

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

ДОПУСТИТИ ДО ЗАХИСТУ  
Завідувач випускової кафедри  
\_\_\_\_\_ А. Кустовська  
«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

**КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА  
(ПОЯСНЮВАЛЬНА ЗАПИСКА)**

ВИПУСКНИКА ОСВІТНЬОГО СТУПЕНЯ «БАКАЛАВР»

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

**Тема: « Вплив молекулярної будови амінів на захисну дію їх композицій з  
м-нітробензоатом при корозії сталі у водносолевому розчині»**

Виконавець: студент 4 курсу групи ХП-405 Горбанюк І.С.

Керівник: доцент, проф. Ледовських В.М.

Нормоконтролер: доцент, к.х.н. Максимюк М.Р. \_\_\_\_\_

Київ 2021

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

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри

\_\_\_\_\_ А. Кустовська

«\_\_\_\_\_» \_\_\_\_\_ 2021р.

**ЗАВДАННЯ**

**на виконання кваліфікаційної роботи**

Горбанюка Івана Сергійовича

1. Тема роботи: « Вплив молекулярної будови амінів на захисну дію їх композицій з м-нітробензоатом при корозії сталі у водносолевому розчині», затверджена наказом ректора від 01.04.2021 №530/ст

2. Термін виконання роботи: з 24 травня 2021 р. по 20 червня 2021 р.

3. Вихідні дані до роботи:

- Зразки сталі 08кп
- М-нітробензойна кислота
- Етилендіамін та моноетаноламін
- модель водопровідної води складу (по 0,3 г/дм<sup>3</sup> гідрокарбонату натрію, хлориду натрію, сульфату натрію)

4. Зміст пояснювальної записки: Вступ. Розділ 1. Електрохімічна корозія металів і методи захисту. Розділ 2. Захист від корозії інгібіторами. Розділ 3.

Експериментальна частина. Висновки. Список бібліографічних посилань використаних джерел.

5. Перелік обов'язкового графічного (ілюстраційного) матеріалу.

6. Календарний план-графік

№ з/п	Завдання	Термін виконання	Підпис керівника
1.	Пошук та оформлення літературного огляду.	24.05.2021 – 27.05.2021	
2.	Ознайомлення з методикою проведення експериментальних досліджень.	28.05.2021 – 30.05.2021	
3.	Одержання експериментальних даних по масометрії.	31.05.2021 – 03.05.2021	
4.	Обробка і узагальнення експериментальних результатів та оформлення експериментальної частини і висновків.	04.06.2021 – 07.06.2021	
5.	Остаточне регулювання дипломної роботи. Розробка та оформлення презентації.	08.06.2021 – 10.06.2021	
6.	Оформлення пояснювальної записки і підготовка до захисту.	11.06.2021 – 15.06.2021	
7.	Захист дипломної роботи	16.06.2021	

Дата видачі завдання: «24» травня 2021р.

Керівник дипломної роботи \_\_\_\_\_ проф. Ледовських В.М.

Завдання прийняв до виконання \_\_\_\_\_ Горбанюк І.С.

## РЕФЕРАТ

Пояснювальна записка до кваліфікаційної роботи: «Вплив молекулярної будови амінів на захисну дію їх композицій з м-нітробензоатом при корозії сталі у водносолевому розчині» містить 62 сторінки, 28 рисунків, 16 таблиць, 26 використаних джерел.

Мета роботи: дослідження інгібуючих властивостей адсорбційних амінів, зокрема етилендіаміну та моноетаноламіну, у суміші з м-нітробензоатом, та визначити чи проявляється ефект синергізму у цих сумішах.

Об'єкт дослідження: корозійна та електрохімічна поведінка сталі у водно-солевих середовищах, а також в присутності сумішей інгібіторів з м-нітробензоату з адсорбційними органічними амінами.

Предмет дослідження: композиція інгібіторів синергічної дії на основі м-нітробензоату з органічними амінами.

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

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

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

## Зміст

Вступ.....	6
Розділ 1. Електрохімічна корозія металів і методи захисту.....	8
1.1. Проблема захисту металів від корозії.....	8
1.2. Класифікація процесів корозії. Показники корозії металів.....	9
1.3. Загальні уявлення про електрохімічну корозію металів.....	14
1.4. Методи захисту металів від корозії.....	17
1.4.1. Катодний та анодний захисти.....	17
1.4.2. Протекторний захист металів від корозії.....	17
1.4.3. Захист металів лакофарбовими покриттями.....	22
Висновки після розділу 1.....	23
Розділ 2. Захист від корозії інгібіторами.....	23
2.1. Загальна характеристика інгібіторного методу захисту металів.....	24
2.2. Класифікація інгібіторів корозії.....	27
2.3. Адсорбція органічних інгібіторів корозії.....	35
2.4. Діаграма Пурбе.....	35
2.5. Захист металів синергічними композиціями інгібіторів.....	38
Висновки до розділу 2.....	40
Розділ 3. Експериментальна частина.....	41
3.1. Вихідні данні.....	41
3.2. Методика виконання роботи.....	43
3.2.1. Масометричне визначення швидкості корозії.....	43
3.2.2. Метод ізомолярних серій.....	44
3.2.3. Потенціометрія.....	45
3.3. Обговорення результатів.....	48
Висновки.....	58
Список бібліографічних посилань використаних джерел.....	59

## Вступ

**Актуальність теми.** Корозія металів є основною проблемою при експлуатації металічних виробів. Тому напрямок дослідження методів захисту металів від корозії є важливим. Одним із най ефективніших методів захисту металів від корозії є інгібіторний метод. Розробка новітніх інгібіторів є важливим завданням для зменшення втрат металу.

Інгібітори корозії використовують при корозії у водно-сольових розчинах, атмосфері, гетерофазних системах (вода/нафта). Самі інгібітори додають у агресивне середовище, пакувальні матеріали або у захисні покриття. Індивідуальні інгібіторні добавки проявляють помірну ефективність захисту металів від корозії, тому для повного припинення корозійних процесів використовують синергічні суміші інгібіторів корозії.

**Матою роботи** є дослідження інгібуючих властивостей адсорбційних амінів, зокрема етилендіаміну та моноетаноламіну, у суміші з м-нітробензоатом, та визначити чи проявляється ефект синергізму у цих сумішах.

Для досягнення мети було необхідним вирішення питань:

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

**Об'єктом дослідження** є корозійна та електрохімічна поведінка сталі у водно-сольових середовищах, а також в присутності сумішей інгібіторів з м-нітробензоату з адсорбційними органічними амінами.

**Предметом дослідження** композиція інгібіторів синергічної дії на основі м-нітробензоату з органічними амінами.

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

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

1. Адсорбційні інгібітори корозії металів типу амінів здатні утворювати ефективні синергічні суміші з нітробензоатом.
2. Методом ізомолярних серій показано для таких сумішей характерна екстримальна залежність від співвідношення їх компонентів у розчині, де досягається майже повний захист сталі від корозії у нейтральних водно-сольових середовищах.
3. Висока ефективність синергічних сумішей нітробензоату з адсорбційними амінами, обумовлена зміщенням потенціалу металу і рН розчину у бік більших значень, що за діаграмою Пурбе свідчить про утворення на поверхні металу захисної змішаної (адсорбційно-оксидної) фазової плівки.

### **Практичне значення одержаних результатів**

Результати дослідження показали високу інгібуючу ефективність м-нітробензоату натрію при гальмуванні корозійних процесів сталі у нейтральних водно-сольових середовищах. Показано, що ефективність м-нітробензоату натрію збільшується зі збільшенням рН. Одержані результати доцільно використовувати для створення інгібіторних композицій синергічної дії з метою ефективного захисту сталі від корозії.

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

Студент самостійно побудував графічні залежності та оформив дипломну роботу.

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

## **Розділ 1. Електрохімічна корозія металів і методи захисту**

Корозія металів – це руйнування матеріалів, що відбувається в результаті їх хімічної або електрохімічної взаємодії з навколишнім середовищем і супроводжується зміною їх фізико-хімічних властивостей[1].

Термін «корозія» вживається в сучасній літературі до металевих і не металевих матеріалів, характеризує як сам процес руйнування, так і його результат.

Причинами корозії можуть бути не тільки взаємодія металу з компонентами середовища, але і дія на нього мікроорганізмів, вплив «паразитних» і «блукаючих» струмів, механічних навантажень, кавітації, радіації та ін[2]. Частіше ці процеси діють одночасно, збільшуючи швидкість корозійного руйнування металу. В наслідок такої сумісної дії різних чинників зменшується маса металу, змінюються його фізико-хімічні властивості і механічні характеристики.

### **1.1 Проблема захисту металів від корозії**

Розробка ефективних методів боротьби з корозією металів є однією з найважливіших завдань сучасності. Вирішення проблеми корозії призводить до продовження терміну експлуатації металевих виробів і устаткування, питання економічно вигідного використання природних ресурсів і матеріалів, надійності використання екологічно небезпечних об'єктів та охорона довкілля[3].

Економічний аспект перебігу корозійних процесів супроводжується фінансово-матеріальними витратами. Такі витрати підрозділяють на прямі (вартість матеріалу, заміни виробів і конструкцій, витрати на ліквідацію наслідків, на підготовку спеціалістів в області корозії і захисту металів, тощо) та непрямі (втрати в наслідок зниження якості продукції, зменшення продуктивності технологічно процесу, забруднення довкілля, ліквідація аварій, що викликані корозією)[1]. Останні важче оцінювати, але вони складають основну частину витрат які завдають корозійні руйнування.

З розвитком промисловості втрати від корозії металів лише зростають і це пов'язано не лише зі збільшенням металообігу, але й з використанням металевих виробів у високо агресивних корозійних середовищах (хімічна, нафтова промисловості) інтенсифікацією виробництв (збільшення концентрацій, тисків, температур), накладанням на корозійні процеси, ультразвуку, магнітних полів, радіації, перемінного чи постійного струму тощо.



Так, наприклад, більше 50% непланових зупинок у хімічній, нафтовій і газовій промисловостях зумовлені корозією, а головними причинами техногенних аварій є недостатність засобів захисту металів від корозії і моніторингу корозійних руйнувань. Крізь прокородовані системи труб та корпуси реакторів, йде витік речовин, що призводить до витрати цінної продукції, забруднення атмосфери, ґрунтових вод та ґрунтів.

Науково-технологічний аспект корозійної проблеми є основною складовою розробки засобів боротьби з корозією[3]. В наслідок корозії гальмується науково-технологічний прогрес, вона перешкоджає використанню нових матеріалів та технологій. Успішний розвиток космічних програм та ядерної енергетики було досягнуто завдяки розробці спеціальних сплавів, стійких до радіації, а також інгібіторів корозії ефективних у присутності продуктів згорання ракетних палив.

Екологічний аспект корозійної проблеми пов'язаний із забрудненням навколишнього середовища продуктами корозії, шкідливими речовинами що поступають у довкілля за рахунок корозійного руйнування металічних виробів, так і через техногенні аварії, які викликані корозією устаткування екологічно нечистих виробництв. Ця проблема особливо характерна для нафто- і газодобувної, переробної, енергетичної, хімічної промисловостей та трубопровідного транспорту. На цих виробництвах біля 90% техногенних аварій відбувається в наслідок корозійно-механічного руйнування обладнання.

Забруднення довкілля, що відбувається в наслідок процесів корозії, призводить до захворювання та гибелі флори та фауни, що потребує розробки екологічно чистих методів боротьби з корозією та її наслідками.

Усі вище наведені аспекти зумовили те, що захист металів від корозії став обов'язковою частиною сучасних технологій й науко-технічних проєктів, які пов'язані з використанням металів, та елементом державної політики промислово розвинених країн світу.

## **1.2 Класифікація процесів корозії. Показники корозії металів.**

Так як корозійні процеси різноманітні і проявляються по-різному, то їх класифікують за різними ознаками: характер руйнувань, швидкість, механізм, умови перебігу[2].

За механізмом процесу корозію поділяють на хімічну, електрохімічну, та біокорозію.

Хімічна корозія є процесом взаємодії металу з середовищем, (перегрітою парою, сухим газом або рідким неелектролітом), в якому відновлення окисника і окиснення металу відбувається одночасно (в одному акті)[2]. Це корозія металів при їх взаємодії з киснем сухого повітря за підвищених температур, високотемпературна корозія в розплавах солей і рідких металевих теплоносіях, корозія металів у неелектролітах та ін. Швидкість хімічної корозії металів не залежить від електродного потенціалу металу.

Електрохімічна корозія – це процес взаємодії металу з середовищем, у якому анодний процес (іонізація атомів металу) і катодний процес (відновлення окисника) відбувається окремо у декількох актах, на різних ділянках між якими виникає електричний струм[4]. Електрохімічна корозія відбувається у електролітах і її швидкість залежить від потенціалу металу. За електрохімічним механізмом метали і сплави піддаються корозії, коли знаходяться у середовищі електроліту, вологого повітря (атмосферна корозія), в ґрунті (ґрунтова корозія), під дією зовнішнього електричного струму (електрокорозія).

Біокорозія зумовлена активністю мікроорганізмів, їхньою життєдіяльністю, якщо вони використовують метал як своє живильне середовище, або продуктами їх життєдіяльності. В більшості випадків таку корозію розглядають як електрохімічний процес який спричиняють або (і) каталізують мікроорганізми.

**За умовами перебігу розрізняють:**

- Біокорозію – це різновид корозії який виникає під час життєдіяльності мікроорганізмів. Вона поділяється на актиноміцетну, бактеріальну та мікологічну.

- Рідинну корозію – це корозія у розчинах електролітів і неелектролітів. В залежності від рН середовища відрізняють кислотну, сольову, лужну корозію, корозію у морській або прісній (водопровідній) воді, у розплавах солей або лугів. Неелектролітами є органічні розчинники, палива та інші неполярні рідини[5].

