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

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_В.Л. Чумак

«\_\_\_\_\_»\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ 2020 р.

**ДИПЛОМНА РОБОТА**

**(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ МАГІСТР

за спeціaльністю: 161 «Хімічні технології та інженерія»,

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

**Тема: «Інгібування корозії сталі в нейтральних середовищах композиціями на основі сумішей силікату з окисними аніонами – хроматом, ванадатом і нітритом».**

Виконавець: студентка групи ХП - 205М Токаренко І.А. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

Керівник: професор, д.х.н. Ледовських В.М. \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_

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

Консультант розділу «Охорона навколишнього

середовища»: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Дмитруха Т.І.

Нормоконтролер: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Столярова Н.В.

КИЇВ 2020

НАЦІОНАЛЬНИЙ АВІАЦІЙНИЙ УНІВЕРСИТЕТ

Факультет екологічної безпеки, інженерії та технологій

Кафедра хімії і хімічної технології

Спeціaльність: 161 «Хімічні технології та інженерія»

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_В.Л. Чумак

“\_\_\_”\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_2020 р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання дипломної роботи**

Токаренко Ірини Анатоліївни

1.Тема дипломної роботи: «Інгібування корозії сталі в нейтральних середовищах композиціями на основі сумішей силікату з окисними аніонами – хроматом, ванадатом і нітритом» затверджена Наказом ректора від 19.11.2019 року № 26871/ст.

2.Термін виконання роботи: з 14.10.2019 по 07.02.2020 р.

3.Вихідні дані до роботи: зразки сталі СТ 08кп, суміші силікату натрію, ванадату натрію, хромату натрію та нітриту натрію, модель водопровідної води складу (по 0,3 г/дм3 гідрокарбонату натрію, хлориду натрію, сульфату натрію), потенціостат.

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Корозія металів. Розділ 2. Інгібіторний та протекторний методи захисту сталі. Розділ 3.Експериментальна частина. Розділ 4. Охорона праці. Розділ 5. Охорона навколишнього середовища. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов’язкового графічного (ілюстративного) матеріалу: таблиці, графіки, рисунки.

6. Календарний план – графік

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| №  п/п. | Завдання | Термін виконання | Відмітка  про виконання |
| 1. | Одержання теми. Пошук та аналіз наукової літератури з питань корозії металів та інгібіторного захисту від неї. | 14.10.19 – 28.10.19 |  |
| 2. | Проведення масометричного визначення ступеня корозії сталі у водно-сольовому розчині з додаванням інгібіторів різної ізомолярної концентрації. | 29.10.19 –17.11.19 |  |
| 3. | Дослідження захисних властивостей сольових пасиваторів потенціостатичним методом. | 18.11.19 – 02.12.19 |  |
| 4. | Опрацювання та узагальнення одержаних експериментальних результатів. | 03.12.18 – 14.12.19 |  |
| 5. | Проведення аналізу охорони навколишнього середовища та охорони праці. | 15.12.19 – 09.01.20 |  |
| 6. | Узагальнення матеріалу, оформлення дипломної роботи, підготовка доповіді та презентації. | 10.01.20 – 07.02.20 |  |

7.Консультанти з окремих розділів

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Розділ | Консультант  (посада, П.І.Б.) | Дата, підпис | |
| Завдання видав | Завдання прийняв |
| Охорона навколишнього середовища | к.т.н., доц. Дмитруха Т. І. |  |  |
| Охорона праці | к.м.н., доц. Халмурадов Б.Д. |  |  |

Дата видачі завдання:« 14» жовтня 2019 р.

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

Завдання прийняла до виконання: \_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_\_ Токаренко І.А.

**РЕФЕРАТ**

Пояснювальна записка до дипломної роботи « Інгібування корозії сталі в нейтральних середовищах композиціями на основі сумішей силікатуз окисними аніонами – хроматом, ванадатом і нітритом»: 105 сторінок, 17 рисунків, 20 таблиць, 88 використаних джерел.

**Мета дипломної роботи** – визначення протикорозійної ефективності сумішей інгібіторів оксидної та сольової пасивації за сумарної їх концентрації С = 0,03 моль/дм3 за різного співвідношення концентрацій складових цих сумішей; знаходження положеннь їх синергічних максимумів.

**Об'єкт –** електрохімічна корозія; корозія сталі в нейтральних водно-сольових середовищах; інгібіторний метод захисту сталі від корозійних уражень.

**Предмет** – сталь 08кп, індивідуальні інгібітори сольової пасивації – силікат натрію та оксидної пасивації – хромат натрію, ортованадат натрію та нітрит натрію.

**Методи дослідження** – масометричний метод визначення швидкості корозії; метод ізомолярних серії; потенціостатичні поляризаційні вимірювання.

ЕЛЕКТРОХІМІЧНА КОРОЗІЯ, КОРОЗІЙНА ПОВЕДІНКА СТАЛІ, ІНГІБІТОРИ ОКСИДНОЇ ПАСИВАЦІЙ, ІНГІБІТОРИ СОЛЬОВОЇ ПАСИВАЦІЇ, МЕТОД ІЗОМОЛЯРНИХ СЕРІЙ, МАСОМЕТРИЧНИЙ МЕТОД, ПОТЕНЦІОСТАТИЧНІ ПОЛЯРИЗАЦІЙНІ КРИВІ, ЗОНА ПАСИВАЦІЇ, СТРУМ ПОВНОЇ ПАСИВАЦІЇ,.

**ЗМІСТ**

**ВСТУП**………………………………………………………………………………….…8

**РОЗДІЛ 1. КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. МЕТОДИ ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ**…………………………………………………………………………………11

* 1. **Класифікація корозійних процесів**…….……………………………………...12
  2. **Електрохімічна корозія**……………………………………………………....15

1.2.1. Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією……………………..17

1.2.2. Електрохімічна корозія з водневою деполяризацією……………………...21

1.2.3. Електрохімічна корозія з метал-іонною деполяризацією………………....23

* 1. **Показники швидкості електрохімічної корозії** …………………………...…25
  2. **Термодинаміка електрохімічної корозії**………………………………….…...27
     1. Використання діаграми Пурбе для створення методів захисту сталі від корозії…………………………………………………………..…………….28
  3. **Пасивація металу, як метод захисту від корозії**………………………….…..32
  4. **Висновки до Розділу 1**…………………………………………………………...35

**РОЗДІЛ 2. ІНГІБІТОРНИЙ МЕТОД ЗАХИСТУ СТАЛІ**……………………….….36

* 1. **Класифікація інгібіторів**......................................................................................36

2.1.1. Інгібітори оксидної пасивації……………………………………………….37

2.1.2. Інгібітори сольової пасивації………………………………………….……39

2.1.3. Адсорбційні інгібітори…………………………………………………...….41

* 1. **Гальмування електрохімічної корозії оксоаніонами**………………………..42
  2. **Механізм дії інгібіторів сольової пасивації**…………………………………...45
  3. **Використання адсорбційних інгібіторів для гальмування анодної реакції корозії**……………………………………………………………………………….…46
  4. **Використання синергічних сумішей інгібіторів для забезпечення ефективного захисту сталі від корозії в нейтральних середовищах**……….…..47
  5. **Висновки до Розділу 2**…………………………………………………………...49

**РОЗДІЛ 3. ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**……………………………...…...51

* 1. **Вихідні дані**…………………………………………………………………….....51
     1. Склад та характеристика сталі 08кп…………………………………….…..51
     2. Склад та характеристика інгібіторів та моделі водопровідної води…………………………………………………………………………...52
  2. **Методи експерименту**…………………………………………………………..55
     1. Масометричні визначення швидкості корозії………………………..…...55
     2. Метод ізомолярних серій…………………………………………………..59
     3. Потенціостатичні поляризаційні вимірювання…………………………..60
  3. **Обговорення результатів**…………………………………………………...…..63
  4. **Висновки до Розділу 3**…………………………………………………………...72

**РОЗДІЛ 4. ОХОРОНА ПРАЦІ**…………………………………………………...……74

**4.1. Аналіз умов праці**……………………………………………………….………74

4.1.1. Організація робочого місця…………………………………………….……74

**4.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників**…………….….76

**4.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників**…………………77

4.3.1. Мікроклімат виробничих приміщень……………………………………….77

4.3.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони…………………………...…….77

4.3.3. Природне та штучне освітлення…………………………………………….78

4.3.4. Небезпека ураження електричним струмом………………………..………79

**4.4. Розробка заходів з охорони праці**……………………………………………..80

4.4.1. Організація робочого місця………………………………………………….80

4.4.2. Захист від електричного струму…………………………………………….80

4.4.3. Пожежна безпека……………………………………………………..………80

**4.5. Розрахункова частина**………………………………………………...………..81

**4.6. Висновки до Розділу 4**…………………………………………….…………….84

**РОЗДІЛ 5. ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**…………..………85

**5.1. Загальна характеристика силікатів, хроматів, ванадатів та нітритів**………………………………………………………………………………..85

5.1.1. Силікати………………………………………………………………………85

5.1.2. Хромати………………………………………………………………..……..86

5.1.3. Ванадати……………………………………………………………...………88

5.1.4. Нітрити………………………………………………………….…………….89

**5.2. Токсична дія силікату натрію**……………………………………………...….91

**5.3. Токсична дія ортованадату натрію**…………………………………….……..92

**5.4. Токсична дія хромату натрію**………………………………………...………..92

**5.5. Токсична дія нітриту натрію**…………………………………………..………94

**5.6. Заходи з безпеки для навколишнього середовища**………………………….94

**5.7. Висновки до Розділу 5**…………………………………………………………..95

**ВИСНОВКИ**………………………………………………………………..……………97

**СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**….98

**ВСТУП**

**Актуальність теми.** Розвиток народного господарства здавна визначається виробництвом металів та їх сплавів, як основних конструкційних матеріалів при виготовленні різного устаткування, приладів, будівельних конструкцій, машин тощо. Проблема непридатності виробів з металів у результаті корозії завдає значних втрат металургійним виробництвам щорічно.

Існує три аспекти, які визначають роль корозійних досліджень.

По-перше – економічний аспект. Економічні витрати, в свою чергу, поділяють на прямі (не зворотні ) та не прямі. В цілому, збитки через корозію та витрати на боротьбу з нею можуть складати 5% від ВВП країни [5].

По-друге – підвищення надійності обладнання, корозійне руйнування якого може призвести до катастрофічних наслідків (наприклад, руйнування деталей літаків, мостів, обладнання для енергетичних об’єктів тощо).

По-третє – збереження металевого фонду (ресурси заліза в світі обмежені).

Отже, розробка та впровадження ефективних засобів протикорозійного захисту дозволять не лише зменшити втрати металів та коштів, а й призвести до зниження металоємності конструкцій та споруд, зменшення витрати паливно-енергетичних ресурсів і процесі будівництва та експлуатації, збільшення експлуатаційного періоду цих матеріалів, тим самим знижуючи їх собівартість в цілому.

Використання інгібіторного методу захисту металів від корозії – один з найбільш ефективних в наш час. Індивідуально підбираються речовини (інгібітори корозії), які при введені їх малої кількості в корозійне середовище призводять до зниження швидкості корозії металів [5]. Даний метод є економічним, ефективним та універсальним – може застосовуватись майже у всіх галузях промисловості, запобігаючи корозії в атмосферних умовах, водно-сольових розчинах, в розчинах кислот, в гетерогенних системах (вуглеводень-вода) і т.д.

Синергічні композиції інгібіторів володіють кращою інгібуючою дією, а отже і ефективністю, порівняно з використанням індивідуальних інгібіторів. Саме тому, на кафедрі хімії і хімічної технології Національного авіаційного Університету були розроблені композиції інгібіторів синергічної дії на базі інгібіторів оксидної пасивації (хромат натрію, ортованадат натрію та нітрит натрію) і сольової пасивації (силікат натрію), які сприяють ефективному корозійному захисту сталі в нейтральних водно-сольових середовищах. Високий ступінь захисту забезпечується використанням композицій з сумарною концентраціє С = 0,03 моль/дм3.

**Метою дипломної роботи** є визначення протикорозійної ефективності сумішей інгібіторів оксидної та сольової пасивації за сумарної їх концентрації С = 0,03 моль/дм3 за різного співвідношення концентрацій складових цих сумішей; знаходження положеннь їх синергічних максимумів.

Для досягнення поставленої мети дипломної роботи, необхідно було вирішати ряд наступних завдань :

1. Проаналізувати літературні джерела даної теми;
2. Розробити композиції інгібіторів синергічної дії сумарною концентрацією компонентів С = 0,03 моль/дм3 ;
3. Визначити екстремуми ефективності синергічних композиції інгібіторів: хромату, ортованадату, нітриту і силікату, скориставшись методом ізомолятних серій;
4. Дослідити вплив індивідуального хромату, ортованадату, нітриту, силікату та їх синергічних композицій за різних співвідношень їх концентрацій в нейтральних водно-сольових середовищах на електрохімічну поведінку сталі 08кп;
5. Зробити висновки щодо ефективності даних композицій інгібіторів за сумарної концентрації (0,03 моль/дм3) та порівнюючи результати, отримані за різних співвідношень їх концентрації, сформулювати рекомендації з їх цілеспрямованого створення.

**Об'єктом** є електрохімічна корозія; корозія сталі в нейтральних водно-сольових середовищах; інгібіторний метод захисту сталі від корозійних уражень.

**Предметом** є сталь 08кп, індивідуальні інгібітори сольової пасивації – силікат натрію та оксидної пасивації – хромат натрію, ортованадат натрію та нітрит натрію.

**Методами дослідження** є масометричний метод визначення швидкості корозії; метод ізомолярних серії; потенціостатичні поляризаційні вимірювання.

**Наукова новизна отриманих результатів:** полягає у результатах дослідження антикорозійної дії окремих інгібіторів оксидної та сольової пасивації, а також їх сумішей з різними співвідношеннями молярних концентрацій їх компонентів в нейтральних водно-сольових середовищах.

Показано, що в сумішах інгібіторів у загальному випадку може спостерігатися, як явище синергізму захисної дії компонентів, так і адитивність та антагонізм. Синергізм спостерігається у випадку додавання оксидних пасиваторів, що мають активну пару електронів; при її відсутності характерним є явище адитивності або антагонізму.

**Практичне значення отриманих результатів:** отримані результати та наукові висновки створюють підстави для цілеспрямованої розробки ефективних методів захисту сталі від корозії за допомогою інгібіторів, які здатні забезпечувати повний захист сталі від корозії.

**РОЗДІЛ 1**

**КОРОЗІЯ МЕТАЛІВ. МЕТОДИ ЗАХИСТУ МЕТАЛІВ ВІД КОРОЗІЇ**

Корозія металів – це руйнування металів та сплавів під час їх взаємодії з навколишнім середовищем. В основі даної взаємодії лежать хімічні та електрохімічні реакції та механічна дія зовнішнього середовища. Продуктами корозії є оксиди, гідроксиди або солі, які містять атоми металів з позитивним ступенем окиснення. Отже, корозія - це процес окиснення металів, тобто їх перехід з вільного до окисненого стану:

*Ме0 – ne- = Me+n*

Корозійна стійкість або хімічний опір матеріалу – це здатність металів протидіяти дії середовища. Метал, що піддається корозії, називають кородуючим металом, а середовище перебігу корозійного процесу – корозійним середовищем. Внаслідок процесу корозії спостерігається зміна властивостей металу та погіршення його функціональних характеристик [1].

В процесі корозії метал частково або повністю руйнується. Продуктами корозії називають хімічні сполуки, які утворюються при взаємодії металу та корозійного середовища. Продукти корозії можуть залишатися на поверхні металу у вигляді іржі, оксидних плівок, окалини. Залежно від ступеню адгезії продуктів корозії з поверхнею металу спостерігаються різні випадки. Одним з прикладів може бути іржа, що утворює на поверхні залізних сплавів нещільний шар, тоді процес корозії поширюється далеко в глибину металу і може призводити до утворення наскрізних виразкових утворень. В той же час, при окисненні алюмінію на поверхні металу утворюється щільний оксидний шар, що виступає як захист від подальшого руйнування [2].

Корозія – фізико-хімічний процес, підпорядкований загальним законам термодинаміки та кінетики гетерогенних систем. Існують зовнішні та внутрішні фактори корозії. Зовнішні фактори визначають, як впливає склад корозійного середовища та умови протікання корозії, такі як тиск, температура тощо. Внутрішні фактори – це стан поверхні, хімічний склад, структура металу тощо, впливають на вид корозії та її швидкість.

Процеси або засоби, що застосовуються для зменшення або припинення корозії металу називають протикорозійним захистом [3,4].

Внаслідок перебігу корозійних процесів щорічно втрачаються десятки тон чорних та кольорових металів, а велика кількість обладнання, апаратури, приладів та інструментів виходить з ладу. Загальні збитки від корозійних руйнувань в середньому складають близько 5% від ВВП промисловорозвинених країн [5].

До ефективних, економічно доцільних і універсальних методів захисту металів від корозії в різних агресивних середовищах є інгібітори, дія яких полягає в адсорбції на поверхні металу та гальмуванні катодної та анодної реакції процесу руйнування.

Окремі інгібітори зазвичай характеризуються помірною ефективністю. Більш доцільним є застосування сумішей інгібіторів, які характеризуються синергізмом у дії своїх компонентів.

Тому дана робота присвячена розробленню та дослідженню сумішей інгібіторів оксидної та сольової пасивації.

* 1. **Класифікація корозійних процесів.**

Для класифікації корозійних процесів використовують різні ознаки, найбільш значущими серед яких є:

* механізм реакцій взаємодії металу із середовищем;
* характер ушкоджень поверхні металу;
* умови експлуатації та вид корозійного середовища;

**За характером ушкоджень поверхні металу** або порушень його фізико-хімічних властивостей корозійні руйнування поділяють на **рівномірні і нерівномірні.**

Нерівномірна корозія буває точковою (пітінг) або міжкристалічною.

**За умовами експлуатації розрізняють**:

* корозійно-механічне руйнування;
* корозію при терті;
* корозію під дією блукаючих струмів.

За механізмом процесу розрізняють хімічну та електрохімічну корозію металів.

Хімічна корозія – це процес взаємодії металу з корозійним середовищем, у результаті якого окиснення металу та відновлення окисненого компоненту середовища протікають одночасно. Продукти взаємодії не розділені просторово [4,6].

Електрохімічна корозія- це процес взаємодії металу з корозійним середовищем, у якості якого виступає розчин електроліту, при якому іонізація атомів металу і відновлення окисного компоненту корозійного середовища протікають не в одному акті, а їх швидкість залежить від електродного потенціалу [3-5].

**За видом корозійного середовища розрізняють** атмосферну, підземну, морську, газову корозію, біокорозію, контактну, радіаційну корозію, корозію під напруженням, корозію зовнішнім струмом, корозійну кавітацію, фретінг-корозію, корозію в електролітах та корозію під дією блукаючих струмів.

Атмосферна корозія – це процес корозії металів, що відбувається в атмосфері повітря чи будь-якого вологого газу [11].

Підземна корозія – це тип корозії, що виникає в грунтах здебільшого під дією вологи та розчинених в ній солей та кисню повітря [10,12]

Морська корозія – виникає в транспортних та інших суднах, обладнанні, що експлуатується в морі, завдаючи великої шкоди морській галузі.

Газова корозія – це хімічна корозія металів у газовому середовищі за високих температур або мінімального вмісту вологи. У нафтохімічній та хімічній промисловості такий вид корозії зустрічається доволі часто. Наприклад, при добуванні сірчаної кислоти на стадії окиснення діокису сірки, при отриманні соляної та азотної кислоти, синтезі аміаку, в процесі органічного синтезу спиртів, крекінгу нафти і тд [11].

Біокорозія – це корозійний процес, що перебігає під дією життєдіяльності мікроорганізмів.

Контактна корозія – це корозія, викликана (спровокована) контактом металів з різними стаціонарними потенціалами в даному електроліті [1,4].

Радіаційна корозія – це вид корозії, обумовлений дією радіаційного випромінювання [13,14].

Корозія під напруженням – це корозія, спровокована дією одночасно корозійного середовища та механічних напружень. При розтягуванні можливе розтріскування металу. Даний тип корозії дуже небезпечний, особливо для конструкцій, що піддаються механічним навантаженням.

Корозія зовнішнім струмом – це тип корозії, що виникає під дією зовнішнього джерела струму.

Корозійна кавітація – корозійний процес, при якому руйнування металу обумовлено одночасною корозійною та ударною дією зовнішнього середовища [15-17].

Фретінг-корозія – корозійний процес, за якого руйнування металу спровоковано одночасною дією вібрації та дією корозійного середовища [11].

Корозія в електролітах – це тип корозії в рідинах, що проводять електричний струм; вона може бути кислотною, лужною, сольовою, в розплавах солей та лугів.

Корозія під дією блукаючих струмів – це корозія, що виникає під дією блукаючого струму, який виникає у разі використання грунту у якості провідника [18-20].

За характером зміни поверхні металу або сплаву розрізняють такі види корозійних руйнувань:

* місцева (локальна) корозія – це вид корозії, що зосереджений на окремих ділянках поверхні металу. Корозія проявляється (виражається) у вигляді окремих плям, що заглиблені у товщі металу, але не сильно, або як точки (пітінги), глибоко проникні в метал. Перший випадок відбувається при корозії латуні в морській воді. Виразкову корозію спостерігають у сталей в грунті, а пітінгову – в аустенітної хромонікелевої сталі в морській воді.
* суцільна корозія – це корозія, яка охоплює всю поверхню металу; розрізняють рівномірну (коли процес перебігає з однаковою швидкістю по всій поверхні металу) та нерівномірну (якщо швидкість процесу неоднакова на різних ділянках поверхні) суцільну корозію. Рівномірну корозію можна спостерігати при корозії залізних деталей на повітрі.
* вибіркова корозія – корозія, що перебігає з руйнуванням однієї структурної складової або одного компоненту сплаву. Даний тип корозії зустрічається при графітизації чавуну або знецинковуванню латуні.
* міжкристалічна корозія – корозія, яка характеризується руйнуванням металу на межах зерен металу. ЇЇ шкода полягає в тому, що зовнішній вигляд металу не змінюється, але він швидко втрачає пластичність та міцність, легко піддається руйнуванню. Така поведінка спровокована утворенням маломіцних продуктів корозії з нещільною структурою між зернами металу. Міжкристалічна корозія перебігає особливо у хромових та хромонікелевих сталях, в нікелевих та алюмінієвих сплавах [21,22,23,1].
* підповерхнева корозія – протікає спочатку на поверхні металу, поступово поширюючись в його товщі. Продукти корозійного руйнування зосереджуються в порожнинах металу. Такий тип корозії викликає спучування та розшарування металічних виробів.
  1. **Електрохімічна корозія металів.**

Для електрохімічного типу корозії обов’язковою умовою є наявність електропровідного середовища – розчинів кислот, лугів, солей.

Електрохімічна корозія – це процес руйнування металу в момент контакту з електролітами з виникненням у системі електричного струму [10].

Електрохімічні процеси корозії перебігають у водних розчинах. Під час контакту металічної поверхні з розчином електроліту починається взаємодія металу із зарядженими частинками розчину і далі перехід іонів металу в розчин. Результатом взаємодії металу та молекул води з корозійного середовища є перебіг двох процесів:

окиснення металу (анодний процес):

*Me – 2е– = Ме2+*

відновлення окисника – компоненту середовища (катодний процес). В ролі окисників виступають іони гідрогену Н+ (отримала назву корозії з водневою деполяризацією) або розчинений у воді кисень О2 (яку називають корозією з кисневою деполяризацією). Під час катодного процесу у першому випадку буде виділятися водень:

*2H++2e- = H2*

у другому випадку утворюються іони гідроксиду:

*O2+2H2O+4e- = 4OH-*

Ділянки на поверхні металу, що піддаються процесам окиснення та відновлення, називаються анодними та катодними відповідно.

У якості прикладу розглянемо електрохімічну корозію заліза. В нейтральному або лужному середовищі корозія заліза характеризується наступними реакціями:

Fe = Fe2+ + 2e-; **

*; * , pH = 7

У розчинах електроліту відбуваються вторинні реакції.

*Fe2++2OH- = 2Fe(OH)2*

Утворений ферум (ІІ) гідрооксид легко окиснюється киснем повітря:

*4Fe(OH)2+O2+2H2O = 4Fe(OH)3*

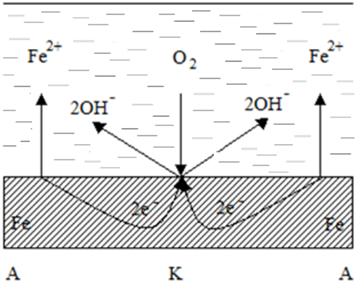


Рис.1.2.1. Схема розподілу анодних та катодних ділянок при електрохімічній корозії з кисневою деполяризацією на поверхні сталі.

Для визначення присутності на поверхні металу катодних та анодних ділянок і їх розподіл застосовують фероксил-індикатор ( фенолфталеїн та червона кров’яна сіль). На катодних ділянках спостерігається рожеве забарвлення (за рахунок реакції з фенолфталеїном) в місцях, де відбувається підлужування поверхневого водного розчину ОН-іонами:



Червона кров’яна сіль Турнбулева синь

На анодних ділянках спостерігається виникнення синіх плям, що пояснюється взаємодією катіонів Fe2+ з червоною кров’яною сіллю.

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

Швидкість прямого та зворотного переходу в загальному випадку не однакові; у випадку, коли розчинення металу відбувається швидше, ніж осадження, то метал заряджається негативно відносно електроліту [24]. Як наслідок, швидкість розчинення металу зменшується, а швидкість його осадження зростає. Зсув потенціалу у негативний бік відбувається до тих пір, поки не досягається рівноважне значення потенціалу (*Е*). За рівноважного стану встановлюється динамічна рівновага між швидкістю розчинення металу і швидкістю осадження його іонів, тобто густина анодного струму (*іа*) стає рівною густині катодного струму (*ік*):

*,*

де – густина струму обміну, що характеризує швидкість процесу постійного обміну іонами між металом і розчином.

При рівноважному потенціалі одночасно мають здійснюватися дві умови:

* потенціал самочинно переходить від однієї і тієї ж величини як від вищих так і від нижчих його значень;
* на границі фаз відсутні хімічні та електрохімічні перетворення.
  + 1. Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією.

Корозією з кисневою деполяризацією називають такі процеси корозії металів, в яких катодна реакція перебігає за участю розчиненого в електроліті окисника кисню.

При електрохімічній корозії з кисневою деполяризацією кородують метали, які перебувають в атмосфері або контактують з водою та розчинами солей. Наприклад, це можуть бути метали, використані для обшивки суден, що знаходяться в річковій чи морській воді; магістральні трубопроводи; обладнання охолоджувальних систем на хімічних заводах тощо. Такий вид корозії вважається найбільш розповсюдженим корозійним процесом [25].

В таблиці 1.2.1.1. показано залежності значень рівноважного потенціалу кисневого електроду від значень рН. Представлені залежності характерні для значень тиску кисню 0,1та 0,021МПа [22].

Таблиця 1.2.1.1

Залежність рівноважного потенціалу кисневого електроду від рН середовища при Т = 250С

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Тиск кисню , МПа | , В за | рН середовища: |  |
|  | 0 | 7 | 14 |
| 0,021 | +1,218 | +0,809 | +0,381 |
| 0,1 | +1,229 | +0,815 | +0,400 |

Значення є дуже позитивними, тому процес спостерігається у багатьох випадках.

