

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

\_\_\_\_\_ Антоніна КУСТОВСЬКА

« \_\_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спеціальністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»

освітньо-професійної програми «Хімічні технології палива та вуглецевих матеріалів»

**Тема: «Захист сталі від корозії у водно сольових розчинах бінарними сумішами  
нітриту та м-нітробензоату з амінами»**

Виконавець: Горбанюк Іван Сергійович ХП-202М

прізвище, ім'я, по-батькові

підпис

Керівник: Ледовських Володимир Михайлович д.х.н., проф.,

прізвище, ім'я, по-батькові

підпис

Консультант розділу «Охорона праці»: \_\_\_\_\_ Халмурадов Б.Д.

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища»

\_\_\_\_\_ Падун А.О.

Нормоконтролер:

\_\_\_\_\_ 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

\_\_\_\_\_ Антоніна КУСТОВСЬКА

« \_\_\_\_ » \_\_\_\_\_ 2022

### **ЗАВДАННЯ**

#### **на виконання кваліфікаційної роботи**

Горбанюка Івана Сергійовича

1. Тема роботи: « Захист сталі від корозії у водно сольових розчинах бінарними сумішами нітриту та м-нітробензоату з амінами » затверджена наказом ректора від 22 серпня 2022 р. № 1103/ст

2. Термін виконання роботи: з 26.09. 2022 р. по 30.11.2022 р.

3. Вихідні дані до роботи: адсорбційні та оксоаніонні інгібітори корозії , досліджувана сталь 08кп.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ.

Розділ 1. Корозія матеріалів.

Розділ 2. Захист від корозії інгібіторами.

Розділ 3. Експериментальна частина.

Розділ 4. Охорона навколишнього середовища.

Розділ 5. Охорона праці.

Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстративного) матеріалу \_\_\_\_\_

---

---

## 6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Відмітка про виконання
1.	Одержання теми. Пошук та аналіз літератури за темою дипломної роботи.	26.09.2022	
2.	Опрацювання літературних джерел з даної теми	10.10.2022	
3.	Проведення експериментальних досліджень (масометрія, вимірювання потенціалу та рН)	12.10.2022	
4.	Обробка експериментальних даних	20.10.2022	
5.	Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці.	09.11.2022	
6.	Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації.	10.11.2022	
7.	Захист дипломної роботи	24.11.2022	

## 7. Консультанти з окремих розділів.

Розділ	Консультант (посада, П.І.Б)	Дата, підпис	
		Завдання видав	Завдання прийняв
Охорона навколишнього середовища	к.ф-м.н., доц. Падун А.О.	02.11.22	07.11.22
Охорона праці	асистент Халмударов Б.Д.	08.11.22	09.11.22

Дата видачі завдання: 26 вересня 2022 р.

Керівник дипломної роботи Ледовських В.М., д.х.н., проф. \_\_\_\_\_

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_

Горбанюк І.С. \_\_\_\_\_

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Захист сталі від корозії у водно-сольових розчинах бінарними сумішами нітриту та м-нітробензоату з амінами»: містить 97 с., 33 рис., 11 табл., 44 літературних джерел.

Об'єкт дослідження: є електрохімічна корозія сталі з кисневою деполяризацією і інгібіторний метод захисту.

Мета роботи: є дослідження і порівняння інгібуючої ефективності бінарних композицій нітриту натрію та м-нітробензоату з моноетаноламіном.

Предмет дослідження: є нітрит натрію, м-нітробензоат калію, моноетанол амін та бінарні композиції на їх основі, а також сталь 08кп.

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

В роботі розглянуті наступні питання: кородування сталі, захист сталі від електрохімічної корозії інгібіторами, типи інгібіторів корозії, використання діаграми Пурбе, синергічні суміші інгібіторів, порівняння синергічних сумішей. Результати дипломної роботи рекомендується використовувати для введення більш ефективних синергічних сумішей інгібіторів в експлуатацію.

КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ. ІНГІБІТОРИ КОРОЗІЇ. ДІАГРАМА ПУРБЕ. СИНЕРГІЗМ. СИНЕРГІЧНІ СУМІШІ. ОКСАНІОНИ. АДСОРБЦІЙНІ ІНГІБІТОРИ. ПОРІВНЯННЯ ІНГІБУЮЧОЇ ДІЇ.

## ЗМІСТ

Вступ	7
Розділ 1. Корозія металів	9
1.1. Проблема корозії металів.	9
1.2. Класифікація корозії. Показники корозії.	10
1.3. Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією	14
1.3.1. Катодне відновлення розчиненого у воді кисню.	15
1.3.2. Анодне розчинення металу. Теорія пасивації.	17
1.4. Корозія з водневою деполяризацією. Контактна корозія.	19
1.5. Пасивний стан металів.	22
1.6. Методи захисту металів від корозії	25
1.6.1. Катодний та анодний захисти	25
1.6.2. Протекторний захист металів від корозії	25
1.6.3. Захист металів лакофарбовими покриттями	30
Висновки до розділу 1	31
Розділ 2. Захист від корозії інгібіторами	32
2.1. Загальна характеристика інгібіторного методу захисту металів	33
2.2. Класифікація інгібіторів корозії	38
2.3. Адсорбція органічних інгібіторів корозії	49
2.4. Діаграма Пурбе	51
2.5. Захист металів синергічними композиціями інгібіторів	55
2.6. Інгібування сталі в кислотних середовищах.	59
Висновки до розділу 2	59
Розділ 3. Експериментальна частина	61
3.1. Вихідні данні	61
3.2. Методика виконання роботи	64

3.2.1. Масометричне визначення швидкості корозії	64
3.2.2. Метод ізомолярних серій	65
3.2.3. Потенціометрія	67
3.3. Обговорення результатів	70
Висновки до розділу 3	74
Розділ 4. Охорона навколишнього середовища	74
4.1. Типи корозії та їх екологічні наслідки	74
4.2. Методи захисту металів від корозії.	76
Висновки до розділу 4	81
Розділ 5. Охорона праці	81
5.1. Вступ	81
5.2. Аналіз умов праці	82
5.2.1. Організація робочого місця	82
5.2.2. Перелік шкідливих та небезпечних чинників	82
5.2.3. Аналіз шкідливих та небезпечних чинників	82
5.2.3.1. Освітлення лабораторії	82
5.2.3.2. Шкідливі речовини у повітрі лабораторії	83
5.2.3.3. Виробничий шум	84
5.2.3.4. Небезпека ураження електричним струмом	85
5.3. Розробка заходів з охорони праці	85
5.3.1. Методи нормалізації повітря робочої зони	85
5.3.2. Захист працівників від ураження електричним струмом	87
5.4. Пожежна безпека	88
5.5. Розрахункова частина	90
Висновки до розділу 5	90
Висновки	91
Список літературних джерел	92

## ВСТУП

**Актуальність теми.** Корозія металу є основною проблемою при експлуатації металевих виробів. Тому актуальними є напрями дослідження методів захисту металів від корозії. Одним із найефективніших способів захисту металів від корозії є методи інгібування. Розробка нових інгібіторів є важливим завданням для зменшення втрат металу. Інгібітор корозії для водно-сольових розчинів, атмосферних, багатофазних систем (вода/олія). Самі інгібітори додають до корозійних середовищ, пакувальних матеріалів або захисних покриттів. Інгібітори корозії самі по собі демонструють помірну ефективність у захисті металів від корозії, тому для повної зупинки процесу корозії використовуються синергетичні суміші інгібіторів корозії.

**Метою роботи** є дослідження і порівняння інгібуючої ефективності бінарних композицій нітриту натрію та м-нітробензоату з моноетаноламіном.

Для досягнення мети було необхідним вирішення питань:

1. Аналіз літературних джерел з данної проблеми
2. Дослідження корозії сталі за присутності індивідуально нітриту натрію, м-нітробензоату та моноетанол аміну.
3. Встановлення екстремумів протикорозійного захисту сталі в присутності бінарних композицій на основі нітриту натрію з моноетаноламіном та м-нітробензоату з моноетаноламіном за методом ізомолярних серій.
4. Визначити потенціал корозії сталі і рН у середовищі в присутності інгібіторних композицій які забезпечують ефективний протикорозійний захист.

5. За допомогою діаграми Пурбе, використовуючи значення електродних потенціалів та рН середовища, підтвердити наявність захисної фазової плівки, яка забезпечує ефективну пасивацію металу металу.

**Об'єктом дослідження** є електрохімічна корозія сталі з кисневою деполяризацією і інгібіторний метод захисту.

**Предметом дослідження** є нітрит натрію, м-нітробензоат калію, моноетанол амін та бінарні композиції на їх основі, а також сталь 08кп.

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

#### **Наукова новизна одержаних результатів:**

1. Адсорбційні інгібітори корозії металів типу амінів не здатні утворювати ефективні синергічні суміші з нітробензоатом.
2. Методом ізомолярних серій встановлено наявність екстремуму протикорозійного захисту в присутності композицій на основі нітриту натрію і моноетанол аміну за співвідношення концентрацій складових як один до одного.
3. Порівняння ефективності протикорозійного захисту показало пониженою ефективність композицій на основі м-нітробензоату з моноетанол аміном порівнянно з композицією нітриту натрію з моноетанол аміном, що пояснюється конкурентною адсорбцією нітро і аміно функціональних груп.

#### **Практичне значення одержаних результатів**

Розроблені композиції інгібіторів на основі нітриту натрію і моноетанол аміну рекомендовано для використання з метою забезпечення ефективного протикорозійного захисту.



**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 та формулювання висновків проводилася студентом спільно з науковим керівником.

**Апробація отриманих результатів.** Апробація одержаних результатів полягала в участі у студентській науковій конференції «Політ 2022».

## **Розділ 1. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ**

Корозія – це хімічна або електрохімічна взаємодія матеріалу з навколишнім середовищем, в результаті якої відбувається зміна фізико-хімічних властивостей матеріалу[1].

Причинами корозії є не лише компоненти середовища, а й мікроорганізми, «паразитні» і «блукаючі» струми, фізичні навантаження, кавітація, іонізуюче випромінювання та ін. Зазвичай ці фактори діють разом, пришвидшуючи корозійні процеси і це призводить до руйнування матеріалу.

### **1.1 Проблема корозії металів**

Із ростом промисловості потреба в якісних металах зростає. Збільшення використання металів призводить до того, що проблема їх корозії стає гострішою. Тому вирішення проблеми корозії металів є важливою. Корозія металів має великий вплив на екологічний стан. Руйнування металоконструкцій призводить не лише до

техногенних аварій, але й до того, що продукти корозії забруднюють навколишнє середовище.

Корозія також потребує значних економічних витрат на боротьбу з її наслідками. Умовно ділять такі витрати на прямі і непрямі. До прямих витрат відносяться: вартість матеріалу, заміна конструкцій і виробів, ліквідація наслідків, підготовка спеціалістів в області захисту металів від корозії, тощо. Непрямі витрати – це: зниження якості продукції (і як наслідок зниження її конкуренто здатності), зменшення продуктивності виробництва, забруднення навколишнього середовища, ліквідація аварій, які викликані корозійним руйнуванням[1].

З розвитком і розширенням хімічної промисловості сильно росте потреба у ефективних методах захисту металів від корозії. Ця потреба росте не лише через збільшення металофонду, але й експлуатацією у корозійно агресивних середовищах, ускладненням умов виробництва (температура, тиск, концентрації реагентів), використанням у процесі виробництва ультразвуку, радіації, магнітних полів, постійного та перемінного струмів.

Причиною більше половини аварійних зупинок у нафтовій і хімічній промисловостях, є корозійне руйнування металів, а основною проблемою, яка викликає техногенні аварії, є недостатність засобів ефективного захисту від корозії та моніторингу корозійних процесів. Прокородовані корпуси реакторів та трубопровідні системи також є причиною втрати цінної продукції та забруднення навколишнього середовища.

Корозійні процеси також сильно сповільнюють науково-технологічний прогрес. Корозійні процеси перешкоджають застосуванню новітніх матеріалів та технологій. Одною із найважливіших проблем космічної програми, є корозійні руйнування у міжпланетному просторі, та агресивні середовища інших планет. Тому розробка нових

ефективних методів захисту від корозії є одним із найважливіших напрямків науково-технологічного прогресу.

Екологічний стан також погіршується в результаті корозії. Продукти корозії металів є токсичними для навколишнього середовища.

## **1.2 Класифікація корозії. Показники корозії**

У корозійних процесів є різні прояви і вони різноманітні. Тому їх класифікують за: механізмом, умовами перебігу, характером руйнувань та швидкістю.

Виділяють два механізми перебігу корозійних процесів. А саме: хімічну і електрохімічну.

Хімічна корозія. Її механізм полягає у взаємодії металу з навколишнім середовищем за хімічним механізмом, тобто окиснення металу та відновлення окисника відбувається одним актом взаємодії. Середовищем такої корозії зазвичай слугує сухе повітря, перегріта пара, розплави солей, неполярні рідини. Швидкість такої корозії в основному залежить від хімічної агресивності середовища та активності металу, і не залежить від електродного потенціалу металу[2].

Електрохімічна корозія. Як механізм такої корозії, виступає електрохімічна взаємодія металу, в результаті якої відбувається два процеси: локальна анодна реакція, як наслідок іонізації металу, тобто його окиснення, та катодна реакція відновлення окисника (деполяризатора) на іншій ділянці поверхні металу. Швидкість електрохімічних корозійних процесів залежить від потенціалу металу. За середовищем перебігу корозії, електрохімічну корозію поділяють на: корозію у електролітах, атмосферну корозію, ґрунтову корозію та корозію під дією зовнішнього струму.

За умовами перебігу виділяють:

- Атмосферна корозія – корозія під дією вологого газу або атмосферного повітря (на неї припадає 60% усіх корозійних руйнувань).

- Газову корозію – виникає газових середовищах за підвищених температур та без водяної фази на металі.
- Рідинну корозію – це корозія у розчинах електrolітів і неелектrolітів. В залежності від рН середовища відрізняють кислотну, сольову, лужну корозію, корозію у морській або прісній (водопровідній) воді, у розплавах солей або лугів. Неелектrolітами є органічні розчинники, палива та інші неполярні рідини.
- Біокорозію – це різновид корозії який виникає під час життєдіяльності мікроорганізмів. Вона поділяється на актиноміцетну, бактеріальну та мікологічну.
- Підземна корозія – корозія у ґрунті за присутності водних розчинів електrolітів. Вона поділяється на корозію від блукаючого струму, та ґрунтову корозію, з де більшого це електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією.
- Корозія під напругою – це дія корозійного середовища під час змінних або постійних навантажень. Наприклад: корозійне розтріскування (це різновид яка відбувається за одночасної дії корозійного середовища і статичної напруги розтягування), корозійна втома (це різновид яка відбувається за одночасної дії корозійного середовища і змінних циклічних навантажень).

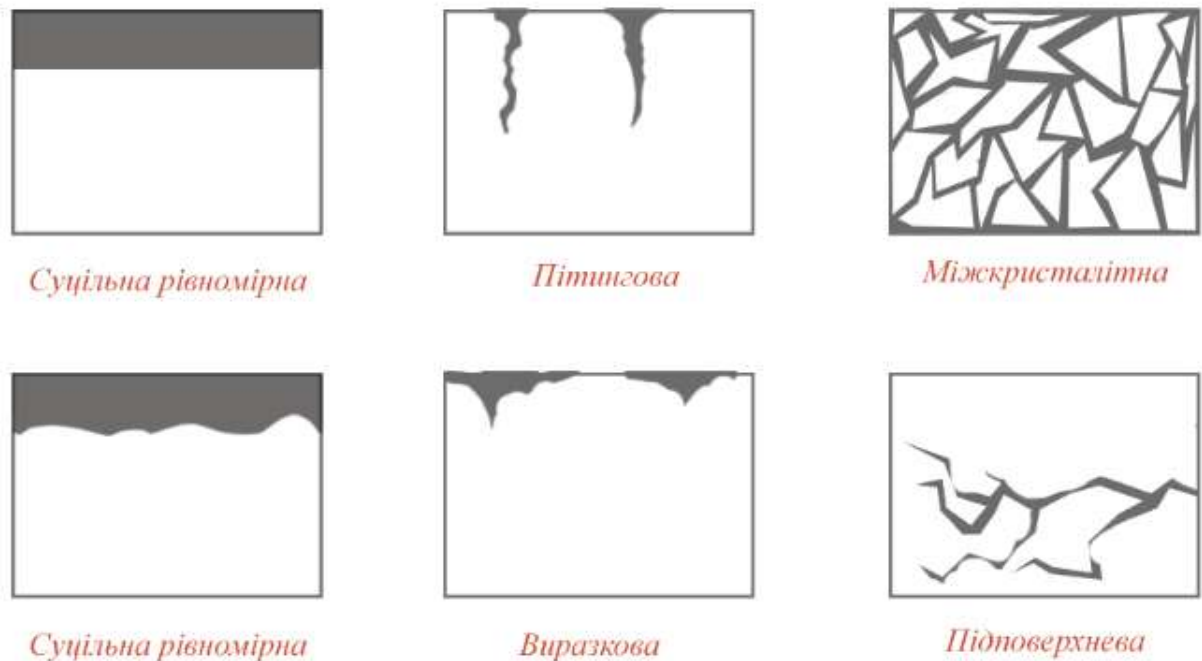


Рис. 1.1 Види характеру корозійних уражень

Швидкість корозійних процесів як і характер руйнувань залежить від природи металу і агресивного середовища. Показники корозії використовуються для оцінки її швидкості. Зазвичай використовують наступні показники:

Масометричний показник корозії – це зміна маси металу, у наслідок корозії, на одиниці поверхні за одиницю часу[1].

$$K_m = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau} \left( \frac{\text{г}}{\text{м}^2 \cdot \text{ГОД}} \right) \quad (1.1)$$

Де  $\Delta m$  – зміна маси зразка;  $S$  – площа зразка;  $\tau$  – час випробування.

Об’ємний показник корозії – об’єм газу, який виділився або був поглинутий в процесі корозії, на одиниці площі металу за одиницю часу приведений до нормальних умов [1]

$$K_{об} = \frac{V_0}{S \cdot \tau} \left( \frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 \cdot \text{ГОД}} \right) \quad (1.2)$$

$$De - V_0 = \frac{V * 273 * (P - P_{H_2O})}{T * 101,325} \quad (1.3)$$

V – об'єм газу (у дм<sup>3</sup>), що виділився (був поглинутий) в процесі корозії, при температурі T(K), і тиску P (кПа); P<sub>H<sub>2</sub>O</sub> – тиск насиченої пари води за температури T(K).

Струманий показник корозії – це струм корозії на одиниці площі зразка металу[1]. Густина струму  $i_c$ , що відповідає швидкості даної електрохімічної корозії (А/см<sup>2</sup>).

На основі закону Фарадея встановлюється залежність струмового показника від масового:

$$i_c = K_m * \frac{n * F}{M_r * 3600 * 10^4} \left( \frac{A}{cm^2} \right) \quad (1.4)$$

Де n – кількість електронів; F – стала Фарадея; M<sub>r</sub> – молекулярна маса металу.

Глибинний показник корозії – глибина руйнування металу за одиницю часу[1].

$$K_h = \frac{h}{\tau} \left( \frac{mm}{\text{рік}} \right) \quad (1.5)$$

Де h – це глибина корозійного руйнування

Залежність масового і глибинного показників:

$$K_h = K_m \frac{8,76}{\rho} \quad (1.6)$$

Де ρ – густинна металу

Для порівняння тривкості металів використовують десятибальну шкалу, на основі глибинного показника рівномірної корозії, де враховують бал та групу стійкості металів (таблиця 1.1)

**Таблиця 1.1-** Десятибальна шкала корозійної тривкості металів (за ГОСТ 13819-68)

Група стійкості	Швидкість корозії, мм/рік	Бал
1. Абсолютно стійкі	<0,001	1
2. Вельми стійкі	0,001- 0,005	2
	0,005- 0,01	3
3. Стійкі	0,01-0,05	4
	0,05-0,10	5
4. Знижено-стійкі	0,10-0,50	6
	0,5-1,0	7
5. Малостійкі	1,0-5,0	8
	5,0-10,0	9
6. Нестійкі	>10,0	10

На швидкість корозії впливають так температура, тиск, та концентрація агресивних речовин[3].

### **1.3. Електрохімічна корозія з водневою деполяризацією**

#### **1.3.1. Катодне відновлення розчиненого і воді кисню**

Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією є одним із найбільш поширених і найбільш небезпечних видів корозії. Цей процес спостерігається при атмосферному руйнуванні металевих обладнання, в нейтральних водних-сольових розчинах електродитів, а також під час руйнування металевих конструкцій у ґрунті.

