

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.Д. Кустовська
« ____ » _____ 2022 р.

**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: «Інгібування корозії конструкційної сталі СТ -20 у водно сольовому
розчині композиціями метанітробензоату з силікатом»**

Виконавець: студентка групи ХП 405 Б Шевцової Анастасії Костянтинівни

Керівник: д.х.н., проф., Ледовских В.М

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

Київ 2022

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.Д. Кустовська

“ ___ ” _____ 2022 р.

ЗАВДАННЯ

на виконання кваліфікаційної роботи

Шевцової Анастасії Костянтинівни

1. Тема роботи: Інгібування корозії конструкційної сталі СТ -20 у водно-сольовому розчині композиціями метанітробензоату з силікатом» затверджена наказом ректора від 20 квітня 2022 р. № 417/ст
2. Термін виконання роботи: з 23.05. 2022 року по 19.06.2022 року.
3. Вихідні дані до роботи: зразки сталі СТ-20, силікат натрію 9-водний, метанітробензоатна кислота, модель водопровідної води ($0.3\text{г} / \text{л} \text{NaCl}, 0.3\text{г} / \text{л} \text{Na}_2\text{SO}_4, 0.3\text{г} / \text{л} \text{NaHCO}_3$).
4. Зміст пояснювальної записки:
Вступ. Розділ 1. Електрохімічна корозія металу та методи захисту.
Розділ 2. захист металу від електрохімічної корозії інгібіторним методом у водно-сольових середовищах.
Розділ 3. експериментальна частина.
Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.
5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: рисунки графічних залежностей показників швидкості корозії, ступеня захисту металу від

корозії та коефіцієнту гальмування корозії від співвідношення концентрацій метанітробензоату та силікату натрію.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	23.05.2022-25.05.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	26.05.2022-28.05.2022	
3.	Вибір об'єктів та методів дослідження	29.05.2022-31.05.2022	
4.	Проведення експериментальних досліджень методом ізомолярних серій з визначення пропорції метанітробензоату та силікату натрію з синергічним ефектом захисту сталі СТ-20 від корозії.	01.06.2022-07.06.2022	
5.	Обробка експериментальних даних масометричним методом.	08.06.2022-10.02.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи та оформлення експериментальної частина та підведення висновків проведеної роботи.	11.06.2022-13.06.2022	
7.	Підготовка доповіді та презентації.	14.06.2022	
8.	Захист дипломної роботи	15.06.2022	

Дата видачі завдання: 23 травня 2022 р.

Керівник дипломної роботи _____ Ледовських В.М., проф.

Завдання прийняла до виконання _____ Шевцова А.К.

РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Інгібування корозії конструкційної сталі СТ–20 у водно-сольовому розчині композиціями метанітробензоату з силікатом»: містить 65 с., 20 рис., 9 табл., 25 літературних джерел.

КОРОЗИЯ, ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗИЯ, ЗАХИСТ МЕТАЛУ ВІД КОРОЗІЇ, ІНГІБІТОРИ, ДІАГРАМА ПУРБЕ, СИНЕРГІЯ, СТАЛЬ СТ-20, МЕТОД ІЗОМОЛЯРНИХ СЕРІЙ, МАСОМЕТРІЯ, ПОТЕНЦІОМЕТРІЯ, ЕФЕКТИВНІСТЬ ЗАХИСТУ.

Об'єкт дослідження: корозійна та електрохімічна поведінка сталі СТ-20 в нейтральних водно-сольових середовищах і в присутності бінарних композицій на основі метанітробензоат-силікат.

Предмет дослідження: бінарна суміш інгібіторів, яка складається з метанітробензоатної кислоти та силікату натрію та конструкційної сталі СТ-20.

Мета роботи: дослідження корозійної та електрохімічної поведінки сталі СТ-20 в присутності бінарної інгібіторної композиції метанітробензоат-силікат.

Методи дослідження: метод ізомолярних серій для визначення концентрації співвідношення інгібіторів та масометричні вимірювання швидкості корозії, визначення електродного потенціалу сталі СТ-20 у водно-сольовому розчині та вимірювання рН водно-сольових розчинів.

В даній бакалаврській роботі досліджено синергічний ефект бінарної суміші мета-нітробензоатної кислоти та силікату натрію для захисту сталі СТ-20 від корозійних процесів у водно-сольовому розчині.

У роботі використовували методи ізомолярних серій, масометричні визначення, визначення електродного потенціалу корозійного середовища та

потенціометричне титрування. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати під час проведення навчального процесу.

ЗМІСТ

ВСТУП	8
РОЗДІЛ 1 ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛУ ТА МЕТОДИ ЗАХИСТУ	11
1.1 Загальна характеристика і класифікація корозійних процесів	11
1.1.1 За площею та глибиною корозійного ураження.....	12
1.1.2 За умовами перебігу корозії.....	13
1.1.3 За механізмом перебігу корозійних процесів.....	14
1.2 Термодинамічний аспект процесу корозії.....	15
1.3 Корозія металу в нейтральних водно-сольових середовищах.....	18
1.4 Вплив чинників на швидкість корозійних процесів	24
1.4.1 Вплив температури на швидкість корозії.....	24
1.4.2 Залежність швидкості корозії від тиску газу в середовищі.....	25
1.4.3 Вплив на швидкість перебігу корозії режиму нагріву середовища.....	25
1.4.4 Вплив тиску на перебіг процесу корозії.....	26
РОЗДІЛ 2 ЗАХИСТ МЕТАЛУ ВІД ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ ІНГІБІТОРНИМ МЕТОДОМ У ВОДНО-СОЛЬОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ ...	27
2.1. Інгібітори оксидної пасивації та механізм їх дії	28
2.2 Захист металу за допомогою інгібіторів сольової пасивації	29
2.3 Захисна дія адсорбційних інгібіторів.....	31
2.4 Використання діаграми Пурбе для обґрунтування захисних ефектів інгібіторних добавок	34
2.5 Використання синергічних композицій інгібіторів для захисту металу від корозії	38
РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА	41
3.1 Вихідні дані.....	41
3.1.1 Модель водопровідної води.....	41
3.1.2 Мета силікат натрію, 9-водний.....	42

3.1.3	Метанітробензоатна кислота.....	43
3.1.4	Характеристика сталі СТ-20.....	44
3.2	Методики виконання експериментальної частини.....	46
3.2.1	Метод ізомолярних серій	46
3.2.2	Масометричний метод визначення швидкості корозії.....	48
3.2.3	Потенціометрія.....	51
3.2.4	Вимірювання рН	52
3.3	Обговорення результатів.....	54
ВИСНОВКИ	62
СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ	63

ВСТУП

Актуальність теми. У наш час важливою проблемою є захист металу від корозійних втрат та запобігання утворення корозійних ураження, що забруднюють технологічні середовища, і є причиною багатьох техногенних катастроф. Крім того корозійні процеси призводять до руйнування металевих обладнання і конструкційних матеріалів, внаслідок чого зменшується національний валовий продукт зменшується на 3-4%. Одним із найбільш ефективних і економічно обґрунтованих методів захисту сталі від корозії є інгібіторний метод, за допомогою бінарних інгібіторних композицій синергічної дії.

На кафедрі хімії і хімічної технології була розроблена бінарна синергічна композиція метанітробензоат-силікат, що показала ефективне інгібування сталі 08КП ($Z = 98,66\%$).

До поширених конструкційних матеріалів належить сталь СТ-20, яка використовується для виробництва магістральних трубопроводів нафти та газу, а також в якості циркуляційних водних систем.

Метою даної роботи було дослідження впливу бінарних композицій інгібіторів на основі метанітробензоат-силікат на електрохімічну і корозійну поведінку сталі СТ-20, з метою розширити асортимент вибору конструкційних матеріалів.

Мета роботи. Дослідження корозійної та електрохімічної поведінки сталі СТ-20 в присутності бінарної інгібіторної композиції метанітробензоат-силікат.

Об'єкт дослідження. корозійна та електрохімічна поведінка сталі СТ-20 в нейтральних водно-сольових середовищах і в присутності бінарних композицій на основі метанітробензоат-силікат.

Предмет дослідження. Бінарна суміш інгібіторів, яка складається з метанітробензоатної кислоти та силікату натрію та конструкційної сталі СТ-20.

Методи дослідження:

- Обробка літературних даних з даної проблеми
- Метод ізомолярних серій.
- Масометричний метод визначення швидкості корозії
- Визначення електродного потенціалу сталі
- Визначення рН середовища потенціометричним титруванням.

Наукова новизна одержаних результатів.

– Встановлено явище синергізму дії компонентів в бінарній композиції метанітробензоат-силікат при інгібуванні сталі СТ-20.

– Показано наявність синергічного екстремуму проти корозійного захисту сталі СТ-20, за співвідношення молярних концентрацій метанітробензоату до силікату як 1:2, що було встановлено за методом ізомолярних серій.

– Встановлено, що застосування бінарної композиції синергічної дії метанітробензоат-силікат призводить до зміщення електродного потенціалу в бік позитивних значень (-0,08 В) і підлужування середовища (рН до 10,35), що дозволяє перевести систему Fe-H₂O, відповідно до діаграми Пурбе в область термодинамічно стійкого гідроксиду феруму (III).

– Показано, що синергічні суміші метанітробензоату та силікату дозволяють зменшити швидкість корозії на 92,1%.

Практичне значення одержаних результатів. Одержані результати підтверджують наявність синергізму інгібування сталі СТ-20 за співвідношення молярних концентрацій метанітробензоат-силікат як 1:2, що доцільно

використовувати при цілеспрямованому створенні бінарних композицій інгібіторів синергічної дії, що забезпечують ефективний захист сталі від електрохімічної корозії.

Особистий внесок студента у роботу.

1. Студентом було проведено літературний пошук джерел з проблеми захисту металів від корозії за допомогою інгібіторів.

2. Було проведено дослідження бінарної суміші метанітробензоатної кислоти та силікату натрію методами ізомольярних серій та масометричних вимірювань.

3. Експериментально визначені електродні потенціали і рН, які, відповідно до діаграми Пурбе, дозволяють досягати області термодинамічно стійкого гідроксиду феруму (III), де забезпечується ефективна пасивація сталі.

4. Студентом було проведено самостійну розрахункову роботу, що включає в себе масометричні визначення, побудову графіків, та оформлення дипломної роботи.

5. Було обговорено одержані результати, і сформульовані висновки спільно з керівником даної дипломної роботи.

РОЗДІЛ І ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ МЕТАЛУ ТА МЕТОДИ ЗАХИСТУ

Найбільш важливими сучасними конструкційними матеріалами є метали та їх сплави. Експлуатація даних матеріалів практично завжди супроводжується впливом речовин, що, при взаємодії, здатні утворювати руйнування: іржавіння даних конструкцій в атмосфері, у водних розчинах або під дією кислот чи лугів. Прикладами даного явища може слугувати іржавіння апаратури та обладнання на виробництві, іржа на поверхні сталевих мостів та покритті морських та річкових суден, ураження металевих ємностей для зберігання агресивних речовин.

Під час даного явища, метали в умовах експлуатації переходять в окислений стан, тобто змінюють ступінь окиснення на більш позитивний, та утворюють стійкі сполуки, такі як оксиди та основи. Такий процес називається корозією.

1.1 Загальна характеристика і класифікація корозійних процесів

Корозія – це процес самочинного руйнування конструкцій з металу або їх сплавів внаслідок електрохімічної та хімічної взаємодії матеріалу з навколишнім середовищем. Перебіг даного явища відбувається на межі двох фаз: навколишнє середовище та метал [1, 2].

Зазвичай, корозія це наслідок локальної анодної реакції внаслідок іонізації металу, тобто його окислення, на деяких окремих ділянках поверхні конструкційного матеріалу, але, водночас з даним процесом, перебігають катодні реакції відновлення деполаризатора на інших ділянках поверхні. Середовище, у якому перебігає даний процес називається агресивним або корозійним.

Корозійні процеси класифікують за умовами їх перебігу, за виглядом, тобто характером руйнування, та механізмом їх перебігу [2].

1.1.1 За площею та глибиною корозійного ураження

Залежно від площі та глибини пошкодження металу корозійні процеси поділяють на загальні (суцільні) та місцеві. У випадку, якщо ураження займає повністю поверхню металу, тоді цей вид називають загальною корозією. У свою це вид поділяється на рівномірну та не рівномірну, глибина пошкодження якої відрізняється на різних ділянках поверхні. Даний параметр залежить від рівномірності швидкості перебігу корозійного процесу на всіх ділянках поверхні [2].

