

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. Кустовська
« ____ » _____ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

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

Тема: «Інгібуючі властивості бінарних сумішей м-нітробензота з силікатом і
фосфатом при корозії сталі у водносольовому розчині»

Виконавець: Рачок Володимир Олександрович, група ХП-405

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

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. _____

Київ 2021

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. Кустовська
« ____ » _____ 2021р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи
Рачка Володимира Олександровича

1. Тема роботи: «Інгібуючі властивості бінарних сумішей м-нітробензота з силікатом і фосфатом при корозії сталі у водносолевому розчині», затверджена наказом ректора від 01.04.2021 №530/ст
2. Термін виконання роботи: з 24 травня 2021 р. по 20 червня 2021 р.
3. Вихідні дані до роботи:
 - Зразки сталі 08кп
 - м-нітробензойна кислота
 - Силікат і фосфат 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 матеріалів в нейтральних середовищах. Розділ 2. Інгібіторний метод захисту сталі від корозії. Розділ 3. Експериментальна частина. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Пошук та оформлення літературного огляду.	24.05.2021 – 27.05.2021	
2.	Ознайомлення з методикою проведення експериментальних досліджень.	28.05.2021 – 30.05.2021	
3.	Одержання експериментальних даних по масометрії.	31.05.2021 – 06.06.2021	
4.	Обробка і узагальнення експериментальних результатів та оформлення експериментальної частини і висновків.	07.06.2021 – 10.06.2021	
5.	Остаточне редагування дипломної роботи.	11.06.2021 – 13.06.2021	
6.	Розробка та оформлення презентації.	14.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи	16.06.2021	

Дата видачі завдання: «24» травня 2021р.

Керівник дипломної роботи _____ д.х.н.,проф. Ледовских В.М.

Завдання прийняв до виконання _____ Рачок В.О.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Інгібуючі властивості бінарних сумішей м-нітробензота з силікатом і фосфатом при корозії сталі у водно-сольовому розчині» містить 55 с., 10 рис., 13 табл., 25 літературних джерел.

Мета роботи: Дослідження інгібуючих властивостей сольвих пасиваторів силікату і фосфату натрію у суміші з м-нітробензойною кислотою, та виявлення присутності синергічних екстремумів проти корозійного захисту сталі.

Об'єкт дослідження: корозійна та електрохімічна поведінка сталі у водно-сольових середовищах, а також в присутності сумішей інгібіторів з м-нітробензоату з сольовими пасиваторами.

Предмет дослідження: композиція інгібіторів синергічної дії на основі м-нітробензоату з сольовими пасиваторами.

Методи дослідження: метод ізомольарних серій, масометричний метод визначення швидкості корозії; вимірювання електродного потенціалу, визначення рН.

В роботі розглянуті наступні питання: корозія сталі, захист сталі від електрохімічної корозії інгібіторами, типи інгібіторів корозії, використання діаграми Пурбе, синергічні суміші інгібіторів. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати для створення ефективних синергічних сумішей інгібіторів.

КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ. ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ. ДІАГРАМА ПУРБЕ. СИНЕРГІЗМ. СИНЕРГІЧНІ СУМІШІ. ОКСАНІОНИ. СОЛЬОВІ ПАСИВАТОРИ.

ЗМІСТ

Вступ.....	6
Розділ 1.Електрохімічна корозія матеріалів в нейтральних середовищах.....	8
1.1 Проблема захисту матеріалів від корозійних процесів та її значення, як соціальної проблеми.....	8
1.2 Класифікація корозійних процесів.....	12
1.3 Фактори , що прискорюють швидкість корозійних процесів.....	13
1.3.1 Вплив рН середовища.....	13
1.3.2 Вплив складу і концентрації нейтральних розчинів.....	14
1.3.3 Вплив температури.....	14
1.4 Методи захисту металів від корозії.....	15
Висновки до розділу 1.....	17
Розділ 2. Інгібіторний метод захисту сталі від корозії.....	17
2.1 Загальна характеристика і класифікація інгібіторів.....	18
2.2 Інгібітори оксидної пасивації.....	21
2.3 Інгібітори сольової пасивації.....	23
2.3.1 Силікати.....	23
2.3.2 Фосфати.....	26
2.4 Адсорбційні аміни.....	29
2.5 Захист сталі від корозії синергічними композиціями інгібіторів різного механізму дії.....	29
2.6 Розробка методів захисту металів від корозії за допомогою діаграми Пурбе	30
Висновки до розділу 2.....	33
Розділ 3. Експериментальна частина.....	34

3.1 Вихідні данні.....	34
3.1.1 Сталь 08-кп.....	34
3.1.2 М-нітробензойна кислота.....	36
3.1.3 Силікат натрію, п'ятиводний.....	36
3.2 Методика виконання роботи.....	37
3.2.1 Масометричне визначення швидкості корозії.....	37
3.2.2 Метод ізомолярних серій.....	39
3.2.3 Потенціометрія.....	40
3.3. Обговорення результатів.....	42
Загальні висновки до бакалаврської роботи.....	50
Список використаних бібліографічних посилань.....	51

ВСТУП

Актуальність теми: Кожного дня у світі стається безліч техногенних аварій, причиною яких є корозія металів. Тому для запобігання корозії металевого обладнання на виробництві цілком доцільно використовувати інгібіторні добавки, оскільки це один з найефективніших засобів захисту. Поодинокі інгібітори корозії мають помірну ефективність, тому продуктивніше буде використання бінарних сумішей, серед яких присутній ефект синергізму. Раніше було визначено що, як інгібітор оксидної пасивації з високим рівнем синергізму у сумішах з силікатом і фосфатом є нітрит натрію (NaNO_2), однак його гранично допустима концентрація дорівнює 0.1 мг/м^3 , тому через його токсичність його небажано використовувати. Внаслідок цього виникає необхідність у знаходженні інгібітору синергічної дії з меншим ГДК.

Метою роботи є визначення інгібуючих властивостей сольових пасиваторів силікату і фосфату натрію у суміші з м-нітробензойною кислотою, та виявлення присутності синергічних екстремумів проти корозійного захисту сталі.

Для досягнення мети було необхідним вирішення питань:

1. Аналіз літературних джерел з даної проблеми
2. Дослідження корозії сталі за присутності індивідуально оксоаніонів та інгібіторів сольової пасивації.
3. Встановлення екстремуму ефективності інгібування сталі від корозії при використанні сумішей на основі нітробензоату з силікатом і фосфатом.
4. Визначити потенціал корозії сталі і рН у середовищі з синергічною сумішшю інгібіторів.
5. За допомогою діаграми Пурбе, використовуючи значення електродних потенціалів та рН середовища, підтвердити, що утворюється захисна фазова плівка, яка пасивує поверхню металу

Об'єктом дослідження є корозійна та електрохімічна поведінка сталі у нейтральних водносольових середовищах, а також у сумішах інгібіторів з м-нітробензойною кислотою та силікатом або фосфатом.

Предметом дослідження є синергічні композиції інгібіторів на основі м-нітробензойної кислоти і силікату або фосфату натрію.

Методами дослідження є масометричний метод визначення швидкості корозії; вимірювання рН; метод ізомолярних серій; вимірювання електродного потенціалу.

Наукова новизна одержаних результатів:

1. Для композицій на основі м-нітробензоату з сольовими пасиваторами властиво явище синергізму.
2. За методом ізомолярних серій було визначено положення синергічних максимумів за співвідношення молярних концентрацій м-нітробензоату з силікатом, як 1:2, а фосфату як 1:1.
3. На основі діаграми Пурбе показана висока ефективність синергічних композицій на основі м-нітробензоату з сольовими пасиваторами (силікатами і фосфатами). Композиції синергічної дії забезпечують такі значення корозійних потенціалів і рН, які дозволяють перейти системі Fe-H₂O в область термодинамічної стійкості гідратованих оксидів Fe(III).

Практичне значення одержаних результатів: За результатами дослідження маємо високу інгібуючу ефективність м-нітробензойної кислоти під час гальмування процесів кородування сталі у нейтральних водно-сольових розчинах. Доведено, що м-нітробензойна кислота збільшує свою ефективність зі збільшенням рН. Результати показали доцільність використання останніх для створення інгібіторних композицій синергічної дії для ефективного захисту сталі від процесів корозії.

Особистий внесок студента у роботу. Студент підібрав та проаналізував наукову літературу з даної теми. Спільно з керівником роботи опрацював методи дослідження і самостійно провів експериментальні дослідження з визначення швидкості корозії, рН, корозійного потенціалу.

Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

Обговорення та інтерпретація одержаних результатів проводилася студентом спільно з науковим керівником.

Розділ 1.Електрохімічна корозія матеріалів в нейтральних середовищах

Корозія матеріалу – це процес деструкції матеріалу, що відбувається під дією хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем і спостерігається зміною фізико хімічних властивостей матеріалу[1].

Слово «корозія» утворилося від латинського словоутворення «corrodere», що значить «з'їдати» або «поглинати». Термін «корозія», вживається у сучасній літературі до матеріалів, характеризуючи процес руйнування («корозійний процес»), а також його результат («корозійне руйнування» або «корозійний ефект»).

Корозія може бути викликана не тільки контактом металу з компонентами середовища, а також дією на нього різноманітних мікроорганізмів, струмів («паразитних» та «блукаючих»), фізичних навантажень, кавітації, радіації, та багато інших. Також ці процеси можуть поєднуватися, при цьому пришвидшуючи корозійне і механічне руйнування матеріалу в цілому. Беручи до уваги наслідок з наведеного вище факту, сумісна дія багатьох чинників зменшує масу матеріалу, в наслідок чого змінюються його механічні характеристики і фізико-хімічні властивості.

Відповідно до Державного стандарту України ДСТУ 3830-98: «Корозія металів – це процес руйнування металів внаслідок хімічної чи електрохімічної взаємодії з корозивним середовищем»[2].

1.1 Проблема захисту матеріалів від корозійних процесів та її значення, як соціальної проблеми

В умовах сьогодення розробка засобів протидії корозії матеріалів є однією з найпріоритетніших у світі, оскільки щорічно велика кількість металів окиснюється внаслідок корозії, через що компанії несуть збитки, яких можна було б уникнути. У світі існує мало сфер які б не

використовували матеріали, що підвласні корозії. Тому вирішення проблеми корозії призводить до продовження терміну експлуатації металоконструкцій і обладнання, а також питання, щодо використання природних ресурсів і матеріалів максимально економічно вигідно і ефективно. Пов'язана з цим проблема корозії і захисту матеріалів враховує у собі наступні аспекти: економічні, науково-технічні, соціальні і екологічні.

1.1.1 Економічний аспект нашої проблеми має зв'язок з фінансовими, а також матеріальними витратами, які з'являються внаслідок корозії і їх подальшою компенсацією. Витрати спричинені корозією поділяються на два типи: прямі (матеріал, що піддався корозії, заміна обладнання, усунення наслідків корозії, підготовка персоналу з запобігання корозії та ін.) і непрямі (погіршення якості виробів, зменшення швидкості виробництва, забруднення навколишнього середовища, ліквідація наслідків аварій, викликаних корозією). З оцінкою останніх виникають труднощі, на відміну від прямих втрат, однак підраховано, що на них іде більша частина витрат вирішення проблеми корозії.

Корозія матеріалів наносить нашій планеті незліченні збитки, які досягають 2-6% національного доходу більшості промислово розвинених країн світу. Металофонд цих країн складається наближено з 16 мільярдів тонн, з яких 20-30% втрачається внаслідок дії корозії. Частина з цього металу повертається на виробництво, після переплавки, однак 3-12% металу втрачається невідновно.

Промисловий потенціал країн постійно зростає, разом з яким зростають і втрати від корозії, які збільшуються не тільки через зростання металофонду, а й тому, що вироби використовують у більш агресивних середовищах (хімічних, нафтових, нафто-хімічних промисловостях) інтенсифікацією виробництв (використання концентрованих розчинів, високих температур і тисків), використання під час корозійних процесів радіації, ультразвуку, перемінного або постійного струму тощо.