Складність процесу електрохімічної корозії полягає в тому, що на одній і тій самій ділянці поверхні металу одночасно відбувається два спряжених між собою протилежних процеси: окиснення металу та віднолення окисника (деполяризатора). Електрохімічний механізм перебігу процесу передбачає залежність перебігу анодного і катодного процесів від електродних потенціалів і електричного струму, де потенціали

визначають термодинамічну можливість перебігу процесу, а електричний струм – його кінетику. В наслідок високої електропровідності металу, електрони, які звільнюються при його окисненні, легко переходять на іншу ділянку поверхні де приєднуються до молекул деполяризатора, що призводить до його відновлення. Спряжені процеси окиснення металу і відновлення деполяризатора дозволяють досліджувати процеси електрохімічної корозії за допомогою потенціостатичних поляризаційних кривих. Ці криві являють собою графічні залежності густини струму від потенціалу корозії[2].

Електрохімічна корозія термодинамічно може перебігати за умови, якщо електродний потенціал металу є нижчим за електродний потенціал окисника (деполяризатора). Під час перебігу корозійного процесу, виникає коротко замкнений гальванічний корозійний елемент з позитивним значенням його ЕРС. Електродні потенціали деполяризаторів залежать від рН середовища, тому за певних його значень процес електрохімічної корозії може не перебігати. Для вирішення цього питання необхідно порівняти потенціали металевого і кисневого електродів, які розраховуються за рівнянням Нернста.

$$E_{ox/red} = E_{ox/red}^0 + \frac{0,0592}{n} * \log \frac{C_{ox}}{C_{red}} - \text{рівняння Нернста у загальній вигляді(1.7).}$$

Де, E – рівноважний електродний потенціал; E<sup>0</sup> – стандартний електродний потенціал; n – кількість електронів; C – концентрація (парціальний тиск) окисненої та відновленої форм відповідно.

$$E_{O_2/OH^-} = E_{O_2/OH^-}^0 + \frac{0,0592}{n} * \log \frac{p_{O_2}}{C_{OH^-}} - \text{рівняння для визначення електродного потенціалу кисневого електрода(1.8).}$$

За стандартної температури (298 K), за рН 7 та за парціального тиску кисню в одну атмосферу, електродний потенціал кисневого електрода дорівнює +0,645В, більшість металів, які мають менше значення електродного потенціалу, легко піддаються електрохімічній корозії з кисневою деполяризацією[2].



Корозія з кисневою деполяризацією – це тривалий процес який відбувається у декілька основних етапів:

1. Розчинення кисню повітря у розчині (розчинність кисню у воді дорівнює 3,1 мл у 100г води за 20°C)
2. Перенесення розчиненого у воді крізь шар електроліту до поверхні металу – стадія дифузії.
3. Стадія відновлення кисню.
4. Відведення продуктів катодного процесу з поверхні металу.

Процес відновлення кисню у водних розчинах є багатостадійним і включає в себе наступні стадії:

1. Виникнення молекулярного іона кисню:  $O_2 + e^- = O_2^-$ ;
2. Виникнення пергідроксиду:  $O_2^- + H^+ = HO_2$ ;
3. Утворення пергідроксид-іону:  $HO_2 + e^- = HO_2^-$ ;
4. Утворення пероксиду гідрогену:  $HO_2^- + H^- = H_2O_2$ ;
5. Відновлення пероксиду гідрогену до гідроксид-іону та гідроксид-радикалу:  $H_2O_2 + e^- = OH^- + OH \cdot$ ;
6. Відновлення гідроксид-радикалу до гідроксид-іону:  $OH \cdot + e^- = OH^-$

Сумарний процес відновлення кисню у нейтральних та лужних середовищах можна записати наступним рівнянням:

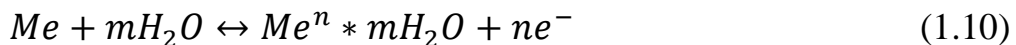


Дифузійна стадія катодного процесу електрохімічної корозії відбувається найбільш повільно, і визначає швидкість катодного процесу корозії значенням граничного дифузійного струму відновлення кисню (лімітуюча стадія). У нейтральних

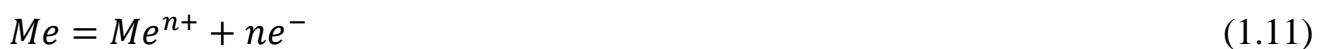
водносольових середовищах, значення густини граничного дифузійного струму відновлення кисню становить 40-50 мкА/см<sup>2</sup>[4].

### 1.3.2. Анодне розчинення металу. Теорія пасивації.

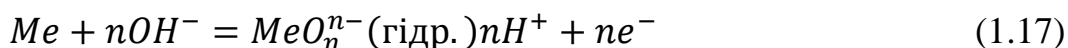
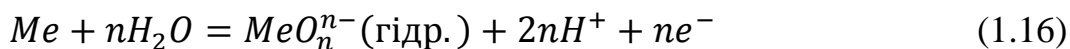
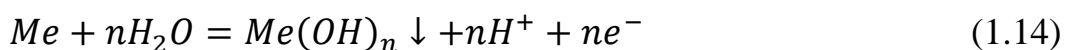
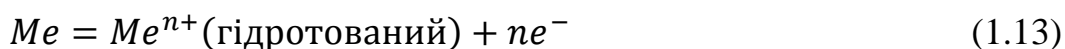
При зануренні металу у водний розчин, виникає подвійний електронний шар, в якому відбуваються протилежні процеси: іонізація металу і відновлення іонів. В системі метал-розчин відбувається стрибок потенціалу (напруги), який залежить від концентрації розчину електроліту і не залежить від природи розчинника. За Писаржевським, процес іонізації металу полягає, у його дисоціації з утворенням іону металу та електронів, то взаємодія цих іонів з молекулами розчинника – процес сольватації. Таким чином відбувається утворення двох рівноважних процесів: рівновага між металом та продуктами його дисоціації; рівновага між іонами металу і його сольватованою формою (у воді – гідратовані іони). Це пояснює той факт, що електродний потенціал металу залежить не лише від природи цього металу, а й від природи розчинника. Процес дисоціації за Писаржевським є оборотним і його можна представити наступною схемою:



За теорією Фрункіна, електрохімічна корозія виникає під час порушення рівноваги між металом та його іонами, в наслідок приєднання електронів молекулами деполаризатора, і перебігає з швидкістю яка визначається густиною струму анодного процесу[5].



Усі анодні реакції, які перебігають за участю металу і молекул розчинника (за виключенням лігандів і осаджуючих аніонів) можна представити наступними рівняннями:



Встановлено[5], що швидкість корозійних процесів певних металів в присутності молекул сильних окисників значно зменшується, у порівнянні з присутністю молекул слабких окисників. До таких металів належать залізо, хром, цирконій, титан, алюміній, нікель та багато інших. Пасивація металів – це явище зниження швидкості корозійних процесів за рахунок утворення на поверхні металу пасивних захисних плівок. Такі плівки можуть бути утворенні як окисниками – оксидні плівки, так і солями – сольові плівки. Перше уявлення про пасивні стан металів, були представленні Фарадаєм, який вважав, що це явище забезпечують неметалеві оксидні фази на поверхні металу і перешкоджають доступу кисню до його поверхні. Утворення пасивних плівок призводить до зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень, і значного зменшення густини струму анодного процесу.

Пасивація металів також може відбуватись в наслідок утворення на їх поверхні важкорозчинних солей металу, які є продуктом зв'язування відповідних катіонів металів з аніонами солей, що використовуються в якості інгібіторів.

#### **1.4. Корозія металів з водневою деполяризацією. Контактна корозія**

**Корозія з водневою деполяризацією.** В розчинах кислот перебігає електрохімічна корозія металів з водневою деполяризацією за цих умов деполяризатором виступають гідратовані іони  $H^{+}$  які відновлюються до вільного водню.



Також, водень може виділятися з інших частинок, які можуть бути джерелом іонів  $H_3O^+$ . Для катодної реакції корозії з водневою деполяризацією характерні кінетичні обмеження електродного процесу[2].

Термодинамічно процес електрохімічної корозії з водневою деполяризацією, може перебігати за умов, якщо електродний потенціал окисника (водневого електрода) є більшим за електродний потенціал метала, який кородує. Для визначення термодинамічної можливості перебігу корозійного процесу значення електродних потенціалів, водневого і металевих електродів розраховують за рівнянням Нернста. Для визначення потенціалу водневого електрода використовують рівняння:

$$E = E^0 - 0,0592 * pH \quad (1.19)$$

Термодинамічна можливість перебігу електрохімічної корозії як з водневою так і з кисневою деполяризацією визначається позитивним значенням ЕРС процесу.

Катодний процес відновлення іонів гідрогену відбувається за наступними стадіями:

1. Дифузія та перенесення гідратованих іонів гідрогену  $H_3O^+$  до катодних ділянок металу;
2. Приєднання електронів з утворенням атомів гідрогену:  
$$H^+ H_2O + e^- = H_{адс} + H_2O$$
3. Розчинення і дифузії частини  $H_{адс}$ -атомів у металі;
4. Утворення молекул водню:  $H_{адс} + H_{адс} = H_2$ , або електрохімічна десорбція:  $H_{адс} + H^+ H_2O + e^- = H_2 + H_2O$
5. Відрив молекулярного водню від поверхні металу і його дифузія в розчині електроліту.
6. Виведення водню з розчину у повітря.

Електрохімічна поляризація в наслідок гальмування катодного процесу називають перенапругою водню. Існують метали як з високою (Pb, Cd, Zn, Sn), так і з низькою (Pt, Pd) перенапругою водню[2].

Особливості електрохімічної корозії з водневою деполяризацією:

1. Менша залежність від дифузії і перенесення деполяризатора, ніж у корозії з кисневою деполяризацією.
2. Велика залежність швидкості корозії від рН розчину.
3. Швидкість корозійного процесу зростає з збільшенням вмісту катодних домішок, або вмісту таких складових у сплаві.
4. Висока залежність швидкості корозії від здатності речовин до адсорбції на поверхні металу (вплив на подвійний електричний шар і перенапругу водню).
5. Пришвидчення корозійного процесу у наслідок збільшення площі металу під час його розчинення.
6. Зростання можливості виникнення водневою крихкості металу.

**Контактна корозія.** Такий тип корозії відбувається під час безпосереднього контакту двох різних металів між собою та з агресивним середовищем. Тоді між металами виникає контактна пара. Так під час корозії розчиняється метал з меншим значенням електродного потенціалу.

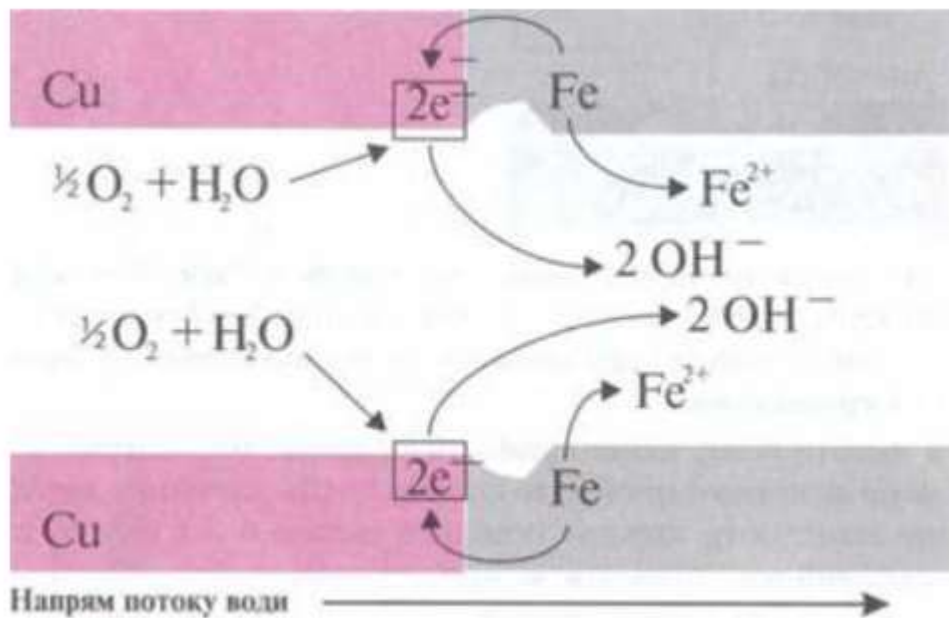


Рис. 1.2 Контактна корозія

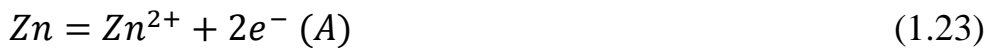
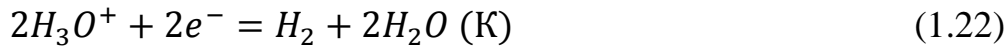
Відбувається анодне розчинення металу з меншим значенням електродного потенціалу, а катодний процес перебігає на поверхні металу з більшим значенням електродного потенціалу[5].

Наприклад при контакті заліза з міддю відбувається активне анодне розчинення заліза і катодна відновлення розчиненого у воді кисню на поверхні міді.



- Метал з меншим значенням електродного потенціалу піддається корозії на межі контакту металів
- Корозійний процес руйнування металу з меншим значенням потенціалу прискорюється

Також відбувається електрохімічна контактна корозія з водневою деполаризацією. Під час контакту цинку з міддю в розчинах кислот відбувається активне анодне розчинення цинку і катодне відновлення іонів  $H^+$  до вільного водню на поверхні міді.



### 1.5 Пасивний стан металів

Пасивним називають такий стан металу, за якого він не вступає у хімічні та електрохімічні реакції властиві йому термодинамічно у даному середовищі. Пасивний стан виникає та зберігається в межах певної області електродних потенціалів для даної системи метал-середовище.[6]

Пасивацію металу можливо відстежувати за допомогою анодних поляризаційних кривих. Під час досягнення певного значення потенціалу відбувається різке зменшення швидкості корозії, що відображається мінімальним значенням анодного струму. Пасивний стан металу виникає в наслідок блокування активних центрів корозії важкорозчинними солями, шарами оксидів та гідроксидів металу або адсорбції на цих центрах речовин.

Під час подальшого зміщення потенціалу струм знову почне зростати. В таких умовах метал переходить в іони вищого ступеню окиснення, ніж під час окиснення у активному стані. У певних випадках збільшення анодного струму зумовлене не прискореним розчиненням металу, а появою реакції виділення кисню. Іноді такі реакції перебігають паралельно.

Збільшення швидкості розчинення металу, під час зміщення потенціалу у бік позитивних значень після зони пасивації, зумовлене появою пітінгів, які порушують

цілісність пасивуючих плівок. Тому потенціал під час якого відбувається зростання струму корозії називають потенціалом пітінгоутворення або потенціалом пробою.

Метали можливо переводити у пасивний стан без анодної поляризації під дією окисників та сольових пасиваторів. Самочинний перехід металу у пасивний стан називають самопасивацією, а речовини, що переводять метал у пасивний стан називають пасиваторами. Окисники які адсорбуються на поверхні металу і полегшують утворення оксидних пасивних плівок називають оксоаніонами. Сольовими пасиваторами є речовини, які під час взаємодії з іонами металу утворюють важкорозчинні солі, що приводить до блокування поверхні металу.

Основною умовою пасивації є досягнення густини анодного струму повної пасивації. Введення в агресивне корозійне середовище пасиваторів призводить до внутрішньої анодної поляризації забезпечує зменшення швидкості анодного процесу (розчинення металу), що підтверджується мінімальними значеннями густини струму повної пасивації 1-3 мкА/см<sup>2</sup>. Паралельно з цим процесом відбувається відновлення окисника, що супроводжується зростанням катодного струму. За умов утворення пасивного стану значення катодного дифузійного струму значно перевищує значення густини струму повної пасивації. За рахунок внутрішньої анодної поляризації метал досягає такого стану, за якого на його поверхні утворюються неметалеві пасивуючі плівки, що призводить до зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень і значного зменшення густини струму повної пасивації.

В роботах Еванса [7] відмічається суттєве значення води та гідроксид іонів в утворенні оксидних пасивуючих плівок. Джерелом кисню для утворення оксидних пасивуючих плівок є не тільки вода, а і гідроксид іони, і оксоаніони.

Першою стадією процесу пасивації є хемосорбція частинок розчину, яка забезпечує суттєву захисну дію, пов'язану зі зміною подвійного електричного шару



межі метал-розчин. Такий ефект є характерним для металів які схильні до пасивації (Fe, Ni, Co, Cr та інш)[15].

Також відмічають, що процес адсорбції не завжди призводить до утворення суцільної оксидної плівки. Існують хімічний і електрохімічний механізми утворення пасивного стану сталі. За хімічним механізмом кисень зв'язує поверхневі атоми заліза і утворює неактивну неметалеву фазу оксиду. Електрохімічний механізм передбачає адсорбцію кисню на активних центрах анодного розчинення металу, що призводить до його пасивації.

Результати експериментальних[18] досліджень довели наявність фазових пасивуючих плівок на поверхні металу. Такі плівки можуть мати кристалічну або аморфну структури. Кристалічні плівки порівнянно з аморфними мають більш високу щільність, меншу товщину. Для аморфних плівок характерна більш висока діелектрична проникливість. Процес подальшого окиснення металу супроводжується утворенням тонкої фазової плівки.

У нейтральних і лужних середовищах з гідроксиду феруму(III) утворюються  $\gamma$ -Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>. Проміжною ланкою в цьому процесі є ліпідокрокід (FeOOH). Оксидна плівка на поверхні заліза має мінімальну товщину у 5 нм і її товщина з зростанням значення електродного потенціалу поступово збільшується[9].

Товщина пасивуючої плівки може змінюватись в широкому діапазоні і залежить від наступних факторів: природи металу, типу електроліту, часу та електродного потенціалу пасивації.

Експериментально встановлено, що оксидні пасивуючі плівки стабілізуються в часі. З збільшенням часу експозиції металу в розчині щільність і товщина пасивуючої плівки зростає до певного значення, а далі не змінюється(встановлення корозійного електродного потенціалу).

В нейтральних і лужних середовищах зазвичай товщина пасивуючої плівки на зілізі становить 200-300 нм, а в кислотних середовищах – 150-160 нм. Для сталей за певних умов пасивації максимальні товщини плівок можуть становити до тисячі нм.

## **1.6 Методи захисту від корозії**

### **1.6.1 Катодний та анодний захисти**

Катодний і анодний методи захисту — це способи захисту металів електричним струмом. Їх роль полягає в маніпулюванні потенціалом електрода за допомогою електричного струму. Катодний захист передбачає зниження електродного потенціалу таких металів, як сталь, і переведення їх у пасивний стан [10]. Це чітко показано на діаграмі Пурбе, коли потенціал зменшується, система Fe-H<sub>2</sub>O переходить у термодинамічно стабільний стан заліза. Якщо об'єкт, що захищається, підключений до негативного полюса джерела струму, виконується катодний захист.

Анодний захист полягає у збільшенні потенціалу [11]. Як видно з графіка Пурбе, у нейтральному середовищі зі збільшенням потенціалу ми входимо в стабільну область гідратованого ферум(III) оксиду. Ця оксидна плівка дуже щільна, тому забезпечує значний захист металів від корозії.

### **1.6.2 Протекторний захист металів**

Захисний захист — це підтип катодного захисту, коли витратний анод прикріплюється до металу, що захищається. Оскільки така система захисту фактично є гальванічним елементом, потенціал анода повинен бути меншим, ніж потенціал катода, а отже, потенціал електрода металу, що захищається.

Струм у цій системі генерується через різницю потенціалів між витратним анодом (також званим протектором) і захисним металом. У цьому випадку джерелом

струму буде тягнути протектор для захисту об'єкта.

Відповідно до умов використання вибирайте різні протектори. Наприклад, для ґрунтової корозії сталі замість цинкових протекторів часто використовують магнієві протектори. Через малу різницю потенціалів між цинком і залізом перше не використовують як захисний засіб, якщо питомий опір ґрунту перевищує 20 Ом/м. Однак, на відміну від цинкових протекторів, магнієві протектори знайшли більш широке застосування через їх робочий діапазон питомого опору ґрунту до 50 Ом/м. Якщо опір ґрунту перевищує ці значення, то протектор закріплюють на самому об'єкті.

Протектор, по суті, є портативним джерелом живлення. Їх використання може бути дуже вигідним, коли є проблема з підведенням джерела струму до об'єкта, або коли економічно недоцільно проводити лінію електропередач для об'єкта.