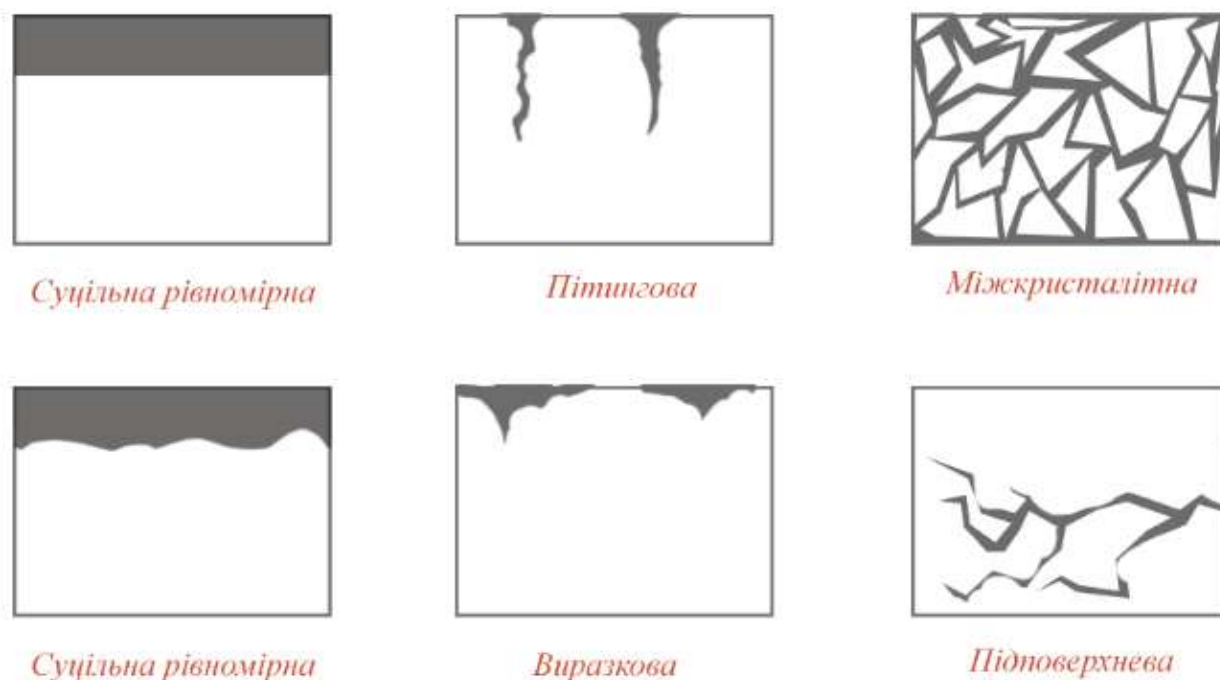


Рис. 1.1 Види характеру корозійних уражень

Якщо ураження спостерігається лише на певних окремих ділянках поверхні металу, тоді говорять про місцеву або локальну корозію. Цей процес поділяється на пітингову, виразкову, підповерхневу та міжкристалітну корозію.

Пітинговою корозією називаються ураження, що локалізовані в на малій площі поверхні металу, але мають достатньо глибокий отвір. Такий підвид також називають точковою корозією. Пітингові ураження часто спостерігається у металевих конструкціях, що перебувають тривалий час у контакті з водним середовищем. Прикладами можуть слугувати покрівля даху або трубообмінники в оборотних водах. Небезпека, який становить даний підвид місцевої корозії полягає у тому, що таке пошкодження може містити наскрізний характер.

Виразкою корозією називають ураження, які мають дещо більшу площу поверхні але достатньо глибоке ушкодження металу. Прикладом даної корозії можуть слугувати руйнування труб, що пролягають під ґрунтом.

Причинами появи *підповерхневої корозії* можуть слугувати ушкодження у захисних матеріалах на поверхні металоконструкції. У наслідок цього процес буде зосереджений на поверхні металу та проникати і розвиватися власне у металевому матеріалі. Зовні дане ураження виявляється у вигляді опуклості під захисним покриттям та розділенням металу на шари [3, 4].

Міжкристалітна корозія – це ураження металу, зазвичай сталей, у вигляді зерен, тобто кристалітів, на поверхні, при чому речовини, що утворилися в наслідок корозійного процесу залишаються у товщі металу, де провокують подальший розвиток корозії всередині матеріалу. Це явище викликає мінімальні зміни у зовнішньому вигляді матеріалу, але у разі цього суттєво страждає такий критерій, як міцність. Найчастіше підповерхневої корозії зазнають сталі з хромом та нікелем у своєму складі а також сплави алюмінію.

1.1.2 За умовами перебігу корозії

За умовами перебігу корозії процеси поділяються на:

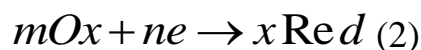
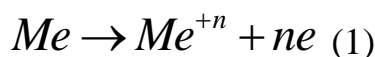
- a) газову корозію, тобто під час перебування металу у контакті з такими газами як оксиди сірки (II) і (III), оксиду азоту, хлору, тощо;
- b) атмосферну, на поверхні під впливом повітря

- c) рідину, у розчинах електrolітів
- d) підземну, ґрунтову, корозію
- e) корозію під дією електричного струму;
- f) контактну корозію, що відбувається при стиканні двох металів з різним електродним потенціалом в електrolітичному середовищі;
- g) біокорозію, якій піддаються метали, що мають на своїй поверхні мікроорганізми, такі як сульфобактерії водорості, гриби тощо.

1.1.3 За механізмом перебігу корозійних процесів

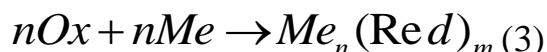
За механізмом перебігу корозійних процесів їх поділяють на хімічне та електрохімічне окиснення металів. Тип механізму залежить від природи окисника, в середовищі якого перебуває метал. Тобто, можна стверджувати, якщо середовище являє собою електrolіт, тоді процес окиснення проходить за електрохімічним механізмом [1].

Схематично дане явище можна показати у вигляді реакцій:



де Ox –окисник, або деполяризатор; Red – відновлена форма окисника;

Хімічна корозія має місце у випадку, якщо деполяризатор є неелектrolітом, тобто у даному процесі потік електронів відбувається безпосередньо між окисником та металом. Схематично процес хімічної корозії має вигляд:



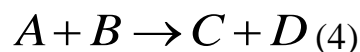
Даний механізм здійснюється в одну стадію, та не супроводжується виникненням електричного струму. Такі процеси спостерігається під час перебігу газової корозії, та під час контакту металу зі струмонепровідним середовищем [1].

У статті [5] досліджено поведінку електрохімічної корозії у водно-сольових розчинах сталі для гину газового трубопроводу, що піддавалося тривалій експлуатації. Показано що корозійні ураження конструктивного матеріалу трубопроводу, що призвели до зменшення його корозійної тривкості, корелює зі зменшенням його механічних властивостей.

1.2 Термодинамічний аспект процесу корозії

Велика кількість металічних елементів у природі знаходяться у формі іонів, тобто оксиди, хлориди та інші види сполук. Дане явище – наслідок фізико-хімічних умов взаємодії з атмосферою та навколишнім середовищем [3, 5].

Термодинамічна стабільність таких хімічних сполук визначається знаком та величиною зміни енергії Гіббса (G). Він визначається різницею суми енергій Гіббса вихідних речовин та а продуктів реакції. Наприклад, для реакції:



Рівняння зміни енергії Гіббса буде виглядати:

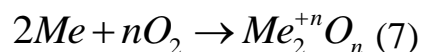
$$\Delta G = \sum G_{\text{продукти}} - \sum G_{\text{вихідних речовин}} \quad (5)$$

$$\Delta G = (G_C + G_D) - (G_A + G_B) \quad (6)$$

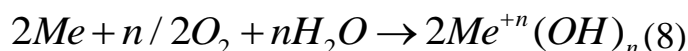
Якщо даний показник буде менше нуля, тобто $\Delta G < 0$, отже певне сполука є стабільною.

Для металургічної промисловості характерним ж використання деяких з'єднань металів для відновлення конструкційних матеріалів для відновлення їх до вільного стану, таким чином переводячи їх на вищий енергетичний рівень [4].

Найбільш поширеним деполаризатором є повітря, яке містить у своєму складі кисень та водяну пару та розчинений у воді кисень, що у свою чергу відіграє роль окисника металів. Реакція взаємодії металу з киснем має вигляд:



У присутності водяної пари:

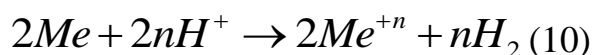


Для першої реакції характерною є значна швидкість перебігу процесу окиснення за умови нагрівання даного металу. У випадку (2), коли кисень розчинений у воді, має нижчу швидкість, оскільки розчинність даної сполуки у воді надто низька (значення коливається в інтервалі від 0 до 14 мг O₂ / л).

Дана реакція перебігає під час контакту поверхні металу з нейтральним або лужним середовищем:



У випадку перебування металу в кислому середовищі (10), спостерігається виділення водню та утворення солі даного елемента з аніоном кислоти :



Як вже згадувалося раніше, під час перебігу процесу електрохімічної корозії, катіони та електрони, що утворилися в наслідок реакції, розташовуються вздовж межі фаз, де і виникає подвійний електронний шар. Наслідком цього є поява рівноважного електродного потенціалу [1]. Для розрахунку даного показника прийнято використовувати рівняння Нернста:

$$E_{Me^{n+}/Me} = E^0_{Me^{n+}/Me} + 2,303 \cdot \frac{RT}{nF} \cdot \lg[Me^{n+}] \quad (11)$$

де R – Універсальна газова стала, (8,314 Дж/(моль·К)); T – температура при якій проводиться процес корозії; n – кількість електронів, що приймали участь в процесі іонізації металу; F – число Фарадея, (96485 Кл/моль).

Для зручності застосування формулу (11) скорочують шляхом підстановки даних при нормальній умовах:

$$\begin{aligned} E_{Me^{n+}/Me} &= E^0_{Me^{n+}/Me} + 2,303 \cdot \frac{8,314 \cdot 298}{n \cdot 96485} \cdot \lg[Me^{n+}] = \\ &= E^0_{Me^{n+}/Me} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg[Me^{n+}] \end{aligned} \quad (12)$$

Існують деякі електроди, де рівновага між відновленою та окисненою формами металу встановлюється на металі, а обидві іонні форми знаходяться на поверхні, такий електрод називається RedOx.

Електродом називається електропровідний метал, який контактує з електролітом, і на його поверхні утворюється різниця потенціалів (ΔE) яку також називають електрорушійною силою [5].

Електродом називають окисно-відновну систему, де на металевому провіднику відбувається рівновага між окисненою та відновленою формами речовини.

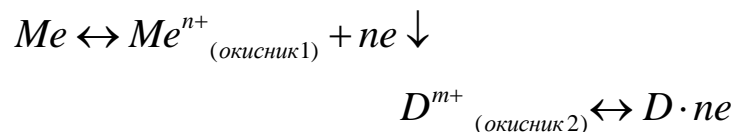
Розглянемо даний електрод на прикладі дисоціації іону феруму (III):



$$E_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} = E^0_{Fe^{3+}/Fe^{2+}} + \frac{0,0592}{1} \cdot \lg\left[\frac{Fe^{3+}}{Fe^{2+}}\right] \quad (13)$$

За умов рівноваги зміни маси металу не відбувається.

Якщо крім окисненої форми металу у середовищі присутні ще один або декілька деполяризаторів, тоді схема перетворень виглядає так:



де D – деполяризатор.

У цьому випадку, сильніший окисник, якому відповідають більші значення електродного потенціалу будуть відтягувати на себе електрони.

Отже, з цього можна зробити висновок, що критерієм мимовільного перебігу корозії є:

$$E_{D^{n+}/D} > E_{Me^{n+}/Me} \quad (14)$$

Тобто якщо електродний потенціал буде більшим, ніж потенціал металу – корозія буде проходити мимовільно.

1.3 Електрохімічна корозія металу в нейтральних водно-солевих середовищах

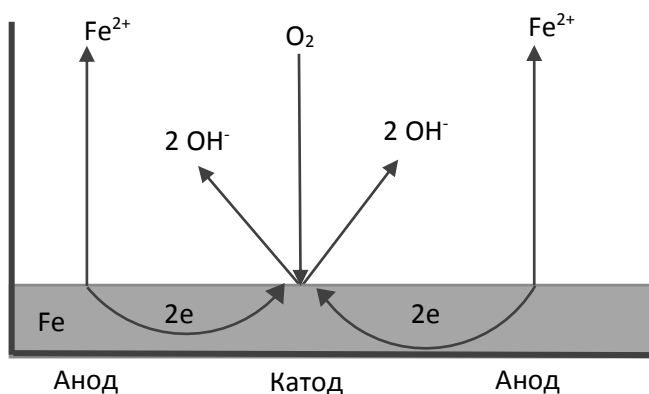


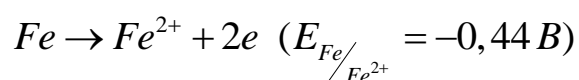
Рис. 1.2 Схема перебігу електрохімічної корозії

Як уже казалося раніше, електрохімічна корозія перебігає внаслідок контакту металу з розчином електролітом. Прикладом таких речовин можуть слугувати морська вода, кислоти, луги, солі, тощо).

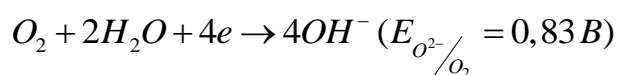
Розглянемо приклад перебігу електрохімічного механізму перебігу корозії на прикладі сталі з кисневою деполяризацією.

Даний механізм має первинні та вторинні реакції.

Первинні реакції складається з анодної реакції окиснення металу

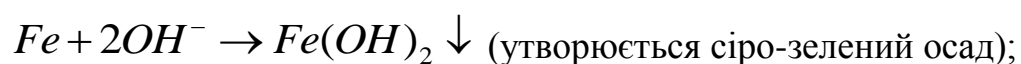


та катодної реакції відновлення розчиненого у воді кисню.



Оскільки електродний потенціал кисню більший, ніж у феруму, тому даний процес перебігає мимовільно.

Вторинні реакції відбуваються у прилеглому до металу об'ємі розчину:



Дані реакції перебігають спряжено, але кожна з них перебігає за власними кінематичними закономірностями. Явища іонізації металу та відновлення окисника проходять на окремих ділянках поверхні. Оскільки дані реакції є спряженими, тоді варто загальмувати лише одну з них для того, щоб зменшити загальну швидкість процесу в цілому

Електрон, що вивільнився, залишається на поверхні металу, негативно його заряджаючи. Ззовні, зі сторони середовища катіони Me^{+n} притягуються назад, що викликає зворотній перебіг реакції.

Через деякий час встановлюється гетерогенна рівновага і катіони Me^{+n} розташовуються вздовж межі поділу фаз метал – навколишнє середовище, утворюючи подвійний електронний шар. Дане явище нагадує плоский



конденсатор. На межі поділу виникає рівноважний електродний потенціал.

Рис. 1.3 Схематичне зображення подвійного електричного шару

Електрохімічна корозія металу має три напрямів перебігу процесу.

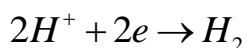
1) Воднева деполяризація

Процес перебігу даного процесі відбувається у тому випадку, коли електродний потенціал металу буде нижче ніж водню [1, 7].