Загальновідомий факт, що більш ніж 50% незапланованих зупинок у хімічній і нафто-газовій промисловостях зумовлене корозією, а недостатність антикорозійних засобів і відсутність корозійного моніторингу трубопроводного транспорту є причинами багатьох техногенних аварій. Заміна прокорудованих труб нафтопереробного устаткування коштує декілька сотень доларів США, в той час як в результаті простою зменшення випуску продукції може сягати до 20 000 доларів США. Також труба, що прокорудувала здійснює витік продукції, що не тільки завдає збитків підприємству, але й забруднює ґрунт, ґрунтові води і атмосферу.

1.1.2 Науково-технічний аспект корозійної проблеми є важливим аспектом в розробці засобів протидії корозії матеріалів[3]. Внаслідок корозії гальмується науково-технічний розвиток, вона перешкоджає застосуванню нових матеріалів і новітніх технологій, унеможливорює використання цінних природних ресурсів, реалізацію перспективних проектів та новітніх технологічних рішень. Як приклад успішного використання науково-технічного аспекту корозійної проблеми можна навести розробку спеціального сплаву, стійкого в умовах опромінення, який завдяки інгібіторам був стійким до згоряння ракетного палива. Завдяки використанню ефективних і екологічних інгібіторів стало можливим поліпшення марганцево-цинкових елементів, а також нових, більш досконалих джерел електричного струму.

1.1.3 Екологічний аспект корозійної проблеми має безпосередній зв'язок із забрудненням навколишнього середовища продуктами процесів корозії, токсичними речовинами, які надходять до ґрунту за рахунок руйнування металічних виробів і конструкцій, а також внаслідок техногенних аварій, що були викликані дією корозії на металічні конструкції недостатньо екологічних виробництв. Найчіткіше ця проблема відчувається для нафто-газодобувної промисловості, хімічного виробництва, енергетики та трубопроводного транспорту. Десять 90% техногенних аварій на таких

виробництвах спричинені саме корозійно-механічним руйнуванням устаткування.

Забруднення планети, яке відбувається в результаті процесу корозії, призводить до зменшення популяції фауни, флори, а також навіть до загибелі людей. Тож, важливо зазначити, що розробка екологічно чистих засобів боротьби з корозією є не менш пріоритетною ніж економічна перевага засобів захисту.

1.1.4 Соціальний аспект корозійної проблеми полягає у шкоді, яку корозія наносить суспільству. Внаслідок корозії ставиться під сумнів оперативна надійність конструкцій і апаратів, порушення у виробничому режимі, збільшується ризик техногенної аварії, може загрожувати життю та здоров'ю людини. Внаслідок перебігу корозійних процесів виникають невідомні втрати природних ресурсів, витрат енергії, яких можна було би уникнути, особливо в процесах промислового добування металів на металопереробних заводах. Частина металу повертається у виробництво під час процесу переплавки, однак енергетичний вихід для виробництва позитивним не буде. Також від корозії страждає і навколишнє середовище, оскільки навіть вітер може розносити продукти корозії, забруднюючи ґрунт, воду і атмосферу. Це призводить до нестачі металу, зменшення його використання на виробництвах, підвищення вартості металу та його заміни на інші матеріали. [1]

Чинники, що ми розглядали вище, призвели до того, що захист матеріалів від корозії став невід'ємною частиною сучасних технологій та науково-технічних проектів, які мають зв'язок з матеріалами, що підвласні корозії, а також елементом державної політики промислових країн світу. В Україні поширені металургійні виробництва, але наш металофонд за рівнем протикорозійного захисту та надійності значно поступається рівню, промислово-розвинених країн. Згідно огляду стану захисту металофонду від корозії металургійна промисловість України виробляє мало корозійно-захищеного прокату (менш ніж 5%), у той час як для США,

західноєвропейських країн чи Японії ця цифра 60% і більше. Металопрокат з гарячим цинк-алюмінієвим покриттям, що в 2-5 разів ефективніше за звичаєне цинкове, виробляється протягом багатьох років. Як приклад можна навести те, що у Польщі працює десь 70 заводів, цехів та дільниць для нанесення гарячих цинкових покриттів на металеві конструкції, у той час як в Україні – одиниці. Сучасний стан розробки інгібіторних засобів захисту від корозії та антикорозійних заходів на їх основі задовольняє усього на 2-5% від потреб підприємств країни.

У зв'язку з актуальністю проблеми протикорозійного захисту матеріалів у середині ХХ століття у багатьох країнах були засновані комітети з протидії корозії і розробки ефективних засобів боротьби з нею. У колишньому СРСР був розроблений комплекс заходів, з утворення антикорозійних служб, а з 1979 року з'явилася нова спеціальність у деяких ВУЗах - «Корозія і захист металів». В Україні головує роботу по захисту матеріалів від корозії Міжвідомча науково-технічна рада з проблем корозії і захисту металів і Українська асоціація корозіоністів. Найвищою організацією з питань корозії і антикорозійного захисту матеріалів є фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН України (м. Львів).

1.2 Класифікація корозійних процесів

Процеси корозії класифікуються за різними ознаками, які найповніше відображають одну з сторін корозії[4]: механізм, умови перебігу, характер корозійних руйнувань, швидкість корозії.

За механізмом процесу розрізняють хімічну, електрохімічну корозію та біокорозію металів.

Хімічна корозія це хімічний процес взаємодії матеріалу з корозійним середовищем, (рідким неелектролітом, перегрітою парою чи сухим газом), в котрому окиснення матеріалу і відновлення окиснювача відбувається (в єдиному акті)[2] водночас. Це сухе газове кородування матеріалів під час їх

взаємодії з киснем повітря за підвищених температур, високотемпературна корозія матеріалів у сольових розплавах та рідких металевих теплоносіях, корозія матеріалів у неелектролітах і тощо. Швидкість перебігу хімічної корозії не залежить від електродного потенціалу матеріалу.

Електрохімічна корозія є хімічним процесом взаємодії металу з корозивним середовищем, де іонізація атомів металу (анодний процес) та відновлення окисника (катодний процес) протікають окремо у двох або декількох актах. Вона відбувається в електролітах, і її швидкість залежна від електродного потенціалу матеріалу. За електрохімічним механізмом відбувається корозія металів і сплавів, які знаходяться у середовищі вологого повітря (атмосферна корозія), в розчинах електролітів, у ґрунті (ґрунтова корозія), за надходження зовнішнього електричного струму(електрокорозія)[5].

Біокорозія, чи мікробна корозія обумовлена життєдіяльністю мікроорганізмів, що використовують метал в якості живильного середовища чи знищують його продуктами. Найчастіше, така корозія також може розглядатися в якості електрохімічного процесу, що ініціюють та каталізують мікроорганізми.

1.3 Фактори, що прискорюють швидкість корозійних процесів

Характер і швидкість процесу електрохімічної корозії матеріалів залежать від багатьох факторів, таких як: температура, тиск, рух розчину, рН і т.д. Знання даних факторів і визначення контролюючого фактору може мати значений вплив на корозійну стійкість матеріалів і знизити до мінімуму їх швидкість кородування.

1.3.1 Вплив рН середовища

Зменшення рН розчину, тим самим збільшуючи активність йонів H^+ приведе до зростання корозії, оскільки потенціали кисневого і водневого

електродів стають більш додатними і катодні процеси кисневої та водневої диполяризації полегшуються. В свою чергу розчини з високим значенням рН розчиняють метали гідрати оксидів яких амфотерні, або просто розчинні як в кислотах, так і в основах. Цими металами є Al, Zn, Sn, Pb та інші. В цей час у кислотах утворюються йони розчинених металів, а комплексні іони утворилися в лужних розчинах.

Залізо це один з металів, що розчиняються у основах тільки за високих концентрацій OH^- . При малих значеннях рН швидкість розчинення заліза велика. В той час за середніх значень рН (4-9) швидкість процесу кородування заліза не залежить від величини рН. За $\text{pH} > 10$ швидкість корозії стрімко падає з утворенням нерозчинних гідратів закису заліза, хоча за $\text{pH} > 14$ утворюються розчинні гідроферити (Na_2FeO_2) і ферити (NaFeO_2) заліза і корозійна швидкість збільшується.

Найчастіше кожному матеріалу відповідає характерне значення рН електроліту, за якого швидкість розчинення мінімальна[6].

1.3.2. Вплив складу і концентрації нейтральних розчинів

За середніх значень рН швидкість протікання корозії матеріалів слабо залежить від величини рН. Значущим фактором обмежуючим швидкість процесу корозії у цій області є розчинність продуктів корозії матеріалів. Таким чином, хлористі, азотнокислі та сірчанокислі солі лужних металів під час дії на деякі метали (наприклад на залізо) утворюють розчинні катодні і анодні продукти. Утворення нерозчинних продуктів процесу корозії на катодних або анодних ділянках призводить до зменшення швидкості корозії. Солі, такі як фосфорнокислі і вуглекислі солі калію та натрію утворюють на анодних (позитивно заряджених) ділянках заліза нерозчинні захисні плівки кислого і фосфорнокислого заліза. Схожий ефект спостерігається і у сульфатів з цинком і свинцем. Пасиватори, в свою чергу утворюють на поверхні металу оксидні захисні плівки.[7] Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пасивність і захист металів від коррозії

М .: Наука, 1965. -

1.3.3. Вплив температури

Температура впливає на протікання дифузії, напругу електродних потенціалів та розчинність продуктів корозії, що пришвидшує процес корозійного руйнування матеріалу[8].

За розчинення металу в мінеральній кислоті швидкість корозії K від температури виражається за допомогою рівняння виду:

$$K = A * e^{-\frac{Q}{RT}} \quad (1.1)$$

де A – константа швидкості реакції;

e – основа натурального логарифму;

R – газова постійна;

T – температура, К.

Після того як рівняння прологарифмують воно отримає вигляд:

$$\ln K = \ln A - \frac{Q}{RT} \quad (1.2)$$

Розглядаючи рівняння 1.1 і 1.2 ми можемо побудувати наступну залежність швидкості корозії від температури[9]:

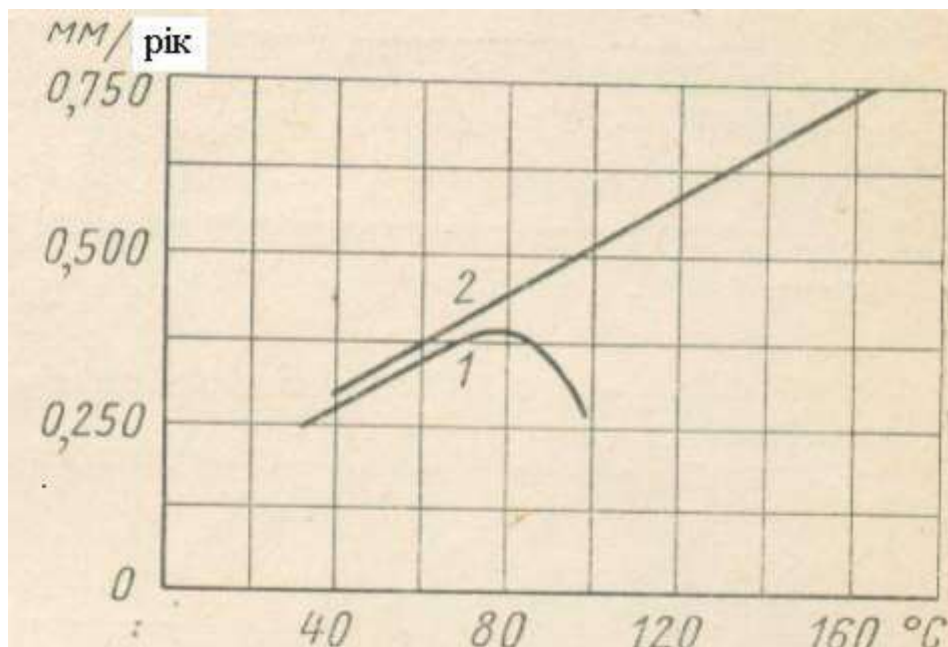


Рис. 1.1. Залежність швидкості корозії сталі у воді від температури:

1 – у відкритій системі;

2 – у закритій системі.