Корозійну систему можна представити у вигляді бінарного короткозамкненого гальванічного елемента (К-А на малюнку 1.10), до якого додано електрод (Zn), який у цьому випадку є більш ефективним анодом (протектором). на рис. На малюнку 1.11 показана еквівалентна триелектродна модель.

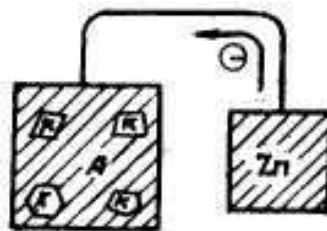


Рис. 1.3 Контакт метала (К–А), що кородує за механізмом мікрогальванічних пар, з анодом Zn.

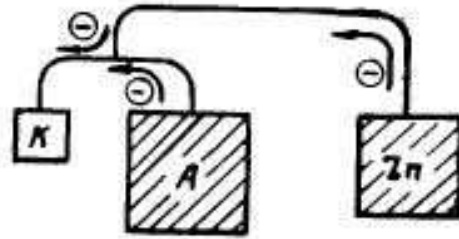
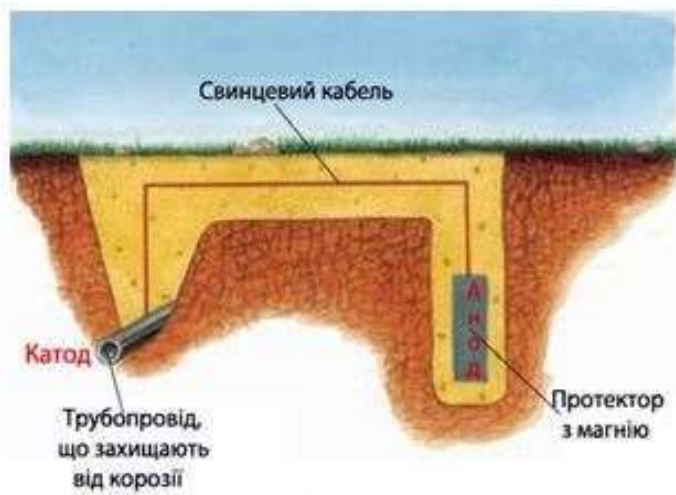
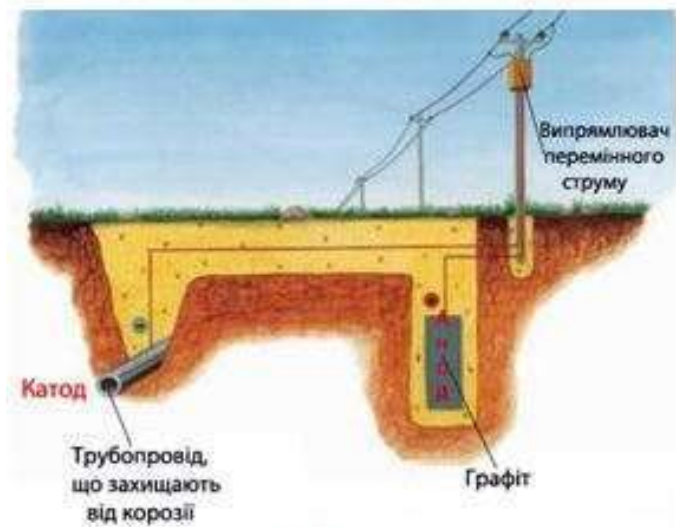


Рис.1.4 Еквівалентна трьохелектродна модель захисного ефекту.

За стандартних потенціалів  $E^0_{Mg^{2+}/Mg} = -2,36V$  та  $E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$  різниця потенціалів холостого ходу між магнієм і сталлю становить близько 1 В (у морській воді магній має  $ES = -1,3 V$ ), тому протектор може захистити ділянку трубопроводу, особливо в ґрунтах з високим питомим опором. Така невелика різниця потенціалів іноді є перевагою перед застосуванням вищої напруги, оскільки зменшує небезпеку «надмірного захисту» деяких частин системи. При цьому сумарний струм, що протікає через анод, є невеликим, і зменшується вірогідність руйнування блукаючими струмами металічних конструкцій, що знаходяться поблизу.



*a*



*б*

Рис.1.5 Катодний захист металевих конструкцій: *a*– протекторний захист; *б*– захист зовнішнім струмом.

Консерванти використовуються також для захисту сталі від корозії морською водою або іншими водно-сольовими розчинами. Сталеві та чавунні конструкції захищені протекторами з магнію, цинку та різних сплавів. При підключенні протектора він повинен постійно контактувати з конструкцією для легкого огляду, чищення та

заміни.

Взагалі активний антикорозійний захист протекторів рекомендується в поєднанні з використанням захисного лакового покриття, яке може значно знизити споживання струму і, таким чином, зменшити витрату захисних сплавів, тим самим збільшивши термін служби протектора.

Особливості під'єднання протекторів та їх зовнішній вигляд показані на рис.1.6–1.10.



*Рис.1.6.*Спосіб під'єднання протектора до трубопроводу зварюванням



*Рис.1.7.* Протектори для корпусів суден



*Рис.1.8.* Магнієві протектори



*Рис.1.9.* Алюмінієвий протектор



*Рис.1.10.* Розміщення протекторів на корпусі корабля

### **1.6.3 ЗАХИТ МЕТАЛІВ ЛАКОФАРБОВИМИ ПОКРИТТЯМИ**

Лакофарбові матеріали — це в'язкі композиції, які наносяться тонкими шарами на поверхню металу (або іншого предмета) і висихають з утворенням захисної плівки лакофарбового покриття. До таких матеріалів відносяться:

Грунтовки та шпаклівки для підготовки поверхонь перед нанесенням на них лаків, фарб або емалей;

Фарба — це лакофарбовий матеріал із кольорових пігментів, який виконує не тільки функціональну роль, а й має естетичну роль;

Лак - на відміну від фарби, шар лаку прозорий і надає матеріалу характерний блиск;

До покриттів емалевого типу, які мають крім функціонального естетичне призначення, також відноситься ефект глянцеу лаків, тобто це лак з більш насиченими кольоровими пігментами.

Пігменти - це пігментовані дрібнодисперсні порошки, нерозчинні в розчинниках і в самому ЛФМ (фарбовому матеріалі). Вони впливають не тільки на колір, але і на довговічність покриття. Пігменти зменшують деформацію плівки та зміну вологості під час сушіння.

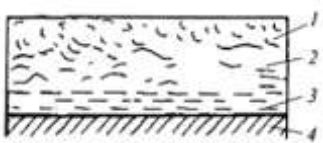


Рис 1.11. Схема будови лакофарбового покриття: 1 – верхній шар, що контактує з зовнішнім середовищем; 2 – проміжний шар; 3 – нижній (адгезійний) шар; 4 – підкладка.

## ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 1

Негативними наслідками корозії металів є: втрата металу, забруднення навколишнього середовища, погіршення якості нафтопродуктів, збільшення ризику техногенних аварій і металевого обладнання.



Електрохімічна корозія є поширеним і небезпечним видом корозії металів. Вона беребігає на катодній і анодній ділянках між якими виникає електричний струм.

Процеси електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією полягають у відновленні розчиненого у воді кисню на катодних і окисненні металу на анодних ділянках.

Електрохімічна корозія з водневою деполяризацією відбувається в наслідок двох взаємопов'язаних процесів: катодне відновлення іонів гідрогену до молекул водню і анодне розчинення металу.

Найважливішими показниками швидкості корозійних процесів є: масометричний, глибинний, струмовий, об'ємний. Ці показники є взаємопов'язаними і знаючи один з них, можливо розрахувати інші.

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

## **Розділ 2. ЗАХИСТ ВІД КОРОЗІЇ ІНГІБІТОРАМИ**

Від конкретних умов, які важко піддаються контролю, залежить специфіка, швидкість і характер корозії. Тому задача розробки методів захисту металів від корозії на пряму залежить від механізму перебігу і характеру руйнування[12].

Ефективний захист металів від корозії забезпечують – вибір корозійно стійкого матеріалу та зниження агресивності корозійного середовища на стадії проектування. Внаслідок економії в промисловості використовують дешевші матеріали, які за часту не є корозійно стійкими, тому потребують додаткових засобів протикорозійного захисту.

Основними напрямками створення захисту металу від корозії є:[12]:

- Вплив на метал для підвищення його стійкості до корозійного руйнування у даному середовищі(додавання присадок, легування, оптимізація домішок, зміцнення поверхні та ін.)
- Нанесення захисних покриттів(полімерні і лакофарбові покриття)
- Вплив на агресивне середовище (інгібітори)
- Електрохімічний захист (катодний, анодний, протекторний та ін.)
- Комбінація методів

Всі ці способи захисту від корозії відрізняються ефективністю, економічністю, екологічністю та доцільністю.

### **2.1. Загальна характеристика інгібіторного методу захисту металів**

Інгібітори корозії – це невеликі кількості речовин, які додають до корозійно-агресивного середовища для запобігання прогресуванню процесу корозії шляхом переведення металу в стійкий пасивний стан [12]. Така ситуація забезпечується утворенням на поверхні металу захисної фазової плівки. Використання інгібіторів

корозії є поширеним, простим, ефективним і економічно вигідним способом захисту металів від корозії. Такий підхід не потребує серйозних змін у технологічному процесі та додаткового обладнання. Його можна використовувати практично в будь-яких умовах і середовищі: водний розчин солі, кислотно-основний розчин, неполярний розчин, багатофазна система, атмосфера тощо.

Дослідження останніх десятиліть показали, що інгібітори корозії можуть не тільки пригнічувати швидкість корозійного пошкодження, але й зменшувати його вплив на механічні властивості металів і сплавів, зменшувати корозійну втому і розтріскування, а також опосередковано підвищувати міцність металів [12]. Тому вони використовуються у всіх галузях сільського господарства та промисловості, починаючи з обладнання для хімічної та нафтохімічної промисловості і закінчуючи виробництвом у мікроелектроніці (центральні процесори, пульти управління тощо), електротехніці, машинобудуванні та космічній техніці.

Використання різних речовин для зниження швидкості корозійного пошкодження металів відомо давно. Наприкінці 19 століття використання інгібіторів корозії на основі солей цинку в нейтральних водних розчинах для захисту металів дало позитивні результати, а з 1920-х років леткі інгібітори корозії (аміни) стали використовуватися для захисту паросилового обладнання. Однак у зв'язку зі швидким розвитком металургії, машинобудування, хімічної та інших галузей промисловості лише в другій половині 20 століття були синтезовані та цілеспрямовано підібрані більш ефективні інгібітори корозії.

У сучасних умовах в процесах очищення переробки та добування нафти і нафтопродуктів; зберігання, транспортування та виробництві кислот, травлення металів перед нанесенням емалей, фарб, металевих і інших покриттів; промиванні теплосилових обладнання для видалення накипу і мінеральних відкладень з поверхні тощо, часто використовують кислотні інгібітори корозії,.

Кожна галузь промисловості виставляє свої вимоги до інгібіторів. Однак до всіх інгібіторів є певні вимоги, яким вони повинні відповідати.

1. Речовини інгібітори, при рекомендованій концентрації мають забезпечувати належний ступінь захисту металу від корозійного середовища. Кількісними характеристиками, що визначають ефективність інгібітору, є:

$$\text{- коефіцієнт гальмування } \gamma = \frac{i}{i'} \quad (2.1)$$

$$\text{- ступінь захисту } Z = \frac{i-i'}{i} * 100 = \left(1 - \frac{1}{\gamma}\right) * 100 \quad (2.2)$$

Де  $i, i'$  - швидкість корозії з інгібітором та без нього.

Швидкість корозії як і ефективність інгібітору визначаються з поляризаційних кривих (густина струму корозії  $i$  (А/см<sup>2</sup>)), масо метричних випробувань (масо метричний показник корозії  $K_m$  ( $\frac{\text{г}}{\text{см}^2 * \text{год}}$ )), об'ємних вимірювань (об'ємний показник корозії,  $K_{об}$  ( $\frac{\text{см}^3}{\text{см}^2 * \text{год}}$ )), визначення показнику корозійних уражень (кількість уражень за одиницю часу на певній площі металу  $\frac{1}{\text{см}^2 * \text{добу}}$ ) та ін.

Концентрація інгібітора залежить від агресивності та рН середовища. Тому для корозії в нейтральних водно-сольових середовищах концентрація інгібітора корозії зазвичай становить не більше 10<sup>-2</sup> - 10<sup>-3</sup> г/дм<sup>3</sup>,  $\gamma=2$  або  $Z=50\%$ . Для кислотної корозії металів концентрація інгібітора корозії може досягати 1-5 г/дм<sup>3</sup>, його ефективність  $\gamma \geq 8$ ,  $Z \geq 87\%$ . Для оцінки захисної здатності кислотних інгібіторів корозії використовують 10-бальну шкалу С. О. Афанасьєва (табл. 2.1) [1]

Таблиця 2.1.

Шкала ефективності технічних інгібіторів кислотної корозії металів

Ефективність	Коефіцієнт гальмування $\gamma$	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
III	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. Інгібітор корозії не повинен негативно впливати на хід процесу, робочі характеристики пристрою, фізико-хімічні властивості металу. Тому кожна сфера використання інгібіторів пред'являє до них особливі вимоги.

При кислотному травленні також з гальмуванням корозії металу та зменшенням його наводнення, інгібітор повинен:

не впливати на розчинення окалини, пригнічувати накопичення солей феруму,

бути піноутворювачем,

не забруднювати поверхню металу та залізного купоросу.

Також інгібітор повинен зберігати свою протикорозійну дію й після травлення («ефект післядії»).

Для хімічного очищення обладнання захисна дія інгібіторів корозії повинна бути універсальною. У присутності іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$  ефективно уповільнювати корозію кольорових і чорних металів при високій температурі ( $160^\circ\text{C}$ ), без впливу на розчинення та осадження мінеральної і оксидної плівки і навіть стимулювання її осадження для пригнічення місцевої корозії, корозійного розтріскування тощо.

Захист від атмосферної корозії металів забезпечують двома способами. Шляхом додавання інгібіторних добавок до полімерних, мастильних матеріалів та інших покриттів, або до різних пакувальних матеріалів (картон, просочений інгібіторами), або у простір між матеріалом і металом. У першому випадку додатковою умовою інгібітора є висока поверхнева активність, а в другому леткість інгібітора забезпечує адсорбцію парів на поверхні металевого виробу та їх дифузію в атмосферу.

3. Також важливою вимогою до інгібіторів є їхня технологічність. В процесах кислотної обробки теплосилового обладнання та травлення інгібітор повинен гарно розчинятись у воді, в процесах видобування нафти – розчинятися у вуглеводнях та утворювати суспензію або емульсію у водному середовищі. Температура застигання інгібітору зазвичай не повинна бути вище 20°C, а в'язкість – не сильно відрізнитись від води. Інгібітор не повинен засмолюватись, коагулювати та піддаватись хімічним перетворенням підчас зберігання або використанні у корозійних середовищах.

4. Інгібітори корозійних процесів повинні відповідати гігієнічно-санітарним нормам, правилам техніки безпеки та охорони праці, бути вибухо-, пожежо- і екологічно безпечними, не бути шкідливими речовинами. Тому всі нові інгібітори перед використанням у промисловості досліджуються на токсичність, граничну допустиму концентрацію у відходах, біологічну стійкість.

5. Застосування інгібітору повинне бути економічно доцільним. Їх промислове виробництво повинно бути засновано на використанні дешевої(відходи) та поширеної сировини, а використання – на економічній та екологічній вигоді. Економічний ефект застосування інгібітору корозії визначають враховуючи: економію металу, агресивних реагентів(кислот), збільшення терміну служби конструкцій та об'єктів, можливість використання дешевших матеріалів, зменшення частоти аварійних ситуацій внаслідок корозійних руйнувань.

## 2.2 Класифікація інгібіторів корозії

Єдиної класифікації інгібіторів не існує, но інгібітори поділяють за: видом корозійного середовища, механізмом дії, умовами перебігу корозії, вихідною сировиною, хімічним складом, ефективністю, призначенням.

За умовами перебігу корозії і в залежності від рН середовища інгібітори поділяються на інгібітори для лужних, кислотних, нейтральних середовищ, інгібітори корозії в нафто-продуктах, органічних(неполярних) середовищах, інгібітори атмосферної корозії, корозії в ґрунтах та ін.

За механізмом захисної дії. Незалежно від рН і хімічного складу середовища інгібітори процесу корозії поділяються на: інгібітори пасивації та інгібітори адсорбції.

Дія інгібітора полягає в значному зниженні швидкості катодної та анодної реакцій. Загалом, вони можуть впливати як на катодні, так і на анодні реакції, або лише на одну. Тому інгібітори також поділяються на катодні та анодні залежно від реакції, яку вони сповільнюють.

Адсорбент інгібітор корозії. Адсорбційні інгібітори корозії в основному включають органічні поверхнево-активні речовини, і їх дія пов'язана з адсорбцією інгібіторів корозії на металевих поверхнях, існуванням активних електронних пар на гібридній орбіталі атомів азоту в аміногрупах та їх впливом на процес корозії [13] . Анодний інгібітор переміщує потенціал корозії в позитивну сторону, катодний інгібітор - у негативну, зміщує - в залежності від того, яка реакція гальмується сильніше. Такі інгібітори часто використовуються для захисту металів в умовах кислотної корозії.

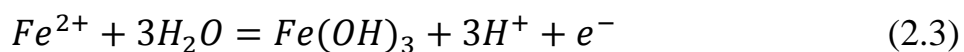
Пасивуючі інгібітори корозії. Їх функція полягає в зсуві потенціалу металу в позитивну сторону і його пасивації. Утворення захисної плівки пасивуючої фази на металі завжди відповідає за зниження швидкості корозійного пошкодження. Цей

інгібітор зазвичай використовується для захисту схильних до пасивації металів і сплавів у нейтральних середовищах і атмосферної корозії.

Вищенаведену класифікацію інгібіторів корозії доповнюють інгібітори корозії, які пригнічують корозію шляхом прискорення катодної реакції та утворюють захисну оксидну плівку ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ) на поверхні металу в процесі відновлення.

У зв'язку з цим більш детальна класифікація інгібіторів наведена Ю.І.Кузнецовою (2004): інгібітори агрегатного типу, комплексоутворюючі, інгібітори адсорбційного типу та оксианіони.

Оксоаніони. Цей інгібітор широко використовується для захисту металів у нейтральних водно-сольових середовищах. Зазвичай оксоаніони діють прискрюючи катодну реакцію, під час якої відбувається приєднання електронів, з катодних ділянок металу і відновлення оксоаніону[13]. Такий процес характерний для хлоратів, броматів, йодатів і нітритів через наявність неподільної пари електронів на гібридній орбіталі центральних атомів(нітроге, хлор, бром, йод) оксоаніонів. На початковій стадії неподільна пара електронів дозволяє оксоаніону адсорбуватися на активних ділянках металу, після чого відновлюватись поглинаючи електрон, що утворюється у результаті реакції під час фазового переходу системи  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  від гідратованих іонів  $\text{Fe}^{2+}$  до гідратованих оксидів феруму(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ):



Наприклад:

Нітрит натрію. Під час додавання нітриту до водно сольового розчину, він адсорбуючись на поверхні сталі призводить до зміщення електродного потенціалу металу у бік позитивних значень (-0,25В). Нітрит натрію адсорбується на поверхні сталі хімічним механізмом, про це свідчить те, що відбувається зростання електродного



потенціалу металу з часом, за фізичним механізмом, цей процес відбувається швидше[13]. Однак цього не достатньо для виведення заліза із зони гідратованих іонів  $Fe^{2+}$ , для цього потрібні більші значення електродного потенціалу (більших за 0.1В).

Оксоаніони можуть переводити залізо в пасивний стан, прискорюючи катодну реакцію або сповільнюючи анодну. Нітрит натрію є класичним прикладом оксианіону, який інгібується уповільненням анодної реакції. У роботі (Ледовський-Левченко) зазначено, що захисні властивості нітрит-іонів значно посилюються при підлученні розчину до рН=10, за цих умов система Fe-H<sub>2</sub>O входить в Fe(OH) за діаграмою Пурбе 3. області термодинамічної стабільності. Катодні поляризаційні криві електрохімічної поведінки сталі в присутності нітриту при рН = 10 свідчать про прискорення катодного процесу, про що свідчить збільшення граничного дифузійного струму відновлення кисню, розчиненого у воді, порівняно з фоновою роздільною здатністю. значення в програмі. За даними авторів, за результатами елементного аналізу продуктом відновлення нітритів є вільний азот або NO, що підтверджується відсутністю азоту та збільшенням вмісту кисню в пасиваційній захисній плівці. Утворена захисна фазова плівка має рівномірну морфологію поверхні з повною відсутністю корозійних пітінгових уражень. [14]

В нейтральних водно сольових розчинах за рН 7,3 нітрит-іон майже не відновлюється, що підтверджується значенням граничного дифузійного струму відновлення кисню (50 мкА/см<sup>2</sup>).

