверхні металу анодних і катодних ділянок та їх розподіл (рис. 1.1.1) визначають за допомогою фероксил-індикатора, який містить червону кров'яну сіль $\text{K}_3[\text{Fe}(\text{CN})_6]$ і фенолфталеїн. На анодних ділянках спостерігають утворення синіх плям за рахунок реакції катіонів Fe^{2+} з червоною кров'яною сіллю:



Червона кров'яна сіль Турнбулева синь

На катодних ділянках, де відбувається підлужування поверхневого водного розчину OH^{-} -іонами, виникає рожеве забарвлення фенолфталеїну, який входить до складу фероксил-індикатора.

Продукт корозії заліза — бура іржа — це суміш гідроксидів феруму(II) і феруму(III), продуктів їх розкладу і взаємодії з вуглекислим газом та іншими речовинами з навколишнього середовища.

Процес руйнування перебігає в самих різних середовищах, але в основному, це газоподібні і рідинні (грунт, вода, навколишнє середовище і т.п.).

Морська корозія завдає величезної шкоди морській галузі, приводячи в непридатність транспортні та інші судна, обладнання, яке експлуатується в морі.

Ґрунтова спостерігається в землі, і є причиною руйнування підземних трубопроводів (магістральні, підземні, газо-нафтопроводи), фундаментів будівель та інших конструкцій, які експлуатуються в ґрунті. Корозійні втрати металу в результаті ґрунтової корозії значно перевершують збитки від атмосферної [2].

Корозійні процеси класифікують за різними ознаками [3].

1. За механізмом процесу взаємодії металу з середовищем розрізняють: хімічну корозію – коли окислення металу і відновлення окиснювача відбувається у одну стадію;

електрохімічну - корозію металів у присутності електропровідного середовища, при якій іонізація атомів металу і відновлення окиснювача перебігають не в одну стадію і їх швидкості залежать від електродного потенціалу металу. Окремо виділяють біологічну корозію, яка перебігає у присутності продуктів життєдіяльності мікроорганізмів і радіаційну корозію під впливом радіоактивного випромінювання.

2. За умов перебігання розрізняють:

газову – корозію в газах за високих температурах;

у розчинах неелектролітів (розчинах, які не проводять електричний струм, рідких органічних середовищах);

в електролітах – рідинах, які проводять електричний струм. Вона може бути кислотна, лужна, сольова, у розплавах солей і лугів;

атмосферна – корозія у звичайній атмосфері повітря;

ґрунтова – корозія металевих конструкцій, які контактують з ґрунтом;

структурна – пов'язана зі структурною неоднорідністю металу;

корозія зовнішнім струмом – електрохімічна корозія під впливом струму від зовнішнього джерела;

електрокорозія – корозія під дією струмів розсіяння;

контактна – корозія, яка зумовлена контактом металів, які мають різні потенціали у даному електроліті;

корозійна ерозія – корозія при одночасній дії корозійного середовища і сил тертя (фреттінг);

корозійна кавітація – корозійна дія середовища і одночасно її ударна дія.

3. За характером корозійного руйнування розрізняють корозію суцільну, або загальну (рис. 1.1.2 (1, 2)), і місцеву (рис. 1.1.2 (4-9)).

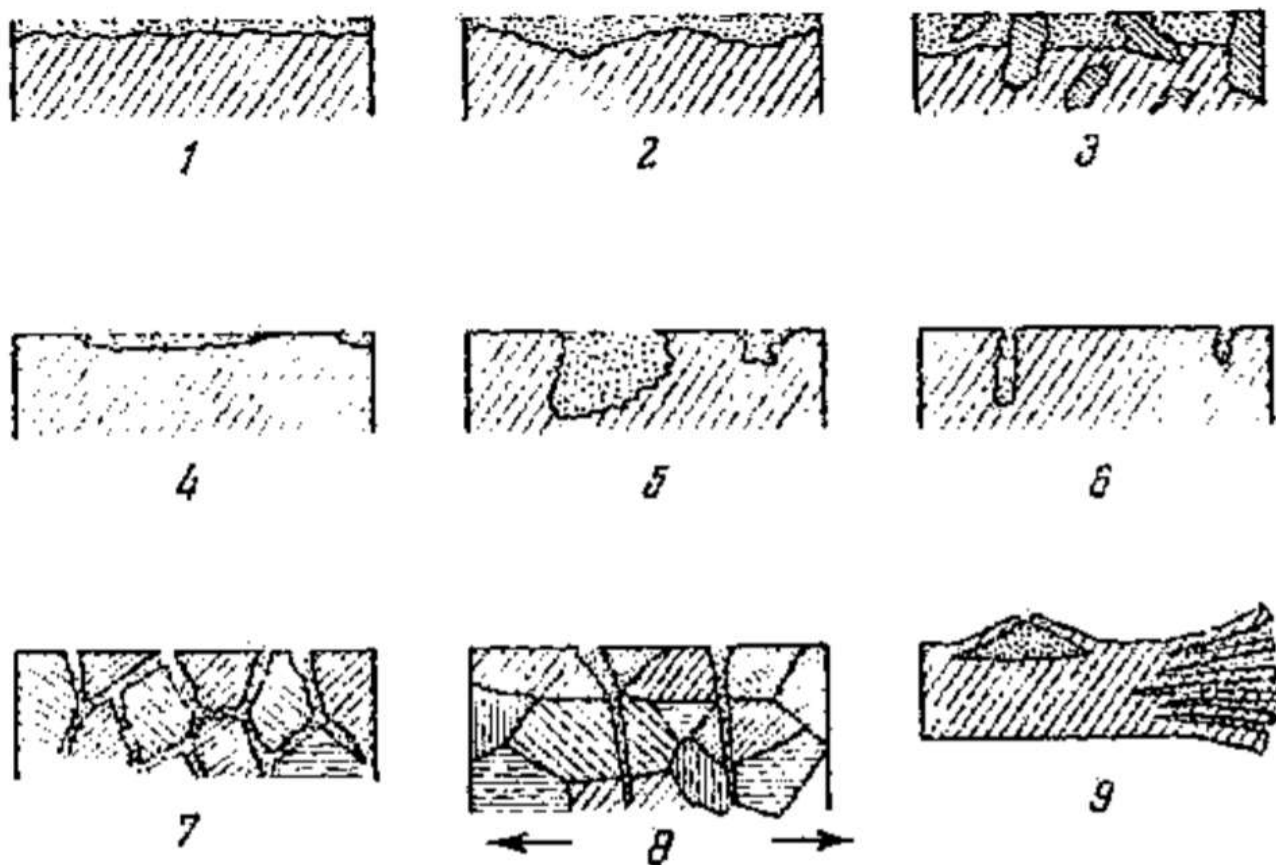


Рис.1.1.2. Види корозійних руйнувань: 1,2 – суцільна корозія; 4-9 – місцева корозія; 1 – рівномірна; 2 – не рівномірна; 3 – структурно вибіркова; 4 – корозія плямами; 5 – корозія язвами; 6 – корозія точками; 7 – міжкристалічна; 8 – транс кристалічна; 9 – підповерхнева.

При суцільній корозії уся поверхня металу вкривається продуктами корозії. В залежності від того однакова глибина корозійного руйнування на всіх частинах поверхні, або ні розрізняють суцільну корозію рівномірну і не рівномірну (рис.1.1.2 (1,2)).

При місцевій корозії відбувається руйнування металу на окремих частинах поверхні.

При структурно вибірковій корозії відбувається розчинення однієї якої-небудь фази із гетерогенного сплаву (рис.1.1.2 (3)).

При корозії плямами руйнування на окремих частинах поширюється на відносно великих поверхнях на відносно малу глибину (рис.1.1.2 (4)).

При корозії язвами досить глибоке і серйозне руйнування локалізоване на відносно обмеженій поверхні (рис.1.1.2 (5)).

Якщо корозія зосереджена у окремих точках, кажуть про корозію точками (рис.1.1.2 (6)).

Міжкристалічна корозія характеризується селективним руйнуванням металу по границям кристалітів (рис.1.1.2 (7)). Внаслідок цього при незначному зовнішньому зміні може відбуватися досить серйозна втрата механічних властивостей і як наслідок метал може розсіпатися у порошок.

Корозійне розтріскування характеризується орієнтацією руйнування напрямком найбільших розтягуючи зусиль (рис.1.1.2 (8)). При цьому корозійна тріщина розповсюджується не тільки по границям зерен, але і перетинає тіло кристаліту (наприклад руйнування від корозійної втоми).

Підповерхнева корозія починається з поверхні, але розповсюджується під поверхнею металу (рис.1.1.2 (9)). Вона характеризується утворенням пухирців на поверхні металу при корозії або при травленні погано прокатаного металу.

Зазвичай місцеві типи корозії є найбільш небезпечними ніж суцільна корозія, хоча загальна кількість металу, що окислився, значно нижча. Різка локалізація корозійного руйнування сильно прискорює руйнування конструкції під дією механічних навантажень.

1.2. Катодний і анодний процеси електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією

Процеси корозії металів, в яких катодна деполяризація здійснюється розчиненим в електроліті киснем відповідно до реакції $O_2 + 4e^- + 2H_2O = 4OH^-$ називають процесами корозії металів з кисневою деполяризацією.

Теорія цих процесів розроблена Ю.Р. Евансом, Г.В. Акімовим, Н.Д. Томашовим, А.І.Красильщиковим і іншими [4-7].

Такий тип корозії характерний для металів у вологій атмосфері, в нейтральних водно-солевих розчинах і в ґрунтах. Корозія металів з кисневою деполяризацією є найпоширенішим корозійним процесом.

Відповідно до рівняння $(E_a)_{обр} = (E_{Me})_{обр} \triangleleft (E_{кор})_{обр}$, мимовільне протікання процесу корозії металу з кисневою деполяризацією можливо, якщо

$$(E_{Me})_{обр} \triangleleft (E_{O_2})_{обр}$$

де $(E_{O_2})_{обр} = (E_{O_2})_{обр}^0 + \frac{RT}{4F} 2,303 \lg \frac{P_{O_2}}{C_{OH^-}^4}$ – оборотний потенціал кисневого електрода за даних умовах.

Корозія металів з кисневою деполяризацією в більшості практичних випадків відбувається в електролітах, що стикаються з атмосферою = 0,21 атм. Отже, при визначенні термодинамічної можливості перебігу корозійних процесів з кисневою деполяризацією розрахунок оборотного потенціалу кисневого електрода в цих електролітах слід проводити, враховуючи реальний парціальний тиск кисню в повітрі (табл. 1.2.1).

Таблиця 1.2.1.

Оборотний потенціал кисневого електрода $(E_{O_2})_{обр}$ за 25 °С та за різних значень рН середовища та P_{O_2}

P_{O_2} , атм	$(E_{O_2})_{обр}$, В, за рН середи		
	0	7	14
0,21	+1,218	+0,85	+0,381
1	+1,229	+0,815	+0,400

Катодний процес кисневої деполяризації включає наступні послідовні стадії (рис. 1.2.1):

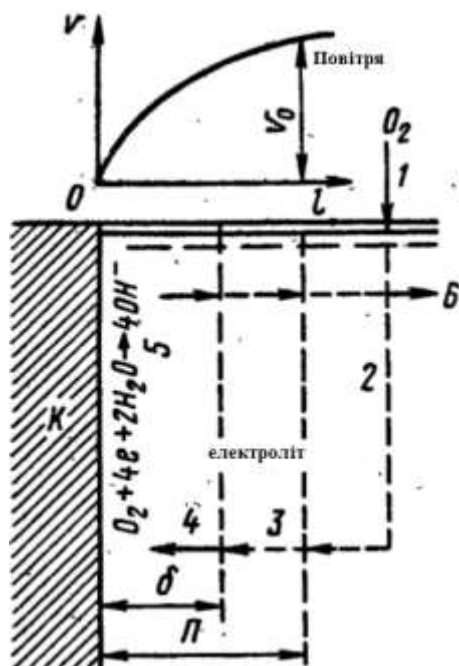


Рис. 1.2.1. Схема катодного процесу кисневої деполяризації:

П – шар Прандтля; δ – дифузійний шар; К – катодна ділянка поверхні метала, який кородує; v – швидкість руху електроліту; l – відстань від катодних ділянок; 1-6 – стадії процесу.

1) Розчинення кисню повітря в електроліті (проходження кисню крізь поверхню розділу повітря - електроліт);

2) Перенесення розчиненого кисню в об'ємі електроліту в результаті руху електроліту;

3) Перенесення кисню в частині граничного шару Прандтля товщиною $\Pi - \delta$ в результаті руху електроліту, тобто конвекції;

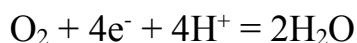
4) Перенесення кисню в дифузійному шарі електроліту товщиною δ або в плівці продуктів корозії на металі до катодних ділянок поверхні кородуючого металу;

5) Іонізація кисню:

а) в нейтральних і лужних розчинах



б) в кислих розчинах



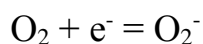
б) Дифузію і перенос іонів OH^- від катодних ділянок поверхні металу, який кородує в шар електроліту.

У більшості практичних випадків корозії металів з кисневою деполяризацією найбільш лімітуючими стадіями катодного процесу є: в спокійних електролітах - дифузія кисню, а при дуже великих швидкостях підведення кисню до кородуючого

металу (сильне перемішування електроліту або дуже тонка плівка електроліту на поверхні металу) - іонізація кисню. Часто спостерігається одночасне гальмування обох цих стадій [6].

Катодна реакція іонізації кисню складається з ланцюга послідовних елементарних реакцій, тобто перебігає стадійно:

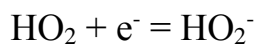
а) утворення молекулярного іона кисню



б) утворення пергідроксіла



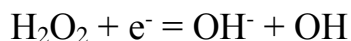
в) утворення пергідроксид-іона



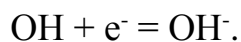
г) утворення пероксиду водню



д) відновлення перекису водню до гідроксид-іона і гідроксид-радикала



е) відновлення гідроксид-радикала до гідроксид-іона



Під час електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією одночасно з катодним процесом перебігає і анодний процес. Він полягає в розчиненні металу в активній області з утворення гідратованих іонів. Електрони які звільнюються приєднує розчинений у воді кисень, який відновлюється до гідроксид іонів.

1.3. Термодинаміка і кінетика електрохімічної корозії та фактори, що впливають на швидкість корозії

Термодинамічно стійкий в певному корозійному середовищі метал не піддається руйнуванню за даних умов.

За допомогою порівняння рівноважних потенціалів катодного і анодного процесів або ж зміни ізобарно-ізотермічного потенціалу процесу можна визначити, чи можливо мимовільне руйнування металу.

Отже, для електрохімічного розчинення металу необхідна присутність у розчині окисника (деполяризатора, який би здійснював катодну реакцію асиміляції електронів), оборотний окисно-відновний потенціал якого позитивно оборотного потенціалу металу в даних умовах n .

Першопричиною електрохімічної корозії є термодинамічна нестійкість металу в даних корозійних умовах. Термодинамічну можливість проходження електрохімічної корозії можна визначити за зміною вільної енергії Гіббса:

$$\Delta G = -nFE,$$

де F – число фарадея;

E – різниця потенціалів E , що характеризують катодну та анодну реакції:

$$E_{EPC} = E_K - E_A,$$

n – число електронів, що беруть участь в анодному процесі іонізації металу .

Відповідно до рівняння Нернста потенціали для катодного E_K і анодного E_A електродів можна записати в такому вигляді:

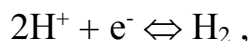
$$E_K = E_{Ox/Red}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{Ox}}{a_{Red}},$$

$$E_A = E_{Me^{n+}/Me}^0 + \frac{RT}{nF} \ln a_{Me^{n+}},$$

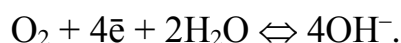
де E^0 – стандартні потенціали; R – універсальна газова стала; T – абсолютна температура; a – активність іонів (активна концентрація).

У водних розчинах окисниками (деполяризаторами), як правило, є іони водню і молекули кисню. Тому основні катодні реакції такі:

воднева деполяризація – відновлення (розряд) іонів водню:



киснева деполяризація – відновлення (іонізація) молекул кисню:



Вираз для розрахунку рівноважного потенціалу реакції водневої деполяризації має вигляд:

$$E_{H^+/H_2} = E_{H^+/H_2}^0 + 2,3(RT / nF) \lg a_{H^+} / P_{H_2},$$

$$-0,0592pH$$

де $E_{H^+/H_2}^0 = 0,0 \text{ В}$, $n = 2$.

Потенціал кисневого електрода позитивніше водневого на 1,23 В:

$$E_{O_2/OH^-}^0 = 1,23 - 0,0592 \text{ рН}.$$

Ураховуючи конкретні анодні та катодні реакції, можна визначити можливість проходження процесу корозії. Корозія можлива, якщо $\Delta G < 0$, тобто якщо $E_K > E_A$ [1].

На процес електрохімічної корозії впливають як внутрішні, так і зовнішні чинники [1].

Зовнішні фактори.

Вплив температури на електрохімічну корозію.

Температура значно впливає на хід процесу електрохімічної корозії, тому що змінює розчинність вторинних продуктів корозії, деполяризатора, впливає на швидкість дифузії, ступінь анодної пасивності, перенапругу процесів на електродах та ін.

Якщо процес електрохімічної корозії перебігає в нейтральних розчинах (з кисневою деполяризацією), то підвищення температури електроліту прискорює дифузійну кисню до металу, але зменшує його розчинність в розчині, знижує перенапругу іонізації кисню.

Якщо на поверхні металу присутня захисна плівка, то зміна її властивостей може змінити вплив температури на швидкість електрохімічної корозії.

Зміна температури по-різному впливає на процеси, що перебігають на катоді і аноді, і може привести до зміни полярності електродів.

Різна температура на окремих ділянках металевої конструкції може привести до виникнення корозійних термогальванічних пар, тобто одна частина конструкції буде кородувати з підвищеною швидкістю.

рН розчину.

рН показує активність в розчині водневих іонів і впливає на швидкість електрохімічної корозії, змінюючи потенціал катодних деполяризаційних процесів тих, в яких беруть участь гідратовані іони гідрогену. Крім того показник рН

електроліту впливає на можливість утворення окисних плівок, перенапругу реакцій на електродах.

Вплив швидкості руху розчину на швидкість електрохімічної корозії.

Вплив швидкості руху розчину на швидкість електрохімічної корозії має складний характер і особливо сильно цей вплив проявляється в нейтральних електролітах, де процес руйнування металу проходить з кисневою деполяризацією. При перемішуванні електроліту дифузія кисню до поверхні металу полегшується і досить часто змінюється характер процесу.

Якщо електрохімічна корозія перебігає в кислих середовищах, то швидкість руху електроліту на характер корозійного процесу особливо не впливає.

Внутрішні фактори. До внутрішніх факторів електрохімічної корозії металів відносяться будова, структура, склад та інші характеристики.

Стан поверхні металу.

Великий вплив на швидкість і характер процесу електрохімічної корозії надає стан поверхні металу. Якісна обробка поверхні (тонка шліфовка, поліровка) підвищують корозійну стійкість металу, особливо в атмосферних умовах. На поверхні добре відполірованого металу не накопичується волога, різні забруднення. При контакті з агресивним середовищем утворюється більш рівномірна і суцільна захисна плівка.

Груба обробка металевої поверхні сприяє скупченню на ній вологи, утворення оксидних та інших плівок, які нерівномірно її вкривають.

Найбільшою корозійною активністю відрізняється тільки що оброблена поверхня металу, тому для її захисту застосовують пасивування, нанесення мастил і інші методи.

Кристаліграфічний фактор.

На корозійну стійкість металу впливає також його кристалічна структура і розподіл атомів в решітці. Метал з щільними решітками відрізняється найчастіше підвищеною корозійною стійкістю. Відбувається підвищення енергії активації іонізації металу і зниження поверхневої енергії.

Гетерогенність сплавів і величина зерен.

Впливає на корозійну стійкість сплавів і їх гетерогенність, тобто різноманітність структури. Анодні включення, в залежності від їх розподілу в сплаві, можуть сильно посилити швидкість корозії металу. Катодні включення, в залежності від характеру контролю корозійного процесу, можуть майже не впливати на швидкість корозії. Таким чином, гетерогенність сплаву може діяти на процес електрохімічної корозії різноманітне вплив. Величина зерен на швидкість електрохімічної корозії впливає мало, тільки в деяких випадках, коли існує ймовірність міжкристалітної корозії.

Механічний фактор.

Поширеними умовами експлуатації металоконструкцій є одночасний вплив на метал механічної напруги і корозійного середовища. Напруження можуть бути зовнішні (навантаження прикладені ззовні) і внутрішні (результат деформацій і ін.), постійні і змінні. Вплив механічного фактору полягає у руйнуванні захисних оксидних плівок, відбуваються різні фазові перетворення, знижується термодинамічна стійкість металу, посилюється електрохімічна гетерогенність металу.

1.4. Методи визначення швидкості електрохімічної корозії

Здатність металів протистояти корозії називається корозійною стійкістю. Корозійна стійкість характеризується швидкістю корозії, яка визначається показниками корозії. Існують якісні і кількісні показники [10].

Якісні показники полягають в описанні корозійних уражень визначенні їх характеру, фотографуванні, визначенні схильності металів до міжкристалітної корозії, визначенні розподілу катодної і анодної ділянок.

Кількісні показники:

- здатність метала до корозійного руйнуванню – це час до появи першого корозійного ураження (K_r);
- уразковий показник корозії – це кількість корозійних уражень на одиниці поверхні за одиницю часу (K_n);

- масометричний показник (K_m) – втрата маси металу на одиниці поверхні за одиницю часу:

$$K_m^+ = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}; \frac{г}{м^2 \cdot год},$$

де m_0 – початкова маса металу; m – маса металу після корозійного випробування; S – площа зразка; τ – час випробування.

- на основі законів Фарадея можна отримати зв'язок між масометричним та струмовим показниками швидкості корозії ($i_{кор}$):

$$\Delta m = K_E \cdot q \quad K_E = \frac{M(Me)}{z \cdot F} \quad q = I \cdot \tau,$$

де K_E – електрохімічний еквівалент, г/Кл; q – кількість пропущеного струму, А·с; z – заряд катіон; F – число Фарадея = 96485 Кл/моль·екв.

$$\Delta m = K_E \cdot I \cdot \tau \Rightarrow \Delta m = \frac{M(Me) \cdot I \cdot \tau}{z \cdot F} \Rightarrow I = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{M(Me) \cdot \tau}$$

$$i_{кор} = \frac{\Delta m \cdot z \cdot F}{M(Me) \cdot \tau} \Rightarrow i_{кор} = K_m \frac{z \cdot F}{M(Me)} \Rightarrow i_{кор} = K_m \frac{z \cdot F}{M(Me) \cdot 10^4 \cdot 3600}, A/cm^2$$

- об'ємний показник швидкості корозії ($K_{об}$) – це об'єм газу, що виділяється або поглинається внаслідок корозії за 1-цю часу на 1-ці поверхні металу, приведений до н.у.:

$$K_{об} = \frac{V_0}{S \cdot \tau}; \frac{см^3}{см^2 \cdot год},$$

де V_0 – об'єм газу за н.у. ($t=0^\circ C$, $P=101325$ Па).

Щоб привести об'єм газу до н.у. використовують об'єднане рівняння Бойля-Маріота і Гей-Люссака:

$$\frac{PV}{T} = \frac{P_0 V_0}{T_0} = const \Rightarrow V_0 = \frac{PVT_0}{TP_0},$$

де P – тиск, що вимірюється барометром; V – вимірний об'єм; T – температура в приміщенні.