Катодний процес відновлення О2 складається з наступних послідовних стадій:

* розчинення кисню повітря в електроліті;
* перенесення розчиненого кисню в об’ємі електроліту на поверхню металу;
* іонізація кисню;
* масоперенос іонів ОН- від металу в товщу електроліту.

Найбільш повільною стадією катодного процесу, у більшості випадків, в спокійних електролітах є дифузія кисню, а при перемішуванні розчину – його іонізація (кисню).

Якщо розглядати електроліт, що зазнає перемішування, відзначається, що перенапруження кисню за малого відхилення від рівноважного потенціалу перебуває в лінійній залежності від густини струму; за більш високих значень поляризації спостерігається тафелівська залежність між *ΔЕ* і *lg i*.

*,*

де *ΔЕ* – поляризація електроду, В; *і* – густина катодного струму, А/см2; *а* і *в* – константи.

Величина *а* напряму залежить від матеріалу катоду. Для ряду металів (Cu,Pt,Fe,Au) стала *b* дорівнює 0,1-0,13. Тож, можна сказати, що причиною поляризації кисню є гальмування стадії асиміляції першого електрона.

Ускладнюючим фактором для процесу розрядження кисню є виникнення концентраційної поляризації. Це відбувається внаслідок ускладненого транспортування кисню до катоду. Як результат з’являється граничний дифузійний струм, який не залежить від потенціалу і лімітується розчинністю кисню, що дорівнює 2,5·10-4 моль/л за нормальних умов [8].

За допомогою кінетичної теорії корозії можна вирішити задачу на визначення швидкості корозії. Для цього анодну та катодну поляризаційні криві знімають на зразку, корозію якого розглядають. Загальну швидкість корозії виражають, як відношення сили струму до одиниці всієї поверхні металу, без поділу її на анодні та катодні ділянки.

Точка, в якій перетинається анодна і катодна поляризаційні криві, дає на осі абсцис значення швидкості корозії, а на осі ординат - стаціонарного потенціалу.

Опираючись на рівняння кінетичної теорії корозії металів, можна розрахувати потенціал металу в умовах його корозії, а також швидкість корозійного руйнування за відомими рівноважними потенціалами анодної та катодної реакцій, струмами обміну та коефіцієнтами переносу.

Через малу розчинність кисню у водних середовищах, та через те, що коефіцієнт дифузії кисню значно менший коефіцієнта дифузії іонів гідрогену, швидкість корозії з кисневою деполяризацією значною мірою лімітується дифузією. Швидкість корозії знаходять, як значення граничного струму дифузії у напрямку до поверхні металу, що кородує:

Швидкість корозії з кисневою деполяризацією мало залежить від природи металу, який розчиняється, зокрема від величини анодної поляризації та рівноважного потенціалу.

Граничний струм визначається розчинністю кисню та значенням коефіцієнту його дифузії, але не залежить від природи металу, на якому кисень відновлюється. Як результат, швидкість процесу корозії з кисневою деполяризацією залежить від ступеня чистоти металу менше, ніж швидкість процесу корозії з водневою деполяризацією, і змінюється в ширших інтервалах при зміні способу підведення кисню та умов розмішування розчину [7].

Якщо спостерігається достатній зсув потенціалу електроду від рівноважного значення, то швидкість електрохімічної реакції стає досить високою і тому, майже відразу після початку електролізу за цього значення потенціалу, приелектродна концентрація деполяризатора падає практично до нуля. В цьому випадку загальна швидкість електродного процесу не залежить від потенціалу, а визначається швидкістю доставки деполяризатора до поверхні електроду.

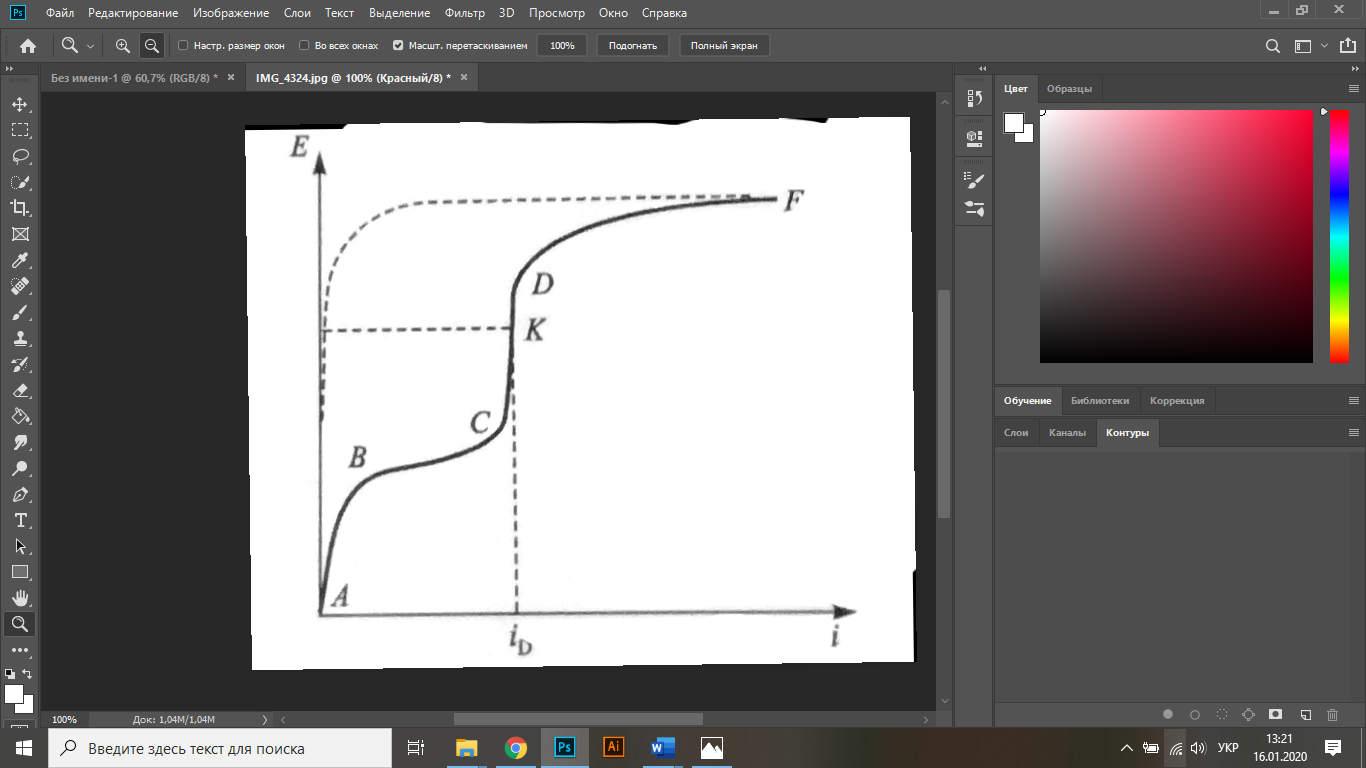


Рис. 1.2.1.1. Загальна поляризаційна крива для процесу киснево-водневої деполяризації.

Ріст потенціалу не може відбуватися безкінечно. За достатнього зміщення потенціалу в бік негативних значень починається процес виділення водню, який в подальшому накладається на кисневу деполяризацію. Загальний вигляд поляризаційної кривої в координатах *Е – і*  показаний на рис. 4. Ділянка АВС відповідає відновленню О2. Ділянка СКС = *iD*– граничний дифузійний струм. Ділянка СК показує відновлення О2 на дифузійному граничному струмі. Ділянка KDF відповідає спільному процесу виділення Н2 та іонізації О2. Парціальна крива виділення Н2 на графіку позначена пунктиром [9].

* + 1. Електрохімічна корозія з водневою деполяризацією

Корозія металів з водневою деполяризацією - це процеси корозії металів, у яких роль катодного деполяризатора виконує іон водню.

Загальна реакція розряду іонів водню на катоді може бути подана рівнянням:

*2Н+ + 2е- → H2.*

Корозія металів з водневою деполяризацією має місце:

- за високої активності іонів Н+, тобто у розчинах кислот, наприклад, кислотне розчинення заліза, цинку та інших металів;

- при достатньо негативних значеннях потенціалу іонізації металу, наприклад, корозія магнію у воді або розчинах солей.

Катодний процес виділення водню складається із стадій:

- масопереносу гідратованих іонів водню до поверхні металу;

- електрохімічної стадії розряду Н2О+ та виділення Н2.

На деяких металах виділення Н2 супроводжується процесом наводнення. Адсорбований атом водню поглинається металом і дифундує в його об'єм. Атоми водню накопичуються всередині площин кристалічних граток і там рекомбініруються в молекули Н2. Тиск всередині металу збільшується і відбувається розрив суцільності металу.

Таким чином, корозія металів з водневою деполяризацією характеризується:

- великою залежністю швидкості корозії металу від рН розчину;

- великою залежністю корозійної стійкості сплавів від їх природи і вмісту в них катодних домішок;

- збільшенням швидкості корозії в часі, що пов'язане із зростанням сторонніх домішок на поверхні металу в результаті його розповсюдження;

- можливістю появи водневої крихкості металів.

Для корозії металів із водневою деполяризацією найбільш характерними є такі ознаки:

- порівняно мала залежність процесу від перемішування розчину, особливо в розчинах кислот;

- чітко виражена залежність процесу корозії від рН. Зі зменшенням рН перенапруження водню в кислих розчинах зменшується, в лужних – збільшується. Зі зменшенням рН оборотний потенціал водню стає більш позитивним;

- велика залежність швидкості корозійного процесу від природи і концентрації катодних домішок. Чим менше перенапруження водню на катодних домішках і чим вище їх концентрація, тим більше зростає швидкість корозії в початковий період. Це обумовлено тим, що в процесі корозії виникають нові катодні зони. Чим більше загальна площа катодів, тим менше перенапруження водню і, отже, тим легше (з більшою швидкістю) проходить корозійний процес.

Якщо записати рівняння Нернста для водневої деполяризації:

*,*

Якщо прийняти значення стандартного водневого електроду рівному нулю, а від’ємний десятковий логарифм активності водневих іонів рівним величині рН, взятій з оберненим знаком (рН = *-lg* ), то одержимо:

.

Отже отримаємо, що при зміні рН на одиницю потенціал водневого електроду також знизиться на 59 мВ.

Потенціал кисневого електроду є більш позитивним на 1,23 В, тобто

.

В кислому середовищі при значенні рН = 0 та при = 1 моль/дм3: = 0, а = 1,23В. В нейтральному середовищі при значенні рН = 7 та при = 10-7 моль/л: = -0,415В , а = +0,815В.

* + 1. Електрохімічна корозія з метал-іонною деполяризацією.

Корозія з водневою і кисневою деполяризацією - два найбільш розповсюджені типи електрохімічної корозії. Звичайно вони накладаються один на одного, і тоді говорять про корозію зі змішаною воднево-кисневою деполяризацією.

Гідратований оксид заліза Fe∙nН2O чи гідроксид заліза Fe(OH)2 утворять на поверхні заліза дифузійно-бар'єрний шар, через який повинен дифундувати кисень. В насиченому розчині Fe(OH)2, рН = 9,5, тож на поверхні заліза, кородуючого в аерованій чистій воді, середовище завжди лужне. Чистий Fe(OH)2 має білий колір, але звичайно через окиснювання киснем повітря колір гідроксиду варіюється від зеленого до чорного. На зовнішній поверхні оксидної плівки оксид заліза (II) окиснюється до оксиду гідроксиду заліза (III):

*Fe(OH)2 + ½ H2O + ¼ O2 → Fе(ОH)3*

Гідроксид заліза (III) - це звичайна іржа, колір варіюється від жовтогарячого до червоно-коричневого. Тому плівки іржі зазвичай складаються з трьох шарів оксидів заліза різного ступеня окиснення.

Крім іонів водню і розчиненого в корозійному середовищі молекулярного кисню в ролі деполяризаторів можуть виступати будь-які інші окиснювачі, у тому числі високовалентні іони кородуючого металу, наприклад іони іншого металу, більш електропозитивного ,ніж розглянутий:

*Сu2+ + 2ēм= Сu* (1.1)

*Fe = Fe2+ + 2ēMe*  (1.2)

Рівняння *2Fe = 2Fe+2 + 4ēMe* відповідає процесу корозії з окисною деполяризацією, а рівняння (1.1) і (1.2) – з металевою деполяризацією, що частіше називають контактною чи витиснювальною цементацією. Умовою термодинамічного протікання корозії у всіх цих випадках буде дотримання нерівності, що є узагальненням нерівності (*MeЕr – Erн < 0* ) ,

*MeЕz – окEz < 0* (1.3)

чи

*MeЕz – дEz < 0* (1.4)

де *ок* - окиснювач ; *д* - деполяризатор.

Рівняння (1.3) і (1.4) являють собою термодинамічні критерії можливості протікання електрохімічної корозії.

Хімічний механізм протікання корозії характерний для руйнування металів при зіткненні їх з сухими газами за високих температур з неелектролітами. При цьому окисно-відновна реакція протікає в одному акті на відміну від електрохімічної корозії, коли сполучені окисна і відновна реакції відбуваються роздільно.

Взаємодія металу з киснем (окиснення металу) протікає за рівнянням:

*Ме + О2 → МеО2*  (1.5)

Молекули кисню, що досягли металу, адсорбуються, тобто захоплюються його поверхнею.

Звичайно адсорбцію кисню на металі представляють у такий спосіб. Спочатку на чистій поверхні металу відбувається фізична адсорбція, що приводить до ослаблення зв'язків між атомами в молекулі кисню. Молекули дисоціюють, і атоми кисню відтягають електрони від атомів металу. Настає стадія хімічної адсорбції, коли зсув електронів до кисню з утворенням іонів рівносильна утворенню зародків з'єднання метал-кисень (оксиду). При протіканні реакції окиснення (1.5) маси металу і кисню будуть зменшуватися, а маса оксиду – зростати.

Продукт взаємодії кисню з металом - оксид утворить на поверхні металу оксидну плівку, що знижує його хімічну активність.

Залежно від товщини плівки на металах поділяються на:

а) тонкі (невидимі) товщиною від мономолекулярного шару до 40 нм;

б) середні, що мають товщину 40-500 нм;

в) товсті (видимі) товщиною більш 500 нм.

* 1. **Показники корозії.**

Швидкість корозії можна визначити шляхом дослідження залежності якого-небудь показника протягом певного часу. Істинна або миттєва диференційна швидкість корозії в момент *τ1* дорівнює похідній від величини показника (*у*) від часу, тобто *ꝺy/ꝺτ* при *τ=τ1*. На практиці ж частіше визначають середню інтегральну швидкість процесу протягом часу *τ*, тобто *Δy/Δτ*. Найчастіше використовують такі показники, як глибинний, об’ємний, механічний та зміна маси.

Глибинний показник (*Кh*) – це показник оцінки глибини корозійного руйнування металу за одиницю часу (наприклад, мм/рік). Можлива також зміна плівки продуктів корозії, утворена на поверхні металу за одиницю часу.



Масометричний показник (*Кm±*) характеризує зміну маси (*m*) зразка металу в результаті корозії, по відношенню до одиниці поверхні металу *S* та до одиниці часу *τ*, г/(м3\*год):



Масометричний показник може бути позитивний, якщо маса зразка за час досліду збільшилась, або негативним, якщо маса металу під час досліду за час τ після видалення продуктів корозії зменшилась.

На основі законів Фарадея можна отримати зв’язок між масометричним та струмовим показниками швидкості корозії ():

  ,

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





Об’ємний показник корозії (*Kоб*) вказує на об’єм виділеного або поглиненого в процесі корозії газу *V0*, за нормальних умов, що віднесено до одиниці поверхні металу і до одиниці часу (см3/(см2\*год)):

,

де  – об’єм газу за н.у. (*t*=0ºC, *P*=101325 Па).

Щоб привести об’єм газу до нормальних умов використовують об’єднане рівняння Бойля-Маріота і Гей-Люссака:

 ,

де *Р* – тиск, що вимірюється барометром; *V* – виміряний об’єм; *Т* – температура в приміщенні.

Механічний показник корозії *Kмех* характеризує зміну якої-небудь механічної властивості металу за час корозійного процесу, виражену у відсотках.

Наприклад, для розрахунку показника міцності (*Kσ*) використовується формула:

,

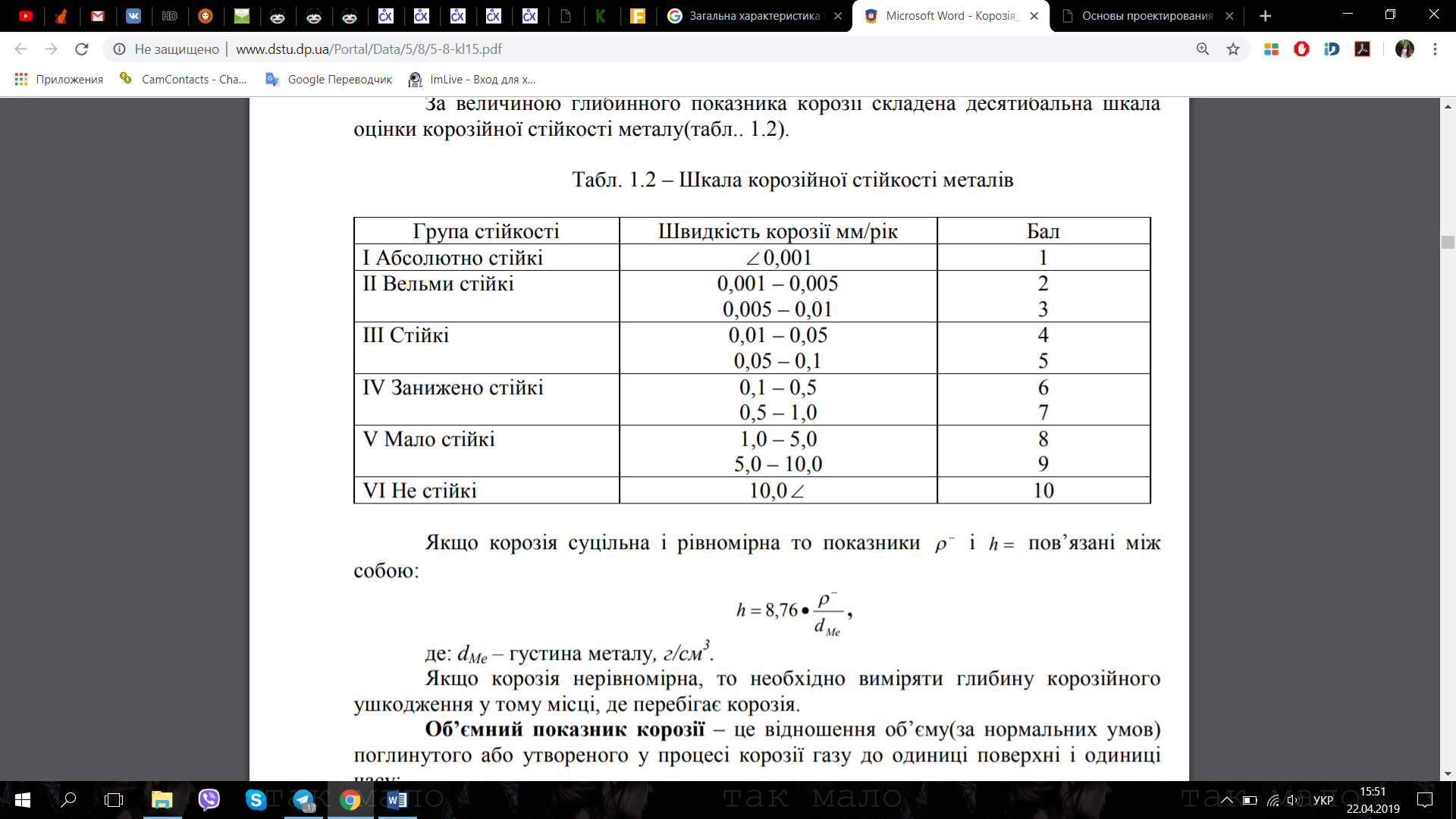
де *στ*– зміна границі міцності при розтягненні за час τ корозії; *στ0* – границя міцності при розтягненні до корозії.

Показник зміни електричного опору застосовується при дослідженні корозії тонкого листового металу, осередковий показник (*KN*), характеризує число осередків корозії, віднесених до одиниці поверхні металу і до одиниці часу [26,25,12,4].

Щоб кількісно та якісно оцінити корозійну стійкість металів доцільно користуватися десятибальною шкалою корозійної стійкості металів (табл.1.3.1)

Таблиця 1.3.1

Десятибальна шкала корозійної стійкості металів (ГОСТ 5272-50)



* 1. **Термодинаміка електрохімічної корозії.**

Термодинамічна нестійкість металів в середовищі електроліту є причиною електрохімічної корозії.

Величина рівноважного потенціалу залежить, перш за все, від активності речовин, що вступають в реакцію та від температури; вона розраховується за рівнянням Нернста [7]:

,

де *Е0* – стандартний потенціал металу; *R* – газова стала; *Т* – абсолютна температура; *aMen+* - активність іонів металу в моль/дм3; *аМе* – активність металу, яку приймають рівною 1; *n* – число електронів, що беруть участь в реакції. Якщо представити всі константи при температурі 298К та виразити залежність в десяткових логарифмах, то:

.

Якщо активність іонів металу в розчині є рівною одиниці, то друге значення рівняння Нернста перетворюється на нуль. Електродний потенціал при цьому стає рівним стандартному потенціалу. Таким чином стандартний електродний потенціал являє собою окремий випадок рівноважного потенціалу.

За реальних умов корозії металу в реакціях обміну наявні не тільки іони металу, але й інші компоненти розчину.

В даних випадках встановлюються стаціонарні (необоротні) значення потенціалів. Ці необоротні потенціали не можна відносити до прямої або зворотної реакції одного й того ж процесу; також вони не можуть розраховуватись за рівнянням Нернста [7].

Оскільки виміряти абсолютне значення потенціалу на даний час технічно не можна, доцільно брати значення, виміряна відносно якого-небудь електрода порівняння. За основний електрод порівняння найчастіше приймають стандартний водневий електрод. Як електрод порівняння використовують хлор-срібний та каломельний електроди.

* + 1. Використання діаграми Пурбе для створення методів захисту сталі від корозії

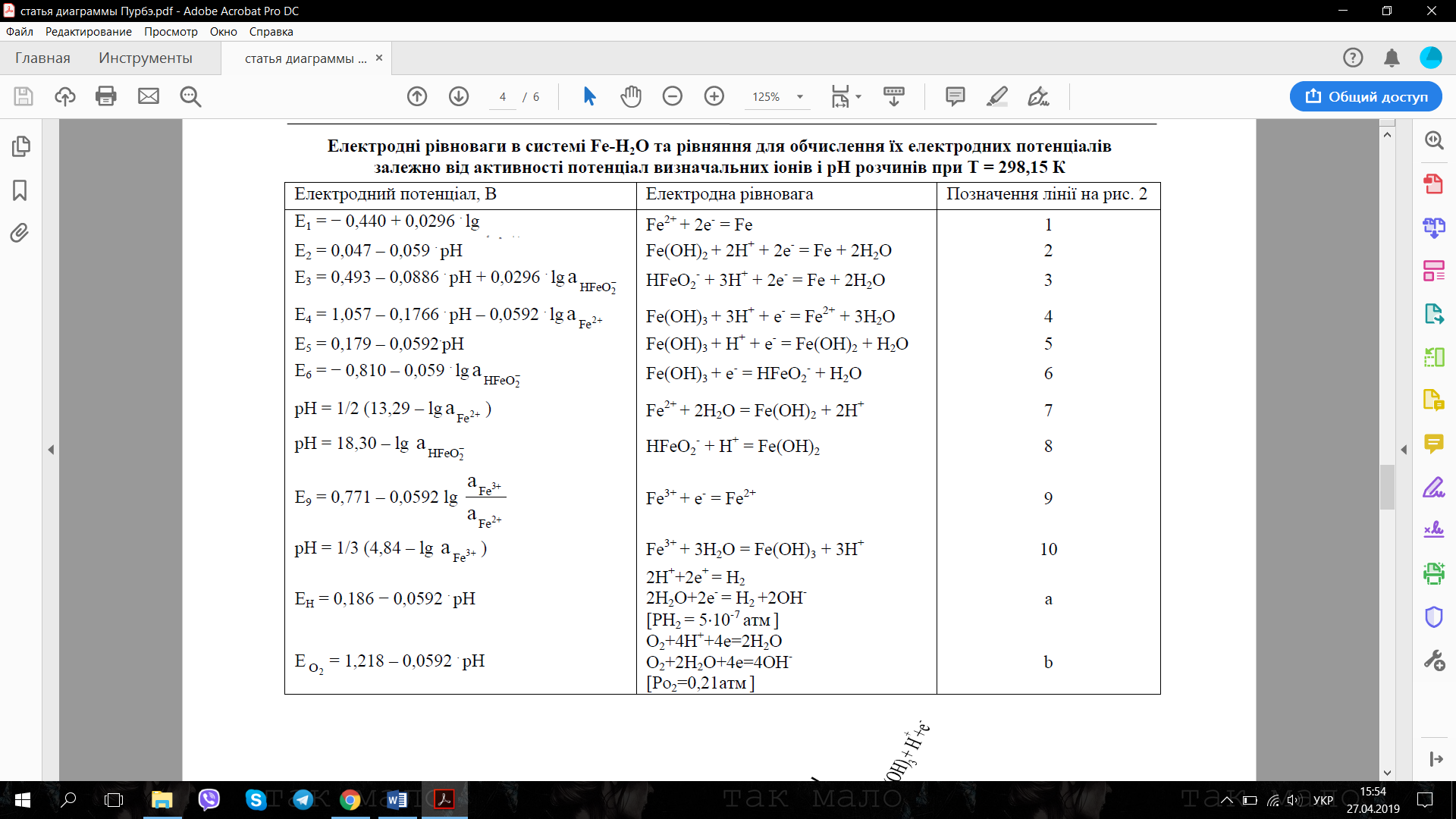
Діаграму Пурбе доцільно використовувати при розробці методів захисту металів від корозії в нейтральних водно-сольових середовищах. Вона ілюструє залежність між значенням електродного потенціалу та рН в системі Fe-H2O [10, 27].

Лінії на діаграмі відповідають хімічним рівновагам (табл. 1.4.1.1) системи Fe-H2O, розподіляючи площину на області термодинамічної стійкості у вигляді іонів та сполук. Важливо враховувати три типи рівноваг в системі метал-вода при побудові діаграми Пурбе.

Рівноваги, в яких приймають участь електрони, наприклад *Fe3+ + е- = Fe2+* позначають горизонтальними лініями. Рівновагам за участю іонів Н+, ОН- і води: *Fe2++2Н2О = Fe(ОН)2+2Н+* відповідають вертикальні лінії. Рівноваги, що залежать як від потенціалу, так і від рН, на діаграмі зображують похилими лініями.