Спочатку розрахуємо електродний потенціал водню за рівнянням Нернста:

$$E_{H^+/H_2} = E^0_{H^+/H_2} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg([H^+]^n)$$

Реакція відновлення водню має вигляд:



Оскільки в даній реакції беруть участь два електрони, отже $n=2$

Стандартний електродний потенціал водню прийнятий за 0 ($E^0_{H^+/H_2} = 0$)

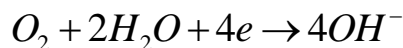
Оскільки від'ємний логаритм десятковий концентрації іонів водню це рН, тому підставимо дану величину у рівняння то скоротимо його:

$$E_{H^+/H_2} = 0 + \frac{0,0592}{2} \cdot \lg([H^+]^2) = -0,0592 \text{ рН}$$

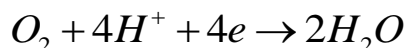
2) Киснева деполяризація

Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією завжди проходить у водних розчинах, оскільки у них присутній розчинений кисень. У даному випадку процес перебігає за двома варіантами:

А) у нейтральному та лужному середовищах:



А) у кислому середовищі:



Розрахуємо рівняння електродного потенціалу для кисню у різних середовищах:

В обох реакція число електронів, що приймають участь, рівна чотирьом ($n=4$).

Для кислого середовища стандартний електродний потенціал рівне 1,23 В, а для нейтрального та лужного – 0,83 В.

$$E_{O_2/O_2^-} = E^0_{O_2/O_2^-} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg\left(\frac{P_{O_2}}{C_{OH^-}}\right)^n$$

Запишемо коефіцієнт в дужках як pOH , тобто логарифм десятковий від концентрації іонів OH^- у розчині:

$$\begin{aligned} E_{O_2/O^{2-}} &= E^0_{O_2/O^{2-}} + 0,0592 \cdot \lg(OH^-) = \\ &= E^0_{O_2/O^{2-}} + 0,0592 \cdot pOH \end{aligned}$$

$$\text{де } pOH + pH = 14 \Rightarrow pOH = 14 - pH$$

Електродний потенціал в нейтральному середовищі ($pH = pOH = 7$) дорівнює:

$$E_{O_2/O^{2-}} = 0,408 + 0,0592 \cdot 7 = 0,8224 \text{ В}$$

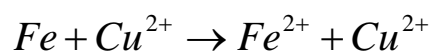
Корозія заліза в нейтральному водному середовищі можлива, оскільки потенціал електроду більше, ніж потенціал заліза [5].

3) Металіонна деполяризація

Даний вид корозії відбувається внаслідок контакту двох металів з різними електродними потенціалами

Як приклад розглянемо контакт розчину солі міді та заліза, електродні потенціали яких дорівнюють відповідно 0,34 В та -0,44 В.

Запишемо рівняння анодної та катодної реакцій даного процесу:



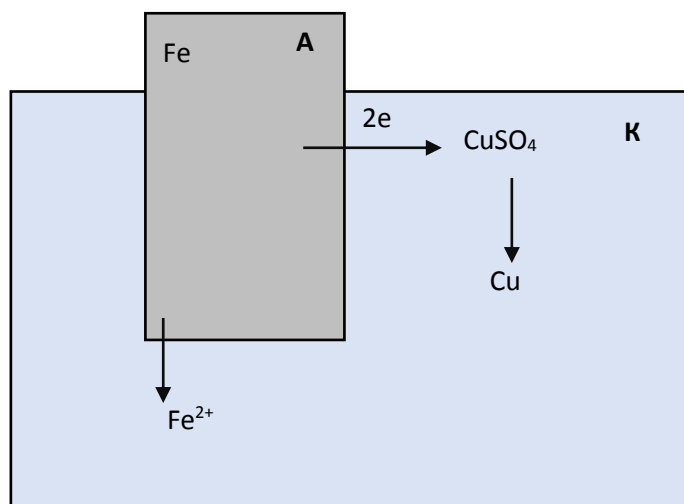


Рис.1.4 Схематичне зображення механізму дії металіонної деполяризації

Під час занурення залізної пластини у розчин сульфату міді відбувається перехід електронів від феруму та купруму, та утворюється сульфат заліза, що переходить в розчин та та осад міді на пластині, яка у свою чергу руйнується.

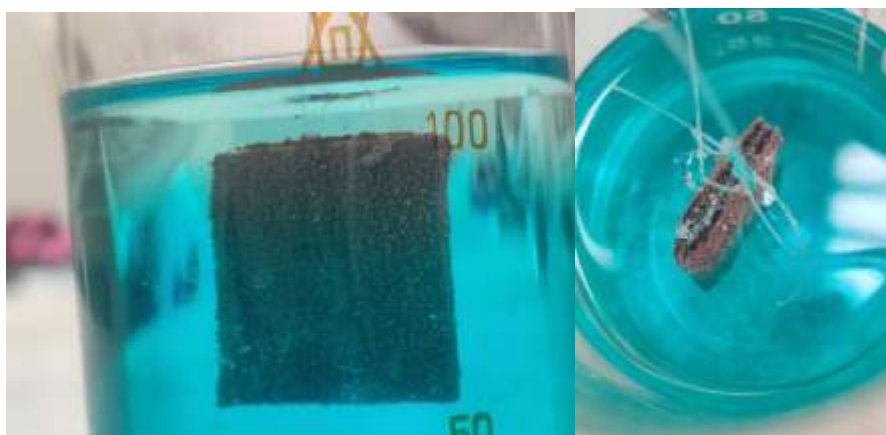


Рис. 1.5 Фото лабораторного дослідження корозії з металіонною деполяризацією

Процес можна пояснити тим, що окиснення металу відбувається за рахунок того, що мідь має більший електродний потенціал міді більший, ніж у заліза, тому мідь у даному випадку виступає як деполяризатор.

1.4 Вплив чинників на швидкість корозійних процесів

У підрозділі 1.1 було розглянуто класифікацію корозійних процесів, оскільки механізм, швидкість, та вид уражень конструкцій залежать від різних чинників. Вони поділяють на зовнішні, тобто тиск, температура, тощо), та внутрішні.

Зовнішніми чинниками називаються умови та параметри середовища, в яких розвивається корозія. До них належать тиск, температура, рН середовища, тощо. Чинники, що пов'язані з параметрами конструкційного матеріалу, тобто форма та склад сплаву, фізичні показники металу та його поверхні, тощо, називаються внутрішніми чинниками.

Спочатку розглянемо зовнішні чинники, такі як температура, тиск, рН середовища та швидкість потоку газу.

1.4.1 Вплив температури на швидкість корозії

Швидкість корозії сильно залежить від впливу температури, оскільки дане явище має хімічну природу. Тобто зі збільшенням температури процес іонізації перебігатиме значно швидше. Даний чинник залежить від лімітуючої стадії процесу. Якщо найповільніший етап корозії у деякому середовищі буде процес адсорбції деполаризатора на поверхні металу – то дана стадія називається дифузійною і буде визначатися залежністю температури від коефіцієнта дифузії. Якщо найповільніша стадія – хімічна реакція між металом та окисником, вона називається кінетична і визначатиметься залежністю температури від константи швидкості хімічної реакції. Дана залежність називається законом Арреніуса:

$$k = Ae^{-E/RT}$$

Де k – коефіцієнт дифузії або константа швидкості реакції залежно від лімітуючої стадії; A – стала, що дорівнює k при умові, якщо $T^{-1}=0$; R – універсальна газова стала ($R= 8,314$ кДж/моль), T – температура даного середовища; E – енергія активації даного процесу [6].

З даного рівняння видно, що температурна залежність має експоненціальний характер, отже можна стверджувати, що і швидкість корозії металу підкорятиметься даному закону [1, 8].

1.4.2 Залежність швидкості корозії від тиску газу в середовищі

За емпіричними даними про вплив швидкості газоподібного середовища на швидкість окислення металу навіть при малих витратах газу показано граничне значення швидкості окислення металу при даній температурі, що вказує на окислення металу. Він контролюється не тільки дифузією реагенту в окалині, а й перенесенням окиснювача на межу розділу між окалиною та газом, тобто зовнішнім масообміном. Тому збільшення швидкості газоподібного середовища до певної міри еквівалентно збільшенню парціального тиску окиснювача [4, 6].

Проведено високотемпературні дослідження окислення ренію та молібдену в газових потокових реакційних системах Гульбрансен, Ендрю і Брассар показали, що чим вище температура, тим ближче до окислення, швидкість якого залежить від зіткнення молекул газу з поверхнею металу, тобто рухомої адсорбції окиснювача.

Умови, за яких відбувається реакція окислення при поверненні з космосу в атмосферу Землі, можуть призвести до того, що швидкість окислення наблизиться до значення, заданого теорією зіткнень [6, 8].

1.4.3 Вплив на швидкість перебігу корозії режиму нагріву середовища

Як згадувалося вище, коливання температури при нагріванні або маніпуляціях з металами при високих температурах, особливо при нагріванні та

оохолодженні, можуть збільшити швидкість окислення таких металів, як сталь, оскільки захисна оксидна плівка може тріскатися і, можливо, відшаровуватися внаслідок термічного навантаження [6, 8].

Через низьку термостійкість порушується збереження захисної плівки. У деяких випадках термостійкість може бути покращена за рахунок внутрішнього окислення сплаву, що сприяє зростанню утворених в металі оксидних лусків.

1.4.4 Вплив тиску на перебіг процесу корозії

Основними причинами впливу тиску на процес електрохімічної корозії металів є зміна розчинності газу під час електрохімічного процесу та виникнення в металі механічного напруження [6, 7].

Через підвищену розчинність кисню в корозійному середовищі підвищення тиску має особливий вплив на збільшення швидкості корозійного процесу, де відбувається деполяризація кисню і мало впливає на процес корозії який виникає при водневою деполяризацією.

У багатьох випадках одночасне підвищення тиску та температури може значно пришвидшити процес перебігу корозії певних металів а також їх сплавів. Прикладом може слугувати вуглецева сталь, що зазнає водневої деполяризації або карбонільній корозії [6, 9].

У дослідженнях [10, 11] показано порівняння сталі 17Г1С в якості конструкційного матеріалу магістрального газового трубопроводу у початковому стані та після 40-річної експлуатації на предмет корозійних та механічних характеристик. З'ясовано, що сталь зазнала зменшення корозійної стійкості, визначено коефіцієнт швидкості корозії по периметру та товщині трубопроводу. Показано, що максимальне значення масометричного чинника досягало максимальних значень біля внутрішньої поверхні трубопроводу, яка мала безпосередній контакт з газом, та на нижній частині труби, що могла контактувати зі скрапленим газом.

РОЗДІЛ 2

ЗАХИСТ МЕТАЛУ ВІД ЕЛЕКТРОХІМІЧНОЇ КОРОЗІЇ ІНГІБІТОРНИМ МЕТОДОМ У ВОДНО-СОЛЬОВИХ СЕРЕДОВИЩАХ

Для широкомасштабної боротьби з корозією застосовуються різні методи, зокрема катодний захист, покриття, раціональне проектування обладнання, розробка більш досконалих металургійних процесів тощо. У багатьох випадках для використання інгібіторів корозії слід віддавати перевагу одному або більше з цих методів. При виборі методу захисту необхідно враховувати економічність, характер і використання інгібуючої рідини, а також конструкцію системи.

Інгібітори – це речовини, що додаються в малих кількостях до агресивного середовища, яке контактує з металевими деталями, для переводу металу у стійкий до корозії пасивуючий стан, за рахунок утворення стійких фазових неметалічних плівок на поверхні металу. [12, 13]

Інгібітори за механізмом своєї дії поділяються на інгібітори оксидної, сольової та адсорбційної пасивації.

У дослідженні [14] встановлено ефективність інгібування корозійних процесів на металоконструкціях ксантановою камеддю з адсорбційним захисним механізмом дії, у суміші з тартратом. Показано, що ступінь захисту даної суміші від корозійних процесів перевищує 90%, що підтверджено методом оптичної мікроскопії.

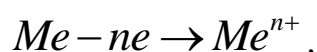
2.1. Інгібітори оксидної пасивації та механізм їх дії

Механізм дії оксидної пасивації мають у своєму складі центральний атом: азот, хлор, бром чи йод, що мають гібридну орбіталь sp^2 , за рахунок появи неподільної пари електронів відбувається адсорбція молекул інгібітора на поверхні металевої деталі.

До таких речовин належать нітрат натрію ($NaNO_2$), бромат, хлорат та йодат колію ($KBrO_3$, $KClO_3$, KIO_3 відповідно).

Традиційно існують дві точки зору на природу пасивування оксидних шарів і механізм, за допомогою якого вони пригнічують розчинення металу. Відповідно до концепції «плівки», пасивуючий метал захищений від корозії суцільною (непористою) фазовою плівкою фазових оксидів. Насправді в більшості випадків різниця на поверхні пасивується металу. Методом виявлено та досліджено фазові оксиди товщиною до кількох нанометрів. Залежно від природи металу та умов пасивації структура та властивості цих плівок різняться: вони бувають моношарові та двошарові, за кількістю кристалів, аморфні, полімерного типу, напівпровідникові n-типу, p-типу чи p-перехідної природи. У всіх випадках бар'єрний шар мембрани, що обмежує транспорт реагенту, характеризується невеликою нестехіометричністю, особливо надлишком кисню або відсутністю катіонних вакансій на зовнішній (зверненій до електроліту) стороні [12].