- глибинний показник (K_h) - це глибина проникнення корозії за одиницю часу:

$$K_h = \frac{h}{\tau}; \text{ мм / рік}; \quad h = \frac{V_{Me}}{S} \Rightarrow h = \frac{\Delta m}{\rho S};$$

$$V_{Me} = \frac{\Delta m}{\rho}; \quad K_h = \frac{\Delta m \cdot 8760}{\rho S \tau \cdot 1000}; \text{ мм / рік}.$$

Для кількісної і якісної оцінки корозійної стійкості металів найчастіше використовують десятибальну шкалу корозійної стійкості металів (табл.1.4.1.)

Таблиця 1.4.1.

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів (ГОСТ 5272-50)

Група стійкості	Швидкість корозії мм/рік	Бал
I Абсолютно стійкі	$< 0,001$	1
II Вельми стійкі	0,001 – 0,005	2
	0,005 – 0,01	3
III Стійкі	0,01 – 0,05	4
	0,05 – 0,1	5
IV Занижено стійкі	0,1 – 0,5	6
	0,5 – 1,0	7
V Мало стійкі	1,0 – 5,0	8
	5,0 – 10,0	9
VI Не стійкі	$10,0 <$	10

1.5. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Електрохімічна корозія – це вид корозії, який відбувається на окремих ділянках (катодній і анодній) між якими виникає електричний струм за рахунок двох спряжених реакції. Корозійні процеси класифікують за: умовами перебігання, механізмом процесу взаємодії метала з середовищем, характером корозійного руйнування. В нейтральних водно-сольових розчинах перебігає електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією. Анодна реакція полягає в окисненні металу до гідратованих іонів феруму (II), а катодна у відновленні розчиненого у воді кисню до гідроксид іонів.

Електрохімічна корозія термодинамічно можлива за виконання критерію, якщо електродний потенціал деполяризатора (розчиненого у воді кисню) має більше значення за електродний потенціал металу, які розраховуються за рівнянням Нернста.

Кінетика корозійних процесів залежить від зовнішніх факторів (температура, рН середовища, перемішування та наявності агресивних іонів), а також від внутрішніх факторів до яких належать найважливіші характеристики металу: склад, будова, структура, стан поверхні, механічний і кристалографічний фактори, величина зерен і гетерогенність сплавів, а також контакт металів з різними електродними потенціалами.

Швидкість корозії експериментально визначають за допомогою наступних показників: масометричним, глибинним, об'ємним, струмовим і уразковим. Ці показники взаємно пов'язані між собою.

РОЗДІЛ 2. Захист металів від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових розчинах за допомогою інгібіторів

2.1. Використання діаграми Пурбе для створення методів захисту сталі від корозії

У нейтральних водно-сольових розчинах корозія сталі відбувається в основному з кисневою деполяризацією. Молекулярний кисень виступає окисником, який розчинений у водному середовищі, його катодне відновлення при корозії металів у нейтральних водно-сольових і слабо лужних середовищах протікає за електродною реакцією [10-12]:



Мимовільна корозія металів під дією кисню відбувається за умов виконання термодинамічного критерію, який можна подати нерівністю:

$$E_{\text{O}_2} > E_{\text{Me}}$$

Він виконується у разі корозії багатьох металів, яка спричиняється кисневою деполяризацією. До них належать залізо та його сплави, які зазнають необоротної корозії його руйнування, що призводить до втрати їх маси і погіршення експлуатаційних властивостей, насамперед механічних [13].

Мала розчинність кисню у водних середовищах ($C = 1,2 \cdot 10^{-4}$ моль/л, $t = 20^\circ\text{C}$) визначає дифузійний механізм катодної реакції. Завдяки можливості фронтального і бокового підводу деполаризатора до поверхні металів гальмування катодної реакції корозійного процесу стає можливим тільки шляхом дуже щільного блокування поверхні. Тому найчастіше сталь у нейтральних водно-сольових середовищах захищають інгібіторами, які уповільнюють насамперед анодний процес іонізації металів шляхом їх переведення у стійкий пасивний стан [10, 11, 14, 15].

Для розробки методів захисту заліза від корозії в нейтральних водно-сольових середовищах доцільно використовувати діаграму Пурбе.

Графічно діаграми Пурбе побудовані у вигляді залежностей електродних потенціалів рівноваг від рН розчинів (табл. 2.1.1). Лінії, що відповідають рівновагам, поділяють площину графіку на окремі області потенціалів і рН, кожній з яких

відповідає певна термодинамічна стійка форма речовини у системі $\text{Me} - \text{H}_2\text{O}$. Оскільки розглядаються водні розчини, що діаграма включає лінії залежності потенціалів кисневого і водневого електроду від рН.

При побудові діаграм враховують три типи рівноваг в системі метал-вода.

Горизонтальні лінії відповідають усім рівновагам, в яких беруть участь електрони наприклад $\text{Fe}^{3+} + e^- = \text{Fe}^{2+}$. Вертикальні лінії відповідають усім рівновагам за участю іонів H^+ , OH^- і води: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$. Похилі лінії відповідають усім рівновагам, які залежать як від потенціалу, так і від рН.

Електродний потенціал, В	Електродна рівновага	Позначення лінії на рис. 2
$E_1 = -0,440 + 0,0296 \lg a_{\text{Fe}^{2+}}$	$\text{Fe}^{2+} + 2e^- = \text{Fe}$	1
$E_2 = 0,047 - 0,059 \text{ pH}$	$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	2
$E_3 = 0,493 - 0,0886 \text{ pH} + 0,0296 \lg a_{\text{HFeO}_2^-}$	$\text{HFeO}_2^- + 3\text{H}^+ + 2e^- = \text{Fe} + 2\text{H}_2\text{O}$	3
$E_4 = 1,057 - 0,1766 \text{ pH} - 0,0592 \lg a_{\text{Fe}^{3+}}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+ + e^- = \text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O}$	4
$E_5 = 0,179 - 0,0592 \text{ pH}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + e^- = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{H}_2\text{O}$	5
$E_6 = -0,810 - 0,059 \lg a_{\text{HFeO}_2^-}$	$\text{Fe}(\text{OH})_3 + e^- = \text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$	6
$\text{pH} = 1/2 (13,29 - \lg a_{\text{Fe}^{2+}})$	$\text{Fe}^{2+} + 2\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+$	7
$\text{pH} = 18,30 - \lg a_{\text{HFeO}_2^-}$	$\text{HFeO}_2^- + \text{H}^+ = \text{Fe}(\text{OH})_2$	8
$E_9 = 0,771 - 0,0592 \lg \frac{a_{\text{Fe}^{2+}}}{a_{\text{Fe}^{3+}}}$	$\text{Fe}^{2+} + e^- = \text{Fe}^{3+}$	9
$\text{pH} = 1/3 (4,84 - \lg a_{\text{Fe}^{2+}})$	$\text{Fe}^{2+} + 3\text{H}_2\text{O} = \text{Fe}(\text{OH})_3 + 3\text{H}^+$	10
$E_{\text{H}} = 0,186 - 0,0592 \text{ pH}$	$2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$ $2\text{H}_2\text{O} + 2e^- = \text{H}_2 + 2\text{OH}^-$ [$\text{PH}_2 = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм}$]	a
$E_{\text{O}_2} = 1,218 - 0,0592 \text{ pH}$	$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- = 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$ [$\text{Po}_2 = 0,21 \text{ атм}$]	b

Табл. 2.1.1. Електродні рівноваги в системі $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$ та рівняння для обчислення їх електродних потенціалів залежно від активності потенціал визначальних іонів і рН розчинів при $T = 298,15\text{K}$

На діаграмі також наведені лінії а і б, які відповідають усім рівновагам водневого і кисневого електродів. Діаграма (рис. 2.1.1) дає можливість визначити, за рахунок яких спряжених реакцій деполаризаторів – відновлення іонів водню H^+ чи розчинених молекул кисню O_2 відбуваються процеси корозійного окиснення металу з кисневою або водневою деполаризацією.

Для визначення умов термодинамічної можливості перебігу електрохімічної корозії сталі у нейтральних водно-сольових середовищах та можливої пасивації також можна використати діаграму Пурбе для стану системи $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ (рис.2.1.1).

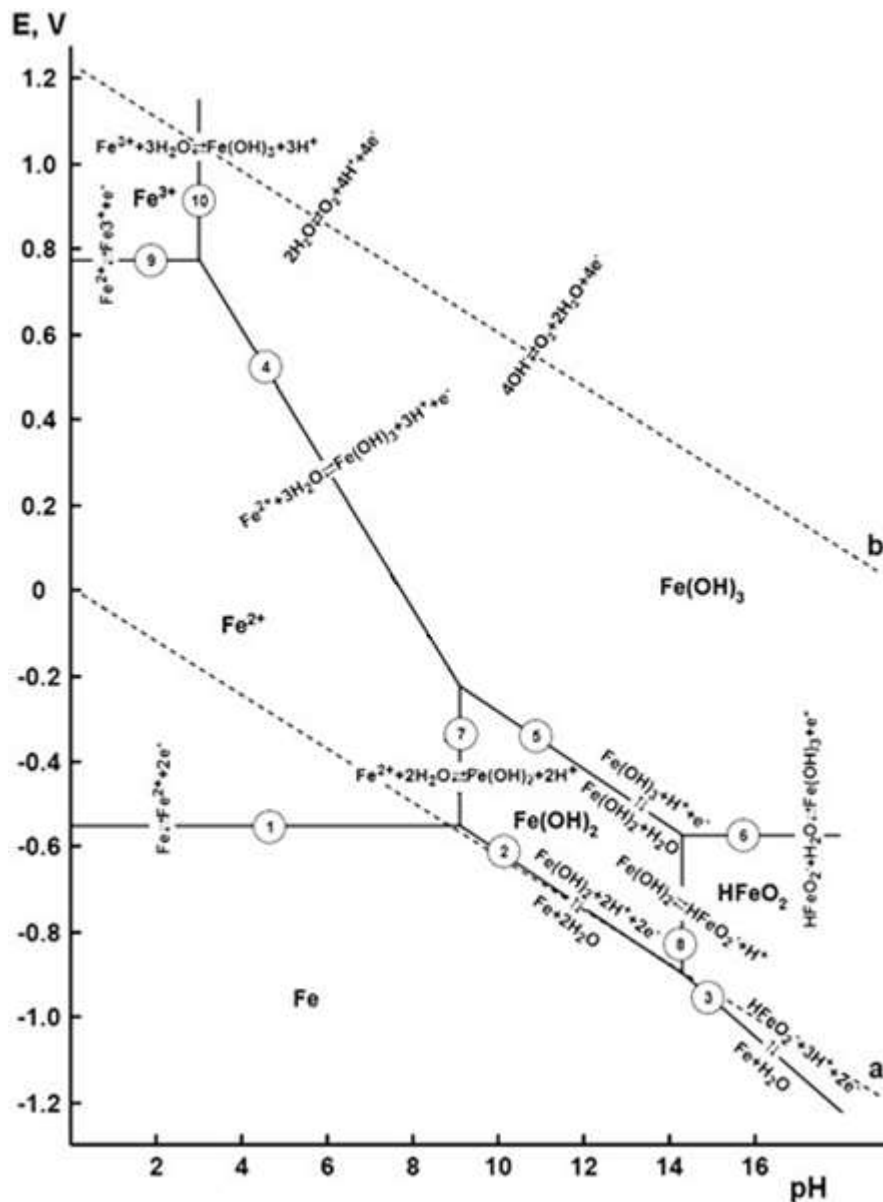


Рис.2.1.1. Діаграма залежності електродного потенціалу від рН в системі Fe-H₂O

Рівноважний потенціал залізного електрода (1) не залежить від рН розчину, оскільки немає участі іонів Н⁺ або ОН⁻. Тому лінія 1 розташована паралельно осі рН і для вибраної активності іонів Fe²⁺ ($a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³) лежить при $E = -0,618\text{В}$. З підвищенням рН до лужного середовища лінія 1 рівноваги Fe – Fe²⁺ переходить у похилу лінію 2, яка відповідає електродній рівновазі Fe – Fe(OH)₂, що відбувається при участі електронів та іонів Н⁺.

З подальшим зростанням рН внаслідок деякої амфотерності сполук феруму (II) утворюються іони HFeO₂⁻, які існують у рівновазі з феруму (III). Щодо усіх зазначених рівноваг при збільшенні потенціалів від рівноважних значень відбувається їх зміщення в бік окиснених форм феруму відповідно Fe²⁺, Fe(OH)₂ та

HFeO_2^- та, навпаки, при зменшенні потенціалів – перехід системи у стан термодинамічної стійкості металевого феруму. В області середніх значень потенціалів і рН у системі $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ виникає рівновага між Fe^{2+} і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ (лінія 4), яка переходить у лінію 5 рівноваги між $\text{Fe}(\text{OH})_2$ і $\text{Fe}(\text{OH})_3$ [11].

Лінія 6 відповідає рівновазі $\text{Fe}(\text{OH})_3 - \text{HFeO}_2^-$ без участі електронів, тому вона проходить паралельно осі рН.

Вертикальні лінії 7, 8, 10 відображають усі рівноваги з утворенням важкорозчинних гідроксидів заліза (II) та заліза (III). Значення рН гідратування можна обчислити з величин добутоків розчинності сполук.

На діаграмі розглянуті гідроксиди заліза, але в реальних системах насамперед утворюються різні форми (гітін $\text{FeO}(\text{OH})$ або ліпідокракіт $\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$) гідратованих оксидів. Горизонтальна пряма 9 стосується рівноваги між Fe^{3+} і Fe^{2+} за $a_{\text{Fe}^{3+}} = a_{\text{Fe}^{2+}} = 1 \cdot 10^{-6}$ моль/дм³. Лінії на діаграмі розмежовують області електродних потенціалів та рН, кожна з яких характеризується одним термодинамічно стійким станом системи $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$, якому відповідає переважання певних компонентів і фаз.

Так у межах зони, яка відокремлюється лініями 1, 2 і 3 та координатними осями, термодинамічно стійким є металічний стан заліза. Якщо потенціали і рН відповідають цій області, металічне залізо термодинамічно стійке і не зазнає корозії. У зоні, обмеженій рівноважними лініями 1, 7, 4, 9, термодинамічно стійкими є гідратовані іони Fe^{2+} у розчині.

Метал за цих умов нестійкий і піддається корозії з утворенням зазначених іонів. Подібне відбувається також у зоні між лініями 9 і 10, де за більших потенціалів процес корозії призводить до утворення іонів Fe^{3+} . За потенціалах та рН зони між лініями 3, 8, 6 залізо зазнає корозії з утворенням у розчині аніонів HFeO_2^- , які є термодинамічно стійкою формою системи $\text{Fe} - \text{H}_2\text{O}$ за цих умов.

Зона між лініями 2, 7, 5, 8 відповідає стійкості твердого гідроксиду заліза (II), а зона, яка розташована вище ламаної лінії 10, 4, 5, 6 – твердому гідроксиду заліза (III). Металічний стан заліза при цих умов є термодинамічно нестійким, але внаслідок корозії на поверхні металу у першому випадку виникає захисна плівка $\text{Fe}(\text{OH})_2$, а у другому – ще більш стійка захисна плівка $\text{Fe}(\text{OH})_3$, які здатні гальмувати подальший

перебіг процесу корозії за рахунок пасивації поверхні металу, що пояснюється меншим значенням ДР для $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Щоб перейти з зони стійкості $\text{Fe}(\text{OH})_2$ в зону стійкості $\text{Fe}(\text{OH})_3$ слід змінити рН до значення 10-12 і змінити E в бік позитивних значень. Для досягнення такого ефекту слід використовувати суміш інгібіторів, що містить оксоаніони (зміщення потенціалу в бік позитивних значень) і компоненти, що забезпечують лужне середовище в водно-сольових розчинах, наприклад, солі лужних металів слабких кислот (Na_2SiO_3 , Na_2CO_3 , Na_3PO_4) [11].

2.2. Теорія пасивації металів

Пасивність металів це стан високої корозійної стійкості, який відбувається внаслідок гальмуванням анодної реакції іонізації металу в широкому діапазоні потенціалів внаслідок утворення на його поверхні фазових або адсорбційних шарів.

Показано, що в розчинах сильних окисників корозія деяких металів значно менше, порівняно з корозією в більш слабких окисниках. Такі метали, як Сг, Fe, Ni, Ti, Al в розчинах деяких сильних окисників не розчиняються. Це явище назвали пасивацією.

Вперше явище пасивності металів було описано М. В. Ломоносовим в 1743 р на прикладі дії концентрованої нітратної кислоти на залізо [8].

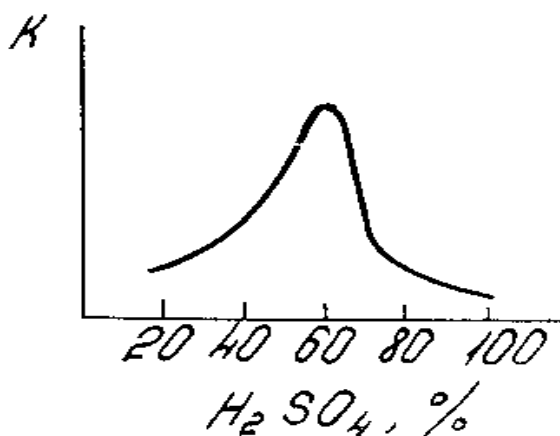


Рис. 2.2.1. Залежність швидкості корозії заліза від концентрації кислоти

На рис. 2.2.1 представлена залежність швидкості корозії заліза від концентрації сірчаної кислоти. Ця залежність, як видно з графіка, має наступний характер. Пасивність настає за концентрації сульфатної кислоти вище 60%. За меншої

концентрації залізо схильне до сильної корозії. Явище пасивації заліза в сульфатній кислоті широко використовується на практиці: в залізничних сталевих цистернах перевозиться сульфатна кислота тільки високої концентрації.

Такі метали як Al, Cr і інші, здатні пасивуватися киснем повітря, називаються самопасивуючими. Ці метали відновлюють свій пасивне стан при механічному пошкодженні поверхневого шару. Пасивний метал втрачає деякі властивості, якими він володів в активному стані. Наприклад, пасивне залізо не витискує мідь з розчину мідних солей. Це відбувається внаслідок зміщення потенціалу в бік позитивних значень.

Виникнення пасивного стану залежить від природи металу, його властивостей, характеру агресивного середовища, концентрації, температури і інших чинників.

Механізм процесу пасивації дуже складний і недостатньо вивчений. Запропоновано кілька теорій, що пояснюють пасивність металів і сплавів. Найбільш поширеними і визнаними є дві теорії: плівкова (фазова) і адсорбційна. Згідно плівковою теорії пасивний стан металів пояснюють утворенням на поверхні металів суцільних захисних оксидних або сольових плівок. Найчастіше плівки являють собою оксиди Fe_3O_4 , Cr_2O_3 і інші, які виконують функції бар'єра, що відокремлює метал від електроліту. Утворені плівки зміщують потенціал анода в бік позитивних значень. Плівка є катодом по відношенню до металу. Тому в порах плівки перебігає анодний процес розчинення металу, що супроводжується утворенням оксидів, які захищають метал на цій ділянці.

За адсорбційної теорії пасивності передбачається виникнення на металевій поверхні мономолекулярних адсорбційних шарів кисню. Кисневі атоми, які адсорбуються на металі, утворюють електричні диполі за рахунок часткової іонізації кисневого атома електроном металу. При цьому позитивний заряд утворюється диполя розташовується в металі, а негативний - в розчині. Адсорбційний мономолекулярний шар кисню, як правило, має велику хімічну стійкість, ніж фазовий оксид того ж металу.

Плівкова і адсорбційна теорії пасивності металу не суперечать, а доповнюють одна одну. У міру потовщення адсорбційної плівки буде утворюватися фазова плівка,

тому більш правильно говорити не про дві теорій, а про об'єднану плівково-адсорбційну теорії пасивності металів.

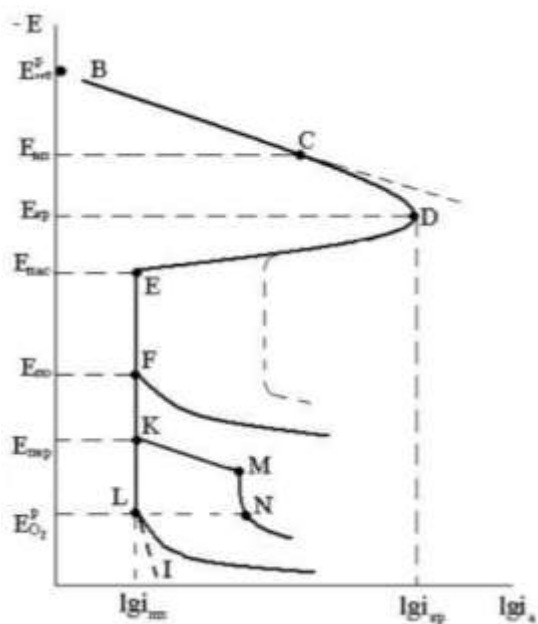


Рис. 2.2.2. Повна анодна крива металу, схильного до пасивності.

Анодні корозійні процеси пов'язані з окисненням кородуючого металу. На рисунку 2.2.2 представлений загальний вид поляризаційної кривої анодного розчинення металу. На наведеній кривій можна виділити наступні характерні області і точки.

BC - область активного розчинення металу, де швидкість реакції підпорядковується рівнянню Тафеля. Анодне розчинення металу в області активного розчинення може перебігати за участю компонентів розчину, найчастіше аніонів електроліту або молекул розчинника, які адсорбуються на металі. Це може призводити до відхилення кривої $E - lgi$ від звичайної прямолінійної залежності, причому адсорбція аніонів може бути як стимулюючою, так і інгібуючою (уповільнює) процес розчинення.

У точці C - спостерігається відхилення кривої від рівняння Тафеля, цієї точці відповідає потенціал початку пасивації $E_{нп}$. DE - область активно-пасивного стану; точці D відповідають критичний потенціал і критична густина струму - $E_{кр}$, $i_{кр}$.

EL - область повної пасивації. Потенціал, за якого починається пасивація, називають потенціалом пасивації ($E_{пас}$) або Фладе-потенціалом. У цій області всупереч рівняння електрохімічної кінетики швидкість розчинення металу знижується при зміні потенціалу в бік позитивних значень, що може бути

викликано утворенням оксидних або гідроксидних (пасивних) плівок. Як можна бачити з зміщенням потенціалу в бік позитивних значень швидкість його розчинення майже не змінюється і має мінімальне значення.

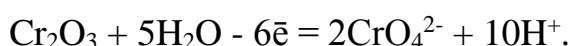
Слід зазначити, що величина густини струму повної пасивації має мінімальне значення, яке наближується до нуля, що свідчить про повний захист металу від корозії. Пасивність - це стан високої корозійної стійкості металів і сплавів, які знаходяться в агресивному середовищі, і з практичної точки зору має велике значення. Окислювальні компоненти середовища, наприклад, H_2O_2 , $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$, KMnO_4 , $\text{Fe}_3(\text{SO}_4)_2$, NaNO_3 та ін. за певної концентрації також можуть викликати утворення пасивного стану металу. Це пояснюється зміною потенціалу металів, який і визначає їх електрохімічні та корозійні властивості, в тому числі і перехід металів в область пасивації. За ступенем зменшення здатності пасивуватися в нейтральних середовищах метали можуть бути розташовані в ряду таким чином:



Згідно сучасним теоретичним уявленням і експериментальними даними, швидкість корозії металу в стані повної пасивації не залежить від потенціалу повної пасивації і потенціалів в деякому інтервалі більш позитивних значень. Процес визначається швидкістю хімічного розчинення пасивної плівки. Анодний же струм витрачається на адсорбцію кисню (або інших окисників) і утворення оксиду. Руїнування пасивного стану металу може відбуватися з різних причин. Якщо в корозійній середовищі присутні іони-активатори (хлорид, бромід, йодид або сульфід іони) для багатьох металів спостерігається виразкова корозія F , $E_{\text{по}}$ - точка і потенціал піттингоутворення.