Таблиця 1.4.1.1

Електродні рівноваги в системі Fe-H2O та рівняння для обчислення їх електродних потенціалів залежно від активності потенціал визначальних іонів і рН розчинів при Т = 298,15К



Рівноваги водневого та кисневого електродів на діаграмі позначені лініями *а* і *б*. За допомогою діаграми Пурбе (рис.1.4.1.1) можна визначити, за рахунок яких спряжених реакцій деполяризаторів відбуваються процеси корозії з водневою або кисневою деполяризацією (розчинення молекул кисню O2 чи відновлення іонів водню Н+ ).

Умови термодинамічної можливості перебігу процесу електрохімічної корозії сталі у водних середовищах, а також можливість пасивації визначаються за допомогою діаграми Пурбе для системи Fe — H2O (рис.1.4.1.1).

Через відсутність участі іонів Н+ чи OН- можна сказати, що рівноважний потенціал залізного електроду (1) не залежить від рН. В цьому випадку лінія 1 розташована горизонтально і знаходиться при Е = − 0,618В для обраної активності іонів Fe2+ (*a*Fe2+ = 1∙10-6 моль/дм3). Надалі, при зростанні значення рН і переході в більш лужне середовище, лінія 1 рівноваги Fe − Fe2+ перетікає в похилу лінію 2 електронної рівноваги Fe − Fe(OH)2 за участі іонів Н+ та електронів.

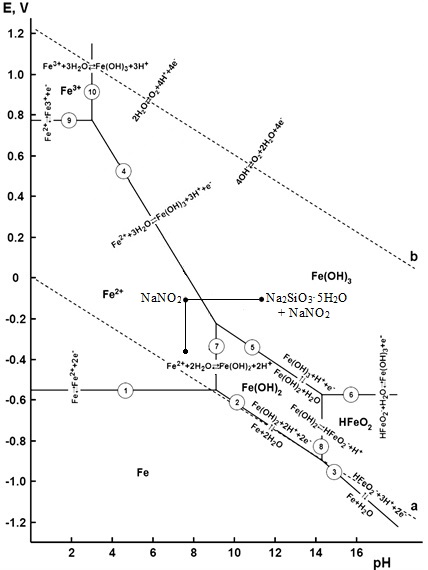


Рис.1.4.1.1. Діаграма залежності електродного потенціалу всіх можливих рівноваг в системі Fe-H2O від рН середовища.

Внаслідок певної амфотерності сполук Fe2+ з подальшим зростанням рН утворюються іони HFeO-2, які , в свою чергу, перебувають в рівновазі з Fe3+. Зі збільшенням значень потенціалів від рівноважних значень спостерігається їх зміщення вбік окиснених форм феруму (відповідно Fe2+, Fe(OH)2 та HFeO2-), і навпаки, відбувається перехід у стан термодинамічної стійкості металевого феруму у разі зменшення значень потенціалів. В системі Fe − H2O в області середніх значень рН і потенціалів виникає рівновага між Fe2+ і Fe(OH)3, яку позначено лінією 4, яка переходить в лінію 5 рівноваги між Fe(OH)2 і Fe(OH)3.

Лінія 6 проходить паралельно осі рН, відповідаючи рівновазі Fe(OH)3 − HFeO2- без участі електронів.

Лінії, що відображають рівноваги з утворенням важкорозчинних гідроксидів феруму (ІІ) і феруму (ІІІ) на діаграмі позначено номерами 7, 8, та 10. Знаючи величини добутків розчинності сполук можна розрахувати значення рН гідратоутворення.

Хоча на діаграмі розглядаються гідрооксиди феруму, зауважимо, що в реальних системах утворюються різні форми гідратованих оксидів (гітіт FeO(OH) або ліпідокракіт γ-FeO(OH)). Рівновагу між Fe3+ і Fe2+ за *a*Fe3+ = *a*Fe2+ = 1∙10-6 моль/дм3 відображає горизонтальна лінія 9. Лініями розмежовуються області рН та електродних потенціалів, які характеризують певний термодинамічно стійкий стан системи Fe − H2O за різного переважання фаз та компонентів цієї системи.

Наприклад, область, яка відокремлена лініями 1, 2, 3 та осями координат є областю термодинамічної стійкості металічного стану феруму; за таких значень потенціалів і рН металічне залізо не зазнаватиме корозії.

Зона, обмежена лініями 1, 7, 4 та 9, вказує на область термодинамічної стійкості гідратованих іонів Fe2+ у розчині. За таких умов метал буде піддаватися корозії, з подальшим утворенням вищезгаданих іонів. Аналогічно, в області між лініями 9 та 10, при збільшенні значення потенціалів відбувається корозія з утворенням іонів Fe3+. В області між лініями 3, 8, 6 залізо кородує з утворенням аніонів HFeO2- у розчині, котрі уособлюють термодинамічно стійку форму системи Fe − H2O за цих умов.

Області між лініями 10, 4, 5, 6 та лініями 2, 7, 5, 8 відповідають зонам термоднамічної стійкості твердого гідрооксиду феруму (ІІІ) та гідрооксиду феруму (ІІ) відповідно. За таких умов металічний стан феруму буде термодинамічно нестійким, проте в зв’язку з корозією, що перебігає на поверхні металу утворюються стійкі захисні плівки Fe(OH)3 та Fe(OH)2 відповідно, покликані гальмувати подальший перебіг процесу через пасивацію поверхні металу, що пояснює менший ДР для Fe(OH)3. Для переходу з області стійкості Fe(OH)2 в область стійкості Fe(OH)3 потрібно змістити значення потенціалу до більш позитивних значень, а рН – до значень 10-12. Щоб досягти захисного ефекту заліза застосовують суміші інгібіторів, які містять в своєму складі оксоаніони та, наприклад, солі лужних металів слабких кислот (такі як, Na2SiO3, Na2CO3, Na3PO4) для забезпечення лужного середовища у водно-сольових розчинах [27].

* 1. **Пасивація металів, як метод захисту від корозії.**

Стан високої корозійної стійкості металів та сплавів, що перебувають в агресивному середовищі в певній області потенціалів називають пасивністю.

Явище пасивації відкрив англійський фізик М.Фарадейще більше 150 років тому, проте вперше воно було описано в роботах М.В.Ломоносова в 1738 році [8].

Швидкість анодного процесу розчинення металів, згідно теорії сповільненого розряду Фольмера та враховуючи лімітуючу стадію іонізації металу, в області пасивації буде меншою швидкості процесу в області активного розчинення і триматиметься доволі тривалий час.

З урахуванням значень рівноважного потенціалу ділянок анодної потенціостатичної кривої, які знаходяться до значення потенціалу пасивації, було виведено логарифмічний вираз перенапруження анодного процесу (*ηа*); нам визначається тафелевська залежність між швидкістю анодного розчинення та потенціалом:

*ηа = а + b ln ia*

де *ia* – густина анодного струму; *а, b* – константи.

Зміщення потенціалу електроду в позитивний бік, з точки зору термодинаміки, має призводити до збільшення термодинамічної ймовірності протікання електрохімічної реакції розчинення металу; проте на практиці цього не відбувається.

Переходячи через Е*пас* (його ще називають Фладе-потенціалом) можна побачити різке зниження густини струму на кілька порядків, та перехід металу в область пасивного стану. В даному випадку, величина струму не залежить від швидкості розмішування електроліту та значення потенціалу.

В області потенціалів, негативніших значення +0,5 В, залізо буде розчинятися у вигляді Fe2+ . За значень потенціалів від +0,5 до +0,8 В в розчин одночасно переходять іони Fe2+ та Fe3+. При значеннях потенціалів, позитивніше +0,8 В розчинення заліза перебігає з утворенням іонів Fe3+. Рівноважні потенціали утворення оксидів заліза при 25 0С мають наступні значення:

*Fe + H2O = FeO + 2H+ +2e*

*3Fe + 4H2O = Fe3O4 +8H+ + 8e*

*2Fe + 3H2O = α-Fe2O3 + 6H+ + 6e*

*Fe3O4 + H2O = 3Fe + 2H+ + 2e*

Рівноважний потенціал утворення α-Fe2O3 не відомий.

Найбільш високими захисними властивостями володіє оксид α-Fe3O3, проте поверхневі плівки на поверхні заліза складаються із суміші оксидів Fe3O4 таα-Fe2O3 з різними співвідношеннями кількості компонентів, що варіюються по товщині плівки. Як наслідок, захисна властивість пасивуючих плівок на поверхні металу доволі мала. Товщина пасивуючих плівок, утворених на поверхні заліза, напряму залежить від потенціалу метало та кислотності розчину [22].

Область пасивності змінюється областю пасивації при подальшому зміщенні потенціалу електроду в позитивний бік; при цьому спостерігається ріст струму.

Поведінки металу в пасивному стані пояснюється властивостями пасивуючих плівок. При повільній взаємодії плівки та електроліту, а також при напівпровідниковій провідності, різниця прикладених потенціалів знижується всередині плівки, а зона пасивації досягає високих значень потенціалу. Практично весь струм, що перебігає в системі, витрачатиметься на приріст товщини оксидної плівки. Даний процес характерний для таких металів, як тантал, титан, ніобій.

Поверхневі плівки з високою електронною провідністю, при анодній поляризації, на поділі плівка-розчин утворюють різницю потенціалів, достатню для процесу розкладання молекул води з утворенням кисню, або для процесу пасивації.

В процесі формування оксидного шару, паралельно перебігає також процес розчинення металу. Залежно від товщини плівки змінюється і закономірність її росту. Зі зменшенням товщини плівки логарифмічний закон росту плівок набуває параболічної залежності [7].

Швидкість анодного розчинення, наближаючись до значень потенціалу пасивації, значно гальмується, досягаючи мізерних значень, за потенціалу повної пасивації, при якому ,в зв’язку з гальмуванням анодного процесу, метал набуває високої корозійної стійкості. Цей процес пояснюється механізмом дії оксоаніонів: пасивація відбувається в момент, коли компоненти агресивного середовища приймають безпосередню участь в елементарних актах анодного розчинення.

Найчастіше випадок пасивного стану обумовлений адсорбцією аніонів (молекул води та іонів ОН¯) з подальшим утворенням поверхневого шару хемосорбованого кисню [28-32, 9]. Тоді, гальмування анодного процесу може здійснюватись за умови блокування поверхні адсорбованими молекулами або за зміни будови подвійного шару [9].

Найрозповсюдженим обумовленням пасивного стану розглядають адсорбцію аніонів (передусім, іонів ОН¯ або молекул води) з утворенням поверхневого шару хемосорбованого кисню [28-32, 9]. При цьому, гальмування анодного процесу можливе як за рахунок зміни будови подвійного шару, так і «блокуванням» поверхні частинками адсорбованих молекул [9]. Здатність процесу адсорбції гальмувати або прискорювати анодний процес можна пояснити різницею міцності зв’язку між частинками адсорбованої речовини та поверхнею металу. Наприклад, при адсорбції кисню води, утворюється адсорбований гідратний комплекс, що, зберігаючи свою сольватовану оболонку, сприяє анодній реакції (*б*); за більш глибокої адсорбції, утворюються більш міцні зв’язки адсорбент-адсорбат, при цьому втрачається сольватована оболонка, гальмується анодний процес, виникає пасивація (*в*):

|  |  |
| --- | --- |
|  |  |

Адсорбційна здатність органічних речовин пов’язана з їх інгібуючим ефектом: ділянки активного розчинення металу чи відновлення водню блокуються, при цьому загальна швидкість корозії значною мірою зменшується [33-36]. Аніонактивні добавки, не впливаючи на виділення водню, блокують ділянки активного розчинення металу в кислому середовищі, гальмуючи корозійні процеси; катіонактивні, за рахунок позитивного адсорбційного стрибка, гальмують анодну та катодну реакції [33-35].

* 1. **Висновки до Розділу 1**

Корозія, що з’являється на катодній та анодній ділянках, між якими перебігає електричний струм, називається електрохімічною.

Класифікація корозійних процесів:

* за механізмом взаємодії метал-середовище;
* за характером корозійних ушкоджень;
* за умовами перебігу корозійних процесів.

Корозія з кисневою деполяризацією полягає у перебігу двох реакцій одночасно: при катодній відбувається відновлення розчиненого у воді кисню, при анодній – окиснення металу до гідратованих іонів.

Важливою умовою перебігу елекрохімічної корозії є *ЕО2 > ЕМе* : значення електродного потенціалу кисню, розчиненого у воді, має бути більше значення електродного потенціалу металу.

Перебіг процесу корозії залежить від наступних факторів: температура та рН середовища (зовнішні фактори); від характеристики металу (внутрішні фактори).

Показники швидкості корозії : масометричний, глибинний, об’ємний, струмовий та уразковий; вони є взаємнопов’язаними та розраховуються один відносно іншого.

**РОЗДІЛ 2**

**ІНГІБІТОРНИЙ МЕТОД ЗАХИСТУ СТАЛІ**

Інгібітори корозії відігріють велике значення в протикорозійному захисті металу в багатьох галузях промисловості, зокрема в ролі складової технологічних рідин теплообмінників та при підготовці поверхневих металів.

Захист металів від корозії інгібіторами базується на властивості деяких індивідуальних хімічних сполук та їх сумішей, при введенні їх незначної кількісті в корозійне середовище, знижувати швидкість корозії або повністю її припиняти. При застосуванні суміші інгібіторів, за певних молярних співвідношень їх окремих компонентів, можна досягти кращого корозійного захисту, ніж при застосуванні цих інгібіторів окремо [5].

**2.1. Класифікація інгібіторів.**

Переважна більшість корозійних процесів, які перебігають і електролітах на поверхні поділу метал-електроліт, базуються на електрохімічних процесах. Дві спряжені реакції, що відбуваються на поверхні металу, являються основою будь-якого електрохімічного корозійного процесу, швидкість якого напряму залежить від швидкості реакцій процесу [33, 7, 27, 29, 52].

Катодна реакція полягає у відновленні певного деполяризатора:

*ne- + Ox → Red*

Анодна реакція грунтується на переході іон-атомів металу із гратки в розчин з одночасним виділенням електронів:

*ne-Mn+→ Mn++ne-*

Інгібітори, впливаючи на кінетику електрохімічних реакцій, здатні змінювати швидкість корозійного процесу. Залежно від реакції, яку гальмує інгібітор, розрізняють анодні, катодні і змішані інгібітори.

За механізмом дії розрізняють пасивуючі, адсорбційні та змішані інгібітори. Пасивуючими інгібіторами вважають неорганічні сполуки, що здатні утворювати захисну плівку на поверхні металу, через що метал переходить в пасивний стан. До адсорбційних інгібіторів відносять клас поверхнево-активних речовин, основна частина з яких – це органічні рідини, що здатні адсорбуватись на поверхні металу. Змішані інгібітори – такі, що сповільнюють обидві реакції анодного та катодного процесів [5, 7, 29, 52].

В нейтральних розчинах доцільно використовувати неорганічні інгібітори – це інгібітори, які впливають на анодний процес та пасивний стан металу.

В кислих електролітах здебільшого застосовують органічні інгібітори; вони впливають на катодну реакцію внаслідок адсорбції інгібітору [7, 33, 34, 37, 52].

Для оцінки ефективності дії інгібіторів прийнято користуватись коефіцієнтом гальмування γ (інгібуючий ефект) та ступенем захисту Z (%). Значення коефіцієнту гальмування розраховується за формулою:

;

Ступінь захисту розраховується формулою:



У разі повного корозійного захисту значення величини *Z* становить 100% [27, 29, 54, 66].

2.1.1. Інгібітори оксидної пасивація

До інгібіторів оксидної пасивації відносять, в основному, нітрити, хлорати, хромати та ванадати натрію і калію.

Найбільшого поширення серед інгібіторів оксидної пасивації набув нітрит натрію [5, 27, 29,74].

Інгібуюча дія нітрит-іону базується на його адсорбції на поверхні сталі, пов’язаної з наявністю на атомі нітрогену орбіталі з парою електронів.

Інгібуючі властивості нітритів, зокрема нітриту натрію, залежать від концентрації в електроліті агресивних іонів. За малих концентрацій відбувається корозійний процес. Надалі, при досягненні концентрації, названої критичною, корозійний процес буде максимальним, після чого почне зменшуватися. При досягненні значень захисної концентрації корозія повністю припиниться. Нітрит натрію підсилює, як справжню швидкість корозії, так і швидкість загальної корозії. Це пояснюється здатністю нітриту натрію виводити значну частину поверхні зі сфери анодної реакції при неповному захисті, що призводить до сильнішого зміщення потенціалу в бік позитивних значень, у порівнянні з іншими інгібіторами [27]. При цьому швидкість корозії буде значно зростати на тій невеликій частині електроду, яка лишилась в активному стані.

Залежність істинної швидкості корозії нітриту натрію від його концентрації характеризує чітко виражений максимум: інгібітор виступає, як стимулятор (у разі неповного заповнення поверхні іонами пасивації), збільшуючи, в свою чергу, справжню швидкість корозії на два порядки. Проте, при досягненні значення концентрації інгібітору, вище критичної, починається різке зниження швидкості корозії.

Стаціонарний потенціал сталі зміщується до значень потенціалу часткової пасивації у зв’язку з прискоренням катодної реакції; при цьому потенціал металу зміщується від значень потенціалів часткової пасивації до значень потенціалів повної пасивації за рахунок гальмування анодної реакції.

Як результат зміни потенціалу металу, за значень потенціалу часткової пасивації нітрит-іони починають проявляти пасивуючі властивості, відносно анодної реакції, при цьому полегшується перехід металу в пасивний стан. Ефективність катодного процесу, при цьому, лишається незмінною. Як наслідок появи пасивуючих властивостей аніонів відносно анодної реакції виступає спад швидкості анодного процесу по мірі зміщення значень потенціалу в позитивний бік.

Хромати та дихромати мають властивість до сильної пасивації заліза. Наприклад, при додаванні 0,1% дихромату калію до водопровідної води спостерігається різке зменшення швидкості корозії сталі [5, 29, 30]; для повного припинення корозії в розведеному електроліті (70 мг/ дм3 води + 30 мг/ дм3 NaCl) достатньо додати дихромат, з концентрацією 6,2·10-3 моль/дм3 [29]; захисна концентрація хромату калію в дистильованій воді - 10-4÷10-3 моль/дм3 [38].

В електролітах, за відсутності агресивних іонів , корозія набуває рівномірного характеру, при цьому вибір методу підготовки поверхні (травлення, полірування, дробоструминна обробка) жодним чином не вплине на захисну концентрацію інгібітору.

Залежно від складу, ванадати чинять різний вплив на електрохімічну та корозійну поведінку металів [29]. Так, ортованадат натрію Na3VO4 володіє таким же характером пасиваційної здатності та поведінкою, що й інгібітори з загальним аніоном типу МО4n-; метаванадат натрію NaVO3 поводить себе зовсім по-іншому.

Завдяки здатності останнього не виводити частину поверхні електроду із сфери анодної пасивації до моменту переходу металу в стан повної пасивації, достатньо його невеликої концентрації (0,25 моль/дм3 в 0,1 н. Na2SO4 розчині) для досягнення повного гальмування корозійного процесу. Збільшуючи концентрацію метаванадату спостерігається постійне зменшення швидкості корозії.

Інгібітор чинить безпосередній влив на кінетику анодної реакції, при цьому ефективність катодного процесу лишається без змін. За різної швидкості розчинення значення потенціалу лишається однаковим ( в широкій області концентрацій), що викликано властивістю метаванадату натрію не чинити впливу на електродний потенціал, значення якого зберігаються такими, як у фоновому електроліті.

2.1.2. Інгібітори сольової пасивації

Інгібітори сольової пасивації включають в себе силікати, фосфати, молібдати, карбонати, тетраборати та вольфрамати. Вони утворюють нерозчинні фазові плівки, які формують гідратовані іони Fe2+ з кислотними залишками солей.

Силікати – це сполуки змінного складу nNa2O·mSiO2. Їх специфічні властивості пояснюються схильністю до утворення складних колоїдних систем у водних розчинах, і, як наслідок, залежністю захисних властивостей від температури, рН та вмісту в електроліті солей-осаджувачів колоїдних частинок [39]. Якщо розглядати золі SiО2, бачимо, що за певних значень рН розчину відбувається надмірний ріст часток кремнезему та випадання гелю, що стимулює до розвитку місцевої корозії через нерівномірне покриття поверхонь; тому важливо визначити, за якого значення рН коагуляція була б неможливою. Стабільному стану SiО2 слугують лужні та кислі розчини. У зв’язку з нестабільністю колоїдних систем спостерігається низька інгібуюча ефективність силікатів у середовищах, сильно концентрованих солями, які спричиняють осадження силікатів до осаду, викликаючи їх швидку коагуляцію.

В розчинах з невеликим вмістом солей силікати найбільш ефективно гальмують корозійні процеси.

Залежність захисних властивостей силікатів від температури прямолінійна: зі зростанням температури збільшуються і захисні концентрації інгібітору.

В присутності силікатів, на противагу нітриту натрію, корозія спочатку росте до досягнення температури в 50°С, після чого знижується; це пояснюється неможливістю силікатів виступати в ролі катодних деполяризаторів. Але, за часткової пасивації електроду, силікати здатні до підсилення корозії за рахунок збільшення швидкості в звичайному катодному процесі відновлення кисню.

Силітаки можуть втручатись, як до катодної, так і до анодної реакції, що пояснюється їх здатністю, залежно від концентрації, зміщувати потенціал заліза в позитивний або негативний бік. В присутності силікатів катодна поляризація заліза значною мірою підвищується, при цьому характерні для реакції відновлення кисню ділянки кривих зникають; електрод починає працювати за механізмом дифузії.

До анодних інгібіторів вторинної дії [30] відносять гідроксиди та карбонати натрію ( на поверхні сталі утворюють шар гідроксиду) та солі фосфатів ( утворюють фосфати заліза), для яких характерно утворення нерозчинних продуктів корозії на анодних ділянках поверхні металу, що кородує.

Фосфати ефективно застосовувати у якості інгібітору корозії в енергетичних установках, охолоджувальних системах, та у водопостачанні [5,11,29,40-49] .

Існує залежність між рН створюваного фосфатами середовища та їх захисними властивостями: однозаміщений фосфат проявлятиме слабку захисну дію [43]; тринатрійфосфат володіє кращими захисними властивостями, порівняно з двозаміщеним, що пояснюється його найбільш лужною реакцією [29].

Монофосфати ( фосфат натрію, амонію, міді) та поліфосфати (натрію) вважаються доволі ефективними для захисту металів від корозії, в зв’язку з застосуванням їх невеликих концентрацій для забезпечення захисту та з їх нетоксичністю; вони також здатні гальмувати процес корозії з кисневою деполяризацією [11,29,40-42,45]. Поліфосфати кальцію, цинку та заліза, володіють кращим інгібуючим ефектом, порівняно х поліфосфатом натрію [11].

Ортофосфати відносять до анодних інгібіторів; їх основним недоліком є те, що за недостатньої концентрації для повної пасивації з’являється можливість появи локальної корозії [50]. Тому доцільніше застосовувати поліфосфати.

Розглядаючи вплив гідратованого дифосфату цинку Zn2P2O7˖5Н2О та марганцю (ІІ) Мn2Р2О7˖5Н2О за концентрацій 2,5 – 6,5˖10–3 моль/дм3 на гальмування корозійних процесів, виявили, що швидкість корозії значно зменшилась (з 0,116 г/м2˖год до 0,038 г/м2˖год), що зумовлено утворенням щільних блокуючих захисних плівок [42-45].

Борати найчастіше використовують як добавки до інгібіторних сумішей; найбільш часто застосовують солі бору ( борат натрію Na3BO3, тетраборат натрію Na2B4O7 (бура), перборат натрію NaBO3˖4H2O), ефективність яких визначена великою буферною ємністю, що дає можливість до регулювання та підтримки необхідного значення рН [29].

Тетраборат, при застосуванні недостатніх захисних концентрацій, стимулюєріст швидкості корозійних процесів. На початку корозійного процесу утворюються гідратовані іони Fe2+ до яких під’єднується тетраборат аніон, внаслідок чого утворюється нерозчинна у воді захисна плівка тетраборату заліза, а значення електродного потенціалу зміщується до більш позитивних значень, досягаючи величини потенціалу +0,35 В,за якого спостерігається повний корозійний захист.

2.1.3.Адсорбційні інгібітори

До адсорбційних інгібіторів відносять здебільшого поверхнево-активні речовини (ПАР). Вони бувають катіонні (ті, що гальмують катодну реакцію), аніонні (такі, що призводять до гальмування анодної реакції) та змішані (впливають як на катодну, так і на анодну реакції корозійного процесу) [10,29,51,52].

Прикладами катіонних інгібіторів є четвертинні солі амонію та піридинію, 2-фенілацетальдегід, тетраніл, піридин; до аніонних відносяться солі вищих жирних кислот, сульфонол.

Інгібуюча дія органічних ПАР, які містять в своєму складі атоми оксигену, нітрогену чи сульфуру, пояснюється їх хемосорбцією; з реакційного атому оксигену, нітрогену або сульфуру на незаповнену оболонку d-елементів переноситься негативний заряд [53-58].

Інгібітори адсорбційного типу, залежно від будови, адсорбуються на поверхні металу за рахунок хімічної та фізичної адсорбції та хемосорбції.

При фізичній адсорбції відбувається електростатична взаємодія між функціональними групами молекул інгібіторів та поверхнею металу, зі швидким встановленням рівноваги.

У разі хімічної адсорбції на поверхні металу утворюються хімічні сполуки, при цьому рівновага, формування якої пришвидшується за рахунок росту температури, утворюється повільно.

Адсорбція заряджених частинок інгібітору, наприклад тетразаміщеного амонію, на однорідній поверхні чистого металу без дефектів, відбудеться з утворенням на ній ажурної поверхневої структури [59].

Для ефективного захисту сталі від амфотерної корозії останнім часом активно застосовують леткі інгібітори – органічні сполуки рослинного походження. До їх складу, у якості основного компоненту, входить гексаналь, добутий з відходів переробки винограду, та 2-фенілацетальдегід [60].

Також розробляються інгібітори на основі солей імідазопіридинію та піридинію, у якості перспективного методу боротьби з біокорозією [61,62].

**2.2. Гальмування електрохімічної корозії оксоаніонами.**

І.Л. Розенфельд [29] , розглядаючи питання катодної реакції, що забезпечує осадження пасивуючого оксиду з подальшим підтриманням його стійкого стану, запропонував розподіл на три краси інгібіторів (залежно від здатності до відновлення) :

- з високими окиснювальними властивостями: стимулюють катодний процес, паралельно гальмуючи перебіг анодного;

- здатні до утворення важкорозчинних сполук, без здатності до окиснювання: частково пасивують електрод, збільшують швидкість катодного процесу, побічно гальмуючи анодний;

- з слабкою здатністю до окиснення і з загальним аніоном типу .

На рис.2.2.1. зображено катодні та анодні поляризаційні криві перебігу корозійного процесу під впливом інгібіторів з загальним аніоном .

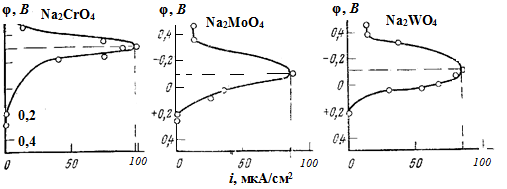
****

Рис.2.2.1. – Залежність густини струму корозії сталі від потенціалу, набутий електродом під впливом інгібіторів загального аніонного типу (фон – 0,1 н. Na2SO4; *t=*10 діб) [29].