1.4 Методи захисту металів від корозії

Існує кілька основних методів захисту металів від корозії:

Збільшити хімічний склад металу для підвищення його антикорозійних властивостей;

Утеплюють металеву поверхню антикорозійними матеріалами;

Зменшити корозійну агресивність виробничого та експлуатаційного середовища металевих виробів;

Подайте зовнішній струм, щоб забезпечити електрохімічний захист для запобігання корозії.

Найпростіший спосіб - використовувати спеціальне металеве захисне покриття. Отже, використання анодного покриття максимізує негативний електрохімічний потенціал металу та виключає можливість корозії. Ефект катодного покриття не очевидний, і потрібно більш товсте покриття, але це значно покращує твердість і зносостійкість виробу.

Якщо ми розглядаємо тип покриття з виробничої точки зору, ми можемо розрізнити хімічне та електролітичне осадження, гаряче та холодне нанесення та розпилення металу.

Одним з найпопулярніших методів захисту металу від корозії є використання неметалевих композицій. Це може бути пластик, кераміка, гума, бітум, поліуретан, фарби та інші.

З метою полегшення корозійного середовища в нього можна вводити невелику кількість інгібіторів, які призводять до нейтралізації або розкислення середовища і створюють адсорбційну плівку, яка захищає поверхню металу. Фольга може певною мірою змінювати електрохімічні параметри металів.

Електрохімічний захист металів від корозії базується на катодній або анодній поляризації (вплив зовнішнього струму). Це також можна зробити, прикріпивши до металевого виробу антикорозійний захист [10].

Висновки до розділу 1

Електрохімічна корозія є поширеним і небезпечним видом металеві корозії. Вона перебігає в тій частині, де є струм між катодом і анодом.

Негативними наслідками корозії металів є: втрата металів, забруднення навколишнього середовища, погіршення стану нафтопродуктів, техногенні аварії та підвищений ризик металевих обладнання.

За механізмом дії електрохімічну корозію поділяють на: кисневу, водневу та деполяризаційну і металойонну.

Найважливішими показниками швидкості корозійного процесу є: масометричний, глибинний, струмовий, об'ємний. Ці показники взаємопов'язані, знаючи один з них, можна розрахувати інші показники.

Одними із важливих методів захисту металів від корозії є: захист зовнішнім струмом, протекторний захист та захист лакофарбовими покриттями.

Розділ 2. Інгібіторний метод захисту сталі від корозії

Швидкість корозії, її характер і специфічність процесу корозії визнаються за допомогою конкретних умов і залежать від значної кількості факторів, що часто маломожливо контролювати. Тому задача розробки заходів і методів захисту металів від корозійного руйнування стає у тісню залежність від багатьох специфічних випадків проявів корозії і зумовлює різноманіття методів і заходів щодо запобігання корозії металів та металічних виробів.

Нараховується декілька різних методів захисту матеріалів від корозійного руйнування, вибір яких залежить від самого процесу корозії матеріалу та умов протікання останнього. Найбільш надійний та раціональний метод – вибір матеріалу і заходів зі зниження небезпечності корозійного середовища на стадіях розробки і конструювання. Однак, нажаль, промисловість часто користуються дешевими та доступними матеріалами, що потребують протикорозійного захисту через недостатню стійкість в агресивному середовищі.

Методами захисту від корозії прийнято вважати:

- Вплив на метал з метою збільшення його стійкості до корозії у даному середовищі (легування, введення присадок, оптимізація складу металу, поверхнєве зміцнення, іонна імплантація, отримання сплавів в аморфному стані та інші).
- Нанесення захисного покриття на матеріал, що захищає його від взаємодії з агресивним середовищем (захисні металеві покриття, шари пасивації, термодифузійні покриття, ізолюючі неметалічні плівки).
- Вплив на саме середовище (Зміна концентрації агресивних компонентів, інгібітори корозії та інгібуючі композиції).
- Електрохімічний захист (протекторний, анодний, катодний, електродренаж).

- Комплексний захист та комбіновані методи, засновані на поєднанні вищенаведених методів.

Вибір методу протикорозійного захисту визначається економічною, соціальною та екологічною складовими[2].

2.1 Загальна характеристика і класифікація інгібіторів

Інгібітори корозії – це речовини, при введенні котрих в агресивне середовище призводить до збільшення корозійного супротиву матеріалів без значних змін у властивостях реагенту корозії[11]. Використання інгібіторів є одним з найпростіших, елементарніших та універсальних методів протикорозійного методу захисту матеріалів. Він не потребує зайвого обладнання і не викликає значної зміну технологічних процесів на виробництві. Застосування інгібіторів може бути застосований у будь-яких середовищах і за будь-яких умов: у водно-сольових розчинах різної мінералізації (морська, прісна і збагачена вода, охолоджуючі розчини), в розчинах органічних та мінеральних лугів і кислот, в неводних розчинах, в гетерогенних розчинах типу вуглець-вода, в нафті та газах, в атмосфері, в ґрунті та будівельних матеріалах, при використанні захисних покриттів(неметалічних плівок, змазок, полімерів, лаків і фарб) та інше.

Використовуючи інгібітори ми значно збільшуємо надійність та довговічність обладнання і виробів, зменшуємо втрати металів, маємо можливість використовувати нові, більш дешеві та прогресивні технології. Завдяки інгібіторам обладнання менше простоює, покращуються санітарно-гігієнічні умови праці, зменшується викид шкідливих речовин у навколишнє середовище, зменшується ризик виникнення техногенних аварій.

Застосовують інгібітори і в хімічній промисловості – при захисті від корозії пароконденсаційних і охолоджуючих систем, протикорозійний захист систем паропостачання у комунальному господарстві, при транспортуванні чи зберіганні металевих виробів у логістичній сфері. Інгібітори міцно

закріпились у нафто- та газодобувній промисловості, у виробництві джерел струму хімічного типу, під час нанесення гальванічних покриттів та ін.

Усі сфери застосування інгібіторів мають свої вимоги до інгібіторів через свою специфіку. Однак, попри вищенаведений факт, все-таки існують загальні вимоги до інгібіторів, які не залежать від специфіки їх використання.

1. Інгібуючі речовини за оптимальної концентрації мають давати необхідний рівень захисту металу від корозійного руйнування у даному агресивному середовищі. Показниками ефективної дії інгібітору, як засобу протидії корозії, є коефіцієнт гальмування:

$$\gamma = \frac{i}{i'} \quad (2.1)$$

та ступінь захисту (у відсотках):

$$Z = \frac{i - i'}{i} \cdot 100 = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100 \quad (2.2)$$

де i , i' - швидкість корозії в присутності інгібітору і без нього.

Табл. 2.1. Шкала ефективності технічних інгібіторів кислотної корозії металів

Ефективність			Коефіцієнт гальмування γ		Ступінь захисту z , %	
Група	Оцінка	бал	від	до включно	від	до включно
I	Відмінна	1	1000	-	99,9	-
II	Дуже добра	2	450	1000	99,8	99,9
		3	200	450	99,5	99,8
II	Добра	4	90	200	98,9	99,5
		5	40	90	97,5	98,9
IV	Задовільна	6	18	40	94,4	97,5
		7	8	18	87,5	94,4
V	Посередня	8	3,6	8	72,2	87,5
		9	1,6	3,6	37,5	72,2
VI	Погана	10	1	1,6	0,0	37,5

2. Попри високий ступінь захисту, інгібітори не повинні перешкоджати перебігу технологічних процесів, негативно впливати на характеристики апаратів і пристроїв, на властивості матеріалу, що ми захищаємо.
3. Інгібітори корозії мають бути високо технологічні. Тобто вони мають бути розчинні, чи хоча-б утворювати емульсію чи суспензію, температура застигання – нижче 20°C, а в'язкість бути наближеною до в'язкості води. Інгібітор не повинен коагулювати, осмолятися, піддаватися хімічним перетворенням чи розкладатися при умовах його зберігання і використанні в агресивному середовищі.
4. Інгібітори повинні відповідати наступним нормам: санітарно-гігієнічним, охорони праці, техніки безпеки, пожежним, екологічним.
5. Використання методу інгібіторного захисту матеріалів повинно бути економічно виправданим і доцільним.

Існує декілька можливих класифікації інгібіторів: За видом агресивного середовища і умовами перебігу, за механізмом захисної дії, за хімічним складом.

За видом агресивного середовища і умовами перебігу розрізняють інгібітори корозії для кислот, лугів та нейтральних середовищ, атмосферної корозії, корозії в нафті, в органічних середовищах та у вторинних продуктах нафтопереробки, в ґрунтах, в будівельних матеріалах та ін.

За механізмом захисної дії: інгібітори адсорбційного типу та інгібітори –пасиватори

За хімічним складом: Індивідуальні речовини та їх суміші(комбіновані інгібітори корозії)

За типом вихідної речовини: Синтетичні інгібітори, продукти, напівпродукти та відходи виробництва, комбіновані інгібітори, що мають ефект синергізму.

За призначенням: інгібітори травлення металів, кислотної промивки теплосилового обладнання, кислотної обробки нафтових свердловин, транспортування та зберігання кислот, інгібітори систем водоохолодження та водопостачання, для захисту від атмосферної корозії матеріалів, для установок та трубопроводів нафтогазодобувної та нафтогазопереробної промисловості, для хімічних джерел струму та ін.

За ефективністю антикорозійного захисту: інгібітори кислотної зазвичай оцінюють за шкалою, що була запропонована С.О. Афанасієвим(див табл. 2.1)[1].

2.2 Інгібітори оксидної пасивації

Як інгібітори оксидної пасивації зазвичай визначають хлорати, нітрити хромати, бензоати та ванадати натрію та калію.

Найпоширенішим з інгібіторів оксидної пасивації є нітрит натрію (NaNO_2). Але NO_2^- – це аніон, тому його шлях до негативного катоду ускладнюється, як і час його перебування в зоні катоду.

