

Міністерство освіти і науки України  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського»

ЛЕВЧЕНКО СЕРГІЙ ВОЛОДИМИРОВИЧ

УДК 665.7.038.5 (043.3)

**СИНЕРГІЧНІ КОМПОЗИЦІЇ ІНГІБІТОРІВ КОРОЗІЇ І ПОВЕРХНЕВО-  
АКТИВНИХ РЕЧОВИН ДЛЯ ПРОЦЕСІВ ОБРОБКИ СТАЛІ**

05.17.14 – хімічний опір матеріалів та захист від корозії

**Автореферат**

дисертації на здобуття наукового ступеня

кандидата технічних наук

Київ - 2020

Дисертацією є рукопис

Робота виконана на кафедрі хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету Міністерства освіти і науки України

Науковий керівник доктор хімічних наук, професор  
**Ледовських Володимир Михайлович**,  
Національний авіаційний університет,  
професор кафедри хімії і хімічної технології

Офіційні опоненти доктор технічних наук, професор  
**Хома Мирослав Степанович**  
Фізико-механічний інститут ім. Г.В. Карпенка НАН  
України,  
завідувач відділу корозійного розтріскування металів,  
член-кореспондент НАН України

кандидат хімічних наук, професор  
**Погребова Інна Сергіївна**  
Національний технічний університет України  
«Київський політехнічний інститут імені Ігоря  
Сікорського»,  
професор кафедри технології електрохімічних  
виробництв.

Захист відбудеться 3 лютого 2021 року о 16-30 на засіданні спеціалізованої вченої ради Д 26.002.13 при Національному технічному університеті України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37, корп.4, велика хімічна аудиторія.

З дисертацією можна ознайомитись в бібліотеці ім. Г.І. Денисенка Національного технічного університету України «Київський політехнічний інститут імені Ігоря Сікорського» за адресою: 03056, м. Київ, пр-т Перемоги, 37

Автореферат розісланий «23» грудня 2020 р.

Учений секретар спеціалізованої  
вченої ради Д 26.002.13 к.т.н., доцент

Т.І. Мотронюк

## ЗАГАЛЬНА ХАРАКТЕРИСТИКА РОБОТИ

**Актуальність теми.** Існуючі методи підготовки сталевих поверхонь (лазерний, плазмовий, електро-імпульсний і електроерозійний) здатні покращувати якість металевих поверхонь, але мають ряд суттєвих недоліків: значні енергетичні витрати, коштовність обладнання, трудоемність процесу і обмеження у використанні.

Методи обробки сталевих поверхонь і різання металів, передбачають використання технологічних мастильно-охолоджуючих рідин (МОР), до складу яких входять поверхнево-активні речовини (ПАР) та інгібітори корозії металів. Однак використання окремих інгібіторів і ПАР зазвичай характеризуються помірною ефективністю. Важливим напрямком покращення властивостей добавок є створення на їх основі сумішей, для яких властиве явище синергізму у дії компонентів.

Разом с цим на сьогодні недостатньо розвинуті дослідження, які присвячені з'ясуванню механізму дії високоефективних синергічних сумішей інгібіторів корозії металів та композицій ПАР, визначенню залежностей їх характеристик від природи та концентрації компонентів, співвідношення їх концентрації у розчинах та впливу на якісні характеристики підготовлених поверхонь. Потребують розвитку напрямки по зниженню енерговитрат процесів обробки металів, підвищенню класу їх чистоти та корозійної стійкості у післяопераційний період зберігання, покращенню захисних властивостей подальших лакофарбових покриттів (ЛФП).

Тому створення нових ефективних методів підготовки металевих поверхонь та синергічних МОР широкого спектру дії, а також розвиток уявлень щодо механізму їх дії та шляхів цілеспрямованої розробки є актуальним науково-технічним завданням.

**Зв'язок роботи з науковими програмами, планами, темами.** Робота виконана на кафедрі хімії і хімічної технології Національного авіаційного університету. Тематика досліджень дисертаційної роботи пов'язана з науковим напрямком кафедри хімії і хімічної технології і планами держбюджетних науково – дослідних робіт Міністерства освіти і науки України за темами «Розробка поверхнево-активних речовин для захисту сталі від корозії та процесів її механічної обробки у нейтральних середовищах» (номер державної реєстрації 0112U002144) (2004-2006 р.р.) та «Електроіскровий метод підготовки сталевих поверхонь» (номер державної реєстрації 0112U002146) (2010-2012 р.р.).