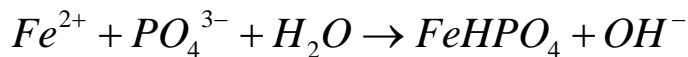
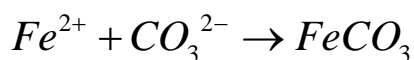
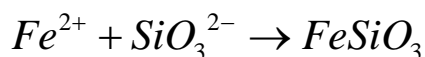
Пасивація металів, фізико-хімічне явище, при якому стійкість металів до корозії зростає в умовах, коли ці метали повинні сильно взаємодіяти з навколишнім середовищем з термодинамічної точки зору (окислення з утворенням іонів), наприклад, через реакцію



Перехід металу в стан пасивації (процес пасивації) відбувається внаслідок утворення в процесі анодного розчинення поверхні розділу поверхневий спай-фаза - пасиваційної плівки або шару, що значною мірою гальмує взаємодію цього металу з компонентом. Пасиваційні шари за своїм складом являють собою оксиди або солі металів (можуть утворюватися також пасиваційні шари більш складного складу). Отже, розрізняють пасивацію оксидів і солей металів [12, 16].

2.2 Захист металу за допомогою інгібіторів сольової пасивації

Ці інгібітори поєднуються з катіоном Fe^{2+} , що утворюють на початкових стадіях корозії та утворюють важкорозчинні солі феруму.



При гідролізі цих сполук, являючих собою солі слабкої кислоти і сильного лугу, виникають іони гідроксилу, сприяючі утворенню пасивуючого нерозчинного шару.

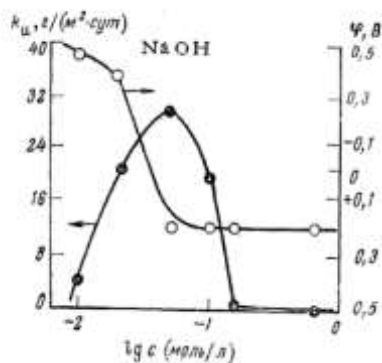
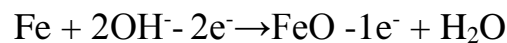


Рис. 2.2 Вплив добавок NaOH до 0,1N Na_2SO_4 електродний потенціал та істину швидкість розчинення сталі

Застосовуючи їх, можна повністю призупинити корозію заліза і його сплавів. Це наочно ілюструється кривими, представленими на рис. 2.2. Додавання до сульфату натрію (0,1N Na₂SO₄) невеликих концентрацій лугу сильно зрушує потенціал в позитивну сторону. При відношенні [Na₂SO₄]: [NaOH] = 1:2 різниця в потенціалах сталі в електроліті без інгібітора і з ним досягає 0,7 В. Все це вказує на сильні пасивуючі властивості гідроксильних іонів. Починаючи з певної концентрації лугу, потенціал сталі перестає змінюватися, незважаючи на те, що концентрація лугу в електроліті збільшується. Справжня швидкість розчинення сталі в залежності від концентрації лугу змінюється за наступним законом: спочатку при додаванні лугу до сульфату справжня швидкість корозії зростає, досягає максимального значення, після чого починає падати [15, 16].

При достатній концентрації іонів гідроксилу в електроліті стає можливим утворення пасивуючого оксиду за рахунок кисню гідроксилу по реакції



без зовнішньої анодної поляризації. Іони водню з гідроксилу з'єднуються з іншим гідроксидом, утворюючи воду, як зазначено нижче [12]:

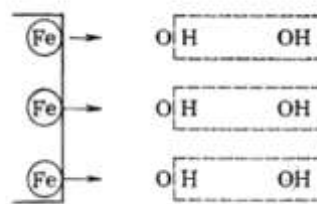


Рис. 2.3 Схематичне зображення утворення оксидних плівок на поверхні металу

Солі слабкої кислоти та сильного лугу мають переваги перед звичайними лугами, оскільки іони гідроксилу, що витрачаються на утворення пасивуючого шару, автоматично поповнюється зв рахунок гідролізу

Слід мати на увазі, що дія розглянутих інгібіторів полягає не тільки в збільшенні концентрації гідроксил-іонів, необхідних для утворення пасивуючих шарів. Тут проявляється ще й специфічна дія самих аніонів. На це, наприклад, вказує залежність потенціалів пасивації і струмів пасивації від природи аніону, а також те, що захисні концентрації інгібіторів при однаковому значенні рН різні. Зміна складу захисних плівок також свідчить про специфічний вплив самих аніонів. Майн і Ментор [14], зокрема, показали, що окисна плівка, що виникає на залізі в 0,1N Na_2HPO_4 , складається з $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ з впровадженими в неї частинками $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

2.3 Захисна дія адсорбційних інгібіторів

Поширені представники - органічні аміни (триетиламін чи моноетиламін).

Механізм дії: аміни мають на атомі нітрогену гібридну орбіталь з парою електронів, тому вони адсорбуються на поверхні металу, закриваючи її поверхню, що гальмує процес відновлення розчиненого у воді кисню.

Органічні аміни мають помірну ефективність та не утворюють область пасивації.

Основний механізм захисту металів, згідно адсорбційної теорії пасивності, полягає в насиченні валентностей поверхневих атомів металу шляхом утворення хімічних в'язей з адсорбуються атомами кисню. Цей хімічний варіант теорії передбачає утворення неактивного поверхневого шару металу, пов'язаного з атомами кисню. Можливість плівкового гальмування анодного процесу при виникненні пасивності адсорбційної теорією не заперечується; однак основною причиною гальмування вважається зміна стрибка потенціалу в подвійному електричному шарі за рахунок адсорбції атомів кисню, яке сильно ускладнює анодний процес [15, 17].

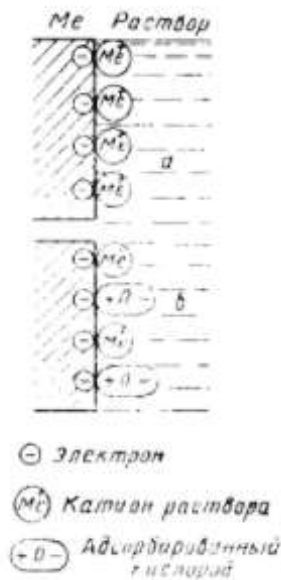


Рис. 2.4 Схема іонного стрибку потенціалу (а) і складного адсорбційно-іонного стрибку потенціалу (b) виникненні адсорбційної пасивації

Передбачається, що для виникнення пасивного стану немає необхідності в повному заповненні всієї поверхні адсорбованими кисневими атомами; для цього достатньо адсорбції кисню тільки на найбільш активних анодних ділянках (по кутах і на ребрах кристалічної решітки металу). У цьому варіанті адсорбційна теорія є подальшим розвитком плівкової теорії при допущенні порушення суцільності захисного шару [17].

Адсорбований мономолекулярний шар кисню, як правило, має більшу хімічну стійкість, ніж фазовий окисел того ж металу. Зазначені обставини дають можливість пояснити явище пасивності заліза в розчині лугів в умовах, коли фазової оксиди заліза у вільному стані розчинні. Відомо також, зокрема, що адсорбційно-киснева плівка на вольфрамі не відновлюється воднем при 1200 °С, в той час як фазовий окисел вольфраму відновлюється воднем вже при 500° С.

По іншому, електрохімічний варіант адсорбційної теорії пасивації, що розвинули Б. В. Ершлер, А. І. Фрумкін, Б. Н.Кабанов, Я. М. Колотиркін і ін., механізм пасивації полягає в тому, що кисневі атоми, адсорбуючись на металі,

утворюють електричні диполі за рахунок часткової зниженні кисневого атома електроном металу [15, 17].

Явище пасивації металів має величезну практичне значення. Про це свідчить той факт, що саме пасивність забезпечує необхідну корозійну стійкість конструкцій і виробів, що виготовляються з сталей, алюмінію, титану та інші нестійких металів і сплавів у багатьох природних і технологічних середовищах. Широко застосовується самопасивація металічних матеріалів, яка досягається шляхом їх легуванням добавками корозійностійких металів (наприклад Pd або Mo в сплавах на основі Ti). Для підвищення корозійної стійкості обладнання використовується анодний захист, заснований на підтримуванні електродного потенціалу в пасивній області за допомогою зовнішнього джерела струму.

Порушення пасивації металів – часто є причиною виходу з ладу обладнання, аварій, передчасних ремонтів. З іншого боку, пасивація може ускладнювати деякі процеси (наприклад електрохімічну розмірну обробку, електроосадження металів), різко знижувати потужності характеристик електрохімічних джерел струму, таких як свинцеві і літій-йонні акумулятори і т. д.

Проведено дослідження [18] інгібіторної суміші для захисту сталевих металоконструкцій з сталі 45, що має контакт з хлорид-йонами. Доведено ефективність гальмування корозійних процесів бінарною сумішшю безилбеноату та силікату натрію. Механізм дії даної суміші пояснений утворенням адсорбційних плівок на поверхні сталі полярних молекул з утворенням бензоату натрію на катодних ділянках.

2.4 Використання діаграми Пурбе для обґрунтування захисних ефектів інгібіторних добавок

Для цілеспрямованої розробки ефективних інгібіторних композицій доцільно використовувати діаграму Пурбе.

Для визначення умов термодинамічної можливості перебігу електрохімічної корозії сталі у водних середовищах, областей її стійкості та можливої пасивації в цій роботі застосовують діаграму стану системи Fe – H₂O (діаграма Пурбе).

Ця діаграма являє собою залежність електродного потенціалу усіх можливих рівноваг в системі Fe – H₂O від рН [9].

Лінії графіка Пурбе поділяють площину графіка на області термодинамічної стабільності для вільного або іонного Fe.

У таблиці наведено можливі рівноваги в системі Fe-H₂O, в якій беруть участь метали, їх іони, кисень, водень, вода, їх іони та відповідні рівняння сполучення [19].

Отже, металевий стан заліза термодинамічно стабільний в області, розділеній лініями 1, 2 і 3 і осями. Якщо потенціал і рН відповідають цій області, металеве залізо термодинамічно стабільне, і корозію виявити неможливо. Гідратовані іони Fe²⁺ в розчині термодинамічно стабільні в області, обмеженій рівноважними лініями 1, 7 і 4, 9.

У цих умовах метали нестабільні і піддаються корозії, оскільки утворюються призначені їм іони. Це також відбувається в області між рядами 9 і 10, де при високому потенціалі процес корозії призводить до утворення іонів Fe. При потенціалі і рН в області між лініями 3, 8, 6 залізо виявляє корозію і утворює рН в розчині аніона HFeO₂, за цих умов HFeO₂ є термодинамічно стабільною формою системи Fe–H₂O.

Площа між лініями 2, 7, 5, 8 відповідає стійкості твердого гідроксиду заліза (II), а площа над пунктирними лініями 10, 4, 5, 6 відповідає твердому гідроксиду заліза (III). За цих умов металевий стан заліза термодинамічно нестабільний, але в першому випадку виникає захисна плівка $\text{Fe}(\text{OH})_2$ через корозію поверхні металу, тоді як у другому випадку - ще більш стійка захисна плівка $\text{Fe}(\text{OH})_3$. Описує пасивацію поверхні металу [19].

Таблиця 2.1

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 $T=298,5\text{K}$ [19]

Електродний потенціал, В	Електродна рівновага
1) $E_1 = -0,440 + 0,0296 \lg$	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$
2) $E_2 = 0,047 - 0,059 pH$	$Fe(OH)_2 + 2H^+ + 2e^- = Fe + H_2O$
3) $E_3 = 0,493 - 0,0886 pH + 0,0296 \lg a_{HFeO_2^-}$	$HFeO_2^- + 3H^+ + e^- = Fe + 2H_2O$
4) $E_4 = 1,057 - 0,1766 pH - 0,0592 \lg a_{Fe^{2+}}$	$Fe(OH)_3 + 3H^+ + e^- = Fe^{2+} + 3H_2O$
5) $E_5 = 0,179 - 0,0592 pH$	$Fe(OH)_3 + H^+ + e^- = Fe(OH)_2 + H_2O$
6) $E_6 = -0,810 - 0,059 \lg a_{HFeO_2^-}$	$Fe(OH)_3 + e^- = HFeO_2^- + H_2O$
7) $pH = 1/2(13,29 - \lg a_{Fe^{2+}})$	$Fe^{2+} + H_2O = Fe(OH)_2 + 2H^+$
8) $pH = 18,30 - \lg a_{Fe^{2+}}$	$HFeO_2^- + H^+ = Fe(OH)_2$
9) $E_9 = 0,771 - 0,0592 \lg \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}}$	$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$
10) $pH = 1/3(13,29 - \lg a_{Fe^{3+}})$	$Fe^{3+} + 3H_2O = Fe(OH)_3 + 3H^+$
a) $E_H = 0,186 - 0,0592 pH$	$2H^+ + 2e^- = H_2$
b) $E_{O_2} = 1,218 - 0,0592 pH$	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$
	$[P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм.}]$
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$
	$[P_{O_2} = 0,21 \text{ атм.}]$

Ця діаграма (рис. 2.1) дає змогу визначити, які деполяризатори виникають внаслідок реакцій сполучення — відновлення іонів водню H^+ чи розчинених молекул кисню O_2 — відбувається корозійно-окисний процес металу. Оскільки розглядаються процеси, що відбуваються у водних розчинах, важливо знати положення певного електрода щодо водневого та кисневого електродів за однакових умов. на рис. 2.5 лінії відображають взаємозв'язок між рівноважним потенціалом E та pH водневого (а) та кисневого (в) електродів. Корозія металів з водневою деполяризацією відбувається в розчинах, що контактують з атмосферою з парціальним тиском водню $P_{H_2} = 5 \cdot 10^{-7} \text{ атм.}$