При додаванні до бензенового кільця сильних електронних акцепторів (таких як карбоксильна або нітро група) відбувається зменшення загальної електронної густини у бензеновому кільці, внаслідок зміщення π -електронів до цих груп. Це викликано тим, що в цих групах вуглець та нітроген, які утворюють зв'язок з вуглецем бензенового кільця, позитивно заряджені і здатні утворювати зв'язок тільки за рахунок цього атому вуглецю:

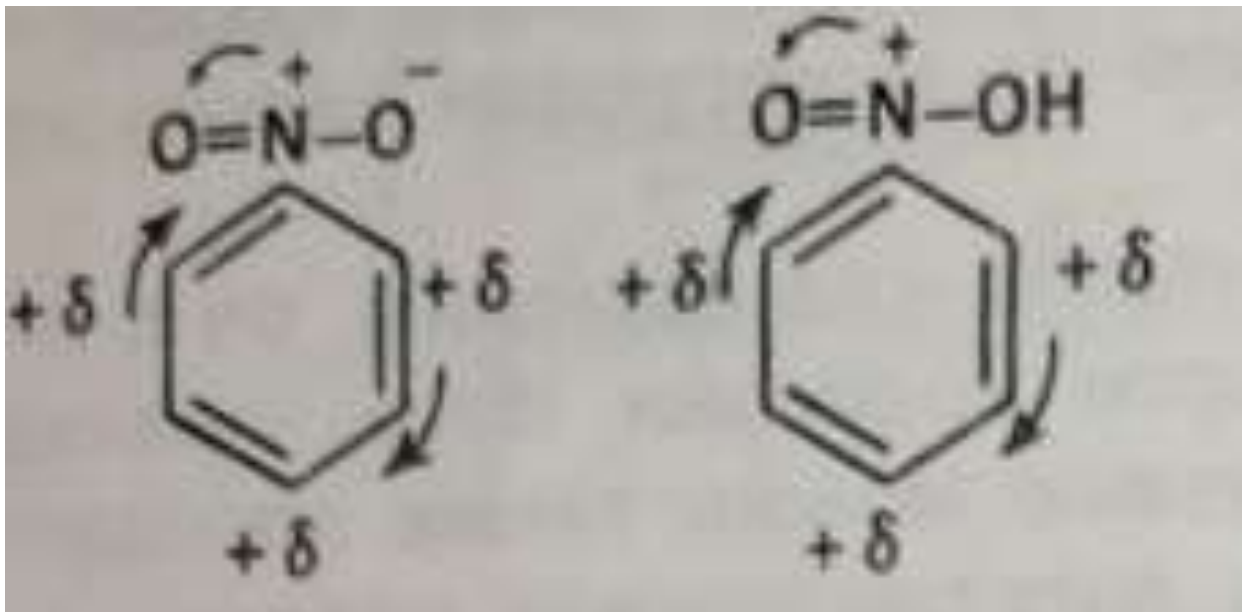


Рис.2.1. Введення нітро-групи у бензольне кільце

Під час введення як нітро-, так і карбоксильної групи у бензольне кільце – розподілення електронної густини і вплив на π -електрони, залежить від їх взаємного розташування. Аніон нітробензоату має великі розміри і здатність до деформації. Саме через це він краще підходить до негативного катоду. Дослідження^[12] показали, що беручи до уваги ці обміркування стає можливо створити сполуки, що з легкістю відновлюються на багатьох металах при корозії. За цих умов електродний потенціал металу буде зміщуватися в зону пасивації. Таким чином механізм дії мета-нітробензойної кислоти полягає в прискоренні реакції, що відбувається на катоді[13].

2.3. Інгібітори сольової пасивації

Як інгібітори сольової пасивації зазвичай визначають силікати, фосфати, молібдати, карбонати, тетраборати та вольфрамат.

Механізм їх дії полягає у зв'язуванні гідратованих катіонів Fe^{2+} , які утворюються на початкових стадіях корозії, у важкорозчинні солі (карбонати, силікати, тетраборати $Fe(II)$ та інші). Ці солі адсорбуються на поверхні сталі і перешкоджають доступ розчиненого у воді кисню до металу.

Важливою функцією такого типу інгібіторів є їх гідроліз у водних розчинах, що призводить до утворення сильної основи і слабкої кислоти. Відповідно до діаграми Пурбе утворене лужне середовище допомагає перевести систему $Fe \cdot H_2O$ в область термодинамічно стійких гідратованих оксидів Fe(III), де відбувається ефективна пасивація сталі.

2.3.1 Силікати

В якості силікатів мають на увазі сполуки змінного складу $nNa_2O \cdot mSiO_2$, що утворюють у водних розчинах складні колоїдні системи, які мають специфічні фізико-хімічні властивості, від яких залежить ефективність пасивації сталі. Розчини модульних силікатів натрію містять у собі наступні частинки:

- 1) йони Na^+ , OH^- , SiO_3^{2-} , $HSiO_3^-$, $nSiO_5^{2-}$;
- 2) молекули Na_2SiO_3 , $Na_2Si_2O_5$, H_2SiO_3 , $SiO_2 \cdot nNaOH$;
- 3) комплексні утворення $(SiO_3)_x$, $(H_2SiO_3)_x$, $(SiO_2)_x$, $[(mSiO_3 \cdot nSiO_2 \cdot xH_2O)]^{2-}$, $(SiO_2)_x \cdot nH_2O \cdot ySiO_3$ і т.д.

Завдяки складного складу таких колоїдних систем захисні властивості стають дуже залежними від рН середовища, температури та наявності солей у електроліті, що сприяють випадінню в осад колоїдних частинок. Стійкість золь SiO_2 в більшості залежить від концентрації йонів водню. Визначення значення рН розчину сприяє загальному збільшенню частинок кремнію і випадінню гелю. Останнє часто призводить до нерівномірного покриття поверхні, що захищається і до розвитку корозії. Тому надзвичайно важливо встановити межі рН, за яких немає коагуляції. Кислі та основні розчини, зазвичай сприяють стабільному стану золю SiO_2 .

Через нестабільність колоїдних систем силікати є малоефективними інгібіторами у середовищах, де концентрація солей велика. Останні викликають швидку коагуляцію силікатів і їх осадження у вигляді пластівців. Тому силікати добре зупиняють корозію у середовищах, з невисокою концентрацією солей (100-500 мг/л).

При захисті від корозії досить значимим є модуль силікату, що представляє співвідношення числа молекул кремнезему до числа молекул лужного окисню (m/n). Для сталі найбільш ефективним є сталі з модулем 2,4. Для алюмінієвих сплавів – силікати з більш високим модулем.

Захисні властивості силікатів залежать від температури: зі збільшенням температури захисні концентрації інгібітору збільшуються. Однак на відмінну від нітриту натрію, в присутності якого спостерігається безперервне зростання корозії зі збільшенням температури, в присутності силікатів корозія змінюється зі зростанням температури за таким самим законом, як і в вихідному електроліті, тобто вона зростає до 50°C, після чого починає падати. Це пояснюється тим, що силікат не може виступати у ролі катодного диполяризатора. Тим не менш силікат може за часткової пасивації електроду підсилювати корозію через збільшення швидкості звичайного катодного процесу відновлення кисню.

Електродний потенціал сталі в розбавлених електролітах при додаванні силікатів зміщується в негативну сторону, стаючи з часом все більш негативним. Це свідчить про те, що катодний процес гальмується. За високих концентрацій силікату, близьких до захисних, потенціал сталі зсувається в позитивну сторону. 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 анодний, так і в катодний реакцію. Дослідження кінетики електродних реакцій підтвердили цей висновок. Катодна поляризованість заліза в присутності силікатів сильно зростає, а ділянки кривих, характерні для реакції відновлення кисню, зникають. електрод відразу ж починає працювати в дифузійному режимі.

При малих концентраціях силікатів в нерозмішуваних електролітах анодна поляризованість заліза слабо змінюється; при високих концентраціях перенапруження анодного процесу збільшується і анодне розчинення ускладнюється.

Щодо молекулярного механізму дії силікатів існують такі припущення. Як уже зазначалося, 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, поки на металі не утворюється суцільна захисна плівка.

За іншим механізмом передбачається, що захист досягається завдяки утворенню плівки, що складається з відкладаються на поверхні металу аморфного силікогелю і гідрату окису заліза. Можна припустити, що переважна концентрація негативно заряджених частинок у найбільш слабких щодо корозії місць призводить до перетворення нестійкого золю кремнезему в силікогелі, що виділяється спільно з гідратом окису заліза у вигляді захисної плівки на металі

Силікати добре захищають від корозії також свинець, олово і алюміній. Їх вводять в спеціальні препарати, які використовують для захисту свинцевих і алюмінієвих оболонок кабелів. Захист алюмінію в процесі виробництва і розфасовки косметичних товарів, що володіють, як правило, лужними властивостями, забезпечується введенням невеликих кількостей високомодульних силікатів. Високомодульні силікати знижують корозію алюмінію і в розчинах соди. Досить до 1 н. Na_2CO_3 додати 0,025% SiO_2 , щоб корозія алюмінію практично припинилася. Силікати широко використовуються при травленні алюмінієвих сплавів в лузі перед анодуванням. просочення анодних плівок розчинами високомодульних силікатів ($m/n=3,2$) збільшує в кілька разів захисні властивості плівок на анодованих алюмінієвих сплавах.

Силікати зменшують корозійний вплив води на залізобетонні конструкції. Силікування ґрунту, що здійснюється нагнітанням розчину силікату в шар ґрунту, що прилягає до залізобетону, оберігає від корозії залізну арматуру[14].

2.3.2 Фосфати

Фосфати широко застосовуються в якості інгібіторів корозії, особливо в водопостачанні, охолоджувальних системах та енергетичних установках. Про захисні властивості монофосфатів в прісній воді можна судити за даними [19], наведеним в табл. 2.3.2.1

$c_{\text{фосф}} \%$ (масс.)	Na_3PO_4			Na_2HPO_4			NaH_2PO_4		
	$k_{\text{O}},$ г/(м ² · ч)	γ	pH	$k_{\text{O}},$ г/(м ² · ч)	γ	pH	$k_{\text{O}},$ г/(м ² · ч)	γ	pH
0	0,0830	1	6,9	0,0830	1	6,9	0,0830	1	6,9
0,1	0,0021	39,9	11,2	0,0050	16,6	8,5	0,0200	4,1	6,5
0,2	0,0017	48,9	11,7	0,0041	20,8	8,4	0,0300	2,7	6,1
0,5	0,0016	51,8	11,9	0,0028	30,0	8,4	0,0390	2,1	5,7
1,0	0,0016	51,8	12,4	0,0016	51,8	8,6	0,0700	1,1	5,3
2,0	0,0016	51,8	13,0	0,0018	46,0	9,0	0,1000	—	4,8

Табл. 2.3.2.1 Швидкість загальної корозії k_0 сталі Ст. 45, захисний ефект γ і pH розчинів фосфатів

З таблиці видно, що зі збільшенням концентрації Na_2HPO_4 і особливо Na_3PO_4 швидкість корозії сильно зменшується ($\gamma=16/50$). Однозаміщений фосфат натрію NaH_2PO_4 є слабким інгібітором, а при великих концентраціях він перетворюється в стимулятор корозії. Захисні властивості фосфатів знаходяться в прямій залежності від pH, яке вони створюють: тринатрійфосфат, що має найбільш лужну реакцію, краще захищає сталь від корозії, ніж двозаміщений фосфат. Слабкі захисні властивості однозаміщеного фосфату обумовлені підкисленим середовищем в результаті його гідролізу.

Фосфати Na_3PO_4 і Na_2HPO_4 , як показали наші дослідження, здатні при концентраціях, що не забезпечують повну захист, збільшувати справжню

швидкість корозії, що пов'язане з частковою пасивацією електрода, що приводить до зміщення потенціалу електрода в позитивну сторону [15]. Однак це зміщення потенціалу не таким значним, щоб вивести потенціал сталі за потенціал повною пасивації, тому справжня швидкість корозії збільшується. При достатніх концентраціях фосфатів корозія повністю пригнічується.

Дослідження складу захисних плівок, що утворюються на сталі в присутності фосфатів, методом електронної дифракції показало, що плівки складаються з суміші $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ і $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при використанні Na_2HPO_4 і $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ зі слідами $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ при використанні Na_3PO_4 [16].

В останні роки широко використовують в якості інгібіторів поліфосфати, їх застосовують в С Ш А для обробки природних вод, а також для захисту охолоджувальних циркуляційних систем як від корозії, так і від відкладення солей кальцію [17]. Поліфосфати отримують в результаті термічної дегідратації NaH_2PO_4 і вважають, що вони мають склад гексаметафосфата натрію $(\text{Na}_3\text{PO}_4)_6$.

Розенштейн [18] першим виявив, що додавання до води незначних концентрацій поліфосфатів запобігає осадження карбонатів кальцію з природних вод, а вже в 1956 р понад 200 муніципалітетів в С Ш А віддали перевагу в комунальному водопостачанні застосовувати поліфосфати для запобігання корозії, карбонатних відкладень, а також для стабілізації розчинених у воді заліза і марганцю. Мінімальна концентрація поліфосфата, необхідна для запобігання корозії маловуглецевих сталей, залежить від складу води і швидкості її руху. Для обробки прісних вод і вод, що містять хлориди, застосовують зазвичай від 0,5 до 100 мг / л, проте в більшості випадків обмежуються 10 мг / л або ще меншими концентраціями. Поліфосфати ефективні також при захисті від корозії сталі в морській воді (4000 мг/л).