**Мета і задачі дослідження.** Створення синергічних композицій інгібіторів корозії і поверхнево-активних речовин та визначення шляхів їх цілеспрямованого розроблення для процесів електроіскрової механічної обробки сталі з метою зниження енергетичних витрат процесу, підвищення класу чистоти поверхні сталі, її протикорозійного захисту і експлуатаційних характеристик ЛФП.

Для досягнення поставленої мети визначені наступні задачі:

дослідити корозійну та електрохімічну поведінку сталі у водно-сольових розчинах в присутності композицій інгібіторів пасивуючого і адсорбційного

механізму дії та виявити умови та причини виникнення синергічних ефектів у їх сумішах;

з використанням діаграми Пурбе для системи Fe – H<sub>2</sub>O визначити термодинамічні засади пасивації сталі та області виявлення синергічних ефектів інгібіторами залежно від потенціалу металу і рН середовища;

довести доцільність використання методу ізомолярних серій для визначення синергічних ефектів в композиціях інгібіторів, встановлення механізму їх дії та оптимізації складів;

визначити умови та механізм утворення синергічних ефектів у сумішах ПАР на межі поділу «розчин-повітря» і «розчин-метал» та показати можливість застосування методу ізомолярних серій для їх розроблення і дослідження;

запропонувати термодинамічне обґрунтування утворення синергічних станів у сумішах ПАР;

дослідити вплив технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів та сумішей ПАР на характеристики електроіскрової механічної обробки сталі;

визначити переваги і доцільність застосування оцинкованих обертових щіток (порівняно зі сталевими) для одночасної обробки поверхні сталі і формування тонких Zn- протекторних осередків з метою підвищення корозійної стійкості металу і подовження терміну міжопераційного зберігання металовиробів та покращення адгезії і захисних властивостей лакофарбових покриттів;

провести випробовування технологічних рідин МОР-НАУ в процесах підготовки сталевих поверхонь порівняно з промисловими зразками МОР.

**Об'єкти дослідження** – корозійні, електрохімічні та фазові процеси на поверхні сталі при її корозії у водно-сольових розчинах і при електроіскровому механічному обробленні в присутності розроблених технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів та синергічних сумішей ПАР.

**Предмети дослідження** – термодинамічні аспекти та механізми процесів формування адсорбційних і фазових шарів на поверхні сталі в присутності синергічних сумішей інгібіторів корозії різного механізму дії та різнополярних ПАР.

**Методи дослідження.** Електроіскровий механічний метод підготовки сталевих поверхонь, електрохімічні поляризаційні вимірювання, масометричний метод визначення швидкості корозії; визначення шорсткості поверхні сталі, атомно-абсорбційна спектроскопія; растрова електронна мікроскопія (РЕМ); прискорені корозійні випробування; визначення поверхневого натягу розчинів ПАР і мікротвердості сталі; метод ізомолярних серій; визначення товщини, адгезії і перехідного опору лакофарбових покриттів.

**Наукова новизна одержаних результатів** полягає у наступному:

- встановлено, що явище синергізму власиво для бінарних композицій інгібіторів, які мають різні механізми власної дії, за певних потенціалів сталі, рН і співвідношеннях концентрацій компонентів. За цих умов на поверхні сталі утворюються і підтримуються щільні змішані пасивуючі плівки у широкому

діапазоні потенціалів, які забезпечують практично повне гальмування анодного процесу іонізації металу та його корозії.