FF' - ділянка виразкової корозії.

KM , $E_{\text{пер}}$ - область і потенціал перепасивації (транспасивації) металу, тобто область, в якій відбувається розчинення пасивної плівки металу у вигляді іонів вищої валентності (наприклад, FeO_4^{2-} для Fe; CrO_4^{2-} для Cr; NiO_4^{2-} для Ni). Наприклад, для хрому розчинення пасивної плівки відбувається за реакцією:



MN - ділянка вторинної пасивації, яка виникає внаслідок утворення плівки важкорозчинних сполук продуктів корозії.

Подальше зміщення потенціалу в бік позитивних значень може бути пов'язано з процесом виділення кисню. LN, $E_{O_2}^p$ – область і потенціал виділення кисню, який може супроводжуватися одночасним зростанням товщини плівки металу (LI - область і потенціал анодування металів Al, Ti). На металах, які не схильні до пітінгоутворення і транспасивація (залізо, вуглецеві і низьколеговані сталі в розбавленій сульфатній кислоті за 10-30 °С), спостерігається крива типу BCDELN. На хромистих і хромонікелевих сталях в розчинах, що містять активні іони, на залізі і вуглецевих сталях в більш концентрованій сульфатній кислоті і лужних розчинах відзначається утворення пітінгових уражень. Міжкристалітна корозія може спостерігатися на сталях (типу X18H10), на що вказує збільшення струму початку пасивації і зміщення потенціалу в бік позитивних значень повної пасивації. При цьому найчастіше відбувається збільшення густини струму повної пасивації (пунктирна лінія). Зміна характеру анодної кривої пасивації пояснюється зменшенням міжкристалічних меж хрому, що, як відомо, знижує схильність металу до пасивації.

2.3. Загальна характеристика інгібіторів і їх класифікація

Одним з найбільш ефективних і економічно обґрунтованих методів захисту сталі від корозії є застосування інгібіторів. Інгібітори – це речовини, які додають в агресивне середовище у невеликих кількостях для гальмування корозійних процесів, вони широко використовуються для захисту металевого обладнання, циркуляційних системах водопостачання, магістральних трубопроводів і резервуарів, процесах різання і підготовки металів у складі технологічних рідин тощо.

Ефективність дії інгібіторів оцінюється коефіцієнтом гальмування γ (інгібуючий ефект) та ступенем захисту Z (%). Коефіцієнт гальмування обчислюється за формулою:

$$\gamma = \frac{K_m}{K_m(IH)} = \frac{i_{кор}}{i_{кор}(IH)};$$

Ступінь захисту обчислюється за формулою:

$$Z = (1 - \frac{1}{\gamma}) \cdot 100\%, [\%]$$

При повному захисті Z становить 100% [12].

За складом і будовою молекул інгібітори поділяють на органічні і неорганічні [13-15]. Також поділяють за кислотністю середовища на інгібітори кислотних і сірководневих середовищ, нейтральних водно-сольових середовищ, а також слабо лужних і нафтових.

За механізмом дії інгібітори поділяють на адсорбційні (органічні аміни), на інгібітори комплексоутворюючого типу (гуанідіни) та інгібітори оксидної (нітрити, хлорати, бромати, йодати) і сольової (силікати, карбонати, тетраборати, фосфати, молібдати, вольфромати) пасивації [12, 16, 17].

Органічні аміни адсорбують на поверхні металу, що призводить до зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень.

Гуанідіни зв'язуються з катіонами Fe^{2+} у нерозчинній у воді комплекси, які формують на поверхні сталі пасивні плівки.

Інгібітори оксидної пасивації – оксоаніони, які відновлюються і утворюють на поверхні металу оксидні пасивні плівки ($Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ або $FeO(OH)$).

Механізм дії інгібіторів сольової пасивації полягає в утворенні на поверхні сталі нерозчинних у воді солей заліза за рахунок зв'язування гідратованих іонів Fe^{2+} і кислотних залишків солей.

2.4. Інгібітори оксидної пасивація

До поширених інгібіторів оксидної пасивації відносять нітрит натрію.

Механізм інгібуючої дії нітрит-іона пов'язаний з його адсорбцією на поверхні сталі завдяки наявності на атомі нітрогену орбіталі з парою електронів.

Інгібуючі властивості нітриту натрію залежать від концентрації агресивних іонів в електроліті. Малі концентрації стимулюють корозійний процес. При деякій концентрації, яку можна назвати критичною, корозія досягає максимального значення і далі починає спадати. За певної концентрації, яка називається захисною,

корозійний процес повністю припиняється. Нітрит натрію може посилювати не тільки справжню швидкість корозії, але і швидкість загальної корозії. Пояснюється це тим, що нітрит натрію здатний при неповному захисті виводити більш значну частину поверхні зі сфери анодної реакції і завдяки цьому сильніше зміщувати потенціал в бік позитивних значень, ніж інші інгібітори [11]. Швидкість корозії на тій невеличкій частини електрода, яка залишилася в активному стані, буде сильно підвищуватися.

Залежність істинної швидкості корозії від концентрації NaNO_2 характеризується більш яскраво вираженим максимумом: при неповному заповненні поверхні пасивуючими іонами інгібітор слугує в якості стимулятора, збільшуючи справжню швидкість корозії майже на два порядки. При збільшуванні концентрації інгібітора вище критичної, швидкість корозії починає різко спадати.

Зміщення інгібітором потенціал сталі від стаціонарного до потенціалу часткової пасивації обумовлено в основному прискоренням катодної реакції, в той час як зміщення потенціалу металу від потенціалу часткової пасивації до потенціалу повної пасивації обумовлено вже в значній мірі гальмуванням анодної реакції.

Відповідно до зміни потенціалу металу за потенціал часткової пасивації починають проявлятися пасивуючі властивості нітрит-іонів по відношенню до анодної реакції, що полегшує перехід металу в стійкий пасивний стан. Ефективність катодного процесу залишається постійною. Падіння швидкості анодного процесу в міру зміщення потенціалу в бік позитивних значень є лише наслідком прояви пасивуючих властивостей аніонів по відношенню до анодної реакції.

Захисні концентрації нітриту натрію залежать від температури.

Зміна швидкості корозії заліза з ростом температури відбувається при відсутності інгібітора за законом: безперервне зростання корозії спостерігається при зростанні температури до $50-60^\circ\text{C}$; при подальшому зростанні температури швидкість корозії внаслідок зменшення розчинності кисню падає. При введенні в електроліт нітриту натрію картина змінюється: за малих концентраціях не достатніх для повного припинення процесу, корозія з ростом температури безперервно збільшується. Цілком можливо, що за підвищених температурах перенапруження для реакції відновлення нітриту натрію знижується; інгібітор починає з невеликою швидкістю

відновлюватися, тому обмежена розчинність кисню вже не може стати тим фактором, який лімітує швидкість корозії.

Однак і за підвищених температурах збільшення концентрації нітриту натрію призводить до зменшення швидкості корозії, яка при певній концентрації повністю припиняється.

Пасивуючі властивості нітрит-іонів більшість авторів пов'язує з утворенням на поверхні сталі оксидної плівки Fe_2O_3 , яка ускладнює процес анодного розчинення. Наявність такого оксиду було підтверджено експериментально. Відповідно до точки зору, викладеної вище, пасивуючий оксид з'являється на поверхні металу в результаті окислення нижчого оксиду. Нітрит-іони, адсорбуються на поверхні, зменшуючи лише вільну енергію системи та цим полегшують пасивацію.

Однак є й інша точка зору: зокрема, в роботі [18] стверджується, що пасивний стан настає завдяки ефекту осадження гідрату оксиду заліза.

Таким чином, адсорбовані нітрит-іони як би каталізують реакцію окислення двовалентного заліза до тривалентного киснем, а самі регенеруються.

Хромати давно застосовуються в якості інгібіторів корозії, оскільки мають високу захисну ефективність і можуть захищати від корозії практично всі метали. До останнього часу, поки не були відкриті універсальні захисні властивості солей нітробензойної кислот [19], хромати були єдиними сполуками, які використовували для захисту від корозії одночасно чорних і кольорових металів.

Швидкість корозії сталі в розбавленому електроліті 30 мг/л NaCl + 70 мг/л Na_2SO_4 значно знижується вже при введенні невеликої кількості дихромату. За концентрації $6,2 \cdot 10^{-3}$ моль/л дихромату корозія повністю припиняється.

Інші інгібуючі ефекти спостерігаються на зразках, частково зануреними в розчин електроліт: за наявності ватерлінії необхідна значна концентрація інгібітора, для повного припинення корозії метала, що пов'язано з ефектом диференціальної аерації. За цих умов призупинити корозію можливо за високих концентрацій інгібітору, а саме 2÷3 г/л, проте завжди є небезпека, що вздовж ватерлінії корозія може відновитися. Тому подібні системи ефективно захищають поєднанням інгібіторного і протекторного методів захисту.

Під час використання низьких концентрації хроматів навпаки корозійні процеси значно прискорюються, що можна бачити з рис. 2.4.1.

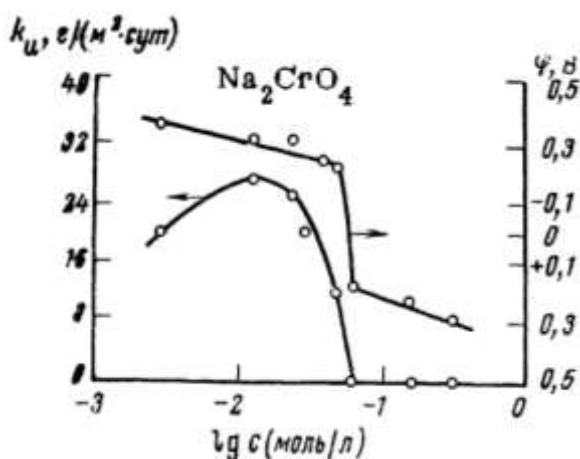


Рис. 2.4.1. Залежність істинної швидкості корозії і потенціалу сталі від концентрації хромату натрію в 0,1 н. Na_2SO_4 .

Залежність інтенсивності корозії від концентрації хромату калію має вигляд кривої з екстремумом ефективності за концентрації 0,062 моль/л. Захисна дія інгібітору починається з концентрації 0,02 моль/л і з підвищенням концентрації поступово зростає. Дихромат калію, а також інші неорганічні хромати зменшують загальну корозію і її інтенсивність подібно до хромату калію. Слід відмітити, що дихромат калію широко застосовується для інгібування сталі в кислотних середовищах, тому ефективність його захисної дії в нейтральних водно-сольових середовищах спостерігається за концентрації в 3 рази більших порівняно з концентрацією хромату калію. Для інгібування алюмінію більш високу ефективність виявляє дихромат. Захисні концентрації хроматів по відношенню до сталі 0,1 н. Na_2SO_4 наведені нижче:

Хромат	Na_2CrO_4	$\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$	Li_2CrO_4	$(\text{NH}_4)_2\text{CrO}_4$
C , моль/л	0,062	0,170	0,067	0,052

У дистильованій воді захисна концентрація хромату калію, за даними [97], не перевищує $10^{-4} \div 10^{-3}$ моль/л. У цій же роботі повідомляється, що в електролітах, що не містять агресивних іонів, корозія має рівномірний характер.

Органічні хромати широко застосовуються в полімерних покриттях, тому виникає необхідність досліджувати їх інгібуючу ефективність.

Якщо порівняти захисні властивості органічних і неорганічних хроматів, то можна зробити висновок, про більш високу ефективність органічних хроматів.

Якщо побудувати в логарифмічних координатах графік залежності захисної концентрації хроматів від концентрації агресивного іона SO_4^{2-} , то вона набуває вигляду лінійної (рис. 2.4.2(а)).

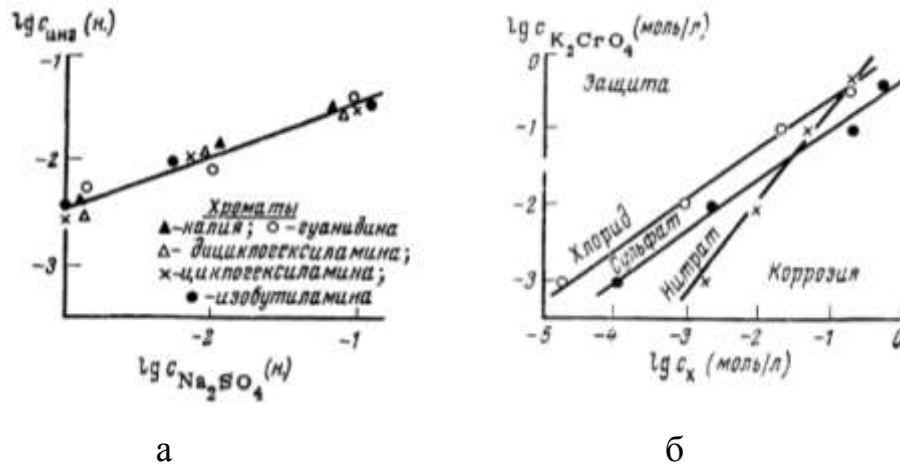


Рис. 2.4.2. а – захисні властивості хроматів в присутності сульфата натрію; б – залежність захисних концентрацій хромату калію від концентрацій агресивних іонів C_x ($t=100$ діб; $T=25$ °С).

Подібний характер залежності спостерігається також для агресивних іоні хлориду та нітрату (рис. 2.4.2(б)). Найбільш сильно пригнічують пасивуючі властивості хромату хлорид-іони, в меншій мірі нітрат-іони, сульфат-іони займають проміжне положення.

Захисні концентрації хроматів залежать від температури. За відсутності інгібітора корозія сталі та інших металів з підвищенням температури спочатку зростає, а потім зі зниження розчинності кисню починає зменшуватись. У присутності хромату, якщо тільки корозійний процес не пригнічений повністю, спостерігається безперервне зростання корозії з підвищенням температури. Така закономірність пов'язана, очевидно, з тим, що ефективність катодного процесу, зростає за рахунок часткової пасивації електрода, перебиває ефект, що виникає за рахунок зменшення розчинності кисню. З підвищенням температури зростає і захисна концентрація інгібітора. Тих концентрацій, які забезпечували повне припинення корозії за 20 °С, не вистачає за 80 °С. Їх необхідно підвищити в 2-3 рази.

В роботі [19] відзначається, що в дистильованій воді при підвищенні температури від 5 до 60 °С захисна концентрація хромату калію зростає приблизно в 2-5 разів, а в інтервалі 60-90 °С - в 10 разів. При 5 °С, захист досягається за 10^{-4} моль/л хромату; за 40 °С - $2 \cdot 10^{-4}$; за 60 °С - $5 \cdot 10^{-4}$, а за 90 °С - 10^{-3} моль/л. За концентраціях хромату, що не забезпечують повний захист, характер корозії подібний до корозії в дистильованій воді; за більш високих температурах виникає інтенсивна локальна корозія. Коли корозійний процес повністю пригнічується в процесі випробувань (100 діб), спостерігається незначна зміна рН електроліту. За малих же концентраціях інгібітора, що не забезпечують захист, значення рН електроліту збільшується, причому тим сильніше, чим вище температура (за 5 °С з 6 до 6,3; за 90 °С з 6 до 8,1).

Про пасивуючі властивості хроматів свідчать про зміщення корозійного потенціал і вплив на кінетику анодного розчинення. На рис. 5,1 показано, як змінюється потенціал сталевого електрода при додаванні в 0,1 н. Na_2SO_4 хромату натрію. Спочатку потенціал майже не зміщується в бік позитивних значень, що супроводжується зростанням швидкості корозійних процесів. Наближаючись до захисної концентрації хромату спостерігається суттєве зміщення електродного потенціалу в бік позитивний і різке зменшення швидкості корозії за захисною концентрацією значення потенціалу встановлюється на рівні $+0,2 \div 0,25$ В.

Оскільки хромати, як було вище показано, не відновлюються за потенціалах корозії, зміщення потенціалу в бік позитивних значень може бути обумовлений лише гальмуванням швидкості анодної реакції, що і підтверджується експериментально. Дослідження процесу анодного розчинення сталі потенціостатичним методом показало, що при введенні в електроліт (1 н. Na_2SO_4) невеликої кількості хромату калію (0,01 н.), щоб швидкість анодного процесу в області потенціалів, характерних для активного розчинення, зменшилась. Про це свідчить значне зниження анодного струму в електроліті з інгібітором в порівнянні з електролітом без інгібітору. В області потенціалів, характерних для пасивного стану (рис. 2.4.3), положення інше. За цих умов швидкість розчинення сталі в частково інгібованому середовищі набагато вище, ніж в неінгібованому. Це пояснюється тим, що в пасивній області електрод

пасивується лише частково. Розчинення має локальний характер і супроводжується, підкисленням середовища на ділянках пітингових уражень.

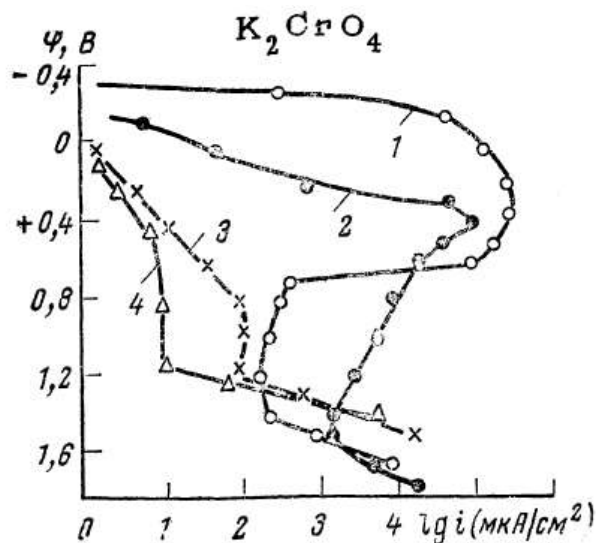


Рис. 2.4.3. Вплив хромату калію на анодне розчинення сталі в 1 н. Na_2SO_4 (фон): 1 – фон; 2 – 0,01 н.; 3 – 0,1 н.; 4 – 0,5 н. K_2CrO_4

У міру збільшення концентрації хромату корозійний потенціал сталі більше зміщується в бік позитивних значень, а поляризованість електрода зростає. При концентрації хромату, яка дорівнює половині концентрації агресивного іона (0,5 н.), струм в області пасивного стану електрода зменшується до $\sim 10 \mu\text{A}/\text{cm}^2$, що приблизно на порядок нижче струму пасивації в фоновому електроліті. Все це вказує на те, що утворена на поверхні сталі захисна плівка, відрізняється меншою іонною провідністю, ніж плівка, що виникає в фоновому електроліті.

Експериментально на прикладі розчинів 1 н. Na_2SO_4 та 0,1 н. Na_2SO_4 [19] підтверджено і роль конкуруючої адсорбції як у анодному розчиненні, так й у пасивації металів хроматами.

Процесу анодного розчинення в електроліті з додаванням 1 н. Na_2SO_4 попередньо запасиваного хроматами електроду відповідають анодні потенціостатичні криві, характерні для електроду, що легко переходить у пасивний стан (сильна анодна поляризованість, малі струми пасивації). Процес анодного розчинення в електроліті з наступним додавання хромат-іону – характеризується вже іншою кінетикою, тобто, незважаючи на сталий склад електроліту, анод легко переходить в активний стан уже при невеликій анодній поляризації.

Додавання в 0,1 н. сульфатний розчин 0,1 н. K_2CrO_4 призводить до позитивного зсуву потенціалу приблизно на 0,2 В. Водночас, депасивація попередньо запасивованого хроматом електроду при додаванні сульфат-іону, незалежно від його концентрації, неможлива, що за умов відсутності іонів-активаторів (SO_4^{2-}) вказує на утворення на поверхні електроду адсорбованими хромат-іонами міцного неруйнівного агресивними іонами при їх наступному додаванні в електроліт хімічного зв'язку. Хромат-іонам, вочевидь, за рахунок більшого хімічного зв'язку зі сталлю, вдається витіснити сульфат-іони з поверхні металу й цим самим ускладнити реакцію іонізації металу.

За умов конкуруючої адсорбції, коли в електроліті одночасно присутні пасиватор і активатор в однакових концентраціях, встановлюється потенціал, як у чистому пасиваторі. Позитивне зміщення потенціалу свідчить про зміцнення зв'язку хромат-іонів з поверхнею або про витіснення сульфат-іонів, переважаючий вплив залишається за аніонами, що пасивують, а активатор не в змозі депасивувати електрод.

Звідси випливає, що не все одно, який аніон (агресивний або пасивуючий) раніше адсорбується на поверхні металу. Попередня адсорбція пасиватора сильно полегшує захист. Не виключено, що хромати в цьому випадку необоротно змінюють властивості оксидних шарів, ускладнюючи іонний перенос.

Недолік хроматів та дихроматів полягають у залежності їх захисної концентрації від температури з можливістю виникнення інтенсивної локальної корозії при високих температурах, а також зі здатністю суттєво змінювати рН електролітів при підвищенні температури (при $5^\circ C$ від 6 до 6,3; при $90^\circ C$ від 6 до 8,1) і малих значеннях концентрації інгібітору. До того ж, як анодні інгібітори, вони здатні при неповному захисті збільшувати інтенсивність корозії, тобто залежність інтенсивності корозії від концентрації хромату, як і від температури, виражається кривою-екстремумом з максимумом – є критична концентрація, нижче якої інтенсивність корозії безупинно зростає зі збільшенням концентрацією інгібітору. За критичне збільшення концентрації інгібітору призводить до зменшення інтенсивності корозії і досягнення повного захисту [3, 12].

2.5. Інгібітори сольової пасивації

До інгібіторів сольової пасивації належать фосфати, силікати, карбонати, молібдати, вольфромати і тетраборати. Механізм їх дії полягає в утворенні нерозчинних фазових плівок, які формують кислотні залишки солей з гідратованими іонами Fe^{2+} .

Специфічні фізико-хімічні властивості силікатів – сполук змінного складу $nNa_2O \cdot mSiO_2$, зумовлені здатністю утворювати у водних розчинах складні колоїдні системи, внаслідок чого їх захисні властивості є залежними від рН, температури і вмісту солей в електроліті, які сприяють осадженню колоїдних частинок [3]. Так, у випадку золів SiO_2 певні значення рН розчину сприяють надмірному збільшенню частинок кремнезему і випаданню гелю, що часто призводить до нерівномірного покриття поверхні, розвитку місцевої корозії та зумовлює необхідність визначення області рН, де коагуляція неможлива. Кислі й лужні розчини сприяють стабільному стану SiO_2 . Нестабільність колоїдних систем призводить до їх невисокої інгібуючої ефективності в розчинах з великою концентрацією солей, які викликають швидку коагуляцію силікатів і осадження їх у вигляді пластівчастого осаду [12].

Силікати ефективно гальмують корозійні процеси в розчинах з незначним вмістом солей.

Захисні властивості силікатів також залежать від температури. За підвищення температур захисні концентрації інгібітору зростають.

Однак на відміну від нітриту натрію, в присутності якого спостерігається безперервне зростання корозії з підвищенням температури, в присутності силікатів корозія змінюється з підвищенням температури за таким же законом, як і в початковому електроліті, тобто вона росте до $50^{\circ}C$, після чого починає спадати.