- Газову корозію – виникає газових середовищах за підвищених температур та без водяної фази на металі.

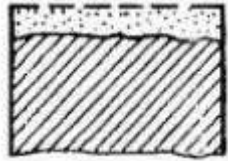
- Підземна корозія – корозія у ґрунті за присутності водних розчинів електролітів. Вона поділяється на корозію від блукаючого струму, та ґрунтову корозію, з де більшого це електрохімічна корозія з кисневою деполяризацією.

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

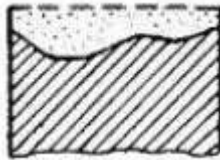
- Корозія під напругою – це дія корозійного середовища під час змінних або постійних навантажень. Наприклад: корозійне розтріскування (це різновид яка відбувається за одночасної дії корозійного середовища і статичної напруги розтягування), корозійна втома (це різновид яка відбувається за одночасної дії корозійного середовища і змінних циклічних навантажень).

За характером руйнування металу корозію поділяють на загальну, або суцільну та локальну, або місцеву. Загальна корозія поділяється на[5]:

- Рівномірну (рис. 1.1)

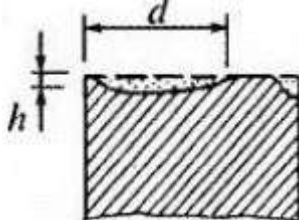


- Нерівномірну (рис. 1.2)

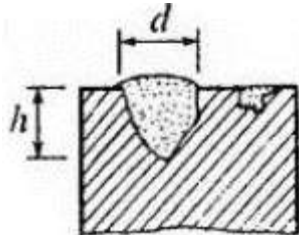


Місцева корозія поділяється на:

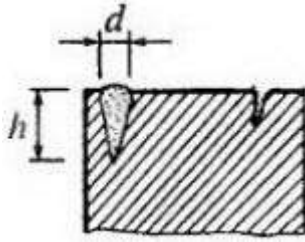
- Плямисту (рис. 1.3)



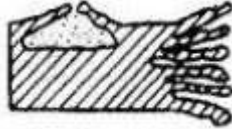
- Виразкову (рис. 1.4)



- Пітінгову (рис. 1.5)



- Підповерхневу (рис.1.6)



- Міжкристалічну (рис. 1.7)



тощо.

**Швидкість перебігу корозійних процесів** як і характер руйнувань визначаються природою металу та корозійного середовища. Для оцінки швидкості корозії використовують показники корозії. Найбільш часто вживаними є наступні показники:

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

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

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

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

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

$$\text{Де } V_0 = \frac{V \cdot 273 \cdot (P - P_{H_2O})}{T \cdot 101,325}$$

$V$  – об’єм газу (у  $\text{дм}^3$ ), що виділився (був поглинутий) в процесі корозії, при температурі  $T(\text{К})$ , і тиску  $P$  (кПа);  $P_{\text{H}_2\text{O}}$  – тиск насиченої пари води за температури  $T(\text{К})$ .

Струманий показник корозії – це струм корозії на одиниці площі зразка металу[1]. Густина струму  $i_c$ , що відповідає швидкості даної електрохімічної корозії ( $\text{А/см}^2$ ).

На основі закону Фарадея встановлюється залежність струмового показника від масового:

$$i_c = K_m * \frac{n * F}{M_r * 3600 * 10^4} \left( \frac{\text{А}}{\text{см}^2} \right) \quad (1.3)$$

Де  $n$  – кількість електронів;  $F$  – стала Фарадея;  $M_r$  – молекулярна маса металу.

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

$$K_h = \frac{h}{\tau} \left( \frac{\text{мм}}{\text{рік}} \right) \quad (1.4)$$

Де  $h$  – це глибина корозійного руйнування

Залежність масового і глибинного показників:

$$K_h = K_m \frac{8,76}{\rho} \quad (1.5)$$

Де  $\rho$  – густинна металу

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

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

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

На швидкість корозії впливають так температура, тиск, та концентрація агресивних речовин[5].

При збільшені температури швидкість корозії зростає, але при високих температурах неможлива електрохімічна корозія в атмосфері так як не буде конденсуватись волога на металі.

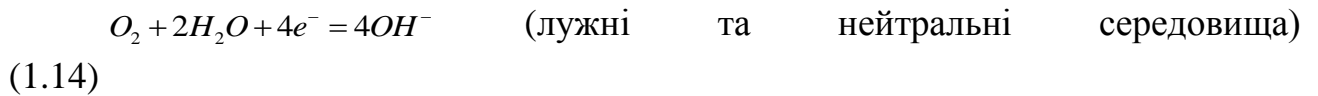
Тиск у газовій корозії впливає за принципом Ле Шательє, тобто якщо продуктом корозії не є газ тоді при збільшені тиску збільшується швидкість корозії.

При збільшені концентрації електроліту збільшується швидкість корозії якщо не змінюється рН і електродний потенціал корозії.

### **1.3 Загальні уявлення про електрохімічну корозію металів.**

Найбільш поширеним видом корозійного руйнування є електрохімічна корозія. Це процес, при якому окиснення металу (анодна реакція) і відновлення деполаризатора (катодна реакція) відбувається на різних ділянках металу між якими виникає електричний струм[6].





Корозія з кисневою деполяризацією перебігає переважно з дифузійними обмеженнями, що пов'язано з малою розчинністю молекулярного кисню у воді ( $S(O_2)=1,25 \cdot 10^{-4}$  моль/л). Цей вид контролю спостерігається і при корозії, під час дії інших окисників, якщо вони присутні в корозійному середовищі в незначних концентраціях.

**Контактна корозія.** Такий вид корозії відбувається за умов безпосереднього контакту двох різних металів між собою та з корозійним середовищем. Тоді між металами виникає контактна пара. При цьому кородує метал з меншим значенням електродного потенціалу.

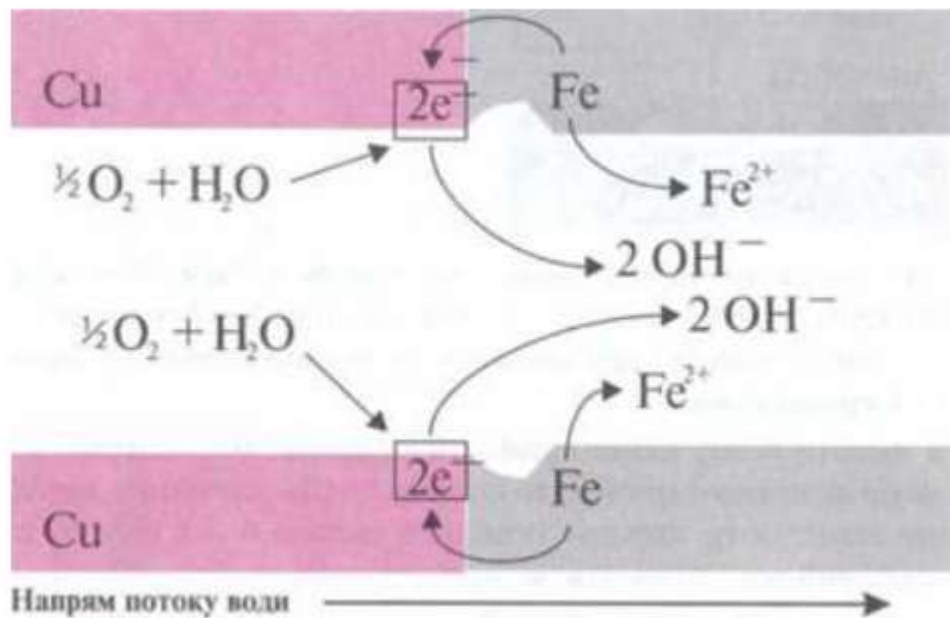
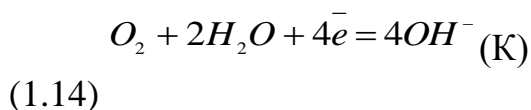


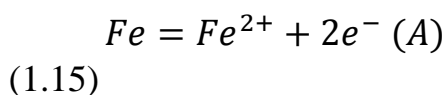
Рис. 1.8 Контактна корозія

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

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

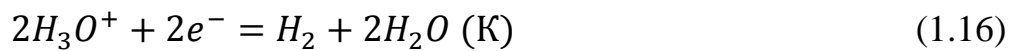






- Метал з меншим значенням електродного потенціалу піддається корозії на межі контакту металів
- Корозійний процес руйнування металу з меншим значенням потенціалу прискорюється

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



## 1.4 Методи захисту металів від корозії

### 1.4.1 Катодний та анодний захисти

Катодний та анодний методи захисту є методами захисту металів електричним струмом. Їх дія полягає у маніпуляції електродним потенціалом за допомогою електричного струму. Катодний захист полягає у зменшенні електродного потенціалу металу (наприклад сталі) і переведенні його у пасивний стан (рис 1.12)[7]. Це наглядно показує діаграма Пурбе (рис 2.1) при зниженні потенціалу система Fe-H<sub>2</sub>O переходить у стан термодинамічно стійкого заліза. Катодний захист виконується, якщо об'єкт що захищається підключити до негативного полюса джерела струму.

Анодний захист полягає у підвищенні потенціалу[8]. Як видно з діаграми Пурбе, у нейтральному середовищі при збільшенні потенціалу ми переходимо у зону стійкості гідратованого оксиду феруму(III). Така оксидна плівка є досить щільною, тому і надає суттєвий захист металу від корозії.

### 1.4.2 Протекторний захист металів від корозії

Протекторний захист є підвидом катодного захисту, коли до металу, що захищається під'єднують жертвенний анод. Так, як така система захисту є фактично гальванічним елементом, то потенціал аноду повинен бути менше ніж

катоду, отже менше ніж електродний потенціал металу що захищають.

Як наслідок різниці потенціалів між жертвеним анодом, який ще називають протектором, та металом що захищають у цій системі виникає електричний струм. Джерелом електричного струму у даному випадку буде витрата протектору на захист об'єкту.

У залежності від умов експлуатації вибирають різні протектори. Наприклад при ґрунтовій корозії сталі зазвичай використовують магнієві протектори рідше цинкові. По причині малої різниці потенціалів між цинком і ферумом, перший не використовують як протектор при питомому опорі ґрунту більше ніж 20 Ом/м. Однак магнієві протектори на відміну від цинкових використовуються більш широко, томущо їх робочий діапазон питомого опору ґрунту до 50 Ом/м. Якщо опір ґрунту перевищує ці значення протектор встановлюють напряду на об'єкті.

Протектори по своїй суті є портативними джерелами електроенергії. Їх дуже вигідно використовувати тоді, коли до об'єкту проблематично підвести джерело струму, або економічно недоцільно проводити лінію електропередачі для об'єкту.

Кородуючу систему можна представити як бінарний короткозамкнений гальванічний елемент (К–А на рис.1.10), до якого додається електрод (Zn), що є в даному випадку більш ефективним анодом (протектором). На рис. 1.11 зображена еквівалентна трьохелектродна модель.

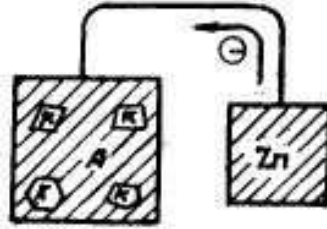


Рис. 1.10 Контакт метала (К–А), що кородує за механізмом мікрогальванічних пар, з анодом Zn.

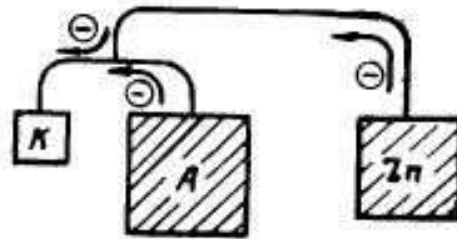


Рис.1.11 Еквівалентна трьохелектродна модель захисного ефекту.

При стандартних потенціалах  $E_{\text{Mg}^{2+}/\text{Mg}}^0 = -2,36\text{В}$  і  $E_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}}^0 = -0,44\text{В}$  різниця потенціалів розімкненого ланцюга магнію і сталі складає приблизно 1 В (у морській воді магній має  $E_C = -1,3\text{ В}$ ), тому одним протектором може бути захищена лише певна ділянка трубопроводу, особливо в ґрунтах з високим питомим опором. Така невелика різниця потенціалів іноді має переваги перед більш високою прикладеною напругою, оскільки зменшує небезпеку «перезахисту» певних частин системи. При цьому сумарний струм, що протікає через анод, є невеликим, і зменшується вірогідність руйнування блукаючими

струмами металічних конструкцій, що знаходяться поблизу.