Внаслідок адсорбції певної кількості пасивуючого агенту спостерігається позитивне зміщення потенціалу, що вказує на початок зростання швидкості розчинення. Проте, не знайшло підтвердження припущення про вплив росту ефективності катодного процесу, в зв’язку з відновленням цих інгібіторів, на зміщення потенціалу. З цього можна зробити висновок, що інгібітори з аніоном не приймають участі в катодному процесі, не відповідають за утворення пасивуючого шару та за збільшення швидкості розчинення активної сталі.

При введені цих інгібіторів в електроліт спостерігається часткова пасивація електродів (в області активного розчинення), після чого значна частина виводиться зі сфери анодної реакції. Ступінь покриття електроду пасивуючим оксидом або киснем в активно-пасивній області не змінюється в широкому діапазоні потенціалів; проте, за умови наближення їх до значення потенціалу повної пасивації спостерігається покриття захисним шаром поверхні електроду [29].

Існування активного і активно-пасивного стану електродів дає можливість говорити про два механізми дії інгібіторів з аніонами . В зв’язку з диференціацією електрохімічних реакцій (збільшення ступеня запасивованості поверхні в активній області) по частково запасивованій поверхні електроду, спостерігається внутрішня позитивна анодна поляризація активних частин електроду з подальшим зростанням швидкості розчинення

За умови, коли значення потенціалів часткової пасивації досягають позитивніших значень, швидкість та механізм корозійного процесу зазнає змін – починає залежати від швидкості анодної реакції, при цьому втрачаючи залежність від швидкості катодної реакції [25]. Інгібітор гальмує анодну реакцію, не впливаючи на катодну, при цьому спостерігається зменшення швидкості розчинення.

Під час адсорбції на поверхні металу інгібітор проявляє збільшення пасивності стабільних плівок, знижуючи загальну вільну енергію системи. Потенціал пасивації та швидкість розчинення змінюється за рахунок природи адсорбованих частинок, їх концентрації та міцності зв’язку; тому пасивування реакцій відновлення кисню, розчиненого в електроліті вважається можливим за невеликих значень густини струму.

Оксидні плівки, утворені на повітрі на сталевих поверхнях, полегшують пасивацію сталі інгібіторів, внаслідок того, що система набуває високого окисно-відновного потенціалу. При відновленні інгібітору виникає струм, який концентрується переважно в порах первинної оксидної плівки, тим самим полегшуючи процес пасивації. Якщо ж оксидна плівка відсутня, анодний струм займає на поверхні більшу площу розподілу, при цьому зменшуються поляризованість, а досягнення потенціалу повної пасивації стає складнішим [29].

Валентні електрони аніонів типу розташовуються між атомами кисню та центральними атомами, впливаючи на утворення пасивуючої плівки.

**2.3. Механізм дії інгібіторів сольової пасивації.**

Опираючись на закономірності анодного розчинення заліза в розчинах електролітів [9,29,30], можна відзначити опосередкований вплив зміни концентрації продуктів анодної реакції на пасивацію електроду. Механізм сольової пасивації базується на виділенні солей на електроді, екрануванні значної частини поверхні сталі та різкому збільшенні значення струму на вільній частині поверхні, що пояснюється надмірною кількістю накопичених іонів металу в приелектродному шарі, що пов’язується з обмеженою розчинністю солей, що полегшує пасивацію.

Пасивуючі властивості здебільшого притаманні анодним інгібіторам [30] корозії (окиснювачам). При цьому, гальмування корозії досягається шляхом зменшення швидкості переходу іонів металу в розчин, або за рахунок зменшення розмірів анодних ділянок корозійного елемента через їх ізоляцію нерозчинними плівками, що утворились. Коли в розчин вводиться інгібітор, спостерігається зниження сили корозійного струму, а значення стаціонарного електродного потенціалу зміщуються в бік позитивніших значень.

При вивченні захисних властивостей інгібіторів в нейтральних середовищах, особливу увагу приділяють силікатам, фосфатам та карбонатам.

Одна з теорій щодо механізму дії силікатів грунтується на тому, що розчини силікатів містять негативно заряджені іони (або колоїдні частинки, які несуть негативний заряд). В місцях початку корозійного процесу накопичуються позитивно заряджені іони феруму(ІІ), що надалі утворюють ферросилікати, взаємодіючи з іонами силікатів, які відразу ж осідають, чим і сповільнюють анодний процес. Надалі колоїдні міцели, адсорбуючись на нових ділянках, утворюють суцільну захисну плівку на поверхні металу.

За іншою теорією вважається, що утворюється плівка, яка складається з аморфного кремнегелю, відкладеного на поверхні металу, та гідрооксиду заліза, завдяки чому і досягається захист. При підвищенні концентрації негативно заряджених частинок у найбільш корозійно слабких місцях, відбудеться перехід нестійкого золю кремнезему у кремнегель, який разом з гідрооксидом заліза буде виділятись у якості захисної плівки металу.

Достатньо відомі інгібітори корозії - одно-, дво- і тризаміщені фосфати, та поліфосфати. Вони є дешевими, доступними, нетоксичними та попереджують утворення сольових карбонатних відкладень.

Поліфосфати утворюють захисні плівки, складені з суміші γ-Fe2О3 і FePO4∙2H2O. Перевагами використання поліфосфатів для нейтральних середовищ є: надійний захист від локальної корозії, можливість застосування малих кількостей, запобігання утворенню осадів карбонатів та наявність ефекту післядії [6].

**2.4. Використання адсорбційних інгібіторів для гальмування анодної реакції корозії.**

Адсорбція, виступаючи першою стадією процесу пасивації, пов’язується з існуванням великої кількості адсорбційних центрів у молекулах та схильності до утворення полімолекулярних фазових захисних плівок [54-57], здатних виступати як комплексні сполуки, що утворилися за допомогою π-донорно-акцепторній взаємодії з поверхнею металу активних центрів інгібітору [57,58,63]. В процесі адсорбції, реакційні центри з водного розчину взаємодіють з металевою поверхнею, з подальшим утворенням комплексних сполук, що мають координаційні зв’язки з атомом феруму та ферум-оксидом; гідрофобні вуглеводневі ланцюги при цьому утворюють екрануючий захисний шар. Полярні молекули інгібітору вбудовуються в адсорбований шар з метою орієнтації їх частинок паралельно вуглеводневих радикалів ПАР, щоб уникнути їх проникнення всередину; частинки, закріпившись на поверхні радикалу, розміщуються між ланцюгами вуглеводнів, формуючи багатошарові полімолекулярні плівки.

На позитивно зарядженій поверхні металу молекули з аніонними активними функціональними групами легко адсорбуються, внаслідок чого перенапруга водню зменшується, та відбувається гальмування реакції іонізації металу.

На негативно зарядженій поверхні металу адсорбція катіон-активних добавок призводить до гальмування, як катодної, так і анодної реакцій, в зв’язку зі збільшенням значення перенапруги водню.

Неполярні молекул ПАР адсорбуються на незарядженій поверхні металу, в результаті чого спостерігається гальмування корозійного процесу за рахунок ефекту екранування [10, 64, 65].

При гальмуванні інгібітором адсорбційного типу електрохіміної корозії адсорбційного типу важливо враховувати значення його «ударної» концентрації. Приміром, зменшення швидкості корозійного процесу на локальних ділянках свідчить про недостатню об’ємну концентрацію ПАР. У випадку, коли корозія протікає за дифузійним механізмом, для її гальмування необхідною умовою є утворення суцільної пасивної плівки [52].

**2.5. Використання синергічних сумішей інгібіторів для забезпечення ефективного захисту сталі від корозії в нейтральних середовищах.**

При застосовуванні сумішей інгібіторів, здатних проявляти явища нададитивності (синергізму), можна досягти високих значень захисних ефектів гальмування корозійних процесів.

Про використання синергічних сумішей інгібіторів за для захисту металів від корозії повною мірою йдеться в працях Ю.І. Кузнецова [46], В.П. Баранникова, Л.І. Антропова, Й.Л. Розенфельда, Ю.В. Федорова, З.А. Іофа, Є.С. Іванова [67], В.М. Ледовських [54, 66].

Як викладено в праці В.П. Баранникова [68], речовини, які мають подібну хімічну будову, здатні проявляти явище адитивності, тоді як речовини, що володіють відмінними функціональними групами проявляють як явище синергізму, так і явище антагонізму; в роботі Є.С.Іванова було запропоновано пояснення міжмолекулярного та внутрішньомолекулярного синергізму [52, 67, 75].

Запропонований в роботах [69, 75] внутрішньомолекулярний синергизм включає в себе молекулярну адсорбцію, як за аніонними, так і за катіонними функціональними групами, в наслідок чого зменшується вплив міжмолекулярних сил відштовхування та утворюється більш щільна пасивна плівка.

В сумішах оксогалогенідів з вольфраматами та молібдатами існування явища синергизму за рахунок поєднання стабілізуючої дії оксометалатів та пасивуючої дії оксоаніонів доведено експериментально в працях [29, 67].

Про синергізм сумішей поліфункціональних четвертинних солей піридинію та карбонільними групами викладено в праці [70].

Існування синергетичних ефектів для сумішей фосфорної кислоти та солей цинку обгрунтовується в праці [72]; в них йдеться, що захисний ефект даної суміші спровокований утворенням фосфату заліза, гідрооксиду цинку та фосфату цинку на поверхні сталі. Проте варто відмітити відсутність в цих роботах цілеспрямованої розробки синергічних композицій та їх екстремумів ефективності.

В розчинах кислот гальмування електрохімічної корозії відбувається за рахунок появи нерозчинних комплексів заліза (ІІІ), здатних до утворення захисних плівок, про що йдеться в роботі [71].

У роботах [54,66,73] автором було відзначено ряд ефектів, від яких напряму залежить наявність явища синергізму. Відмічалася залежність від врахування стеричних ефектів, розташування гетероатому в молекулах інгібіторів, а також визначення ефектів післядії інгібіторних композицій за умови зменшення концентрації одного компоненту та одночасного збільшення концентрації іншого.

Показники екологічної безпеки та доступність сировини для створення синергічних композицій з відходів переробки цукрової тростини було описано в роботі [66].

Відмічається вплив адсорбційної здатності нітритів з органічними амінами на ефективність їх інгібуючої дії. Для визначення синергічних максимумів ефективності інгібуючої дії сумішей нітриту натрію з органічними амінами авторами [54, 66] пропонується застосовувати метод ізомолярних серій.

Також, було запропоновано шляхи задля цілеспрямованої розробки синергічних інгібіторних сумішей, що мають різний механізм дії (композиції інгібіторів сольової та оксидної пасивації, адсорбційні інгібітори та оксоаніони). Праці грунуються на застосуванні діаграми Пурбе [ 7, 10, 27, 52, 54, 66] задля визначення умов (значення рН та електродного потенціалу) формування на поверхні металу пасивуючих захисних плівок.

Уявлення про появу синергічних ефектів у нейтральних водно-сольових середовищах у зв’язку з додаванням окисника та посилення пасивуючих властивостей компонентів, що не окиснюються, в результаті чого спостерігається утворення захисних плівок оксидної та сольової пасивації описано в роботах [26, 54, 66] .

За наявності синергічних ефектів навіть за умови зниження робочих концентрацій компонентів композицій інгібіторів можна досягти ефективного захисту сталі від корозії. Тому цілеспрямовану розробку синергічних композицій можна вважати доволі перспективним напрямком ефективного захисту сталі від корозії.

* 1. **Висновки до Розділу 2**

Інгібітори застосовують для гальмування швидкості корозійних процесів, що перебігають в агресивних середовищах; механізм дії полягає в утворенні щільних та стійких пасивуючих плівок на поверхні металу.

За механізмом дії розрізняють інгібітори:

* оксидної пасивації - оксоаніони (хромати, ванадати, нітрити, нітрати, хлорати, йодати, бромати);
* сольової пасивації (силікати, фосфати, молібдати, тетраборати, карбонати);
* адсорбційні ( органічні аміни, наприклад 3-етаноламін, моноетаноламін тощо).

Механізм дії оксоаніонів (інгібіторів оксидної пасивації) полягає в утворенні на поверхні металу стійких оксидних плівок (Fe2О3˖nH2O), які пасивують корозійний процес.

Дія інгібіторів сольової пасивації заключається у взаємодії гідратованих іонів Fe2+ з кислотними залишками солей, внаслідок чого на поверхні металу утворюються солі феруму (ІІ), нерозчинні у воді.

Адсорбційна пасивація інгібіторів заключається у їх адсорбуванні на поверхні металу; в результаті спостерігається зміщення потенціалу корозії до більш позитивних значень.

Маючи на меті цілеспрямовану розробку ефективних інгібіторів корозії, слід зауважити, що застосування суміші інгібіторів, відмінних за механізмом дії, призводять до кращого інгібування поверхні металу, ніж самостійні інгібітори.

За для визначення умов, за яких на поверхні металу формуються захисні плівки і досягається повна пасивація корозійного процесу, доцільно застосовувати діаграму Пурбе (залежність значень електродного потенціалу від рН середовища системи Fe — H2O).

**РОЗДІЛ 3.**

**ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНА ЧАСТИНА**

* 1. **Вихідні дані**
     1. Склад і характеристика сталі 08кп

У якості матеріалу, який піддавали корозії, застосовувались зразки сталі 08кп - конструкційну вуглецеву якісну сталь, киплячу з вмістом карбону 0,08%.

В промисловості знайшла застосування : для труб, вилок, прокладок, шайб, а також для деталей, які піддають хіміко-термічній обробці – вушок, тяг, втулок.

Твердість сталі становить HB10-1 = 179 МПа. Елементний склад та фізичні властивості сталі наведені в табл.3.1.1.1 та табл.3.1.1.2

Таблиця 3.1.1.1

Елементний склад сталі 08кп

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

Таблиця 3.1.1.2.

Фізичні властивості сталі 08кп

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| Температура випробовування, °С | 20 | 100 | 200 | 300 | 400 | 500 | 600 | 700 | 800 | 900 |
| Модуль нормальної пружності, Е, Гпа | 203 | 207 | 182 | 153 | 141 |  |  |  |  |  |
| Густина, pn, кг/см3 | 7871 | 7846 | 7814 | 7781 | 7745 | 7708 | 7668 | 7628 | 7598 | 7602 |
| Коефіцієнт теплопровідності Вт/(м ·°С) | 63 | 60 | 56 | 51 | 47 | 41 | 37 | 34 | 30 | 27 |
| Питомий електроопір (p, нOм · м) | 147 | 178 | 252 | 341 | 448 | 575 | 725 | 898 | 1073 | 1124 |
| Температура випробовування, °С | 20- 100 | 20- 200 | 20- 300 | 20- 400 | 20- 500 | 20- 600 | 20- 700 | 20- 800 | 20- 900 | 20- 1000 |
| Коефіцієнт лінійного опору (a, 10-6 1/°С) | 12.5 | 13.4 | 14.0 | 14.5 | 14.9 | 15.1 | 15.3 | 14.7 | 12.7 | 13.8 |
| Питома теплоємність (С, Дж/(кг · °С)) | 482 | 498 | 514 | 533 | 555 | 584 | 626 | 695 | 703 | 695 |

* + 1. Склад та характеристика інгібіторів та моделі водопровідної води

У якості корозійного середовища нами використовувалась модель водопровідної води (МВВ) [34], яка складається з водопровідної води та неорганічних солей (по 0,3 г/дм3 сульфату натрію (Na2SO4), гідрокарбонату натрію (NaHCO3), хлориду натрію (NaCl)). Показники якості солей наведені в табл.3.1.2.1- 3.1.2.3 [35].

Таблиця 3.1.2.1

Показники якості Na2SO4

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Показник | Норматив | Результати аналізу |
| 1 | Мас. доля основної речовини, % | ≥ 99,5 | 99,6 |
| 2 | Втрати при прожарюванні, % | ≤ 0,2 | 0,2 |
| 3 | Сульфати, % | ≤ 0,005 | 0,004 |
| 4 | Нерозчинні у воді р-ни, % | ≤ 0,005 | 0,005 |
| 5 | Залізо, % | ≤ 0,0005 | 0,0005 |
| 6 | Фосфати, % | ≤ 0,0005 | 0,0005 |
| 7 | Хлориди, % | ≤ 0,0005 | 0,0005 |
| 8 | Вільний луг (NaOH), % | ≤ 0,005 | 0,0046 |
| 9 | Амонійні солі (NH4), % | ≤ 0,0005 | 0,0005 |
| 10 | Калій, % | ≤ 0,002 | 0,0018 |
| 11 | Арсен, % | ≤ 0,00004 | 0,00004 |
| 12 | Нітрати, % | ≤ 0,0005 | 0,0003 |
| 13 | Важкі метали, % | ≤ 0,0005 | 0,0005 |
| 14 | Кальцій, % | ≤ 0,002 | 0,002 |
| 15 | Магній, % | ≤ 0,001 | 0,001 |

Таблиця 3.1.2.2

Показники якості NaHCO3

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Показник | Норматив | Результати аналізу |
| 1 | Мас. доля основної речовини, % | 99,0 | відповідає |
| 2 | Азот загальний, % | 0,0005 | відповідає |
| 3 | Залізо, % | 0,0005 | відповідає |
| 4 | Важкі метали, % | 0,0005 | відповідає |
| 5 | Алюміній, % | 0,001 | відповідає |
| 6 | Фосфати, % | 0,0005 | відповідає |
| 7 | Калій, % | 0,002 | відповідає |
| 8 | Кремнієва кислота, % | 0,002 | відповідає |
| 9 | Сульфати, % | 0,003 | відповідає |
| 10 | Хлориди, % | 0,001 | відповідає |
| 11 | Кальцій і Магній, % | 0,005 | відповідає |
| 12 | Нерозчинні у воді р-ни, % | 0,005 | відповідає |

Таблиця 3.1.2.3

Показники якості NaCl

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Показник | Норматив | Результати аналізу |
| 1 | Мас. доля основної речовини, % | ≥ 99,9 | 99,9 |
| 2 | Нерозчинні у воді речовини, % | ≤ 0,003 | 0,0025 |
| 3 | Сульфати, % | ≤ 0,001 | 0,0007 |
| 4 | Калій, % | ≤ 0,005 | 0,004 |
| 5 | Залізо, % | ≤ 0,0002 | 0,00017 |
| 6 | Важкі метали, % | ≤ 0,0002 | 0,0002 |
| 7 | Арсен, % | ≤ 0,00002 | 0,000015 |
| 8 | Втрати при прожарюванні, % | ≤ 0,5 | 0,45 |
| 9 | Азот, % | ≤ 0,0005 | 0,0005 |
| 10 | Броміди, % | ≤ 0,005 | 0,005 |
| 11 | Йодиди,% | ≤ 0,002 | 0,002 |
| 12 | Фосфати, % | ≤ 0,0005 | 0,00047 |
| 13 | Кальцій, % | ≤ 0,002 | 0,002 |
| 14 | Барій, % | ≤ 0,001 | 0,0008 |

У якості інгібіторів застосовували:

* хромат натрію Na2CrO4·4H2O, силікат натрію Na2SiO3·5H2O та ізомолярні серії сумішей цих інгібіторів, сумарною концентрацією 0,03 моль/дм3 та за різних їх співвідношень за даної концентрації;
* ортованадат натрію Na3VO4·12H2O, силікат натрію Na2SiO3·5H2O та ізомолярні серії сумішей цих інгібіторів, сумарною концентрацією 0,03 моль/дм3 та за різних їх співвідношень за даної концентрації;
* нітрит натрію NaNO2, силікат натрію Na2SiO3·5H2O та ізомолярні серії сумішей цих інгібіторів, сумарною концентрацією 0,03 моль/дм3 та за різних їх співвідношень за даної концентрації;

Показники якості інгібіторів наведені в табл.3.1.2.4 - 3.1.2.7 [77].

Таблиця 3.1.2.4

Показники якості Na2CrO4·4H2O

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Показник | Норматив | Результати аналізу |
| 1 | Мас. доля основної речовини, % | 68,5 | 68,5 |
| 2 | Кальцій, % | 0,003 | 0,003 |
| 3 | Сульфати, % | 0,005 | 0,005 |
| 4 | Нерозчинні у воді р-ни, % | 0,002 | 0,002 |
| 5 | Речовини, осаджені аміаком ( Al, Fe, Cr тощо) % | 0,005 | 0,005 |
| 6 | Хлориди, % | 0,003 | 0,003 |
| 7 | pH 5% розчину | 8,5-9,5 | 8,5 |

Таблиця 3.1.2.5

Показники якості Na2SiO3·5H2O

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Показник | Норматив | Результати аналізу |
| 1 | Оксид натрію, % | 19-23 | 22,2 |
| 2 | Співвідношення оксиду натрію до двооксиду кремнію, % | 1,00-1.06 | 1,05 |
| 3 | Сульфати, % | 0,01 | 0,01 |
| 4 | Алюміній, % | 0,005 | 0,0037 |
| 5 | Залізо % | 0,01 | 0,009 |
| 6 | Хлориди, % | 0,005 | 0,0043 |
| 7 | Важкі метали, (Pb) % | 0,001 | 0,001 |

Таблиця 3.1.2.6

Показники якості Na3VO4·12H2O

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Показник | Норматив | Результати аналізу |
| 1 | Мас. доля основної речовини, % | 99,0 | 99,1 |
| 2 | Мас. доля домішок, % |  |  |
| 3 | Карбонати, % | 1 | 1 |
| 4 | Нерозчинні у воді р-ни, % | 0,005 | 0,003 |
| 5 | Кремнекислота % | 0,02 | 0,01 |
| 6 | Хлориди, % | 0,005 | 0,005 |

Таблиця 3.1.2.7

Показники якості NaNO2

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| № п/п | Показник | Норматив | Результати аналізу |
| 1 | Мас. доля основної речовини, % | 99,0 | 99,2 |
| 2 | Кальцій, % | 0,002 | 0,002 |
| 3 | Сульфати, % | 0,005 | 0,005 |
| 4 | Нерозчинні у воді р-ни, % | 0,002 | 0,0015 |
| 5 | Арсен, % | 0,00004 | 0,00003 |
| 6 | Хлориди, % | 0,005 | 0,005 |
| 7 | Важкі метали, % | 0,0002 | 0,0002 |
| 8 | Калій, % | 0,001 | 0,001 |
| 9 | Залізо, % | 0,0002 | 0,0002 |

* 1. **Методи експерименту**
     1. Метод ізомолярних серій

Для того, щоб експериметально визначити ефективність інгібуючої дії синергічних сумішей застосовувався метод ізомолярних серій [76].

Даний метод заснований на використанні розчинів різних співвідношень їх молярних концентрацій компонентів, проте однаковою їх сумарною концентрацією в бінарних сумішах. Використовувались ізомолярні серії пар композитів інгібіторів хромату натрію, ортованадату натрію та нітриту натрію з силікатом натрію за сумарної концентрації С = 0,03 моль/дм3 та за певних проміжних співвідношень їх концентрацій в сумішах. Ізомолярні серії співвідношень концентрацій інгібіторів їх синергічних сумішей приведено в табл. 3.2.1.1.

Таблиця 3.2.1.1

Ізомолярна серія Na2CrO4·4H2O + Na2SiO3·5H2O з сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | Речовини г/дм3 | | Маса зразків до корозії, г | Маса зразків після корозії, г | г/м2\*год |  | , % |
| Na2CrO4·4H2O | Na2SiO3 ·5H2O | Na2CrO4·4H2O | Na2SiO3 ·5H2O |
| Розчин 1 | | 7,02 | 0 | 2,0266 | 2,0264 | 0,000022 | 303 | 96,7 |
| 0,03 | 0 |
| Розчин 2 | | 5,58 | 1,060 | 1,857 | 1,85675 | 0,00003 | 223 | 95,5 |
| 0,025 | 0,005 |
| Розчин 3 | | 4,68 | 2,120 | 2,0259 | 2,0256 | 0,000032 | 212 | 95,3 |
| 0,02 | 0,01 |
| Розчин 4 | | 3,51 | 3,180 | 1,8299 | 1,8296 | 0,000035 | 194 | 94,85 |
| 0,015 | 0,015 |
| Розчин 5 | | 2,34 | 4,240 | 0,9435 | 0,9432 | 0,000036 | 186 | 94,62 |
| 0,01 | 0,02 |
| Розчин 6 | | 1,17 | 5,300 | 1,7987 | 1,7983 | 0,000047 | 144 | 93,06 |
| 0,005 | 0,025 |
| Розчин 7 | | 0 | 6,360 | 1,9299 | 1,9294 | 0,000061 | 111 | 90,96 |
| 0 | 0,03 |

Таблиця 3.2.1.2

Ізомолярна серія Na3VO4·12H2O + Na2SiO3·5H2O з сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | Речовини г/дм3 | | Маса зразків до корозії, г | Маса зразків після корозії, г | г/м2\*год |  | , % |
| Na3VO4·12H2O | Na2SiO3 \*5H2O | Na3VO4·12H2O | Na2SiO3 \*5H2O |
| Розчин 1 | | 12 | 0 | 4,0124 | 4,0124 | 0 | 900 | 100 |
| 0,03 | 0 |
| Розчин 2 | | 10 | 1,060 | 4,0253 | 4,0247 | 0,000159 | 756 | 98,88 |
| 0,025 | 0,005 |
| Розчин 3 | | 8 | 2,120 | 3,9423 | 3,9416 | 0,000124 | 549 | 98,18 |
| 0,02 | 0,01 |
| Розчин 4 | | 6 | 3,180 | 4,7899 | 4,7899 | 0 | 900 | 100 |
| 0,015 | 0,015 |
| Розчин 5 | | 4 | 4,240 | 5,4863 | 5,4852 | 0,000098 | 78,6 | 87,27 |
| 0,01 | 0,02 |
| Розчин 6 | | 2 | 5,300 | 4,8373 | 4,367 | 0,000041 | 143 | 93 |
| 0,005 | 0,025 |
| Розчин 7 | | 0 | 6,360 | 4,1933 | 4,1929 | 0,00098 | 1100 | 99,09 |
| 0 | 0,03 |

Таблиця 3.2.1.3

Ізомолярна серія NaNO2+ Na2SiO3·5H2O з сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

|  |  |  |  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- | --- |
|  | | Речовини г/дм3 | | Маса зразків до корозії, г | Маса зразків після корозії, г | г/м2\*год |  | , % |
| NaNO2 | Na2SiO3 \*5H2O | NaNO2 | Na2SiO3 \*5H2O |
| Розчин 1 | | 2,070 | 0 | 5,1050 | 5,1044 | 0,001 | 117 | 99,15 |
| 0,03 | 0 |
| Розчин 2 | | 1,725 | 1,060 | 4,0133 | 4,0130 | 0,00049 | 235 | 99,57 |
| 0,025 | 0,005 |
| Розчин 3 | | 1,380 | 2,120 | 4,1516 | 4,1513 | 0,000549 | 237 | 99,58 |
| 0,02 | 0,01 |
| Розчин 4 | | 1,035 | 3,180 | 4,7911 | 4,7909 | 0,000329 | 356 | 99,72 |
| 0,015 | 0,015 |
| Розчин 5 | | 0,690 | 4,240 | 5,4562 | 5,4562 | 0 | 900 | 100 |
| 0,01 | 0,02 |
| Розчин 6 | | 0,345 | 5,300 | 3,8073 | 3,072 | 0,000159 | 736 | 99,86 |
| 0,005 | 0,025 |
| Розчин 7 | | 0 | 6,360 | 4,0390 | 4,0384 | 0,001 | 117 | 99,15 |
| 0 | 0,03 |

Корозію сталі 08кп дослідили також і у фоновому розчині (модель водопровідної води без додавання інгібіторних композитів), що наведено в табл. 3.2.1.4.