Через особливості будови нітрит-іону, рН 7,3 не достатньо для його відновлення. Не великі розміри та стабільна електродна структура ускладнює його доступ до катодних ділянок корозії. Через те, що підхід негативно заряджених частинок до катоду можливий тільки якщо аніон має складну будову і має змогу деформуватися в електричному полі. Через малі розміри нітрит-іон він має малі можливості до

деформації, а електрична структура стабільна, через що, його утримання у негативному полі катоду майже неможливе.

Вплив нітрит-іону полягає в його адсорбції на поверхні, зменшуючи вільну енергія системи, що перешкоджає переходу атомів феруму у розчин. Додавання нітритів до фонового водно-сольового розчину не має впливу на густину струму повної пасивації. Хід анодної поляризаційної кривої підтверджує, що густина струму повної пасивації значно зменшується при значній анодній поляризації, і становить 1-5 мкА/см<sup>2</sup>. На це вказує те залежність потенціалу пасивації від рН, яка має лінійний характер, що властиво для електрохімічного утворення оксидного шару.

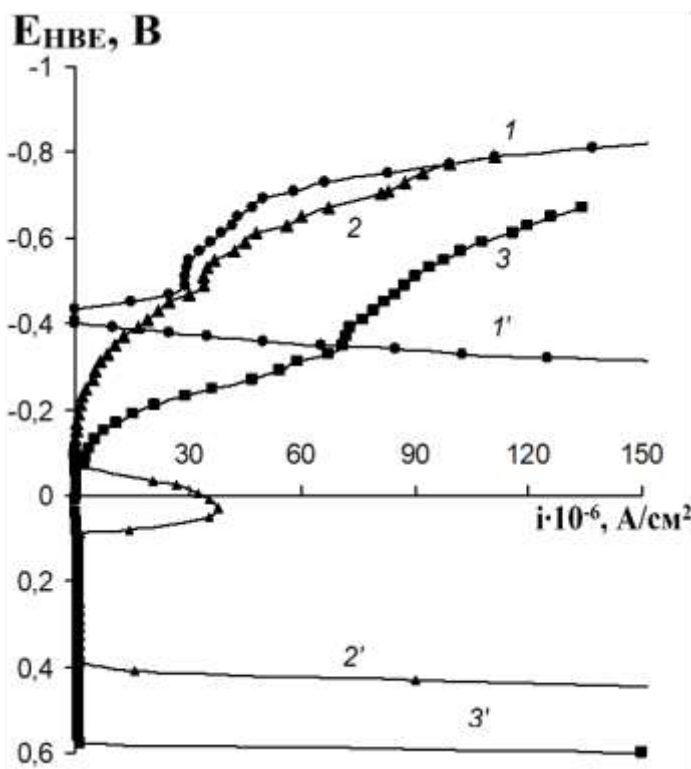


Рис. 2.1 Потенціостатичні катодні (1 - 3) та анодні (1' - 4') поляризаційні криві сталі 08 кп у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'), в присутності 0,03 моль/дм<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub> за рН 7,38 (2, 2') та рН 10 (3, 3')

Значною небезпекою використання індивідуального нітриту натрію в якості інгібітору корозії сталі в нейтральних водно-сольових розчинах є те, що у його присутності на поверхні сталі часто виникають корозійні пітингові ураження. Для усунення цієї небезпеки більш ефективним є використання нітриту натрію за рН 10 або у складі бінарних інгібіторних композицій з сольовими та адсорбційними пасиваторами.

Оксогалогеніди (хлорат, бромат, йодат) маючи значно більш позитивні електродні потенціали, порівняно з нітритом натрію, здатні відновлюватись навіть за рН 7,3, результати їх потенціостатичних поляризаційних досліджень показали збільшення граничного дифузійного струму процесу відновлення розчиненого у воді кисню порівняно з густиною струму фоновому розчину, що призводить до прискорення катодного процесу і одночасного гальмування анодної реакції, що підтверджується наявністю області пасивації. За цих умов відбувається помітне зміщення корозійного потенціалу сталі в бік позитивних значень (В), дозволяючи навіть без зміни рН перевести систему Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічно стійких гідратованих оксидів феруму (III). Йодат іон є значно більшим за бромат і хлорат іони, що посилює адсорбційну здатність і інгібуючі властивості йодатів. При однакових молярних концентраціях хлорату бромату і йодату, останній утворює область пасивації в значно більшому діапазоні потенціалів порівняно з ефективністю бромату і хлорату.[14] Дослідження показали, що в присутності оксогоалогенідів на поверхні сталі пітингові ураження не утворюються, і захисна плівка рівномірну морфологію поверхні. Елементний аналіз пасивуючої плівки на поверхні металу показав відсутність хлору, бромову і йоду в її складі, що підтверджує відновлення оксогоалогенідів навіть за рН 7,3. [14]

Нітробезнзоат. Наявність у бензольному кільці нітро та карбоксильної груп, які є сильними електронними акцепторами, тому електронна густина у самому кільці зменшується, через  $\pi$ -електрони, що зміщуються до цих функціональних груп[15]. Це

зумовлюється ти, що данні групи мають карбон і нітроген, які пов'язані з атомами карбону бензенового кільця, через свій позитивний заряд можуть утворювати зв'язок тільки за рахунок даного атому вуглецю:

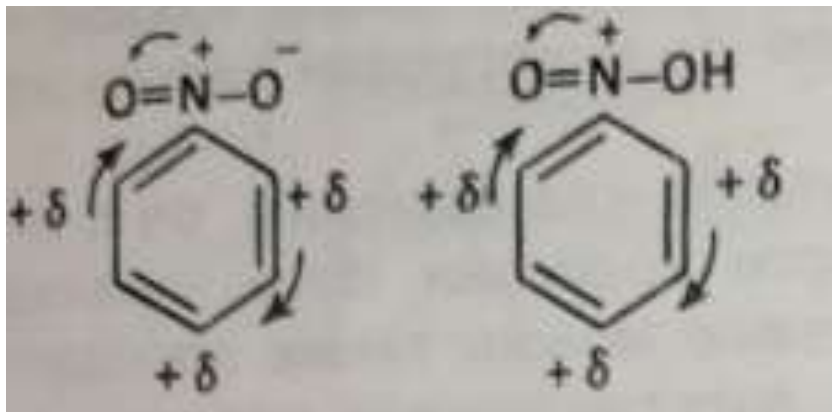


Рис 2.2. Схема будови молекули нітробензену.

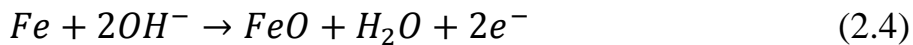
При введенні і нітро-, і карбоксильної груп у бензольне кільце –вплив на  $\pi$ -електрони та розподіл загальної електронної густини, сильно залежить від взаємного положення груп одна відносно одної. Нітробензойний аніон має відносно великі розміри та можливості до деформації. Через що, він легше утримується у полі негативного катоду.

Дослідження [16] показали, що на основі даних результатів можливо створити сполуки, які легко відновлюються на поверхні металів під час інгібування корозії. Під час додавання м-нітробензоату зміщує потенціал металу в бік позитивних значень, що призводить до його пасивації. Для м-нітробензойної кислоти характерно прискорення катодної реакції та одночасне гальмування анодного процесу корозії.

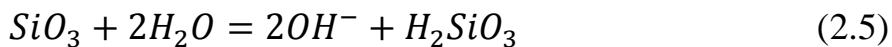
У роботі [17] показано використання 5,5'-Дітіобіс-(2-нітробензойної кислоти) (DTNB) для інгібування міді у нейтральних водно-сольових середовищах (3,5% NaCl). Автори відмічають високу ефективність захисної дії ( $Z=92,4\%$ ) ДТНБ за концентрації 1

ммоль/дм<sup>3</sup>. Результати РЕМ показали рівномірну морфологію захисної плівки з повною відсутністю корозійних пітингових уражень на поверхні міді.

Інгібітори сольової пасивації. До таких інгібіторів належать  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ,  $\text{Na}_2\text{B}_4\text{O}_7$ , які не окисники[14]. Такі сполуки, утворені сильними основами та слабкими кислотами, під час гідролізу утворюють гідроксид іони які збільшують рН, що полегшує утворення оксидних плівок. Їх використання може призвести до повної зупинки корозійних процесів. Додавання до сульфату натрію невеликих кількостей лугу сильно зміщує потенціал сталі в бік позитивних значень. Зі співвідношенням сульфату до лугу 1:1 різниця потенціалу заліза у розчині з електролітом і без досягає 0,7 В. Це все вказує на значні пасивуючі властивості гідроксид іонів  $\text{OH}^-$ . За достатньої їх концентрації у електролітах можливе утворення оксидної пасивуючої плівки за реакцією:



Однак солі слабких кислот і сильних основ мають великі переваги перед лугом, оскільки гідроксид-іони утворюються під час гідролізу.



Вплив розчинних сольових інгібіторів не закінчується впливом гідроксид іонів, необхідно також враховувати вплив аніона. Цей вплив засновується на зв'язуванні силікату, карбонату і фосфату з катіонами  $\text{Fe}^{2+}$ , які утворилися на початкових стадіях корозії. Продуктом такої взаємодії є важкорозчинні солі: силікати, карбонати, гідрофосфати феруму(II), які адсорбуючись на поверхні сталі захищають її від кисню розчиненого у воді.

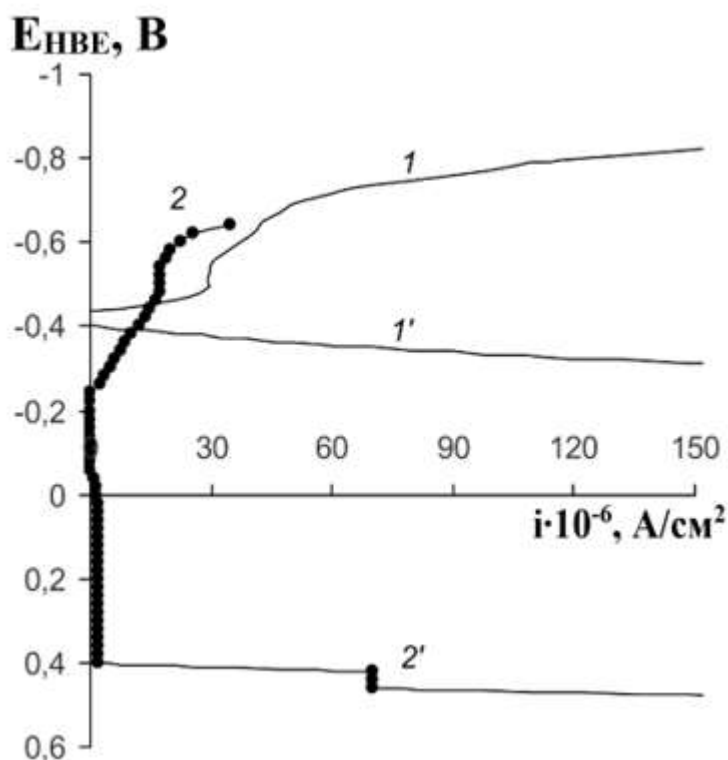


Рис. 2.3. Катодні (1 - 3) та анодні (1' - 3') поляризаційні криві сталі 08 кп:  
 а) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1') та в присутності  
 0,03 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> за рН 11,03 (2, 2')

Силікати, наприклад, в наслідок складної структури їх колоїдних систем які вони утворюють під час розчинення, їх захисні властивості істотно залежать від рН, температури середовища та вмісту солей у електроліті[13]. Певні значення рН можуть призвести до коагуляції і випадіння гелю. Що у свою чергу призводить до нерівномірного блокування поверхні і розвитку локальної корозії. У кислих і лужних розчинах золі SiO<sub>2</sub> не стабільні.

В наслідок малої стабільності колоїдних систем силікати є неефективними у розчинах з великими концентраціями солей.

Електродний потенціал сталі у розбавлених електролітах при додаванні силікатів зміщується у негативний бік, що свідчить про сповільнення катодної реакції. За великих концентраціях силікату, потенціал сталі зростає, що свідчить про те, що інгібітор впливає як на анодну, так і на катодну реакції.

Також аніони і негативно зарядженні колоїдні частинки взаємодіють з катіонами заліза утворюючи ферросилікати. Вони є нерозчинними у воді тому миттєво осідають, сповільнюючи анодний процес. Подальша адсорбція інгібітору відбувається на інших ділянках де виділяються катіони феруму(II). Процес відбувається до повного блокування поверхні сталі важкорозчинним силікатом феруму.

Також широко використовуваними інгібіторами є фосфати. Вони часто використовуються для інгібування електрохімічної корозії у системах водопостачання, енергетичних і охолоджуваних системах.

Прикладами фосфатів, які широко застосовуються як інгібітори є  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Швидкість електрохімічної корозії у нейтральних водно-сольових розчинах сильно зменшується зі збільшенням концентрації таких добавок[14]. На відміну від  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  є дуже слабким інгібітором електрохімічної корозії, а за великих концентрацій він перетворюється у каталізатор корозії. Інгібуючі властивості фосфатів істотно залежать від рН середовища, яке у свою чергу напряму залежить від гідролізу самих фосфатів. Фосфат натрію дає найбільше значення зміщення рН у бік лужного середовища серед представлених фосфатів, тому як результат він має кращі інгібуючі властивості порівняно з гідрофосфатом натрію. Дигідрофосфат натрію гідролізує з утворенням кислого середовища, це обумовлює його слабкі дуже інгібуючі властивості.

Для обробки природних вод, а також для захисту охолоджуваних систем від відкладення солів кальцію і корозії використовують поліфосфати[14]. Вважається, що

поліфосфати мають формулу гексаметафосфату натрію, і вони отримуються в результаті реакції термічного дегідратації  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$ .

Для повного припинення корозії низьковуглецевих сталей мінімальна концентрація поліфосфату залежить від складу води. Наприклад для обробки прісної води і води, у склад якої входять хлориди, концентрація поліфосфату знаходиться у межах  $0.5-100 \text{ мг/дм}^3$ , но зазвичай використовують концентрацію  $10 \text{ мг/дм}^3$ .

Комплексоутворюючі інгібітори. Такі інгібітори поділяються на дві групи:

Перша група – це органічні гетероциклічні сполуки, які утворюють з важкими металами у водних розчинах нерозчинні сполуки, а також ті сполуки, які з катіонами металів утворюють комплекси[1]. Серед цієї групи інгібіторів найчастіше використовують бензотриазол, бігуанідіни, гуанідіни, азоли та їх похідні, які здатні утворювати нерозчинні тонкі плівки з іонами заліза, цинку, міді і срібла.

Друга – це фосфоровмісні комплексні сполуки: кислоти та їх комплекси з металами. Умовно їх розділяють на три типи: 1) ліганди гідрофільні, комплекси добре розчиняються у воді; 2) ліганди гідрофобні, комплекси не розчиняються у воді; 3) утворюються комплекси з металом, які контролюють перебіг корозії. Гідрофобний тип інгібіторів гальмує корозійні процеси за адсорбційним механізмом, але за високих концентрацій можуть утворюватись поліядерні важкорозчинні комплекси. Однак, деякі сполуки першого типу можуть призвести до прискорення розчинення металів у активному стані (карбоксилвмісні комплекси,...) або - до пітінгоутворення (фосфонові кислоти,...). Другий тип інгібіторів має більш високу захисну ефективність, так як вони не викликають пітінгоутворення. До такого типу інгібіторів належать гідрофобні фосфоровмісні кислоти та ін.

Між комплексоутворюючими та адсорбційними інгібіторами дуже важко виділити межу, так як механізм дії одного і тогож інгібітора може бути різним у залежності від умов середовища та кородуючого металу.



Полімерні інгібітори. Полімерні інгібітори поділяються на дві основні групи. Перша група – це гідрофільні мономерні, які адсорбуються на поверхні металу після чого полімеризуються[1]. Такі хемосорбні захисні шари, на поверхні металу, виявляють інгібуючі властивості у кислотному середовищі за широкого діапазону температур. До таких інгібіторів належать, наприклад, аліфатичні та ароматичні ацетиленові спирти.

Друга група – це полімерні розчинні сполуки які утворюють важко розчинні сполуки з катіонами металів[1]. Так, наприклад, ще з 30-х років ХХ століття у водно-сольових розчинах використовували поліфосфати і їх комбінації з катіонами металів (кобальт, цинк, магній), які гальмують не лише корозію, а й соляне відкладення на металевих поверхнях. Пізніше почали використовувати суміші фосфатів з розчинними у воді полімерами, які містять карбоксильні та спиртові групи.

Зазвичай кислотні полімери використовують, як інгібітори процесів солевідкладання, а катіоноактивні полімери – як корозійні інгібітори.

За хімічним складом інгібітори корозії поділяють на органічні та неорганічні.

Органічні інгібітори. Органічні інгібітори у свою чергу поділяються за наявністю функціональних груп та гетероатомів у гетероциклі: нітрогено-, оксигено-, фосфоро-, сульфуровмісні і металорганічні сполуки.

Неорганічні інгібітори. У своїй більшості неорганічні інгібітори мають у своєму складі або катіони:  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ,  $\text{Hg}^{2+}$ ,  $\text{Ag}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Pb}^{2+}$ ,  $\text{Cd}^{2+}$ ,  $\text{Tl}^{3+}$ ,  $\text{Mn}^{2+}$  та інших, або аніони:  $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{CrO}_4^{2-}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$ ,  $\text{SiO}_4^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$  та інших. Наприклад, у системах водопостачання використовують гідрокарбонат кальцію як інгібітор корозії сталі, він екранує сталь утворюючи нерозчинні солі заліза.

### 2.3 Адсорбція органічних інгібіторів корозії

Характер і міцність адсорбційного зв'язку інгібітору з металом залежить не лише від металу, а також від властивостей інгібітору. Найбільш важливими такими властивостями є [15]:

1. Наявність вільної електронної пари. Якщо метал є акцептором електронів, то з збільшенням кількості електронних пар на центральних атомах інгібіторних молекул, зростає їх адсорбційна здатність, і як наслідок більш ефективно інгібування поверхні сталі. Так наприклад, сульфуровмісні сполуки є більш ефективними інгібіторами порівняно з нітрогеновмісними сполуками, що пояснюється наявністю двох пар електронів на атому Сульфуру у меркаптанах і тільки однієї електронної пари на атомах нітрогену у амінах. Тому адсорбція сульфуровмісних сполук адсорбуються на металі краще порівняно з нітрогеновмісними.

2. Розмір і просторова структура іонів та молекул [17]. Як правило збільшення розмірів молекули, порушення симетричності, додавання груп, які при адсорбції молекули спричиняють її плоске розміщення або відхилення від перпендикуляра відносно поверхні адсорбенту, призводить до зростання захисних властивостей. Велика кількість дослідників вважає, що ефективність сполук як інгібіторів, напряму залежить від площі яку покривають їх молекули на поверхні металу. Однак у роботі [18] вказано, що площа вкривання під час адсорбції і розмір молекули не є вирішальними для захисних властивостей інгібітору. Наприклад ди-н-аміламін і декаметиленамін мають одну молекулярну масу і площу покриття, но дуже різні захисні властивості.

Автори роботи [19] вважають, що при зміні складу аміну змінюється їх електродна структура. Тобто збільшення числа електронів  $\pi$ -зв'язку, які є більш рухливими ніж електрони  $\sigma$ -зв'язку, збільшує адсорбційну здатність амінів, що в свою чергу збільшує їх захисні властивості.