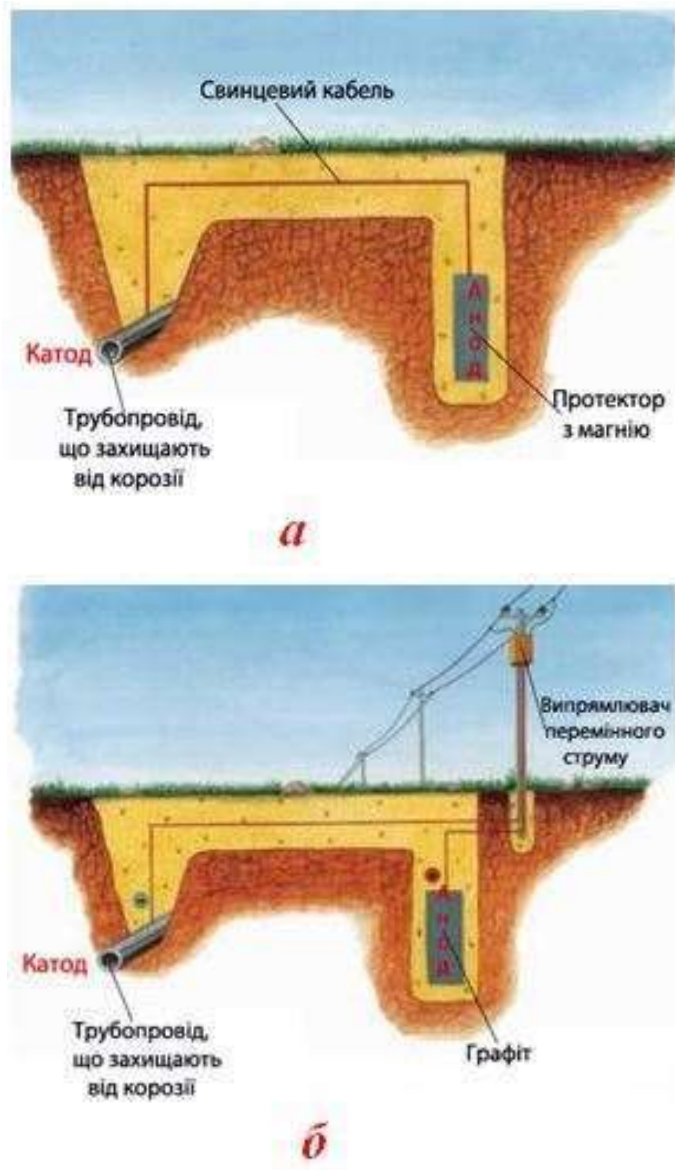


Рис.1.12 Катодний захист металевих конструкцій: *а*– протекторний захист; *б*– захист зовнішнім струмом.

Протектори також застосовують для захисту сталей від корозії у морській воді або у інших водно-сольових розчинах. Сталеві та чавунні конструкції захищають з використанням протекторів з магнію, цинку, і ряду сплавів. При

приєднанні протектора необхідно забезпечити постійний контакт його з конструкцією, доступність для огляду, очистки і заміни.

Загалом активний захист від корозії протекторами рекомендується поєднувати з використанням захисних лакофарбових покриттів, що дозволяє значно знизити витрати струму, а отже, і витрати протекторного сплаву, таким чином, збільшуючи термін служби протекторного захисту.

Особливості під'єднання протекторів та їх зовнішній вигляд показані на рис.3.11–3.15.



*Рис.1.13.* Спосіб під'єднання протектора до трубопроводу зварюванням



*Рис.1.14.* Протектори для корпусів суден



*Рис.1.15.* Магнієві протектори



*Рис.1.16.* Алюмінієвий протектор



*Рис.1.17.* Розміщення протекторів на корпусі корабля

### **1.4.3 Захист металів лакофарбовими покриттями**

Лакофарбові матеріали – це в'язкорідкі склади, що наносяться на поверхню металу (або іншого об'єкту) тонким шаром, і після висихання утворюють захисну плівку лакофарбового покриття. До таких матеріалів відносяться:

грунтівки та шпатлівки, які наносяться для підготовки поверхні перед тим, щоб нанести на поверхню лак, фарбу або емаль;

фарби – лакофарбові матеріали з кольоровими пігментами, мають не лише функціональну роль, а також і естетичну;

лаки – на відміну від фарбу лакові покриття є прозорими і надають матеріалу характерний блиск;

емаль – як і фарба має естетичне призначення у добавок до функціонального, але також і включає в себе ефект блиску від лаків, тобто це лак з більш насиченими кольоровими пігментами.

Пігменти – це кольорові дрібнодисперсні порошки які не розчинні у розчиннику і у самому ЛФМ (лакофарбовому матеріалі). Вони впливають не лише на колір, а й на довговічність покриття. Пігменти зменшують деформації плівки при висиханні та перепадах вологості.

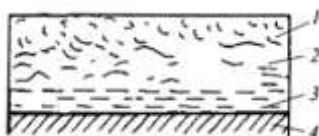


Рис 1.18. Схема будови лакофарбового покриття: 1 – верхній шар, що контактує з зовнішнім середовищем; 2 – проміжний шар; 3 – нижній (адгезійний) шар; 4 – підкладка.

### **Висновки до розділу 1**

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

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

За механізмом дії електрохімічну корозію поділяють на: корозію з кисневою, водневою і металоіонною деполаризацією.

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

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

## **Розділ 2.Захист від корозії інгібіторами**

Від конкретних умов, які важко піддаються контролю, залежить специфіка, швидкість і характер корозії. Тому задача розробки методів захисту металів від корозії напряду залежить від механізму перебігу і характеру руйнування[2].

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

Основними напрямками створення захисту металу від корозії є:[2]:

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

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

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

Інгібітори корозії – це речовини які додають в агресивне корозійне середовище у мінімальних кількостях для запобігання перебігу корозійних процесів шляхом переходу металу у стійкий пасивний стан[9]. Такий стан забезпечується утворенню на поверхні металу захисних фазових плівок. Використання інгібіторів є універсальним, простим, ефективним та економічно вигідним методом захисту металів від корозії. Цей метод не потребує великих змін у технологічному процесі та додаткового обладнання. Він може використовуватись майже за будь-яких умов та середовищ: водно-сольові розчини, розчини кислот і лугів, неполярні розчини, у багатофазних системах, в атмосфері і т. д.

Дослідження останніх десятиліть показали, що інгібітори не лише пригнічують швидкість корозійних руйнувань але й зменшують їх вплив на механічні властивості металів та сплавів, знижують корозійну втому та



розтріскування, опосередковано покращують міцність металів та інше[1]. Тому їх використовують у всіх галузях сільського господарства та промисловості, починаючи з апаратів хімічної та нафто-хімічної промисловостей і закінчуючи виробництвом мікроелектроніки (центральні процесори, оперативні плати та ін.), електротехніки, машинобудування та космічних технологій.

Застосування різних речовин для зменшення швидкості корозійного руйнування металів відомо дуже давно. Наприкінці XIX століття були одержані позитивні результати захисту металів інгібіторами на основі солей цинку у нейтральних водних розчинах, а вже починаючи з 20-их років XX століття використовують леткі інгібітори (аміни) для захисту паросилового обладнання. Але цілеспрямований синтез та вибір більш ефективних інгібіторів корозії починається тільки у другій половині XX століття, причиною був стрімкий розвиток металургії, машинобудівної, хімічної та інших галузей промисловості.

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

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

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

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

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

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

Швидкість корозії як і ефективність інгібітору визначаються з поляризаційних кривих (густина струму корозії  $i$  (А/см<sup>2</sup>)), масо метричних випробувань (масо метричний показник корозії  $K_m$  ( $\frac{г}{см^2 * год}$ )), об'ємних вимірювань (об'ємний показник корозії,  $K_{об}$  ( $\frac{см^3}{см^2 * год}$ )), визначення показнику

корозійних уражень (кількість уражень за одиницю часу на певній площі металу  $\frac{1}{\text{см}^2 \cdot \text{добу}}$ ) та ін.

Концентрації використання інгібіторів залежить від агресивності і рН середовища. Так, при корозії у нейтральних водно-сольових середовищах, зазвичай концентрації інгібіторів не перевищують  $10^{-2}$  -  $10^{-3}$  г/дм<sup>3</sup>, і достатньою їхньою ефективністю вважається  $\gamma=2$  або  $Z=50\%$ . Для кислотної корозії металів концентрація інгібітору може досягати 1 – 5 г/дм<sup>3</sup> і його ефективність  $\gamma \geq 8$ ,  $Z \geq 87\%$ . Для оцінки захисної здатності інгібітору кислотної корозії, використовують десятибальну шкалу С. О. Афанасієвого (табл 2.1)

Табл. 2.1. Шкала ефективності технічних інгібіторів кислотної корозії металів

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

2. Інгібітори корозії не повинні мати негативний вплив на технологічні процеси, робочі характеристики апаратів, фізико-хімічні властивості металу. Тому кожна зі сфер використання інгібіторів пред'являє до них особливі вимоги.

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

не впливати на розчинення окалини, пригнічувати накопичення солей феруму,

бути піноутворювачем,

не забруднювати поверхню металу та залізного купоросу.

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

Для хімічної очистки обладнання захисна дія інгібіторів повинна бути універсальною, ефективно сповільнювати корозію кольорових та чорних металів за підвищених температур (160°C) за присутності іонів  $\text{Cu}^{2+}$  і  $\text{Fe}^{3+}$ , не впливати на розчинення мінеральних відкладень та оксидних плівок або навіть його стимулювати, гальмувати локальну корозію, корозійне розтріскування, тощо.

Захист від атмосферної корозії забезпечується двома шляхами. Введенням інгібіторної добавки у полімерні, мастильні та інші покриття, або у пакувальні матеріали (просочений інгібітором папір), або у простір між цим матеріалом та металом. У першому випадку додатковою умовою до інгібітору буде висока поверхнева активність, а в другому – леткість інгібітору, яка забезпечує адсорбцію пари на поверхні металічного виробу, і її дифузію у атмосферу.

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

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

5. Застосування інгібітору має бути економічно вигідним. Їх промислове виробництво має бути засновано на використанні дешевої та поширеної сировини, а використання – на економічній та екологічній вигоді. Економічний ефект застосування інгібітору може бути визначений за рахунок: економії металу, агресивних реагентів, збільшення терміну служби об'єктів, стає можливим використання дешевших матеріалів, зменшення частоти аварій внаслідок корозійних руйнувань.

## 2.2 Класифікація інгібіторів корозії

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

За умовами перебігу корозії і в залежності від рН середовища інгібітори поділяють на інгібітори для лугів, кислот, нейтральних середовищ, інгібітори корозії в нафті, продуктах її переробки, органічних середовищах, інгібітори атмосферної корозії, корозії в ґрунтах та ін.

За механізмом захисту. Не зважаючи на рН та хімічний склад середовища інгібітори корозійних руйнувань поділяються на: інгібітори-пасиватори та адсорбційні інгібітори.

Результатом дії інгібіторів є суттєве зниження швидкості катодної та анодної реакцій. Взагалі вони можуть впливати як на обидві, так і на лише одну реакцію катодну або анодну. Тому інгібітори також поділяють на катодні та анодні, у залежності від реакції яку вони реакцію сповільнюють.

Адсорбційні інгібітори корозії. До адсорбційних інгібіторів переважно належать органічні ПАР, їх дія пов'язана з адсорбцією інгібітору на поверхні металу, за наявності активної пари електронів на гібридних орбіталях атомів нітрогену у аміно групах, та його впливу на перебіг корозійних реакцій[1]. Анодні інгібітори зміщують потенціал корозії у позитивний бік, катодні інгібітори – у негативний, змішані – у залежності від того яку реакцію гальмують сильніше (рис 2.1). Такі інгібітори часто використовуються для захисту металів в умовах кислотної корозії.

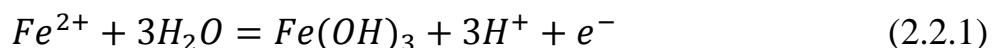
Пасивуючі інгібітори корозії. Їх дія полягає у зміщенні потенціалу металу в позитивний бік та його пасивації. Завжди причиною зниження швидкості корозійного руйнування є утворення захисних пасивуючих фазових плівок на

металі. Такі інгібітори зазвичай використовуються для захисту схильних до пасивації металів та сплавів, у нейтральних середовищах та при атмосферній корозії.

Приведена вище класифікація інгібіторів була доповнена інгібіторами, які гальмують корозію прискорюючи катодну реакцію, і під час відновлення утворюють захисні оксидні плівки на поверхні металу ( $\text{NaNO}_2$ ,  $\text{KClO}_3$ ,  $\text{KBrO}_3$ ,  $\text{KIO}_3$ ).

У зв'язку з цим в роботах Ю.І. Кузнєцова (2004р) наведена більш детальна класифікація інгібіторів: інгібітори полімерного, комплексоутворюючого, адсорбційного типу та оксоаніони.

Оксоаніони. Такі інгібітори широко застосовуються для захисту металів в нейтральних водно-сольових середовищах. Зазвичай дія оксоаніонів полягає у прискоренні катодної реакції, під час якої відбувається приєднання електронів на катоді і відновлення оксоаніонів[10]. Такий процес можливий для нітритів, хлоратів, броматів і йодатів завдяки наявності неподільної активної пари електронів на гібридних орбіталях центральних атомів оксоаніонів. На початковій стадії завдяки парі електронів ці іони адсорбуються на поверхні металів, а потім відновлюються в наслідок приєднання електронну який звільняється при фазовому переході системи Fe-H<sub>2</sub>O від гідратованих іонів Fe<sup>2+</sup> до гідратованих оксидів феруму(III)  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x\text{H}_2\text{O}$  ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ ):



Наприклад:

Нітриту натрію. При внесенні нітриту у водно-сольовий розчин, він адсорбується на поверхні сталі в наслідок чого відбувається зміщення електродного потенціалу металу у бік позитивних значень (-0,25В). Адсорбція нітриту на поверхні відбувається за хімічним механізмом, про що свідчить зростання електродного потенціалу сталі з часом, за фізичної адсорбції цей процес перебігав би набагато швидче[10]. За цих умов продуктом корозії заліза є гідратовані іони Fe<sup>2+</sup>, а оксидна пасивація можлива за значно більш позитивних електродних потенціалів (більших за 0.1В).

Оксоаніони можуть переводити залізо у пасивний стан за рахунок прискорення катодної реакції або сповільнення анодної реакції. Нітрит натрію є класичним прикладом оксоаніона який інгібує за рахунок сповільнення анодної реакції. В роботах (Ледовських- Левченко) відмічається, що захисні властивості нітрит іону значно посилюються при підлужуванні розчину до рН=10, за цих

умов система Fe-H<sub>2</sub>O відповідно до діаграми Пурбе переходить в область термодинамічної стійкості Fe(OH)<sub>3</sub>. Катодна поляризаційна крива електрохімічної поведінки сталі в присутності нітриту за рН=10 свідчить про прискорення катодного процесу, що підтверджується зростанням граничного дифузійного, відновлення розчиненого у воді кисню, порівняно з цим значенням у фоновому розчині. На думку авторів продуктами відновлення нітриту є вільний азот або NO.