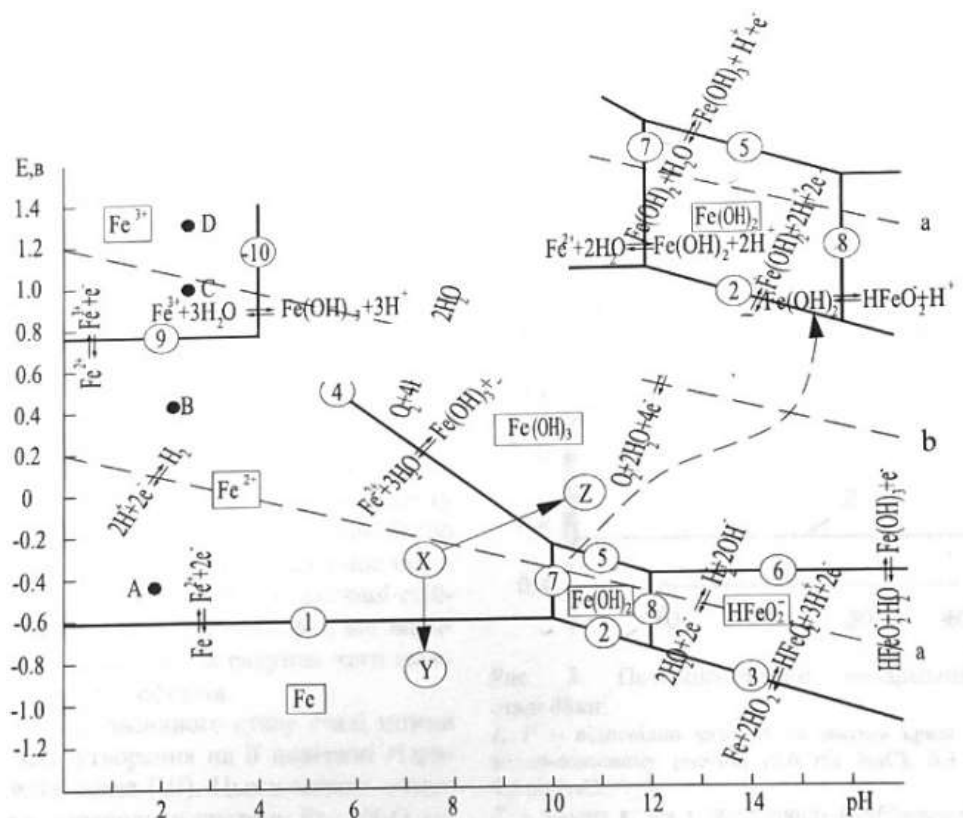


Рис. 2.5 Діаграма Пурбе

З огляду на це, щоб визначити термодинамічну можливість деполаризованої корозії металів воднем, потенціал водневого електрода при різних значеннях рН розраховують за рівнянням Нернста (див. табл. 2.1):

$$E_H = E_H^0 + 2,303 \frac{RT}{2F} \lg \frac{a_{H^+}^2}{P_{H_2}}$$

або

$$E_H = 0,186 - 0,0592 pH,$$

де E_H^0 - стандартний потенціал водневого електрода:

$$E_H^0 = 0.$$

Тому в області потенціалу нижче рівня рівноваги водневого електрода (див. рис.2.5) (нижче лінії «а») його рівновага зміщується в бік відновлення іонів H^+ у гідратованому стані та електронами від спряженої реакції окиснення металевого

заліза до іонів Fe^{2+} . І навпаки, при потенціалах вище а - лінії баланс електродів зміщується в протилежному напрямку в міру вивільнення електронів. За цих умов окислення заліза і деполяризація водню в розчині стають неможливими [9, 12].

Подібно до лінії а, лінія b відображає оборотну кисневу електродну залежність – рН, і ділиться на дві області: при потенціалах нижче лінії рівновага електрода зміщується в бік продукту відновлення молекулярного кисню та асиміляції електронів, тоді як за цих умов кисню .

І навпаки, при рівноважних потенціалах вище b-лінії з вивільненням електронів та утворенням O_2 спостерігається зміщення рівноваги електродів у протилежний бік, і окислення металу не відбувається [19].

На рис 2.5 показано стан пасивації сталі, який можна очікувати в області утворення гідратованого оксиду заліза(III) на її поверхні. Наприклад, цього можна досягти шляхом перенесення системи $Fe-H_2O$ з початкової точки X в точку Z.

Ця діаграма надає докази можливих способів захисту сталі від корозії. Тому у разі зміщення потенціалу системи $Fe-H_2O$ в негативному напрямку, наприклад, починаючи з точки Y (рис. 2.5), вона переходить в область термодинамічної стійкості металевого заліза. На цьому принципі засновані широко використовувані методи металевого катодного захисту.

Ці ідеї є основою для розробки комбінованих інгібіторів для захисту сталі від корозії в сольових розчинах. Потенціостатичні поляризаційні дослідження (потенціостат П-5827М) підтвердили їх високу ефективність.

2.5 Використання синергічних композицій інгібіторів для захисту металу від корозії

Застосування окремих інгібіторів є помірно ефективним, тому більш ефективними є бінарні комбінації інгібіторів з різними механізмами дії.

При гідролізі силікатів утворюється лужне середовище, яке сприяє перетворенню системи Fe–H₂O в зоні формування Fe(OH)₃.

Використання бінарної комбінації окислення та сольової пасивації (наприклад $NaNO_2 + Na_2SiO_3$) дозволяє утворювати змішані пасиваційні плівки, що складаються з гідратованих іонів заліза ($Fe \cdot H_2O$) і солей Fe^{2+} на металевих поверхнях [20].

Суміші інгібіторів окисидної пасивації та адсорбованих амінів (наприклад, триетиламін) є більш ефективними, ніж ефективність окремих інгібіторів.

Ефективність інгібіторної композиції залежить не тільки від природи інгібітора, а й від концентрації інгібітора в бінарній суміші. Співвідношення концентрацій двох інгібуючих композицій визначали експериментально за допомогою потенціометра. Найкращий захист від корозії сталі 08НР досягається використанням бінарної комбінації нітриту та силікату натрію $NaNO_2 : Na_2SiO_3 = 1 : 2$ [20].

Механізм дії інгібуючої композиції та піттингу досліджували шляхом експериментального видалення потенціостатичних кривих та побудови карт поляризації.

1 і 2 криві - відновлення до фізіологічного розчину без інгібітора;

1'-крива, відновлення розчиненого у воді кисню.

2- Анодні криві розчинення металу.

Анодна крива 2 характеризує процес розчинення металу в активній зоні.

Збільшення густини струму без зміни електродного потенціалу свідчить про утворення точкових пошкоджень на поверхні металу. За наявності інгібуючих добавок електродний потенціал сталі 08НР зміщувався до позитивного значення.

E_m – електродний потенціал пітингоутворення;

E_k – електродний потенціал корозії

$\Delta E = E_m - E_k$ – область пасивації.

Висновок:

1) Чим більше довжина зони пасивації (ΔE), тим більша ефективність інгібітора або його складу.

2) При відсутності інгібуючих речовин швидкість розвитку корозійних процесів визначається граничним диференціальним струмом катодного процесу ($i_{ГД}$).

3) За наявності гальмуючих речовин швидкість корозійних процесів визначається струмом поверхневої пасивації

4) Ефективність інгібітора корозії гарантується мінімальним значенням потенціалу корозії електрода (E_k) [9, 20].

Синергетичний ефект характеризується феноменом суперадитивності - ефективність інгібіторної суміші більша за суму індивідуальних ефективностей сполук, що містяться в цій суміші.

Внутрішньо молекулярна синергія заснована на адсорбції катіонних та аніонних функціональних груп до молекул, що зменшує міжмолекулярне відштовхування адсорбованих молекул і сприяє утворенню більш щільної адсорбції. Існування синергії залежить від розташування гетероатомів в молекулах інгібітора, синергічних ефектів в їх молекулах, підтримки захисної дії композиції при зниженні концентрації одного компонента і збільшенні концентрації іншого.

Синергетичний ефект існує в сумішах оксигалогенідів з молібдатами і вольфраматами за рахунок поєднання пасивації оксианіонами та стабілізації оксигенатами металів. Синергетичний ефект у нейтральному водно-сольовому середовищі обумовлений покращеними пасивними властивостями неокислювальних компонентів за рахунок додавання окиснювачів, що призводить до утворення захисних плівок, пасивованих оксидом і сіллю.

У роботі [21] підтверджено збільшення ефективності гальмування корозійних процесів у при використанні бінарної суміші інгібіторів різного механізму дії, за допомогою чого досягається пасивація сталі у великому діапазоні значень електродного потенціалу.

Синергетичний ефект був також продемонстрований у сумішах оксигалогенідів з молібдатами та вольфраматами за рахунок поєднання пасивації оксианіонами та стабілізації оксигенатами металів [20, 21].

Синергетична дія композицій дозволяє досягти високого ступеня захисту сталі навіть при низьких концентраціях компонентів, тому їх цілеспрямована розробка є перспективним напрямком для створення надійних методів захисту сталі від корозійного пошкодження.

РОЗДІЛ 3 ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експериментальна частина даної бакалаврської роботи полягає у дослідженні ефективності захисної дії бінарної композиції інгібіторів у водно-сольовому розчині (модель водопровідної води) інгібіторами метанітробензоатної кислоти та силікатом натрію на прикладі сталі СТ-20.

3.1 Вихідні дані

У даному параграфі наведені характеристики речовин, що використовувалися як складові модель водопровідної води, а також речовини, що використовувалися в якості інгібіторів метанітробензоатна кислота та силікат натрію.

3.1.1 Модель водопровідної води

Таблиця 3.1

Склад змодельованого розчину водопровідної води

Назва речовини	Концентрація, г / дм ³
NaCl	0,3
Na ₂ CO ₃	0,3
NaHCO ₃	0,3

3.1.2 Мета силікат натрію, 9-водний

Кваліфікація: ЧДА

Стандарт: 4239-77

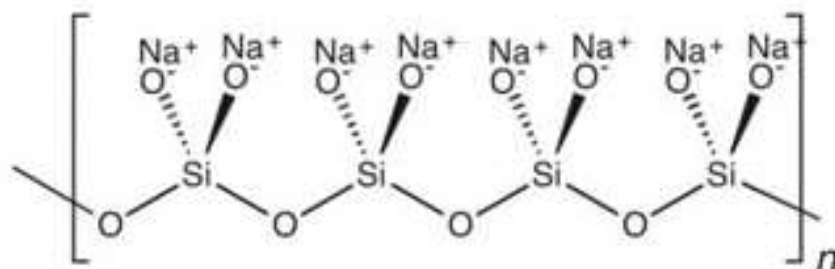


Рис. 3.1 структурна формула силікату натрію

Таблиця 3. 2

Фізичні властивості та хімічний склад мета силікату натрію 9-водного [22]

№	Назва показника	Вимоги за стандартом	Результати аналізу даного зразку
1	Оксид натрію (Na_2O)	19 - 23	19 - 23
2	Відношення масових часток оксиду натрію (Na_2O) та кремній діоксиду (SiO_2)	1,00 – 1,06	1,00 – 1,06
3	Оптична густина 5% - го розчину	0,05	0,05
4	Масова доля домішок, %, не більше:		
5	Сульфати (SO_4)	0,01	0,01
6	Діоксид карбону(CO_2)	дослідження	дослідження

7	Хлориди(<i>Cl</i>)	0,01	0,01
8	Алюміній (<i>Al</i>)	0,005	0,005
9	Залізо (<i>Fe</i>)	0,005	0,005
10	Свинець (<i>Pb</i>)	0,001	0,001

3.1.3 Метанітробензоатна кислота

М-нітробензойна кислота це речовина світло-жовтого кольору у формі кристалічного порошку. МНК нерозчинна у воді, хлороформі та бензолі, але легко розчинна в етанолі та етері [23].

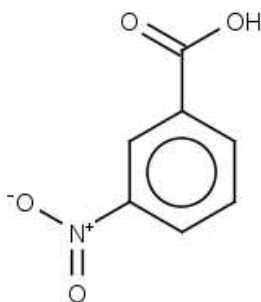


Рис. 3.2 структурна формула метанітробензоатної кислоти

Таблиця 3.3

Основні показники м-нітробензоатної кислоти

Назва показника	Дані
Вміст МНК у суміші	99,6
Молярна маса, г/моль	167,1208
Температура плавлення, °С	142
Класифікація	«ч»

Стандарт	ТУ 6-09-19-79
----------	---------------

3.1.4 Характеристика сталі СТ 20

Сталь СТ-20 – це якісна нелегована сталь. Дану марку сталі використовують для вироблення металоконструкцій, які призначені для експлуатації апаратури при температурі від -40 до 450 °С.

Сталь 20 використовується у таких галузях як: машинобудівна. виготовлення апаратури (наприклад нагрівних елементів, котлів та посудів). У нелегованому вигляді даний матеріал використовується як якісна ластова чи сортового прокату сталь, як матеріал для такого обладнання виробництва як трубопроводи, колектори, тощо. Також для виготовлення певної арматури, наприклад шпінелі, валів та шестерень, Сталь 20 необхідно піддати термо-хімічній обробці (азотування, цементация, тощо), у наслідок чого матеріал набуває вищої поверхневої твердості та покращуються зносостійкісні властивості.

Розглянемо хімічний склад сталі СТ-20 згідно до ДСТУ 7809:

Таблиця 3.4

Хімічний склад сталі СТ-20 [24]

Найменування хімічного елементу	Вміст елементу у сплаві СТ-20, %
C	0,17 – 0,24
Si	0,17-0,37
Mn	0,35 – 0,65
P	<0,035
S	<0,040
Cr	<0,25
Cu	<0,30

Ni	<0,30
----	-------

Для застосування зразків металу у даному дослідженні необхідно провести підготовку зразків.

У таблиці 3.4 наведенні вихідні дані зразків сталі СТ-20

Таблиця 3.5

Вихідні дані зразків сталі СТ20

Зовнішній вигляд та номер зразку за порядком	 1	 2	 3	 4
Маса зразку, г	11,8444	11,2264	11,0381	11,0709
Повна площа поверхні зразку, м ²	0,0936	0,0864	0,09	0,08865
Зовнішній вигляд та номер зразку за порядком	 5	 6	 7	 8
Маса зразку, г	11,2267	10,9336	10,2025	10,8434
Повна площа поверхні зразку, м ²	0,0936	0,0936	0,0864	0,0864

3.2 Методики виконання експериментальної частини

Для виконання даного дослідження – визначення ефективності бінарних композицій на основі мета-нітробензоатної кислоти з силікату натрію було використано такі методи як метод ізомолярних серій та масометрія. Для визначення рН застосовувався метод потенціометрії, а також метод визначення корозійного електродного потенціалу.