Більшість дослідників вважають, що поліфосфати найбільш ефективні в рухомій воді. Однак в роботі [16] повідомляється, що вдалося захистити від корозії сталь в нерухомому електроліті (2500 мг / л Ц а З 1), ввівши в його склад 140 мг / л гексаметафосфата натрію (ГМ Ф) і 100 мг / л солей кальцію в розрахунку на кальцій. Для електроліту, що містив 25000 мг /л Ц АС1, треба було 210 мг / л гексаметафосфата (в перерахунку на И а Р 0 3) і 500 мг / л кальцію.

Іони двовалентних металів, зокрема кальцію, забезпечують більш дієвий захист поліфосфатами. Оскільки кальцій незмінно присутня в природних водах, то додавати його зазвичай не доводиться. Ставлення концентрації іонів кальцію до поліфосфати має дорівнювати принаймні 0,2, переважніше 0,5. Додавання солей кальцію необхідно лише в разі конденсату або м'яких вод. Цинк більш ефективний, ніж кальцій, хоча останній все ж таки необхідний. Потрібно мати також певну концентрацію кисню в воді: за відсутності кальцію мінімальний вміст кисню в воді має бути 1 мл / л, при наявності ж кальцію концентрація кисню може бути знижена до 0,15 мл / л. Оптимальне значення р Н = 5-4-7. У більш лужних середовищах поліфосфати можуть привести до точкової або виразкової корозії.

2.4 Адсорбційні інгібітори

Поширеними представниками адсорбційних інгібіторів є органічні аміни, а саме моноетаноламін, диетаноламін і триетаноламін. Такого типу інгібітори містять активні пари електронів на гібридних орбіталях атомів нітрогену. За рахунок цих пар електронів органічні аміни адсорбуються на поверхні сталі, внаслідок чого відбувається зміщення електродного потенціалу в бік позитивних значень. У нейтральних водно-солевих розчинах органічні аміни гідролізують з утворенням лужного середовища, що сприяє пасивації сталі. Серед амінів найбільш ефективним є моноетаноламін, внаслідок найбільшої його основності. За результатами

потенціостатичних поляризаційних досліджень використання індивідуальних амінів призводить тільки до гальмування анодної реакції корозії, а не повної пасивації металу. Такий висновок підтверджується ходом анодної поляризаційної кривої на якій відсутня область пасивації. Таким чином використання індивідуальних амінів не призводить до ефективного протикорозійного захисту металів. Їх доцільно використовувати, як підсилювачів гальмування корозійних процесів в бінарних композиціях інгібіторів, для яких властиво явище синергізму.

2.5 Захист сталі від корозії синергічними композиціями інгібіторів різного механізму дії

В якості захисту матеріалів від електрохімічної корозії зачасто застосовують комбіновані інгібітори – суміші речовин, що здатні виявляти більш високий ступінь захисту порівняно з ефективністю індивідуальних компонентів комбінованих інгібіторів. Таке явище називають синергізмом – нададитивністю, тобто ефективність суміші інгібіторів є більш високою за сумму ефективностей окремих її компонентів. Це явище синергізму помічають під час інгібування корозії матеріалів у нейтральних і кислих середовищах та у атмосфері. Частіше за все це суміші аніоно- і катіоноактивних поверхнево активних речовин (ПАР) у розчинах кислот, комбінації органічних ПАР з неорганічними пасиваторами, а також суміші пасиваторів осадкової та окисної дії у водно-сольових середовищах[23].

Визначено[24,25], що під час інгібування кислотної корозії заліза сумішами синергічних катіонних органічних поверхнево активних речовин з неорганічними та органічними аніонами криві захисна дія – співвідношення концентрацій складників сумішей мають екстремуми властиві та та комбінованим інгібіторам під час захисту матеріалів від корозії у нейтральних водно-сольових середовищах[20].

2.6 Розробка методів захисту металів від корозії за допомогою діаграми Пурбе

Щоб визначати можливості перебігу електрохімічної корозії з точки зору термодинаміки, областей пасивації та стійкості цілком доцільно використовувати діаграму стану системи Fe-H₂O, яка є залежністю електродного потенціалу від рН середовища, що розробив Марсель Пурбе, також відому як діаграма Пурбе (рис 2.6.1)[21-22].

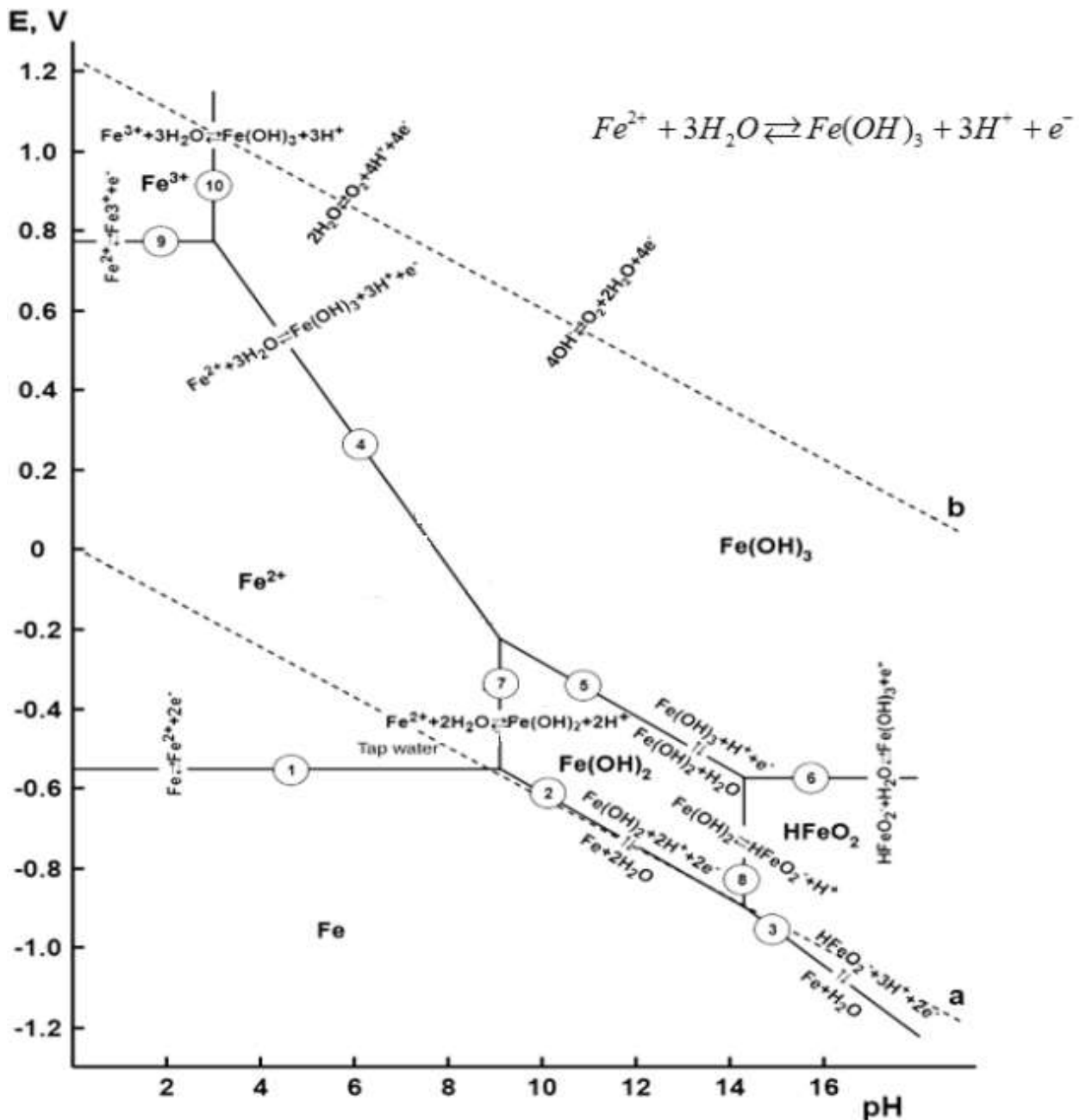


Рис 2.6.1 Діаграма Пурбе для системи Fe-H₂O

Щоб побудувати діаграму Пурбе ми використовували концентрацію йонів $\text{Fe}^{2+} \cdot 10^{-4}$ моль/дм³, що відповідає результатам масометричних досліджень сталі 08кп у нейтральному водносолевому фоновому розчині. Електродні потенціали всіх потенційних рівноваг у залежності від рН середовища були розроблені за допомогою рівняння Нернста.

Рівноважний потенціал залізного електроду не залежить від рН, внаслідок того, що іони H^+ і OH^- не беруть участь у рівновазі. Тому межа 1 пролягає паралельно до осі рН і відповідає $E = -0,618$

З переходом середовища до лужного рН межа 1 переходить у похилу 2, так як вона відповідає рівновазі $\text{Fe}-\text{Fe}(\text{OH})_2$, що відбувається за участі йонів H^+ та електронів.

При подальшому підвищенню рН утворюються йони HFeO_2^- , як наслідок деякої амфотерності сполук феруму (II), і що існують у рівновазі з $\text{Fe}(\text{OH})_3$.

Межа 4 що відповідає рівновазі $\text{Fe}^{2+}-\text{Fe}(\text{OH})_3$, яка переходить у межу 5 ($\text{Fe}(\text{OH})_2-\text{Fe}(\text{OH})_3$).

Рівновазі $\text{Fe}(\text{OH})_3-\text{HFeO}_2^-$ відповідає межа 6

Утворенню важкорозчинних гідроксидів феруму (II) і феруму (III) відповідають вертикальні межі 7,8,10.

Межа 9 відповідає рівновазі $\text{Fe}^{2+} - \text{Fe}^{3+}$, в якій беруть участь тільки електрони, тому вона розташована горизонтально.

Побудовані межі поділяють площину графіку на області термодинамічної стійкості заліза у вигляді певних форм (йонів або сполук).

Так межі 1, 2, 3, обмежують область термодинамічної стійкості металічного заліза.

Межі 1, 4, 7, 9 обмежують область існування йонів Fe^{2+} .

Область йонів Fe^{3+} знаходиться поміж меж 9, 10.

Між межами 2, 5, 7, 8 розташована область термодинамічної стійкості $\text{Fe}(\text{OH})_2$, вище меж 4, 5, 6 розташована область $\text{Fe}(\text{OH})_3$

Межі 3, 6, 8 обмежують область існування йонів HFeO_2^- .

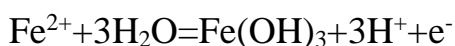
На графіку ми можемо побачити пунктирні лінії a, b, що відповідають рівноваги водневого і кисневого електродів. Під лінією a знаходяться області потенціалів та рН в яких термодинамічно можливе електрохімічне

кородування як з водневою, так і з кисневою деполяризацією. Між двома лініями (а, b) розміщені області рН та електродних потенціалів, де протікає електрохімічне кородування тільки з кисневою деполяризацією, а вище b-лінії протікання корозії неможливе.

У нейтральному водно-сольовому розчині при значенні електродного потенціалу -0,4 В та значенні рН рівному 7,3 продуктом процесу кородування заліза будуть гідратовані йони Fe^{2+} .

Детальніше вивчення діаграми Пурбе дозволяє дізнатися області електродних потенціалів і рН, при яких ми можемо гарантувати захист від корозії. Як приклад: якщо змістити електродний потенціал в бік додатних значень ми забезпечимо анодний захист, а якщо зміщувати потенціали в бік негативних значень, то отримуємо катодний захист.