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

Причиною того, що нітрит не прискорює катодну реакцію за рН 7,3, є особливість його будови. В наслідок стабільність електронної структури ускладнений доступ нітрит-іона до катоду та його деформація у електричному полі. Так як підхід негативних частинок до катоду можливий тільки за умови, що аніон є складним і має змогу деформуватися у електричному полі. Беручи до уваги те, що нітрит-іон має малі розміри, а його електрична структура досить стабільна, через, що його утримання у негативному полі катоду майже неможливе.

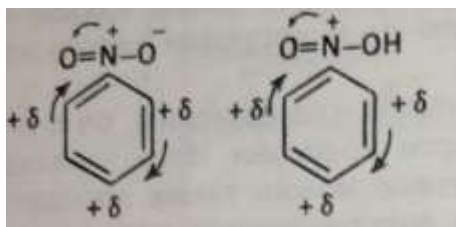
Вплив нітрит-іонів на пасивацію пояснюється тим, що під час їх адсорбції, зменшується вільна енергія системи і що перешкоджає переходу атомів металу у розчин. Нітрит-іони не впливають на густину струму повної пасивації. Виходячи з ходу анодної кривої густина струму повної пасивації значно зменшується при значній анодній поляризації, і становить 1-5 мкА/см<sup>2</sup>. На це вказує те, що залежність потенціалу пасивації від рН має лінійний характер, що властиво для електрохімічного утворення оксидного шару.

Небезпекою використання індивідуального нітриту в якості інгібітору сталі в нейтральних водно-сольових розчинах є те, що за його присутності на поверхні сталі виникають корозійні пітингові ураження. Для усунення цього недоліку більш ефективним є використання нітриту за рН 10 або у складі бінарних інгібіторних композицій з сольовими пасиваторами.

Оксогалогеніди (хлорат, бромат, йодат) мають значно більш позитивні електродні потенціали порівняно з нітритом, тому вони здатні відновлюватись навіть за рН 7,3, результати потенціостатичних поляризаційних досліджень показали прискорення катодного процесу (збільшення граничного дифузійного струму процесу відновлення розчиненого у воді кисню) і одночасне гальмування анодної реакції, що підтверджується наявністю області пасивації.

За цих умов відбувається значне зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень, дозволяє навіть без зміни рН перевести систему Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічно стійких гідратованих оксидів феруму (III). Йодат іон має значно більші розміри порівняно з броматом і хлоратом, що посилює його адсорбційну здатність і інгібуючі властивості. За однакових молярних концентрацій хлорату бромату і йодату, йодат-іон утворює область пасивації в значно більш широкому діапазоні потенціалів порівняно з ефективністю бромату і хлорату. Дослідження показали, що в присутності оксогалогенідів на поверхні сталі пітингові ураження не утворюються.

При додаванні до бензенового кільця карбоксильної або нітро-групи, які є сильними електронними акцепторами, загальна електронна густина у бензеновому кільці зменшується, тому що  $\pi$ -електрони зміщуються до цих груп[11]. Це зумовлено тим, що у даних групах карбон і нітроген, які пов'язані з атомами карбону бензенового кільця, мають позитивний заряд і можуть утворювати зв'язок тільки за рахунок даного атому вуглецю:

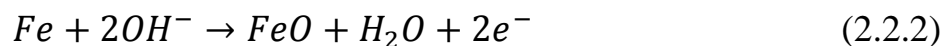


При введенні і нітро, і карбоксильної груп у бензольне кільце – розподіл електронної густини, і вплив на  $\pi$ -електрони, залежить від взаємного положення цих груп відносно одна одної. Нітробензонний аніон має досить великі розміри і можливості до деформації. Тому він легше підходить до негативного катоду.

Дослідження [12] показали, що на основі цих обґрунтувань можливо створити сполуки, які легко відновлюються на багатьох металах при інгібуванні корозії. При цьому потенціал металу зміщується в бік позитивних значень, що призводить до його пасивації. Для м-нітробензойної кислоти характерно одночасне прискорення катодної реакції і гальмування анодного процесу корозії.

Сольові інгібітори корозії. Крім оксидних інгібіторів також існують інгібітори такі як Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, Na<sub>2</sub>B<sub>4</sub>O<sub>7</sub>, які не є окисниками[11]. При гідролізі таких сполук які є солями слабких кислот та сильних основ, утворюються гідроксид іони які збільшують рН, а також полегшують утворення оксидних захисних плівок. Їх використання може призвести до повної зупинки корозії. Додавання до сульфату натрію невеликих

концентрацій лугу сильно зміщує потенціал в бік позитивних значень. Зі співвідношення сульфату до лугу 1:1 різниця потенціалу сталі у розчині з електролітом і без досягає 0,7 В. Це все вказує на сильні пасивуючі властивості іонів  $\text{OH}^-$ . За достатньої концентрації іонів гідроксиду у електроліті можливе утворення оксидного пасивуючого шару за реакцією:



Солі слабких кислот і сильних основ мають переваги перед лугом, оскільки гідроксид-іони утворюються під час гідролізу. Вплив розчинних інгібіторів не закінчується впливом гідроксид іонів, необхідно також враховувати вплив аніона солі. Цей вплив полягає у зв'язуванні іонів силікату, карбонату і фосфату з катіонами  $\text{Fe}^{2+}$ , які утворюються на початкових стадіях корозії. Продуктом цієї взаємодії є важкорозчинні солі: силікати, карбонати, гідрофосфати феруму, які адсорбуються на поверхні сталі і захищають її від доступу кисню розчиненого.

Наприклад силікати, в наслідок складної структури колоїдних систем які вони утворюють при розчиненні, їх захисні властивості сильно залежать від рН середовища, температури, вмісту солей у електроліті[11]. Певні значення рН призводять до коагуляції і випадінню гелю. Що у свою чергу призводить до нерівномірного блокування поверхні і розвитку локальної корозії. У кислих і лужних розчинах золі  $\text{SiO}_2$  стабільні.

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

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

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

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



Широко використовуваними прикладами фосфатів є  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ . Швидкість електрохімічної корозії у нейтральних водно-сольових розчинах сильно зменшується разом із збільшенням концентрації цих інгібуючих добавок[11]. На відміну від  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  та  $\text{Na}_2\text{HPO}_4$ ,  $\text{NaH}_2\text{PO}_4$  є слабким інгібітором електрохімічної корозії, а при великих концентраціях він перетворюється у каталізатор корозії. Інгібуючі властивості фосфатів сильно залежать від рН середовища, яке у свою чергу залежить від гідролізу самих фосфатів. Фосфат натрію дає найбільше зміщення рН у сторону лужного середовища серед представлених фосфатів, тому як результат він має кращі інгібуючі властивості порівняно з гідрофосфатом натрію. Дигідрофосфат натрію гідролізує з утворенням кислого середовища, це обумовлює його погані, навіть шкідливі, інгібуючі властивості.

Для обробки природних вод, а також для захисту охолоджуваних систем від відкладення солей кальцію і корозії використовують поліфосфати[104]. Вважається, що поліфосфати мають формулу гексаметафосфату натрію, і вони отримуються в результаті реакції термічного дегідрування  $\text{NaH}_2\text{HPO}_4$ .

Для повної зупинки корозії низьковуглецевих сталей мінімальна концентрація поліфосфату залежить від складу води. Наприклад для обробки прісної води і води, у склад якої входять хлориди, концентрація поліфосфату коливається у районі 0.5-100 мг/дм<sup>3</sup>, но зазвичай використовують концентрацію 10мг/дм<sup>3</sup>.

Комплексоутворюючі інгібітори. Такі інгібітори поділяються на дві групи:

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

Друга – це фосфоровмісні комплекси: кислоти та їх комплекси з металами. Умовно їх розділяють на три типи: 1) ліганди гідрофобні, комплекси не розчиняються у воді; 2) ліганди гідрофільні, комплекси добре розчиняються у воді; 3) утворюються комплекси з металом, які контролюють перебіг корозії[8]. Перший тип інгібіторів впливає на процес за механізмом адсорбційних інгібіторів корозії, але велика їх кількість можуть утворювати поліядерні важкорозчинні комплекси. Однак, деякі сполуки першого типу

прискорюють розчинення металів у активному стані (карбоксилвмісні комплекси,...) або призводити до пітінгоутворення (фосфонові кислоти,...). Другий тип інгібіторів має більш високу захисну ефективність, так як вони не викликають пітінгоутворення. До цього типу інгібіторів належать гідрофобні фосфоровмісні кислоти та ін.

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

Полімерні інгібітори. Полімерні інгібітори поділяються на дві основні групи. Перша група – це гідрофільні мономерні, які адсорбуються на поверхні металу і полімеризуються[1]. Такі хемосорбні захисні шари, на поверхні металу, виявляють інгібуючі властивості при кислотній корозії у широкому діапазоні температур. До таких інгібіторів належать, наприклад, аліфатичні та ароматичні ацетиленові спирти.

Друга група – це полімерні сполуки які утворюють важко розчинні сполуки з катіонами металів[1]. Так, наприклад, ще з 30-х років ХХ століття у водно-сольових розчинах використовували поліфосфати і їх комбінації з катіонами металів (кобальт, цинк, магній), які гальмують не лише корозію, а й солевідкладення на поверхні металу. Пізніше почали використовувати суміші фосфатів з розчинними у воді полімерами, які містять групи  $\text{COOH-}$  і  $\text{OH-}$ .

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

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

За хімічним складом інгібітори корозії поділяють на органічні та неорганічні.

Органічні інгібітори. Органічні інгібітори у свою чергу поділяються у залежності від функціональних груп та гетероатомів у гетероциклі: нітрогено-, оксигено-, фосфоро-, сульфовмісні і металорганічні сполуки.

Нітрогеновмісні інгібітори. Такі інгібітори досить широко використовуються при корозії у нейтральних, кислих середовищах, у нафті та продуктах її вторинної переробки та ін. При кислотній корозії використовують похідні хіноліну, імідозоліну, піридину, гетероциклічні аміни, четвертинні солі

піридинових основ і четвертині амонійні солі. У нейтральних водно-сольових розчинах використовують аміни, імодозоліни, амідни, їх похідні. При атмосферній корозії – аміни, нітросполуки, гетероалкіловані аміни, азоли.

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

### 2.3 Адсорбція органічних інгібіторів корозії

Характер і міцність адсорбційного зв'язку інгібітору з металом залежить не лише від металу, а також від властивостей інгібітору. Найбільш важливими такими властивостями є [12]:

1. Наявність вільної електронної пари. Якщо метал є акцептором електронів, то чим більша кількість електронних пар інгібітору, тим більша його адсорбційна здатність, і як наслідок кращі захисні властивості. Так наприклад ефективність нітрогеновмісних сполук нижча чим у сульфовмісних, причиною є те, що сульфур у меркаптанах має два вільних зв'язки, а нітроген у амінах – один. Крім того електронегативність сульфуру більше нітрогену. Тому адсорбція сульфуру на металі протікає легше, і сила адсорбційного зв'язку вища, ніж у нітрогену.

2. Розмір і просторова структура іонів та молекул [13]. Як правило збільшення розмірів молекули, порушення симетричності, додавання груп, які при адсорбції молекули спричиняють її плоске розміщення або відхилення від перпендикуляра відносно поверхні адсорбенту, призводить до збільшення захисних властивостей. Велика кількість дослідників вважає, що ефективність сполук як інгібіторів, напряду залежить від площі яку покривають їх молекули на поверхні металу. Однак у роботі [14] вказано, що площа вкривання при адсорбції і розмір молекули не є вирішальними для захисних властивостей інгібітору. Наприклад ди-н-аміламін і декаметиленамін мають одну молекулярну масу і площу покриття, но дуже різні захисні властивості.

Автори роботи [14] вважають, що при зміні складу аміну змінюється їх електродна структура. Тобто збільшення числа  $\pi$ -електронів, які є більш

рухливими ніж  $\sigma$ -електрони, збільшує адсорбційну здатність амінів, що в свою чергу збільшує їх захисні властивості.

## 2.4 Діаграма Пурбе

Для визначення можливості перебігу електрохімічної корозії з точки зору термодинаміки, областей стійкості та пасивації доцільно використовувати діаграму Пурбе[15]. Ця діаграма являє собою залежність електродних потенціалів усіх можливих рівноваг системи Fe-H<sub>2</sub>O від pH.(рисунок 2.1) ([16-17]).