3.2.1 Метод ізомолярних серій

Для визначення екстремумів проти корозійного захисту сталі, за оптимального співвідношення концентрацій інгібіторів в бінарних композиціях використовують метод ізомолярних серій. Цей метод полягає у використанні розчинів з різними співвідношеннями молярної концентрації компонентів, але зі сталою сумарною концентрацією в бінарній суміші.

Метою даного методу є визначення співвідношення концентрацій інгібіторів, за якого спостерігається найбільш ефективний захист металу від корозії.

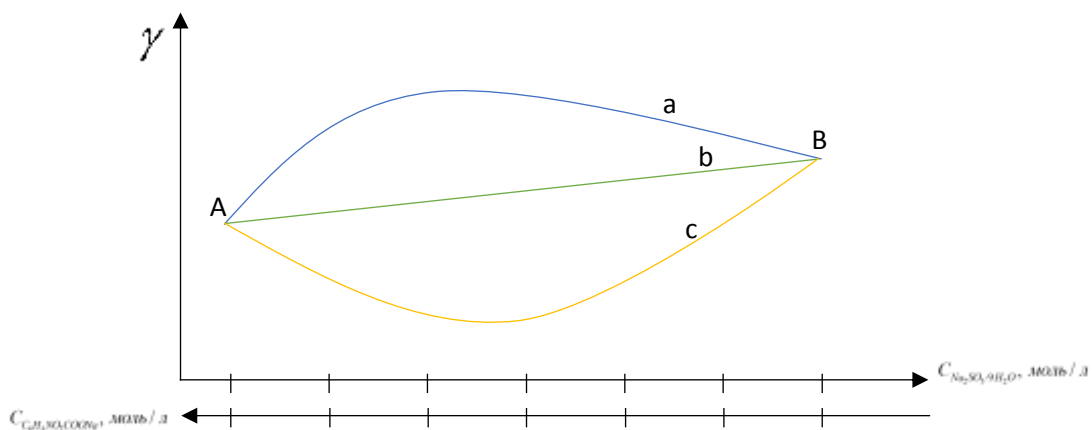
Таблиця 3.6

Співвідношення інгібіторів, що використані під час методу ізомолярних серій

Номер розчину	Концентрація силікату натрію дев'ятиводного, моль/л	Концентрація метанітробензоату натрію, моль/л
Розчин 1	0,006	0
Розчин 2	0,005	0,001

Розчин 3	0,004	0,002
Розчин 4	0,003	0,003
Розчин 5	0,002	0,004
Розчин 6	0,001	0,005
Розчин 7	0	0,006
Розчин 8 (МВВ)	-	-

Визначення найбільш ефективної композиції відбувається шляхом побудови графіку залежності коефіцієнту гальмування корозії від концентрацій інгібіторів



$$(\gamma = f(C_i)).$$

Рис.3.3 Графік залежності коефіцієнту гальмування корозії від концентрацій інгібіторів ($\gamma = f(C_i)$)

Точки А і В показують ефективність індивідуального інгібітору в розчині метанітробензоату та силікату натрію відповідно.

Під час утворення інгібіторних композицій може відбуватися одне з трьох явищ зображених на даному графіку відповідно лініями а, b і с:

- a) Нададитивність, або синергізм;
- b) Адитивність – явище, при якому ефективність суміші не перевищує ефективність індивідуальних інгібіторів;
- c) Антагонізм – явище, при якому ефективність інгібіторної композиції нижча, ніж ефективності індивідуальних інгібіторів.

3.2.2 Масометричний метод визначення швидкості корозії

Цей метод полягає у визначенні втрати маси металу під час електрохімічної корозії з урахуванням площі зразка і часу експозиції зразків у водно-сольовому розчині в присутності інгібіторних композицій.

За результатами проведених досліджень розраховують масометричний показник швидкості корозії (K_m), коефіцієнт гальмування (γ) і ступінь захисту (Z).

1) Масометричний показник характеризує зміну маси металу під час перебігу корозійного процесу за одиницю часу на одиниці площі його поверхні. Даний показник записується K_m і вимірюється в ($\text{г}/\text{м}^2 \cdot \text{год}$). Його розраховують за формулою:

$$K_m = \frac{m_n - m_k}{S \cdot \tau} = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau}$$

де m_n – маса металу до початку корозійного процесу, г;

m_k – маса металу після корозійного процесу, г;

Δm – зміна маси металу під час корозійного процесу, г;

S – повна площа поверхні металу, м^2 ;

τ – час перебігу корозійного процесу, год;

Для побудови порівняльного графіку бінарних сумішей інгібіторів необхідно провести розрахунок коефіцієнту гальмування швидкості корозії (γ):

$$\gamma = \frac{K_m}{K_{m(\text{інг})}}$$

Даний показник показує, у скільки разів зменшується швидкість корозійного процесу у наслідок використання інгібіторів.

Ступінь захисту металу (Z) – виражає у зменшення швидкості корозії у відсотках:

$$Z = \frac{K_{m(\text{інг})} - K_m}{K_{m(\text{інг})}} \cdot 100\% = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) \cdot 100\%$$

В дипломній роботі за значеннями масометричного показника було розраховано глибинний показник K_h і струмовий показник i .

2) Глибинний показник – характеризує ступінь проникнення корозійного ураження металу за одиницю часу. Позначається як K_h , вимірюється в мм/рік. Даний показник визначається за формулою:

$$K_h = \frac{h}{\tau}$$

де h – глибина корозійного ураження, мм;

τ – час перебігу корозійного процесу, год;

Між глибинним та масометричним показниками можна провести зв'язок шляхом математичних перетворень.

Розпишемо зміну маси як добуток густини, площ поверхні та глибини:

$$\Delta m = S \cdot h \cdot \rho$$

Виведемо з даного рівняння формулу для розрахунку глибини:

$$h = \frac{\Delta m}{S \cdot \rho}$$

З даної рівності виходить, що глибинний показник дорівнює

$$K_h = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau \cdot \rho}$$

Для того, щоб підставити у дану рівність масометричний показник, потрібно зрівняти величини, у яких вимірюються дані показники. Для того, щоб мати змогу використовувати густину в г/см^3 , потрібно поділити рівняння на тисячу; щоб

використати масометричний показник в $\text{г/см}^2 \cdot \text{год}$, потрібно помножити рівняння на 8760. Врахувавши це, ми отримаємо рівняння зв'язку K_h і K_m :

$$K_h = \frac{K_m \cdot 8,760}{\rho}$$

3) Струмовий показник – характеризує швидкість струму на анодній ділянці, тобто силу струму, що протікає на одиниці площі; позначається як i та вимірюється в А/см^2 :

$$i = \frac{I}{S}$$

Даний показник також має зв'язок з масометричним показником:

Запишемо закон Фарадея та виразимо з нього силу струму:

$$m = k \cdot q = \frac{Mr}{n \cdot F} \cdot q$$

де $q = I \cdot \tau$

Звідси:

$$m = \frac{Mr \cdot I \cdot \tau}{n \cdot F} \Rightarrow I = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{Mr \cdot \tau}$$

Виведемо силу струму зрівняння струмового показники та прирівняємо її до попереднього рівняння:

$$I = i \cdot S = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{Mr \cdot \tau}$$

Звідси:

$$i = \frac{\Delta m \cdot n \cdot F}{Mr \cdot \tau \cdot S} = \frac{K_m \cdot n \cdot F}{Mr \cdot 10^4 \cdot 3600}$$

По аналогії з попереднім виведенням зв'язку між K_m і K_h , потрібно додати множники для того щоб використовувати масометричний показник не змінюючи його.

Для застосування зразків металу у даному дослідженні необхідно провести підготовку зразків.

Спочатку проводять зачищення металу від іржі та корозійних уражень, згодом необхідно промити зразки металу під струменем проточної води. Для

усунення жирової плівки необхідно обробити етиловим спиртом (C_2H_5OH 96%) та дистильованою водою. Потім зразки металу необхідно висушити в сушильній шафі та, після охолодження, зважити. Після чого можна використовувати матеріал для подальших етапів експериментальної частини [24].

Необхідно зауважити, що після оброблення проточною водою, зразки сталі СТ-20 не можна брати руками, оскільки це може вплинути на експеримент, шляхом збільшення жирової плівки. Для переміщення зразків необхідно використовувати щипці або пінцет.

3.2.3. Визначення електродного потенціалу

Потенціометрія – це метод електрохімічного дослідження, в основі якого лежить вимірювання рівноважних потенціалів індикаторних електродів. Дана величина залежить від таких чинників як умови проведення дослідження, природа і концентрація компонентів розчину [25].

Потенціометричний метод дозволяє визначити також електрорушійну силу гальванічних елементів, а також концентрацію або активність певних іонів. З цього можна зробити висновок, що даний метод можна застосовувати для моніторингу перебігу реакції, та аналізу концентрацій продуктів та реагуючих речовин.

Для застосування потенціометричного вимірювання необхідно використовувати електроди комбіновані або двох видів – індикаторний електрод та електрод порівняння, значення потенціалу якого залишається сталим незалежно від складу рідини, що аналізується.

Зазвичай, як електрод порівняння використовують хлорсрібний електрод. Його електродний потенціал має значення 0,201 В.

Використовуються два методи потенціометричних методів – пряме та титрування.

Пряма потенціометрія заснована на дослідженні потенціалу індикаторного електроду та активності або концентрації іона, що зв'язаний з даним електродом.

Потенціометричне титрування застосовується для дослідження зміни потенціалу індикаторного електроду в розчині, залежно від кількості реагенту що доданий в даний розчин (титранту) [25].

Під час визначення такого показника як рН середовища застосовують скляний електрод та електрод порівняння (хлорсрібний). При поєднанні цих двох електродів утворюється гальванічний елемент. Даний набір електродів можуть мати вигляд роздільних пристроїв, або ж скляні комбіновані електроди.

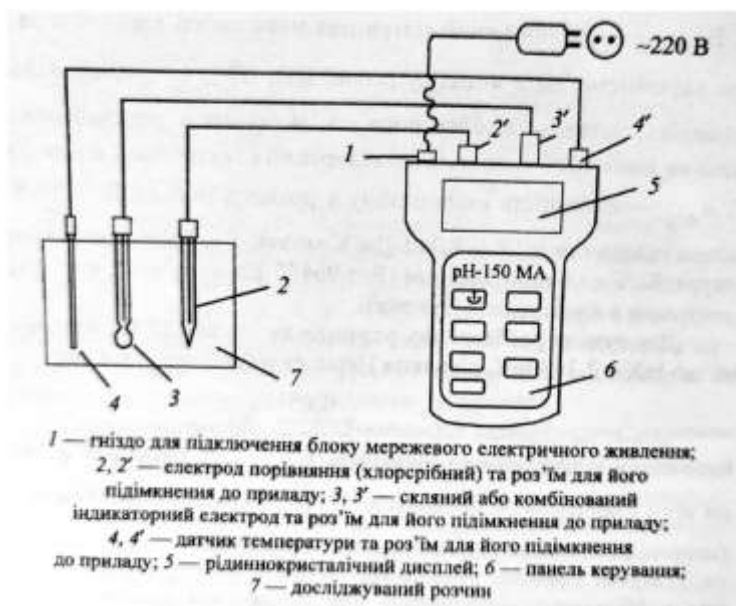


Рис. 3.4 Прилад для проведення потенціометричних досліджень
(марка рН – 150 МА)

3.2.4 вимірювання рН

Під час визначення рН корозійного середовища використовують хлорсрібний скляний електрод. У дослідженні було використано комбінований електрод, що складається з двох електродів. Суть методу полягає у тому, що під час заглиблення електроду в досліджуване середовище електрод отримує електро рушійну силу (ЕРС) пропорційну рН даного розчину або відношення концентрацій відновленої та окисленої форм речовини. Отримані значення ЕРС або рН відображається на дисплеї. [25].

Було визначено корозійний потенціал шляхом застосування вольтметра високого опору. Час вимірювання залежить від терміну балансування катодної та анодної реакцій, що матиме відображення у вигляді сталих значень вольтметра (приблизно 20-30 хв). Корозійний потенціал не є рівноважним, отже розрахунок даного параметру за допомогою рівняння Нернста не представляється можливим.

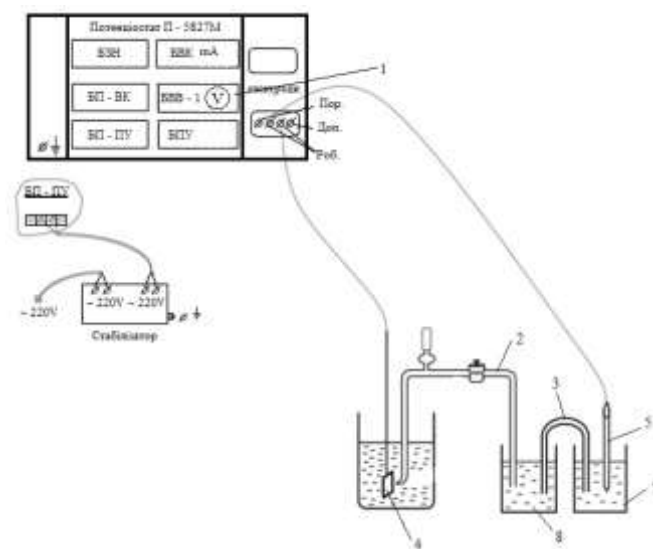


Рис 3.5. Установа для вимірювання корозійного потенціалу: 1 – високомовний вольтметр; 2 – капіляр Лугіна; 3 – агар-агаровий місток; 4 – робочий електрод, занурений у досліджуваний розчин; 5 – хлорсрібний електрод порівняння; 7 – смінь з розчином KCl; 8 – допоміжна смінь

Під час визначення електродного потенціалу необхідно врахувати, що було використано не водневий електрод, а хлорсрібний, значення потенціалу якого щодо водню становить $+0,201 \pm 3$ В. Для зручності варто використовувати

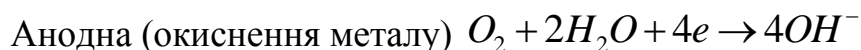
значення +0,2 В. Під час перерахунку отриманих значень на водневу шкалу необхідно використовувати певні правила:

- Якщо одержане значення електродного потенціалу щодо хлорсрібного електроду має позитивні значення, необхідно перетворити його на водневу шкалу, з відніманням 0,2 В;
- Якщо одержане значення електродного потенціалу щодо хлорсрібного електроду має негативне значення, необхідно додати 0,2 В, під час перетворенні на водневий стандарт.