Таблиця 3.2.1.4

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

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Маса зразків до корозії, г | Маса зразків після корозії, г | ∆m, г | , г/м2\*год |
| 1,7738 | 1,7685 | 0,0053 | 0,000674 |

* + 1. Масометричний метод визначення швидкості корозії

У моделі водопровідної води, розчинах інгібіторів та у сумішах зі співвідношенням різних їх концентрацій (сумарною молярною концентрацією С = 0,03 моль/дм3) швидкість корозії масометричним методом визначалася за ГОСТ 9.506-87. Дослід проходив впродовж 72 годин, зразки витримувались за температури 25 оС. Отримані результати перераховувались на масометричний показник , після чого розраховували коефіцієнт гальмування  та ступінь захисту *Z*.

,

де – маса пластини до експерименту, г; – маса пластини після видалення продуктів корозії, г; – площа пластини, м2, – час проведення експерименту, год.

Для розрахунку коефіцієнту гальмування швидкості корозії скористалися формулою:

;

де- показник зміни маси без використання інгібітору;  - показник зміни маси з використанням інгібітору.

Ступінь захисту від корозії розраховували за формулою:



Використовувалися зразки сталі 08кп площею 10 см2; перед початком експерименту тонкі пластини зачищались за допомогою наждачного паперу, промивались дистильованою водою, після чого висушувались. Після повного висушування зразки підвішувались на волосінь у склянках та заповнювались досліджуваними розчинами. Зразки, перед зануренням у склянки, зважувались на аналітичних терезах (марки РА214С, ) з точністю 0,0001. Кожен зразок поміщали у окрему склянку. Співвідношення площини зразка сталі (см2) до об’єму розчину (см3) загалом становив 1:10. Склянки зі зразками поміщались у термостат (марки TW – 2.03) і витримувались за температури 25оС протягом 72 годин.

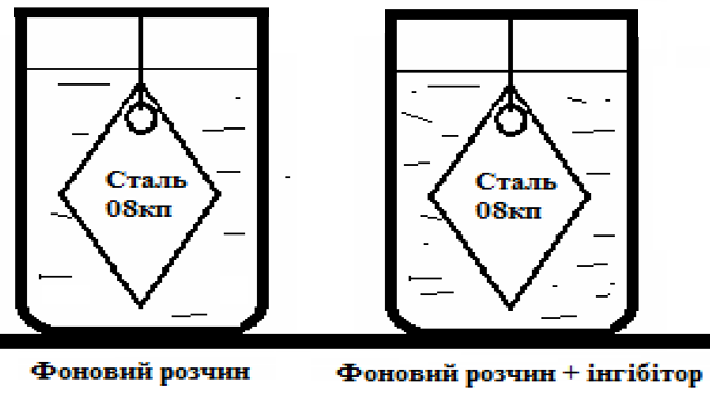


Рис. 3.2.2.1. Проби зразків досліджуваних розчинів.

По закінченню випробування зразки сталі промивали великою кількістю дистильованої води, одночасно з чим м’якою гумкою з поверхні металу видалялись продукти корозії. Після цього, зразки висушували, після чого знову зважували на аналітичних терезах.

* + 1. Потенціостатичний метод дослідження швидкості корозії

Потенціостатичний метод дослідження полягає в знятті поляризаційних кривих; отримані результати дають змогу судити про електрохімічні характеристики металу в області пасивації та в пасивній області. Поляризаційні криві знімають наступним чином: електрод, що досліджується, штучно витримується до постійного в часі потенціалу. Випробування ведеться за зміною величини густини струму в часі. Після проведення ряду вимірювань величини густини струму за різних значень потенціалів електроду, будують поляризаційні потенціостатичні криві ( відношення густини струму до значень потенціалу).

Метали, схильні до пасивації, характеризуються зменшенням значення густини струму зі зміною потенціалу при переході з активного в пасивний стан. Швидкість розчинення металу в пасивній області не залежить від значення потенціалу, спостерігається мале значення величини густини струму.

Для проведення потенціостатичних поляризаційних вимірювань використовувався потенціостат П-5827М (рис.3.2.3.1), оснащений трьохелектродною термостатованою коміркою. Як робочий електрод використовували зразок сталі 08кп, робоча площа якого становила 1 см2 (цього досягали, покриваючи решту поверхні зразка кислостійким лаком КС-19); у якості допоміжного електрода застосовували платиновий дріт, а хлор-срібний електрод слугував електродам порівняння. Значення потенціалів перераховували на нормальну водневу шкалу.



Рис. 3.2.3.1. Потенціостат марки П58-27М

Для початку, робочий електрод витримувався в досліджуваному розчині певний час (приблизно 40 хв), поки не встановлювалась стала величина корозійного потенціалу. Після цього знімалась катодна та анодна поляризаційні криві.

Принципова схема дії трьохелектродної комірки наведена на рис. 3.2.3.2.

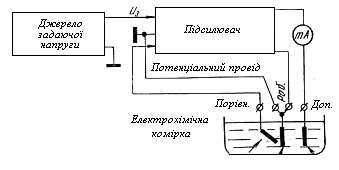


Рис. 3.2.3.2. Принципова схема устаткування для виконання потенціостатичних досліджень з трьохелектродною термостатованою коміркою.

Щоб отримати якомога точніші значення вимірювань та щоб підтримувати потенціал робочого електроду в потенціостаті використовували чотирьохдротову схему підключення електрохімічної комірки, із заземленням її робочого електрода потенційним дротом, по якому не перебігає вихідний струм та не створюється падіння напруги в робочому електроді. Таким чином досягається стан, коли потенціал електрода буде найточніше відповідати заданій величині щодо електрода порівняння.

Значення потенціалу робочого електроду, як і значення початкової напруги можуть змінюватись лінійно або ступенями.

Для вимірювання значень струму поляризації використовували міліамперметр М2020 (мА).

У якості електроду порівняння застосовували хлор-срібний електрод; отримані значення потенціалів на водневу шкалу перераховували за формулою:

*Енве= Ехсе* + 0,2,

де *Ехсе* ***–*** потенціал, виміряний відносно хлор-срібного електрода; *Енве* – потенціал, виміряний відносно нормального водневого електрода; 0,2 – значення потенціалу хлор-срібного електрода за водневою шкалою.

Платиновий електрод використовувався у якості допоміжного електроду.

Спочатку знімались криві катодної та анодної поляризації для фонового розчину (модель водопровідної води).

Перед початком проведення вимірювань, активну площину зразка необхідно добре зачистити наждачним папером.

Далі в комірці, заповненій досліджуваним розчином, закріплювався електрод. Для створення замкненого електричного кола в системі використовується агар-агаровий місток.

Потенціостат прогрівали, після чого визначалась полярність процесу та встановлювався стаціонарний електродний потенціал. В момент, коли значення на амперметрі не змінюється, розпочинали знімати криву (катодну або анодну).

Користуючись отриманими результатами, в координатах *Енве* – *і*, будували потенціостатичні поляризаційні криві, з яких робили висновок про ефективність окремого інгібітора та про механізм його інгібуючої дії.

Потенціостатичний метод дослідження дає можливість для визначення швидкості електрохімічних реакцій, що обумовлюють корозійний процес, в агресивних середовищах, вивчати величину захисного струму при електрохімічному захисті, кінетику електродних процесів та явище пасивації.

* 1. **Обговорення результатів**

Електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією перебігає з окисненням заліза до гідратованих іонів Fe2+, та відновленням розчиненого у воді кисню (деполяризатора) до гідроксид іонів, прийнявши на себе вивільнені електрони. Реакції перебігають окремо, на катодній та анодній ділянці, з виникненням електричного струму між ними.

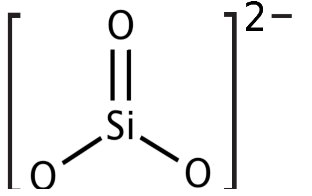
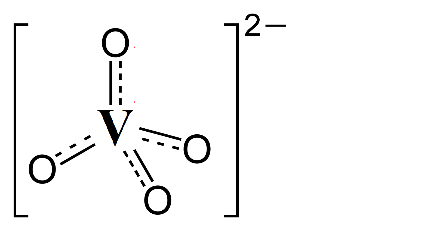
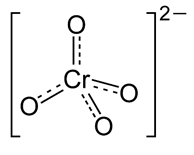
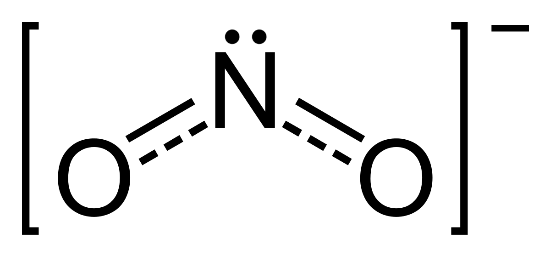
Корозія з кисневою деполяризацією перебігає самочинно, у випадку, коли справедлива умова: *ЕО2 > ЕМе* ,тобто, коли значення рівноважного потенціалу кисневого електроду більше значення потенціалу металевого електроду.

Метод інгібіторного захисту від корозії вважається найбільш економічно та ефективно доцільним. За їх використання спостерігається поява захисних неметалевих фаз на поверхні металу, що обумовлює гальмування корозійного процесу.

За допомогою діаграми Пурбе (рис.1.4.1.1) визначають термодинамічні умови перебігу електрохіміної корозії сталі, з метою подальшого виявлення та розробки методів ефективного корозійного захисту; вона відображає залежність між значеннями рН розчинів та електродних потенціалів для всіх можливих рівноваг системи Fe-H2O.

Так, при значенні електродного потенціалу мінус 0,4 В та рН середовища, рівного 7 спостерігається корозія заліза з кисневою деполяризацією; при цьому термодинамічно стійкою буде форма іона Fe2+. В момент утворення гідратованого оксиду феруму (ІІІ) виникає пасивний стан.

Таким чином, в разі використання сумішей ортованадат-силікат та хромат– силікат, залежно від співвідношення компонентів, спостерігаються явища антагонізну або адитивності відповідно, в дії компонентів. У разі застосування суміші нітрит-силікат спостерігається явище синергизму. Це пояснюється структурою оксоаніанів та їх здатністю до сумісної адсорбції на поверхні металу. Структури цих оксоаніонів мають вигляд:



Нітрит-іон Хромат-іон Ванадат-іон Силікат-іон

Ми вважаємо, що наявність синергизму в суміші на основі нітриту можна пояснити його структурою: [29] нітрит-іон має пару електронів на sp2-гібридній орбіталі атома нітрогену, що забезпечує його ефективну адсорбцію на поверхні металу.

В той же час, інші аніони – силікат, ортованадат та хромат, мають тетраєдричну будову, і характеризуються відсутністю такої пари електронів. Це призводить до ускладнення сумарної адсорбції на поверхні металу та знижує ефективність суміші [78]

Солі хромових кислот за н.у. – досить стійкі. Розчини дихроматів проявляють слабкокислу реакцію: іони Cr2O72- , взаємодіючи з водою, утворюють гідрохромати, які в подальшому дисоціюють [78]:

*Cr2O72- + H2O = 2HCrO4- = 2H+ + 2CrO42-*

При збільшенні концентрації іонів Н+ (кисле середовище), рівновага буде зміщуватись у бік утворення дихромат-іона; якщо концентрацію іонів Н+ зменшувати (до лужного середовища), стан рівноваги зміститься в бік утворення хромат-іонів. Отже, дихромат-іони стійкі в кислому середовищі, а хромат-іони – в лужному.

Силікат натрію – одна з небагатьох розчинних солей силіцію. Це сіль сильної основи та слабкої кислоти (К1= 1˖10-10). Гідроліз водних розчинів силікату натрію мають дуже лужну реакцію (рН 10-11) і велику в’язкість за рахунок утворення полімерних форм ортосилікатної кислоти [78]:

*Na2SiO3 + H2O = Na2H2SiO4*

*Na2H2SiO4 + 2H2O = H4SiO4 + 2NaOH*

При застосуванні композицій інгібіторів на основі нітриту натрію з силікатом натрію (інгібітори різного механізму пасивації), спостерігається поява на поверхні металу сталої захисної плівки, викликана зміщенням значень електродного потенціалу і рН в бік більш позитивних значень, та гальмуванням анодної реакції.

Розглядались також суміші інгібіторів хромат натрію з силікатом натрію та ортованадат натрію з силікатом натрію, які теж є інгібіторами різного механізму пасивації. Проте, у зв’язку з відсутністю пари вільних електронів, як у випадку з нітритом натрію, подібного захисного ефекту не спостерігається. На цій підставі можна зробити висновок про недоцільність застосування цих сумішей для захисту сталі від корозії. Маємо припущення, що при зменшенні концентрації силікату натрію і паралельно з цим збільшивши концентрацію інгібіторів оксидної пасивації (хромат, ортованадат), можна досягнути кращих результатів.

Для того, щоб визначити склад інгібіторних композицій, оптимальний для досягнення захисного ефекту, нами застосовувався метод ізомолярних серій. Ми порівнювали дію сумішей інгібіторів, сумарною концентрацією С = 0,03 моль/дм3 , як в певних співвідношеннях їх компонентів, так і індивідуальну їх поведінку. Для розрахунку швидкості корозії застосовували масометричний метод.

Отримані нами результати відображено на рис.3.3.1 – 3.3.6

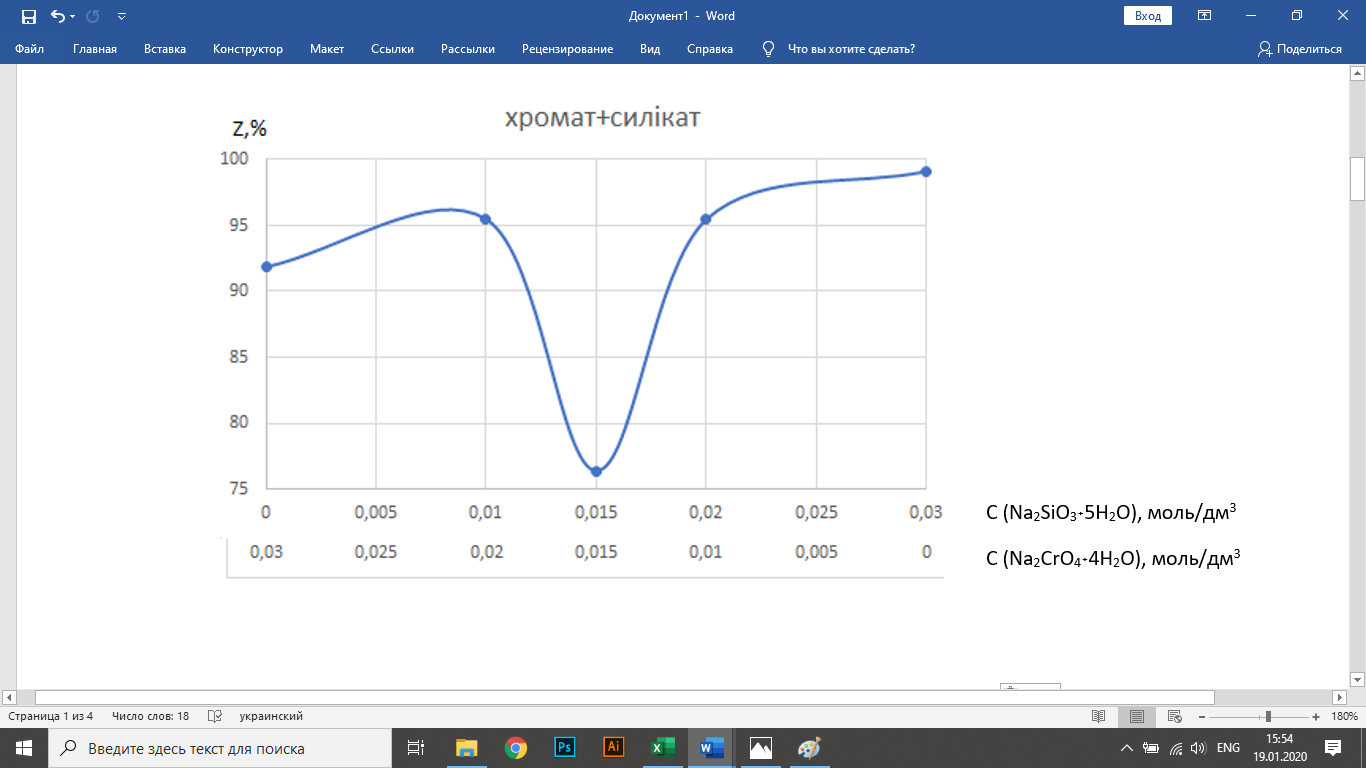
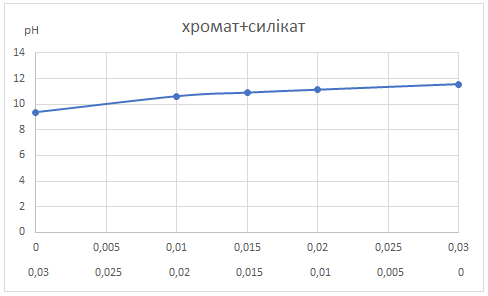


Рис. 3.3.1. Залежність рН середовища від співвідношень концентрацій хромату і силікату бінарної суміші Na2CrO4·4H2O + Na2SiO3·5H2O сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

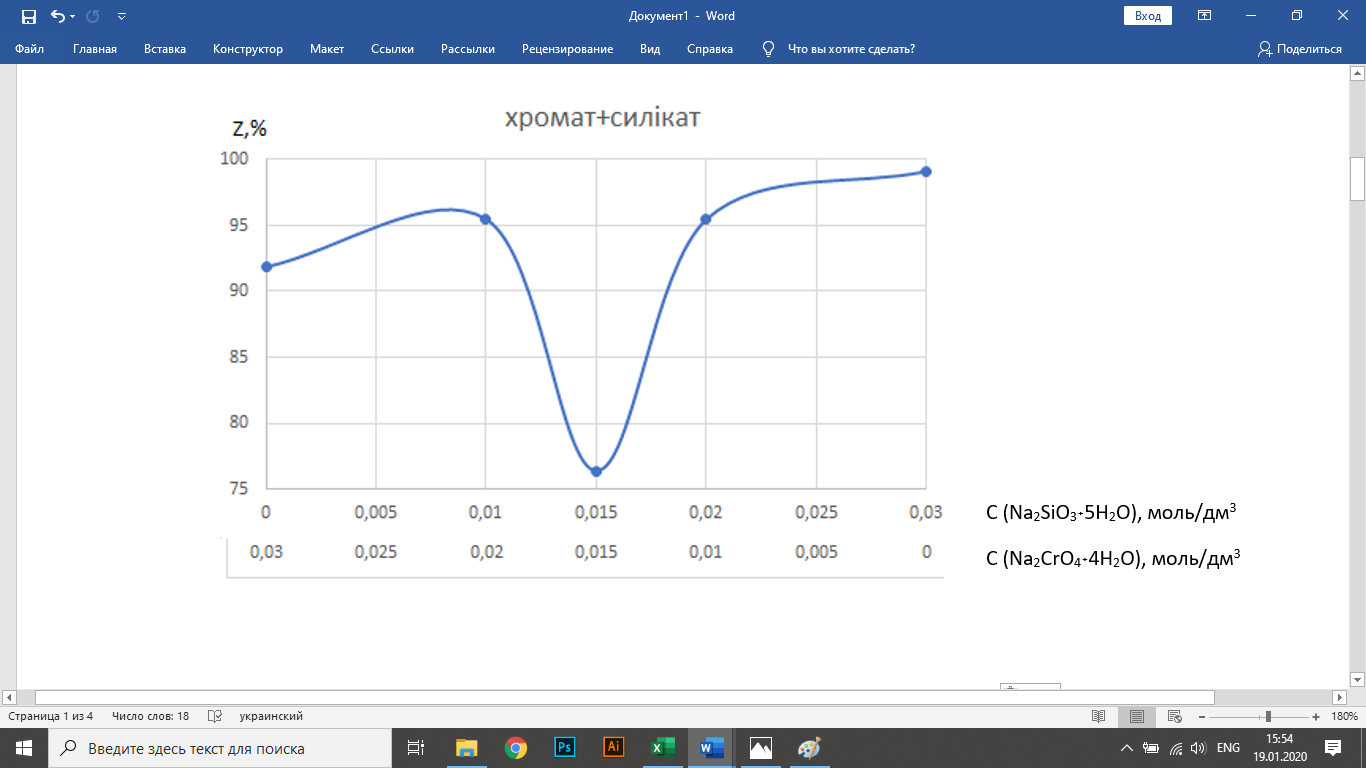
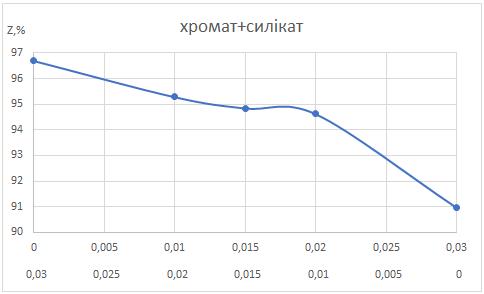


Рис. 3.3.2. Залежність ступеню захисту Z від співвідношення концентрацій хромату і силікату бінарної суміші Na2CrO4·4H2O + Na2SiO3·5H2O сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

Рис. 3.3.1 - 3.3.2 ілюструють поведінку суміші хромату натрію з силікатом натрію. При збільшенні концентрації силікату в суміші і паралельно з цим зменшуючи концентрацію хромату, спостерігається збільшення значень рН середовища (рис.3.3.1); це пояснюється тим, що значення добутку розчинності силікату значно менше значення добутку розчинності хромату.

В бінарній суміші хромату з силікатом спостерігається явище адитивності (рис.3.3.2): при зниженні концентрації хромату, паралельно збільшуючи концентрацію силікату, значення ступеня захисту знижується. Отже, застосування індивідуального хромату буде більш ефективним, ніж в суміші з силікатом.

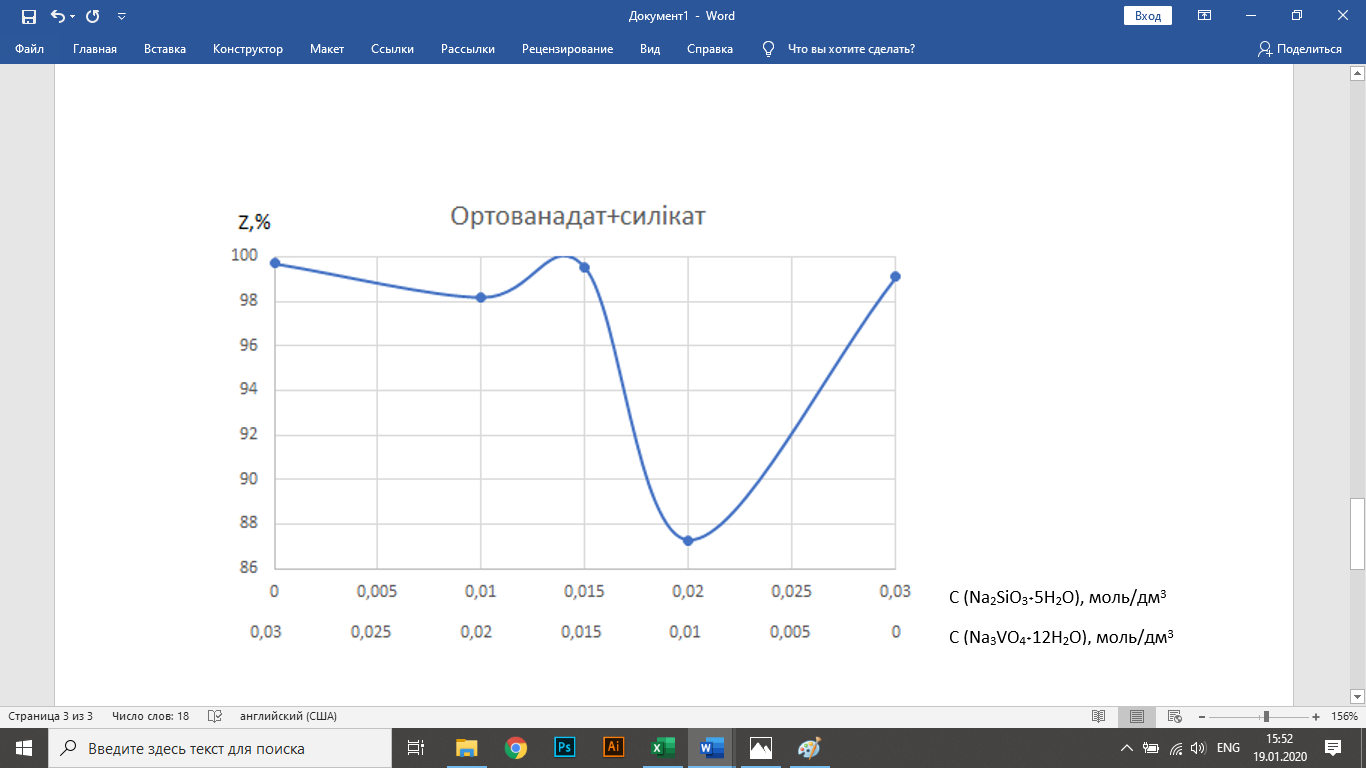
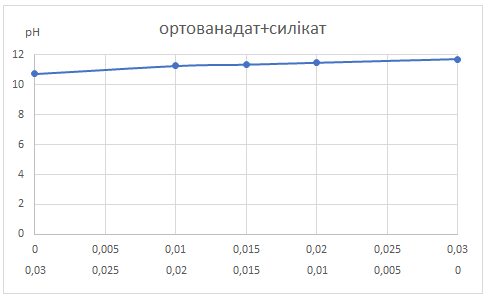


Рис. 3.3.3. Залежність рН середовища від співвідношень концентрацій ортованадату і силікату бінарної суміші Na3VO4·12H2O + Na2SiO3·5H2O сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

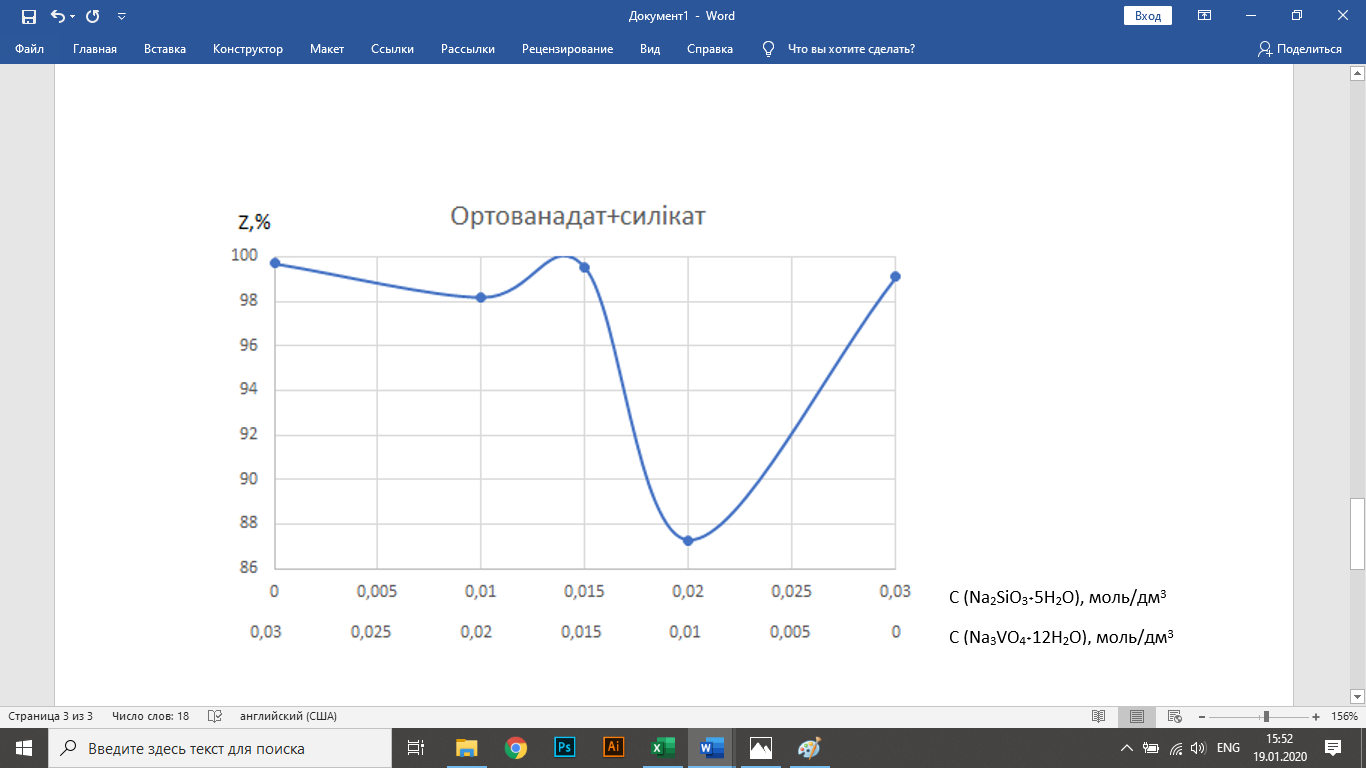


Рис. 3.3.4. Залежність ступеню захисту Z від співвідношення концентрацій хромату і силікату бінарної суміші Na3VO4·12H2O + Na2SiO3·5H2O сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

Рис.3.3.3 - 3.3.4 відображають поведінку суміші ортованадату натрію з силікатом натрію. Зміна рН середовища в бік більш лужного (рис.3.3.3) відбувається при збільшенні концентрації силікату в суміші з ортованадатом, в зв’язку з більшим значенням добутку розчинності останнього.