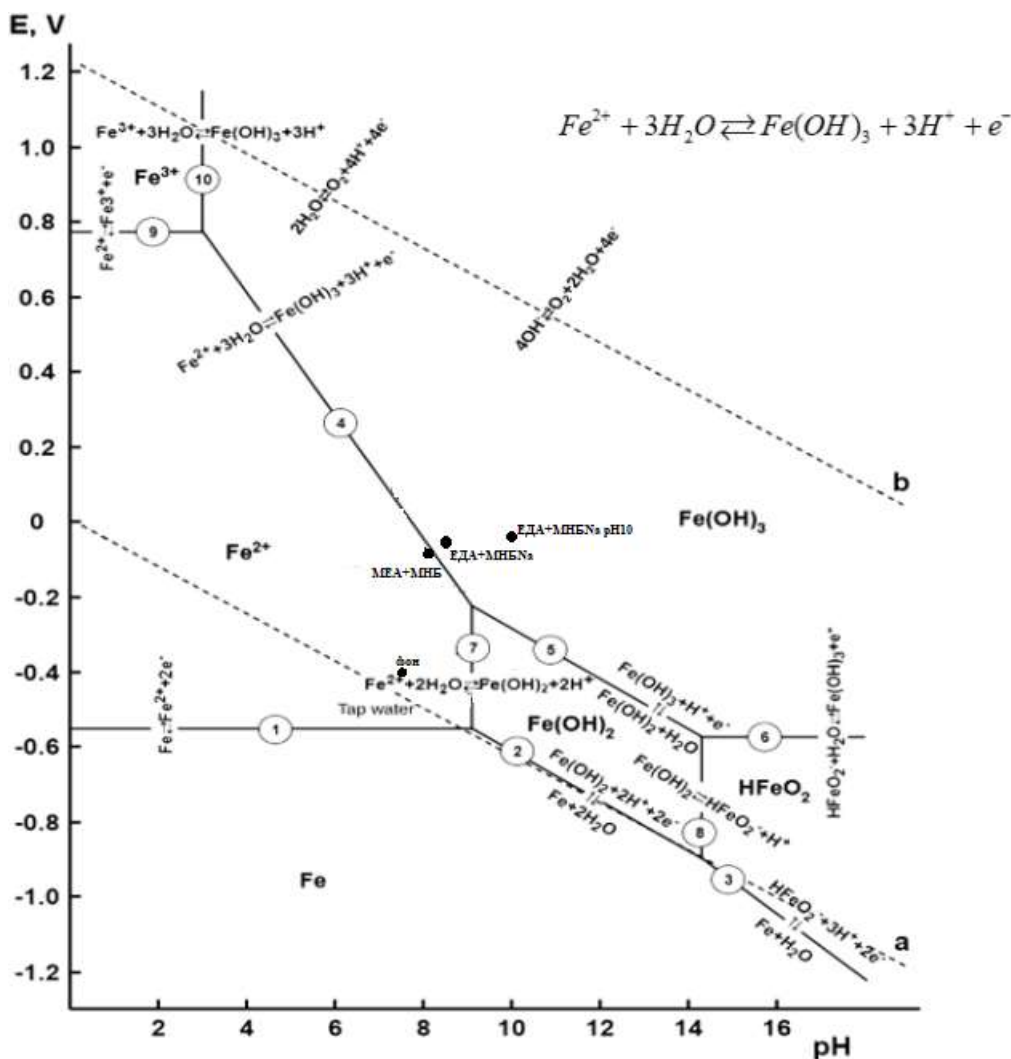


Рис. 2.1. Діаграма Пурбе

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

потенціали усіх можливих рівноваг в залежності від рН середовища розраховувались за рівнянням Нернста.

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

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

При подальшому підвищенню рН утворюються іони  $\text{HFeO}_2^-$ , як наслідок деякої амфотерності сполук феруму (II), і які існують у рівновазі з  $\text{Fe}(\text{OH})_2$ .

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

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

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

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

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

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

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

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

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

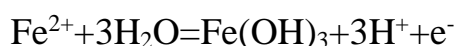
Лінії 3, 6, 8 обмежують область існування іонів  $\text{HFeO}_2^-$ .

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

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

Діаграма Пурбе дозволяє визначити області електродних потенціалів і рН за яких можна забезпечити металів від корозії. Наприклад при значному зміщенні електродного потенціалу в бік позитивних значень забезпечується анодний захист, а при зміщенні потенціалу в бік негативних захист – катодний захист.

Для забезпечення ефективного проти корозійного захисту сталі інгібіторним методом необхідно систему  $\text{Fe}-\text{H}_2\text{O}$  в область термодинамічної стійкості заліза у вигляді гідратованих оксидів феруму(III) ( $\text{Fe}(\text{OH})_3$ )[15]. Для фазового переходу:



Необхідним є зміщення електродного потенціалу сталі в бік позитивних значень і кислотності середовища до рН 10-12. Такий ефект забезпечують композиції оксоаніонів з сольовими пасиваторами. Оксоаніони (нітрит, хлорат, бромат, йодат) відновлюються в лужному середовищі за рахунок асиміляції електрона, який звільняється при фазовому переході, і забезпечують формування на поверхні сталі оксидних захисних фазових плівок. В свою чергу сольові пасиватори (силікат, фосфат, карбонат) гідролізують в наслідок чого середовище стає лужним і зв'язують гідратовані іони  $\text{Fe}^{2+}$  у важко розчинні солі (силікат, карбонат і гідрофосфат феруму).

Таким чином застосування діаграми Пурбе дозволяє визначити електродні області електродних потенціалів і рН за яких можлива ефективна пасивація сталі, а також є основою цілеспрямованого створення синергічних композицій інгібіторів на базі оксоаніонів і сольових пасиваторів.

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

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

В роботі [18] показана висока ефективність бінарних інгібіторних композицій на основі оксоаніонів з сольовими пасиваторами і оксоаніонів з адсорбційними амінами. Як показали дослідження [18] ці композиції інгібіторів утворюють змішані захисні фазові плівки, гідратованих оксидів феруму(III) з

важко розчинними солями феруму(II), які характеризуються рівномірною морфологією поверхні і повною відсутністю корозійних пітінгових вражень. Наприклад, бінарна композиція на основі нітриту натрію і силікату натрію утворює неметалеві фази гідратованого оксиду феруму(III) і важко розчинного силікату феруму (II), силікат натрію у водному розчин гідролізує з утворенням гідроксид іонів (рН 10-11), що сприяє відновленню нітриту натрію. Ввідповідно до діаграми Пурбе інгібіторна композиція нітрит-силікат забезпечує перехід системи Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічної стійкості Fe(OH)<sub>3</sub> в наслідок утворення лужного середовища і зміщення електродного потенціалу сталі в бік позитивних значень. Подібні ефекти спостерігаються в присутності інших композицій оксоаніонів з сольовими пасиваторами (хлорат-силікат; хлорат-фосфат та ін.).

Показано що для бінарних композицій інгібіторів з різним механізмом дії характерне явище синергізму, яке залежить від природи компонентів і співвідношення їх концентрацій в розчинах. Синергізм розглядається як явище нададитивності, тобто ефективність композицій інгібіторів є більшою за суму ефективностей її компонентів у разі їх окремого використання. Так як синергічні суміші інгібіторів є більш ефективними, ніж окремі компоненти цих сумішей, їх широко використовують для захисту металів від електрохімічної корозії. Зазвичай це суміші аніоно- та катіоноактивних ПАР у кислих середовищах [19], неорганічні пасиватори з органічними ПАР та суміш окисних та сольових пасиваторів [20] у нейтральних середовищах.

Найефективніший інгібіторний захист від електрохімічної корозії може бути досягнутий при оптимізації концентрацій і складу суміші інгібіторів, беручи до уваги механізм дії інгібітору та умови використання. Для визначення екстремумів ефективності бінарних інгібіторних композицій доцільним є використання методу ізомолярних серій. Він полягає у застосуванні розчинів з різним співвідношенням молярних концентрацій інгібіторних добавок, але з їх сталою сумарною концентрацією в бінарних композиціях. Вперше цей метод був застосований Остромислінським і Жобом для визначення складу комплексних сполук. Пізніше його застосовували Балезін, Путілова і Бараннік для визначення екстремумів інгібування сталі в кислотних середовищах органічними добавками. Для оптимізації складу бінарних інгібіторних композицій спрямованих на захист сталі при корозії у нейтрально водно-сольових середовищах в перше цей метод запропонував професор В.М. Ледовських. Дослідження за методом ізомолярних серій показали, що в бінарних сумішах інгібіторів, на основі нітриту-силікату, нітриту-фосфату а

також хлорату-силікату, хлорату-фосфату, такий екстремум спостерігається за співвідношенням молярних концентрацій оксоаніонів з сольовими пасиваторами як 1:2. Також показано наявність синергічних максимумів в сумішах оксоаніонів з адсорбційними амінами за співвідношенням концентрацій нітриту і триетаноламіну як 1:1. За результатами потенціостатичних поляризаційних досліджень електрохімічної поведінки сталі в присутності бінарних композицій оксоаніонів з сольовими пасиваторами в усіх випадках спостерігається наявність області пасивації в широкому діапазоні потенціалів (1В) і мінімальні значення густини струму повної пасивації (1-3 мкА/см<sup>2</sup>), що свідчить про поновний захист сталі від корозії в нейтральних водно-сольових середовищах.

В роботі [21] розглядається інгібування сталі синергічними композиціями органічних інгібіторів добутих з відходів екстракту жмиху абрикосу було виділено тимол, бензальдегід та 2-фенілацетальдегід. Композиції цих речовин дозволили ефективно захистити сталь Ст-3 від атмосферної корозії.

Робота [22] присвячена інгібуванню сталі в кислотному середовищі вторинними амінами із заміниками триазолоазепінметил та арилу. Показана залежність інгібуючої дії органічних інгібіторів від рН середовища і визначино екстремум їх ефективності у соляній кислоті за рН 0.7-1.

В роботі [23] розглянуто інгібування сталі в розчинах кислот в присутності інгібіторів HOSP-10 та TIS-5 сталі 20 максимальна ефективність такого типу інгібіторів спостерігається у середовищі 5% HCl за температури 60°C.

У роботі [24] розглядається адсорбція N-алкілованих хінолінів на поверхні заліза. Було проведено моделювання за допомогою програм Accelrys Material Studio 5.0 та COMPASS.

## **Висновки до розділу 2**

- Інгібіторний метод захисту полягає в створенні на поверхні металу захисних пасивних плівок
- За механізмом дії інгібітори поділяються на оксоаніони, сольові пасиватори і адсорбційні аміни
- оксоаніони (нітрит, хлорат, бромат, йодат) адсорбуються на поверхні металу за рахунок електронних пар на гібродних орбіталах центральних



атомів. Наступним етапом їх дії є відновлення і створення на поверхні металу оксидних захисних фазових плівок.

- Сольові пасиватори ( силікати, карбонати, фосфати) утворюють з катіонами  $Fe^{2+}$  важко розчинні солі які блокують поверхню металу і перешкоджають доступу кисню до поверхні.
- Адсорбційні аміни (триетаноламін, моноетаноламін, етилендіамін) адсорбуються на поверхні металу за наявності активних пар електронів на гібридних орбіталах атому нітрогену, і зміщують рН у бік лужного середовища.
- Синергічні композиції інгібіторів мають набагато більшу ефективність порівняно з дією індивідуальних інгібіторних добавок.
- Використання діаграми Пурбе дозволяє визначити області потенціалів і рН за яких відбувається ефективна пасивація металів.

### Розділ 3. Експериментальна частина

Експериментальна частина уособлює у собі дослідження електрохімічної корозії сталі 08-кп у нейтральному водно-сольовому розчині ( $0.3\text{г/дм}^3$  NaCl,  $Na_2SO_4$ ,  $NaHCO_3$ ) у присутності інгібуючих речовин. Під час виконання дослідів використовувалися методи ізомольарних серій, масометричний метод, потенціометрію, визначення потенціалу корозії.

#### 3.1 Вихідні данні

##### Сталь 08-кп

Характеристика, хімічний склад, властивості, твердість.

Хімічний склад (Таблиця 3.1)

Хімічний елемент	%
Кремній (Si), не більше	0.03
Мідь (Cu), не більше	0.25
Арсен (As), не більше	0.08
Манган (Mn)	0.25-0.50

Нікель (Ni), не більше	0.25
Фосфор (P), не більше	0.035
Хром (Cr), не більше	0.10
Сірка (S), не більше	0.04

Температура критичних точок (Таблиця 3.2)

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

Фізичні властивості сталі 08кп (Таблиця 3.3)

Температура випробовування, °C	20	100	200	300	400	500	600	700	800	900
Модуль нормальної пружності, E, ГПа	203	207	182	153	141					
Густина, $\rho$ , кг/см <sup>3</sup>	7871	7846	7814	7781	7745	7708	7668	7628	7598	7602
Коефіцієнт теплопровідності Вт/(м · °C)	63	60	56	51	47	41	37	34	30	27
Питомий електроопір ( $\rho$ , НОм · м)	147	178	252	341	448	575	725	898	1073	1124

Температура 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 (а, 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

#### м-нітробензойна кислота (Таблиця 3.4)

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

#### Моноетаноламін (Таблиця 3.5)

Показники	норматив	
Колір, Pt-Co	≤ 10	4
Вода,%	≤ 0,3	0,07
Моноетаноламін,%	≥ 99,7	99,90
Діетаноламін,%	≤ 0,10	0,00
Триетаноламін,%	≤ 0,10	0,00

#### Етилендіамін (Таблиця 3.6)

##### Показники якості

№	Показник	Норматив	Випробування
1	Вміст основної речовини,%	≥99,9	Відповідає
2	Показник заломлення, n <sub>D</sub> <sup>20</sup>	1,456-1,457	Відповідає
3	Вода ,%	≥0,3	Відповідає
4	Колір (АРНА),%	15	Відповідає

## 3.2 Методика виконання роботи

### 3.2.1 Масометричне визначення швидкості корозії

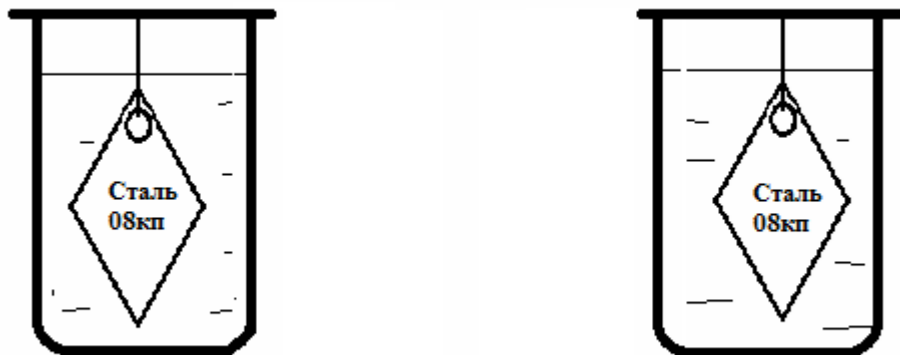
Швидкість протікання корозії сталі у фоновому нейтральному водно-сольовому розчині і у розчинах з інгібіторними добавками була визначена масометричним методом за ГОСТ 9.506-87 упродовж 168 годин при температурі 17°C[25].