3.3 Обговорення результатів

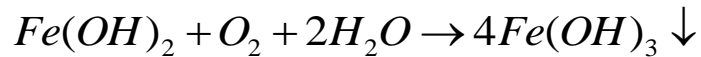
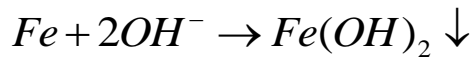
Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією у нейтральних водно-сольових середовищах перебігає за рахунок двох спряжених реакцій:

Відновлення розчиненого у воді кисню до гідроксид іонів і окиснення металу в активній області до гідратованих іонів Fe^{2+} .



Під час перебігу електрохімічної корозії метал піддається деполяризації, та переходить в об'єм розчину, де утворює нові сполуки з компонентами даного середовища. У цей же час окисник корозійно-активного середовища відновлюється шляхом приєднання електронів, які віддає метал у ході корозійного процесу.

В розчині електроліту відбуваються вторинні реакції корозії, проміжним продуктом яких є $Fe(OH)_2$, а кінцевим $Fe(OH)_3$.



Для запобігання руйнування металу застосовують речовини, що називаються інгібіторами. Механізм їх дії полягає у переведенні металу в стійкий пасивний стан, за рахунок утворення на його поверхні стійких неметалевих пасивних плівок. Інгібітори класифікують за механізмом дії на сольової, оксидної пасивації та адсорбційної інгібітори.

Результати проведених раніше досліджень показали, що інгібування сталі 08КП ефективно відбувається в присутності бінарної композиції метанітробензоат – силікат, для якої характерно явище синергізму.

Метою даної роботи було дослідження впливу синергічної композиції метанітробензоат – силікат на пасивацію сталі СТ-20, що використовується як конструкційний матеріал у виробництві магістральних трубопроводів.

За допомогою масометричного методу визначення швидкості корозії була досліджена ізомолярна серія метанітробензоат – силікат сумарній концентрації 0,006 моль/дм³. Концентрація кожного з інгібіторів наведена у Таблиці 3.6. Зразки сталі були занурені на термін 168 годин.

Для визначення екстремумів проти корозійного захисту сталі СТ-20 застосовувався метод ізомолярних серій. Цей метод полягає у використанні розчинів з однаковою сумарною концентрацією, але з різним співвідношенням молярних концентрацій компонентів бінарних сумішей.

Проведено розрахунок ефективності співвідношень інгібіторної композиції метанітробензоату та силікату натрію, що передається коефіцієнтом гальмування корозії (γ) та ступенем захисту металу (Z).

В таблиці 3.7 наведені значення масометричного показнику K_m , коефіцієнтом гальмування корозії (γ) та ступенем захисту металу (Z) для зразків сталі СТ-20 в присутності розчинів ізомолярної серії метанітробензоат – силікат сумарній концентрації 0,006 моль/дм³.

Таблиця 3.7

Показники ефективності інгібіторної композиції метанітробензоату та силікату натрію

№ розчину	Масометричний показник, K_m , г/м ² · год	Коефіцієнт гальмування швидкості корозії (γ)	ступінь захисту (Z , %)
1	0,000114	9,028	88,92
2	0,000103	10,067	90,07
3	0,000082	12,601	92,06
4	0,000108	9,559	89,54
5	0,000153	6,771	85,23
6	0,000210	4,909	79,63
7	0,000248	4,167	76,00
8 (МВВ)	0,001033	-	-

Для візуалізації отриманих даних щодо ефективності даної інгібіторної композиції було побудовано графічні залежності коефіцієнту гальмування швидкості корозії (γ) (Рис. 3.6) та ступеня захисту металу (Z) (Рис. 3.7) від співвідношення концентрацій метанітробензоату та силікату натрію.

На підставі одержаних результатів була побудована графічна залежність В таблиці 3.7 наведені значення масометричного показнику K_m , коефіцієнтом гальмування корозії (γ) та ступенем захисту металу (Z) для зразків сталі СТ-20 в присутності розчинів ізомолярної від співвідношення молярних концентрацій компонентів серії метанітробензоат – силікат сумарній концентрації $0,006 \text{ моль/дм}^3$.

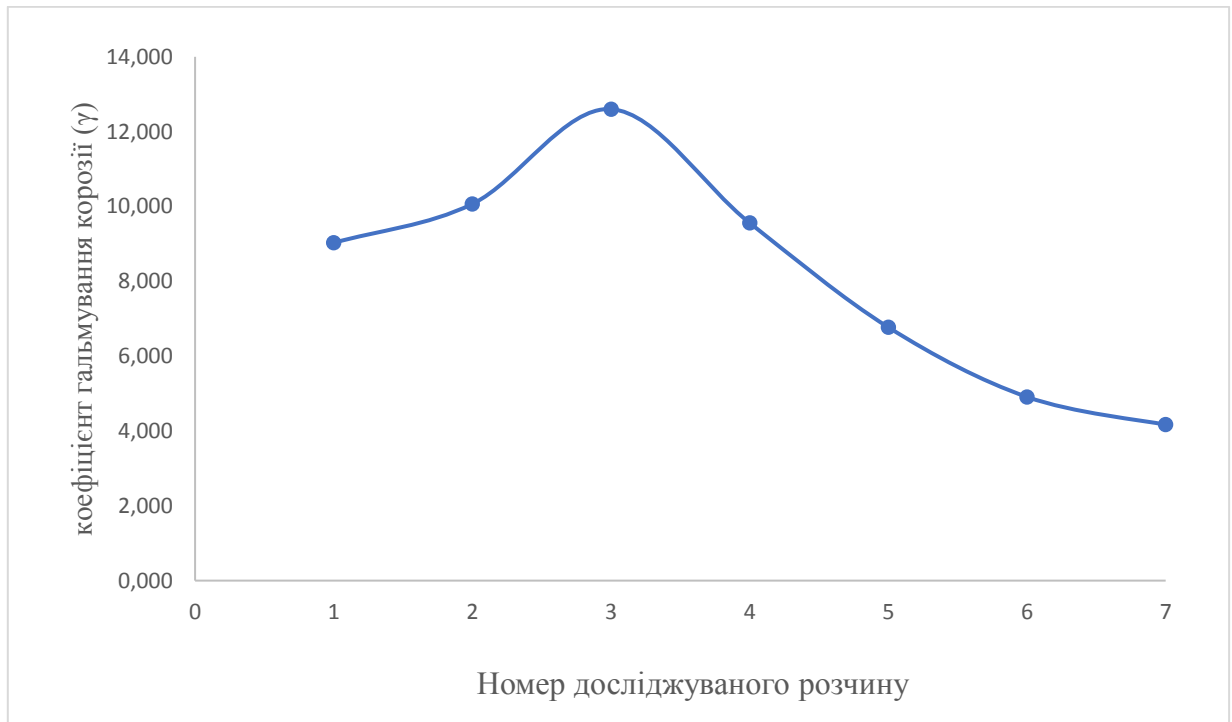


Рис. 3.6 Графік залежності коефіцієнту гальмування швидкості корозії (γ) від співвідношення концентрацій метанітробензоату та силікату натрію

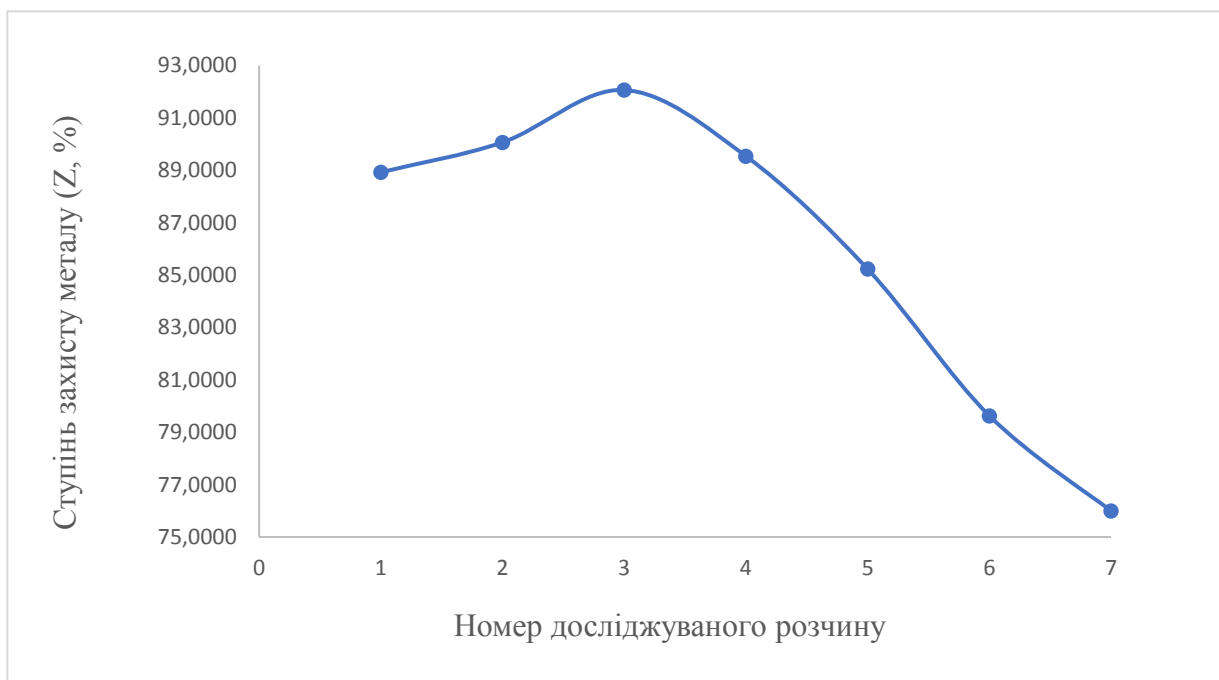


Рис. 3.7 Графік залежності ступеня захисту металу (Z) від співвідношення концентрацій метанітробензоату та силікату натрію

З графічної залежності можна побачити, наявність екстремуму протикорозійного захисту сталі СТ-20 ($Z = 92,1$) за співвідношення молярних концентрацій метанітробензоату до силікату як 1:2 з концентрацією силікату .

За результатами масометричного методу дослідження було розраховано значення глибинного та струмового показників.

Таблиця 3.8

Масометричні показники корозії сталі СТ 20

№ розчину	Маса зразку сталі СТ-20 до початку дослідження m_n , г	Маса зразку сталі СТ-20 наприкінці дослідження m_k , г	Зміна маси сталі СТ-20 Δm , г	Площа поверхні зразку; S , м ²	Масометричний показник, K_m , г/м ² · год	Глибинний показник; K_h , мм/рік	Струмовий показник; i , А/см ²
1	11,8875	11,8857	0,0018	0,0936	0,000114	$1,276 \cdot 10^{-7}$	$1,096 \cdot 10^{-8}$
2	11,2567	11,2552	0,00149	0,0864	0,000103	$1,144 \cdot 10^{-7}$	$9,826 \cdot 10^{-9}$
3	11,0583	11,0571	0,00124	0,09	0,000082	9,141E-08	$7,849 \cdot 10^{-9}$
4	11,0709	11,0693	0,00161	0,08865	0,000108	$1,205 \cdot 10^{-7}$	$1,035 \cdot 10^{-8}$
5	11,2267	11,2243	0,0024	0,0936	0,000153	$1,701 \cdot 10^{-7}$	$1,461 \cdot 10^{-8}$
6	10,9336	10,9303	0,00331	0,0936	0,000210	$2,346 \cdot 10^{-7}$	$2,015 \cdot 10^{-8}$
7	10,2025	10,1989	0,0036	0,0864	0,000248	$2,765 \cdot 10^{-7}$	$2,374 \cdot 10^{-8}$

8 (MBB)	10,8434	10,8284	0,015	0,0864	0,001033	$1,152 \cdot 10^{-6}$	$9,892 \cdot 10^{-8}$
------------	---------	---------	-------	--------	----------	-----------------------	-----------------------

За отриманими даними глибинного та струменевого показників було побудовано графічні залежності глибинного та струменевого показників від співвідношення речовин у інгібіторній композиції.