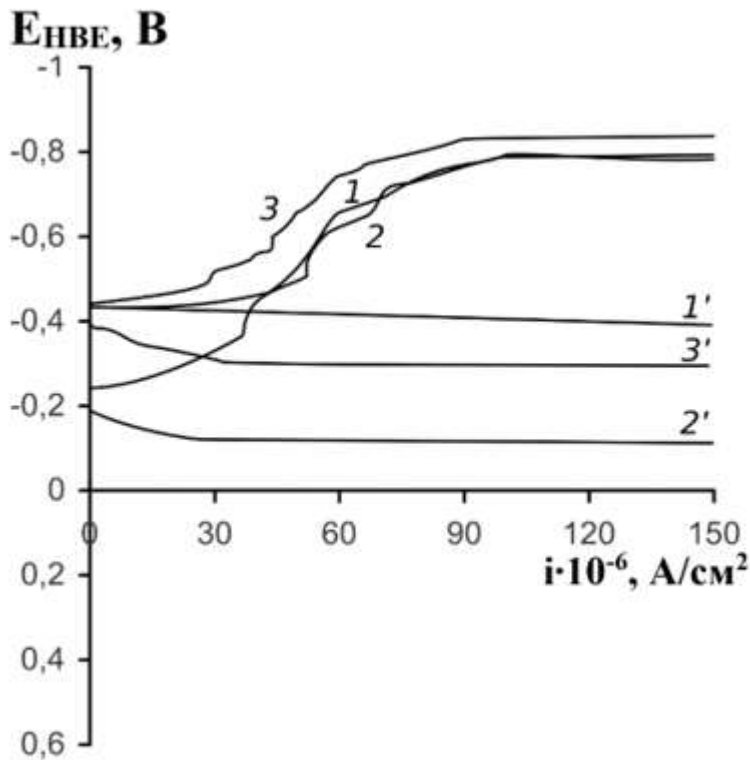


Рис. 2.4. Катодні (1 - 3) та анодні (1' - 3') поляризаційні криві сталі 08 кп у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'), в присутності 0,03 моль/дм<sup>3</sup> МЕА (2, 2') та 0,03 моль/дм<sup>3</sup> ТЕА (3, 3')[20]

Адсорбційні інгібітори ряду органічних амінів у водних розчинах є слабкими основи і тому підлужують середовище. Потенціал корозії сталі зміщується в бік позитивних значень, а водневий показник при концентрації добавки 0,03 моль/дм<sup>3</sup> становить рН 9,5.

За цих умов, згідно діаграми Пурбе, термодинамічно стійкими стають гідратовані оксиди феруму (II), які не здатні ефективно пасивувати поверхню металу порівняно з гідратованими оксидами феруму (III) (рис. 5). Можна вважати, що в присутності індивідуальних амінів відбувається одночасно два процеси, адсорбції інгібіторів і утворення термодинамічно стійкого за цих потенціалів гідроксиду феруму (II) (рис. 5). Ця точка зору підтверджується більшим значенням корозійний потенціал сталі у

присутності амінів порівняно з фоновим розчином за рН 9,5 (рис. 5). Важливу роль в інгібуванні поверхні сталі адсорбційними амінами відіграє їх основність. Так, моноетаноламін має більш високу основність, порівнянно з триетаноламіном в наслідок чого має більш високу адсорбційну здатність і інгібуючу ефективність (рис. 4).

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 [20].

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 [21].

Використання індивідуальних інгібіторів на практиці показало їх помірну ефективність, тому перспективним напрямком підвищення ефективності інгібіторних добавок є – створення на їх основі синергічних композицій.

## **2.4 Діаграма ПУРБЕ**

Для визначення можливості перебігу електрохімічної корозії з точки зору термодинаміки, областей стійкості та пасивації доцільно використовувати діаграму

Пурбе[22]. Ця діаграма являє собою залежність електродних потенціалів усіх можливих рівноваг системи Fe-H<sub>2</sub>O від рН.(рисунок 5).

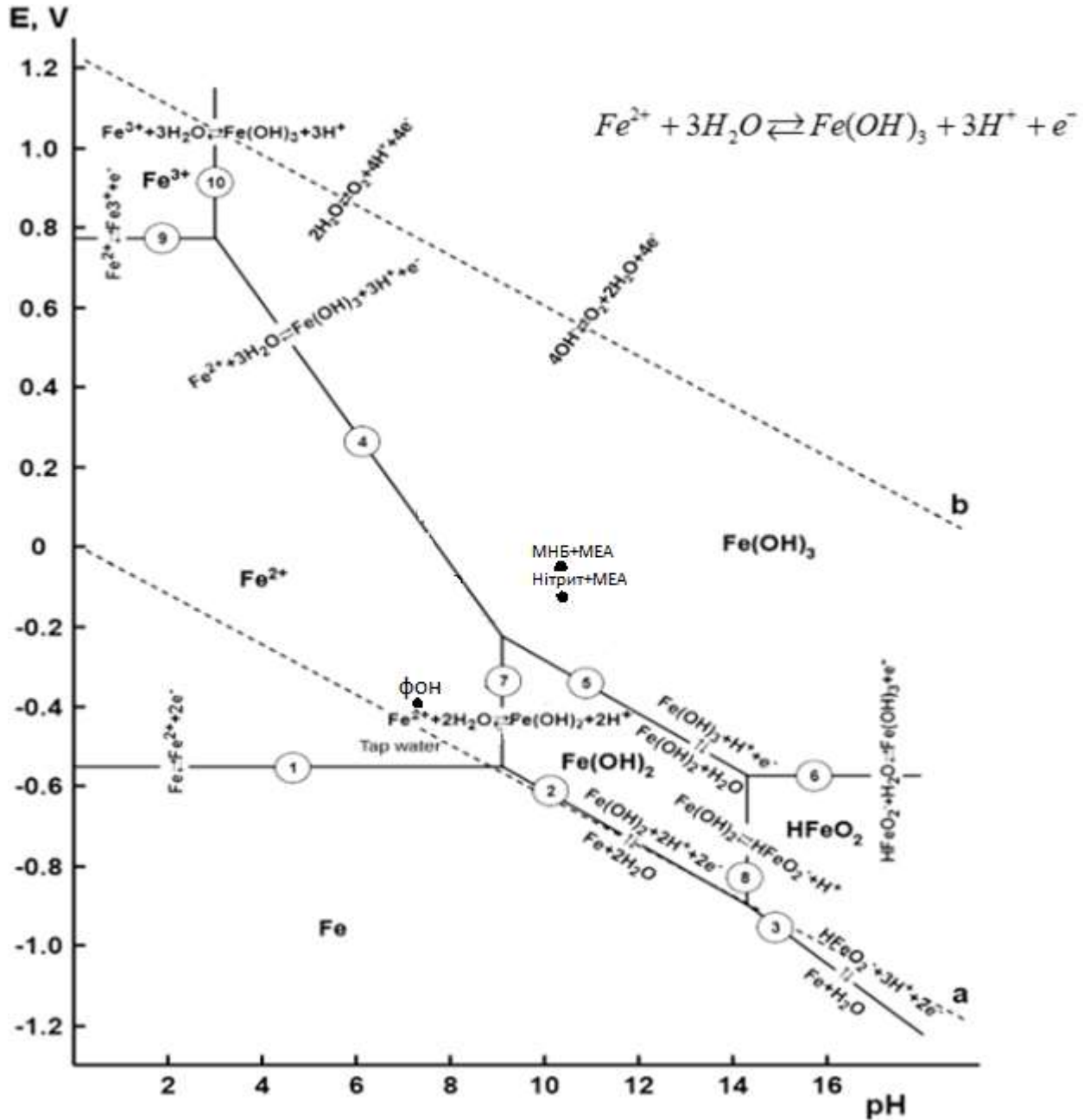


Рис. 2.5. Діаграма Пурбе

Для побудови діаграми Пурбе нами використовувалась концентрація іонів Fe<sup>2+</sup> 10<sup>-4</sup> моль/дм<sup>3</sup>, яка відповідала результатам масометричних досліджень сталі 08КП у

нейтральному водно-солевому фоновому розчині. Електродні потенціали усіх можливих рівноваг в залежності від рН середовища розраховувались за рівнянням Нернста.

Рівноважний потенціал залізного електрода не залежить від рН, оскільки іони  $H^+$  і  $OH^-$  не беруть участі в рівновазі. Тому лінія 1 пролягає паралельно осі рН і відповідає  $E = -0,618V$ .

З переходом середовища до лужного рН лінія 1 переходить у похилу 2, так як вона відповідає рівновазі  $Fe-Fe(OH)_2$  яка відбувається за участю іонів  $H^+$  та електронів.

При подальшому підвищенню рН утворюються іони  $HFeO_2^-$ , як наслідок деякої амфотерності сполук феруму (II), і які існують у рівновазі з  $Fe(3)$ .

Лінія 4 яка відповідає рівновазі  $Fe^{2+}-Fe(OH)_3$ , яка переходить у лінію 5 ( $Fe(OH)_2-Fe(OH)_3$ ).

Рівновазі  $Fe(OH)_3-HFeO_2^-$  відповідає лінія 6

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

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

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

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

Лінії 1, 4, 7, 9 обмежують область існування іонів  $Fe^{2+}$ .

Область іонів  $Fe^{3+}$  обмежена лініями 9, 10.

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

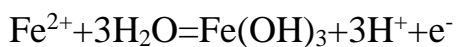
Лінії 3, 6, 8 обмежують область існування іонів  $\text{HFeO}_2^-$ .

На графіку наведені лінії a, b які відповідають рівновагам водневого і кисневого електродів. Нижче лінії a розташовані області потенціалів і рН в яких термодинамічна можлива електрохімічна корозія як з кисневою так і з водневою деполяризацією. Між лініями a і b розташовані області рН і електродних потенціалів де відбувається електрохімічна корозія тільки з кисневою деполяризацією, а вище лінії b перебіг корозійних процесів неможливий.

В нейтральному водно-сольовому розчині за електродного потенціалу  $-0.4 \text{ В}$  і рН 7.3 продуктом корозії заліза є гідратовані іони  $\text{Fe}^{2+}$ .

Діаграма Пурбе дозволяє визначити області рН середовища і електродних потенціалів металу за яких можна забезпечити захист від корозійних процесів. Наприклад під час анодного захисту, електродний потенціал сильно зміщують у бік позитивних значень, що забезпечує у більшості випадків оксидну пасивуючу плівку, катодний захист зміщує потенціал металу у бік негативних значень – стабільну форму металу.

Для ефективного протикорозійного захисту інгібіторним методом необхідно перевести систему  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  в область термодинамічної стійкості гідратованих оксидів феруму(III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )[22]. Рівняння фазового переходу:



Необхідним є зміщення електродного потенціалу заліза в бік позитивних значень і лужне середовище (рН 10-12). Такий ефект стабільно забезпечують композиції оксоаніонів з сольовими пасиваторами. Оксоаніони відновлюються в лужному середовищі за рахунок асиміляції електрона, який звільняється під час фазового

переходу, і забезпечують формування на поверхні сталі захисних фазових оксидних плівок. В свою чергу сольові пасиватори (силікат, фосфат, карбонат) гідролізують в наслідок чого середовище стає лужним і зв'язують гідратовані іони  $Fe^{2+}$  у важко розчинні солі.

Таким чином застосування діаграми Пурбе дозволяє визначити області електродних потенціалів металу і рН середовища за яких відбудеться ефективна пасивація сталі, а також вона є основою цілеспрямованого створення синергічних композицій інгібіторів на базі оксоаніонів і сольових пасиваторів.[22]

## **2.5 Захист металів синергічними композиціями інгібіторів**

Дослідження механізму дії індивідуальних інгібіторних добавок показали недосконалість їх захисних фазових плівок, а саме можливість утворення корозійних пітінгових уражень і часткове блокування поверхні сталі фазовими плівками. Для усунення цих недоліків більш доцільним є використання композицій інгібіторів з різними механізмами дії.

Проведено дослідження [23] 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.

В роботах [24,25] показана можливість виникнення внутрішньо-молекулярного синергізму, який передбачає адсорбцію молекули як за катіонною, так і за аніонною функціональними групами, що зменшує міжмолекулярні сили взаємного відштовхування їх адсорбованих молекул і сприяє утворенню більш щільної адсорбційної плівки.



Наявність синергізму залежить від розташування гетероатома в молекулах інгібіторів, стеричних ефектів в їх молекулах, збереження захисного ефекту композицій при зменшенні концентрації одного з компонентів і збільшення концентрації іншого [22, 24, 25].

Автори [29-31] показали виникнення синергетичних ефектів в сумішах солей цинку і фосфатної кислоти, захисний ефект яких полягає в утворенні на поверхні сталі важкорозчинних фосфатів цинку та феруму і гідроксиду цинку.

В роботі [29] показана висока ефективність бінарних інгібіторних композицій на основі оксоаніонів з сольовими пасиваторами і оксоаніонів з адсорбційними амінами. Як показали дослідження [29] ці композиції інгібіторів утворюють змішані захисні фазові плівки, гідратованих оксидів феруму(III) з важко розчинними солями феруму(II), які характеризуються рівномірною морфологією поверхні і повною відсутністю корозійних пітінгових вражень. Наприклад, бінарна композиція на основі нітриту натрію і силікату натрію утворює неметалеві фази гідратованого оксиду феруму(III) і важко розчинного силікату феруму (II), силікат натрію у водному розчин гідролізує з утворенням гідроксид іонів (рН 10-11), що сприяє відновленню нітриту натрію. Відповідно до діаграми Пурбе інгібіторна композиція нітрит-силікат забезпечує перехід системи Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічної стійкості Fe(OH)<sub>3</sub> в наслідок утворення лужного середовища і зміщення електродного потенціалу сталі в бік позитивних значень. Подібні ефекти спостерігаються в присутності інших композицій оксоаніонів з сольовими пасиваторами (хлорат-силікат; хлорат-фосфат та ін.).

Отримані результати показують, що явище синергізму залежить від природи компонентів і співвідношення їх концентрацій у розчині та є характерним для бінарних комбінацій інгібіторів з різними механізмами дії. Вважається, що синергізм є нададдитивним явищем, тобто ефективність інгібіторної композиції перевищує суму ефективності її компонентів при індивідуальному застосуванні. Оскільки синергетичні

суміші інгібіторів більш ефективні, ніж окремі компоненти цих сумішей, їх широко використовують для захисту металів від гальванічної корозії. Синергічний ефект виявлено в молібдат- і вольфраматвмісних оксигалогенідних композиціях, де на поверхні сталі утворювалися бляшки змішаних фаз пасивації [30]. Зазвичай це суміш аніонних і катіонних ПАР у кислому середовищі, суміш неорганічних пасиваторів з органічними ПАР і суміш оксидних і сольових пасиваторів у нейтральному середовищі [33].

Найефективніший інгібіторний захист від електрохімічної корозії може бути досягнутий при оптимізації концентрацій і складу суміші інгібіторів, враховуючи механізм дії інгібітору та умови використання. Для визначення екстремумів ефективності бінарних інгібіторних композицій доцільним є використання методу ізомолярних серій. Він полягає у застосуванні розчинів з різним співвідношенням молярних концентрацій інгібіторних добавок, але з їх сталою сумарною концентрацією в бінарних композиціях. Вперше цей метод був застосований Остромислінським і Жобом для визначення складу комплексних сполук. Пізніше його застосовували Балезін, Путілова і Бараннік [34] для визначення екстремумів інгібування сталі в кислотних середовищах органічними добавками. Під час використання методу ізомолярних серій вони визначили характер графічних залежностей, який може вказувати на наявність синергізму, адитивності і антагонізму. Для оптимізації складу бінарних інгібіторних композицій спрямованих на захист сталі при корозії у нейтрально водно-сольових середовищах в перше цей метод запропонував професор В.М. Ледовських. Дослідження за методом ізомолярних серій показали, що в бінарних сумішах інгібіторів, на основі нітриту-силікату, нітриту-фосфату а також хлорату-силікату, хлорату-фосфату, такий екстремум спостерігається за співвідношенням молярних концентрацій оксоаніонів з сольовими пасиваторами як 1:2. Також показано наявність синергічних максимумів в сумішах оксоаніонів з адсорбційними амінами за співвідношенням концентрацій нітриту і триетаноламіну як 1:1. За результатами

потенціостатичних поляризаційних досліджень електрохімічної поведінки сталі в присутності бінарних композицій оксоаніонів з сольовими пасиваторами в усіх випадках спостерігається наявність області пасивації в широкому діапазоні потенціалів (1В) і мінімальні значення густини струму повної пасивації (1-3 мкА/см<sup>2</sup>), що свідчить про поновний захист сталі від корозії в нейтральних водно-сольових середовищах.

В роботі [35] розглядається інгібування сталі синергічними композиціями органічних інгібіторів добутих з відходів екстракту жмиху абрикосу було виділено тимол, бензальдегід та 2-фенілацетальдегід. Композиції цих речовин дозволили ефективно захистити сталь Ст-3 від атмосферної корозії.

Робота [36] присвячена інгібуванню сталі в кислотному середовищі вторинними амінами із заміниками триазолоазепінметил та арилу. Показана залежність інгібуючої дії органічних інгібіторів від рН середовища і визначино екстренум їх ефективності у соляній кислоті за рН 0.7-1.

В роботі [37] розглянуто інгібування сталі в розчинах кислот в присутності інгібіторів HOSP-10 та TIS-5 сталі 20 максимальна ефективність такого типу інгібіторів спостерігається у середовищі 5% HCl за температури 60°C.

У роботі [38] розглядається адсорбція N-алкілованих хінолінів на поверхні заліза. Було проведено моделювання за допомогою програм Accelrys Material Studio 5.0 та COMPASS.

В роботах [39] відмічається використання органічних полімерів які містять аміно і гідроксильні групи. Наявність цих функціональних груп підтверджує як адсорбційний так і відновлювальний механізм інгібування сталі(95,2%) від електрохімічної корозії, про що свідчать результати РЕМ і кінетичний контроль потенціодинамічних досліджень.

Для інгібування сталі в нейтральних середовищах у роботі [40] використовується легкі фракції ізопропілового екстракту ріпакової олії. Основними компонентами виступали: глікозиди, кетони, альдегіди, насиченні і ненасичені жирні кислоти і

стероїди. Захисна плівка, сформована газо-паровою фазою екстракту, забезпечила ступінь захисту сталі у 90% в умовах використання камери вологи.

Високі значення захисних ефектів протикорозійного захисту сталі забезпечує карбоксиметилхітозан (85%) у середовищі 3,5% NaCl. За результатами потенціодинамічних поляризаційних досліджень відмічається наявність області пасивації в широкому діапазоні потенціалів і мінімальні значення густини струму повної пасивації, що гарантує повний захист сталі від корозії.

## **2.6 Інгібування сталі в кислотних середовищах**

Останнім часом набуло поширення використання екологічних інгібіторів рослинного походження для інгібування корозії сталі в кислотних середовищах. Присутність органічних сполук: молочної кислоти, нікотинової кислоти, каротину, в екстракті огірочника лікарського з концентрацією 0.8 ммоль/дм<sup>3</sup>, дозволяє ефективно інгібувати корозію м'яких сталей в одномолярному розчині хлоридної кислоти (Z=91%)[41]. Для досягнення високого ступеня протикорозійного захисту(87%) автори [42] використовують галактомананни, які були отримані з ріжкового дерева.

В роботах [43] відмічається ефективне використання тіогліцолуріла (0.1 г/л) для досягнення ефективного протикорозійного захисту сталі (96%). Наявність атомів нітрогену, кисню і сульфуру з вільними електронними парами у складі гетероциклічної молекули дозволяє стверджувати про адсорбційний механізм захисної дії інгібітора. Також спостерігається внутрішньо молекулярний синергізм, що забезпечує ефектну хімічну і фізичну адсорбцію молекули.

## **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 2**

- Інгібіторний метод захисту полягає в створенні на поверхні металу захисних пасивуючих плівок

- За механізмом дії інгібітори поділяються на оксоаніони, сольові пасиватори і адсорбційні
  - оксоаніони (нітрит, хлорат, бромат, йодат) адсорбуються на поверхні металу за рахунок електронних пар на гібридних орбіталях центральних атомів. Наступним етапом їх дії є їх 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 підведення кисню до поверхні.
  - Адсорбційні аміни (триетаноламін, моноетаноламін, етилендіамін) адсорбуються на поверхні металу за наявності активних пар електронів на гібридних орбіталях атому нітрогену, і зміщують рН у бік лужного середовища.
  - Синергічні композиції інгібіторів мають більш високу ефективність порівняно з дією індивідуальних інгібіторних добавок. Це пояснюється утворенням на поверхні сталі змішаних захисних пасивуючих плівок.
  - Використання діаграми Пурбе дозволяє визначити області потенціалів і рН за яких відбувається ефективна пасивація металів, і може виступати теоретичним обґрунтуванням цілеспрямованого створення ефективних бінарних композицій інгібіторів синергічної дії.

## Розділ 3. ЕКСПЕРЕМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА

Експериментальна частина уособлює у собі масометричні та електрохімічні дослідження електрохімічної корозії сталі 08-кп у нейтральному водно-сольовому розчині у присутності інгібуючих речовин. Під час виконання дослідів використовувалися наступні методи: метод ізомолярних серій, масометричний метод, потенціометрію, визначення потенціалу корозії.