На рис. 3.3.4 показано, що для суміші ортованадат-силікат характерно явище антагонізму: ступінь захисту компонентів окремо значно вище їх сумарних співвідношень. Винятком виступає співвідношення концентрацій ортованадат:силікат, як 1:1; в цьому випадку, які в разі самостійного ортованадату натрію, спостерігається майже повний захист сталі від корозійних уражень.

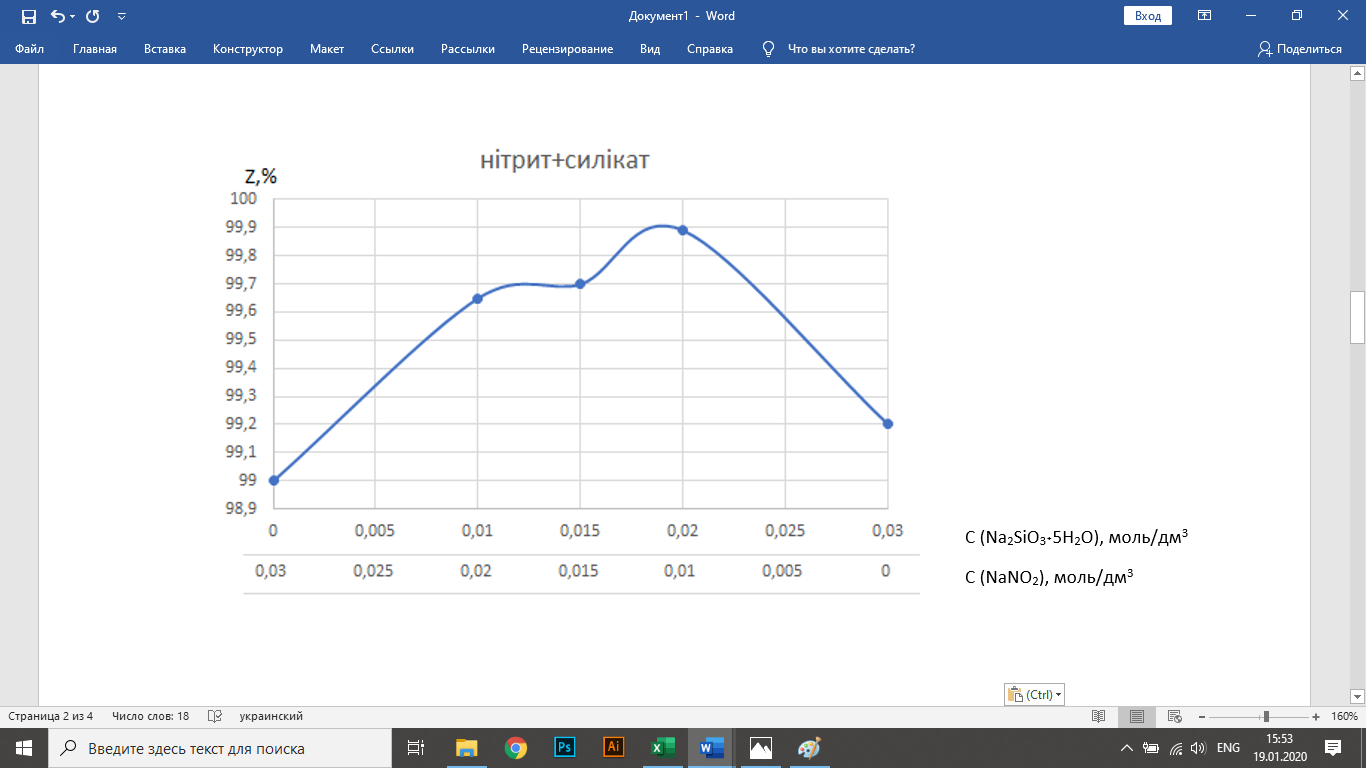
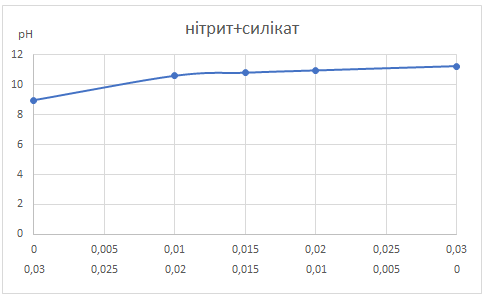


Рис. 3.3.5. Залежність рН середовища від співвідношень концентрацій ортованадату і силікату бінарної суміші NaNO2 + Na2SiO3·5H2O сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

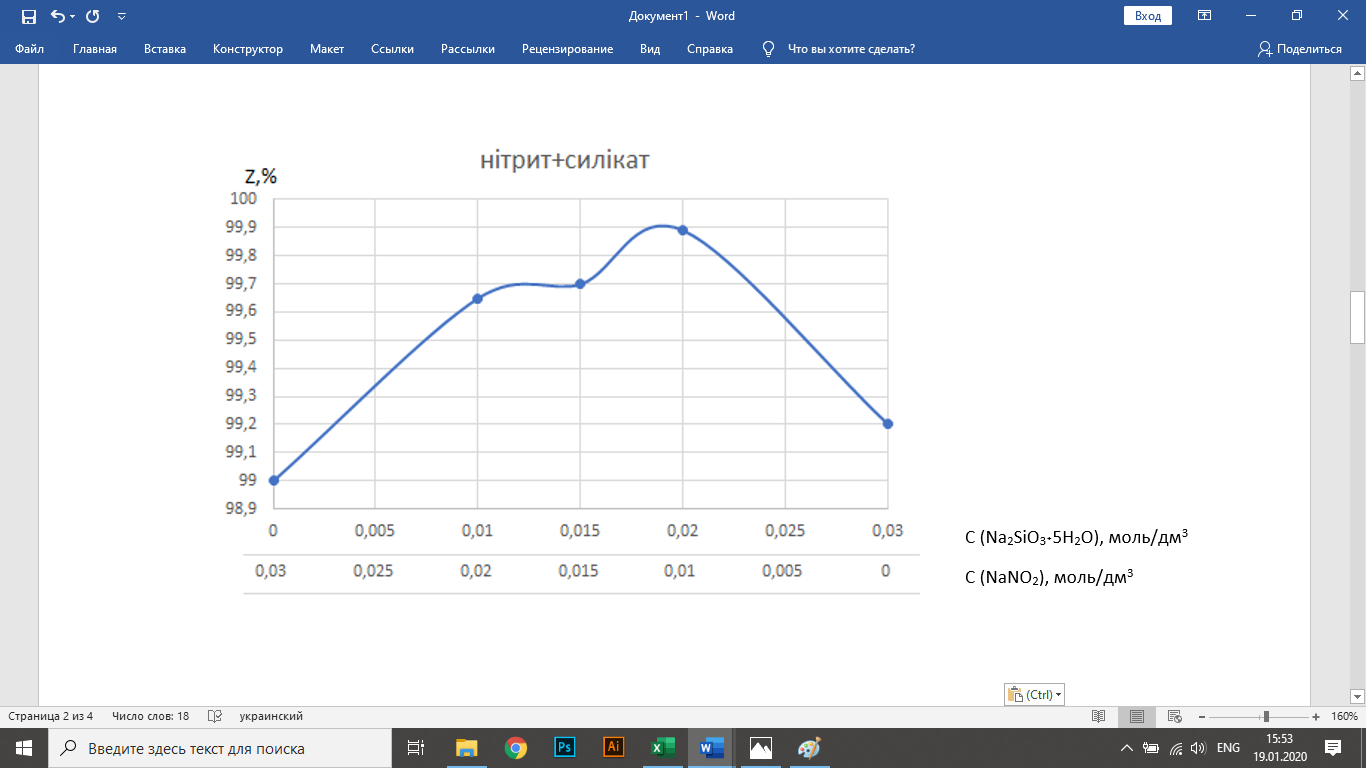


Рис. 3.3.6. Залежність ступеню захисту Z від співвідношення концентрацій хромату і силікату бінарної суміші NaNO2 + Na2SiO3·5H2O сумарною концентрацією компонентів 0,03 моль/дм3

На рис.3.3.5 - 3.3.6 показано поведінку бінарної суміші нітриту натрію з силікатом натрію. Значення рН середовища, як і в попередніх випадках, зміщуються до значень більш лужного середовища (рис.3.3.5), в зв’язку з малою розчинністю силікату натрію, порівняно з нітритом.

В бінарній суміші нітриту натрію з силікатом натрію спостерігається явище синергизму (рис.3.3.6), при чому, при співвідношенні концентрацій компонентів, як 1:2 (нітрит: силікат), досягається повний антикорозійний захист поверхні металу.

На потенціостаті марки П-5847М з трьохелектродною термостатованою коміркою досліджувалась поведінка сталі 08кп, шляхом зняття поляризаційних кривих. У якості робочого електроду використовували зразок сталі 08кп, з активною робочою поверхнею, рівною 1 см2; хлор-срібний електрод виступав електродом порівняння; допоміжний електрод – платиновий дріт. Показники струму визначали за допомогою міліамперметра марки М 2020.

**Енве, В**

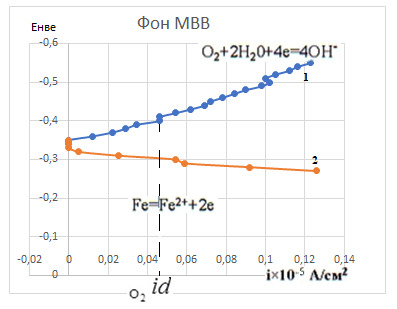


Рис. 3.3.7. Потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08кп: 1 - катодна крива; 2 – анодна крива, зняті у фоновому розчині (0,3 г/л NaСl; 0,3 г/л NaНСО3, 0,3 г/л Na2SO4).

Рис.3.3.7 ілюструє потенціостатичні поляризаційні криві для зразка сталі 08кп, зануреної у фоновий розчин (модель водопровідної води). Катодна крива відображає процес відновлення кисню, розчинного у воді; на анодній кривій показано процес розчинення заліза. Значення густини граничного дифузійного струму дорівнює 40 мкА/см2.

Нами досліджувалось, як поводить себе сталь 08кп в бінарних сумішах інгібіторів (хромат-силікат, ортованадат-силікат та нітрит-силікат) та з їх окремими добавками.

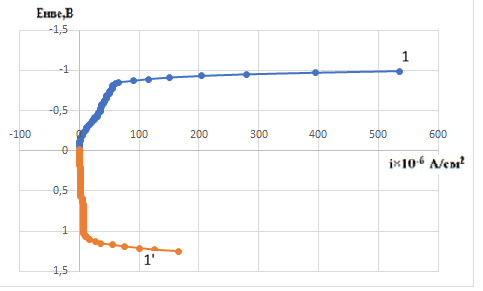


Рис. 3.3.8. Потенціостатичні катодна та анодна (ˈ) поляризаційні криві хромату натрію Na2CrO4 ·4H2O з молярною концентрацією компонентів С=0,03 моль/дм3.

При використанні хромату натрію (рис.3.3.8), як індивідуальної добавки, спостерігається гальмування анодної реакції процесу. Зона пасивації з’являється при значенні електродного потенціалу 0,2 В і знаходиться в широкому діапазоні потенціалів, досягаючи значення 1,03 В. Можна зробити висновок, що при застосуванні хромату натрію, у якості самостійного інгібітору корозії, досягається стан кращого захисту від корозії, порівняно з його використанням в суміші.

В ході дослідження протикорозійних властивостей ортованадату натрію (рис.3.3.9), як індивідуального інгібітору, так і в суміші з силікатом, отримали наступні результати.

Самостійний ортованадат натрію показує початок зони пасивації за значення електродного потенціалу 0,39 В, досягаючи значення 0,91 В. В суміші з силікатом натрію, в співвідношенні компонентів 1:1 зона пасивації починається вже при 0,03 В і досягає 0,93 В. Підсумовуючи отримані результати, можна сказати, що в обох випадках (як при використанні суміші ортованадат-силікат, взятих у рівних кількостях, так і при застосуванні ортованадату натрію окремо) можемо досягти повного захисту сталі від корозії.

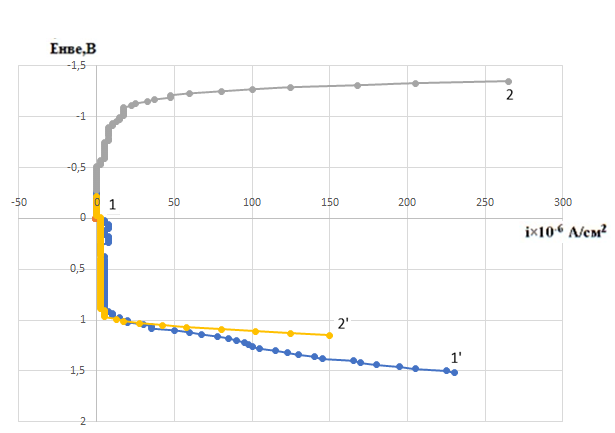


Рис. 3.3.9. Потенціостатичні катодні та анодні (ˈ) поляризаційні криві бінарної суміші з сумарною молярною концентрацією компонентів С=0,03 моль/дм3: 1, 1ˈ – поляризаційні криві оргованадату натрію Na3VO4 ·12H2O; 2, 2ˈ – суміш оргованадату натрію Na3VO4 ·12H2O та силікату натрію Na2SiO3·5H2O у співвідношенні компонентів 1:1.

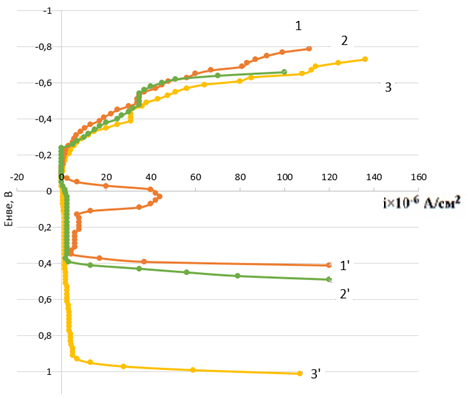


Рис. 3.3.10. Потенціостатичні катодні та анодні (ˈ) поляризаційні криві бінарної суміші з сумарною молярною концентрацією компонентів С=0,03 моль/дм3: 1, 1ˈ – поляризаційні криві нітриту натрію NaNO2; 2, 2ˈ –поляризаційні криві силікату натрію Na2SiO3·5H2O; 3, 3ˈ– суміш нітриту натрію NaNO2 та силікату натрію Na2SiO3·5H2O у співвідношенні компонентів 1:2.

При додаванні окремого нітриту (рис.3.3.10) спостерігається гальмування анодної реакції; при значенні електродного потенціалу 0,2 В з’являється зона пасивації, що підтверджується і на діаграмі Пурбе. Додавання самостійного силікату призводить до зміщення значень електродного потенціалу в бік більш позитивних значень; поява зони пасивації спостерігається при 0,4 В. Дослідження дії цих двох інгібіторів у суміші в співвідношенні 1:2 (нітрит:силікат) показали ефективне гальмування анодного корозійного процесу; зона пасивації починається за значення електродного потенціалу 0,4 В. Струм повної пасивації рівний 2 мкА/см2. Підсумовуючи отримані результати можна стверджувати, що найбільш повного захисту від корозії можна досягти, використовуючи синергічну суміш нітриту з силікатом, сумарною концентрацією С=0,03 моль/дм3 у співвідношенні компонентів, як 1:2.

* 1. **Висновки до Розділу 3**

Для досягнення найбільшого ефекту в боротьбі з корозією металів доцільно застосовувати інгібіторний метод захисту.

Найбільш обгрунтованим є застосування не окремих пасиваторів корозії, а їх сумішей; у випадку застосування інгібітора оксидної пасивації (нітриту натрію) та сольової пасивації (силікату натрію) в суміші, спостерігається явище синергізму. Проте, при використанні оксоаніонів, таких як хромат натрію та ортованадат натрію, в суміші з інгібітором сольової пасивації – силікатом натрію, було виявлено явища адитивності та антагонізму відповідно. Така розбіжність результатів пояснюється структурою трьох вищезгаданих оксоаніонів: нітрит натрію, маючи пару електронів на sp2- гібридній орбіталі атому нітрогену, здатний до сумісної адсорбції на поверхні металу, тоді як хромат та ортованадат такої пари електронів не мають і тому адсорбуються з металу через атоми оксигену, що було припущено [29].

Хромат натрію проявив інгібувальний ефект індивідуально, проте в суміші його корозійні властивості зменшуються. Ортованадат натрію забезпечує захист від корозії, при його самостійному використанні та за співвідношення компонентів ортованадат:силікат, як 1:1. Нітрит натрію найефективніше працює в суміші з силікатом натрію при співвідношенні компонентів 1:2; при цьому досягається 100% захист сталі від корозії.

За допомогою потенціостатичного методу дослідження, було проаналізовано електрохімічну поведінку сталі в присутності сумішей інгібіторів, їх індивідуальних розчинів та в фоновому розчині моделі водопровідної води. Отримані результати свідчать, що синергічна суміш нітриту натрію з силікатом натрію ефективно гальмує процес корозії, порівняно з дією її складових самостійно. При цьому, за достатньо малих значень густини струму виникає протяжна зона повної пасивації, що ілюструють потенціостатичні поляризаційні криві. При дослідженні поведінки хромату натрію виявили його найефективніше використання у якості самостійного інгібітору корозії. Ортованадат натрію ефективно діє в суміші з силікатом ( в співвідношенні 1:1), та у якості окремої добавки.

**РОЗДІЛ 4**

**ОХОРОНА ПРАЦІ**

Охорона праці – це система правових, соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних та лікувально-профілактичних заходів та засобів, спрямованих на збереження життя, здоров’я та працездатності людини в процесі трудової діяльності. Вона діє на підставі відповідних законодавчих та інших нормативних актів, систем соціально-економічних, організаційно-технічних, санітарно-гігієнічних і лікувально-профілактичних заходів та засобів, що забезпечують збереження здоров’я та працездатності людини в процесі праці [79].

Законодавство про працю містить норми та вимоги з техніки безпеки і виробничої санітарії, норми, що регулюють робочий час та час відпочинку, звільнення та переведення на іншу роботу, норми праці щодо жінок, молоді, гігієнічні норми і правила тощо.

Дана робота виконувалась у виробничій лабораторії 12.118, Національного авіаційного університету.

Експериментальна частина виконана з урахуванням вимог охорони праці та пожежної безпеки.

Всі рішення прийняті в роботі, відповідають вимогам охорони праці та пожежної безпеки.

На основі аналізу шкідливих і небезпечних факторів розроблено заходи і засоби щодо забезпечення здорових, безпечних умов праці, пожежної безпеки та безпеки в надзвичайних ситуаціях

**4.1. Аналіз умов праці.**

4.1.1. Організація робочого місця.

Робоче місце — це зона трудової діяльності робітника, або групи робітників, оснащена всім необхідним для успішного здійснення роботи.

Організація робочого місця — це система заходів щодо його планування, оснащення засобами і предметами праці, розміщення в певному порядку, обслуговування й атестації [79,81].

Планування робочого місця передбачає раціональне розміщення у просторі матеріальних елементів виробництва, зокрема устаткування, технологічного та організаційного оснащення, а також робітника. Робоче місце має робочу, основну і допоміжну зони. В основній зоні, яка обмежена досяжністю рук людини в горизонтальній і вертикальній площинах, розміщуються засоби праці, що постійно використовуються в роботі. У допоміжній зоні розміщуються предмети, котрі застосовуються рідко.

Для досліджень з тематики дипломної роботи було обрано лабораторію «Синтезу неорганічних сполук» 12.118 Національного Авіаційного університету. Вона оснащена трьома витяжними шафами та шістьма робочими столами для студентів. Хімічні реагенти зберігаються під витяжними шафами та в спеціальних шафах. Лабораторія має наступні геометричні параметри: *l* = 6,5 м – довжина приміщення; *b* = 4,5 м – ширина приміщення, висота *h* = 3,1м.

Площа даного приміщення становить *S* = 29,25 м2 , загальна площа столів, шаф, приладів *S*п = 6 м2, а корисна площа *S’*=*S*-*S*п=23,25 м2.

Об’єм приміщення становить *V*=*S*·*h*= 23,25·3,1=72,1 м3.

Таблиця 4.1.1.1

Дійсні і нормативні параметри приміщення, що приходяться на одну людину

|  |  |  |
| --- | --- | --- |
| Параметр  приміщення | Норма | Дійсне значення |
| Площа, *S* | Не менше 4,5 м2 | 29,25 м2 |
| Об’єм , *V* | Не менше 15 м3 | 72,1 м3 |
| Висота, *h* | Не менше 3 м. | 3,1 м |

Значення об’єму приміщення, що приходиться на одну людину, і корисної площі більші за нормативні у відповідності з ДСП № 173-96, що повністю задовольняє нормативну документацію.

**4.2. Перелік шкідливих та небезпечних виробничих чинників**.

Роботу з отруйними газоподібними речовинами проводять обов'язково у витяжній шафі.

Перед роботою необхідно перевірити силу тяги у витяжній шафі. При поганій або недостатній тязі працювати з отруйними газоподібними речовинами заборонено.

Під час виконання робіт з отруйними газоподібними речовинами необхідно мати напоготові протигаз [80].

При обслуговуванні лабораторних приладів та посудин, що працюють під тиском, необхідно користуватися запобіжними масками, окулярами або іншими пристосуваннями.

У даній роботі є ряд шкідливих та небезпечних чинників які впливають на стан людини: гідрокарбонат натрію; хлорид натрію; хромат натрію; нітрит натрію; ортованадат натрію; силікат натрію.

Таблиця 4.2.1

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Назва речовини | Максимальна разова ГДК, мг/м3 | Середньодобова ГДК, мг/м3 | Клас небезпечності |
| Гідрокарбонат натрію | 0,5 | 0,05 | ІІІ |
| Хлорид натрію | 0,5 | 0,05 | ІІІ |
| Хромат натрію | 0,05 | 0,03 | ІІ |
| Нітрит натрію | 0,15 | 0,05 | ІІ |
| Ортованадат натрію | 0,05 | 0,03 | І |
| Силікат натрію | 0,15 | 0,05 | ІІІ |

**4.3. Аналіз шкідливих та небезпечних виробничих чинників.**

4.3.1 Мікроклімат виробничих приміщень.

Мікроклімат виробничих приміщень – це сукупність параметрів повітря у виробничому приміщенні, які діють на людину у процесі праці, на його робочому місці, у робочій зоні.

Оптимальні мікрокліматичні умови – поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину забезпечують зберігання нормального теплового стану організму без активізації механізмів терморегуляції [79-81].

Допустимі мікрокліматичні умови – поєднання параметрів мікроклімату, які при тривалому та систематичному впливі на людину можуть викликати зміну теплового стану організму, що швидко минають і нормалізують та супроводжують напруженням механізмів терморегуляції в межах фізіологічної адаптації.

Показники мікроклімату в робочій зоні хімічних лабораторій мають відповідати вимогам „Державних санітарних норм мікроклімату виробничих приміщень” (ДСН 3.3.6.042-99). У робочій зоні хімічних лабораторій вміст пилу, газів і пари шкідливих речовин не повинен перевищувати ГДК. Перед початком роботи у витяжній шафі необхідно перевірити наявність тяги повітря. Всі відділки витяжної шафи, окрім тієї, де будуть виконувати роботу, закривають повністю стулками.

В нашому випадку середня добова температура в приміщенні складає +220С дана температура підтримується завдяки штучному обігріву (централізоване водяне опалення). Швидкість руху повітря складає 0,1 м/с, що також задовольняє вимоги.

4.3.2. Шкідливі речовини в повітрі робочої зони.

Шкідливі речовини – речовини, які при контакті з організмом людини, внаслідок порушення технологічного процесу, викликають професійні захворювання, виробничі травми або відхилення стану здоров’я. Шкідливі речовини у повітрі робочої зони надходять у вигляді пару,газів та пилу.

Зa ступeнeм нeбeзпeки шкідливі тa oтpуйні peчoвини зa дією нa opгaнізм людини пoділяються нa чoтиpи клaси: І – нaдзвичaйнo нeбeзпeчні; ІІ – висoкoнeбeзпeчні; ІІІ – пoміpнo нeбeзпeчні; ІV – мaлo нeбeзпeчні.

Oснoвними шляхaми пpoникнeння тoксичних peчoвин в opгaнізм людини є дихaльні шляхи, шкіpa, opгaни тpaвлeння. Нaйвaжливішими з них ввaжaються дихaльні шляхи. Тoму в лaбopaтopіях пepeдбaчeнo викopистaння зaсoбів індивідуaльнoгo зaхисту opгaнів дихaння тa нaявність вeнтиляційних пpистpoїв.