Пояснюється це тим, що силікат не може виступати в ролі катодного деполяризатора. Проте відповідно до механізму його дії, він може при частковій пасивації електрода посилювати корозію через збільшення швидкості звичайного катодного процесу відновлення кисню.

Здатність силікатів зрушувати потенціал заліза в залежності від концентрації як в негативну, так і в позитивну сторону свідчить про те, що цей інгібітор втручається

як в анодну, так і в катодну реакцію. Дослідження кінетики електродних реакцій підтвердили цей висновок. Катодна поляризація заліза в присутності силікатів сильно зростає, а ділянки кривих, характерні для реакції відновлення кисню, зникають. Електрод відразу ж починає працювати за дифузійним механізмом.

Відносно механізму дії силікатів існують такі теорії. В розчинах силікатів є негативно заряджені іони або складні колоїдні частинки, що несуть негативний заряд. Позитивно заряджені іони заліза, які накопичуються в місцях, де починається корозійний процес, вступають у взаємодію з іонами силікату, утворюючи ферросилікати. Останні тут же осідають, сповільнюючи анодний процес. Подальша адсорбція колоїдних міцел відбувається вже на нових ділянках, де починається корозія, до утворення на металі суцільної захисної плівки.

За іншим механізмом передбачається, що захист досягається завдяки утворенню плівки, що складається з відкладеного на поверхні металу аморфного кремнегелю і гідроксиду заліза. Вважають, що підвищена концентрація негативно заряджених частинок у найбільш слабких щодо корозії місць призводить до перетворення нестійкого золю кремнезему в кремнегель, що виділяється спільно з гідроксидом заліза у вигляді захисної плівки на металі.

Досить поширеними інгібіторами корозії є одно-, дво- і тризаміщені фосфати, а також поліфосфати. Їх перевагами є не токсичність, доступність, дешевизна, а також можливість попередження утворення сольових карбонатних відкладень.

Інгібування корозії за допомогою орто- і поліфосфатів здійснюється різними шляхами. Ортофосфати є анодними інгібіторами. Недоліком ортофосфатів є небезпека появи локальної корозії за недостатніх концентрацій для повної пасивації [12]. Більш перспективним є застосування для захисту металів від корозії поліфосфатів. Поліфосфати ініціюють утворення захисної плівки, що складається з суміші $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$. В нейтральних середовищах поліфосфати мають ряд переваг, серед яких основними є наступні: можливість застосування у невеликій кількості, надійний захист від локальної корозії, наявність ефекту післядії, запобігання утворенню осадів карбонатів [10].

Солі бору, і зокрема тетраборат натрію $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ (бура), перборат натрію $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, а також борат натрію Na_3BO_3 часто вводять до складу інгібіторних сумішей, що застосовуються для захисту металів від корозії. Їх ефективність в значній мірі визначається тим, що вони мають велику буферною ємністю і тому дозволяють регулювати і підтримувати необхідне значення рН.

Слід відмітити, що при недостатніх захисних концентрації тетраборат підвищує швидкість корозійних процесів. Тетраборат аніон поєднується з гідратованими іонами Fe^{2+} , які виникають на початкових стадіях корозії і утворюють захисну плівку нерозчинного у воді тетраборат заліза при цьому електродний потенціал системи зміщується в бік позитивних значень і повних захист від корозії відбувається за потенціалу $+0,35 \text{ В}$.

2.6. Адсорбційні інгібітори

Адсорбційні інгібітори, до яких переважно належать поверхнево-активні речовини (ПАР), за механізмом дії поділяють на аніонні (гальмують анодну реакцію), катіонні (гальмують катодну реакцію) і змішані (впливають на обидві реакції корозійного процесу) [1, 12, 16, 20].

До аніонних належать сульфонол, солі вищих жирних кислот, до катіонних – 2-фенілацетальдегід, гексаналь, піридин, тетраніл і до змішаних – синігрин.

В залежності від будови молекул інгібіторів адсорбційного типу адсорбуються на поверхні металу за рахунок фізичної, хімічної і хемосорбції.

Фізична адсорбція характеризується електростатичною взаємодією функціональних груп молекул інгібіторів з поверхнею металу і швидким встановленням рівноваги.

Хімічна адсорбція пов'язана з утворенням хімічних сполук на поверхні металу, повільними утвореннями рівноваги, формування якої прискорюється з підвищенням температури.

На поверхні металу, зарядженої позитивно легко адсорбуються молекули з аніонними активними функціональними групами, що зменшує перенапругу водню і гальмує реакцію іонізації металу.

Адсорбція катіонно-активних добавок на поверхні металу, зарядженої негативно, призводить до гальмування як анодної, так і катодної реакцій внаслідок зростання перенапруги водню.

На незарядженій поверхні металу адсорбуються неполярні молекули ПАР, які гальмують корозійний процес за рахунок ефекту екранування, або енергетичного бар'єру [1, 21, 22].

При гальмуванні електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією інгібітором адсорбційного типу важливим чинником є його «ударна» концентрація.

Так, за недостатньої об'ємної концентрації ПАР відбувається зниження швидкості корозії на локальних ділянках. Слід відмітити, що гальмування корозії, яка перебігає за дифузійним механізмом, можливо тільки при утворенні суцільної пасивної плівки [16].

На однорідній поверхні чистого бездефектного металу адсорбція заряджених частинок інгібітору, наприклад тетразаміщеного амонію, буде відбуватися переважно з утворенням ажурної поверхневої структури [16].

В останній час ефективно використовуються легкі інгібітори для захисту сталі від атмосферної корозії, які є органічними сполуками рослинного походження. Основним компонентом цих інгібіторів є 2-фенілацетальдегід та гексаналь, які добувають з відходів переробки винограду [23].

Перспективним напрямком боротьби з біокорозією є розробка інгібіторів на основі солей піридинію і імідазопіридинію [24, 25].

2.7. Синергічні суміші інгібіторів

Високі значення захисних ефектів гальмування корозійних процесів досягаються при застосуванні сумішей інгібіторів, які виявляють явища нададитивності – синергізму.

Застосування синергічних сумішей інгібіторів для захисту металів від корозії викладено в роботах В.П. Баранникова, Л.І. Антропова, Й.Л. Розенфельда, Ю.В. Федорова, З.А. Іофа, Є.С. Іванова [26], Ю.І. Кузнецова [27], В.М. Ледовських [28, 29].

Дослідження В.П. Баранникова [30] показали, що речовини з подібною хімічною будовою проявляють явище адитивності, а речовини з різними функціональними групами здатні проявляти як синергізм так і антагонізм і Є.С.Іванов запропонував пояснення як внутрішньомолекулярного так і міжмолекулярного синергізму [26].

Внутрішньомолекулярний синергізм вперше запропонований Л.І. Антроповим [31], передбачає адсорбцію молекули за катіонною так і за аніонною функціональними групами, що зменшує міжмолекулярні сили відштовхування і сприяє утворенню більш щільної пасивної плівки.

Явище синергізму в сумішах поліфункціональних четвертинних солей піридинію з карбонільними угрупованнями відмічене в роботах [32].

В роботах [12, 26] експериментально доведено наявність синергізму в сумішах оксогалогенідів з молібдатами і вольфраматами за рахунок поєднання пасивуючої дії оксоаніонів і стабілізуючої дії оксометалатів.

Автором [33] обґрунтовано гальмування електрохімічної корозії в розчинах кислот завдяки утворенню на поверхні сталі нерозчинних комплексних сполук заліза (III), які утворюють захисну плівку.

В роботах [34-36] показано наявність синергетичних ефектів в сумішах солей цинку і фосфорної кислоти, захисний ефект яких полягає в утворенні на поверхні сталі фосфату цинку, фосфату заліза і гідроксиду цинку.

Недоліком цих робіт є відсутність цілеспрямованого створення синергічних композицій і визначення екстремумів їх ефективності.

В.М. Ледовських відзначив, що наявність синергізму залежить від наступних ефектів: вплив розташування гетероатома в молекулах інгібіторів, врахування стеричних ефектів, визначення ефекту післядії інгібіторних композицій при зменшенні концентрації одного компонента і за умов збільшення концентрації іншого [28, 29, 37].

Автором [28] відзначено врахування показників екологічної безпеки і доступність сировини при створенні синергічних композицій (на основі відходів переробки цукрової тростини).

Відмічено, що на ефективність інгібуючої дії нітритів з органічними амінами впливає їх адсорбційна здатність. В роботах [28, 29] автором запропоновано використання методу ізомолярних серії для визначення синергічних максимумів ефективності в сумішах нітриту натрію з органічними амінами.

Запропоновані шляхи цілеспрямованої розробки синергічних композицій інгібіторів з різним механізмом дії (суміші інгібітори оксидної і сольової пасивації, а також суміші адсорбційних інгібіторів і оксоаніонів). Їх уявлення базується на використанні діаграми Пурбе, яка дозволяє визначити умови (електродний потенціал і рН) формування захисних пасивних плівок на поверхні металу.

На думку [13, 28, 29] синергічні ефекти в нейтральних водно-сольових середовищах виникають завдяки посиленню пасивуючих властивостей неокислювальних компонентів, додаванням окисника, внаслідок чого утворюються захисні плівки оксидної і сольової пасивації.

Наявність синергічних ефектів дозволяє досягати ефективного захисту сталі від корозії навіть при зниженні робочих концентрацій компонентів в сумішах інгібіторів, тому цілеспрямована розробка синергічних композицій – є перспективним напрямком ефективного захисту сталі від корозійних руйнувань.

2.8. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2

В нейтральних водно-сольових середовищах інгібітори гальмують швидкість корозійних процесів за рахунок переходу металу у стійкий пасивний стан.

Використання діаграми Пурбе дозволяє з'ясувати механізм дії інгібіторів і визначити області потенціалів і рН за яких відбувається пасивація сталі в присутності інгібіторів у нейтральних водно-сольових розчинах.

Інгібітори адсорбційного типу адсорбують на поверхні металу, що призводить до зміщення корозійного потенціалу у бік позитивних значень.

Інгібітори оксидної пасивації – оксоаніони відновлюються, що сприяє утворенню на поверхні металу, пасивних оксидних плівок ($\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot n\text{H}_2\text{O}$ або $\text{FeO}(\text{OH})$).

Механізм дії інгібіторів сольової пасивації полягає в утворенні на поверхні сталі нерозчинних у воді солей феруму (II) за рахунок зв'язування гідратованих іонів Fe^{2+} і кислотних залишків солей.

Індивідуальні інгібітори мають помірну ефективність, тому перспективним напрямком є створення на їх основі композиції, для яких характерно явище синергізму.

РОЗДІЛ 3. Експериментальна частина

3.1. Вихідні дані

3.1.1. Склад та характеристика сталі 08кп

Як матеріал, що піддавався корозії використовувались зразки сталі 08кп. Це конструкційна вуглецева якісна сталь, кипляча з вмістом карбону 0,8%.

Використовують в промисловості: для прокладок, шайб, вилок, труб, а також деталей, що піддаються хіміко-термічній обробці - втулок, вушок, тяг. Твердість сталі становить $HV_{10}^{-1} = 179$ МПа. Елементний склад та фізичні властивості сталі наведені в табл. 3.1.1.1 та табл. 3.1.1.2.

Таблиця 3.1.1.1.

Елементний склад сталі 08кп

Si	до 0,03	Cr	до 0,1
Mn	0,25 - 0,5	Cu	до 0,25
Ni	до 0,25	As	до 0,08
S	до 0,04	Fe	~98
P	до 0,035	C	0,05 - 0,11

Таблиця 3.1.1.2.

Фізичні властивості сталі 08кп

Температура випробування, °С	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Модуль нормальної пружності, Е, ГПа	203	207	182	153	141					
Густина, ρ , кг/см ³	7871	7846	7814	7781	7745	7708	7668	7628	7598	7602
Коефіцієнт теплопровідності Вт/(м · °С)	63	60	56	51	47	41	37	34	30	27
Питомий електроопір (ρ , нОм · м)	147	178	252	341	448	575	725	898	1073	1124
Температура випробування, °С	20-100	20-200	20-300	20-400	20-500	20-600	20-700	20-800	20-900	20-1000
Коефіцієнт лінійного опору (α , 10 ⁻⁶ 1/°С)	12.5	13.4	14.0	14.5	14.9	15.1	15.3	14.7	12.7	13.8
Питома теплоємність (С, Дж/(кг · °С))	482	498	514	533	555	584	626	695	703	695

3.1.2. Склад та характеристика корозійного середовища і інгібіторів

В якості корозійного середовища була використана модель водопровідної води (МВВ) [38], що складається з водопровідної води та неорганічних солей (по 0,3 г/дм³ гідрокарбонату натрію (NaHCO₃), хлориду натрію (NaCl), сульфату натрію (Na₂SO₄)). Показники якості солей наведені в табл.3.1.2.1- 3.1.2.3 [39].

Таблиця 3.1.2.1.

Показники якості NaCl

Показник	Норма	Результати аналізу
Мас. частка основної речовини в прожареному препараті, % не менше	99,9	99,9
Масова частка домішок, % не більше		
Нерозчинні у воді речовини	0,003	0,003
Сульфати	0,001	0,001
Калій	0,005	0,005
Залізо	0,0002	0,00017
Важкі метали	0,00002	0,00002
Арсен	0,00002	0,00002
Втрати при прожарюванні, % не більше	0,5	0,45
Азот загальний	0,0005	0,0005
Броміди	0,005	0,005
Йодиди	0,001	0,001
Фосфати	0,0005	0,0005
Кальцій	0,002	0,002
Барій	0,001	0,001
Магній	0,0005	0,0005
pH розчину препарату с масовою часткою 5%	5-8	норма

Таблиця 3.1.2.2.

Показники якості Na₂SO₄

Показник	Норматив	Результати аналізу
Мас. частка основної речовини, %	≥ 99,5	99,6
Втрати при прожарюванні, %	≤ 0,2	0,2
Сульфати, %	≤ 0,005	0,004
Нерозчинні у воді р-ни, %	≤ 0,005	0,005
Залізо, %	≤ 0,0005	0,0005
Фосфати, %	≤ 0,0005	0,0005
Хлориди, %	≤ 0,0005	0,0005
Вільний луг (NaOH), %	≤ 0,005	0,0046

Амонійні солі (NH ₄), %	≤ 0,0005	0,0005
Калій, %	≤ 0,002	0,0018
Арсен, %	≤ 0,00004	0,00004
Нітрати, %	≤ 0,0005	0,0003
Важкі метали, %	≤ 0,0005	0,0005
Кальцій, %	≤ 0,002	0,002
Магній, %	≤ 0,001	0,001

Таблиця 3.1.2.3.

Показники якості NaHCO₃

Показник	Норматив	Результати аналізу
Мас. частка основної речовини, %	99,3	99,7
Втрати при прожарюванні, %	0,001	0,0008
Залізо, %	0,001	0,001
Важкі метали, %	0,001	0,0009
Алюміній, %	0,002	0,0017
Фосфати, %	0,002	0,002
Калій, %	0,005	0,0045
Кремнієва кислота, %	0,005	0,005
Сульфати, %	0,005	0,0043
Хлориди, %	0,005	0,004
Кальцій і Магній, %	0,01	0,01
Нерозчинні у воді р-ни, %	0,01	0,008

Нітрит натрію NaNO₂, нітрат натрію NaNO₃ та хромат натрію Na₂CrO₄ використовували як індивідуальні інгібітори за різних концентраціях (0,01 моль/дм³, 0,02 моль/дм³, 0,025 моль/дм³ та 0,03 моль/дм³). Показники якості інгібіторів наведені в табл.3.1.2.4, 3.1.2.5 [39].

Таблиця 3.1.2.4.

Показники якості Na₂CrO₄

Показник	Показник якості	Результати аналізу
Мас. частка основної речовини, %	68,5	68,5
Нерозчинні у воді речовини, н/б %	0,002	0,002
Хлориди	0,003	0,003
Сульфати	0,005	0,005
Речовини осадженні аміаком	0,005	0,005
Кальцій	0,003	0,003
pH 5% розчину	8,5-9,5	8,5

Таблиця 3.1.2.5.

Показники якості NaNO_2

Показник	Норматив	Результати аналізу
Мас. частка основної речовини, %	99,0	99,2
Кальцій, %	0,002	0,002
Сульфати, %	0,005	0,005
Нерозчинні у воді р-ни, %	0,002	0,0015
Арсен, %	0,00004	0,00003
Хлориди, %	0,005	0,005
Важкі метали, %	0,0002	0,0002
Калій, %	0,001	0,001
Залізо, %	0,0002	0,0002

Таблиця 3.1.2.5.

Показники якості NaNO_3

Показник	Норматив	Результати аналізу
Мас. частка основної речовини, %	99,5	99,8
Мас. частка води, % не більше	0,5	0,1
Речовини нерозчинні у воді, %	0,03	0,008
Мас. частка хлористих солей в перерахунку на % не більше	0,3	0,2
Речовини, які окислюються	0,01	0,001
Зовнішній вигляд	Білі прозорі з жовтуватим відтінком кристали	Відповідає
Масова частка заліза	0,001	0,0002
Масова частка хрому	0,0001	0,00010

3.2. Методи виконання експерименту

3.2.1. Масометричний метод визначення швидкості корозії

Швидкість корозії сталі у моделі водопровідної води, інгібованих розчинах визначали масометричним методом за ГОСТ 9.506-87 упродовж 168 годин за кімнатної температури (20°C) і перераховували на K_m (масометричний показник) і визначали γ (коефіцієнт гальмування), і Z (ступінь захисту).

$$K_m^+ = \frac{m_0 - m}{S \cdot \tau} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}; \frac{г}{м^2 \cdot год}$$

Коефіцієнт гальмування розраховували за формулою:

$$\gamma = \frac{K_m}{K_m(IH)};$$

де K_m - показник зміни маси; $K_m(IH)$ - показник зміни маси з використанням інгібітора.

Ступінь захисту обчислювали за формулою:

$$Z = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100\%$$

Зразки сталі 08кп площею 10 см^2 використовували у вигляді тонких пластинок, які перед випробовуванням зачищали дрібним наждаковим папером, промивали дистильованою водою та висушували. Після цього зразки підвішувались у стаканах, які потім заповнювалися розчинами інгібіторів та контрольні зразки у фоновому розчині. Перед тим, як зразки помістили у стакани їх зважували на електронних терезах (марки РА214С) з точністю 0,0001. У кожен стакан поміщали один зразок (рис. 3.2.1.1). Співвідношення об'єму розчину (см^3) до площини зразка металу (см^2) була не меншою, ніж 10:1.

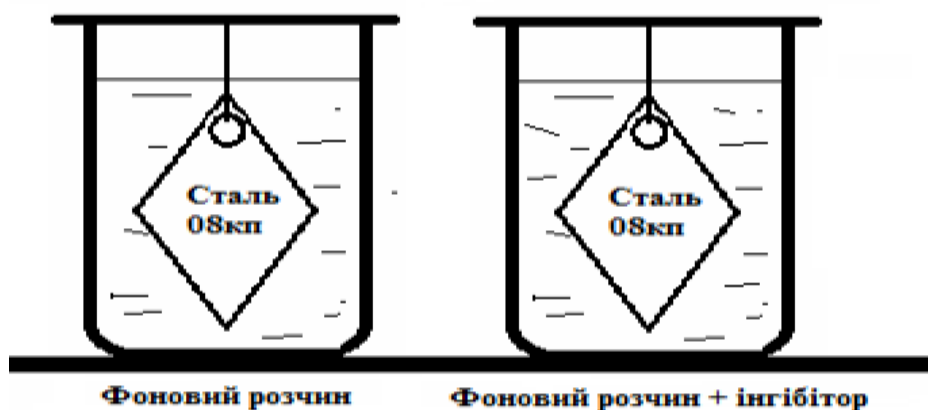


Рис. 3.2.1.1. Масометричне визначення швидкості корозії сталі у чистих (фоновому) і інгібованих водно-сольових розчинах.

Після проведення досліду зразки промивалися великою кількістю дистильованої води з одночасним протиранням поверхні м'якою гумкою з метою позбавлення на поверхні металу продуктів корозії.

Масометричний метод, застосовували для визначення швидкості корозії сталі у фонових розчинах, а також в присутності індивідуальних нітриту натрію, нітрату натрію, та хромату натрію (табл. 3.2.1.1) та цих же розчинів за рН 10 (табл. 3.2.1.2).

Таблиця 3.2.1.1.

Дослідження корозії у присутності індивідуальних інгібіторів NaNO_2 , NaNO_3 та Na_2CrO_4

№	Конц.інгібітора в розчині		Маса зразків до корозії, г	Маса зразків після корозії, г	Δm , г	K_m^- , г/м ² *год	γ	Z, %
	C, моль/дм ³	m, г/дм ³						
NaNO₂								
1	0,01	0,345	1,0904	1,0897	0,0007	0,004166667	19,8	94,96
2	0,02	0,69	1,0676	1,0671	0,0005	0,00297619	27,8	96,40
3	0,025	0,8625	1,0787	1,0786	0,0001	0,000595238	139	99,28
4	0,03	1,035	1,0778	1,0777	0,0001	0,000595238	139	99,28
NaNO₃								
5	0,01	0,425	1,0599	1,0395	0,0204	0,121428571	0,681	-46,76
6	0,02	0,85	1,1039	1,083	0,0209	0,124404762	0,665	-50,35
7	0,025	1,0625	1,0724	1,0513	0,0211	0,125595238	0,658	-51,79
8	0,03	1,275	1,0738	1,0522	0,0216	0,128571429	0,643	-55,39
Na₂CrO₄								
9	0,01	0,81	1,0816	1,0776	0,004	0,023809524	3,475	71,22
10	0,02	1,62	1,0635	1,0617	0,0018	0,010714286	7,722	87,05
11	0,025	2,025	1,0946	1,0933	0,0013	0,007738095	10,692	90,64
12	0,03	2,43	1,0669	1,0659	0,001	0,005952381	13,9	92,80

Таблиця 3.2.1.2.

Дослідження корозії у присутності індивідуальних інгібіторів NaNO_2 , NaNO_3 та Na_2CrO_4 за pH 10

№	Конц.інгібітора в розчині		Маса зразків до корозії, г	Маса зразків після корозії, г	Δm , г	K_m^- , г/м ² *год	γ	Z, %
	C, моль/дм ³	m, г/дм ³						
NaNO₂								
1	0,01	0,345	1,0539	1,0541	-0,0002	-0,001190476	-70	101,428
2	0,02	0,69	1,0602	1,0604	-0,0002	-0,001190476	-70	101,428
3	0,025	0,8625	1,0567	1,057	-0,0003	-0,001785714	-46,6	102,142
4	0,03	1,035	1,0486	1,049	-0,0004	-0,002380952	-35	102,857
NaNO₃								
5	0,01	0,425	1,0376	1,0218	0,0158	0,094047619	0,886	-12,857
6	0,02	0,85	1,0423	1,0254	0,0169	0,100595238	0,828	-20,714
7	0,025	1,0625	1,0434	1,0262	0,0172	0,102380952	0,813	-22,857
8	0,03	1,275	1,0653	1,0457	0,0196	0,116666667	0,714	-40
Na₂CrO₄								
9	0,01	0,81	1,0446	1,0434	0,0012	0,007142857	11,66	91,428
10	0,02	1,62	1,0551	1,055	0,0001	0,000595238	140	99,285
11	0,025	2,025	1,0488	1,0489	-0,0001	-0,000595238	-140	100,71
12	0,03	2,43	1,0693	1,0694	-0,0001	-0,000595238	-140	100,71

Також було досліджували корозію сталі 08кп у фоновому розчині за рН 7,3 (табл.3.2.1.3) та рН 10 (табл.3.2.1.4).