### 3.1 Вихідні дані

#### Сталь 08-кп

Характеристика, хімічний склад, властивості, твердість (табл. 3.1)

Таблиця 3.1

#### Хімічний склад

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 і фізичні властивості сталі 08кп (табл. 3.2, 3.3)

Таблиця 3.2

Температура критичних точок

Критичні точки	°C
Ac1	732
Ac3	874
Ar3	854
Ar1	680

Таблиця 3.3

Фізичні властивості сталі 08кп

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

Таблиця 3.4

**м-нітробензойна кислота**

Назва показника	Показники якості	Результати аналізу
-----------------	------------------	--------------------

Масова доля основної речивинни	99,5	99,6
Температура плавлення, °С	140-142	141

Таблиця 3.5

### Моноетаноламін

№	Показники	норматив	
1	Колір, Pt-Co	$\leq 10$	4
2	Вода, %	$\leq 0,3$	0,07
3	Моноетаноламін, %	$\geq 99,7$	99,90
4	Діетаноламін, %	$\leq 0,10$	0,00
5	Триетаноламін, %	$\leq 0,10$	0,00

## 3.2 Методика виконання роботи

### 3.2.1 Масометричне визначення швидкості корозії

Швидкість протікання корозії сталі у розчинах з інгібіторними добавками, та у фоновому нейтральному водно-сольовому розчині визначалась масометричним методом за ГОСТ 9.506-87 упродовж 168 годин при температурі 17°C.

Зразками сталі були використані тонкі сталеві пластинки, з загальною площею поверхні 10см<sup>2</sup>. Попередня підготовка зразків виконувалась механічною обробкою за допомогою наждакового паперу почергової зернистості P240, P500 відповідно. Після чого зразки ретельно промивали трубопровідною водою, етанолом та дистильованою водою почергово. Потім зразки сталі склали на фільтрувальний папір і поставили у сушильну шафу, за температури 50°C на 10хв.

Попередньо обробивши зразки, їх зважували на аналітичних терезах («OHAUS»<sup>®</sup> «Pioneer»<sup>™</sup>) з точністю до четвертого знаку. Наступним кроком було підвішування зразків риболовною жилкою за склянні стрижні так, щоб розміщуючи стрижні на стакани об'ємом 250мл, зразки при занурені в розчин були на дистанції від дна та поверхні розчину по 1см.



Розчини інгібіторів корозії і їх бінарних композицій готували розчиняючи у фоновому розчині моделі водопровідної води наступного складу:  $0,3\text{г/дм}^3$ , NaCl,  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{NaHCO}_3$ .

Стакани зі зразками заповнювали попередньо підготовленими розчинами інгібіторів корозії та їх комбінаціями до  $100\text{см}^3$ , ідеальне відношення об'єму розчину до площі зразка становило 10:1. Випробування проводили протягом 168 годин за температури  $17^\circ\text{C}$ . Після випробування зразки сталі промивали стічною водою, протирали легко м'яккою гумкою та висушували у сушильній шафі за температури  $50^\circ\text{C}$ . Висушені зразки, після їх охолодження, зважували на аналітичних терезах. Далі вираховували масометричний показник ( $K_M$ ), коефіцієнт гальмування ( $\gamma$ ) і ступінь захисту ( $Z$ ).



Рис 3.1. Випробування

### 3.2.2 Метод ізомолярних серій

#### *Поняття*

Для визначення синергічних екстремумів ефективності бінарних композицій інгібіторів м-нітробензоату та нітриту натрію у суміші з моноетанол аміном використовували метод ізомолярних серій. Цей метод полягає у використанні розчинів

з різним співвідношенням молярних концентрацій компонентів зі сталою їх концентрацією у бінарних сумішах.

Таблиці приготування розчинів (табл. 3.7, 3.8)

Таблиця 3.7

Серія 1 моноетаноламін та м-нітробензойна кислота (загальна концентрація 0,01 моль/дм<sup>3</sup> та рН 10)

№ стакану	Моноетаноламін (моль/дм <sup>3</sup> )	М-нітробензойна кислота (моль/дм <sup>3</sup> )
1	0,0100	0,0000
2	0,0067	0,0033
3	0,0050	0,0050
4	0,0033	0,0067
5	0,0000	0,0100

Таблиця 3.8

Серія 2 моноетаноламін та нітрит натрію (загальна концентрація 0,01 моль/дм<sup>3</sup> та рН 10)

№ стакану	Моноетаноламін (моль/дм <sup>3</sup> )	Нітрит натрію (моль/дм <sup>3</sup> )
1	0,0100	0,0000
2	0,0067	0,0033
3	0,0050	0,0050
4	0,0033	0,0067
5	0,0000	0,0100

### 3.2.3 Потенциометрія

Для вимірювання рН використовують метод прямого потенціометричного аналізу .

Для вимірювання активності Н<sup>+</sup>-іонів використовують індикаторні електроди, які у широких областях рН підпорядковані лінійному рівнянню:

$$E = E^0 + b_0 \log a_{H^+} \text{ або } E = const - b_0 pH, \quad (3.1)$$

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

Створені іоноселективні електроди відносно  $\text{H}^+$ -іонів, які дозволяють вибірково визначати активність цього іона (скляний, комбінований, хінгідродний, водневий тощо) і виконувати різноманітні експериментальні вимірювання і обчислення на їх основі.

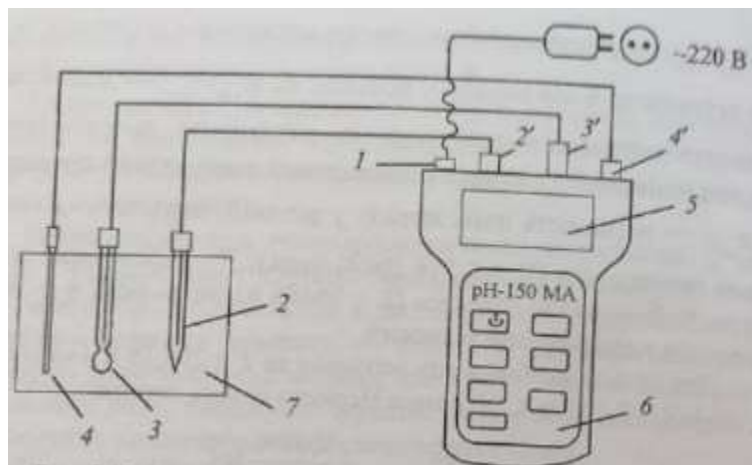


Рис 3.2. Схема устаткування для потенціостатичних вимірювань:

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

Для визначення рН середовища розчинів використовують скляний індикаторний електрод разом з хлор-срібним електродом порівняння. Ми використовували комбінований електрод, який включає у себе ці два електроди. Електрод при вміщенні в досліджуваний розчин, створює електрорушійну силу, яка пропорційна рН або співвідношенню концентрацій відновленої і окисненої форм речовини. Значення електрорушійної сили пари або рН виводиться на дисплей.

Корозійний потенціал вимірювали за допомогою високоомного вольтметра. Вимірювання проводили до стабілізації показань, зазвичай 20-30 хвилин. Так як корозійний потенціал встановлюється з часом, через необхідність очікувати урівноваження катодної та анодної реакцій, він не є рівноважним потенціалом і його неможливо розрахувати за допомогою рівняння Нернста.

Так як під час вимірювання корозійного потенціалу (рис 3.3) ми не мали фінансів і можливості використовувати водневий електрод, ми використовувався хлор-срібний електрод. Потенціал хлор-срібного електрода відносно водневого відомий і становить  $+0,201 \pm 3\text{В}$ . Для зручності прийmemo як  $+0,2\text{В}$ . Для перерахунку на водневу шкалу використовуємо просте правило: якщо електродний потенціал відносно хлорсрібного електроду позитивний, тоді для перерахунку його на водневу шкалу віднімаємо  $0,2\text{В}$ ; якщо електродний потенціал відносно хлорсрібного електроду негативний, тоді для перерахунку на водневу шкалу додаємо  $0,2\text{В}$ .

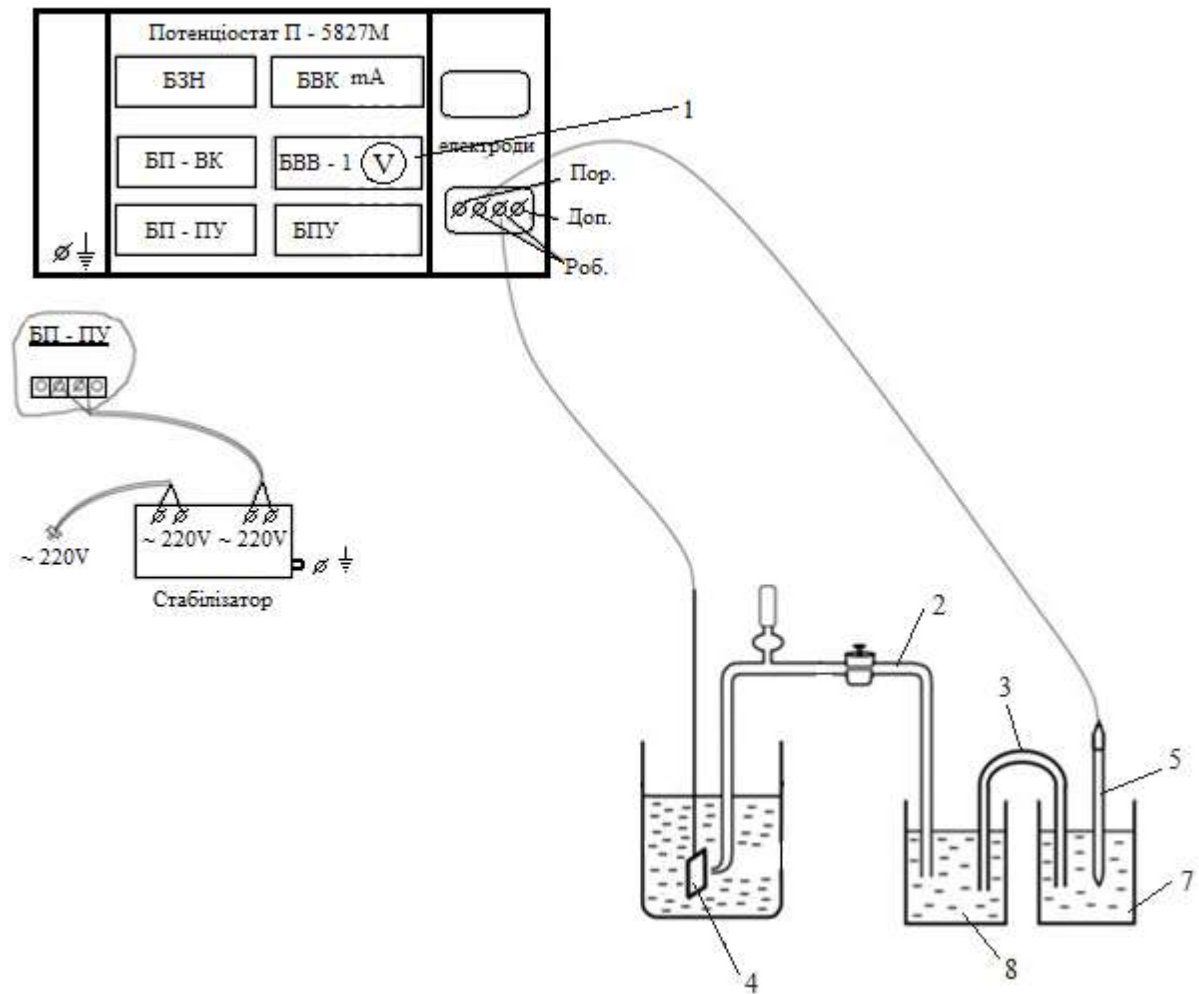


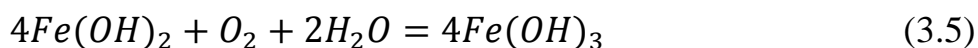
Рис 3.3. Установка для вимірювання корозійного потенціалу: 1 – високоомний вольтметр; 2 – капіляр Лугіна; 3 – агар-агаровий місток; 4 – робочий електрод, занурений у досліджуваний розчин; 5 – хлорсрібний електрод порівняння; 7 – ємність з розчином KCl; 8 – допоміжна ємність.

### 3.3. Обговорення результатів

Переважним типом корозії у нейтральних водно-сольових середовищах є корозія з кисневою деполяризацією. Під час катодного процесу електрохімічної корозії відбувається відновлення розчиненого у воді кисню до гідроксид іонів, а продуктами анодної реакції є гідратовані іони  $Fe^{2+}$ .



У результаті вторинних реакцій кінцевим продуктом корозії є гідроксид феруму(III).



Інгібіторний метод захисту сталі від корозії нині є одним із економічно доцільних і широко застосованих методів.

Інгібітори корозії - це речовини, які додають до корозійне середовище, у незначних кількостях, але достатніх для переведення металу в стійкий пасивний стан у наслідок утворення на його поверхні захисних фазових плівок. За механізмом дії інгібітори поділяють на три групи: адсорбційні інгібітори, інгібітори сольової пасивації і оксоаніони. В данній роботі в якості оксоаніону використовували натрію нітрид, а адсорбційного інгібітору моноетаноламін, як було показано раніше м-нітробензоат калію має подвійну захисну функцію, він може виступати одночасно як оксоаніон і як сольовий пасиватор.

В нітрит-іоні атом нітрогену має неподілену електронну пару на  $sp^2$ -гібридній орбіталі і тому адсорбується на активних ділянках поверхні металу, в наслідок чого

відбувається зміщення електродного потенціалу сталі в бік позитивних значень. За рН-7,38 і електродного потенціалу -0,4В в присутності нітриту продуктами корозії заліза є катіони  $Fe^{2+}$ .

Моноетаноламін подібно до нітриту має неподілену електронну пару на  $sp^2$ -гібридній орбіталі атому нітрогену і також адсорбується на поверхні металу збільшуючи значення його електродного потенціалу, однак на відміну від нітриту натрію дія моноетаноламіну полягає тільки в його адсорбції.

Метою даною роботи було з'ясування механізму дії м-нітробензоату калію в його композиції з моноетаноламіном, а також порівняння захисної ефективності з сумішшю нітриту натрію та моноетаноламіну.

Для визначення захисної індивідуальних інгібіторних добавок, а також композицій на їх основі використовувався метод ізомолярних серій.

З графіку (рис 3.4.) можна бачити наявність синергічного екстремуму гальмування корозії за співвідношення молярних концентрацій нітриту натрію та моноетаноламіну як один до одного. З цього ж графіку можна побачити високий коефіцієнт гальмування корозії з використанням чистого нітриту, однак як показали дослідження, використання чистого нітриту призводить до пітингової корозії, під час якої продукти вторинних реакцій корозії осідають у недоступному для видалення місці, тому вони впливають на масу зразку, що не дозволяє використовувати результати вимірювання масометрії.

З графіку (рис 3.5.) можна побачити явище антагонізму яке пояснюється конкурентною адсорбцією аміно та нітро груп на поверхні металу. Ми вважаємо що моноетаноламін через свої малі розміри легше адсорбується на поверхні металу, тим самим блокує можливість для адсорбції м-нітробензоату калію. З цього ж графіку видно відносно високу ефективність під час використання самого м-нітробензоату калію. Це можна пояснити його подвійною дією. Карбоксильна група у м-нітробензоаті

калію надає йому властивості інгібітора солевої пасивації схожого на бензойну кислоту, а нітро-група виступає поглиначем електронів, що надає оксоаніонну дію.

Для визначення значень електродних потенціалів та рН, за яких відбувається пасивація сталі використовували діаграму Пурбе. Ця діаграма представляє собою залежність електродних потенціалів від рН всіх рівноваг, які можливі у системі Fe-H<sub>2</sub>O. Області, які відповідають термодинамічній стійкості певних форм заліза (сполукам або іонам) розділені лініями. У фоновому розчині, за рН 7,3 і потенціалу корозії -0,44В система Fe-H<sub>2</sub>O знаходиться у зоні гідратованих Fe<sup>2+</sup>, що призводить до розчинення металу. Переведення системи Fe-H<sub>2</sub>O у зону стійкості гідратованих оксидів феруму(III) (Fe(OH)<sub>3</sub>) призводить до пасивації металу – це відбувається через те, що гідроксид феруму(III) утворюючись на поверхні сталі не розчиняється у воді, блокуючи поверхню металу від доступу кисню, що зупиняє корозію. Необхідними умовами для такого переходу є рН середовища 9 та більше, та зміщення корозійного потенціалу сталі у бік позитивних значень. За співвідношення концентрацій нітриту натрію та моноетаноламіну як один до одного, за їх сумарної концентрації в 0,01 моль/дм<sup>3</sup>, рН середовища 10,2 та електродного потенціалу -0,01В, що призводить до переходу системи Fe-H<sub>2</sub>O у зону термодинамічної стійкості гідратованих оксидів феруму(III). Використання м-нітробензоату калію за рН середовища в 10,2 та електродного потенціалу -0,0036В, чого достатньо для переведення системи Fe-H<sub>2</sub>O у область термодинамічної стійкості гідратованих оксидів феруму(III).

Як видно з результатів досліджень адсорбційні інгібітори виявляють явище антагонізму з використанням м-нітробензоату, а під час їх сумісної дії з нітритом натрію виявляється явище синергізму.



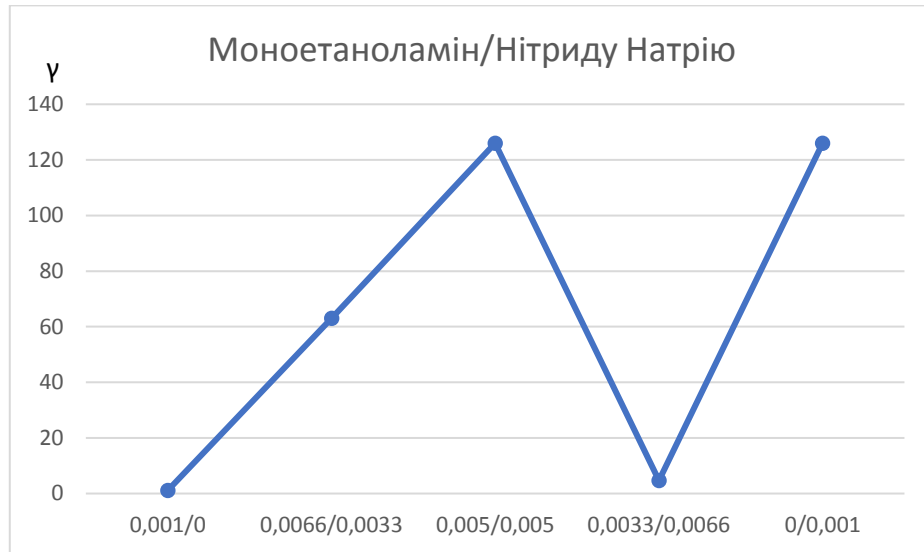


Рис. 3.4. Графік залежності коефіцієнту гальмування від співвідношення концентрацій моноетаноламіну та нітриту натрію

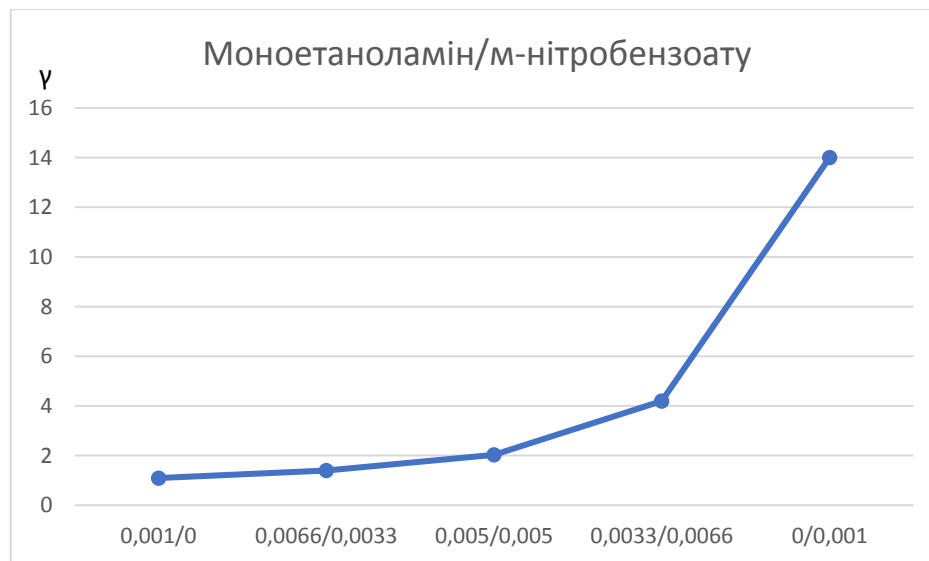


Рис. 3.5. Графік залежності коефіцієнту гальмування від співвідношення концентрацій моноетаноламіну та м-нітробензоату.