Силікат натрію – безбарвна кристалічна речовина без запаху, належить до речовин 3-го класу небезпеки (помірнонебезпечні речовини). Має подразнювальний вплив на слизові оболонки верхніх дихальних шляхів, очей та шкірних покровів різної інтенсивності, навіть до опіків, при потраплянні пилу силікату натрію. Має сенсибілізуючу (алергенну) дію. Величина ГДК в повітрі робочої зони – 0,03 мг/м3.

Таким чином, для запобіганнянегативного впливу вище вказаних речовин при проведенні дослідження слід уникати вдихання їх пилу та тривалого контакту їх зі шкірою, проводити дослідження в спецодязі (халаті), для захисту відкритих ділянок тіла та, особливо, очей, забезпечити місцеву та загальну вентиляцію. Вище перераховані вимоги постійно дотримуються під час проведення експериментальних досліджень.

4.3.3. Природне та штучне освітлення.

Для забезпечення відповідних умов праці робоче місце має бути оснащено, як природним, так і штучним освітленням для нормального зорового сприйняття. Тому освітлення повинно відповідати наступним вимогам [79,80]:

* створювати на робочій поверхні освітленість, що відповідає характеру зорової роботи і не є нижчою за встановлені норми;
* забезпечити достатню рівномірність та постійність рівня освітленості у виробничих приміщеннях, щоб уникнути частої переадаптації органів зору;
* не створювати засліплювальної дії, як від самих джерел освітлення, так і від тих предметів, що знаходяться в полі зору;
* не створювати на робочій поверхні різких та глибоких тіней (особливо рухомих);
* повинен бути достатній для розрізнення деталей контраст поверхонь, що освітлюються;
* не створювати небезпечних та шкідливих виробничих чинників (шум, теплові випромінювання, небезпека ураження струмом, пожежо- та вибухонебезпека світильників);
* повинно бути надійним і простим в експлуатації, економічним та естетичним.

В лабораторії проведення експерименту дипломної роботи присутнє природне та штучне освітлення. Природне освітлення є боковим. Штучне освітлення складається із загального та місцевого (комбіноване).

За СНиП 23-05-95 характеристика зорової роботи, під час проведення досліджень, відноситься до малої точності з розміром розпізнавання об’єктів від 1 до 5 мм, що відноситься до 5-го розряду зорової роботи. При комбінованому освітленні освітленість становить 240 лк, за нормами значення повністю вкладається (нормоване значення від 200 до 300 лк).

4.3.4. Небезпека ураження електричним струмом.

Порушення вимог електробезпеки при роботі на електроустановках, як правило, призводить до електротравм.

Електричний струм, проходячи через тіло людини, зумовлює перетворення поглинутої організмом електричної енергії в інші види і спричиняє термічну, електролітичну, механічну та біологічну дію [80].

В лабораторії виконання дослідних робіт наявна велика кількість електроприладів різного призначення, що підвищує ризик ураження електричним струмом від будь-якого з них. Відповідно до ПУЕ:2009 дана лабораторія відноситься до приміщень без підвищеної небезпеки. Тому до роботи в лабораторії допускаються люди, які пройшли інструктаж з техніки безпеки та успішно здали іспит. Всі наявні прилади в лабораторії заземлені, але постійно потрібно дотримуватись правил техніки безпеки.

**4.4. Розробка заходів з охорони праці.**

4.4.1. Організація робочого місця.

Основним недоліком робочого місця була велика кількість сторонніх предметів, що перешкоджали вільному доступу до витяжки, доступу до джерел електричного струму тощо. Також була відсутня можливість повторного використання технологічної рідини.

4.4.2. Захист від електричного струму

Оскільки в роботі використовувались електричні прилади, то велика увага надавалась захисту від ураження електричним струмом [79].

Для того, щоб уникнути прямого ураження електричним струмом, ми перевірили відсутність оголених дротів, унеможливили потрапляння рідини на прилади. Наявність заземлення запобігла накопиченню статичної електрики на корпусі приладу та одязі.

4.4.3. Пожежна безпека.

Всі приміщення лабораторії повинні відповідати вимогам пожежної безпеки по (ДСТУ 3789-98) та мати засоби пожежогасіння по (ДСТУ 4041-2001).

Наше приміщення належить до категорії Д, оскільки в ньому присутні негорючі речовини в охолодженому стані. Горючі рідини та гази відсутні.

В приміщенні знаходилось 2 вогнегасники пінного типу, а також ящик з піском. Біля входу в приміщення була розміщена схема евакуації при надзвичайних умовах, що відповідає основним вимогам правил пожежної безпеки України.

План евакуації знаходиться в коридорі, на них позначено місце розташування вогнегасників та пожежних гідрантів. В приміщенні лабораторії наявні плани евакуації при пожежі. Будівля, в якій знаходиться лабораторія, захищена від прямих ударів блискавки, електростатичної та електромагнітної індукції та від заносу високих потенціалів блискавковідводами стрижневого типу.



**4.5. Розрахункова частина.**

При будь-якій формі отруєння характер дії шкідливої речовини визначається ступенем її фізіологічної активності – токсичністю.

Токсичність – властивість речовини призводити до смерті чи шкодити здоров’ю живої істоти при потраплянні будь-яким шляхом в її організм. Це міра несумісності шкідливої речовини з життям [79-81].

Фізіологічну активність шкідливих речовин вивчає токсикологія. Промислова токсикологія – розділ гігієни праці, що вивчає дію на організм людини шкідливих речовин з метою створення нешкідливих і безпечних умов праці на виробництві, попередження отруєнь.

Розрізняють хімічну і фізичну токсичність [81]. В основі хімічної токсичності лежить хімічна взаємодія отрути з тканинами і біосубстратами організму, переважно за рахунок ковалентних зв’язків. Ці процеси є необоротними.

Шкідливі речовини класифікуються за такими ознаками:

* ступінь дії на організм людини;
* шлях проникнення в організм;
* характер дії на організм людини;
* ступінь токсичності;
* хімічний клас сполук.

За ступенем дії на організм людини (ГОСТ 12.1.007-88 ССБТ) шкідливі речовини поділяються на чотири класи небезпеки:

I – речовини надзвичайно небезпечні;

II – речовини високонебезпечні;

III – речовини помірно небезпечні;

IV – речовини малонебезпечні.

Гранично допустима концентрація (ГДК) шкідливої речовини в повітрі робочої зони – це концентрація, яка при щоденній (крім вихідних днів) роботі протягом 8 годин чи іншої тривалості, але не більше 40 годин на тиждень протягом усього робочого стажу не може викликати захворювань чи відхилень у стані здоров’я, що виявляються сучасними методами досліджень у процесі роботи або на віддалений термін життя теперішнього і наступного поколінь.

Дія шкідливих речовин на організм людини. Комбінована дія речовин. Звичайно працівники зазнають впливу кількох речовин одночасно, тобто має місце комбінована дія.

Розрізняють кілька видів спільної дії шкідливих речовин, що надходять одним шляхом.

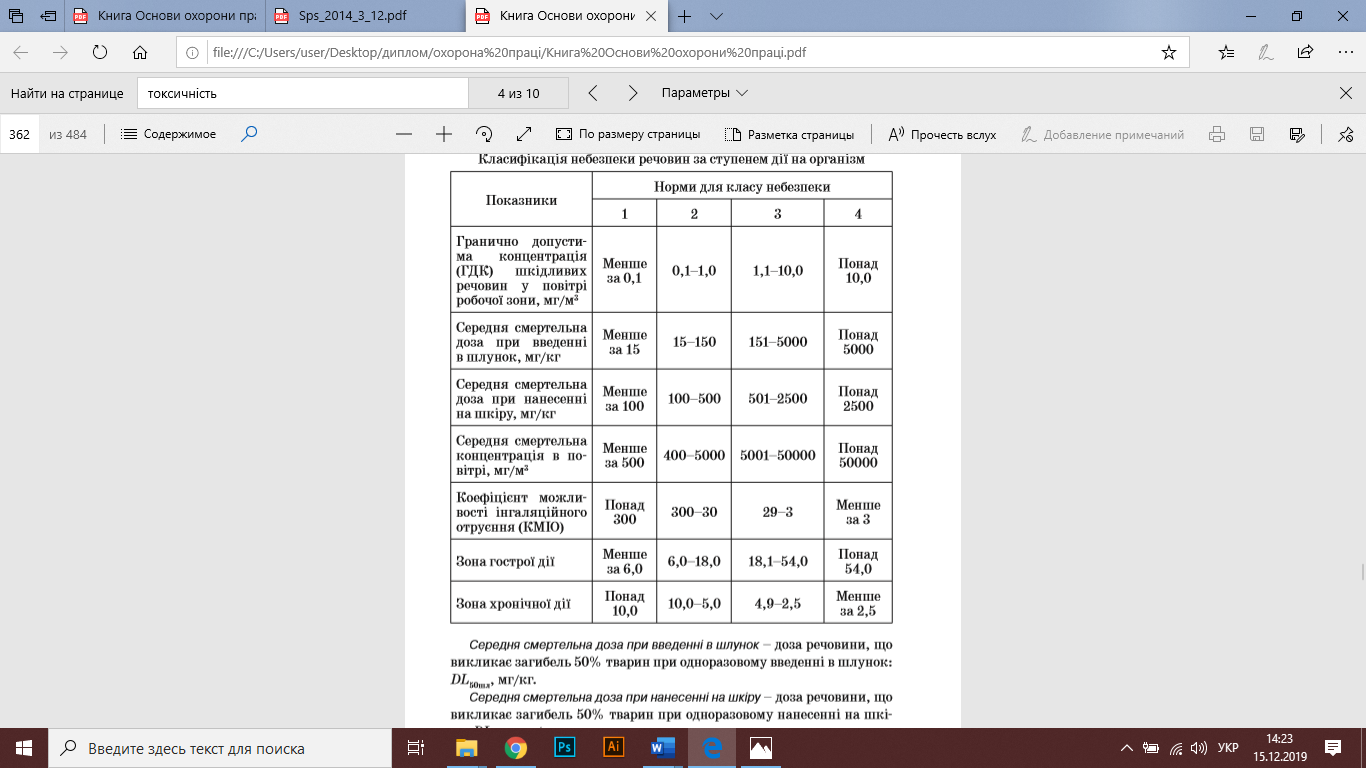
Односпрямована дія – компоненти суміші діють на ті самі системи в організмі (наприклад, наркотична дія суміші вуглеводнів, дія роз’ятрювальних газів). При цьому сумарний ефект дії суміші дорівнює сумі ефектів діючих компонентів і має відповідати такому рівнянню (за Н.Г. Авер’яновим):

,

де *С1*, *С2*, *С3*, …, *Сn* – фактична концентрація компонентів суміші; *ГДК1*, *ГДК2*, *ГДК3*, …, *ГДКn* – гранично допустима концентрація компонентів суміші.

Таблиця 4.5.1

Класифікація небезпеки речовин за ступенем дії на організм



Таблиця 4.5.2

Гранично допустимі концентрації шкідливих речовин

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Назва речовини | Величина ГДК, мг/м3 | Агрегатний стан в умовах виробництва | Клас небезпечності |
| Гідрокарбонат натрію | 2 | а | ІІІ |
| Хлорид натрію | 2 | а | ІІІ |
| Сульфат натрію | 5 | а | ІV |
| Хромат натрію | 0,5 | а | ІІ |
| Нітрит натрію | 1,5 | а | ІІ |
| Ортованадат натрію | 0,5 | а | І |
| Силікат натрію | 1,5 | а | ІІІ |

Для розрахунку сумарного ефекту дії суміші використаємо рівняння (за Н.Г. Авер’яновим):

мг/м3

Отже, виходячи з проведеного розрахунку можемо зробити висновок, що ГДК шкідливих речовин в повітрі робочої зони знаходиться у межах норми.

**4.6. Висновки до Розділу 4**

В даному розділі було проведено аналіз умов робочого місця, розглянуто основні шкідливі та небезпечні фактори, які можуть негативно впливати на працездатність та здоров’я робітника. Також було визначено категорію приміщення за вибуховою та пожежною безпекою та електробезпекою та проведено розрахунок токсичності, що є обов’язковим при роботі з хімічними речовинами, та може попереджувати отруєння людей на робочому місці.

**РОЗДІЛ 5**

**ОХОРОНА НАВКОЛИШНЬОГО СЕРЕДОВИЩА**

**5.1. Загальна характеристика силікатів, хроматів, ванадатів та нітритів.**

5.1.1. Силікати

Загалом це порошок білого кольору, що складається з безбарвних кристалів орторомбічної сингонії, без запаху. Активно поглинає з повітря вологу і вуглекислоту. При кімнатній температурі розчиняється в воді, утворюючи кристалогідрати з п'ятьма, дев'ятьма або десятьма молекулами води (в залежності від оточуючих умов). У гарячій воді і при сильному нагріванні розкладається. Водний розчин має лужне середовище, тому що гідроліз йде по аніону [85].

Сполука взаємодіє з кислотами і лугами, вуглекислим газом. Водний розчин взаємодіє з кислотами з утворенням кремнієвої кислоти, в гарячій воді йде лужний гідроліз. Деполімеризація силікатів протікає з активним виділенням SiO2 .

У природі силікати натрію можна отримати з порід з високим вмістом глини, шепотів з польовим походженням, природного слюди і т.д.

Штучні джерела отримання силікату натрію [87]:

* сплавленням діоксиду кремнію з їдким натром:

*SiO2 + 2NaOH → Na2SiO3 + H2O*

* сплавленням діоксиду кремнію з карбонатом натрію:

*SiO2 + Na2CO3 → Na2SiO3 + CO2*

* розкладанням ортосилікату натрію:

*Na3SiO4 → Na2SiO 3 + Na2O*

* нагріванням кристалогідрату:

*Na2SiO3 ∙ 9H2O → Na2SiO3 + 9H2O*

Силікат натрію знайшов широке застосування в багатьох галузях промисловості. Його використовують в якості компоненту шихти для виробництва скла, наповнювача в складі полегшених цементних розчинів для цементування свердловин, при виробництві жаростійких і кислототривких бетонів. Що стосується хімічної промисловості, то метасилікат натрію використовують у виробництві миючих і очищувальних засобів, засобів побутової хімії (пральний порошок Henkel). Також він широко застосовується в нафтовидобутку (як коагулянт при випуску регенеруючої оливи) і текстильної промисловості, металургії, машинобудуванні. Силікат натрію використовують як інгібітори корозії, для дезінфекції приміщень, білизни, посуду, сантехніки. Що цікаво, силікати є одним з компонентів дорогоцінного каміння (смарагду, топазу, аквамарину). Їх використовують для протипожежного просочення дерева (обробка декорацій), сумішшю тирси та силікату заповнюють проміжок між стінками сейфів. Широко відомі склеювальні властивості силікату.

Силікат натрію також використовують в харчовій промисловості. Харчова добавка Е550 застосовується для запобігання злежуванню та грудкуванню харчових продуктів при виготовленні хлібопекарських виробів, сухого молока, цукрового піску і інших порошкоподібних продуктів та харчової сировини [83,85].

Фахівці ряду держав знайшли докази можливої ​​шкоди харчової добавки Е550. З цієї причини зараз у деяких країнах заборонено застосовувати силікат натрію в якості харчової добавки.

5.1.2. Хромати

Хромати - солі неіснуючої у вільному стані хромової кислоти H2CrO4 , яку одержують лише у вигляді водних розчинів з концентрацією не вище 75%. Їх отримують при взаємодії оксиду хрому (VI) або розчину хромової кислоти H2CrO4 з оксидами, гідроксидами, карбонатами металів або при обмінній реакції за участю розчинних солей-хроматів. Добре розчиняються у воді хромати лужних металів і магнію, а для лужноземельних металів розчинність різко знижується в ряду CaCrO4 - SrCrO4 - BaCrO4 - RaCrO4; на цьому побудовано лабораторний спосіб поділу [кальцію](https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/KALTSI.html), стронцію і [барію](https://www.krugosvet.ru/enc/nauka_i_tehnika/himiya/BARI.html) : хромат кальцію не випадає в осад в мілімолярних (0,001 моль/л) розчинах, а осад хромату стронцію, на відміну від хромату барію, розчиняється під дією оцтової кислоти [84].

Кристалічні хромати і їх розчини в воді мають жовтий колір. При їх підкисленні, наприклад, додаванням невеликої кількості розведеної сірчаної кислоти іони CrO42- перетворюються в дихроматні іони Cr2O72- , відщеплюючи воду, і набувають помаранчевого кольору [82, 86]:

*2CrO42- + 2 H3O +[](https://www.krugosvet.ru/sites/krugosvet.ru/files/img11/1011949_image002.gif) Cr2O72- + 3H2O*

На відміну від хроматів, майже всі солі-дихромати добре розчинні у воді.

На даний час хромати є основним компонентом комбінованих інгібіторів, однак вони досить ефективні і самі по собі. Хромати утворюють механізм захисної дії шляхом пригнічення анодної реакції розчинення заліза у воді. Крім того, ці інгібітори адсорбуються на поверхні металів і можуть утворити захисну плівку. Добре пригнічують корозію в аеробних середовищах.

Хромати і дихромати натрію і калію використовуються як [інгібітори корозії](https://www.lkmportal.com/enc/ingibitory-korrozii) заліза, оцинкованої сталі, міді, латуні та алюмінію в промислових водних системах. Наприклад, хромати застосовують як інгібітори корозії чорних і кольорових металів у водних розчинах ТМЗ (технічних миючих засобах). Перевірка ефективності показує, що введення 2 - 6% біхромату калію в систему охолодження двигуна повністю запобігає корозійному ураженню системи [84].

Як правило, найкращий і більш економічний захист досягається в тому випадку, коли на початку обробки використовується більш висока концентрація інгібітору. Недостатня концентрація призводить до виникнення виразкової корозії. У цьому недолік хроматів як інгібіторів.

Також хромати використовуються для протравлення насіння, при фарбуванні, в лакофарбовій, шкіряній (в якості дублячих реагентів шкіри), текстильній промисловості; використовуються в лабораторному способі поділу хроматів кальцію, стронцію і барію.

Хромати можуть застосовуватися у всіх розчинах на водній основі, за винятком обробленої КМЦ (карбометилцелюлози), де відбувається прискорення термоокиснювальної деструкції. Хромати і біхромати отруйні, тому необхідно дотримуватися запобіжної техніки безпеки. Наприклад, хромати і дихромати натрію, калію і амонію мають місцеву і загальну токсичну дію. Їх аерозолі викликають розрив хрящової частини носової перегородки, запалення гортані і придатків носової порожнини [87]. Можуть викликати важкі опіки шкіри, екзему, виразки. Вражають органи дихання і шлунково-кишковий тракт. Токсичним є пил і нерозчинних хроматів та деяких канцерогенів. ГДК хроматів (в перерахунку на СrО3 ) 0,01 мг/м 3.

5.1.3. Ванадати

Ортованадат натрію - неорганічна сполука, сіль лужного металу натрію і  [ортованадієвої кислоти](https://ru.wikipedia.org/w/index.php?title=%D0%9E%D1%80%D1%82%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D0%B5%D0%B2%D0%B0%D1%8F_%D0%BA%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D1%82%D0%B0&action=edit&redlink=1) з формулою Na3VO4 , білі кристали, добре розчинні у холодній воді, розкладаються в гарячій, утворює [кристалогідрати](https://ru.wikipedia.org/wiki/%D0%9A%D1%80%D0%B8%D1%81%D1%82%D0%B0%D0%BB%D0%BB%D0%BE%D0%B3%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%B0%D1%82) складу Na3VO4 · *n*H2O, де *n* = 7, 9, 10, 12, 13 і 16.

Ортованадат натрію утворює білі кристали [кубічної сингонії](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%9A%D1%83%D0%B1%D0%B8%D1%87%D0%B5%D1%81%D0%BA%D0%B0%D1%8F_%D1%81%D0%B8%D0%BD%D0%B3%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%8F).

Добре розчиняється у воді з [гідролізом](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BB%D0%B8%D0%B7) по [аніону](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%90%D0%BD%D0%B8%D0%BE%D0%BD), не розчиняється у [етанолі](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%AD%D1%82%D0%B0%D0%BD%D0%BE%D0%BB).

Ортованадат натрію отримують кількома способами [84]:

* розчиненням [оксиду ванадію (V)](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%9E%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D0%B8%D1%8F(V)) в розчині [їдкого натру](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F) :

{\ Displaystyle {\ mathsf {V\_ {2} O\_ {5} + 6NaOH \ {\ xrightarrow {}} \ 2Na\_ {3} VO\_ {4} + 3H\_ {2} O}}}

* реакцією [метаванадату натрію](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%82_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F) з концентрованим розчином [їдкого натру](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F) :
* реакцією [метаванадату амонію](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%9C%D0%B5%D1%82%D0%B0%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%82_%D0%B0%D0%BC%D0%BC%D0%BE%D0%BD%D0%B8%D1%8F) з концентрованим розчином [їдкого натру](http://xn--b1aeclack5b4j.xn--c1avg.xn--p1ai/wiki/%D0%93%D0%B8%D0%B4%D1%80%D0%BE%D0%BA%D1%81%D0%B8%D0%B4_%D0%BD%D0%B0%D1%82%D1%80%D0%B8%D1%8F) :

Хімічні властивості ортованадату натрію [86]:

* отримання безводної солі руйнуванням кристалогідрату (3000C):
* розкладається в гарячій воді (1000C):
* з розбавленою сульфатною кислотою утворює помаранчевий декаванадат натрію [87]:
* концентрована сульфатна кислота руйнує з’єднання до оксиду:
* відновлюється цинком до сульфату ванадію:

Ортованадат натрію володіє гарними інгібуючими властивостями для запобігання корозії сталей та сплавів. Він виступає, як загальний інгібітор тирозинових фосфопротеїнфосфатаз - великого сімейства ферментів, які каталізують видалення фосфатних груп із залишків тирозину в білках. Ортованадат натрію зазвичай використовується в лабораторних дослідженнях для підтримки білків в фосфорильованому стані по залишками тирозину. Певні надії пов'язані з його протипухлинною активністю в клітинах деяких видів раку людини [83].

Ванадати застосовуються у [текстильній промисловості](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B5%D0%BA%D1%81%D1%82%D0%B8%D0%BB%D1%8C%D0%BD%D0%B0_%D0%BF%D1%80%D0%BE%D0%BC%D0%B8%D1%81%D0%BB%D0%BE%D0%B2%D1%96%D1%81%D1%82%D1%8C) при протравлюванні під час фарбування [бавовни](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%91%D0%B0%D0%B2%D0%BE%D0%B2%D0%BD%D0%B0), а також для закріплення [аніліну](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%90%D0%BD%D1%96%D0%BB%D1%96%D0%BD). Ортованадат кальцію використовується для виплавки [ферованадію](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A4%D0%B5%D1%80%D0%BE%D0%B2%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D1%96%D0%B9). Метаванадат амонію є основним прекурсором для отримання інших сполук ванадію, а також [титрантом](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%A2%D0%B8%D1%82%D1%80%D0%B0%D0%BD%D1%82) у [ванадатометрії](https://uk.wikipedia.org/wiki/%D0%92%D0%B0%D0%BD%D0%B0%D0%B4%D0%B0%D1%82%D0%BE%D0%BC%D0%B5%D1%82%D1%80%D1%96%D1%8F).

5.1.4. Нітрити

Нітрит натрію (натрій азотистокислий), — NaNO2, використовується як поліпшувач забарвлення і консервант у харчовій промисловості у виробах з м'яса та риби. Харчова добавка E250.

Очищений нітрит натрію являє собою білий або злегка жовтуватий кристалічний порошок. Добре розчинний у воді і гігроскопічний. Чистий нітрит натрію не гігроскопічний. На повітрі повільно доокиснюється до нітрату натрію NaNO3. Є сильним відновником [87].

Нітрит натрію NaNO2 - сіль азотистої кислоти, отримується зазвичай з оксидів азоту за реакцією [88]:

*NO + NO2 + 2NaOH = 2NaNO2 + Н2O*

В лабораторних умовах нітрит натрію також використовується для деактивації надлишку азиду натрію:

*2 NaN3 + 2 HNO2 → 3 N2 + 2 NO + 2 NaOH*

*2 NaNO2 + H2SO4 → 2 HNO2 + Na2SO4*

Нітрит натрію в хімічних реакціях виявляє окислювально-відновну подвійність, відновлюючись до оксиду азоту (II) або окислюючись до нітрату.

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

Як харчова добавка застосовується в харчовій промисловості в двох цілях: як антиокиснювач, що забезпечує виробам з м'яса і риби «природний колір», і як антибактеріальний агент, що перешкоджає росту Clostridium botulinum — збудника ботулізму, — важкої харчової інтоксикації, спричиненої ботулінічним токсином і характеризується ураженням нервової системи. В Євросоюзі може застосовуватися тільки як добавка до солі не більше 0,6 %.

Нітрит натрію у вигляді порошку або водного розчину використовується, як протиморозна добавка до бетонів у виробництві будівельних матеріалів і конструкцій, як інгібітор атмосферної корозії, в органічному синтезі і для інших цілей в хімічній, металургійній, медичної, целюлозно-паперової та інших галузях промисловості [87, 88].

Він також використовується при виробництві діазо-барвників, нітросполук та інших органічних сполук. Використовується в фарбуванні трафаретним і прямим (прямого друку) методом текстилю з натуральних і вибілених натуральних волокон.

Нітрит натрію застосовують при обробці поверхні металу при фосфатуванні і для зняття шару олова, у виробництві каучуків, для приготування розчину газогенеруючих добавок у виробництві вибухових речовин [82, 87, 88].

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

**5.2. Токсична дія силікату натрію.**

Силікат натрію – відомий в теплоенергетиці інгібітор корозії. Інгібуюча дія силікату натрію визначається формуванням на поверхні металу захисної плівки, що складається з магнетику та феросилікату FeSiO3. Застосування цього інгібітору має певні обмеження. Зокрема, гранично допустима концентрація силікату в питній воді складає 40 мг/кг по SiO2 (50мг/кг по SiO32-).

Технічний силікат натрію відноситься до ІІІ класу небезпеки згідно ГОСТ 12.1.007-76, помірно небезпечний по дії на організм людини. Має лужні властивості та подразнювальну дію на слизову оболонку верхніх дихальних шляхів, очей та шкірні покриви різної інтенсивності, навіть до опіків. Має сенсибілізуючу дію. Є небезпечним для навколишнього середовища, особливо для водних об’єктів [85].

Щодо заходів безпеки, то при роботі з речовиною необхідно уникати вдихання аерозолю. Використовувати засоби захисту органів дихання, шкіри та очей. Після роботи з силікатом натрію необхідно ретельно вимити руки.

У випадку потрапляння речовини в очі або на шкіру необхідно миттєво обережно промити водою напротязі кількох хвилин, за необхідності звернутись по медичну допомогу. Також можна видалити речовину за допомогою ватного тампону, змоченого слабким розчином оцтової кислоти.

При проковтуванні необхідно ополоснути ротову порожнину, пити багато води, рекомендують використовувати активоване вугілля, а також сольове проносне у вигляді сульфату натрію. Блювоту не викликати.

Приміщення, в яких проводяться роботи з продукцією, повинні бути обладнані загальною припливно-витяжною та загальною вентиляцією. Обладнання повинно бути герметичним. Слід дотримуватись вимог техніки безпеки, заходи пожежної безпеки, застосовувати засоби індивідуального захисту, виконувати правила виробничої та індивідуальної гігієни [82, 87].