У якості зразків сталі були використані тонкі стлаєві пластинки, які мають загальну площу поверхні 10см<sup>2</sup>. Попередня підготовка зразків виконувалась за допомогою наждакового паперу почергової зернистості P240, P500, P800 відповідно. Після обробки наждаковим папером зразки ретельно промивали почергово стічною водою, концентрованим розчином етанолу та дистильованою водою. Потім зразки склали на фільтрувальний папір і поставили у сушильну шафу марки «», за температури 70°C на 10хв.

Після попередньої обробки зразків, відбувалося їх зважування на аналітичних терезах («ОНАУС»<sup>®</sup> «Pioneer»<sup>™</sup>) з точністю до четвертого знаку. Наступною дією було підвішування зразкув за допомогою риболовної жилки на склянні стрижні які були поміщені у хімічні стакани місткістю 250мл. Зразки розміщувались таким чином, щоб від кожної стінки та дна була відстань не менше ніж 1см.

Розчини інгібуючих речовин і композицій готували на основі фонового розчину моделі водопровідної води наступного складу: 0,3г/дм<sup>3</sup>, NaCl, Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, NaHCO<sub>3</sub>. м-нітробензойну кислоту нейтралізували лугом до рН 8,4, це значення відповідає значенню рН розрахованого за формулами рН гідролізу солі.

Стакани зі зразками заповнювали попередньо підготовленими розчинами інгібуючих речовин об'ємом 100см<sup>3</sup>, відношення об'єму розчину до площі зразка становило 10:1. Випробування проводили 168 годин за температури 17°C. Після випробування зразки промивали під стічною водою, протирали м'якою гумкою та висушували у сушильній шафі. Наступним етапом після висушування було зважування зразків на електронних терезах. Далі обраховували масометричний показник (K<sub>м</sub>), коефіцієнт гальмування (γ), ступінь захисту (Z).



**Фоновий розчин МВВ      Фоновий рочин + Інгібітор**

Рис 3.1. Випробування

### 3.2.2 Метод ізомолярних серій

#### Поняття

Для визначення синергічних екстремумів ефективності бінарних композицій інгібіторів на основі м-нітробензоату і адсорбційних амінів використовували метод ізомолярних серій. Цей метод полягає у використанні розчинів з різним співвідношенням молярних концентрацій компонентів зі сталюю їх концентрацією у бінарних сумішах.

#### Таблиці приготування розчинів

Таблиця 3.7. Серія 1 моноетаноламін та м-нітробензойна кислота (загальна концентрація 0,006 моль/дм<sup>3</sup>)

№ Стакану	Моноетаноламін (моль/дм <sup>3</sup> )	М-нітробензойна кислота (моль/дм <sup>3</sup> )
1	0,006	0,000
2	0,004	0,002
3	0,003	0,003
4	0,002	0,004
5	0,000	0,006

Таблиця 3.8. Серія 2 етилендіамін та м-нітробензоат натрію (загальна концентрація 0,01 моль/дм<sup>3</sup>)

№ Стакану	Етилендіамін (моль/дм <sup>3</sup> )	М-нітробензоат натрію (моль/дм <sup>3</sup> )
1	0,0100	0,0000

2	0,0067	0,0033
3	0,0050	0,0050
4	0,0033	0,0067
5	0,0000	0,0100

### 3.2.3 Потенціометрія

Для вимірювання рН використовують метод прямого потенціометричного аналізу [26].

Для вимірювання активності  $H^+$ -іонів використовують індикаторні електроди, які у широких областях рН підпорядковані лінійному рівнянню:

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

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

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

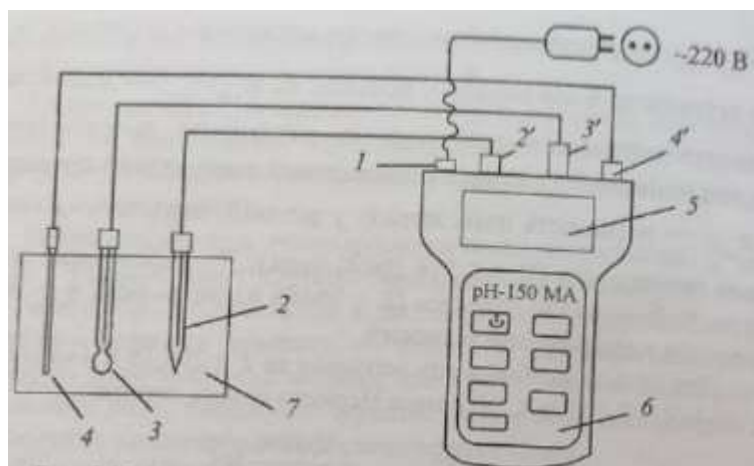


Рис 3.1. Схема устаткування для потенціостатичних вимірювань:

1 – гніздо підключення блоку мережевого електричного живлення; 2,2' - електрод порівняння та роз'їм для його підімкнення до приладу; 3,3' - скляний або комбінований індикаторний електрод та роз'їм для його підімкнення до приладу; 4,4' - датчик температури та роз'їм для його підімкнення до приладу;

5 – рідкокристалічний дисплей; 6 – панель керування; 7 – досліджуваний розчин.

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

Корозійний потенціал визначали за допомогою високоомного вольтметра. Вимірювання проводили до стабілізації показань вольтметра, зазвичай 20-30 хвилин, що свідчить про урівноваження катодної та анодної реакцій. Так як корозійний потенціал не є рівноважним потенціалом його неможливо розрахувати за допомогою рівняння Нернста.

Так як при вимірюванні потенціалу (рис 3.3) ми не мали можливості застосовувати водневий електрод, використовувався хлорсрібний електрод. Потенціал хлорсрібного електрода відносно водневого відомий і становить  $+0,201 \pm 3\text{В}$ . Для зручності беремо  $+0,2\text{В}$ . Для перерахунку на водневу шкалу використовуємо просте правило: якщо електродний потенціал відносно хлорсрібного електроду позитивний, тоді для перерахунку його на водневу шкалу віднімаємо  $0,2\text{В}$ ; якщо електродний потенціал відносно хлорсрібного електрода негативний, тоді для перерахунку на водневу шкалу додаємо  $0,2\text{В}$ .

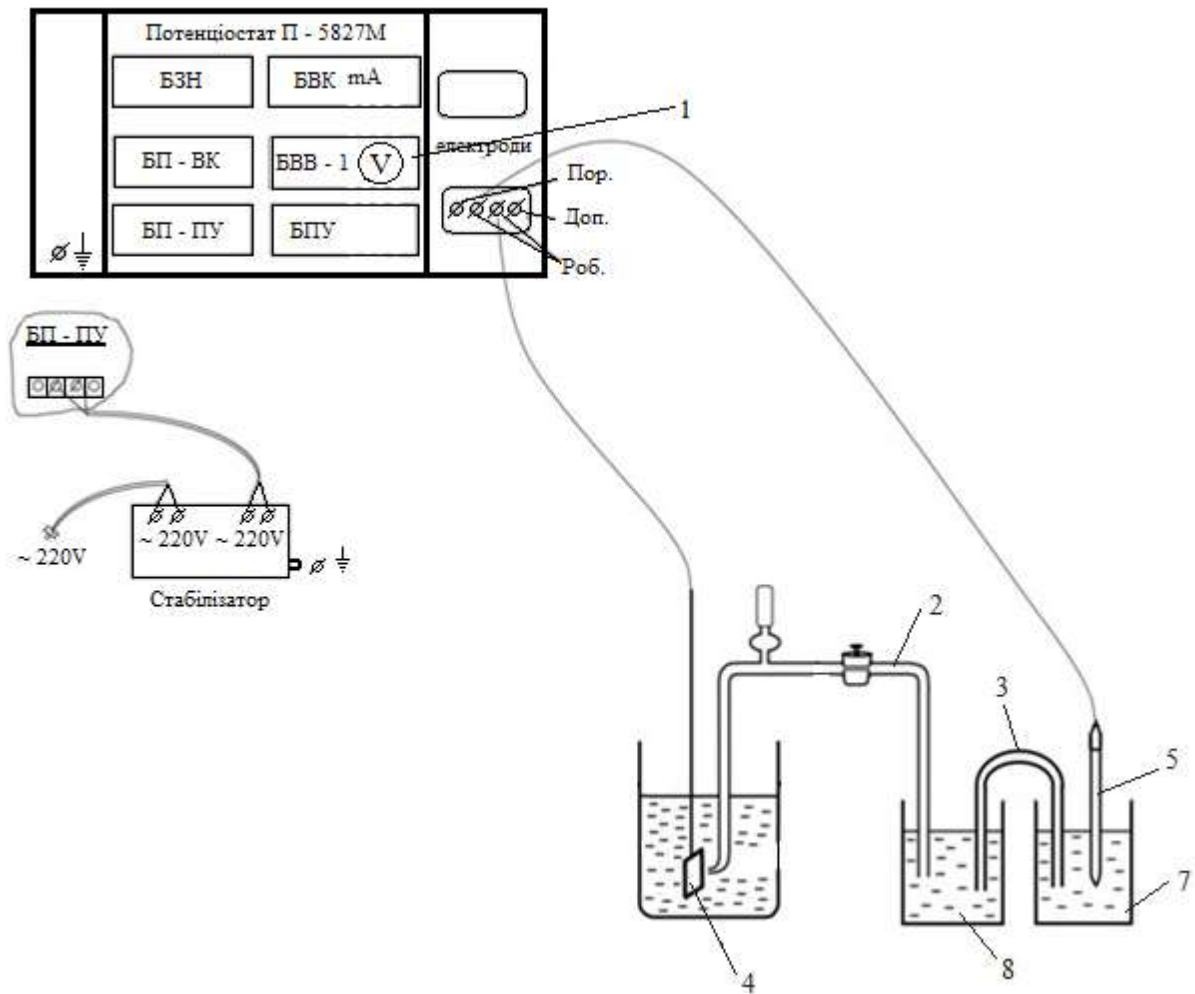
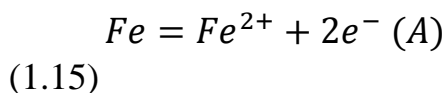
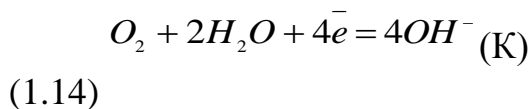


Рис 3.3. Установа для вимірювання корозійного потенціалу: 1 – високоомний вольтметр; 2 – капіляр Лугіна; 3 – агар-агаровий місток; 4 – робочий електрод, занурений у досліджуваній розчин; 5 – хлорсрібний електрод порівняння; 7 – ємність з розчином KCl; 8 – допоміжна ємність.

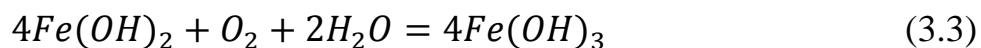
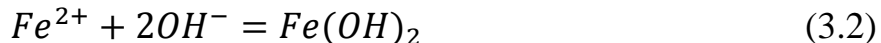
### 3.3. Обговорення результатів

В нейтральних водно-сольових середовищах переважно перебігають процеси електрохімічної корозії з кисневою деполяризацією. Катодний процес корозії полягає у відновленні розчиненого у воді кисню до гідроксид іонів, а анодний процес у окисненні сталі в активній області.





Вторинні реакції корозії відбуваються в розчині електроліту і кінцевим їх продуктом є гідроксид феруму(III).



Одним із найбільш ефективних і економічно обґрунтованих методів захисту сталі від корозійних процесів є інгібіторний метод.

Інгібітори- це речовини, які додають в агресивне корозійне середовище, у невеликих кількостях, що дозволяє перевести метал у стійкий пасивний стан за рахунок утворення на його поверхні захисних фазових плівок. За механізмом дії інгібітори поділяють на оксоаніони, інгібітори сольової пасивації і адсорбційні інгібітори. В данній роботі в якості інгібіторів м-нітробензойну кислоту, моноетаноламін та етилендіамін.

В наслідок великих розмірів молекули і розподілу  $\pi$ -електронів, в залежності від взаємного розташування карбоксильної і нітро груп, м-нітробензоат має високу схильність до деформації і можливість відновлення під час катодної реакції. Про це свідчить значення його електродного потенціалу яке становить -0,12.

Механізм дії органічних амінів полягає в їх адсорбції на поверхні сталі за рахунок наявності активної пари електронів на гібридній орбіталі атому нітрогену, що призводить до зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень. Гідроліз амінів у нейтральних середовищах забезпечує зміщення рН у бік лужних значень 8.4-9.5.

Використання індивідуальних інгібіторів, як показали наші дослідження, має помірну ефективність. Для підвищення ефективності протикорозійного захисту сталі, більш доцільним є створення на основі індивідуальних інгібіторних добавок бінарних композицій інгібіторів синергічної дії. Досліджували композиції на основі м-нітробензойної кислоти, або її солі, з моноетаноламіном та етилендіаміном.