Щоб забезпечити ефективний протикорозійний захист сталі методом інгібування, потрібно систему $Fe-H_2O$ перемістити в область термодинамічної стійкості феруму вигляді гідратованих оксидів феруму(III) ($Fe(OH)_3$). Для фазового переходу:



необхідно перемістити електродний потенціал сталі в бік додатних значень і підлужування середовища до рН 10-12. Цей ефект забезпечують суміші сольових пасиваторів з оксоаніонами. Останні (йодат, бромат, нітрит, хромат) в лужному середовищі відновлюється за рахунок асиміляції електрона, що звільняється під час фазового переходу, та забезпечує формування на площині сталі захисних оксидних фазових плівок. Сольові пасиватори (силікат, фосфат, карбонат), в свою чергу, гідролізують, через що середовище стає лужним і поєднують гідратовані йони Fe^{2+} у важкорозчинні солі(силікат, гідрофосфат і карбонат феруму).

Тобто застосування діаграми Пурбе дає можливість визначати електродні області електродних потенціалів і рН при яких можлива ефективна пасивація сталі та є основою цілеспрямованого розробки синергічних композицій інгібіторів на основі сольових пасиваторів та оксоаніонів.

Висновки до розділу 2

- Інгібіторний метод захисту полягає в створенні на поверхні металу захисних пасивних плівок
- За механізмом дії інгібітори поділяються на оксоаніони, сольові пасиватори і адсорбційні аміни

- оксоаніони (нітрит, хлорат, бромат, йодат) адсорбуються на поверхні металу за рахунок електронних пар на гібридних орбіталях центральних атомів. Наступним етапом їх дії є відновлення і створення на поверхні металу оксидних захисних фазових плівок.
- Сольові пасиватори (силікати, карбонати, фосфати) утворюють з катіонами Fe^{2+} важко розчинні солі які блокують поверхню металу і перешкоджають доступу кисню до поверхні.
- Синергічні композиції інгібіторів мають набагато більшу ефективність порівняно з дією індивідуальних інгібіторних добавок.
- Використання діаграми Пурбе дозволяє визначити області потенціалів і рН за яких відбувається ефективна пасивація металів і розробити методи захисту металів за її допомогою.

Розділ 3. Експериментальна частина

Експериментальна частина уособлює пророблену роботу з дослідження електрохімічної корозії сталі марки 08-кп у водно-сольовому розчині (0.3г/дм^3 NaCl, Na₂SO₄, NaHCO₃) за участі інгібуючих речовин. Під час виконання дослідів використовувалися наступні методи: масометричний, потенціометрія, метод ізомолярних серій, визначення потенціалу корозії.

3.1 Вихідні данні

3.1.1 Сталь 08-кп

Хімічний склад, властивості, характеристика, твердість.

Хімічний склад (Таблиця 3.1)

Хімічний елемент	%
Кремній (Si), не більше	0.03
Мідь (Cu), не більше	0.25
Арсен (As), не більше	0.08
Манган (Mn)	0.25-0.50
Нікель (Ni), не більше	0.25
Фосфор (P), не більше	0.035
Хром (Cr), не більше	0.10
Сірка (S), не більше	0.04

Температура критичних точок (Таблиця 3.2)

Критичні точки	°C
Ac1	732

Ac3	874
Ar3	854
Ar1	680

Фізичні властивості сталі 08кп (Таблиця 3.3)

Температура випробовування, °С	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900	1000
Модуль пружності, Е, ГПа	203	207	182	153	141						
Густина, ρ, г/см ³	7871	7846	7814	7781	7745	7708	7668	7628	7598	7562	7526
Коефіцієнт теплопровідності λт/(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 випробовування, °С	100	200	300	400	500	600	700	800	900	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 м-нітробензойна кислота (Таблиця 3.4)

Назва показника	Показники якості	Результати аналізу
Масова доля основної речивинни	99,5	99,6
Температура плавлення, °С	140-142	141

3.1.3 Силікат натрію, п'ятиводний (Таблиця 3.5)

№	Показник	Норматив/Результати аналізу
1	Масова частка оксиду натрію (Na ₂ O), %, не менш ніж	29,10
2	Масова частка діоксиду кремнію (SiO ₂), %, не менш ніж	28,49
3	Зовнішній вигляд	Білий порошок
4	Залізо, %	0,01
5	Домішки, нерозчинні у воді, %	0,08
6	Білизна, %	93,46

Фосфат натрію (Таблиця 3.6)

Найменування продукції	Натрій фосфорнокислий 3-заміщений б/в (PRAYON S.A.)
Хімічна формула	Na ₂ HPO ₄
Кваліфікація	чда
Стандарт якості	НТД
Дата виготовлення	05.2017 г
Гарантійний термін зберігання	3 роки
Партія	1000622
Виробник	Франція

№ п/п	ПОКАЗАТЕЛЬ	НОРМАТИВ	Випробування
1.	pH	8,4...9,3	9,0
2.	Масова частка основної речовини, %	$\geq 98,0$	99,9
3.	P2O5, %	49,0...51,0	50,0
4.	Нерозчинні продукти, %	$< 0,20$	$< 0,05$
5.	Втрати, %	$< 5,0$	0,12
6.	Густина, г/см ³	0,70...1,10	0,82
7.	Фториди, ppm	< 10	10
8.	Важкі метали, ppm	< 10	10
9.	Арсен (As), ppm	$< 2,0$	2,0
10.	Свинець (Pb), ppm	$< 2,0$	2,0
11.	Ртуть (Hg), ppm	$< 1,0$	1,0
12.	Кадмій (Cd), ppm	$< 1,0$	1,0

3.2 Методика виконання роботи

3.2.1 Масометричне визначення швидкості корозії

Швидкість перебігу корозійних процесів сталі марки 08кп у нейтральному фоновому водносолевому розчині і в розчинах з інгібуючими добавками визначалася масометричним методом за ГОСТ 9.506-87 протягом 168 годин за температури 17°C.

У якості зразків сталі використовувалися тонкі сталеві пластинки, що мають загальну площу поверхні 10см². Підготовка зразків до зважування виконувалася за допомогою наждакового паперу зі зменшенням зернистості Р240, Р500, Р800. Після обробки наждаковим папером сталеві зразки ретельно промивали почергово стічною водою, концентрованим розчином

C_2H_5OH і дистильованою водою. Далі зразки сталі склали на фільтрувальний папір і поставили у сушильну шафу марки «», за температури $65^{\circ}C$ на 8 хв.

Після попередньої обробки сталевих зразків, відбувалося зважування останніх на лабораторних аналітичних терезах («ОНАУС»[®] «Pioneer»[™]) з точністю до четвертого знаку. Далі ми провели підвішування зразків за допомогою жилки ($\varnothing=1$ мм.) на скляні стрижні, що були поміщені у хімічні стакани місткістю 250мл. Зразки сталі 08кп розміщувались таким чином, щоб від стінок та дна була дистанція, не менше ніж 1 см.

Розчини інгібіторів і композицій були підготовані на основі фонового розчину моделі водопровідної води (МВВ) наступного складу: $0,3г/дм^3$, NaCl, Na_2SO_4 , $NaHCO_3$.

Стакани зі зразками досліджуваної сталі заповнювали попередньо підготовленими розчинами інгібіторів об'ємом $100см^3$, співвідношення об'єму розчину до площі зразка становило 10:1. Випробування проводили протягом 168 годин за температури $17^{\circ}C$. Після закінчення тривалості випробування зразки промивали під стічною водою, протирали м'якою губкою і висушували у сушильній шафі. Наступним ступенем після висушування було зважування випробуваних зразків на електронних терезах. Після цього обраховували почергово масометричний показник (K_m), коефіцієнт гальмування (γ), ступінь захисту (Z).

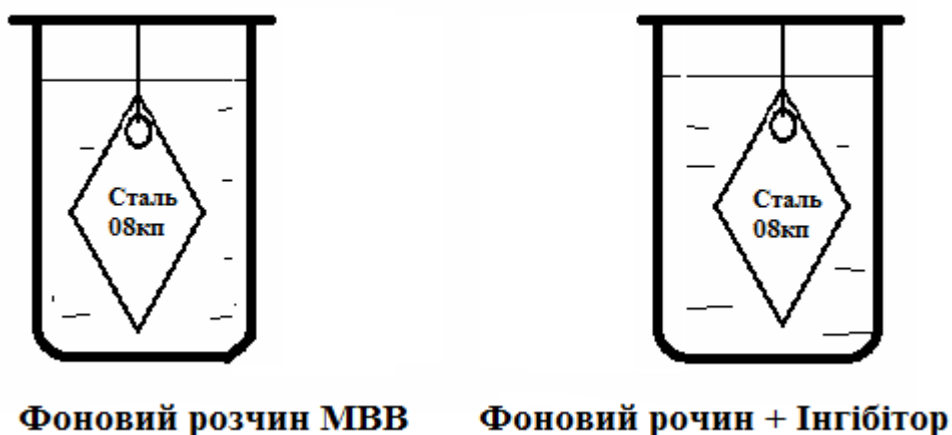


Рис 3.1. Випробування

3.2.2 Метод ізомолярних серій

Поняття

Щоб визначати синергічні екстремуми ефективності бінарних композицій інгібуючих речовин на основі м-нітробенової кислоти та силікату і фосфату використовувався метод ізомолярних серій. Сутність методу полягає у експлуатації розчинів з різним співвідношенням молярних концентрацій компонентів з концентрацією, що є сталою у бінарних сумішах розчинів.

Таблиці приготування розчинів

Таблиця 3.7. Серія 1: силікат натрію та м-нітробензойна кислота (загальна концентрація 0,006 моль/дм³)

№ Стака ну	Силікат натрію (моль/дм ³)	М-нітробензойна кислота (моль/дм ³)
1	0,006	0,000
2	0,004	0,002
3	0,003	0,003
4	0,002	0,004
5	0,000	0,006

Таблиця 3.8. Серія 2: фосфат натрію та м-нітробензойна кислота (загальна концентрація 0,006 моль/дм³)

№ Стака ну	Фосфат натрію (моль/дм ³)	М-нітробензойна кислота (моль/дм ³)
1	0,006	0,000
2	0,004	0,002
3	0,003	0,003

4	0,002	0,004
5	0,000	0,006

3.2.3 Потенціометрія

Для вимірювання рН середовища використовують метод прямого потенціометричного аналізу. Для визначення активності H^+ -іонів використовують електроди-індикатори, що у широких областях рН які підпорядковуються лінійному рівнянню:

$$E = E^0 + b_0 \log a_{H^+} \text{ або } E = const - b_0 pH$$

$$\text{Де } b_0 = \frac{2,303 \cdot RT}{F}$$

Створені йоноселективні електроди відносно H^+ -іонів, що дозволяють селективно визначати активність цього йону (водневий, скляний, комбінований, хінгіродний тощо) і здійснювати різноманітні експериментальні заміри і вчислення на їх основі.