### 3.4. Висновки до розділу 3

- Використання індивідуальних інгібіторів має помірну ефективність захисту металів від корозії, тому більш ефективним є створення бінарних композицій на їх основі, для який характерне явище синергізму.
- Показано, що застосування інгібіторної композиції на основі нітриту натрію і моноетанол аміну за співвідношення концентрацій складових як 1:1 забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі.
- В композиції інгібіторів на основі м-нітробензоату натрію з моноетанол аміном спостерігається явище антагонізму, що пояснюється конкурентною адсорбцією нітро і аміно функціональних груп.
- Для пояснення механізму дії індивідуальних інгібіторів і їх сумішей була застосована діграма Пурбе Fe-H<sub>2</sub>O. Показано, що високі захисні властивості бінарних сумішей досягаються за рахунок переведенням системи Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічної стійкості фазової поверхневої плівки Fe(OH)<sub>3</sub>.
- Одержані результати доцільно використовувати для цілеспрямованого створення синергічних інгібіторних композицій які забезпечують ефективний захист сталі від корозії.

## Розділ 4. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА

### 4.1. Типи корозії та їх екологічні наслідки

Однією із основних причин техногенних аварій є корозія обладнання. Наприклад, корозія трубопроводів може призвести до витoku шкідливих речовин у навколишнє середовище.

Як було зазначено раніше існують різні види корозійних руйнувань. Вони всі є небажаними, але певні види руйнувань (локальні) є особливо небезпечними. За звичайних умов корозія має загальний характер, однак застосування недостатньої кількості інгібіторів, порушення цілісності захисного покриття, диференційна аерація та ін. може призводити до виникнення локальної корозії. Такі види корозії є небезпечними через їхню концентрацію на невеликій ділянці, що може призводити до швидкого порушення цілісності різних конструкцій, наприклад контейнерів та трубопроводів.

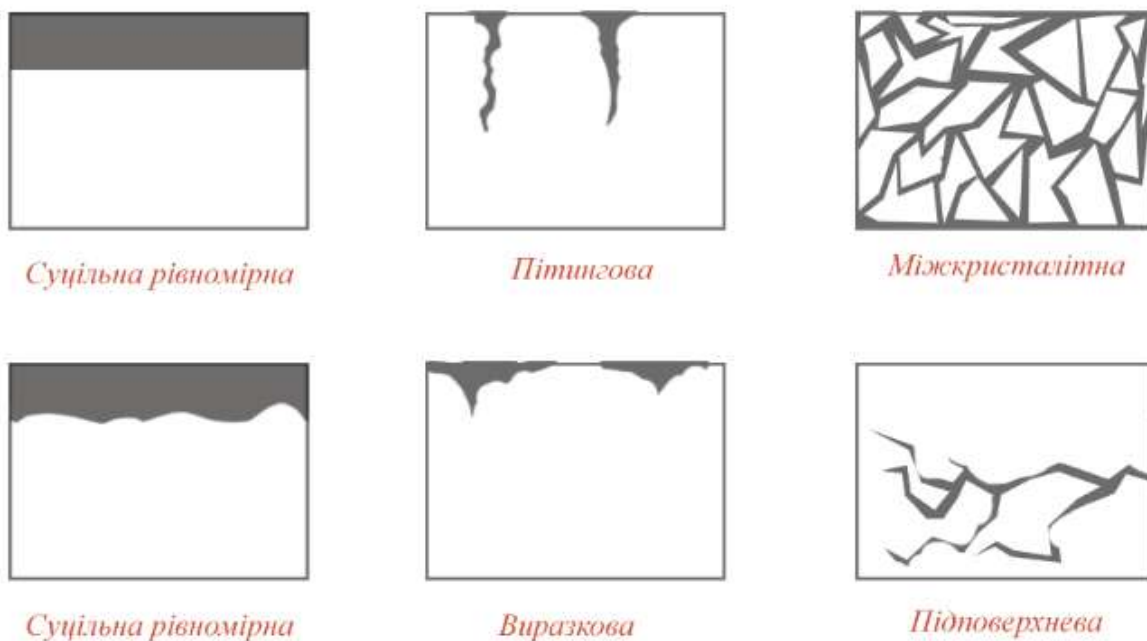


Рис. 4.1. Типи корозійних руйнувань.

Витік шкідливих речовин, руйнування металевих конструкцій та потрапляння продуктів корозії у навколишнє середовище спричиняють його забруднення. Наприклад потрапляння сполук міді у ґрунт пригнічує ріст рослин на цій ділянці. Корозія також може бути джерелом збільшення вмісту сполук важких металів у воді.

Як було обговорено у розділі 1, причинами корозії у природі можуть бути велика кількість чинників, но найпоширенішою корозією є корозія з кисневою деполяризацією. Окиснювачем у такій корозії є кисень повітря, або розчинений у воді. Також джерелом корозії можуть бути блукаючі струми у ґрунтах.

Виділяють також корозію під дією іонізуючого випромінювання, кавітації, ультразвуку, напруги та живих організмів.

Усі види корозії є небезпечними, тому зараз триває пошук нових корозійно стійких матеріалів та методів захисту існуючих матеріалів від корозійного впливу.

## **4.2. Методи захисту металів від корозії**

Нині існують велика кількість методів захисту металів від корозії, а саме: захист зовнішнім струмом, протекторний захист, інгібітори корозії, металічні та лакофарбові покриття.

Захист зовнішнім струмом полягає у маніпуляції електродним потенціалом металу. Під дією зовнішнього струму електродний потенціал металу (напр. сталі) знижують, що призводить до переходу металу у пасивний стан, або збільшують, для утворення на поверхні металу захисної пасивної плівки.

Механізм дії захисту зовнішнім струмом пояснює діаграма Пурбе:

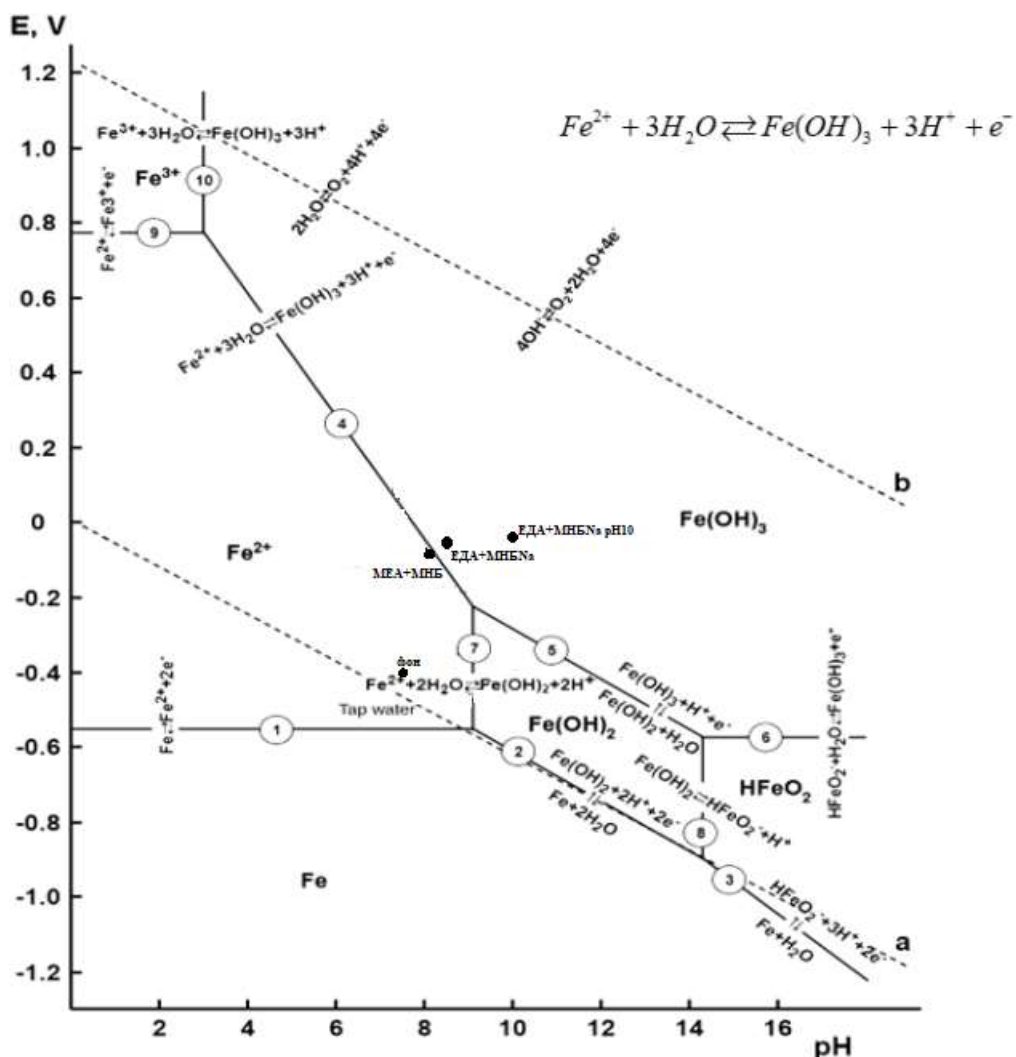


Рис. 4.2. Діаграма Пурбе

З неї видно, що пасивна форма металу знаходиться в області понижених потенціалів. А з підвищенням електродного потенціалу, залізо входить у область термодинамічно стійких гідратованих оксидів ( $Fe(OH)_3$ ), які осідають на поверхні металу щільною плівкою і запобігають подальшій корозії металу.

Підвидом катодного захисту металу є протекторний захист. Це використання іншого металу з більшим електродним потенціалом у якості протектора. Під'єднання протектору створює гальванічний елемент, у якому під час корозії джерелом електронів буде метал з більшим електродним потенціалом (протектор). У такій контактній парі, метал який захищають не буде кородувати, замість нього це буде

робити протектор. Такий захист використовують на кораблях для захисту корпусу та гвинтів від корозії у морській воді.

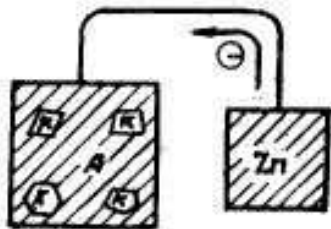


Рис. 4.3 Контакт металу (К–А), що кородує за механізмом мікрогальванічних пар, з анодом Zn

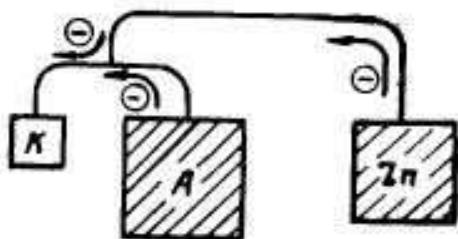


Рис.4.4 Еквівалентна трьохелектродна модель захисного ефекту

Протектори мають обмежену площу захисту, тому їх розставляють з певною періодичністю на трубопроводах.

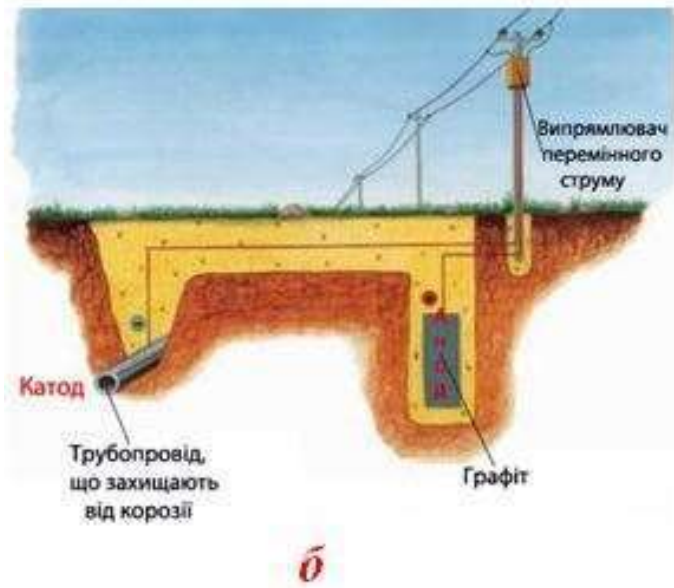
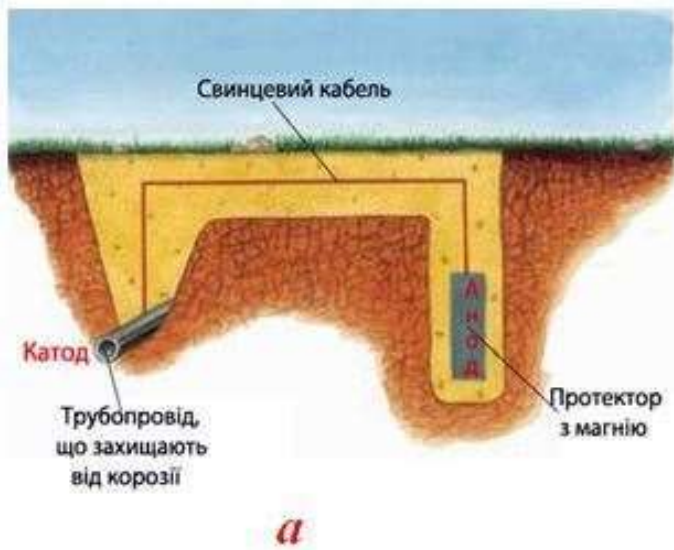


Рис. 4.5. а) протекторний захист; б) катодний захист струмом.



Рис.4.6.Спосіб під'єднання протектора до трубопроводу зварюванням



Рис.4.7. Протектори для корпусів суден



Рис.4.8. Магнієві протектори



Рис.4.9. Алюмінієвий протектор





Рис.4.9.Розміщення протекторів на корпусі корабля

Окрім електричних методів захисту існує також захист металів лакофарбовими покриттями. Лакофарбові покриття є самим розповсюдженим методом захисту металів від корозії. Такі покриття зазвичай є стійкими до всіх полярних розчинників, кислот та лугів, однак мають малу стійкість до органічних розчинників. Лакофарбові покриття утворюються з лакофарбових матеріалів після їх нанесення на поверхню матеріалу, що захищають. Лакофарбові матеріали – це в'язкі рідкі суміші, які наносяться на поверхню металу, які після висихання утворюють лакофарбове покриття. До лакофарбових матеріалів відносяться: фарби, ґрунтівки, лаки, емалі та шпаклівки. Основним компонентом лакофарбових матеріалів є плівкоутворювачі. За плівкоутворювачами в основному і поділяють фарби, найпопулярнішими видами фарб є: акрилові, епоксидні, алкідні, нітрильні та білкові. Основною небезпекою використання лакофарбових матеріалів є розчинники що в них застосовуються. Так як розчинники лакофарбових матеріалів це леткі та легкозаймисті речовини, то їх використання може бути шкідливим для довкілля. Прикладом популярного розчинника для фарб є ацетон. Однак використання лакофарбових матеріалів нині є економічним та екологічним рішенням проблеми корозії металів. Також слід зазначити що в лакофарбові матеріали можуть додаватися інгібітори корозії, збільшуючи ефективність захисту.

#### **ВИСНОВКИ ДО РОЗДІЛУ 4:**

- Корозія є однією з основних проблем сучасності і її вирішення призведе до економії металів та покращення стану навколишнього середовища.
- У залежності від умов перебігу та характеристик руйнувань існують різні типи корозії, які мають різну небезпеку.
- Нині існує велика кількість методів захисту від корозії які є досить ефективними у більшості ситуацій.

## **Розділ 5. ОХОРОНА ПРАЦІ**

### **5.1. Вступ**

Розділ «Охорона праці» освітлює небезпеки та методи їх запобігання під час роботи в лабораторному приміщенні де виконувалась дипломна робота. Роботу виконував лаборант(фахівець) працюючи з небезпечними речовинами. Робочим місцем була лабораторія на першому поверсі (кабінет 12.118) 12 корпусу НАУ.

### **5.2. Аналіз умов праці**

#### **5.2.1. Організація робочого місця**

Площа робочого приміщення складає  $70\text{м}^2$ , його розміри -  $l_1=10\text{ м}; l_2=7\text{ м}; h=3,2\text{ м}$ . Для одночасно чотирьох працюючих людей мінімальною площею є  $60\text{м}^2$ , що відповідає вимогам.

Підлога не слизька та виконана із хімічно стійкого матеріалу, легко вимивається від забруднень, теж саме відноситься і до стін. У лабораторії розміщено робочі столи, довжина полиць яких  $1,8\text{-}2,7\text{м}$  у розрахунку на кожного працівника. Проходи між обладнанням лабораторії повинні мати ширину не меншу ніж  $1,7\text{м}$ . Інструкції з охорони праці вивішені на видному місці біля робочих місць.

#### **5.2.2. Перелік небезпечних чинників**

- виробниче освітлення;
- параметри повітря робочої зони;
- виробничий шум;
- можливе враження електричним струмом;
- підвищена пожежна небезпека.

### 5.2.3. Аналіз шкідливих і небезпечних чинників

#### 5.2.3.1. Освітлення лабораторії

Приміщення хімічної лабораторії забезпечено природним, штучним та суміщеним освітленням у залежності від характеристик зорових робіт. Місцеве освітлення застосовується у комбінації із загальним лабораторним освітленням. Застосування місцевого освітлення не тільки заборонено, а і не ефективно. Лампи місцевого освітлення за своїм улаштуванням відповідають категорії та групі вибухонебезпечних речовин і влаштовані так, що працівник за бажанням може змінити напрям світлового потоку.

У даній науково-навчальній лабораторії наявне:

1. Природне освітлення – подається через бічні світлові (вікна) прорізи у стінах;
2. Штучне електричне освітлення – застосовується комбіноване освітлення за допомогою якого створюється високий рівень освітлення робочих поверхонь через одночасне використання систем місцевого і загального освітлення. Місцеве освітлення є стаціонарним. Штучне електричне освітлення є робочим, воно забезпечує нормовану освітленість робочих місць за звичайних умов праці. Також встановлено аварійне освітлення, що забезпечує до 5% робочого освітлення.

Недостатність освітлення робочої зони, може виникнути через високий діапазон зміни та мінливості природного освітлення. Це може призвести до стомлення очей, зниження працездатності робітника та можуть призвести до патологічному погіршення зору людини. Саме тому важливо забезпечувати нормативний стан освітлення в лабораторії.

#### 5.2.3.2. Шкідливі чинники у повітрі лабораторії

Гранично допустимі концентрації (ГДК) речовин у повітрі робочої зони, які є шкідливими для організму людини, є обов'язковими санітарними нормативами для використання під час проектування технологічних процесів і вентиляційної системи.

ГДК у повітрі робочої зони – це така кількість шкідливих речовин, яка за умови щоденної роботи протягом 8 год., або іншої тривалості (40 годин у тиждень) протягом всього робочого стажу не викликає захворювань або відхилень у стані здоров'я та не надає вплив на здоров'я та життя майбутніх поколінь.

По ступеню небезпеки всі шкідливі речовини діляться на 4 класи небезпеки:

- Надзвичайно небезпечні ГДК  $< 0,1$  мг/м<sup>3</sup> (свинець, ртуть) – перший клас;
- Високо небезпечні ГДК  $0,1 \dots 1$  мг/м<sup>3</sup> (хлор, бром, йод) – другий клас;
- Помірно небезпечні ГДК  $1,1 \dots 10$  мг/м<sup>3</sup> (оксид цинку) – третій клас;
- Мало небезпечні ГДК  $> 10$  мг/м<sup>3</sup> (пари спирту, бензину, ацетону) – четвертий клас.

Повітря, що надходить у приміщення, повинно мати концентрацію менше 0,3 ГДК шкідливих речовин.

У залежності від класу небезпеки речовин періодичність контролю їх концентрації також різниться: 1 клас – раз у 10 днів; 2 клас – раз на місяць; 3 та 4 класи – раз у квартал.

Речовини викид яких є можливим у лабораторії та їх ГДК наведені у табл. 5.1.

Таблиця 5.1

Граничнодопустимі концентрації (ГДК) шкідливих речовин у повітрі робочої зони.