Наявність екстремумів інгібуючої дії таких композицій визначали методом ізомольарних серій. Цей метод полягає у використанні розчинів з різним співвідношенням молярних концентрацій компонентів зі сталою їх концентрацією у бінарних сумішах. На рисунку 3.4 наведені залежності ступіня захисту  $Z$  від співвідношення молярних концентрацій моноетаноламіну та м-нітробензойної кислоти з сумарною їх концентрацією 0,006 моль/дм<sup>3</sup>. З рисунку

3.4 можна бачити що екстремум проти корозійного захисту сталі ( $Z=52.38\%$ ) за співвідношення концентрації моноетаноламіну та м-нітробензойної кислоти як 1:1. Це підтверджується графіком зміни рН (рисунок 3.5), екстремум якого знаходиться при співвідношенні концентрацій компонентів 1:1.

Ефективність протикорозійного захисту м-нітробензойної кислоти була підвищена за рахунок її нейтралізації лугом. Нейтралізована м-нітробензойна кислота була використана у другій ізомолярній серії разом з етилендіаміном. На рисунку 3.6 наведена залежність коефіцієнту гальмування  $\gamma$  від співвідношення концентрацій м-нітробензоату натрію і етилендіаміну. З графіку можна бачити, що екстремум протикорозійного захисту не спотерігається, а максимальний захист  $\gamma=18$  спостерігається при використанні м-нітробензоату натрію.

Для перевірки, чи відбувається синергізм компонентів суміші етилендіаміну та м-нітробензоату натрію, була досліджена ізомолярна серія №3 з сумарною концентрацією етилендіаміну та м-нітробензоату натрію  $0,03$  моль/дм<sup>3</sup> за рН 10. На рисунку 3.8 приведений графік залежності коефіцієнту гальмування від співвідношення концентрацій компонентів в ізомолярній серії. Максимальне значення коефіцієнту гальмування дорівнює 87,21. З графіку можна бачити, що максимальне значення коефіцієнту гальмування спостерігається як під час використання індивідуального м-нітробензоату натрію, так і за співвідношення концентрацій м-нітробензоату та етилендіаміну як 1:1.

Було досліджено залежність корозійного потенціалу сталі 08кп в присутності інгібіторних композицій на основі м-нітробензоату натрію та етилендіаміну з сумарною концентрацією  $0,03$  моль/дм<sup>3</sup> від співвідношення концентрацій компонентів. З рисунку 3.9 можна бачити екстремальне зростання корозійного потенціалу за співвідношення молярних концентрацій компонентів як 1:1. Що свідчить про ефективну пасивацію сталі в присутності цієї інгібіторної композиції.

Для визначення областей електродних потенціалів і рН, за яких відбувається процес пасивації сталі в присутності інгібіторних композицій синергічної дії, доцільно застосовувати діаграму Пурбе. Ця діаграма являє собою залежність електродних потенціалів усіх можливих рівноваг в системі Fe-H<sub>2</sub>O від рН середовища. Лінії діаграми поділяють площину графіку на області термодинамічної стійкості заліза у вигляді певних форм(іонів або сполук). В нейтральному водно-сольовому розчині за електродного потенціалу  $-0,4\text{В}$  і рН

7,3 продуктом корозії заліза є гідратовані іони  $Fe^{2+}$ . Для забезпечення ефективного протикорозійного захисту сталі за допомогою інгібіторних композицій необхідним є перехід системи Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічно стійких гідратованих оксидів феруму(III) (Fe(OH)<sub>3</sub>). Необхідними умовами такого переходу є зміщення корозійного потенціалу в бік позитивних значень і збільшення рН до 9-11. Застосування інгібіторної композиції на основі моноетаноламіну та м-нітробезнойної кислоти забезпечує корозійний потенціал -0,0075В та рН 8.1. Такі значення потенціалу і рН не дозволяють перейти системі Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічної стійкості гідратованих оксидів феруму(III), де відбувається ефективна пасивація металів. Застосування м-нітробензойної кислоти призводить до зміщення електродного потенціалу сталі до -0,12В а рН до 3.6., що залишає систему Fe-H<sub>2</sub>O в області термодинамічної стійкості катіонів  $Fe^{2+}$ . Результати визначення електродного потенціалу сталі і рН розчину в присутності моноетанол аміну показали E=-0,05 а рН 7,8, що залишає систему Fe-H<sub>2</sub>O в області термодинамічної стійкості катіонів  $Fe^{2+}$ . Присутність у розчину м-нітробензоату натрію призвело до зміщення електродного потенціалу сталі до +0,03В а рН до 8,4, чого не достатньо для переведення системи Fe-H<sub>2</sub>O у зону термодинамічної стійкості Fe(OH)<sub>3</sub>. Використання м-нітробензоату за рН 10 призводить до зміщення корозійного потенціалу сталі до -0,038, що дозволяє перевести систему Fe-H<sub>2</sub>O в область гідратованих оксидів феруму(III). Подібний ефект пасивації сталі спостерігається під час використання композиції етилендіаміну з м-нітробензоатом натрію за рН 10, що забезпечує зміщення корозійного потенціалу до -0,036 В.

Таблиця 3.9. Вихідні данні ізомолярної серії(1) моноетаноламін/м-нітробензойна кислота

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Моноетаноламін, моль/дм <sup>3</sup>	0	0,006	0,004	0,003	0,002	0
М-нітробензойна кислота, моль/дм <sup>3</sup>	0	0	0,002	0,003	0,004	0,006
рН	7,6	7,8	6,9	8,1	5,7	3,6
Електродний потенціал, В	-0,44	-0,05	-0,07	-0,08	-	-0,12
Маса зразків до випробування, г	1,0488	1,0449	1,0648	1,0661	1,0873	1,0589
Маса зразків	1,0362	1,0318	1,0280	1,601	1,0765	1,0525

після випробування, г						
Зміна маси зразків, г	0,0126	0,0131	0,036/8	0,0060	0,0108	0,0064

Таблиця 3.10. Результати ізомольної серії(1) моноетаноламін/м-нітробензойна кислота

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Моноетаноламін, моль/дм <sup>3</sup>	0	0,006	0,004	0,003	0,002	0
М-нітробензойна кислота, моль/дм <sup>3</sup>	0	0	0,002	0,003	0,004	0,006
Масометричний показник К <sub>М</sub>	7.5*10 <sup>-2</sup>	7.7976*10 <sup>-2</sup>	2.1905*10 <sup>-1</sup>	3.5714*10 <sup>-2</sup>	6.4286*10 <sup>-2</sup>	3.8095*10 <sup>-2</sup>
Коефіцієнт гальмування γ	1	0,9618	0,3424	2,1000	1,1667	1,9688
Ступінь захисту Z, %	0	-3,97	-192,06	52,38	14,29	49,21

Таблиця 3.11. Вихідні данні ізомольної серії(2) етилендіамін/м-нітробензоат натрію

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Етилендіамін моль/дм <sup>3</sup>	0	0,01	0,0067	0,005	0,0033	0
М-нітробезоат натрію моль/дм <sup>3</sup>	0	0	0,0033	0,005	0,0067	0,01
pH	7,6	8,4	-	8,4	-	8,4
Електродний потенціал, В	-0,44	-0,13	-	-0,05	-	+0,03
Маса зразків до випробування, г	1,0488	1,0247	1,0643	1,0192	1,0513	1,0164
Маса зразків	1,0362	1,0060	1,0587	1,0184	1,0503	1,0157

після випробування, г						
Зміна маси зразків, г	0,0126	0,0187	0,0056	0,0008	0,0010	0,0007

Таблиця 3.12. Результати ізомолярної серії(2) етилендіамін/м-нітробензоат натрію

	фон	№1	№2	№3	№4	№5
Етилендіамін моль/дм <sup>3</sup>	0	0,01	0,0067	0,005	0,0033	0
М-нітробензоат натрію моль/дм <sup>3</sup>	0	0	0,0033	0,005	0,0067	0,01
Масометричний показник К <sub>М</sub>	7.5*10 <sup>-2</sup>	7.5*10 <sup>-2</sup>	0,0333	4,7619*10 <sup>-3</sup>	5,9524*10 <sup>-3</sup>	4,1667*10 <sup>-3</sup>
Коефіцієнт гальмування γ	1	1	2,25	15,75	12,6	18
Ступінь захисту Z, %	0	0	55.56	93.65	92.06	94.44

Таблиця 3.13. Вихідні данні ізомолярної серії(3) етилендіамін/м-нітробензоат натрію

	фон	№1	№2	№3
Етилендіамін моль/дм <sup>3</sup>	0	0,03	0,015	0
М-нітробензоат натрію моль/дм <sup>3</sup>	0	0	0,015	0,03
pH	7,6	10	10	10
Електродний потенціал, В	-0,44	-0,103	-0,036	-0,038
Маса зразків до випробування, г	1,0488	1,0452	1,0851	1,0512

Маса зразків після випробування, г	1,0362	1,0216	1,0850	1,0512
Зміна маси зразків, г	0,0126	0,0236	0,0001	0,0001

Таблиця 3.14. Результати ізомольної серії(3) етилендіамін/м-нітробензоат натрію

	фон	№1	№2	№3
Етилендіамін моль/дм <sup>3</sup>	0	0,03	0,015	0
М-нітробензоат натрію моль/дм <sup>3</sup>	0	0	0,015	0,03
Масометричний показник K <sub>М</sub>	7.5*10 <sup>-2</sup>	0,204	8,6*10 <sup>-4</sup>	8,6*10 <sup>-4</sup>
Коефіцієнт гальмування γ	1	0,37	87,21	87,21
Ступінь захисту Z,%	0	-170,3	98,85	98,85



Рис. 3.4. Графік залежності ступеню захисту при корозії сталі від співвідношення концентрацій моноетаноламіну та м-нітробензойної кислоти, за їх загальної концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

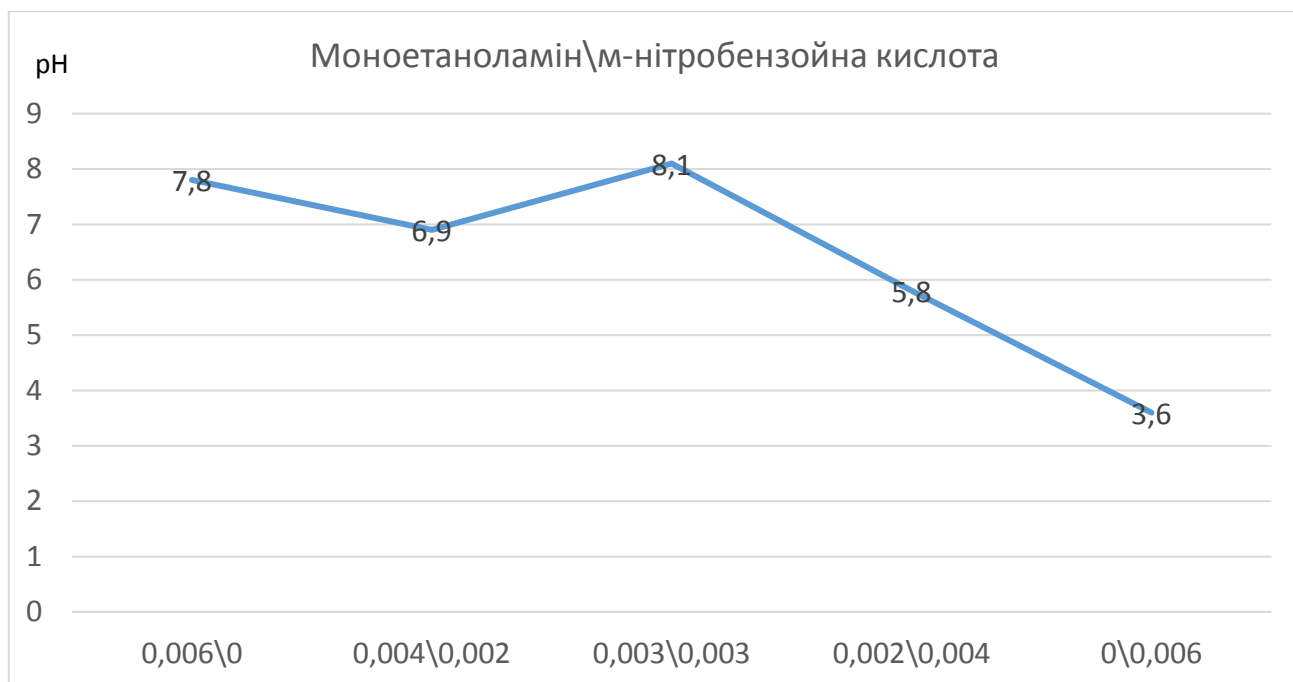


Рис. 3.5. Графік залежності рН середовища від співвідношення концентрацій моноетаноламіну та м-нітробензойної кислоти, за їх загальної концентрації 0,006 моль/дм<sup>3</sup>.