- *запропоновано* застосування методу ізомолярних серій для дослідження механізму дії сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових середовищах і визначення шляхів цілеспрямованого створення високоефективних синергічних композицій інгібіторів. Показано, що інгібуючі властивості синергічних сумішей інгібіторів залежать від природи і механізму їх дії та співвідношення концентрації компонентів з визначеними екстремумами, де досягається повний захист металу від корозії;

- *запропоновано* засади створення синергічних сумішей ПАР, які містять поверхнево-активні речовини з протилежними зарядами функціональних груп, що дозволяє підвищити поверхневу активність ПАР порівняно з активністю індивідуальних компонентів. За допомогою методу ізомолярних серій встановлено екстремальний характер залежності ефективності синергічних сумішей ПАР від взаємного співвідношення концентрацій їх компонентів. Вперше показано, що положення екстремумів синергізму у сумішах ПАР на межі поділу рідина-повітря і рідина-метал мають подібний характер, що вказує на значну роль фактору взаємного притягання різнополярних функціональних груп складових сумішей і переважно фізичний характер їх адсорбції на різних межах поділу фаз;

- *запропоновано* нові комбіновані МОР на основі синергічних композицій інгібіторів корозії сталі і синергічних сумішей ПАР, які одночасно забезпечують ефективний захист сталі від корозії у водно-сольових розчинах, зниження мікротвердості її поверхні, полегшення механічної обробки металу, підвищення класу чистоти його поверхні і зниження енергетичних витрат при електроіскровій механічній обробці;

- *удосконалено* метод протекторного захисту сталі шляхом створення цинк-протекторних осередків під час електроіскрової механічної обробки оцинкованими щітками, що забезпечує ефективний антикорозійний захист металу, збільшує термін його міжопераційного зберігання та покращує захисні властивості лакофарбових покриттів.

**Практичне значення одержаних результатів.** Розроблено технологічні рідини МОР-НАУ на основі синергічних композицій інгібіторів корозії і сумішей ПАР для процесів електроіскрової механічної обробки сталі електричними шліфувальними машинами з обертовими сталевими і оцинкованими дисковими щітками, що дозволяють знизити енергетичні витрати процесу на 30-40%, підвищити клас чистоти на 3 і більше одиниць. Запропоновано метод протекторного захисту сталі, який полягає у застосуванні оцинкованих обертових щіток, здатних створювати на сталевих поверхнях Zn - протекторні осередки, що забезпечує їх корозійну стійкість як під час обробки так і в післяопераційний період.

Новизну та практичне значення підтверджено двома патентами України та двома актами випробувань, які проводились в інституті електрозварювання Є.О. Патона для електроіскрової механічної обробки сталі з застосуванням розроблених технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів і ПАР.

Упроваджено в початковий процес Національного авіаційного університету.

**Особистий внесок здобувача** полягає в аналізі літературних даних, виконанні в експериментальних дослідженнях, обробці і узагальненні отриманих результатів. Постановка мети і задачі дослідження, планування та постановка експериментів, а також обговорення отриманих результатів, формування наукової новизни і висновків здійснювались спільно з науковим керівником проф. д.х.н. В.М. Ледовських.

**Апробація результатів дисертації.** Основні результати досліджень доповідалися на Всеукраїнському з'їзді електрохіміків (м. Харків 2005р.), Міжнародній конференції «Проблеми хімотології» (К.: НАУ, 2006, 2008, 2010), X Міжнародній науково-технічній конференції ABIA-2011. – К.: НАУ, 2011. – С.26.29-26.33., Proceedings the fifth world congress «Aviation in the XXI-st century». «Safety in Aviation and space technologies». – К.: НАУ, 2012, 2014, 2016., The International research and practice conference “Nanotechnology and nanomaterials” (NANO-2016). – Lviv: Evrosvit, 2016.

**Публікації.** Основні результати дисертаційної роботи опубліковано у 24 наукових працях, до переліку яких входять: 1 розділ монографії (SCOPUS (Швейцарія)), 8 статей у наукових фахових виданнях, 6 з яких у виданнях, що входять до міжнародної наукометричної бази даних SCOPUS (та в ЕС), 2 статті в інших наукових виданнях, 2 патенти України на корисну модель та 11 матеріалів конференцій.

**Структура та обсяг дисертації.** Дисертаційна робота складається зі вступу, шести розділів, висновків, списку використаних джерел та додатків. Матеріали дисертації викладено на 134 сторінках друкованого тексту, у тому числі 18 таблиць, 41 ілюстрацій і 3 додатки. Список використаних джерел включає 104 найменувань.