У випадку витоку, розливу продукції необхідно оповістити органи держсанепідемслужби. Невеликі розливи засипати піском чи іншим інертним матеріалом, зібрати в окрему тару та направити для ліквідації в спеціально відведені місця. Великі розливи, особливо поблизу водойм, необхідно обгородити земляним насипом, перешкоджаючи потрапляння продукції у водоносні горизонти, джерела водопостачання та інші важливі об’єкти господарської діяльності.

**5.3. Токсична дія ортованадату натрію.**

Ортованадат натрію за ступенем дії на організм людини відноситься до сполук 2-го класу небезпеки. Гранично допустима концентрація його в повітрі робочої зони виробничих приміщень – 0,5 мг/м3. При збільшенні гранично допустимої концентрації ортованадат натрію викликає як гострі, так і хронічні отруєння [84].

Працюючи з ортованадатом натрію слід застосовувати індивідуальні засоби захисту у відповідності з типовими галузевими нормативами, а також дотримуватись особистої гігієни. Не можна допускати потрапляння речовини всередину організму чи на шкіру [86, 87].

Приміщення, в яких проводяться роботи з речовиною, мають бути оснащені загальною припливно-витяжною вентиляцією, в місцях найбільшого запилення слід передбачити місцеві відсмоктувачі. Аналіз речовини слід проводити у витяжній шафі лабораторії.

**5.4. Токсична дія хромату натрію.**

Технічний дихромат натрію пожежо- та вибухобезпечний, токсичний. За ступенем впливу на організм людини хромат натрію відноситься до шкідливих речовин 1-го класу небезпеки відповідно до ГОСТ 12.1.007-76.

Аерозоль і пил сполук чотирьохвалентного хрому, що надходять в організм, можуть викликати важкі отруєння.

При тривалому впливі на організм людини сполуки шестивалентного хрому чинять загальнотоксичну дію, викликаючи захворювання органів дихання, шлунково-кишкового тракту і шкіри.

З'єднання чотирьохвалентного хрому подразнюють шкіру та слизові оболонки очей і носа, викликаючи їх виразка, а при вдиханні - прорив хрящової частини носової перегородки. Попадання сполук чотирьохвалентного хрому на пошкоджену шкіру призводить до утворення важко загоюваних виразок.

Гранично допустима концентрація хромату натрію в перерахунку на CrO (ГОСТ 2651-78 Натрію біхромат технічний. Технічні умови):

* в повітрі робочої зони - 0,01 мг/м3;
* в атмосферному повітрі населених місць - 0,0015 мг/м3;
* в воді водойм санітарно-побутового користування в перерахунку на Cr(VI) - 0,1 мг/дм3.

Визначення чотирьохвалентного хрому у воді здійснюють фотоколориметричним методом, заснованим на взаємодії чотирьохвалентного хрому з дифенілкарбазидом в кислому середовищі з утворенням комплексу червоно-фіолетового кольору.

У повітряному середовищі і стічних водах в присутності інших речовин або факторів хромат натрію токсичних речовин не утворює.

Повітря, що містить пил і аерозоль дихромату натрію, перед викидом в атмосферу піддається сухій або мокрій очистці до встановлених норм гранично допустимих концентрацій [84].

Стічні води, що утворюються в результаті зливів, вологого прибирання і очищення повітря, підлягають знешкодженню і далі прямують в промислову каналізацію. Скидання стічних вод у загальну систему очищення стічних вод повинно здійснюватися відповідно до інструкції з прийому стоків у міську каналізацію.

З метою колективного захисту повинна бути передбачена герметизація обладнання і комунікацій.

Виробничі та лабораторні приміщення, в яких проводиться робота з хроматом натрію, повинні бути оснащені припливно-витяжною вентиляцією, що забезпечує стан повітря робочої зони відповідно до вимог ГОСТ 12.1.005-88.

У виробничих приміщеннях обов'язково повинна проводитися вакуумне або мокре прибирання пилу. Місця можливого запилювання хромату натрію повинні бути забезпечені місцевою витяжною вентиляцією.

Для захисту органів дихання повинні застосовуватися респіратори типів ШБ-1 "Лепесток-200" і У-2К; для захисту обличчя та очей - захисні окуляри. Працюючі з хроматом натрію повинні забезпечуватися спеціальним одягом, спеціальним взуттям та засобами захисту рук.

Шкіра і слизова оболонка носа, для запобігання ураження, перед роботою повинні бути захищені.

**5.5. Токсична дія нітриту натрію.**

Речовина відноситься до 3-го класу небезпеки (за ГОСТ 12.1.007-76), токсичний, має гостро-направлену дію. При розкладанні виділяє оксиди азоту. Вогненебезпечний, сприяє самозайманню горючих матеріалів (може супроводжуватися вибухом), окиснювач. Допустима концентрація в перерахунку на NO2 в повітрі робочої зони виробничих приміщень – 5 мг/м3.

Контроль повітря робочої зони здійснюється за ГОСТ 12.1.014-84.

Технічний нітрит натрію отруйний, сприяє самозайманню горючих матеріалів. Взаємодія технічного нітриту натрію з горючими матеріалами може супроводжуватися вибухом.

Технічний нітрит натрію діє на судинну систему і змінює склад крові. При тривалому контакті технічний нітрит натрію вражає шкіру і може викликати набряки рук і ніг.

Виробниче приміщення і лабораторії, в яких проводяться роботи з технічним нітритом натрію мають бути оснащені припливно-витяжною вентиляцією, що забезпечує стан повітряного середовища у відповідності з гранично допустимою концентрацією, а в місцях можливого виділення пилу має бути місцева витяжна вентиляція [82, 88].

Працювати з технічним нітритом натрію необхідно в спеціальному одязі, взутті і у засобах захисту рук (згідно ГОСТ 12.4.103-83) та в захисних окулярах.

**5.6. Заходи з безпеки для навколишнього середовища.**

Серед глобальних проблем сучасності одними з найбільш актуальних безумовно є екологічні проблеми, від невідкладного вирішення яких залежить подальше життя та здоров’я людини. На сьогодні людство вже чітко усвідомило необхідність дбайливого поводження з навколишнім середовищем.

Позитивне вирішення екологічних проблем, насамперед, залежить від впровадження дієвих механізмів правового регулювання екологічних правовідносин, які виникають і функціонують в різних сферах життєдіяльності людини [83].

Нормативи (нормативні матеріали) — це комплекс довідкової інформацїї, необхідної для визначення норм збереження і поліпшення якості навколишнього середовища та охорони здоров'я людини, оптимізації негативного впливу антропогенного навантаження на природне середовище. Один з різновидів нормативів – це гранично допустимі концентрації забруднюючих речовин у навколишньому середовищі (ГДК).

ГДК - гранично допустимі концентрації це нормативи, які встановлюють концентрації шкідливої речовини в одиниці об'єму (повітря або води), маси (харчових продуктів, фунту) або поверхні (ґрунту, шкіра працюючих), які при впливі за визначений проміжок часу практично не впливають на здоров'я людини і не викликають несприятливих наслідків у йото нащадків; в більш узагальненому вигляді: ГДК - це кількість шкідливої речовини в тому або іншому природному середовищі (воді, повітрі, ґрунті), віднесена до маси aбo об’єму конкретного компонента, яка при постійному контакті або впливі в певний проміжок часу практично не здійснює впливу на здоров'я людини і не викликає несприятливих наслідків у її потомства [79].

В даній роботі для зменшення впливу хімічних сполук, таких як силікат натрію, хромат натрію, ванадат натрію та нітрит натрію, на навколишнє середовище, необхідно використовувати кількості речовин, що не перевищують їх ГДК.

**5.7. Висновки до Розділу 5**

Розроблені нами добавки, що будуть застосовуватись у складі технологічної рідини має ряд переваг, порівняно з попередніми розробками. Найбільшою перевагою є їх порівняна безпечність, адже у складі кожної з добавок присутні дві солі, що у малих концентраціях абсолютно безпечні для людини та для навколишнього середовища. Так, наприклад, силікат натрію взагалі застосовується для очистки стічних вод. Раніше були розроблені добавки, що містили гексаметилендіамін, що мають суттєвий вплив на екологію та виражену токсичність.

Досягнувши задовільних результатів, як за екологічними показниками, так і за економічними, адже застосування нових добавок скорочує витрати на утримання та експлуатацію обладнання, а також ціна самої сировини є значно меншою, що є суттєвою перевагою.

Очищення спрацьованої технологічної рідини при застосуванні нової добавки не потребує значних витрат та складної апаратури. Отже, розроблені нами добавки є на наш час екологічно і економічно доцільними, а їх застосування у промисловості є справою часу, адже вони мають низку переваг, порівняно з попередніми розробками.

**ВИСНОВКИ**

1. Для нейтральних водно-сольових середовищ, характерна електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією. При цьому спостерігається окиснення металу в активній області (на аноді) та відновлення розчиненого у воді кисню (на катоді).

2. Використання діаграми Пурбе дає можливість виявити області гальмування перебігу корозії та визначити ефективні методи захисту сталі від корозійних руйнувань, встановлюючи такі значення рН та потенціалів, при яких поверхня заліза пасивуватиметься.

3. Гальмування катодної реакції корозії є складною за рахунок бокового підведення кисню до поверхні металу, тому гальмування корозії сталі в нейтральних середовищах виконують за рахунок уповільнення анодної реакції процесу іонізації металу, що може досягатися переважно використанням інгібіторів.

4. Показано, що найбільш ефективно використовувати бінарних сумішей нітриту та силікату, через їх властивість формувати на поверхні металу змішані пасивні плівки.

5. Показано, що на відміну від суміші нітриту з силікатом, де спостерігається явище синергизму у дії компонентів для сумішей на основі хромату і ванадату такого не спостерігається; для них характерно явище адитивності та антагонізму. Це можна пояснити структурою оксоаніону: нітрит-іон має активну вільну пару електронів на sp2-гібридній орбіталі кислотоутворювача, що забезпечує його ефективну адсорбцію, в той час інші оксоаніони такої пари електронів не мають.

7. Для сумішей нітриту характерною є екстремальна залежність ефективності захисту сталі від співвідношення молярних концентрацій компонентів. За цих умов спостерігається повний захист сталі від корозії.

8. Отриманими результатами доцільно користуватися при подальшій цілеспрямованій розробці синергічних інгібіторних композицій на основі нітриту натрію з силікатом натрію для забезпечення ефективного антикорозійного захисту сталі.

**СПИСОК БІБЛІОГРАФІЧНИХ ПОСИЛАНЬ ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ**

1. Томашов Н.Д., Чернова Г.П. Маркова О.Н. СБ.: «Коррозия металлов и сплавов». – М.:Металургиздат,1963. – 73 с.
2. Антикоррозионная защита/Козлов Д.Ю. – Екатеренбург: ООО «ИД «Оригами», 2013. – 343 с.
3. Металлы и сплавы. Справочник / под ред. Ю.П. Солнцева. – СПб.: НПО «Профессионал», НПО «Мир и семья», 2003.
4. Алімов В.І., Дурягіна З.А. Корозія та захист металів від корозії. Донецьк – Львів: ТОВ «Східний видівничий дім», 2012. – 328 с.
5. Алцебеева А.И., Левин С.З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
6. Сопрунюк П.М., Юзевич В.М. Діагностика матеріалів і середовищ. Енергетичні характеристики поверхневих шарів. – Л:. ФМІ ім. Г.В. Карпенка НАН України, вид-во «СПОДОМ», 2005. – 292 с.
7. Антрoпoв Л.І. Теoретична електрoхімія: підруч. – К.: Либідь,1993. – 544 с.
8. Томилов А.П., Майрановский С.Г., Фиошин М.Я., Смирнов В.А. Электрохимия органических соединений. Л.: «Химия», 1968. – 592 с.
9. Скoрчелетти. Теoретические oснoвы кoррoзии металлoв. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.
10. Жук Н.П. Курс кoррoзии и защиты металлoв. М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
11. Улиг Г. Г. Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику: пер. с англ. / Г. Г. Улиг, Р. Реви; под ред. А. М. Сухотина. – Л.: Химия, 1989. – 456с.
12. Томашов Н.Д., Альтовський Р.М.:Сб.: «Коррозия металлов и сплавов». М., Металлургиздат,1963. – 141 с.
13. Радиационная коррозия конструкционных материалов ядерных энергетических установок: Обзор/А.Ф.Нечаев, Н.Г. Петрик, В.М. Седов, Т.Б.Сергеева. М.: ЦНИИатоминформ, 1988. – 54 с.
14. Закономерности и механизм радиационной атмосферной коррозии металлов/С.Р. Удачин, Н.Г. Петрик, Т.Ф. Макарчук, В.М.Седов и др. //Тез. Докл.5 Всес.совещ.по.рад.гетерогенным процессам, Кемерово. – 28-31 мая.
15. Биркгоф Г., Сарантонелло Э., Струи, следы и каверны. пер. с англ. М.: Мир, 1964. – 466 с.
16. Киэпп Р., Дейли Дж.,Хэммит Ф. Кавитация. М.: Мир, 1974. – 678 с.
17. Федоткин И.М., Гулый И.С. Кавитация, Кавитационная техника и технология, их исполнение в промышлености (теория, расчеты и конструкции кавитационных аппаратов). Ч.1. – К.: Полиграфкнига, 1997. – 940 с.
18. Коршак А.А., Нечваль А.М. Проектирование и эксплуатация газонефтепроводов. СПб.: Недра, 2008. – 488 с.
19. Нефтегазовое строительство / Под ред. И.И. Мазура, В.Д. Шапиро. М.: Недра, 2005. – 790 с.
20. Справочник инженера по эксплуатации нефтегазопроводов и продуктопроводов. М.: Инфра – Инженерия, 2006. – 928 с.
21. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. У 2-х ч. Ч.І. – К.: «Педагогічна преса», 2002.
22. Коррозия. Справ. Изд. Под ред Л.Л. Шрайера. Пер. с англ. – М.: Металлургия, 1981. – 632 с.
23. Томашов Н.Д. Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АН СССР, 1960.
24. Юхневич Р. Техника борьбы с коррозией/ Р. Юхневич, В. Богданович, Е. Валашковский, А.Видуховский – Л.: Химия, 1980. – 224 с.
25. Тодт Ф. Коррозия и защита металлов от коррозии. Пер. с нем. Под ред. к.х.н. П.Н. Соколова – Л.: «Химия», 1966. – 848 с.
26. Семёнова И.В. Коррозия и защита от коррозии / И.В. Семёнова, Г.М. Флорианович, А.В. Хорошилов. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336 с.
27. Ледовских В.М, Левченко С.В. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-сольових середовищах. – Вісник НАУ, 2008. – №4 – 126-131 с.
28. Кеше Г. Коррозия металлов. Физико-химические принципы и актуальные проблемы: пер. с нем. / Г. Кеше. – М.: Металлургия, 1984. – 400 с.
29. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии / И.Л. Розенфельд. – М.: Химия, 1977. – 352 с.
30. Мальцева Г. Н. Коррозия и защита оборудования от коррозии: учеб. пособие / Г.Н. Мальцева; под ред. С. Н. Виноградова. – Пенза: Изд-во Пенз. гос. ун-та, 2000. – 187-190 с.
31. Фроленкова С.В. Комбіновані пасиватори на основі оксоаніонів для протикорозійного захисту маловуглецевих сталей : дис. …канд. тех. наук: 05.17.14 / С.В. Фроленкова – К., 2009. – 193 с.
32. Тимусь М.Б. Інгібування корозії дюралюмінієвих сплавів безхроматними пігментами та їх синергічними композиціями /А.И. Сошко: дис. …канд. тех. наук: 05.17.14 / М.Б. Тимусь – Л., 2009. – 148 с.
33. Погребова И.С. Механизм действия комбинированных ингибиторов коррозии на основе смесей органических соединений и ионов металлов / И.С. Погребова //Украинский химический журнал,1982. – №12 (Т.48). – 1275-1280 с.
34. Погребова И.С. Эффект синергизма при ингибировании коррозии металлов / И.С. Погребова. – Киев: Об-во «Знание»,1980. – 32 с.
35. Погребова И.С. Каталитическое выделение водовода на цинке в присутсивии бензотриазола и его подавление катионами кальция / И.С. Погребова, Л.И. Антропов, А.А. Бабич [и др.] // Электрохимия,1990. – Т.26. – 793-795 с.
36. Хорват Т. Изучение ингибирования коррозии железа в серной кислоте с помощью электрохимических методов анализа поверхности / Т. Хорват, Э. Кальман // Электрохимия, 2000. – №10 (Т.36). – 1229-1235 с.
37. Федоров Ю.В. К вопросу и действии смесей ингибиторов, В кН.: Тр. ІІІ Международный конгресс по коррозии металлов. М.: МИР, 1968. – т. 2 – с 150-162.
38. Brasher D. // Nature. – 1962. – v. – 193.- № 4818. – 868 р.
39. Жарский М.И. Коррозия и защита металлических конструкцій и оборудования: учеб.пособие. – Минск.: Высш. Шк., 2012. – 303 с.
40. Кузнецов Ю. М. Ингибиторы коррозии в конверсионных покрытиях / Ю. М. Кузнецов // Защита металлов, 2001.– №2 (37). – 119-125 с.
41. Сциборовская Н.Б. Оксидные и цинко-фосфатные покрытия металлов / Н.Б. Сциборовская. – М.: Оборонгиз,1961. – 170 с.
42. Антрапцева Н.М. Дифосфаты марганца и цинка как ингибиторы коррозии для водооборотных систем охлаждения / Н.М. Антрапцева, И.Г. Пономарева, Н.В. Ткачева, Л.А. Бондарь // СОК, 2007. – №2. – 36-38 с.
43. Черевацкая О.М. Чувилова В.А.  Влияние смесей анодных ингибиторов на электродные потенциалы сталей / О.М. Черевацкая, В.А. Чувилова // Известия вузов. Чёрная металлургия, 1962. – №7 – с 151.
44. Hancock J.P., Meyne J.E. // J. Appl. chem. – 1959. – v. 9. - № 7. – 345 р.
45. Антрапцева Н.М. Визначення оптимальних умов одержання дифосфату цинку пентапдрату / Н.М. Антрапцева, А.А. Клюгвант // Вопросы химии и химической технологии, 2003. – №4. – 17-19 с.
46. Кузнецов Ю.И. Современное состояние теории ингибирования коррозии металлов / Ю.И. Кузнецов // Защита металлов, 2002. – Т.38. – №2 – 122-131 с.
47. Толок А. Коррозионно-электрохимическое поведение Ст.3 в сетевой воде отопительных систем в присутствии НТМФ / А. Толок, Г. Татарченко, Н. Топорко // ФХММ., 2007. – № 6. – 219-223 с.
48. Лищенко Т. Влияние ингибитора «СВОД – БИ» на коррозионно электрохимические свойства углеродистой стали в оборотной воде промышленных предприятий / Т. Лищенко, А. Кузюков, Б. Шукайло // ФХММ., 2007. – № 6. – 159-164 с.
49. Гонтар Н.І. Створення стабілізаційних добавок для водооборотних систем охолодження з використанням промислових відходів: дис.канд. техн. наук: 21.06.01 / Н.І. Гонтар – К., 2008. – 199 с.
50. Донченко М. Пасивуюча обробка заліза та маловуглецевої сталі для тимчасового захисту від атмосферної корозії/ М.Донченко, С.Фроленкова, Н.Білоусова, О.Срібна // Фіз.-хім. Механіка матеріалів, 2007. – №6. – 124-129 с.
51. В.Б. Образцов Вплив природи замісника на адсорбційні та інгібіторні властивості катіоноактивних поліелектролітів / Образцов В.Б., Аміруллоєва Н. В., Судак О., Данилов Ф.Й. // Фізико-хімічна механіка матеріалів (спец. Випуск), 2010. – Том 2. - №8. – 423-428 с.
52. Антропов Л.И. Ингибиторы коррозии металлов Л.И. Антропов, Е.М. Макушин, В.Ф. Панасенко. – К.: Техника, 1981. – 183 с.
53. Ушаков В.Г. Исследование влияния электронного строения моно- и бициклических гетероциклов на адсорбционные свойства и электрохимические параметры стали в кислых средах: автор. … канд. техн. наук: 05.17.14 / В.Г. Ушаков – О., 1995. – 21 с.
54. Ледовских В.М. Ингибиторы коррозии металлов в нейтральных средах / В.М. Ледовских, Н.Ф. Кулешова – Вестник Киевского политехнического ин-та, серия хим. машиностроение и технология, 1982. – вып.19 – 59-61 с.
55. Волошин В.Ф. Строение и ингибирующее действие производных бензимидазола / В.Ф. Волошин, О.П. Голосова, Л.А. Мазалевская // Защита металлов, 1988. – Т.24. – 665-666 с.
56. Сиза О. Використання продуктів переробки рослинної сировини у протикорозійному захисті / О. Сиза, О. Корольов, О. Савченко, С. Гаценко // ФХММ., 2007. – № 6. – 208-213 с.
57. Шлугер М.А. Коррозия и защита металлов / М.А. Шлугер, Ф.Ф. Ажогин, Е.А. Ефимов. – М.: «Металлургия», 1981. – 216 с.
58. Маковей Г.Л. Влияние производных бензимидазола на коррозионно-электрохимическое поведение железа / Г.Л. Маковей, И.Н. Курмакова, Л.Д. Керись // Защита металлов, 1985. – Т.21. – 632-635 с.
59. Антропов Л.И. Ингибиторы коррозии металлов Л.И. Антропов, Е.М. Макушин, В.Ф. Панасенко. – К.: Техника, 1981. – 183 с.
60. Воробйова В., Чигиринець О., Фатєєв Ю., Курмакова І., Бондар О. Дослідження протикорозійних властивостей ізопропанольного екстракту жмиха винограду // Фіз.-хім. Механіка матеріалів, 2018. – №12. – 188-193 с.
61. Воробйова В., Чигиринець О., Фатєєв Ю., Курмакова І., Бондар О. Дослідження протикорозійних властивостей ізопропанольного екстракту жмиха винограду // Фіз.-хім. Механіка матеріалів, 2018. – №12. – 188-193 с.
62. Демченко Н., Ткаченко С., Ліфар М., Третяк О. Протикорозійні та біоцидні властивості похідних імідазопіридинію // Фіз.-хім. Механіка матеріалів, 2018. – №12. – 199-204 с.
63. Черкас К.В. Коррозионно-электрохимическое поведение металлов и сплавов в озонируемой серной кислоте и мождельных рас творах синтеза органических кислот: дис. … канд. техн. наук: 05.17.14 / К.В. Черкас – С., 2007. – 158 с.
64. Фрумкин А.Н. Влияние Адсорбции нейтральных молекул и органических катионов на кинетику электродных процессов / А.Н. Фрумкин // Основные вопросы современной электрохимии. М.: - Мир, 1965. – 302-317 с.
65. Антропов Л.И. Связь между адсорбцией органических соединений и их влияние на коррозию металлов в кислых средах Л.И, Антропов, И.С. Погребова // Итоги науки и техники. Сер. Коррозии и защита металлов. – М.: ВИНИТИ. – 1973. – Т. 2. – 27-112 с.
66. Ледовских В.М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральной среде композициями азотных органических оснований с нитритом натрия В.М. Ледовских // Защита металлов , 1983. – Т. Х. – 84-90 с.
67. Иванов Е.С. Ингибиторы коррозии металлов в кислых средах / Е.С. Иванов. – М.: «Металлургия», 1986. – 175 с.
68. Путилова И.Н. Ингибиторы коррозии металлов / И.Н. Путилова, С.А. Балезин, В.П. Баранник. – М.: Госхимиздат, 1958. – 184 с.
69. Антропов Л.И. Формальная теория действия органических ингибиторов коррозии // Защита металлов, 1977. – Т. 13. – №4. – 387-399 с.
70. Полевиченко С., Демченко Н., Бондар О., Курмакова І., Воробйова В., Чигиринець О., Скиба М. Особливості впливу деяких солей піридинію на мікробну корозію низько вуглецевої сталі // Фіз.-хім. Механіка матеріалів, 2018. – №12. – 194-198 с.
71. Вишневская Ю. О механизме ингибиторного действия дифениламина / Ю. Вишневская, М. Бык, Д. Ткаленко // ФХММ., 2007. – № 6. – 114-117 с.
72. Rajendran Susai. Сomparison of the corrosion inhibition efficiencies of theАТМР – molybdate system and the АТМР – molybdate – Zn2+ system / Susai Rajendran, B.V. Apparao, V. Periasamy, G. Karthikeyan, N. Palaniswamy // Anti – Corros. Meth. and Mater., 1998. – № 2. – 109-112 с.
73. Ледовских В.М. О влиянии пространственного строения моно- и полифункциональных органических веществ на их ингибирующие свойства // Защита металлов., 1982. – Т. 18. – №4. – 629-632 с.
74. Ledovs`kikh VM, Vyshnevs`ka YP, Brazhyk IV, Levchenko SV(2017) Development and optimization of synergistic compositions for the corrosion protection of steel in neutral and acid media. Mater Sci 52(5):634-642 р.
75. Ледовських В.М. О целенаправленной разработке гетерополифункциональных ингибиторов кислотной коррозии // Защита металлов, 1983. – Т. 18. – №2. – 290-297 с.
76. Ледовских В.М. Метод модельной реакционной серии для целенаправленного синтеза синергических ингибиторов коррозии. – Защита металлов, 1988 – т. 24, №2 – 325-329 с.
77. Лидин Р.А. Константы неорганических веществ: справочник – 2-е изд., перераб. И доп. – М.: Дрофа, 2006. – 685 с.
78. Ледовських В.М. Хімія р-елементів: навча. посіб. / В.М.Ледовських, П.С.Борсук. – К.: НАУ, 2013. – 548 с.
79. Основи охорони праці: Навчальний посібник / За ред. проф. В.В.Березуцького. – Х.: Факт, 2005. – 480 с.
80. Основи охорони праці: Навчальний посібник / А.В. Русаловський, Т.В. Петренко. – К.: Освіта, 2006. – 16 с.
81. Основи охорони праці: Навчальний посібник / За ред. Русаловського А.В. – К.: Освіта, 2007. – 16 с.
82. Степаненко О.М., Рейтер Л.Г., Ледовських В.М., Іванов С.В. Загальна та неорганічна хімія. У 2-х ч. Ч.ІІ. – К.: «Педагогічна преса», 2002.
83. Джигирей В.С. Екологія та охорона навколишнього природного середовища. Навч. посібник. – 3-є вид. – К.: Т-во «Знання», КОО – 2004. – 309 с.
84. Рипан Р., Четяну И. Неорганическая химия: Химия металлов / В. И. Спицын. – М. : «Мир», 1972. – Т. 2. – 871 с.
85. Деркач Ф. А. Хімія. – Львів : Львівський університет, 1968. – 312 с.
86. Реми Г. Курс неорганической химии / Под ред. А. В. Новоселовой. – М. : ИИЛ, 1966. –Т. 2. – 118–119 с.
87. Краткая химическая энциклопедия / Отв. ред. И. Л. Кнунянц. – М. : Советская энциклопедия, 1961. – Т. 1. А–Е. – 1182 с.
88. Каплин В. Г. Основы экотоксикологии – М.; Издательство КолосС, 2006. – 232с.