Рис. 3.6. Графік залежності коефіцієнту гальмування корозії сталі від співвідношення концентрацій етилендіаміну та м-нітробензоату натрію, за їх загальної концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

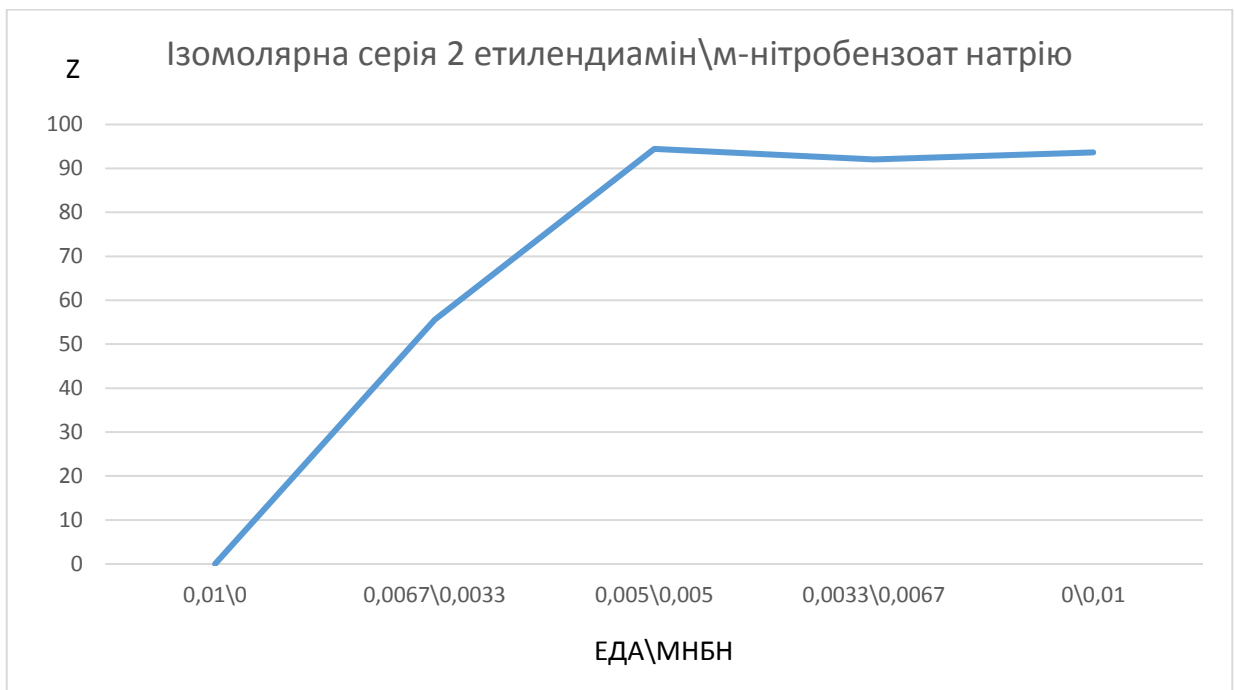




Рис. 3.7. Графік залежності ступеню захисту при корозії сталі від співвідношення концентрацій етилендіаміну та м-нітробензоату натрію, за їх загальної концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.

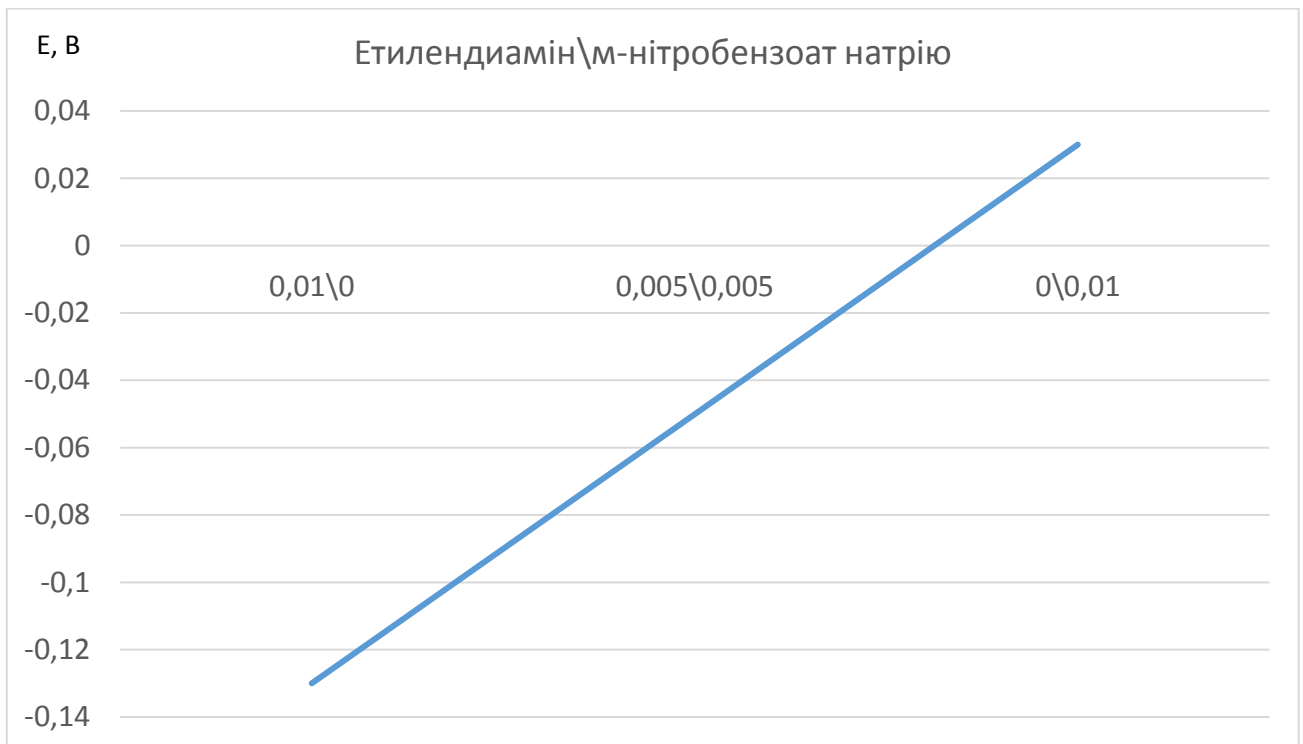


Рис. 3.8. Графік залежності корозійного потенціалу сталі від співвідношення концентрацій етилендіаміну та м-нітробензоату натрію, за їх загальної концентрації 0,01 моль/дм<sup>3</sup>.



Рис. 3.8. Графік залежності коефіцієнту гальмування корозії сталі від співвідношення концентрацій етилендіаміну та м-нітробензоату натрію, за їх загальної концентрації 0,03 моль/дм<sup>3</sup>.

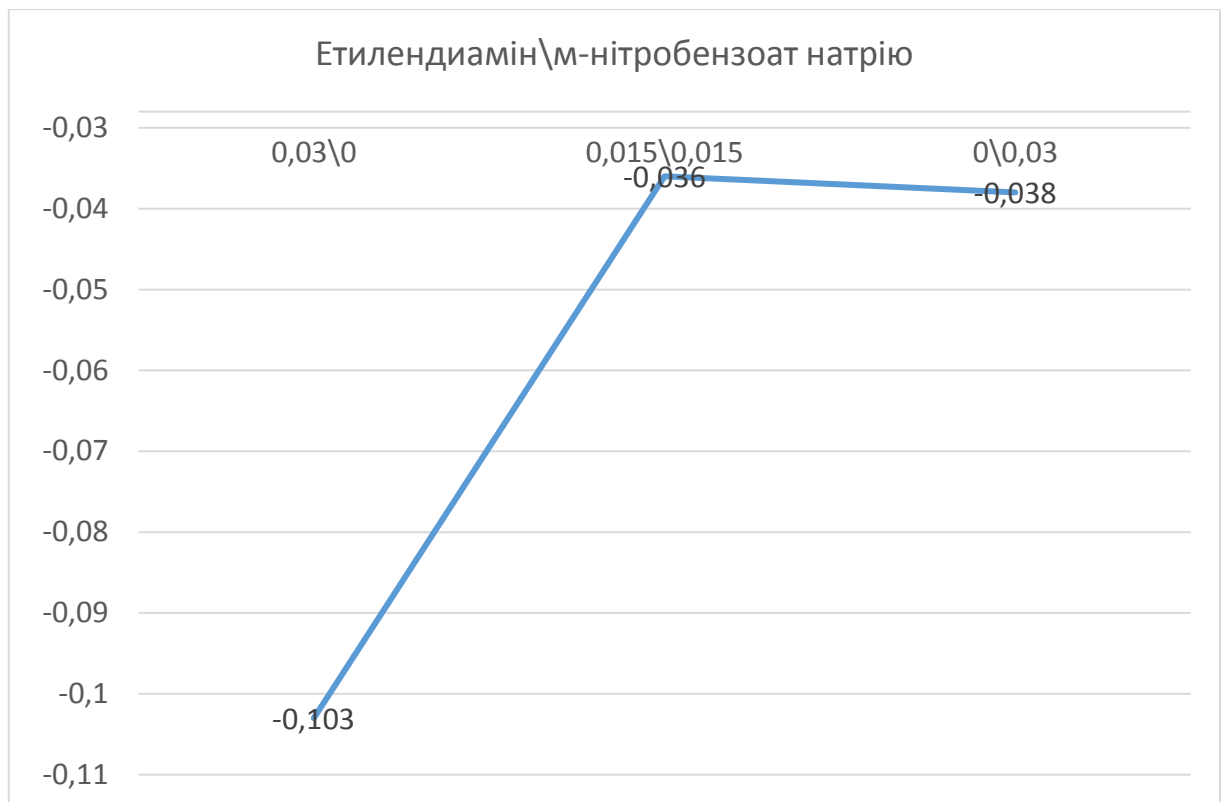


Рис. 3.9. Графік залежності потенціалу корозії сталі від співвідношення концентарцій етилендіаміну та м-нітробензоату натрію, з їх сумарною концентрацією 0,03 моль/дм<sup>3</sup>.

## Висновки

- Застосування інгібіторів дозволяє ефективно захищати метали від корозії в нейтральних водно-сольових середовищах.
- Більш високу ефективність, порівнянно з дією індивідуальних інгібіторів, показало застосування сумішей на їх основі, що було підтверджено результатами масометричних досліджень. В сумішах на основі м-нітробензоату з етилендіаміном або моноетаноламіном, виявляється явище синергізму.
- Нами показано що для сумішей інгібіторів різного механізму дії характерно наявність синергічних екстремумів, які були визначені методом ізомолярних серій.
- В композиції інгібіторів на основі м-нітробензоату натрію з етилендіаміном спостерігається синергічний екстремум за співвідношення молярних концентрацій як 1:1.
- Для пояснення механізму дії окремих інгібіторів і їх сумішей була застосована діграма Пурбе Fe-H<sub>2</sub>O. Показано, що високі захисні властивості бінарних сумішей досягаються за рахунок переведенням системи Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічної стійкості фазової поверхневої плівки Fe(OH)<sub>3</sub>.
- Одержані результати доцільно використовувати для цілеспрямованого створення синергічних інгібіторних композицій які забезпечують ефективний захист сталі від корозії.

### Список бібліографічних посилань використаних джерел:

1. Погребова І.С. Інгібітори корозії – П. КПІ ім. Ігоря Сікорського, 2018, 281 с.
2. Улиг Г.Г., Рєви Р.У. Коррозия и борьба с ней.-Л.:Химия, 1989, 456с.
3. Плудек В. Защита от коррозии на стадии проектирования.-М.:Мир, 1980.-438с.
4. Мудрук А.С., Гончаренко П.В. Коррозия и вопросы конструирования.-К.. 'Техніка, 1982.-135 с.
5. Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии / Под ред. И.В. Семеновой – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2002. – 336.
6. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія.- К.: Либідь, 1993.-544 с.
7. Бэкман В., Швенк В. Катодная защита от коррозии. Справочник.- М.:Металлургия, 1984, 495с.
8. Кузуб В.С. Анодная защита технологического оборудования.- М.:Металлургия, 1989, 96с.
9. Антропов Л.И., Макушин Е.М., Панасенко В.Ф. Ингибиторы коррозии металлов.-К. 'Техніка, 1981.-183 с.
10. Розенфельд И.Л. Ингибиторы коррозии. М., «Химия», 1977, 352 с.
11. Розенфельд И.Л. Персианцева В.П. Ингибиторы атмосферной коррозии. М.: Наука, 1985, 278 с.
12. Персианцева В.П., Розенфельд И.Л., Кербелева И.Я. Полярографическое исследование процессов восстановления нитробензоатов аминов. – В кн.: Коррозия и защита металлов. М.: Наука, 1970, 133-140 с.
13. Foster G.O., Oaces B.D., Kucera C.H. Acetylenic corrosion inhibitors. – Industr. and Eng. Chem., 1959, vol. 51, N 7, p. 825-828.
14. Hackerman N., Hund R.A., Annand R.R. Somastructural effect of organic-N-containing compounds on corrosion inhibition. – Corrosion, 1962, vol. 18, N 1, p. 39-44.
15. Ледовських В.М., Левченко С.В. Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-сольових середовищах. Вісник НАУ. 2008. №4, 6 с.
16. Антропов Л.І. Теоретична електрохімія: підруч. – К.: Либідь, 1993. – 544 с.
17. Скорчелетти. Теоретические основы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1973. – 263 с.

18. Ледовських В.М., Левченко С.В., Тулаінов С.М. Синергічні екстремуми сумішей корозії металів у водно-сольових розчинах. - Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2013. - №6. 5 с.
19. Алцибеева А. И., Левин С. З. Ингибиторы коррозии металлов. – Л.: Химия, 1968. – 264 с.
20. Ледовских В. М. Синергическое ингибирование коррозии стали в нейтральных средах композициями азотистых органических оснований с нитритом натрия // Защита металлов. – 1983. – 19, № 1 – С. 84–91.
21. Воробйова В., Чигиринець О. Дослідження протикорозійної ефективності екстракту жмиха абрикосу як поліфункціонального інгібітору корозії сталі. - Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2020. - №13. 6 с.
22. Курмакова І., Королев О., Бондар О., Сиза О., Макей О. Особливості інгібувальної дії вторинних амінів при корозії конструкційної сталі у розчинах хлоридної кислоти. - Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2020. - №13. 4 с.
23. Слободян З., Маглатюк Л., Купович Р., Ільницький З. Особливості захисної дії інгібіторів на основі рослинної сировини в середовищах з різним рН. - Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2020. - №13. 5 с.
24. Дорошенко Т., Шевченко О. Молекулярне моделювання адсорбції N-алкілованих хінолінів на поверхні заліза. - Фізико-хімічна механіка матеріалів. – 2020. - №13. 5 с.
25. Ледовських В.М., Левченко С.В. Корозія матеріалів: лабораторний практикум. – К.: НАУ, 2018. – 36 с.
26. Ледовських В.М., Основи синтезу неорганічних речовин: навч. посібник. – К.: НАУ, 2019. – 240 с.