## ОСНОВНИЙ ЗМІСТ РОБОТИ

У **вступі** наведена загальна оцінка проблеми, обґрунтована актуальність роботи, охарактеризовані її наукова новизна та практична цінність, сформульовані мета і задачі роботи.

У **першому розділі** дисертації проведено аналіз літературних джерел щодо основних методів підготовки сталевих поверхонь, їх переваги і недоліки. Застосування зазначених технологій обмежується значними енергетичними витратами, складністю обладнання, недостатньою якістю обробки поверхонь, вимогами до геометричних форм об'єктів тощо. Це потребує розробки нових технологічних методів цього призначення, їх дослідження та умов і галузей застосування.

В процесах механічної обробки та різання металів використовуються мастильно-охолоджувальні рідини (МОР), які містять ПАР, що дозволяє покращити якість поверхонь. В літературі на окремих прикладах показано, що суміші ПАР здатні виявляти більш високу ефективність, порівняно з окремими їх складовими. Разом з цим цей перспективний напрямок не отримав необхідного розвитку та теоретичного обґрунтування. Тому дослідження

механізму дії компонентів у сумішах ПАР та розробка ефективних складів є важливою задачею сьогодення.

Сучасні МОР містять добавки інгібіторів, які уповільнюють корозію металів під час їх механічної обробки у водно-сольових нейтральних розчинах. Розглянуті досягнення щодо розробки таких засобів захисту металів та результати досліджень механізмів їх дії.

Останнім часом все більше уваги приділяється розробці та дослідженню сумішей інгібіторів, які здатні виявляти ефекти синергізму у дії своїх компонентів при гальмуванні корозії металів у нейтральних водних розчинах. Висока ефективність таких складів показана на окремих прикладах сумішей оксоаніонів з адсорбційними компонентами типу органічних амінів та з деякими пасиваторами сольового типу.

З літературного огляду випливає низка основоположних питань, необхідних для розробки основ цілеспрямованого створення синергічних поверхнево-активних і інгібуючих сумішей, таких як вплив природи функціональних груп компонентів сумішей на характер їх адсорбції на поверхні металу та механізм поверхнево-активної і інгібуючої дії, залежності ефекту синергізму від концентрації і взаємного співвідношення складових композицій у розчині, морфології і елементного складу поверхневих шарів, впливу умов на ефективність складів тощо. Необхідним є вивчення впливу синергічних композицій ПАР і інгібіторів, які входять до складу МОР, у їх поєднанні з протекторним методом захисту на міжопераційну стійкість оброблених металовиробів і якість подальших лакофарбових покриттів.

На підставі аналізу літератури у даній роботі сформульовані її мета і визначені завдання та методи дослідження.

**У другому розділі** наведені методики експериментальних досліджень.

Швидкість корозії сталі у водно-сольовому розчині (моделі водопровідної води складу: по 0,3 г/л NaCl, NaHCO<sub>3</sub> і Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, а також 3% NaCl) і з додаванням інгібіторів і їх сумішей визначали масометричним методом, а ефективність захисту – ступенем захисту Z, % і коефіцієнтом гальмування  $\gamma$ . Механізм дії інгібіторів і кінетику процесів електрохімічної корозії сталі досліджували шляхом зняття поляризаційних потенціостатичних катодних і анодних кривих на потенціостаті П5827-М з використанням 3-х електродної термостатованої комірки. Потенціали сталевих робочих електродів вимірювали проти хлорсрібного електроду порівняння і перераховували на нормальну водневу шкалу, рН розчинів визначали приладом марки рН-150МИ.

Використовували неорганічні інгібітори-оксоаніони NaNO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>, сольові пасиватори Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>, Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, та адсорбційні інгібітори N(CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH)<sub>3</sub>, NH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>CH<sub>2</sub>OH і їх суміші.

Дослідження морфології і складу пасивних плівок на поверхні сталі виконувались за допомогою растрової електронної спектроскопії (РЕМ) на приладі EVOS50, Zeiss, Germany з енергодисперсійним аналізатором спектрів (INCAPENTA FET×3, Oxford Instruments, Co., UK). Прискорені випробування корозійної стійкості сталі після обробки металів проводили в камері сольового туману (КСТ-1).