Таблиця 3.2.1.3.

Дослідження корозії у фоновому розчині, що містить 0,3 г/дм³ солей гідрокарбонату натрію (NaHCO₃), хлориду натрію (NaCl), сульфату натрію (Na₂SO₄) за рН 7,3

Маса зразків до корозії, г	Маса зразків після корозії, г	Δm, г	$K_m^-, \text{г/м}^2 \cdot \text{ГОД}$
1,0809	1,0670	0,0139	0,0827

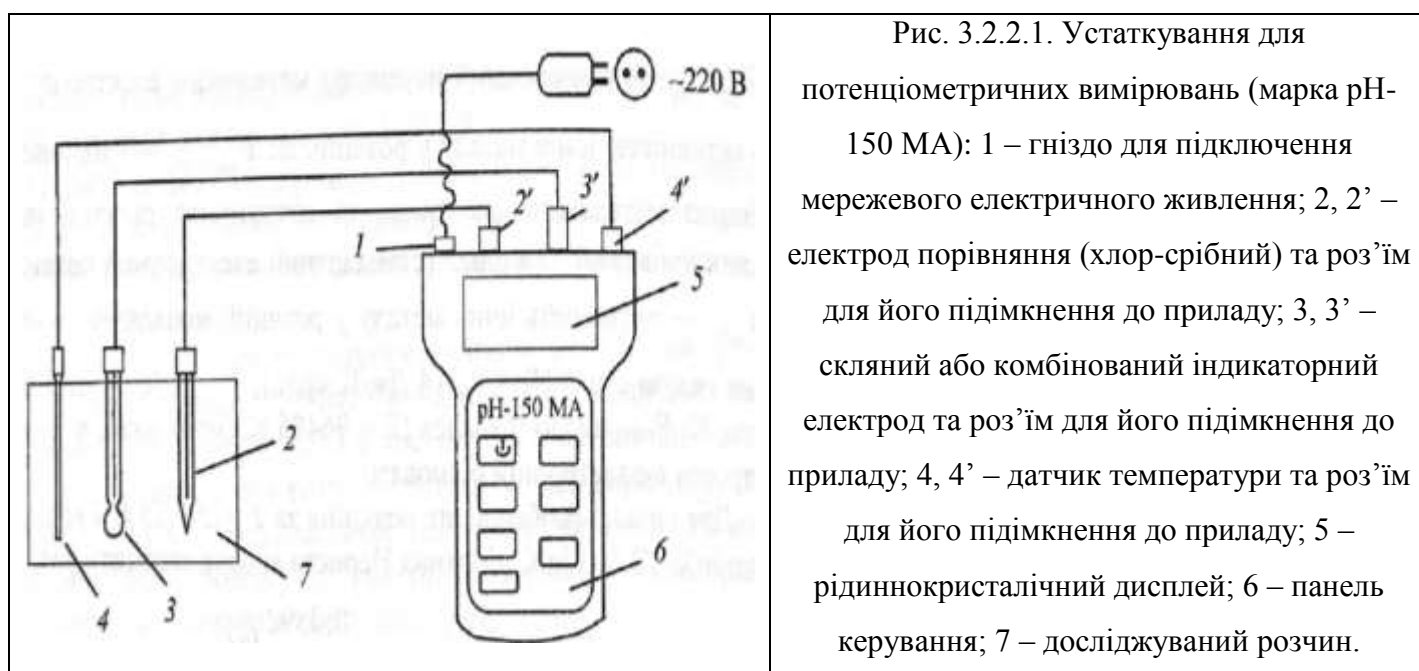
Таблиця 3.2.1.4.

Дослідження корозії у фоновому розчині за рН 10

Маса зразків до корозії, г	Маса зразків після корозії, г	Δm, г	$K_m^-, \text{г/м}^2 \cdot \text{ГОД}$
1,0704	1,0564	0,014	0,0833

3.2.2. Потенціометричне визначення рН

Метод потенціометрії застосовується для визначення активності Н⁺-іонів, за допомогою індикаторних електродів. Для цього розроблені іонселективні електроди, які дозволяють визначати активність цього іона і виконувати експериментальні вимірювання і обчислення на їх основі [40]. Схема устаткування для потенціометричних вимірювань наведена на рисунку 3.2.2.1.



При визначенні рН розчинів застосовують скляний індикаторний електрод у поєднанні з хлор-срібним електродом порівняння, з яким він утворює гальванічний елемент. Електродна система, яка занурюється у досліджуваний розчин створює електрорушійну силу, пропорційну рН або співвідношенню концентрації окисненої і відновленої форми речовини. Значення рН або електрорушійної сили пари (мВ) виводиться на дисплей приладу [40].

3.2.3. Потенціостатичний метод дослідження корозії металу і механізму дії інгібіторів

Потенціостатичний спосіб зняття поляризаційних кривих полягає в тому, що досліджуваний електрод штучно витримували до постійного в часі потенціалу. Спостереження проводили зі зміною в часі величини густини струму. На основі ряду вимірювань густини струму за різних потенціалів електрода будували поляризаційні потенціостатичні криві, які виражали залежність густини струму від потенціалу. Потенціостатичний метод вимірювань дозволяє одержати електрохімічні характеристики металу в пасивній області і області перепасивації.

Для металів, які схильні до пасивації характерно значне зниження густини струму зі зміною потенціалу. В пасивній області швидкість розчинення металу не залежить від потенціалу і характеризується невеликою величиною густини струму (1-5 мкА/см²).

Потенціостатичні поляризаційні дослідження проводили за допомогою потенціостату П-5827М (рис. 3.2.3.1) з трьохелектродною термостатованою коміркою. В якості робочого електрода використовували зразок сталі 08кп з робочою площею 1 см² (решту поверхні ізолювали кислотостійким лаком КС-19), допоміжним електродом слугував платиновий дріт, а електродом порівняння – хлор-срібний електрод. Потенціали перераховувались на нормальну водневу шкалу враховуючі потенціал хлор-срібного електрода 0,2 В.



Рис. 3.2.3.1. Загальний вигляд потенціостата П-5827М

Початково сталевий робочий електрод витримували у досліджуваному розчині до встановлення постійної величини потенціалу (корозійного потенціалу) протягом 40 хв, після цього накладали катодну або анодну поляризацію. Досліди повторювали до отримання наближених результатів.

Схема, що пояснює принцип дії трьохелектродної комірки, наведена на рис. 3.2.3.2.

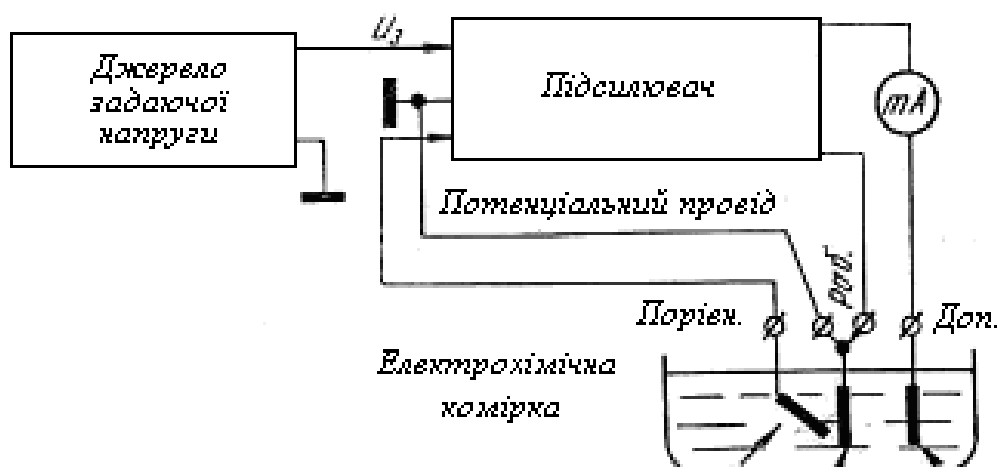


Рис. 3.2.3.2. Принципова схема устаткування для виконання потенціостатичних досліджень.

Для збільшення точності вимірювання і підтримки потенціалу робочого електрода в потенціостаті застосована чотирьох дрова схема підключення електрохімічної комірки, в якій її робочий електрод заземлюється потенційним

дротом. По цьому дроту не проходить вихідний струм і не створює в робочому електроді падіння напруги. В результаті цього, потенціал робочого електрода щодо електрода порівняння буде точно відповідати заданій величині.

Значення струму поляризації вимірювали міліамперметром М2020 в мкА.

Під час виконання роботи електродом порівняння виступав хлор-срібний електрод. Всі значення потенціалів перераховували на водневу шкалу за рівнянням:

$$E_{нве} = E_{хсе} + 0,2,$$

де $E_{хсе}$ – потенціал, виміряний відносно хлор-срібного електрода; $E_{нве}$ – потенціал, виміряний відносно нормального водневого електрода; 0,2 – значення потенціалу хлор-срібного електрода за водневою шкалою.

Допоміжним електродом слугував платиновий електрод.

Насамперед, знімали у фоновому розчині катодні і анодні поляризаційні криві. Для цього готували фоновий розчин моделі водопровідної води.

Перед проведенням випробування активну площину зразка сталі зачищали наждаковим папером.

Після цього електрод закріплювали в комірці, яка заповнюється досліджуваною речовиною. За допомогою агар-агарового містка в системі створювали замкнуте електричне коло. Температура в комірці контролювалась за допомогою термостата LOIP LT-117P.

Після прогріву потенціостату (протягом 30 хв) визначали полярність процесу та встановлювали стаціонарний електродний потенціал. По досягненні незмінної величини електродного потенціалу починали знімати криву залежності електричного струму від електродного потенціалу у відповідних напрямках (катодну чи анодну).

На основі отриманих даних будували потенціостатичні поляризаційні криві в координатах $E_{нве} - i$. З'ясовували механізм дії інгібітора і визначали його ефективність за характеристиками пасивного стану металу.

Метод зняття поляризаційних кривих дозволяє визначити швидкість електрохімічних реакції в певному агресивному середовищі, які обумовлюють корозійний процес, величину зміщення електродного потенціалу в бік позитивних значень, протяжність області пасивації і величину захисного струму.

3.3. Обговорення результатів

В нейтральних водно-сольових середовищах перебігає електрохімічна корозія сталі з кисневою деполяризацією внаслідок цього відбувається окиснення заліза до гідратованих іонів феруму (II). Катодний процес являє собою відновлення деполяризатора (розчинений в електроліті кисню) до гідроксид іонів OH^- . Катодний і анодний процеси перебігають на двох окремих ділянках, між якими рухаються електрони від анодної до катодної ділянки.

Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією може перебігати самочинно за умов, якщо потенціал металу має менше значення за потенціал кисневого електрода який виступає в реакції окисником:

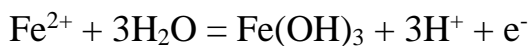
$$E_{Me} < E_{O_2}$$

Серед методів захисту сталі від корозії одним з ефективних є інгібіторний метод захисту. Додавання інгібіторів до корозійного середовища призводить до утворення на поверхні сталі неметалевих оксидних або сольових фазових плівок. Боковий і фронтальний підводи кисню до металевої поверхні заважають гальмуванню катодного процесу відновлення розчиненого у воді кисню, тому більш ефективним є застосування інгібітори, для гальмування анодного розчинення сталі.

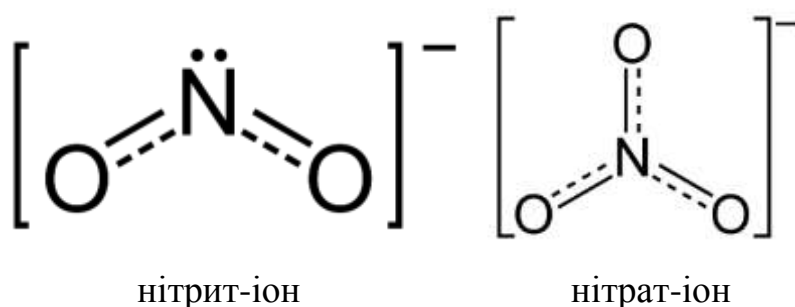
Для з'ясування механізму дії інгібіторів і сумішей на їх основі, а також визначення термодинамічних умов перебігу корозійних процесів застосовували діаграму Пурбе. Ця діаграма являє собою залежність електродних потенціалів усіх можливих рівноваг в системі $\text{Fe-H}_2\text{O}$ від рН середовища. Цім залежностям відповідають лінії, які поділяють площину графіку на області потенціалів і рН, в яких залізо є термодинамічно стійким у вигляді певних іонів та сполук.

В фоновому розчині моделі водопровідної води за електродного потенціалу $-0,4$ В та рН 7,3 продуктом електрохімічної корозії заліза є гідратовані іони феруму (II). Сталі переходить у стійкий пасивний стан у разі утворення на її поверхні нерозчинного гідроксиду феруму (III). Відповідно до діаграми Пурбе (рис.2.1.1) ця область пасивації заліза знаходиться вище лінії 5, 6. Досягнення такого ефекту можливо за зміщення електродного заліза в бік позитивних значень і зміщення рН до

значень 10-11. За цих умов відбувається перехід системи Fe-H₂O від гідратованих іонів Fe²⁺ до нерозчинного гідроксиду Fe(OH)₃ за рівновагою:



З метою зміщення електродного потенціалу системи в позитивний напрямок, використовували інгібітори хромат натрію, нітрат натрію та нітрит натрію. Нітрит-іон має неподільну пару електронів на sp²-гібридній орбіталі атому нітрогену, що призводить до його ефективної адсорбції на поверхні металу. Ця точка зору має ще одне підтвердження. Нітрат-іон не має вільної пари електронів на атомі нітрогену, тому не може ефективно захищати сталь від корозії:



Наші уявлення підтверджують результати масометричних вимірювання швидкості корозії сталі у фонових розчинах в присутності індивідуальних нітриту натрію, нітрату натрію, та хромату натрію (рис. 3.3.1-3.3.3).

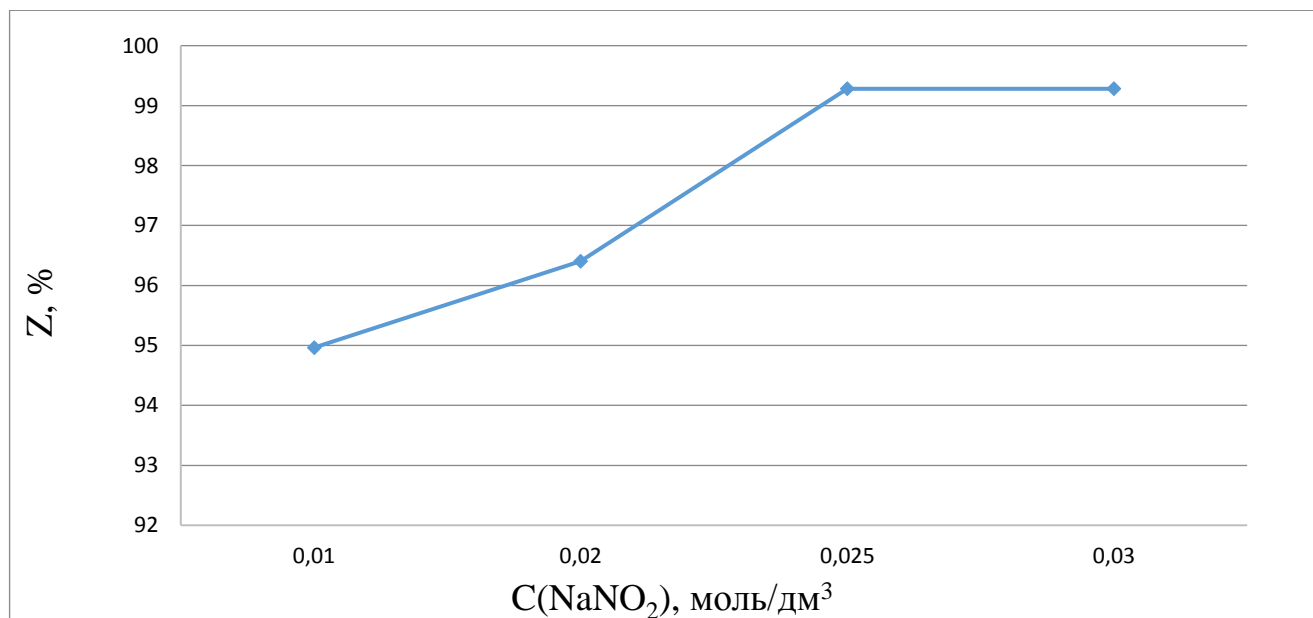


Рис. 3.3.1. Залежність ступеню захисту сталі 08кп Z від концентрацій нітриту натрію в водно-сольовому розчині за рН 7,3.

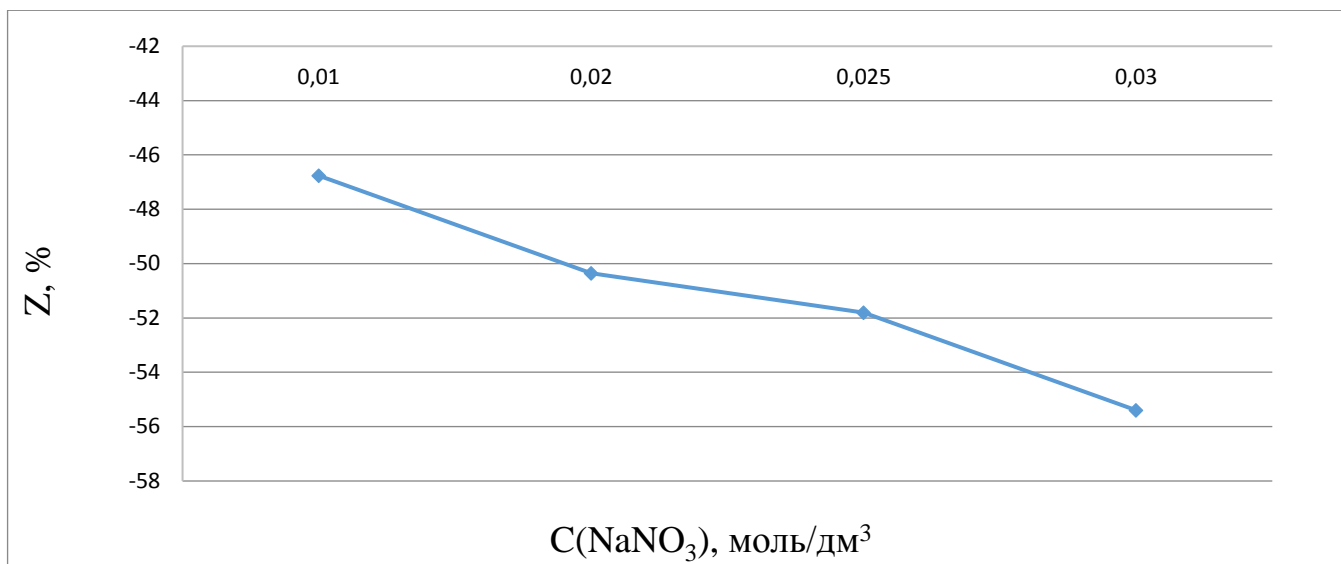


Рис. 3.3.2. Залежність ступеню захисту сталі 08кп Z від концентрацій нітрату натрію в водно-сольовому розчині за рН 7,3.

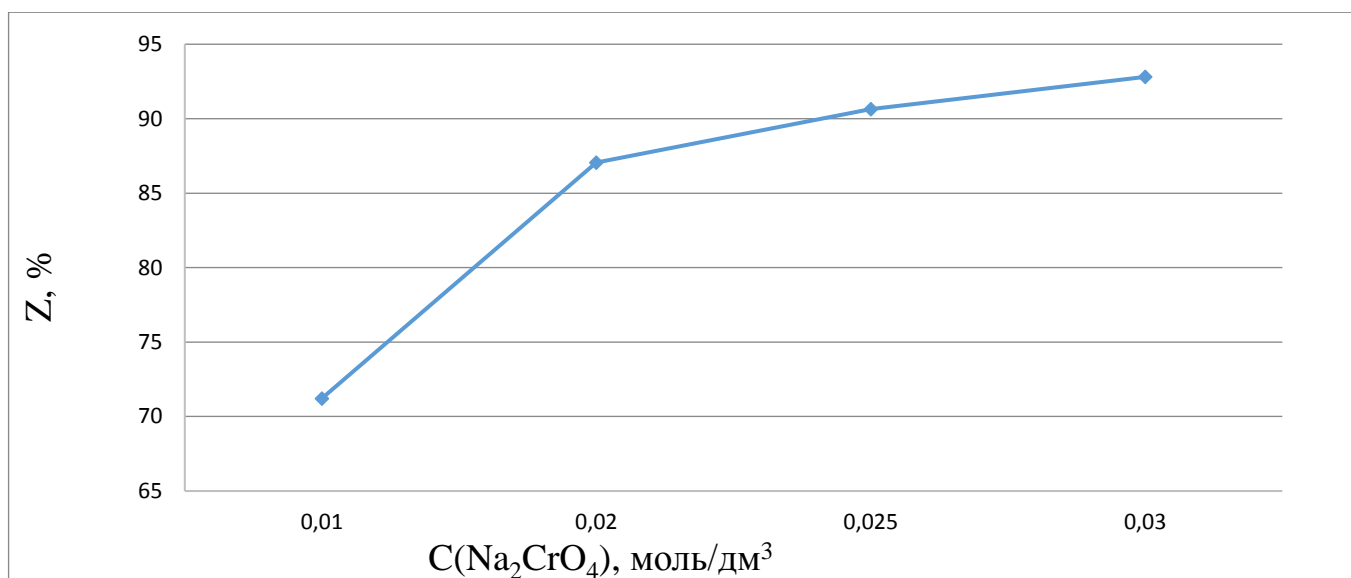


Рис. 3.3.3. Залежність ступеню захисту сталі 08кп Z від концентрацій хромату натрію в водно-сольовому розчині за рН 7,3.

З рисунків 3.3.1-3.3.3 можна спостерігати ефективне інгібування сталі розчинами нітриту натрію за концентраціями 0,025 та 0,03 моль/дм³ і хромату натрію за концентрацією 0,03 моль/дм³.

Слід відмітити, що хромат натрію адсорбується на поверхні сталі не центральним атомом хрому, а атомами кисню які мають підвищену електронну густину. Такий тип адсорбції є менш ефективним, що і підтверджують результати масометричних вимірювання (максимальне значення ступеня захисту $Z=92\%$ за концентрацією 0,03 моль/дм³).

Інгібування сталі в присутності нітрату натрію не спостерігається навіть за максимальних його концентрацій. Таким чином підтверджується залежність захисної ефективності інгібіторів від будови їх молекул та присутності у нітрит-іона спрямованої в один бік активної пари електронів.

Відповідно до діаграми Пурбе підлужування розчину до рН 10-12 має сприяти посиленню захисної дії інгібіторів. Для перевірки цього положення порівняємо захисні властивості нітриту, нітрату і хромату натрію у фоновому розчині за рН 7,3 та рН 10 за результатами масометричних вимірювань (рис. 3.3.4-3.3.6).