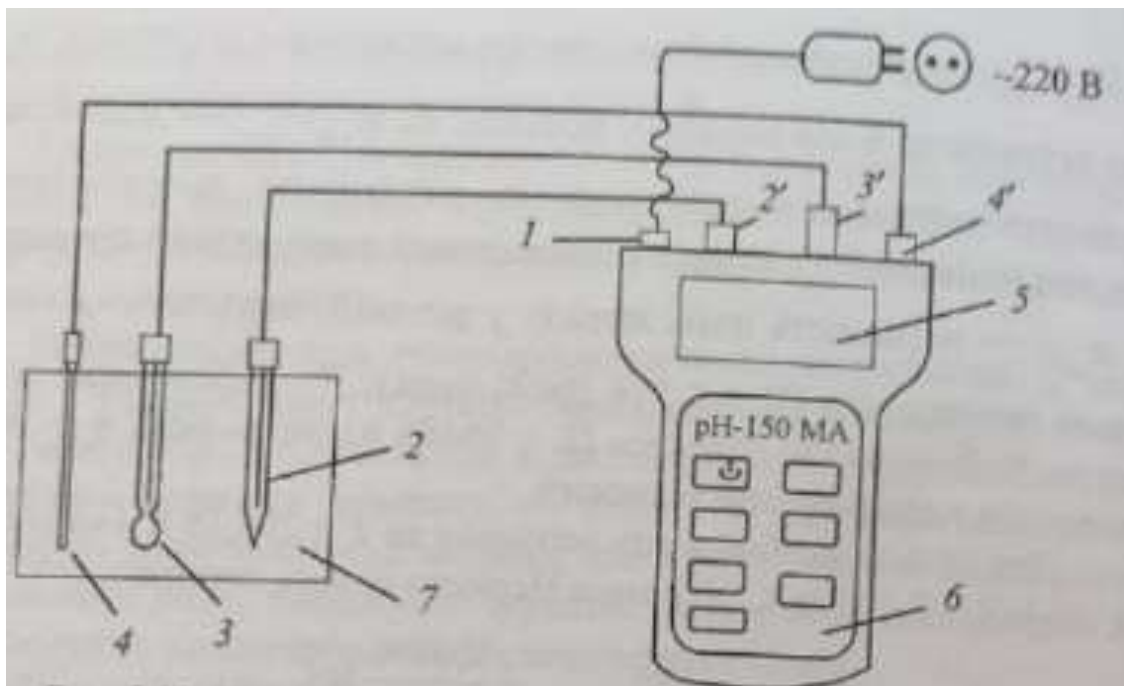


Рис 3.1. Схема устаткування для потенціостатичних вимірювань:

1 – гніздо підключення блоку мережевого електричного живлення; 2,2' - електрод порівняння та роз'їм для його під'єднання до приладу; 3,3' - скляний або комбінований індикаторний електрод та роз'їм для його під'єднання до приладу; 4,4' - датчик температури та роз'їм для його під'єднання до приладу; 5 – рідкокристалічний дисплей; 6 – панель керування; 7 – досліджуваний розчин.

Щоб визначати рН розчинів застосовують скляний індикаторний електрод з хлорсрібним порівняльним електродом. Нами був використаний комбінований електрод, що уособлює у собі ці два електроди. При зануренні у досліджуваний розчин електрод створює електрорушійну силу (ЕРС), що пропорційна рН або співвідношенню концентрацій окисненої та відновленої форм речовини. Значення ЕРС пари або рН відображається на дисплей.

Корозійний потенціал ми визначали використовуючи високоомний вольтметр. Вимірювання відбувалися до тих пір, доки вольтметр не починав показувати стабільні значення (як правило, 20-30 хв), що значило про урівноваження катодної та анодної реакції. Оскільки корозійний потенціал не є рівноважним потенціалом, то його неможливо розрахувати, використовуючи рівняння Нернста.

Беручи до уваги те, що під час вимірювання електродного потенціалу (рис 3.3) ми не були спроможні застосовувати водневий електрод, замість нього ми використали хлорсрібний електрод. Потенціал хлорсрібного електроду відносно водневого нам відомий та становить $+0,201 \pm 3\text{В}$. Щоб було зручніше беремо $+0,2\text{В}$. Перерахунок на водневу шкалу використовує наступне просте правило: в тому випадку, коли електродний потенціал відносно хлорсрібного електроду позитивний, тоді щоб перерахувати його на водневу шкалу віднімаємо $0,2\text{В}$; в тому випадку, коли електродний потенціал відносно хлорсрібного електроду негативний, тоді щоб перерахувати його на водневу шкалу додаємо $0,2\text{В}$.

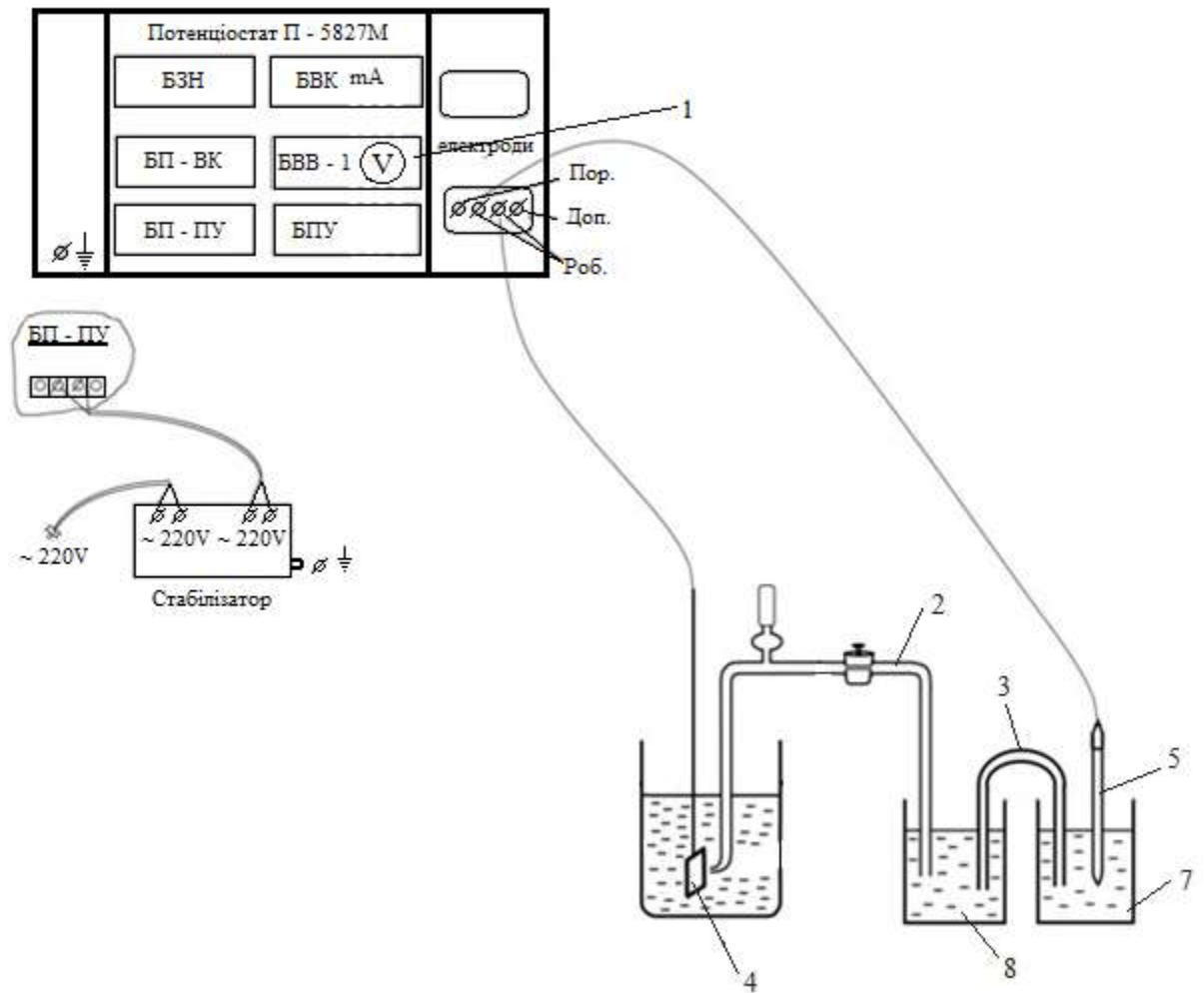
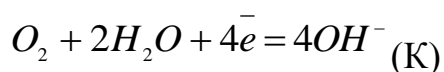


Рис 3.3. Установа для вимірювання корозійного потенціалу: 1 – високоомний вольтметр; 2 – капіляр Лугіна; 3 – агар-агаровий місток; 4 – робочий електрод, занурений у досліджуваний розчин; 5 – хлорсрібний електрод порівняння; 7 – ємність з розчином KCl; 8 – допоміжна ємність.

3.3. Обговорення результатів

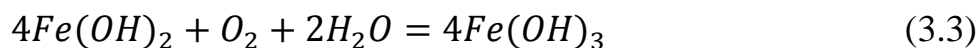
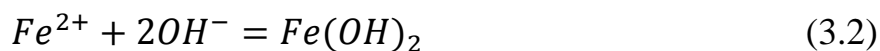
Для нейтральних водносолевих середовищ характерні корозійні процеси з кисневою деполаризацією. Анодна реакція корозії полягає в окисненні заліза до іонів Fe^{2+} , а катодною реакцією є відновлення розчиненого у воді кисню до іонів OH^- .



(1.14)



В розчині електроліту перебігають вторинні реакції корозії, продуктами яких є гідроксиди феруму (II і III).



Для захисту металів від електрохімічної корозії широко застосовують інгібітори корозії металів. Інгібітори це речовини, які гальмують швидкість перебігу корозійних процесів шляхом утворення на поверхні сталі захисних фазових плівок. За механізмом дії інгібітори класифікують на: адсорбційні, оксоаніони та інгібітори сольової пасивації. Дослідження показали, що бінарні композиції інгібіторів різного механізму дії переважно мають більш високі значення ефективності протикорозійного захисту, порівняно з інгібуючою дією індивідуальних складових. Раніше було показано високе значення захисних ефектів бінарних інгібіторних композицій на основі оксоаніонів і сольових пасиваторів, а саме: в сумішах нітриту з силікатом і фосфатом(). За методом ізомолярних серій було встановлено, що наявність екстремумів протикорозійного захисту таких інгібуючих композицій спостерігається за співвідношенням молярних концентрацій нітриту та силікату або фосфату як 1:2. Результати потенціостатичних поляризаційних досліджень показали наявність області пасивації на анодній поляризаційній кривій в широкому діапазоні потенціалів (1В), а мінімальні значення густини струму повної пасивації (1-3 мкА/см²) свідчать про повний захист сталі від корозії. Суттєвим недоліком таких композицій є екологічні обмеження використання нітриту натрію, як відносно токсичного компонента. Виникла необхідність його заміни на менш токсичний оксоаніон і перевірка його інгібуючої ефективності, як під час індивідуального використання так і у складі бінарних композицій інгібіторів. Було запропоновано замінити нітрит

натрію на менш токсичний метанітробензоат. Метою даної роботи було дослідження механізму дії метанітробензойної кислоти і визначення захисних ефектів в її сумішах з силікатом і фосфатом, а також встановлення областей рН і електродних потенціалів, для яких характерно явище пасивації сталі.

Механізм інгібуючої дії мета-нітробензойної кислоти полягає у прискоренні реакції, що відбувається на катоді. Це відбувається за рахунок того що через великі розміри нітрогрупи аніон м-нітробензоату краще підходить до негативного катіону.

Силікати і фосфати є інгібіторами сольової пасивації. Їх захисна дія полягає в адсорбції на поверхні сталі і блокуванні поверхні важкорозчинними солями силікатів і фосфатів з катіонами Fe^{2+} , які утворюються на початкових стадіях корозії. Гідроліз силікатів і фосфатів, як солей сильної основи і слабких кислот перебігає за аніоном з утворенням лужного середовища. Високі концентрації гідроксид йонів полегшують пасивацію сталі і підвищують захисні ефекти. Важливою задачею дослідження було визначення положення екстремумів протикорозійного захисту в композиціях метанітробензойної кислоти з силікатом або фосфатом. Ефективним методом для розв'язання цього завдання є метод ізомольних серій. Цей метод полягає у застосуванні розчинів з різними співвідношеннями мольних концентрацій компонентів в бінарній суміші зі зберіганням їх однакової сумарної концентрації. Використовуючи цей метод досліджували композиції інгібіторів на основі м-нітробензойної кислоти з силікатом або фосфатом з сумарною концентрацією 0,006 моль/дм³. На Рис.3.4. наведено залежність коефіцієнта гальмування корозії γ від співвідношення концентрацій м-нітробензойної кислоти і силікату. У відповідності до графіку можна спостерігати наявність екстремуму за співвідношення концентрацій м-нітробензойної кислоти до силікату натрію як 1:2.