№ п/п	Найменування речовини	Значення ГДК, мг/м <sup>3</sup>	Клас небезпеки
1	Бензин	100	IV
2	Бензол	15	III
3	Кислота оцтова	5	II
4	Нафта	10	III

### 5.2.3.3. Виробничий шум

Нормою виробничого шуму у лабораторіях є 60 дБА, встановлені державними санітарними нормами виробничого шуму, інфразвуку та ультразвуку.

Джерел шуму у лабораторії небагато, а саме: вентиляція, магнітна мішалка, потенціостат, комп'ютер. Основним джерелом шуму в лабораторії є вентиляція, під час роботи якої, за результатами вимірювань, виробничий шум досягав 60 дБА. Тривалий вплив шуму на людину може призводити до зменшення гостроти зору, зорової адаптації, порушення сприйняття зорової інформації та зниження продуктивності праці на 30-60%.

#### *5.2.3.4. Небезпека ураження електричним струмом*

Підвищення значення напруги в електричному колі, замикання якого може статися через людське втручання, що може призвести до удару електричним струмом організму людини, який поділяється на біологічний (роздратування і порушення нервових і м'язових тканин) і механічний (розриви шкірного покриву, вивихи).

За ступенем небезпеки ураження електричним струмом всі приміщення поділяють на 3 категорії: особливо небезпечні приміщення; приміщення з підвищеною небезпекою; приміщення без підвищеної небезпеки.

Лабораторія у якій проводилися експерименти для дипломної роботи відноситься до приміщень із підвищеною небезпекою так як характеризується одною із п'яти ознак які створюють небезпеку ураження струмом, а саме – струмопровідною бетонною підлогою.

### **5.3. Розробка заходів охорони праці**

#### **5.3.1. Методи нормалізації повітря робочої зони**

Існує багато різних методів і заходів, спрямованих на підтримання чистоти повітря у виробничих приміщеннях, відповідно до вимог гігієнічних норм, і всі вони зводяться до конкретних заходів:

- Запобігання проникненню шкідливих речовин у повітря робочої зони за рахунок герметизації обладнання, герметизації стиків, люків і отворів, удосконалення процесу.

- Видалення шкідливих речовин, що надходять у повітря робочої зони за рахунок вентиляції, відсмоктування або очищення та нормалізації повітря за допомогою кондиціонування.

- Використовуйте засоби індивідуального захисту

Герметизація та герметизація є основними заходами для вдосконалення процесів, які використовують або утворюють небезпечні речовини. Удосконалюючи технологічний процес, можна замінити шкідливі речовини нешкідливими, відмовитися від використання процесів пилоутворення, замінити тверде паливо рідким або газоподібним, встановити в технологічному циклі газопиловловлювачі тощо. При недосконалості технології, коли неможливо уникнути проникнення шкідливих речовин у повітря, проводиться інтенсивне видалення за допомогою систем вентиляції або систем відсмоктування. У приміщеннях, де неможливо створити нормальні умови, що відповідають нормам мікроклімату, застосовують засоби індивідуального захисту. Засоби індивідуального захисту (ЗІЗ) працівників за призначенням поділяються на такі категорії: ізолюючі костюми, засоби захисту органів дихання, одяг спеціально захисний, засоби захисту ніг, засоби захисту рук, засоби захисту голови, засоби захисту обличчя, засоби захисту очей, засоби захисту органів слуху, та інші запобіжні засоби.

Ефективність використання ЗІЗ залежить від їх правильного підбору та умов експлуатації. При виборі враховуйте конкретні умови виробництва, тип і тривалість впливу шкідливих речовин, індивідуальні особливості людини. Тільки правильне використання ЗІЗ може максимально захистити працівників. Для роботи з токсичними та забруднювальними речовинами використовують робочий одяг - робочий одяг, халати, фартухи тощо для захисту від кислот і лугів - гумове взуття та рукавички для захисту шкіри, рук, обличчя та шиї, використовують захисні креми та мазі :

антитоксичний, водостійкий, термостійкий. Використовуйте окуляри з герметичною оправою, щоб захистити очі від можливих опіків. Індивідуальні засоби захисту органів дихання (ЗІЗ) включають респіратори, промислові респіратори та ізольовані респіратори, які використовуються для захисту від шкідливих речовин у навколишньому повітрі.

За принципом дії ЗІЗОД поділяють на фільтраційний (застосовується при наявності в повітрі не менше 18% вільного кисню і обмеженому вмісті шкідливих речовин) та ізоляційний (застосовується при недостатньому вмісті повітря для дихання і необмеженому кількості шкідливих речовин).

5.3.2. Захист працівників від ураження електричним струмом Як методи захисту працівників від ураження електричним струмом виористовують окремо або у різних поєднаннях такі методи: занулення, вирівнювання потенціалів, мала напруга, захисне відімкнення, захисне заземлення, попереджувальна сигналізація, блокування, знаки безпеки, засоби захисту та запобіжні пристрої, ізоляція провідників із струмом, огорожувальні пристрої.

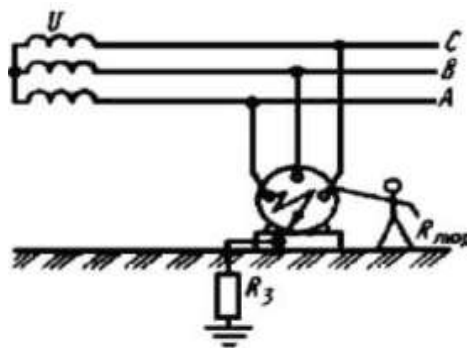


Рис.5.1. Принципова схема захисного заземлення

Захисне заземлення – навмисне поєднання електричного кола з землею або її еквівалентом. Заземлення поділяють на виносні і контурні. Під час контурного



заземлення, заземлювачі розміщують по контуру заземленого обладнання на невеликій відстані один від одного.

Заземлення виконують для всіх електроустановок, якщо напруга становить 500В і вище, або під час напруг вище 42В змінного струму, або 110В постійного струму, якщо електроустановка знаходиться у приміщенні з підвищеною небезпекою, особливо небезпечних та зовнішніх установках. Огляд стану заземлення проводять не рідше чим раз у рік.

Занулення – це електричне з'єднання металевих частин електроустановки, через які за звичайних умов не повинен проходити електричний струм, до нульового захисного провідника. Занулення можливо використовувати під час використання чотирьох провідної системи трифазного струму, з заземленою нейтраллю. Занулення запобігає замиканню, перетворюючи його у однофазне коротке замикання.

Можливе використання занулення та заземлення для одного корпусу, однак заборонено використання окремо заземлення та занулення для декількох електроустановок в одній мережі.

#### **5.4. Пожежна безпека**

Пожежна безпека об'єкта повинна бути забезпечена системою запобігання пожежі, протипожежного захисту і організаційно-технічних заходів.

Метою пожежної безпеки об'єкта є запобігання виникненню пожежі на рівні визначеному чинними нормативами, а у випадку виникнення пожежі - гасіння пожежі, обмеження її розповсюдження, своєчасне виявлення, захист людей і матеріальних цінностей.

Хімічна лабораторія у якій виконувалися експерименти відноситься до приміщення категорії В. Дану категорію характеризують присутність рідких, твердих

та летких речовин які є горючими та важкогорючими, здатні взаємодіяти з водою, киснем повітря та один з одним.

Дану хімічну лабораторію також можна віднести до вибухонебезпечної зони класу 0. У таких зонах вибухова небезпека присутня або постійно, або під час тривалого проміжку часу. Вибухонебезпечні зони класу 0 переважно відносяться до корпусів обладнання, однак також можуть відноситись і до робочих зон.

До основних причин виникнення пожеж належать:

- недотримання правил пожежної безпеки;
- необережне поводження з вогнем;
- несправність електрообладнання;
- аварії, катастрофи;
- природні явища.

Хімічна лабораторія в якій виконувались експериментальні дослідження оснащена вуглекислими вогнегасниками ВВК-2 (ОУ-3) в кількості 4 шт., вони застосовуються для гасіння легкозаймистих та горючих рідин. Також встановлена автоматична пожежна сигналізація із ручними ИП-Р та тепловимисповіщувачами ИП-105 згідно ДСТУ EN 54-4:2003.

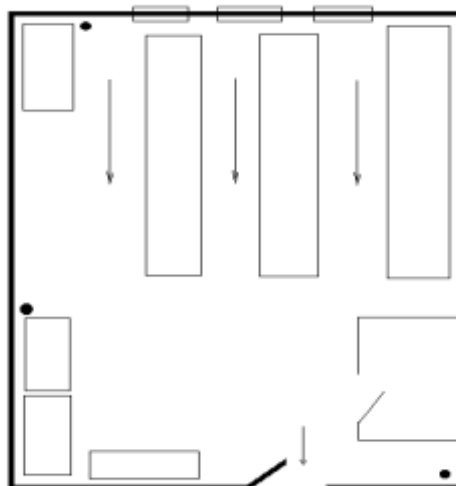


Рис.5.3. План евакуації під час пожежі в лабораторії, де:

→ – Напрямок руху під час евакуації; ● – Засоби пожежогасіння.

## 5.5. Розрахункова частина

З НАПБ Б.03.002-2007 дана хімічна лабораторія класифікується як приміщення класу В. Відстань між місцями розташування вогнегасників не повинна перевищувати: 15 м – для приміщень категорій А, Б, В (горючі гази та рідини); 20 м – для приміщень категорій В, Г, а також для громадських будівель та споруд.

Площа лабораторії становить  $70\text{ м}^2$  зі сторонами  $7 \times 10$ . Якщо для приміщень категорії В відстань між місцями вогнегасників має не перевищувати 15-20м, тоді в загальному кількість вогнегасників можливо розрахувати за формулою:

$$n = \frac{S}{a} - \text{кількість вогнегасників (5.1)}$$

S – площа приміщення,  $\text{м}^2$

a – відстань між вогнегасниками, яку ми приймемо за 15м.

$$n = \frac{70}{15} = 4,67$$

Враховуючи діапазон, нормою буде 4 вуглекислотних вогнегасники на лабораторію.

## 5.6. Висновок до розділу 5

- Охорона праці - це створення здорових та безпечних умов праці різними засобами, які можуть бути використані на підприємствах та лабораторіях різних форм власності
- Необхідність охорони праці диктується не тільки етичними, а й економічними міркуваннями. Високий рівень впровадження охорони праці однаково вигідні і працівникам, і роботодавцям.
- Забезпечення вогнегасниками приміщень лабораторії є важливою задачею, через достатню кількість пожежо та вибухонебезпечних речовин.

## ВИСНОВКИ

- Процеси електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією полягають у відновленні розчиненого у воді кисню на катодних і окисненні металу на анодних ділянках.
- Завдяки фронтальному і боковому підводу кисню до поверхні металу ускладнюється гальмування катодної реакції корозії, тому більш ефективним напрямком забезпечення протикорозійного захисту – є гальмування анодного процесу.
- Інгібіторний метод захисту полягає в створенні на поверхні металу захисних пасивуючих плівок
- Використання індивідуальних інгібіторів має помірну ефективність захисту металів від корозії, тому більш ефективним є створення бінарних композицій на їх основі, для яких характерне явище синергізму.
- Показано, що застосування інгібіторної композиції на основі нітриту натрію і моноетанол аміну за співвідношення концентрацій складових як 1:1 забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі.
- В композиції інгібіторів на основі м-нітробензоату натрію з моноетанол аміном спостерігається явище антагонізму, що пояснюється конкурентною адсорбцією нітро і аміно функціональних груп.
- Для пояснення механізму дії індивідуальних інгібіторів і їх сумішей була застосована діграма Пурбе Fe-H<sub>2</sub>O. Показано, що високі захисні властивості бінарних сумішей досягаються за рахунок переведенням системи Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічної стійкості фазової поверхневої плівки Fe(OH)<sub>3</sub>.
- Одержані результати доцільно використовувати для цілеспрямованого створення синергічних інгібіторних композицій які забезпечують ефективний захист сталі від корозії.

## СПИСОК БІБЛЮГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Погребова І.С. Інгібітори корозії – П. КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018, 281 с.
2. Скорчелетти. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
3. Улиг Г.Г., Ревы Р.У. Коррозия и борьба с ней.-Л.:Химия, 1989, 456с.
4. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования.-М.:Мир, 1980.- 438с.
5. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія.- К.: Либідь, 1993.-544 с.
6. Фроленкова С.В. Комбіновані пасиватори на основі оксоаніонів для протикорозійного захисту маловуглецевих сталей. – Рукопис.
7. Evans U.R. Inhibition passivity and resistance: A review of acceptable mechanisms / U.R.Evans // *Electrochim. Acta.* – 1971. – Vol. 16, №11. – P. 1825-1840.
8. Shimizu K. Anodic oxide growth on valve metals – Future prospects / K. Shimizu, K. Kobayashi // *J. Surf. Finish. Soc. Jpn.* – 1996. – V. 46, P. 402
9. Graham M.J. Characterization and growth of oxide films /M.J. Graham, R.J. Hussey // *Corrosion Science.* – 2004. – V. 44, № 2. – P. 319-330.
10. Бэкман В., Швенк В. Катодная защита от коррозии. Справочник-М.:Металлургия, 1984, 495с.
11. Кузуб В.С. Анодная защита технологического оборудования.- М.:Металлургия, 1989, 96с.
12. Ledovskykh, V.M., Vyshnevskaya, Y.P., Brazhnyk, I.V. *et al.* Mechanism of Coaction of the Oxidative and Salt Passivators in Binary Inhibiting Mixtures. *Mater Sci* **56**, 678–683 (2021). <https://doi.org/10.1007/s11003-021-00482-w>

13. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов.-К. 'Техніка, 1981.-183 с.
14. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., «Химия», 1977, 352 с.
15. Ledovskykh, V., Vyshnevskaya, Y., Brazhnyk, I. *et al.* Thermodynamic Approach to the Purposeful Design of Synergistic Inhibiting Compositions for the Corrosion Protection in Aqueous Saline Media. *Mater Sci* **54**, 485–495 (2019). <https://doi.org/10.1007/s11003-019-00208-z>
16. 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.
17. Xiuquan Yao, Yuming Lai, Feifei Huang, Yujie Qiang, Ying Jin, 5,5'-dithiobis-(2-nitrobenzoic acid) self-assembled monolayer for corrosion inhibition of copper in sodium chloride solution, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 343
18. Foster G.O., Oates B.D., Kucera C.H. Acetylenic corrosion inhibitors. – *Industr. and Eng. Chem.*, 1959, vol. 51, N 7, p. 825-828.
19. Hackerman N., Hund R.A., Annand R.R. Somastructural effect of organic-N-containing compounds on corrosion inhibition. – *Corrosion*, 1962, vol. 18, N 1, p. 39-44.
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. Сиза О. Використання продуктів переробки рослинної сировини у протикорозійному захисті / О. Сиза, О. Корольов, О. Савченко, С. Гаценко // *ФХММ.*, 2007. – № 6. – 208-213 с.
22. Ледовських В.М., Левченко С.В. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-сольових середовищах. *Вісник НАУ*. 2008. №4, 6 с.

23. 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
24. Ледовских В.М., Кулешова Н.Ф. Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных средах. *Вестник КПИ. Химическое машиностроение и технология*. Киев, 1982. Вып.19. С. 59–61.
25. Ледовских В.М. О целенаправленной разработке гетерополифункциональных ингибиторов кислотной коррозии. *Защита металлов*. 1983. Т. 19, № 2. С. 260–294.
26. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральной среде композициями азотных органических оснований с нитритом натрия. *Защита металлов*. 1983. Т. 9, № 1. С. 84–91.
27. Ледовских В.М. О влиянии пространственного строения моно- и полифункциональных органических веществ на их ингибирующие свойства. *Защита металлов*. 1982. Т.18, № 4. С.629–632.
28. Антропов, В.М. Ледовских, Н.Ф. Кулешова. Влияние строения ингибиторов – пиридиновых оснований и диаминов на коррозию железа в дистиллированной воде. *Защита металлов*. 1973. Т.9. № 2. С.166–170.
29. Gonzalez Y., Lafont M.C., Pebere N., Moran F. A synergistic effect between zinc salt and phosphonic acid for corrosion inhibition of a carbon steel. *Journal of Applied Electrochemistry*. 1996. Vol. 26, No 12. P. 1259–1265.
30. Rajendran S., Apparao B., Mani, A., Palaniswamy N. Corrosion inhibition by ATMP- molybdate-  $Zn^{2+}$  system in low chloride media. *Anti-corrosion Methods and Materials*. 1998. Vol. 45, No 1. P. 25–30.

31. Rajendran S., Apparao B., Palaniswamy N. Synergistic effect of 2- chloroethyl phosphonic acid and  $Zn^{2+}$ . *Anti-corrosion Methods and Materials*. 1998. Vol. 47, No 5. P. 294–297.
32. Донченко М., Фроленкова С., Білоусова Н., Срібна О. Пасивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії. *ФХММ. Електрохімічний захист і корозійний контроль*. Львів. 2007. № 6. С. 124–129.
33. Ледовских В. М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральных средах композициями азотистых органических оснований с нитритом натрия // *Защита металлов*. – 1983. – 19, № 1 – С. 84–91.
34. Путилова И.Н., Балезин С.А., Баранник В.П. Ингибиторы коррозии металлов: справ. пособ. Москва: ГХИ, 1958. 184с.
35. Воробйова В., Чигиринець О. Дослідження протикорозійної ефективності екстракту жмиха абрикосу як поліфункціонального інгібітору корозії сталі. - *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2020. - №13. 6 с.
36. Курмакова І., Королев О., Бондар О., Сиза О., Макей О. Особливості інгібувальної дії вторинних амінів при корозії конструкційної сталі у розчинах хлоридної кислоти. - *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2020. - №13. 4 с.
37. Слободян З., Маглатюк Л., Купович Р., Ільницький З. Особливості захисної дії інгібіторів на основі рослинної сировини в середовищах з різним рН. - *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2020. - №13. 5 с.
38. Дорошенко Т., Шевченко О. Молекулярне моделювання адсорбції N-алкілованих хінолінів на поверхні заліза. - *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. – 2020. - №13. 5 с.
39. K.R. Ansari, Dheeraj Singh Chauhan, M.A. Quraishi, Mohammad A.J. Mazumder, Ambrish Singh, Chitosan Schiff base: an environmentally benign biological macromolecule as a new corrosion inhibitor for oil & gas industries, *International Journal of*



Biological Macromolecules, Volume 144, 2020, Pages 305-315, ISSN 0141-8130, <https://doi.org/10.1016/j.ijbiomac.2019.12.106>.

40. Chyhrynets', O.E., Vorob'iova, V.I. Anticorrosion Properties of the Extract of Rapeseed Oil Cake as a Volatile Inhibitor of the Atmospheric Corrosion of Steel. *Mater Sci* **49**, 318–325 (2013). <https://doi.org/10.1007/s11003-013-9617-z>

41. Ruza Gabriela Medeiros de Araújo Macedo, Nívia do Nascimento Marques, Josealdo Tonholo, Rosangela de Carvalho Balaban, Water-soluble carboxymethylchitosan used as corrosion inhibitor for carbon steel in saline medium, *Carbohydrate Polymers*, Volume 205, 2019, Pages 371-376, ISSN 0144-8617, <https://doi.org/10.1016/j.carbpol.2018.10.081>.

42. Ali Dehghani, Ghasem Bahlakeh, Bahram Ramezanzadeh, Mohammad Ramezanzadeh, Potential of Borage flower aqueous extract as an environmentally sustainable corrosion inhibitor for acid corrosion of mild steel: Electrochemical and theoretical studies, *Journal of Molecular Liquids*, Volume 277, 2019, Pages 895-911, ISSN 0167-7322, <https://doi.org/10.1016/j.molliq.2019.01.008>.

43. Said Abbout, Meryem Zouarhi, Driss Chebabe, Mohamed Damej, Avni Berisha, Najat Hajjaji, Galactomannan as a new bio-sourced corrosion inhibitor for iron in acidic media, *Heliyon*, Volume 6, Issue 3, 2020, e03574, ISSN 2405-8440, <https://doi.org/10.1016/j.heliyon.2020.e03574>.

44. Elyor Berdimurodov, Abduvali Kholikov, Khamdam Akbarov, I.B. Obot, Lei Guo, Thioglycoluril derivative as a new and effective corrosion inhibitor for low carbon steel in a 1 M HCl medium: Experimental and theoretical investigation, *Journal of Molecular Structure*, Volume 1234, 2021, 130165, ISSN 0022-2860, <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130165>.