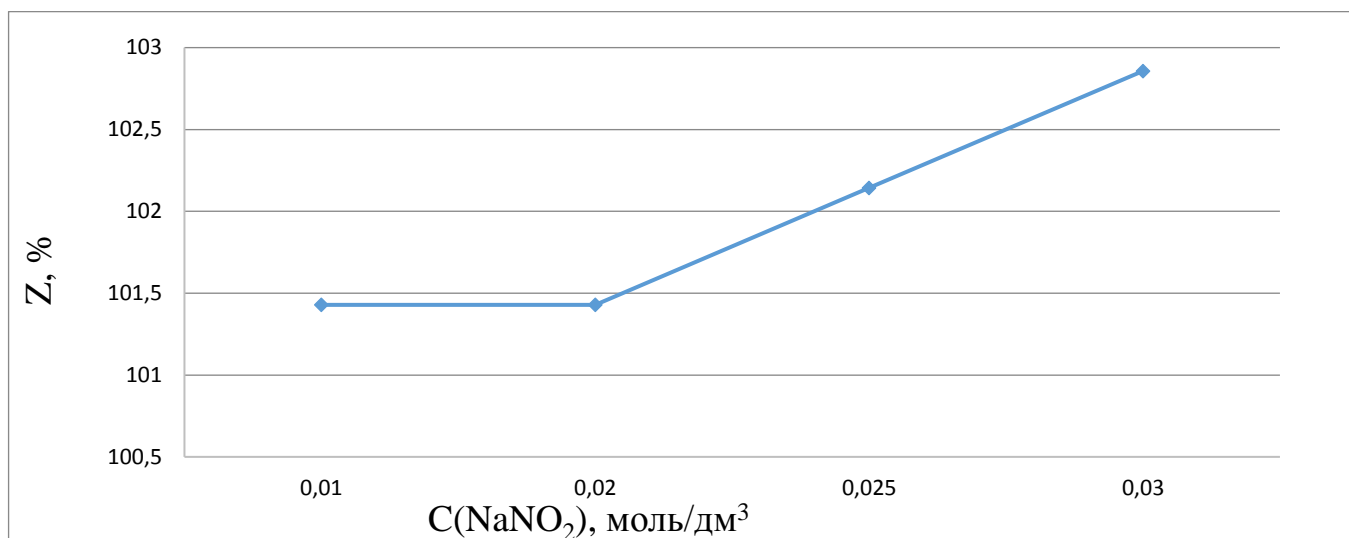


Рис. 3.3.4. Залежність ступеню захисту сталі 08кп Z від концентрацій нітриту натрію в водно-сольовому розчині за рН 10.

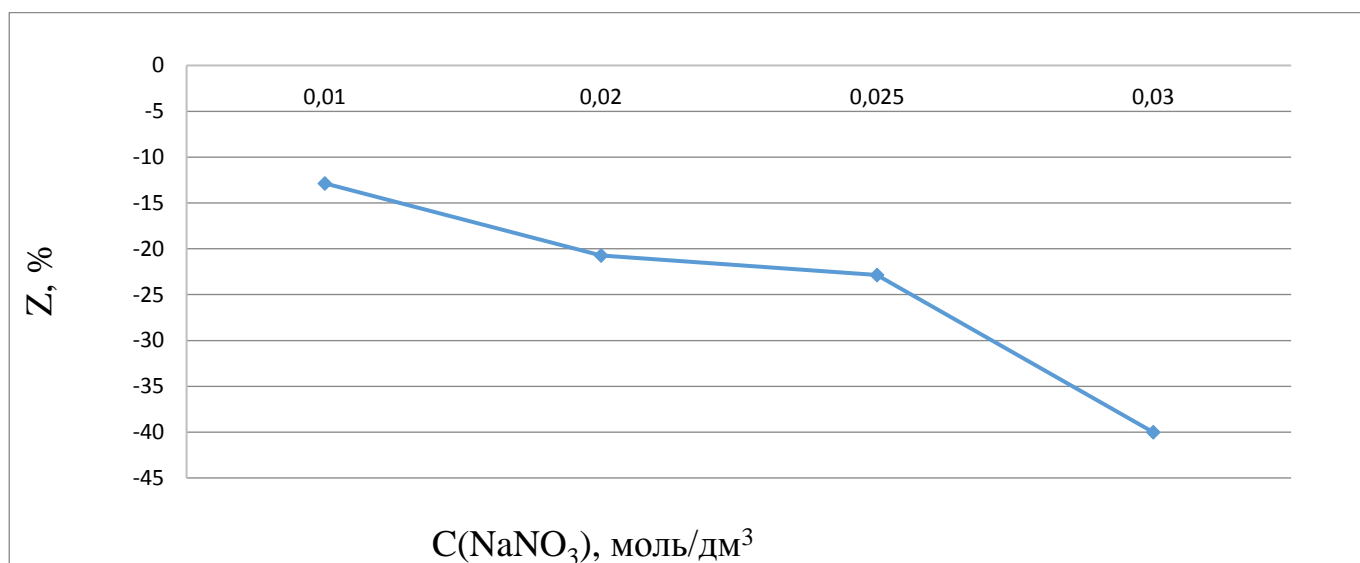


Рис. 3.3.5. Залежність ступеню захисту сталі 08кп Z від концентрацій нітрату натрію в водно-сольовому розчині за рН 10.

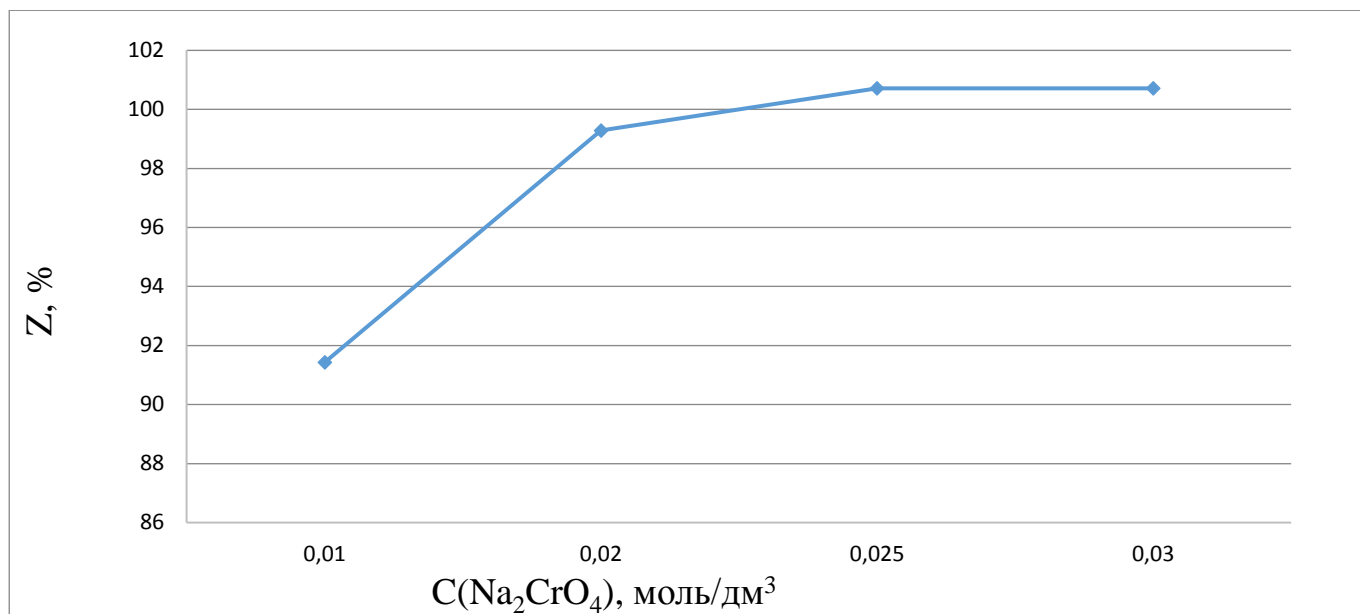


Рис. 3.3.6. Залежність ступеню захисту сталі 08кп Z від концентрацій хромату натрію в водно-сольовому розчині за рН 10.

З рисунку 3.3.4 можна спостерігати, що повний захист від корозії сталі ($Z=100\%$) забезпечується за будь-яких концентраціях нітриту натрію, навіть за мінімальною концентрацією $0,01$ моль/дм³. Відповідно до рисунку 3.3.6 захисна ефективність хромату натрію також зростає і досягає 100% за концентрації $0,02$ моль/дм³ та вище, це можна пояснити більш високою окисною здатністю хромату ніж у нітриту. При дослідженні захисної дії нітрату натрію за рН 10 спостерігаємо повну її відсутність навіть у лужному середовищі. Це свідчить про визначальну роль будови молекул інгібіторів, а саме наявності пари електронів на гібридній орбіталі центрального атома.

Електрохімічна поведінка сталі 08кп була досліджена за допомогою метода потенціостатичних поляризаційних вимірювань для цього використовувався потенціостат П-5827М з термостатованою трьохелектродною коміркою. В якості робочого електрода використовувався зразок сталі 08кп з робочою поверхнею 1 см². Допоміжним електродом виступав платиновий дріт, а електродом порівняння – хлор-срібний електрод. Електродні потенціали сталі були перераховані на нормальну водневу шкалу, а струм визначали міліамперметром М 2020, з ціною поділки $1 \cdot 10^{-6}$ А.

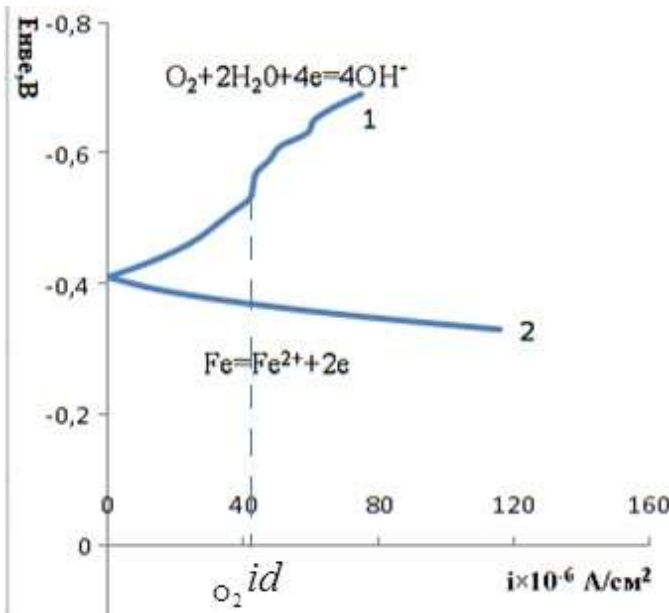


Рис. 3.3.7. Потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08кп: 1, 2 – відповідно катодна та анодна криві у фоновому водно-сольовому розчині (0,3 г/л NaCl; 0,3 г/л Na₂SO₄; 0,3 г/л NaHCO₃) за pH 7,3.

На рисунку 3.3.7 наведені поляризаційні потенціостатичні криві сталі 08кп у фоновому розчині моделі водопровідної води за pH 7,3. Катодна крива описує процес відновлення розчиненого у воді кисню до іонів OH⁻, а анодна крива характеризує процес розчинення заліза в активній області. У фоновому розчині струм корозії визначається струмом дифузії кисню який становить 40 мкА/см².

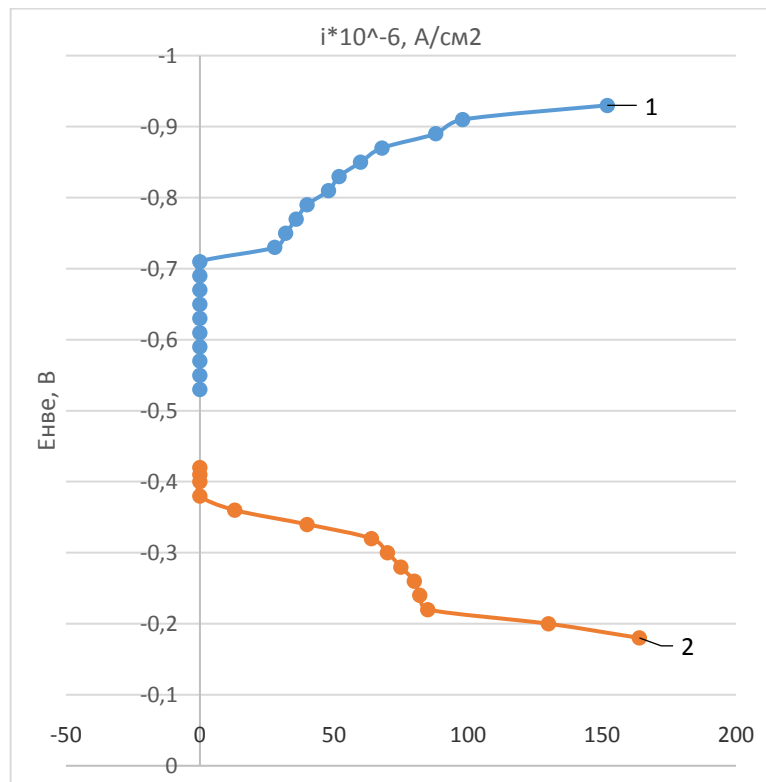


Рис. 3.3.8. Потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08кп: 1, 2 – відповідно катодна та анодна криві у фоновому водно-сольовому розчині (0,3 г/л NaCl; 0,3 г/л Na₂SO₄; 0,3 г/л NaHCO₃) за pH 10.

З рисунку 3.3.8 можна спостерігати утворення незначної області пасивації і гальмування анодного процесу корозії на анодній поляризаційній кривій, що підтверджує перехід системи Fe-H₂O за діаграмою Пурбе в термодинамічно стійку форму Fe(OH)₂.

Також досліджували електрохімічну поведінку сталі 08кп в присутності індивідуальних добавок нітриту натрію та нітрату натрію за рН 7,3 та рН 10.

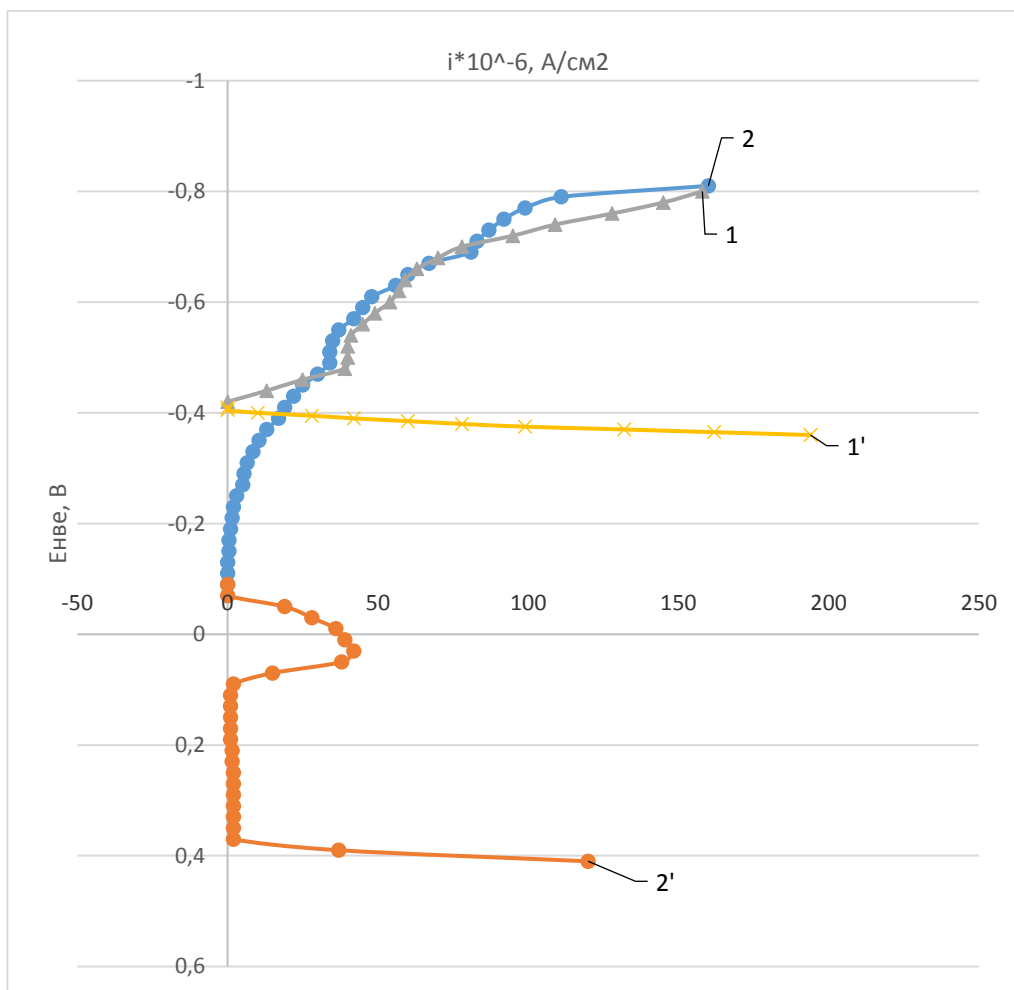


Рис. 3.3.9. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихом) поляризаційні криві сталі 08кп з молярною концентрацією компонента 0,03 моль/дм³: 1, 1' – поляризаційні криві у фоновому водно-сольовому розчині; 2, 2' – поляризаційні криві нітриту натрію NaNO₂ за рН 7,3.

У фоновому розчині за рН 7,3 додавання нітриту натрію (рис. 3.3.9) призводить до утворення граничного дифузійного струму (35 мкА/см²) на катодній поляризаційній кривій і до утворення області пасивації протяжністю 0,28 В за значної анодної поляризації більше ніж 0,1 В.

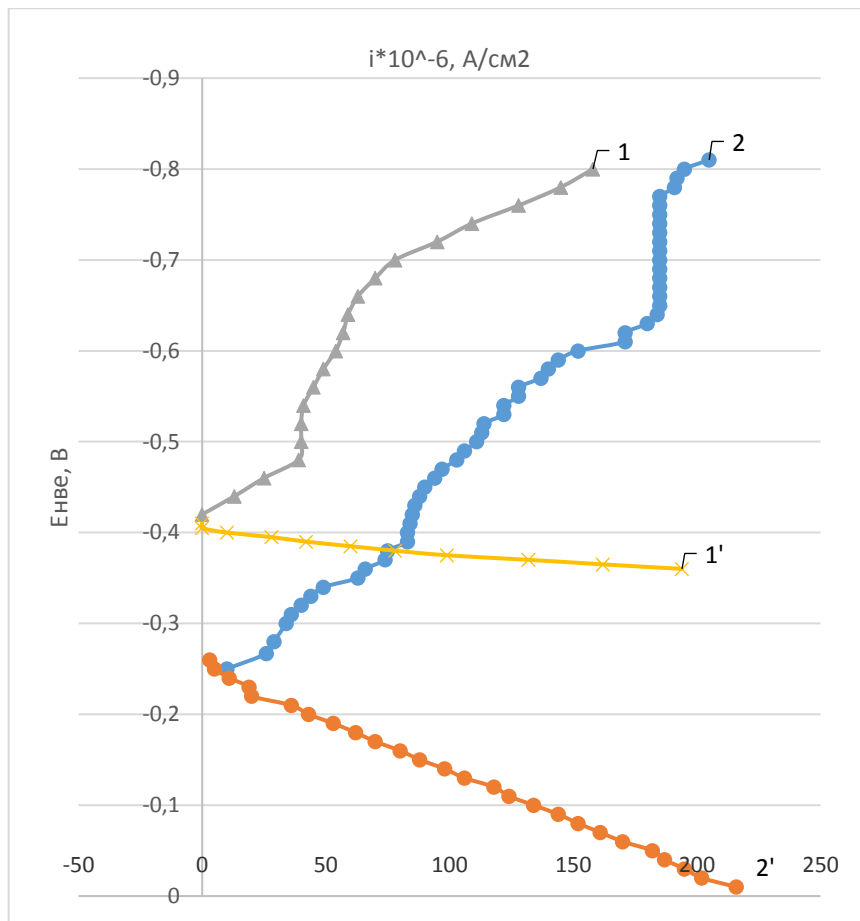


Рис. 3.3.10. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихом) поляризаційні криві сталі 08кп з молярною концентрацією компонента 0,03 моль/дм³: 1, 1' – поляризаційні криві у фоновому водно-сольовому розчині; 2, 2' – поляризаційні криві нітрату натрію NaNO₃ за рН 7,3.

Додавання нітрату до фонового розчину за рН 7,3 (рис. 3.3.10) призводить до прискорення катодного процесу, про що свідчать значення граничного дифузійного струму 184-191 мкА/см² і до незначного гальмування анодної реакції корозії.

Слабкі захисні властивості нітрату можна пояснити відсутністю вільної пари електронів на центрально атомі нітрогену. В молекулі нітриту натрію атом нітрогену має цю пару електронів, тому адсорбується на поверхні металу і за значної анодної поляризації утворює область пасивації.

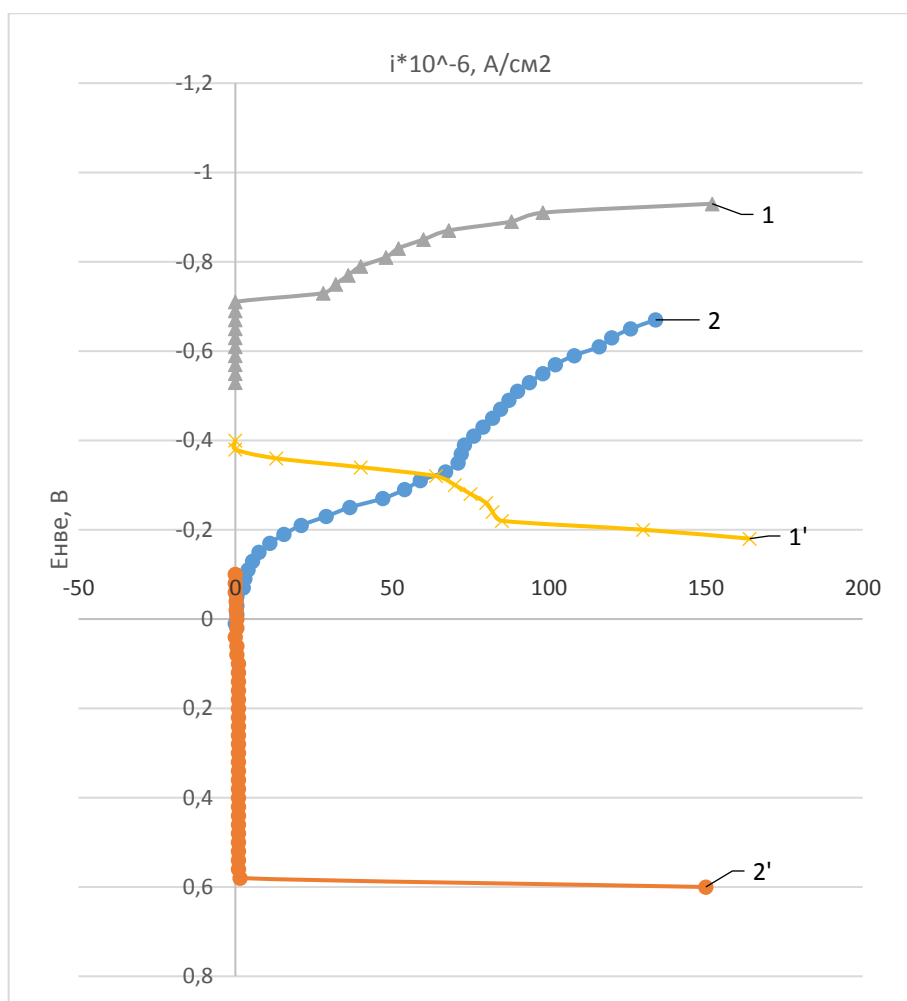


Рис. 3.3.11. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихом) поляризаційні криві сталі 08кп з молярною концентрацією компонента 0,03 моль/дм³: 1, 1' – поляризаційні криві у фоновому водно-сольовому розчині; 2, 2' – поляризаційні криві нітриту натрію NaNO₂ за рН 10.