Подібна задача була вирішена для ізомолярної серії м-нітробензойної кислоти до фосфату натрію. На рис.3.6. зображено графік залежності коефіцієнту гальмування корозії γ від співвідношення концентрацій метанітробензоатної кислоти і фосфату. Відповідно до графіку, спостерігати екстремум можна за співвідношення концентрацій кислоти до фосфату натрію як 1:1.

Наступним етапом дослідження було визначення областей електродних потенціалів і рН, які, відповідно до діаграми Пурбе дозволяють забезпечити ефективну пасивацію сталі. В нейтральному водносолевому розчині моделі водопровідної води продуктом корозії заліза є гідратовані катіони Fe^{2+} . Для забезпечення ефективного протикорозійного захисту сталі інгібіторним методом необхідно змістити електродний потенціал сталі в бік позитивних значень і рН до 10-12. Внаслідок таких змін, система Fe-H₂O переходить в область термодинамічної стійкості гідроксиду феруму (III) за рівнянням:

Експериментальні дослідження визначення електродного потенціалу сталі і рН розчинів в присутності інгібіторних композицій показали потенціал $E = -0,051V_0$ і рН=10,2. За таких електродних потенціалів і рН термодинамічно стійкою формою заліза є гідроксид феруму (III).

Таблиця 3.9. Вихідні данні ізомолярної серії з силікатом натрію/м-нітробензойною кислотою

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Силікат натрію, моль/дм ³	0	0,006	0,004	0,003	0,002	0
М-нітробензойна кислота, моль/дм ³	0	0	0,002	0,003	0,004	0,006

Маса зразків до випробування, г	1,048 8	1,068 6	1,0660	1,072 0	1,059 0	1,0589
Маса зразків після випробування, г	1,036 2	1,064 4	1,0658	1,071 5	1,057 9	1,0525
Зміна маси зразків, г	0,012 6	0,004 2	0,0002	0,000 5	0,001 1	0,0064

Таблиця 3.10. Результати ізомолярної серії з силікатом натрію/м-нітробензойною кислотою

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Силікат натрію, моль/дм ³	0	0,006	0,004	0,003	0,002	0
М-нітробензойна кислота, моль/дм ³	0	0	0,002	0,003	0,004	0,006
Масометричний показник K_M	$7.5 \cdot 10^{-2}$	$2.9 \cdot 10^{-2}$	$1 \cdot 10^{-3}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$6 \cdot 10^{-3}$	$3.8 \cdot 10^{-2}$
Коефіцієнт гальмування γ	1	2.5862	75	25	12.5	1,9737
Ступінь захисту Z, %	0	61,33	98,66	96	92	49,33

Таблиця 3.11. Вихідні данні ізомолярної серії з фосфатом натрію/м-нітробензойною кислотою

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Фосфат натрію, моль/дм ³	0	0,006	0,004	0,003	0,002	0
М-нітробензойна кислота, моль/дм ³	0	0	0,002	0,003	0,004	0,006
Маса зразків до випробування, г	1,048 8	1,011 5	1,0574	1,040 7	1,070 7	1,0589
Маса зразків після випробування, г	1,036 2	1,010 4	1,0569	1,038 1	1,063 8	1,0525
Зміна маси зразків, г	0,012 6	0,001 1	0,0005	0,002 6	0,006 9	0,0064

Таблиця 3.12. Результати ізомолярної серії(2) фосфат натрію /м-нітробензойна кислота

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Фосфат натрію, моль/дм ³	0	0,006	0,004	0,003	0,002	0

М-нітробензойна кислота, моль/дм ³	0	0	0,002	0,003	0,004	0,006
Масометричний показник K_M	$7.5 \cdot 10^{-2}$ *	$1,5 \cdot 10^{-2}$	$3 \cdot 10^{-3}$	$7 \cdot 10^{-3}$	$4,1 \cdot 10^{-2}$	$3,8 \cdot 10^{-2}$
Коефіцієнт гальмування γ	1	5	25	10,7	1,82	1,9737
Ступінь захисту Z, %	0	80	96	90,65	45,05	49,33



Рис. 3.4. Графік залежності коефіцієнту гальмування корозії сталі від співвідношення концентрацій силікату натрію та м-нітробензойної кислоти, за їх загальної концентрації 0,006 моль/дм³.



Рис. 3.5. Графік залежності ступеню захисту при корозії сталі від співвідношення концентрацій силікату натрію та м-нітробензойної кислоти, за їх загальної концентрації 0,006 моль/дм³.

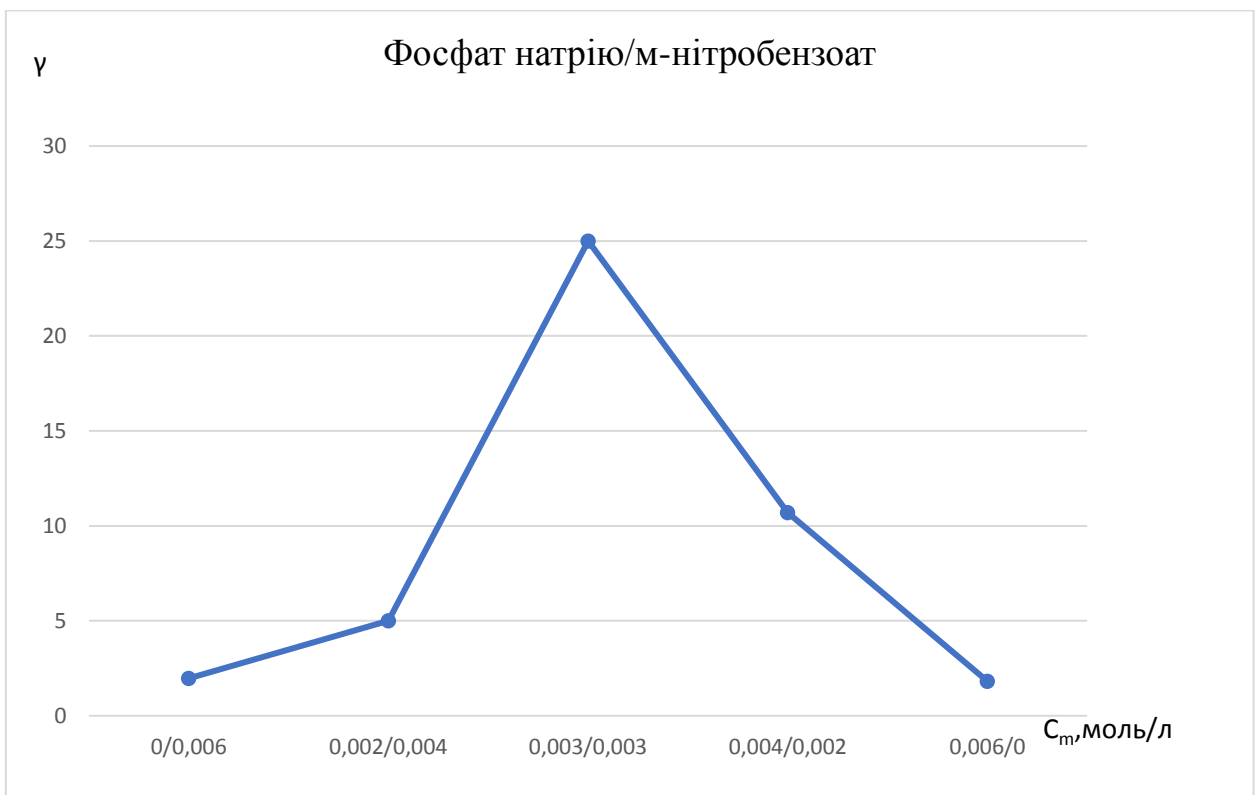


Рис. 3.6. Графік залежності коефіцієнту гальмування корозії сталі від співвідношення концентрацій фосфату натрію та м-нітробензойної кислоти, за їх загальної концентрації 0,006 моль/дм³.



Рис. 3.7. Графік залежності ступеню захисту при корозії сталі від співвідношення концентрацій фосфату натрію та м-нітробензойної кислоти, за їх загальної концентрації 0,006 моль/дм³.

ВИСНОВКИ

1. Для захисту металів від корозії в нейтральних водносолевих середовищах ефективним є застосування інгібіторів.
2. Результати масометричних досліджень показали, що інгібіторні композиції забезпечують більш ефективний протикорозійний захист сталі, порівнянно з дією окремих компонентів.
3. Нами показано, що для композицій інгібіторів на основі м-нітробензойної кислоти і силікату або фосфату характерно явище синергізму, яке залежить від природи компонентів і співвідношення їх молярних концентрацій у розчині.
4. За методом ізомолярних серій показано наявність синергічних екстремумів в композиції м-нітробензоатної кислоти з силікатом за співвідношення молярних концентрацій компонентів як 1:2, а в композиції м-нітробензоатної кислоти з фосфатом натрію за співвідношення 1:1.
5. Показано, що в присутності інгібіторної композиції на основі м-нітробензойної кислоти і силікату натрію електродний потенціал сталі становить $-0,051\text{В}$ і рН розчину 10,22, що дозволяє перевести систему Fe-H₂O в область термодинамічної стійкості гідратованих оксидів Fe(III), де забезпечується ефективна пасивація сталю.
6. Одержані результати рекомендовано використовувати для розробки синергічних інгібіторних композицій, які дозволяють ефективно захищати матеріали від корозії.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ:

1. Погребова І.С. Інгібітори корозії – П. КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018, 281 с.
2. ДСТУ 3830-98 – Держстандарт України, 1999, 36 с.
3. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования.-М.:Мир, 1980.-438с.
4. Улиг Г.Г., Рєви Р.У. Коррозия и борьба с ней.-Л.:Химия, 1989, 456с.
5. Мудрук А.С., Гончаренко П.В. Коррозия й вопросы конструирования.- К.. 'Техніка, 1982.-135 с.
6. Розенфельд І.Л. Корозія і захист металів-М .: Металургія, 1970 -448 с.
7. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пасивність і захист металів від корозії М .: Наука, 1965. –
8. Семенова І.В., Флоріанович Г.М., Хорошилов А.В. Корозія і захист від корозії-М .: ФИЗМАТЛИТ, 2006. - 336 с
9. <https://d-learn.pnu.edu.ua/data/users/8746/Vpliv%20faktoriv.pdf>
- 10.<https://www.texinvest.in.ua/lorem-ipsu-m-dolor-sit-amet/sposobi-zahistu-metaliv-vid-korozii/>
- 11.Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов.-К. .'Техніка, 1981.-183 с.
- 12.Персианцева В.П., Розенфельд И.Л., Кербелева И.Я. Полярографическое исследование процессов восстановления нитробензоатов аминов. – В кн.: Коррозия и защита металлов. М.: Наука, 1970, 133-140 с.
- 13.Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., «Химия», 1977, 352 с
- 14.Розенфельд И.Л. Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985, 278 с.
15. Розенфельд І. Л., Фролова Л. В. «Захист металів»
- 16.Hancock J. P., May ne J. E . J. Appl. chem., 1959, v. 9, № 7, p. 345
- 17.Butler G. 3-rd European Symposium on Corrosion Inhibitors. 14— 17-th Sept.,1970, Univers. D e g li Studi D i Ferrara, 1971, p. 753.

18. Rosenstern L. U . S. Patent 2038, 316 (1936); reissue 20, 360 (1937); reissue 20,754 (1938)
19. Чувилова В. А. «Защита металлов», 1971, т. 7, №2, с. 475
20. Ледовських В.М., Левченко С.В., Тулаінов С.М. Синергічні екстремуми сумішей корозії металів у водно-сольових розчинах. - Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. - №6. 5 с.
21. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підруч. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
22. Скорчелетти. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
23. Алцибеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.:Химия, 1968. – 264 с.
24. Федоров Ю.В. К вопросу о действии ингибиторов // Тр. III Междунар. конгр. по коррозии металлов. – М.: Мир , 1968. – 2. – С. 27-112.
25. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование кислотной коррозии стали // Защита металов. – 1984. – 20, №1. – С. 54-61.