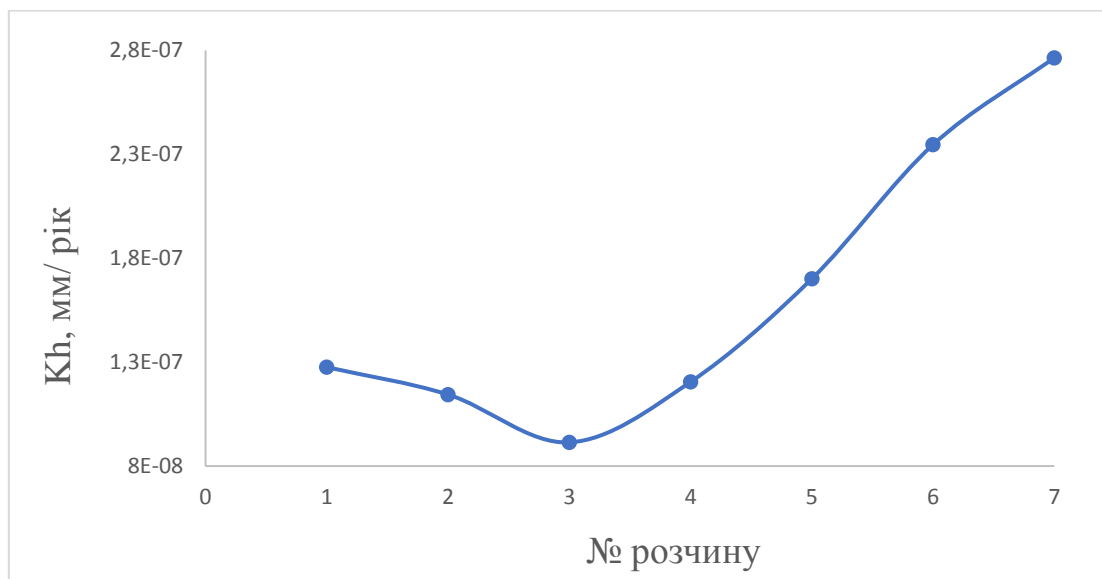


Рис. 3.8 Графічна залежність глибинного показника від співвідношення кількостей інгібіторів в розчині

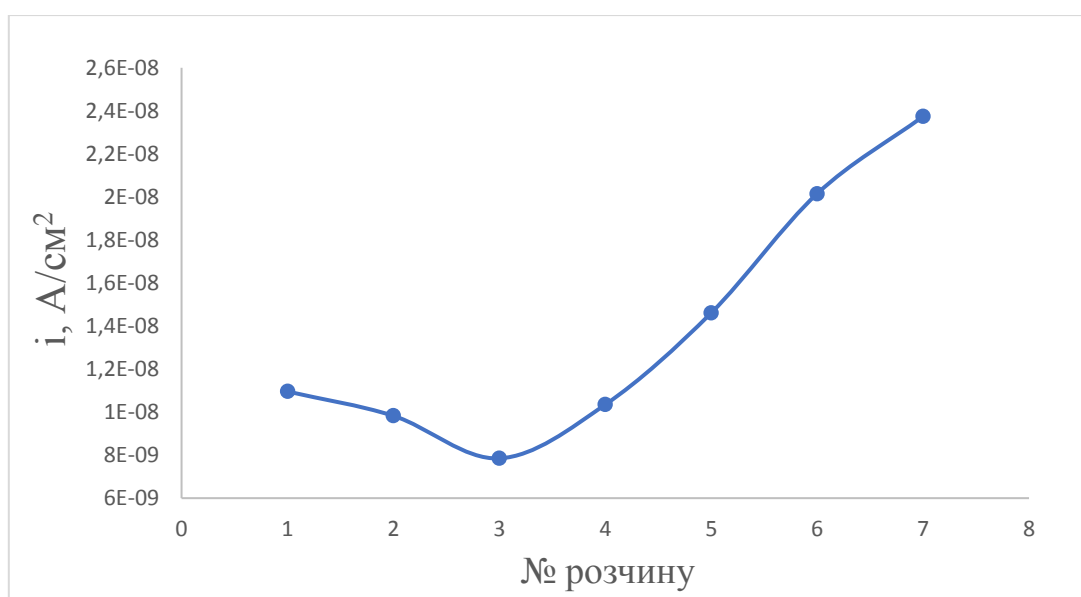


Рис. 3.9 Графічна залежність струмового показника від співвідношення кількостей інгібіторів в розчині

З графічних залежностей можна бачити наявність синергічного екстремуму протикорозійного захисту сталі СТ-20 за такого ж співвідношення молярних концентрацій метанітробензоату до силікату як 1:2.

Для визначення області потенціалів і рН, що дозволяють забезпечити пасивацію сталі СТ-20 доцільно використовувати діаграму Пурбе. Ця діаграма являє собою залежність електродного потенціалу усіх можливих хімічних рівноваг в системі Fe -H₂O від рН.

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

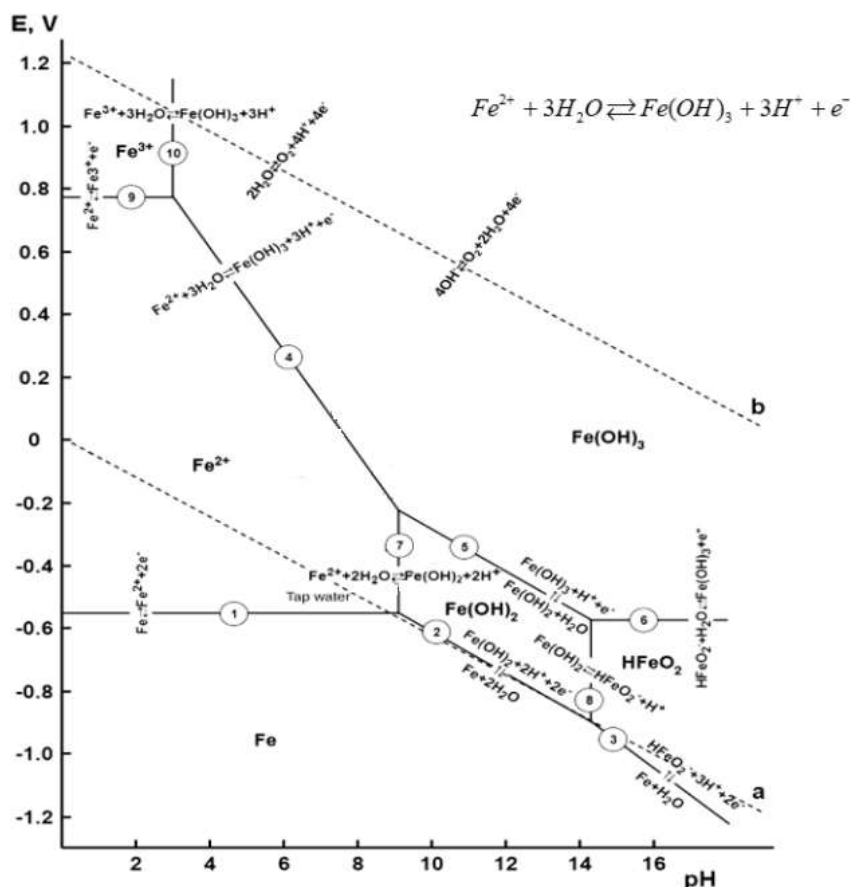
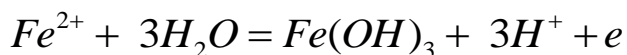


Рис 3.10 Діаграма Пурбе для системи Fe-H₂O

За електродного потенціалу -0,42 В і рН 7,36 продуктом корозії заліза в нейтральних водно-сольових розчинах є гідратовані йони феруму (II).

Для одержання захисних ефектів необхідно перевести систему Fe-H₂O в область пасивації сталі, тобто термодинамічної стійкості заліза у вигляді гідроксиду феруму (III).



Такий фазовий перехід можливо здійснити за рахунок зміщення електродного потенціалу в бік позитивних значень і рН в бік лужного середовища.

Для підтвердження цих уявлень було експериментально визначено електродний потенціал сталі СТ-20 в нейтральному водно-сольовому розчині, а також в присутності інгібіторної бінарної композиції і рН водних розчинів.

Відповідно до діаграми Пурбе за електродного потенціалу -0,08 В і рН 10,35 в присутності інгібіторної композиції зі співвідношенням метанітробензоату до силікату як 1:2 продуктом корозії заліза є гідроксид феруму (III), що вриває поверхню сталі СТ-20 захисною неметалевою фазовою плівкою змішаного складу оксиду феруму(III) і силікату феруму (II).

Таким чином синергічна композиція на основі метанітробензоату утворює оксидну фазову плівку, і силікату в свою чергу сольову фазову плівку, що забезпечує ефективний захист сталі СТ-20 від електрохімічної корозії в нейтральному водно-сольовому середовищі.

ВИСНОВКИ

1. Одним із найбільш ефективних і економічно обґрунтованих методів захисту від корозії сталі в нейтральних водно-сольових середовищах є інгібіторний метод.

2. Порівняно з ефективністю від індивідуальних інгібіторів більш високу ефективність протикорозійного захисту мають бінарні композиції інгібіторів різного механізму дії (оксидної і сольової пасивації), для яких характерно явище синергізму.

3. За методом ізомолярної серії було визначено синергічний екстремум проти корозійного захисту сталі СТ-20 за співвідношенням молярної концентрації $C_6H_4NO_2COOH : Na_2SiO_3$ як 1:2 $Z = 92,1\%$ (Табл. 3.8)),

4. Синергічна дія компонентів в бінарній композиції інгібіторів пояснюється утворенням змішаних неметалевих фазових плівок, які складаються з оксиду феруму (III) і силікату феруму (II).

5. Застосування синергічної композиції метанітробензоат-силікат в нейтральних водно-сольових середовищах дозволяє змістити електродний потенціал сталі СТ-20 в бік позитивних значень (з -0,42 до -0,08 В) і підключити середовище до рН 10,35, що забезпечує фазовий перехід. Відповідно до діаграми Пурбе, такі значення електродного потенціалу і рН забезпечують фазовий перехід системи Fe-H₂O від гідратованих йонів Fe²⁺ в область термодинамічно стійкого гідроксиду феруму (III), де забезпечується ефективна пасивація сталі СТ-20.

6. Одержані результати доцільно використовувати з метою цілеспрямованого створення бінарних композицій інгібіторів синергічної дії, що забезпечують ефективний протикорозійний захист сталі від електрохімічної корозії.

СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ

ДЖЕРЕЛ

1. Жук Н. П. «Курс теорії корозії та захисту металів»: навчальний посібник для ВНЗ – 2-е вид., стереотипне. 1976
2. Погребова І.С. Інгібітори корозії – П. КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018, 281 с.
3. Корозія та захист металів від корозії. Методичні вказівки до виконання лабораторних та контрольної робіт для студентів заочної форми навчання напрямів підготовки Укл.: Костенко І. А., Челябієва В. М., Цибуля С. Д., Буяльська Н. П. – Чернігів: ЧНТУ, 2016. – 69 с.
4. В.С. Новицкий, Л.М.Писчик Коррозионный контроль технологического оборудования. Киев, Наукова Думка, 2001
5. Zvirko O. I., Mytsyk A. V., Tsyurulnyk O. T., Gabetta G., and Nykyforchyn H. M. Corrosion degradation of long-term operated gas pipeline elbow with macrodefect. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г. В. Карпенка НАН УКРАЇНИ, "ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ", 2018 ТОМ 52, № 6, 2018
6. Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник / П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка, В. Т. Грицина. – Харків : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2020. – 216 с
7. Розенфельд И. Л. Коррозия и защита металов.-М.: Металургия. – с. -448
8. Хімічна корозія та захист металів : навчальний посібник / [П. І. Стоєв, С. В. Литовченко, І. О. Гірка, В. Т. Грицина]. – Х. : ХНУ імені В. Н. Каразіна, 2019. – 216 с.
9. Скорчетеллі В.В. теоретичні основи корозії металів – Л.: Хімія .- С.264
10. Kharchenko Ye. V., Student O. Z, and Chumalo H. V. Influence of 17T1C steel degradation on its properties after service on the main pipeline. ФІЗИКО-

МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. Карпенка НАН УКРАЇНИ, “ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ”, 2018 ТОМ 53, № 2, 2018

11. Zvirko O. I. Electrochemical methods of evaluation of degradation of long-term operation structural steels. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г. В. Карпенка НАН УКРАЇНИ, "ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ", 2018 ТОМ 52, № 4, 2018

12. Розенфельд И. Л. Ингибиторы коррозии. – М.: Химия, 1977. – 351 с.

13. Ледовських В.М., Левченко С.В., Тулаїнов С.М. Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових розчинах. Фізико-хімічна механіка матеріалів. 2013. Вип. 6. С. 107–111.

14. Корній С.А., Зінь І.М., Тимусь М.Б., Хлопик О.П., Даниляк М.-О. М. Корозійний захист вуглецевої сталі композицією на основі природного полісахариду. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. Карпенка НАН УКРАЇНИ, “ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ”, 2020 ТОМ 56, № 5, 2020

15. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Пасивність і захист металів від корозії М.: Наука, 1965. С. –208

16. Донченко М.І., Мордюк С.В., Срібна О.Г., Редько В.М. Стабільність та захисна дія пасивуючих плівок на маловуглецевих сталях. Вісник Національного технічного університету «ХПІ». Харків, 2005. Т.15. С. 55–58

17. Сиза О. Використання продуктів переробки рослинної сировини у протикорозійному захисті / О. Сиза, О. Корольов, О. Савченко, С. Гаценко // ФХММ., 2007. – № 6. – 208-213 с.

18. Похмурський В. І., Зінь І. М., Студент М. М., Тимусь М. Б., Веселівська Г. Г., Ступницький Т. Р. Поліпшення протикорозійних властивостей робочої смульсії шахтних гідросистем. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ІМ. Г. В. Карпенка НАН УКРАЇНИ, "ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ", 2018 ТОМ 53, № 4, 2018

19. Ледовських В.М., Левченко С.В. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-солевих середовищах. Вісник НАУ. Київ, 2008. № 4. С. 126–131.

20. Левченко С.В., Ледовских В.М. Целенаправленное создание ингибиторов для защиты стали в водно-солевых средах. Проблеми хімотології: матеріали II міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 2 черв. 2008 р.). Київ, 2008. С. 150–152.

21. Ledovskykh V. M., Vyshnevskaya Yu. P., Brazhnyk I. V., and Levchenko S. V. Development and optimisation of synergistic mixtures for corrosion protection of steel in neutral and acidic media. ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. Карпенка НАН УКРАЇНИ, “ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ”, 2018 ТОМ 52, № 5, 2018

22. ГОСТ 4239-77 Натрий кремнекислый мета 9-водный. Технические условия

23. ТУ 6-09-19-79 Кислота м-нитробензойная

24. ДСТУ 7809:2015 Прокат сортовий, калібрований зі спеціальним обробленням поверхні з вуглецевої якісної конструкційної сталі

25. В.М. Ледовських. Основи синтезу неорганічних речовин: навч. посібник – К.: НАУ, 2019. – 240