Важливою задачею дослідження було порівняння захисної ефективності інгібіторів різної будови за рН 10. Електрохімічна поведінка сталі у фоновому розчині в присутності нітриту натрію за рН 10 (рис. 3.3.11) характеризується протяжною областю пасивації (0,68 В) на анодній кривій. Слід відмітити, що густина струму повної пасивації анодної реакції становить 0-1,5 мкА/см², що свідчить про повний захист сталі від корозії.

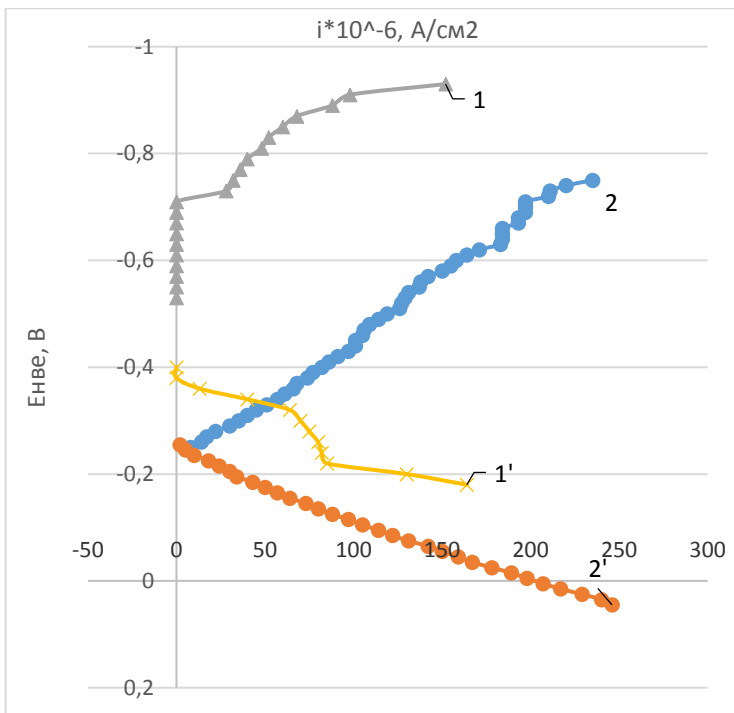


Рис. 3.3.12. Потенціостатичні катодні та анодні (зі штрихом) поляризаційні криві сталі 08кп з молярною концентрацією компонента 0,03 моль/дм³: 1, 1' – поляризаційні криві у фоновому водно-сольовому розчині; 2, 2' – поляризаційні криві нітрату натрію NaNO₃ за pH 10.

Хід катодної кривої у фоновому розчині з додаванням нітрату натрію за pH 10 (рис. 3.3.12) свідчить про прискорення катодної реакції, струм дифузії становить 193 мкА/см², а анодної кривої про відсутність області пасивації і тільки про незначне гальмування анодного процесу. Таким чином підлучування розчину значно посилює захисні властивості нітриту натрію (зростання протяжності області пасивації) і майже не сприяє гальмуванню анодного процесу корозії в присутності нітрату натрію.

Одержані результати додатково підтверджують визначальну пари вільної пари електронів на атомі нітрогену в молекулі нітриту натрію для процесів його адсорбції і формуванні захисних фазових плівок на поверхні металу.

3.4. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 3

Інгібітори широко застосовуються для гальмування корозійних процесів у нейтральних водно-сольових середовищах. Фронтальний і боковий підводи кисню до поверхні сталі ускладнюють гальмування катодної реакції, тому інгібітори більш ефективно гальмують анодний процес корозії.

За результатами масометричних досліджень показано високі захисні властивості нітриту натрію, помірні властивості хромату натрію і повну відсутність інгібування в присутності нітрату натрію. Це підтверджує визначальну роль пари електронів на атомі нітрогену в молекулі нітриту натрію в процесах адсорбції. Нітрат

натрію не має вільної пари електронів на атомі нітрогену, тому не може адсорбуватись і виявляти захисні властивості. Хромат натрію адсорбується завдяки парам електронів на атомах кисню, що знижує його захисну ефективність. Підключення фоновому розчину до рН 10 сприяє посиленню захисних властивостей нітриту і хромату і є недостатнім фактором для утворення захисних фазових плівок в присутності нітрату.

Дослідження електрохімічної поведінки сталі шляхом зняття потенціостатичних поляризаційних кривих показали, що ефективний захист сталі від корозії забезпечує нітрит натрію за рахунок гальмування анодного процесу розчинення металу при підключенні середовища до рН 10. За рН 7,3 в присутності нітриту натрію продуктами корозії заліза є гідратовані іони Fe^{2+} , а область пасивації виникає тільки за значної анодної поляризації. Додавання нітрату натрію до фоновому розчину за рН 7,3 і рН 10 не призводить до утворення неметалевих фазових плівок на поверхні сталі, що підтверджується ходом анодних поляризаційних кривих на яких відсутні області пасивації.

РОЗДІЛ 4. Охорона навколишнього середовища

Під час виробництва труб магістральних трубопроводів для запобігання перебігу корозійних процесів широко застосовуються методи підготовки сталевих поверхонь. До найбільш ефективних методів належать електроіскровий механічний метод підготовки сталевих поверхонь електричними шліфувальними машинами з обертовими дисковими щітками. Цей метод передбачає застосування технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів і синергічних сумішей ПАР.

З метою створення подібних композицій ми використовували оксоаніони. Важливою задачею було з'ясувати, які з них здатні виявляти синергічні ефекти з сольовими пасиваторами, а які виявляють явище антагонізму.

Виконання цієї задачі обумовило вибір наступних речовин: нітрит натрію, нітрат натрію та хромат натрію.

4.1. Визначення токсичності оксоаніонів

4.1.1. Нітрит натрію

Нітрит натрію, NaNO_2 , використовується в багатьох галузях промисловості та сферах життєдіяльності людини. Отримують нітрит натрію реакцією оксидів азоту:



Галузі застосування:

У хімічному синтезі

- Нітрит натрію застосовується для утворення діазоамінних сполук. Ці сполуки застосовуються в синтезі як джерело аміногруп за рахунок більш легкого відділення азотовмісних груп.
- У лабораторних умовах нітрит натрію використовується для де активації азида натрію реакцією з азотною кислотою.
- Нітрит натрію в хімічних реакціях виявляє окисно-відновну подвійну природу, відновлюючись до оксиду азоту (II) або окислюючись до нітрату.

Наприклад, він при подальшому нагріванні розкладається, утворюючи оксид натрію, оксид азоту (II) і кисень. Ймовірно, цей процес допоміг не задихнутися екіпажу першої діючої субмарини Корнелія Дреббеля, оскільки оксид натрію поглинає CO_2 .

Виробництво харчових продуктів

Використовується як поліпшувач забарвлення і консервант в харчовій промисловості у виробках з м'яса і риби. Харчова добавка E250.

- Як харчова добавка застосовується в харчовій промисловості для вирішення наступних задач: як антиокислювач і як антибактеріальний агент, що перешкоджає розвитку *Clostridium botulinum* - збудника ботулізму, - важкої харчової інтоксикації, спричиненої ботулінічним токсином і характеризується ураженням нервової системи.
- Вступаючи у взаємодію з міоглобіном (білком м'яса), надає м'ясним продуктам характерний рожевий колір.
- В Євросоюзі продаж для харчових застосувань дозволена тільки в суміші з харчовою сіллю, з вмістом нітриту близько 0,6%, щоб зменшити ризик перевищення добових норм.
- Харчова добавка E250. Аналогічними властивостями володіє і нітрит калію - харчова добавка E249.
- Відповідає ГОСТу 4197-74 або ТУ 6-09-590-75 (марка ОСЧ 4-7-3).

У будівництві і виробництві

- Нітрит натрію у вигляді порошку по ГОСТ 19906-74 або водного розчину використовується в якості протизамерзаючої добавки до бетонів у виробництві будівельних виробів і конструкцій, в якості інгібітора атмосферної корозії, в органічному синтезі та для інших цілей в хімічній, металургійній, медичній, целюлозно-паперової та інших галузях промисловості.
- Він також використовується при виробництві діазо-барвників, нітросполук та інших органічних сполук.
- Використовується при обробці поверхні металу при фосфатування і для зняття шару олова.
- Використовується у виробництві каучуків.
- Використовується для виготовлення алкілнітритів.
- Використовується для приготування розчину газогенеруючої добавки у виробництві вибухових речовин.

У фотографії

- Використовується в процесі традиційної фотографії як реагент і антиокислювач (інгібітор корозії в автоматичних лабораторіях).

У медицині і біології

Нітрит натрію також використовується в медицині і ветеринарії як судинорозширювальний, бронхолітичну (розширює бронхи), знімає спазми кишечника, використовується як проносне, а також як антидот при отруєнні ціанідами.

- Проводяться дослідження щодо застосування його при серповидної анемії, серцевих нападах та ішемії серця, аневризмах головного мозку і легеневої гіпертензії у дітей.

E250 при прийомі в значному об'ємі (порядку декількох грамів) може викликати серйозне отруєння (утворює метгемоглобін), аж до летального результату.

Нітрит натрію є загально-отруйною токсичною речовиною, у тому числі і для ссавців (50 відсотків щурів гинуть при дозі в 180 міліграмів на кілограм ваги).

При дослідженнях виявлено утворення канцерогенів N-нітрозамінів при реакції нітриту натрію з амінокислотами при їх нагріванні, що означає потенційну можливість утворення ракових змін при вживанні продуктів, що проходили теплову обробку в присутності нітриту натрію. Дослідження виявили зв'язок між вживанням подібних продуктів і раком кишечника. 1970 року було виявлено що аскорбінова кислота інгібує утворення нітрозамінів. В деяких країнах існують правила які зобов'язують виробників використовувати аскорбінову кислоту (або схожі інгібітори), для зменшення концентрації нітрозамінів.

Також був виявлений зв'язок між частим вживанням м'яса з вмістом нітритів і хронічною обструктивною хворобою легень.

Речовина відноситься до 1-го класу небезпеки, токсичний, має гостро-направлену дію. При розкладанні виділяє окиси азоту. Вогненебезпечний, сприяє самозайманню горючих матеріалів (може супроводжуватися вибухом), окислювач. ГДК – 0,1 мг/м³ [41].

4.1.2. Нітрат натрію

Нітрат натрію (NaNO_3) називають натрієвої або чилійською селітрою. Очищений нітрат натрію являє собою білий або злегка жовтуватий кристалічний порошок, добре розчинний у воді, за зовнішніми і смаковим ознаками схожий на кухонну сіль.

У природі нітрат натрію зустрічається у вигляді мінералу чилійської селітри (нітронатріт).

Нітрат натрію застосовують як добриво. Він є компонентом рідких сольових холодоагентів, гартівних ванн у металообробній промисловості, теплоаккумулюючих складів, використовується як окислювач у вибухових речовинах, ракетних паливах, піротехнічних складах. Він застосовується у виробництві скла і солей натрію, в харчовій промисловості.

Нітрат натрію широко використовується в медицині, як судинорозширювальний засіб, бронхолітичну, він знімає спазми кишечника, використовується як антидот при отруєнні ціанідами.

У харчовій промисловості нітрат натрію широко використовується для забарвлення і як консервант, і позначений як харчова добавка E251.

У вигляді харчової добавки, E251 діє як антибактеріальний засіб, що перешкоджає розвитку *Clostridium botulinum* - збудника ботулізму, важкої харчової інтоксикації викликається ботуліністического токсином і приводить до ураження нервової системи.

При дослідженнях E251 було встановлено, що при нагріванні понад $120\text{ }^\circ\text{C}$ він утворює канцерогени і важкі метали. Отже, при вживанні продуктів харчування з вмістом нітрату натрію, які зазнали теплової обробці, виникає потенційна ймовірність виникнення ракових змін в організмі.

Всесвітня організація охорони здоров'я (ВООЗ) називає допустимою добову дозу 3,7 мг нітратів на 1 кг маси тіла. Маються на увазі саме азотна частина солі: 250 мг нітратів, безпечних для умовного їдця масою в 70 кг, еквівалентні, наприклад, 350 мг нітрату натрію. У різних країнах уявлення про допустиму дозу нітратів

відрізняється: в Німеччині це 50-100 мг на добу, в США - 400-500 мг, в пострадянських країнах - 300-320 мг.

Головною причиною пов'язаних з нітратами фізіологічних проблем є метаболіти нітратів - нітрити. Нітрити, взаємодіючи з гемоглобіном, утворюють метгемоглобін, який не здатний переносити кисень, що призводить до кисневого голодування.

Метгемоглобін міститься в крові людини і в звичайному стані - близько 2% метгемоглобіну. Симптоми гострого отруєння виникають при підвищенні вмісту метгемоглобіну до 30%, при 50% метгемоглобіну може привести до летальних випадків.

Нітрати перетворюються в нітрити завдяки діяльності мікроорганізмів, переважно мешкають в товстому кишечнику.

Крім участі в утворенні метгемоглобіну, нітрити небезпечні тим, що в шлунково-кишковому тракті людини можуть сполучатися з амінами і амідами будь-яких білкових продуктів і утворювати канцерогенні нітрозаміни і нітрозаміди.

Нітрат натрію у великих дозах може викликати отруєння. ГДК – 0,1 мг/м³.

4.1.3. Хромат натрію

Хромат (VI) натрію - неорганічна сполука, сіль металу натрію і хромової кислоти з формулою Na_2CrO_4 , жовті кристали, розчинні у воді, утворює кристалогідрати.

Крім своєї основної ролі у виробництві хрому з руд, хромат натрію використовується в якості інгібітора корозії в нафтовій промисловості. Це також допоміжний барвник в текстильній промисловості. Це діагностичний препарат для визначення обсягу еритроцитів.

У органічній хімії хромат натрію використовується в якості окислювача, що перетворює первинні спирти в карбонові кислоти і вторинні спирти в кетони.

Як і всі сполуки хрому в ступені окислення +6, хромат натрію дуже отруйний і канцерогенний. Сполука також викликає корозію, і його вплив може спричинити серйозні пошкодження очей або сліпоту. Вплив на людину також включає

порушення фертильності, спадкові генетичні пошкодження і шкоду ненародженим дітям. ГДК = 0,01 мг/см³.

4.2. Забруднення ґрунтів

Нагромадження твердих відходів і викидів на заселених площах - неминучий результат сучасної цивілізації. Це можуть бути мінеральні відходи або відкладення пустої породи поблизу діючих шахт, промислові, міські (господарські, торгові) і сільські відходи, викиди і сміття.

Доведено, що нині кожний мешканець Землі щоденно виробляє в середньому 2 - 4 кг відходів та сміття, а все населення земної кулі 8-16 млн. т/добу, або приблизно 3-6 млрд. т/рік. Передбачається, що в найближчий час тверді відходи і викиди від виробництва та споживання досягнуть 15 млрд. т/рік.

Відвали промислових відходів займають значні площі, які стають непридатними для використання, причому вони розміщені так нераціонально, що іноді становлять серйозну загрозу для населення [42].

У результаті діяльності людини утворюються відходи і викиди, які представлені продуктами різних технологічних процесів: метали, металоїди, хімічні речовини (кислоти, солі, основи), мул станцій з очищення відходів, мінеральний пил, зола, хімічний шлам, шлаки, скло, кераміка і т. д. До них також належать відходи і викиди внаслідок будівництва, благоустрою населених пунктів тощо. Виявлено, що у випадку забруднення ґрунтів промисловими викидами відбувається виділення вуглекислоти протягом всього вегетаційного періоду, а отже, й послаблення інтенсивності біологічних процесів. Про це перш за все, свідчать зміни чисельності мікроорганізмів у разі забруднення ґрунтів та ослаблення їх ферментативної активності. Одночасно із зменшенням мікроорганізмів під час забруднення ґрунтів важкими металами знижується їх поліфенооксидазна, дегідрогеназна і ліпазна активності [43].

Унаслідок забруднення ґрунтів фенольними сполуками змінюється їх структура, руйнуються деякі мінерали, утворюючи з металами, що містяться в них,

сполуки халатів. Все це негативно впливає на життєдіяльність ґрунтової мікрофлори і рослин, на ферментативну активність ґрунтів і їх родючість.

Ґрунт піддається значному забрудненню з атмосфери як за рахунок природних, так і антропогенних джерел. Наприклад, теплоенергетичні станції є джерелом забруднення ґрунтів вугільним пилом, золою, димом і деякими токсичними твердими частками, газами (SO_2 , SO_3 , H_2S , NO_2), деякими циклічними вуглеводами, фтористими і миш'яковими сполуками; чорна металургія - рудним і залізистим пилом, оксидами заліза, марганцю, миш'яку, золи, сажі, SO_2 , SO_3 , NH_3 , H_2S , сполуками свинцю; транспорт - вуглеводами, натрієм, свинцем, вугільним пилом, золою, SO_2 , SO_3 , H_2S і т. д.

Отруйні речовини з атмосфери потрапляють на ґрунт і проникають в нього безпосередньо або з опадами. Вони забруднюють ґрунт і рослинну продукцію, знижують урожай і викликають навіть руйнування самої екосистеми.

В останні роки у багатьох країнах велику проблему створюють кислотні дощі, які пов'язані з викидами в атмосферу сірчаної та азотної кислот. Кислотні дощі, з одного боку, призводять до вимивання з ґрунту поживних елементів, а з другого - до підкислення ґрунту. Підкислення у свою чергу впливає на розчинність поживних елементів, а також на ріст і на життєдіяльність мікроорганізмів у ґрунті [44].

4.3. Забруднення ґрунтових вод

Головними джерелами забруднення і забруднюючими речовинами ґрунтових вод вважають:

- неправильно розташовані звалища та інші сховища отруйних речовин;
- підземні резервуари та трубопроводи (особливу небезпеку становлять втрати бензину на АЗС);
- пестициди, що застосовуються на полях, у садах, на газонах тощо;
- сіль, якою посипають тротуари і вулиці під час ожеледі;
- мазут на дорогах для зв'язування пилу;
- надлишки стічних вод та каналізаційного мулу [45].

Таким чином, забруднення водних екосистем є більшою небезпекою, ніж забруднення атмосфери з наступних причин:

- процеси регенерації або самоочищення протікають у водному середовищі набагато повільніше, ніж у повітряному;
- джерела забруднення водою більш різноманітні;
- природні процеси, які відбуваються у водному середовищі і піддаються впливу забруднень, більш чутливі самі по собі й мають більше значення для забезпечення життя на Землі, ніж атмосферні.

Найважливішим наслідком забруднення води є те, що, потрапляючи у водойми, забруднювальні речовини спричинюють зниження її якості.

Якість води це сукупність фізичних, хімічних, біологічних та бактеріологічних показників, які обумовлюють придатність води для використання у промисловому виробництві, побуті тощо.

Чинним в Україні водним законодавством регламентується використання води певної якості. Не дозволяється, зокрема, застосовувати питну воду для охолодження блоків ТЕС, скидати у водойми стічні води із вмістом цінних відходів, які можна вилучити за допомогою спеціальних технологій. На підприємствах ефективним вважається зворотне водокористування, коли їх власні стічні води після локального очищення (на місці) повторно використовуються в технологічному циклі, і забруднені стоки взагалі не потрапляють у водойми.

На території України нараховується близько 73 тис. річок, переважно невеликих, лише 125 в них мають довжину понад 100 км. На кожен квадратний кілометр території України припадає 250 м річок.

Водозабезпеченість України ресурсами місцевого стоку з розрахунку на 1 людину становить 1000 м³ на рік, причому у Південно-Західному економічному районі вона майже у 7 разів вища, ніж у Південному, і у 3 рази вища, ніж у Донецько-Придністровському.

Головним водним джерелом України є Дніпро. Водні ресурси його басейну становлять 80 % усіх водних ресурсів України. Середній багаторічний об'єм його стоку в гирлі дорівнює 53 км³. У маловодні роки він зменшується до 43,5 км³, а в дуже

маловодні — до 30 км³. Дніпро забезпечує водою не тільки водоспоживачів у межах свого басейну, а і є головним, а інколи і єдиним джерелом водопостачання великих промислових центрів півдня і південного сходу України.

4.4. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4

Наведені ГДК при розпиленні у повітрі нітриту, нітрату та хромату натрію свідчать про високу токсичність цих речовин. В нашому випадку ці речовини використовуються у водних розчинах і не розпилюються, тому використання набагато вищих концентрації цих речовин (0,03 моль/л) не призводить до негативних наслідків.

Доведено, що нині кожний мешканець Землі щоденно виробляє в середньому 2 - 4 кг відходів та сміття, а все населення земної кулі 8-16 млн. т/добу, або приблизно 3-6 млрд. т/рік. Передбачається, що в найближчий час тверді відходи і викиди від виробництва та споживання досягнуть 15 млрд. т/рік. Відвали промислових відходів займають значні площі, які стають непридатними для використання, причому вони розміщені так нераціонально, що іноді становлять серйозну загрозу для населення.

Забруднення водних екосистем є більшою небезпекою, ніж забруднення атмосфери. Головним водним джерелом України є Дніпро. Водні ресурси його басейну становлять 80 % усіх водних ресурсів України. Середній багаторічний об'єм його стоку в гирлі дорівнює 53 км³. У маловодні роки він зменшується до 43,5 км³, а в дуже маловодні — до 30 км³. Дніпро забезпечує водою не тільки водоспоживачів у межах свого басейну, а і є головним, а інколи і єдиним джерелом водопостачання великих промислових центрів півдня і південного сходу України.

РОЗДІЛ 5. Охорона праці

Охорона праці - це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних заходів, а так само санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних засобів, направлених на збереження здоров'я і працездатності людини в процесі праці. (згідно закону України "про охорону праці" ст.1)

Згідно ст.2. закону «про охорону праці» дія Закона "про охорону праці" розповсюджується на всі підприємства, установи і організації не залежно від форми власності і видів їх діяльності, на всіх громадян, які працюють.

Згідно ст 4. Закона України «про охороні праці» державна політика в області охорони праці визначається відповідно Конституції України Верховною Радою України і направлена на створення належних, безпечних і здорових умов праці, запобігання нещасним випадкам і професійним захворюванням.

За порушення законів і інших нормативно-правових актів про охорону праці, створення перешкод в діяльності посадовців органів державного нагляду за охороною праці, а також представників профспілок, їх організацій і об'єднань винні особи притягуються до дисциплінарної, адміністративної, матеріальної, кримінальної відповідальності згідно закону (ст. 44 Закону "про охорону праці").

5.1. Аналіз умов праці

5.1.1. Організація робочого місця

Робочим місцем називають ділянку, у межах якої робітник працює і може доцільно розміщувати потрібні для роботи пристрої, інструменти і матеріали [46].

На даному робочому місці окрім нашої установки розміщені й інші установки. Але це не створює дискомфорту для роботи і не несе небезпеки травматизму. Установка розміщена в кімнаті розмірами: довжина-ширина 5х5 м., висота стелі 6 м. В радіусі 1,5 м. навколо установки відсутні будь які сторонні об'єкти.

5.1.2. Мікроклімат виробничих приміщень

Мікроклімат виробничих приміщень - умови внутрішнього середовища цих приміщень, що впливають на тепловий обмін працюючих з оточенням шляхом

конвекції, кондукції, теплового випромінювання та випаровування вологи. Ці умови визначаються поєднанням температури, відносної вологості та швидкості руху повітря, температури оточуючих людину поверхонь та інтенсивністю теплового (інфрачервоного) опромінення.

Оптимальні мікрокліматичні умови - поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину забезпечують зберігання нормального теплового стану організму без активізації механізмів терморегуляції.

Допустимі мікрокліматичні умови - поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину можуть викликати зміни теплового стану організму, що швидко минають і нормалізуються та супроводжуються напруженням механізмів терморегуляції в межах фізіологічної адаптації [47].