При використанні оцинкованих щіток присутність цинку на поверхні сталі Ст. 20 підтверджували за допомогою лужного травлення 10% розчином NaOH і визначення цинку у розчині атомно-адсорбційним аналізом (прилад ЭТА-1 з чутливістю 2 мкг). Оцінку ефективності Zn-протекторного захисту сталі у водно-сольових розчинах (3% NaCl та моделі водопровідної води) виконували масометричним методом (тривалість випробовування складала 312 годин за кімнатної температури).

Під час розробки синергічних композиції ПАР визначали поверхневий натяг водних розчинів окремих добавок і їх сумішей приладом Ребіндера, а мікротвердість сталі Ст. 20 – мікротвердоміром ТД-42 у стані поставки і після експозиції в розчинах ПАР та їх сумішей. Застосовували ПАР різних класів та їх суміші на основі катіонної добавки тетранілу і аніонної – сульфонолу.

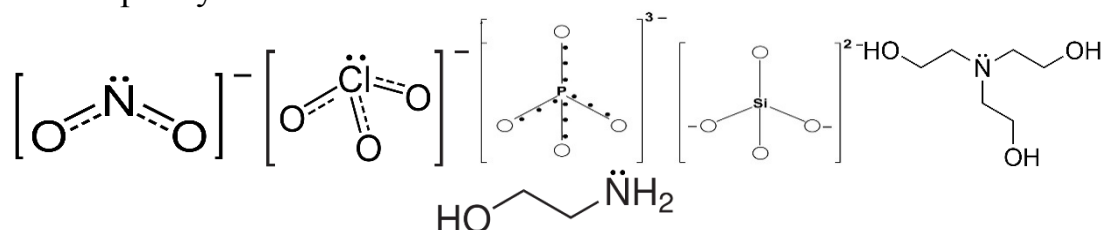
Для дослідження механізму дії сумішей інгібіторів корозії і сумішей ПАР, а також залежності їх ефективності від концентрації і співвідношення компонентів у водно-сольових розчинах був використаний запропонований метод ізомолярних серій.

Шорсткість поверхні сталі визначали за допомогою профілографа ИЗП-18.

Порівняльні дослідження післяопераційної стійкості сталі, що зазнала електроіскрової механічної обробки оцинкованими обертовими щітками у присутності розроблених і відомих МОР, виконували відповідно ГОСТ 20.57.406-81. Прискорені випробування ефективності дії Zn-протектора, а також його впливу на захисні характеристики лакофарбових покриттів виконували на зразках сталі Ст.20, оброблених піскоструменевим, електроіскровим механічним методом сталевую і оцинкованою щіткою. Наносили чотиришарове лакофарбове покриття Tiscurilla Termacout RM-40 товщиною 200 мкм (за ГОСТ 9.032-74), яку контролювали товщиноміром Константа К-5. Адгезію покриттів вимірювали адгезиметром Константа АЦ (за ДСТУ 4219-2003) і методом решічатих надрізів. Виконували також порівняльні дослідження адгезії покриттів до поверхні сталевих зразків, оброблених різними методами до і після прискорених випробувань у камері сольового туману (КСТ-1). Перехідний опір лакофарбових покриттів визначали на приладі Тераомметр Е6-13А (ДСТУ - 4219-2003 і ДСТУ Б.В.2.6 -193: 2013).

**Третій розділ** присвячений цілеспрямованій розробці та дослідженню синергічних композицій інгібіторів як складових технологічних рідин для процесів електроіскрової механічної обробки сталі з метою її захисту від електрохімічної корозії в нейтральних водно-сольових середовищах.

Досліджували індивідуальні інгібітори з різним механізмом дії – оксоаніони ( $\text{NO}_2^-$ ,  $\text{ClO}_3^-$ ,  $\text{BrO}_3^-$ ,  $\text{IO}_3^-$ ), аніони солей ( $\text{SiO}_3^{2-}$ ,  $\text{PO}_4^{3-}$ ), органічні аміни, а також їх бінарні суміші:



Для визначення умов утворення на поверхні сталі захисних фазових пасивуючих плівок і механізму дії інгібіторів застосовували діаграму Пурбе для

системи Fe-H<sub>2</sub>O (рис. 1), яка відображує залежності електродного потенціалу усіх можливих рівноваг в системі Fe-H<sub>2</sub>O від рН. Лінії діаграми поділяють площину графіку на області термодинамічної стійкості певних форм речовин.