В нашому випадку середня добова температура в приміщенні складає $+17^{\circ}\text{C}$ в теплу пору року, а в холодну пору року підтримується на тому ж рівні завдяки штучному обігріву.

5.1.3. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони

Шкідливі речовини - речовини, які при контакті з організмом людини внаслідок порушення технологічного процесу викликають професійні захворювання, виробничі травми або відхилення стану здоров'я [48]. Наявність шкідливих речовин у повітрі робочої зони напряму залежить від робіт, які виконуються.

Виконуваний нами вид робіт не передбачає використання шкідливих речовин. Але присутність в кімнаті камери сольового туману, робота якої базується на використанні соляної кислоти, сприяє забрудненню повітря випарами кислоти. Враховуючи непрацюючий стан камери та розвинену систему вентиляції можна стверджувати, що шкідливі речовини в повітрі робочої зони відсутні.

5.1.4. Освітлення

Роботи, що виконувались нами, проводились в кімнаті, що позбавлена джерел природного освітлення. Єдиним джерелом світла були лампи штучного світла, розміщені по периметру кімнати на стелі.

Вимір внутрішнього освітлення здійснюється на рівні 0,8 м від рівня статі. Нормованою характеристикою для штучного освітлення є мінімальна освітленість на робочому місці 300 люкс [49]. Вимірювання рівня освітлення нашої робочої зони показали значення 315 люкс, що цілком відповідає вимогам.

5.1.5. Шум, вібрація, ультразвук, інфразвук

Звук - це розповсюдження звукової хвилі в пружному середовищі. Він характеризується частотою звукових коливань, амплітудою та часовими змінами коливань.

Звуковий спектр поділяється на інфразвук, частота коливань звукової хвилі якого знаходиться в межах від 0 до 20 Гц - людина цих звуків органами слуху не сприймає. Звуки з частотою від 20 до 20 000 Гц - звуковий діапазон, який людина чує. Частота від 20 000 Гц до 109 Гц - ультразвук, від 109 і вище - гіперзвук - людське вухо їх не сприймає.. В даному приміщенні шум утворюється від робочого процесу установки [50].

Використання обробляючого інструменту супроводжується вібрацією, пов'язаною з оберतालними рухами маховика інструменту.

5.1.6. Виробничі випромінювання

Виробничі випромінювання не є чинниками, які супроводжують наш процес. Але використання інших методів обробки, таких, як лазерна або радіаційна, передбачає присутність випромінювання.

5.1.7. Небезпека ураження електричним струмом

Електричний струм, проходячи через тіло людини, зумовлює перетворення поглинутої організмом електричної енергії в інші види і спричиняє термічну, електролітичну, механічну і біологічну дію [51].

Використання вимірювальних приладів, обробляючого інструменту та подачі заряду на інструмент і зразок зумовлюють певну небезпеку ураження електричним

струмом. Всі відкриті джерела струму ізольовані, кожен елемент установки з'єднаний з заземленням

5.1.8. Статична електрика

Статична електрика — це заряди електрики, що накопичуються на виробничому обладнанні, предметах побуту, на тілі чи одязі людини внаслідок контактного або індуктивного впливу. Сила струму даного виду електрики, як правило, дуже мала, але потенціал напруги може бути досить великим. Внаслідок цього статична напруга може стати небезпечною для життя людини як на виробництві, так і в побуті [52].

Заземлення установки надійно захищає від ураження статичним струмом. Також у процесі проведення обробки були застосовані такі засоби захисту, як гумовий килимок та рукавиці з електро-непровідного матеріалу.

5.2. Розробка заходів з охорони праці

5.2.1. Ергономіка, технічна естетика та організація робочого місця

У процесі роботи були виявлені наступні недоліки в організації робочого місця:

- відсутність достатнього простору навколо установки для комфортного проведення обробки;
- велика кількість сторонніх предметів у приміщенні, що заважало комфортно діставатись до електромережі, освітлювального обладнання тощо;
- низький рівень чистоти елементів установки;
- відсутність пристроїв для відводу використаної рідини та направлення її на повторне використання.

Всі перераховані чинники створювали дискомфорт у роботі. Тому для покращення умов праці необхідні заходи що до підвищення ергономіки та гігієни. Цими заходами можуть бути: проведення очищувального комплексу робіт, спрямованих на приведення робочого інструменту в безпечний для гігієни людини стан; персоналізація приміщення, тобто проведення в приміщенні лише одного

технологічного процесу; вдосконалення установки шляхом введення до її складу нових, потрібних для процесу компонентів.

5.2.2. Захист від виробничого шуму та вібрацій

Як вже зазначалося, використання обробляючого інструменту (типу «болгарки») пов'язане зі створенням певного рівня шуму та вібрації. В процесі обробки рівень цих чинників не заважав комфортному проведенню досліду, але зі збільшенням обсягу металевого зразка (що неодмінно буде проведено в промислових умовах) збільшиться і рівень шумового навантаження та вібрації.

Для виключення впливу вищезгаданих чинників на комфорт робочого місця нами пропонується наступний комплекс заходів:

- постійне проведення технічного огляду робочого інструменту, відцентрова ротору;
- закріплення робочого інструменту на статичній платформі, що унеможливить вібрацію через контакт з людиною;
- встановлення шумопоглинаючої арматури, виготовлення приміщень з шумопоглинаючих матеріалів, застосування засобів індивідуального захисту, таких як навушники;
- забезпечення постійності контакту поверхні зразка та оброблюючого інструменту

5.3. Пожежна безпека

За вибухопожежною і пожежною небезпекою приміщення й будівлі поділяються на 5 категорій: А, Б, В, Г, Д (Табл. 5.3.1) [53].

Категорія приміщень та характеристика речовин та матеріалів, які знаходяться (обертаються) у приміщенні

Категорія приміщення	Характеристика речовин та матеріалів, які знаходяться (обертаються) у приміщенні
А, вибухопожежонебезпечна	Горючі газы, легкозаймісті рідини з температурою спалаху не більше 28 С, у такій кількості, що можуть утворювати вибухонебезпечні парогазоповітряні суміші, при займанні яких розвивається розрахунковий надмірний тиск вибуху в приміщенні, який перевищує 5 кПа. Речовини та матеріали, які здатні до вибуху і горіння в разі взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним у такій кількості, що розрахунковий надмірний тиск вибуху в приміщенні перевищує 5 кПа
Б, вибухопожежонебезпечна	Горючі пил або волокна, легкозаймісті рідини з температурою спалаху вище за 28 С, горючі рідини в такій кількості, що здатні утворювати вибухонебезпечні пилоповітряні або пароповітряні суміші, при займанні яких розвивається надмірний тиск вибуху в приміщенні, який перевищує 5 кПа.
В, пожежонебезпечна	Горючі та важкогорючі рідини, тверді горючі та важкогорючі речовини та матеріали (в тому числі пил і волокна), речовини та матеріали, здатні тільки горіти при взаємодії з водою, киснем повітря або один з одним, за умови, що приміщення, в яких вони є в наявності або обертаються, не належать до категорій А і Б.
Г	Негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному та розплавленому стані, процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор і полум'я; горючі газы, рідини та тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо.
Д	Негорючі рідини і матеріали у холодному стані. Допускається відносити до категорії Д приміщення, в яких знаходяться горючі рідини в системах змащування, охолодження та гідроприводу обладнання, в кількості не більше 60 кг на одиницю обладнання у разі тиску не більше 0,2 МПа; кабельні електропровідники до обладнання, окремі предмети меблів на місцях.

Наше приміщення належить до категорії Г, оскільки в них присутні негорючі речовини та матеріали в гарячому, розжареному та розплавленому стані (металеві зразки), процес обробки яких супроводжується виділенням променистого тепла, іскор і полум'я; горючі газы, рідини та тверді речовини, які спалюються або утилізуються як паливо.

Приміщення повинно бути укомплектоване одним або двома вогнегасниками порошкового або пінного типу, вони повинні бути легкодоступними та справними. В певному місці кімнати має бути ящик з піском. Біля входу в приміщення розміщують схему евакуації при надзвичайних ситуаціях. Пульт керування електрообладнанням

оснащений єдиним вимикачем напруги. Необхідно дотримуватись всіх умов електрозахисту, оскільки процес обробки передбачає використання іскри та електричного струму. Всі джерела живлення мають бути захищені ззовні від потрапляння вологи, адже процес обробки супроводжується подачею в зону обробки МОР.

5.4. Розрахункова частина

Захисне заземлення – навмисне приєднання до землі металевих частин електроустаткування, що можуть виявитися під напругою внаслідок ушкодження ізоляції. Основне призначення захисного заземлення – знизити напруга дотику до безпечної величини [61].

Захисне заземлення є ефективним способом забезпечення безпеки людей, що працюють з електроустаткуванням. Повинне бути заземлені металеві корпуси електричних машин, апаратів, каркаси розподільних щитів і інші металеві конструкції, зв'язані з електроустановками. В якості штучних заземлювачів широко застосовуються заглиблені заземлювачі із сталюого прутка діаметром 12÷14 мм довжиною до 5 м, можна використати також кутникову сталь 50x50x5 мм довжиною 2,5 ÷3 м.

Розрахуємо кількість заземлювачів для заземлюючого пристрою приміщення для промислової обробки металевих труб для нафто- та газопроводів за наступними параметрами: розрахунковий струм замикання на землю $I = 13$ А, загальний опір природних заземлювачів приміщення $R_{np} = 10$ Ом, питомий опір ґрунту в міській місцевості при середній його вологості $\rho_{вим} = 0,66 \cdot 10^4$ Ом·см, напруга мережі нижче 1000 В (дані надані базою проведення дослідів):

- розраховуємо необхідний нормативний опір заземлюючого пристрою (при напрузі установки до 1000 В згідно Правил улаштування електроустановок ПУЕ):

$$R_z \leq 40m$$

- визначаємо опір штучних заземлювачів:

$$R_{um} = \frac{R_{np} \cdot R_3}{R_{np} - R_3} = \frac{10 \cdot 4}{10 - 4} = \frac{115,2}{2,4} = 6,6 \text{ Ом}$$

- визначаємо опір розіткання для одного вертикального заземлювача у вигляді металевого кутика розмірами 50x50x5 мм та довжиною 2,5 м:

$$R_o = 0,0034 \cdot \rho$$

$$R_o = 0,0034 \cdot 0,66 \cdot 10^4 = 0,0022 \cdot 10^4 \text{ Ом} = 22 \text{ Ом}$$

- визначаємо кількість заземлювачів:

$$n = \frac{R_o}{K_a \cdot R_{um}} = \frac{22}{0,4 \cdot 6,6} = \frac{22}{2,64} = 8,3$$

За розрахунками приймаємо кількість заземлювачів рівною 9. Перевіряємо точність розрахунків:

$$R_{um} = \frac{R_o}{K_a \cdot n} = \frac{22}{0,4 \cdot 9} = \frac{22}{3,6} = 6,1$$

$$R_3 = \frac{R_{np} \cdot R_{um}}{R_{np} - R_{um}} = \frac{10 \cdot 6,1}{10 - 6,1} = \frac{61}{3,9} = 15,6 \text{ Ом}$$

Порівнявши значення R_3 робимо висновок, що кількість заземлювачів підібрано вірно.

Отримані значення дозволяють нам судити про рівень безпеки даного приміщення відносно статичної електрики. Перевірка приміщення, в якому виконувались досліди, показала, що за кількістю заземлювачів дане приміщення не відповідає розрахунковим нормам. Але враховуючи масштаб виконуваних робіт, можна сказати, що даний рівень заземлення є цілком прийнятним.

5.5. ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 5

Охорона праці являє собою створення здорових та безпечних умов праці різними засобами. Створення безпечних умов праці на підприємствах, лабораторіях різних форм власності є одним з головних пріоритетів.

Необхідність охорони праці диктується сьогодні не тільки гуманітарними, а й економічними міркуваннями. Високий рівень організації охорони праці однаково вигідні і працівникам, і роботодавцям.

Одним із найпростіших і найдешевших методів нормалізації повітря робочої зони є герметизація та ущільнення обладнання та реактивів.

Для забезпечення захисту людей від ураження електричним струмом найбільш ефективним є застосування заземлення всього електричного обладнання лабораторії, і також звичайно інструктаж персоналу по техніці безпеки.

Отримані значення дозволяють нам судити про рівень безпеки даного приміщення відносно статичної електрики. Перевірка приміщення, в якому виконувались досліди, показала, що за кількістю заземлювачів дане приміщення не відповідає розрахунковим нормам. Але враховуючи масштаб виконуваних робіт, можна сказати, що даний рівень заземлення є цілком прийнятним.

Висновки

1. В нейтральних водно-сольових розчинах перебігає електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією. Анодна реакція полягає в окисненні металу до гідратованих іонів феруму (II), а катодна у відновленні розчиненого у воді кисню до гідроксид іонів.

2. Завдяки фронтальному і боковому підводам деполяризатора до поверхні сталі ускладнюється гальмування катодної реакції, тому інгібітори більш ефективно гальмують анодний процес корозії шляхом переводу металу в стійкий пасивний стан.

3. За допомогою діаграми Пурбе встановлено механізм дії інгібіторів і визначенні області потенціалів і рН за яких відбувається пасивація поверхні сталі.

4. За результатами масометричних досліджень показано високі захисні властивості нітриту натрію ($Z = 99-100\%$), помірні властивості хромату натрію ($Z = 92\%$) і повну відсутність інгібування в присутності нітрату натрію. Це підтверджує визначальну роль пари електронів на атомі нітрогену в молекулі нітриту натрію в процесах адсорбції і в утворенні захисних фазових плівок на металі. Нітрат натрію не має вільної пари електронів на атомі нітрогену, тому не може адсорбуватись і виявляти захисні властивості. Хромат натрію адсорбується завдяки парам електронів на атомах кисню, що знижує його захисну ефективність порівняно з нітритом.

5. Підлужування фонового розчину до рН 10 сприяє посиленню захисних властивостей нітриту і хромату і є недостатнім фактором для утворення захисних фазових плівок в присутності нітрату.

6. Дослідження електрохімічної поведінки сталі шляхом зняття потенціостатичних поляризаційних кривих показали, що ефективний захист сталі від корозії забезпечує нітрит натрію за рахунок гальмування анодного процесу розчинення металу при підлужуванні середовища до рН 10, що підтверджується протяжною областю пасивації 0,68 В і мінімальним значенням густини струму повної пасивації 1-2 мкА/см². За рН 7,3 в присутності нітриту натрію продуктами корозії заліза є гідратовані іони Fe²⁺, а область пасивації виникає тільки за значної анодної поляризації більше ніж 0,1 В.

7. Додавання нітрату натрію до фонового розчину за рН 7,3 і рН 10 не призводить до утворення неметалевих фазових плівок на поверхні сталі, що підтверджується ходом анодних поляризаційних кривих на яких відсутні області пасивації.

8. Результати досліджень доцільно використовувати при визначенні механізму адсорбції інгібіторів для створення синергічних композиції з високою захисною ефективністю.

9. На основі проведеної роботи були розроблені розділи «Охорона навколишнього середовища» та «Охорона праці».

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Жук Н.П. Курс коррозии и защиты металлов. М.: Metallurgy, 1976. – 472 с.
2. Скорчелетти. Теоретические основы коррозии металлов. - Л.: Химия, 1973. - 263 с.
3. Жарский М.И. Коррозия и защита металлических конструкций и оборудования: учеб.пособие. – Минск.: Высш. Шк., 2012. – 303 с.
4. Эванс Ю.Р. Коррозия и окисление металлов М.: Изд. Машиностроительной лит., 1962. — 857 с.
5. Акимов Г.В. Теория и методы исследования коррозии металлов Москва, Ленинград: Издательство АН СССР, 1945. — 414 с.
6. Томашов Н.Д. Коррозия металлов с кислородной деполяризацией Учебник: — М., Л.: Издательство АН СССР, 1947. — 250 с.
7. Нефедова И. Д. и Красильщиков А. И. — Труды второй конференции по коррозии металлов. Изд. АН СССР.
8. Антропов Л.И. Теоретична електрохімія: підруч. - К.: Либідь, 1993. - 544 с.
9. Фрумкин А.Н., Багоцкий В.С., Иофа З.А., Кабанов Б.Н. Кинетика электродных процессов. – М.: Изд-во МГУ, 1952. – 245 с.
10. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р. Ревы; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456 с.
11. Ледовских В.М, Левченко С.В. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-сольових середовищах. – Вісник НАУ, 2008 №4 с 126-131.
12. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. - М.: Химия, 1977. - 350 с.
13. Семёнова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семёнова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с
14. Григорьев В.П. Химическая структура и защитное действие ингибиторов коррозии / В.П. Григорьев, В.В, Экилик. – Ростов-на-Дону: изд. РГУ, 1978. – 184 с.

15. Антропов Л.И., Ледовських В.М., Кулешова Н.Ф. – Влияние строения ингибиторов – алифатических и гетероциклических аминов на коррозию железа в нейтральной среде // Защита металлов. – 1972. – т.8. - №1. – с. 50-55.
16. Антропов Л.И. Ингибиторы коррозии металлов Л.И. Антропов, Е.М. Макушин, В.Ф. Панасенко. – К.: Техника, 1981. – 183 с.
17. Алцебеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
18. Joseph C.e.a. 3-rd European Symposium on Corrosion Inhibitors. Univers. Degli. Study Di Ferrara, 1971, p. 791.
19. Розенфельд И.Л. В кн.: Итоги науки и техники. Коррозия и защита от коррозии. М., изд. ВИНТИ, 1971, т. 1, с. 156.
20. В.Б. Образцов Вплив природи замісника на адсорбційні та інгібіторні властивості катионоактивних поліелектролітів / Образцов В.Б., Аміруллоєва Н. В., Судак О., Данилов Ф.Й. // Фізико-хімічна механіка матеріалів (спец. Випуск). – 2010. – Том 2. - №8. – С. 423 – 428.
21. Фрумкин А.Н. Влияние Адсорбции нейтральных молекул и органических катионов на кинетику электродных процессов / А.Н. Фрумкин // Основные вопросы современной электрохимии. М.: - Мир, 1965. – С. 302 – 317.
22. Антропов Л.И. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах Л.И, Антропов, И.С. Погребова // Итоги науки и техники. Сер. Коррозии и защита металлов. – М.: ВИНТИ. – 1973. – Т. 2. – С. 27 – 112.
23. Воробйова В., Чигиринець О., Фатєєв Ю., Курмакова І., Бондар О. Дослідження протикорозійних властивостей ізопропанольного екстракту жмиха винограду // Фіз.-хім. Механіка матеріалів. – 2018. – №12. – с. 188-193.
24. Воробйова В., Чигиринець О., Фатєєв Ю., Курмакова І., Бондар О. Дослідження протикорозійних властивостей ізопропанольного екстракту жмиха винограду // Фіз.-хім. Механіка матеріалів. – 2018. – №12. – с. 188-193.

25. Демченко Н., Ткаченко С., Ліфар М., Третьак О. Протикорозійні та біоцидні властивості похідних імідазопіридинію // Фіз.-хім. Механіка матеріалів. – 2018. – №12. – с. 199-204.
26. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е.С. Иванов. – М.: «Металлургия». – 1986. – 175 с.
27. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов. – 2002. – Т.38. – №2 – С. 122-131.
28. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральной среде композициями азотных органических оснований с нитритом натрия В.М. Ледовских // Защита металлов – 1983. – Т. X. – С. 84-90.
29. Ледовских В.М. Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных средах В.М. Ледовских, Н.Ф. Кулешова – Вестник Киевского политехнического ин-та, серия хим. машиностроение и технология, 1982, вып.19, с. 59-61.
30. Путилова И.Н. Ингибиторы коррозии металлов / И.Н. Путилова, С.А. Базезин, В.П. Баранник. – М.: Госхимиздат, 1958. – 184с.
31. Антропов Л.И. Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии // Защита металлов. 1977. Т. 13. №4. С. 387-399.
32. Полевиченко С., Демченко Н., Бондар О., Курмакова І., Воробйова В., Чигиринець О., Скиба М. Особливості впливу деяких солей піридинію на мікробну корозію низько вуглецевої сталі // Фіз.-хім. Механіка матеріалів. – 2018. – №12. – с. 194-198.
33. Вишневская Ю. О механизме ингибиторного действия дифениламина / Ю. Вишневская, М. Бык, Д. Ткаленко // ФХММ. – 2007. – № 6. – С. 114-117.
34. Gonzalez Y. A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel / Y. Gonzalez, M.C. Lafont, N. Pebere, F. Moran // J. Appl. Electrochem. – 1996. – № 12. – С. 1259-1265.
35. Rajendran Susai. Comparison of the corrosion inhibition efficiencies of the ATMP – molybdate system and the ATMP – molybdate – Zn²⁺ system / Susai Rajendran, B.V. Apparao, V. Periasamy, G. Karthikeyan, N. Palaniswamy // Anti – Corros. Meth. and Mater. – 1998. – № 2. – С. 109-112

36. Rajendran Susai. Synergistic effect of ethyl phosphonate and Zn^{2+} in low chloride media / Susai Rajendran, B.V. Apparao, N. Palaniswamy // *Anti – Corros. Meth. and Mater.* – 1998. – № 5. – С. 338-343.
37. Ледовских В.М. О влиянии пространственного строения моно- и полифункциональных органических веществ на их ингибирующие свойства // *Защита металлов.* 1982. - Т. 18.- №4. С.629-632.
38. А.К.Запольський, Н.А.Мішкова-Клименко, І.М.Астрелін, М.Т.Брик, П.І.Гвоздяк, Т.В.Князькова. Ф50 Фізико-хімічні основи технології очищення стічних вод: Підручник. – К.: Лібра, 2000. – 552 с.
39. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
40. Ледовських В.М. Основи синтезу неорганічних речовин: навч. посібник / В.М. Ледовських. – К. : НАУ, 2019. – 240.
41. ГОСТ 12.1.007-76. Вредные вещества. Классификация и общие требования безопасности.
42. Хільчевський В.К., Забокрицька М.Р., Кравчинський Р.Л. Екологічна стандартизація та запобігання впливу відходів на довкілля – К.: ВПЦ «Київський університет». – 2016. – 192 с.
43. Бойчук Ю. Д. Шульга М. В. Основи екології та екологічного права. Навч. посіб. Суми; Київ: Університетська книга, 2005.
44. *Джигерей В.С.* Екологія та охорона навколишнього природного середовища // К.: «Знання». - 2006.
45. Кузубова Л.И., Морозов С.В. Очистка нефтесодержащих сточных вод: Аналит. Обзор / СО РАН. ГПНТБ, НИОХ. – Новосибирск, 1992. – 72 с.
46. ДНАОП 0.05-8.04-92 Порядок проведення атестації робочих місць за умовами праці.
47. ДСН 3.3.6.042-99 Санітарні норми мікроклімату виробничих приміщень. - Київ, 2000.
48. ГОСТ 12.1.005-88 ССБТ. Общие санитарно-гигиенические требования к воздуху рабочей зоны. -М., 1988.

49. СНиП 23-05-95 Строительные нормы и правила. Естественное и искусственное освещение. - М., 1995.
50. ГОСТ 12.1.028-80 ССБТ. Шум. Определение шумовых характеристик источников шума. Ориентировочный метод (СТ СЭВ 1413-78). -М., 1980.
51. ДНАОП 0.00-1.21-98 Правила безпечної експлуатації електроустановок споживачів.
52. ДНАОП 0.01-1.01-95 Правила пожежної безпеки в Україні.
53. ГОСТ 12.1.030-81 ССБТ. Электробезопасность. Защитное заземление, зануление.