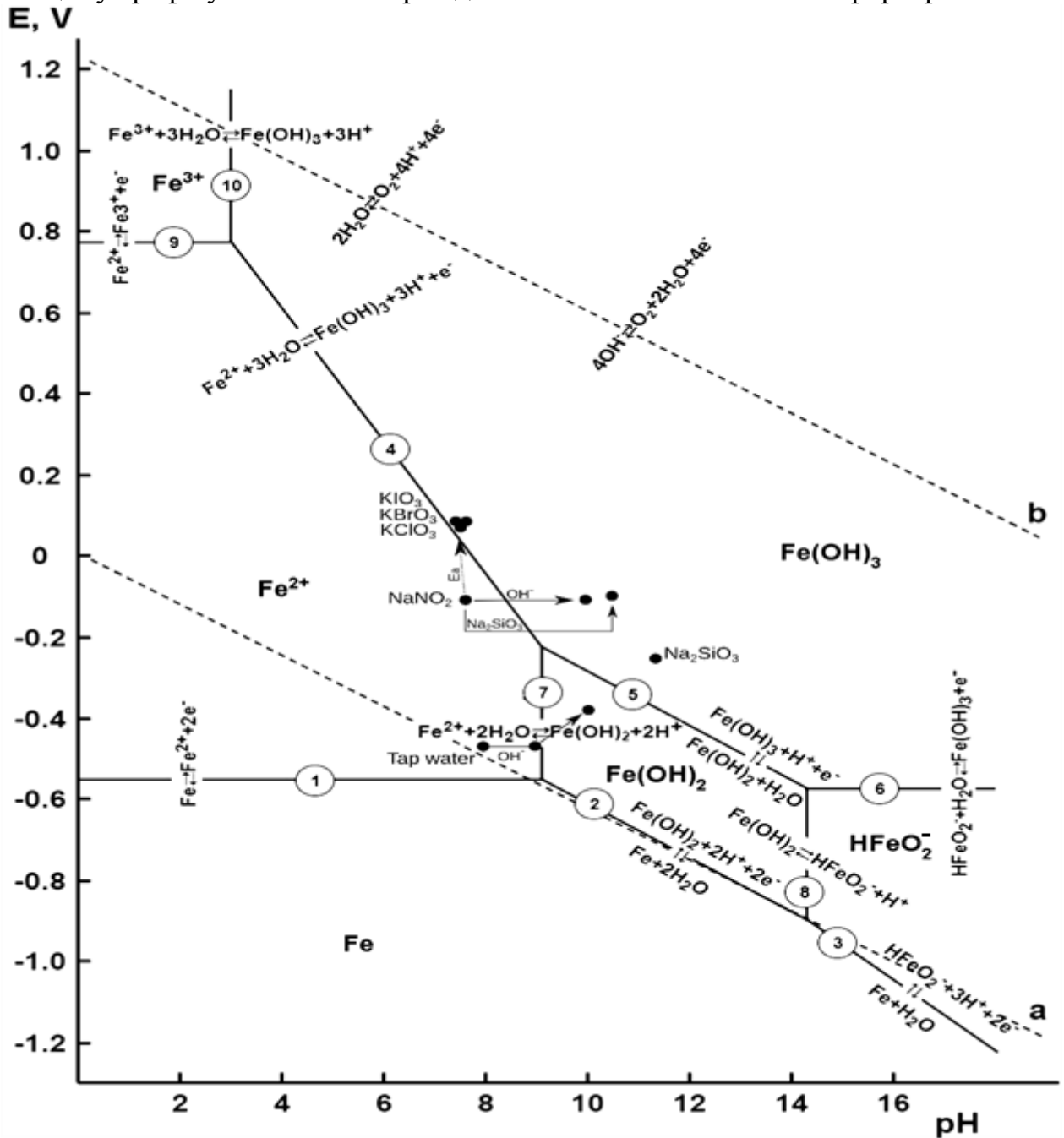
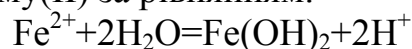


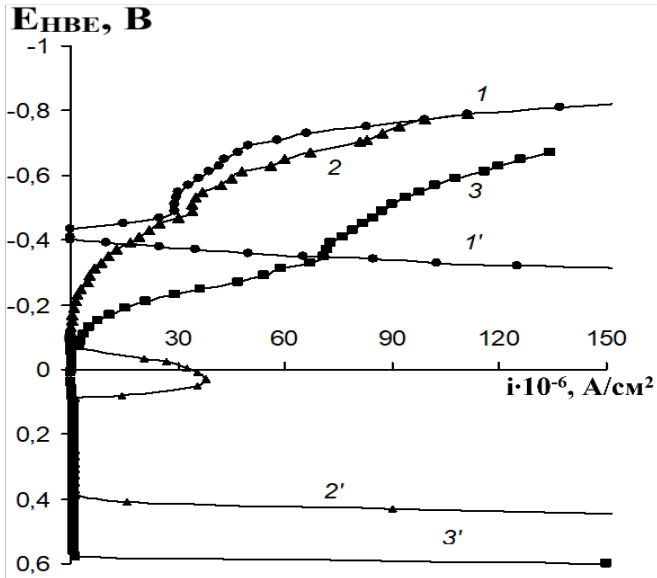
Рисунок 1 – Діаграма Пурбе для системи Fe-H<sub>2</sub>O.

У фоновому розчині моделі водопровідної води за потенціалу феруму  $E = -0,4\text{В}$  і рН 7,3 термодинамічно стійкою формою продуктів корозії є гідратовані катіони феруму(II). При підлужуванні розчину до рН 9...10 і перетинанні лінії 7 (рН – гідратоутворення феруму(II)) відбувається перехід системи в область існування гідроксиду феруму(II) за рівнянням:



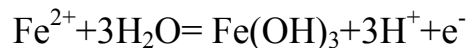
Результати РЕМ показали присутність на поверхні сталі неметалевих фаз гідроксиду феруму(II), які, однак, не забезпечують ефективного захисту металу, що підтверджується ходом кривих анодної поляризації (рис.2).

Рисунок 2 – Потенціостатичні катодні (1-3) і анодні криві (1'-3') поляризаційні криві сталі 08кп у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1') та в присутності  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub> за рН 7,38 (2, 2') та рН 10 (3, 3').

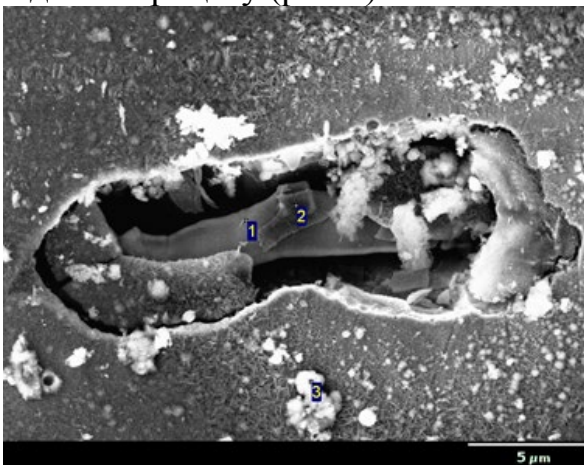


Механізм інгібуючої дії нітрит-іона полягає в його адсорбції на поверхні сталі за участю активної пари електронів атому нітрогену, розташованої на його  $sp^2$ -гібридній орбіталі. Це призводить до гальмування переважно анодної реакції корозії, що супроводжується зміщенням корозійного потенціалу активного розчинення сталі у бік позитивних значень. Відповідно до діаграми Пурбе (рис.1) за цих умов продуктами корозії є гідратовані іони  $Fe^{2+}$ , а оксидна пасивація можлива за більш позитивних потенціалів зовнішньої анодної поляризації вище 0,1 В (рис.2), коли забезпечується утворення гідратованих оксидів феруму (III) (рис.1). За даними РЕМ на поверхні сталі виникають небезпечні осередки локальної корозії (рис.3а).

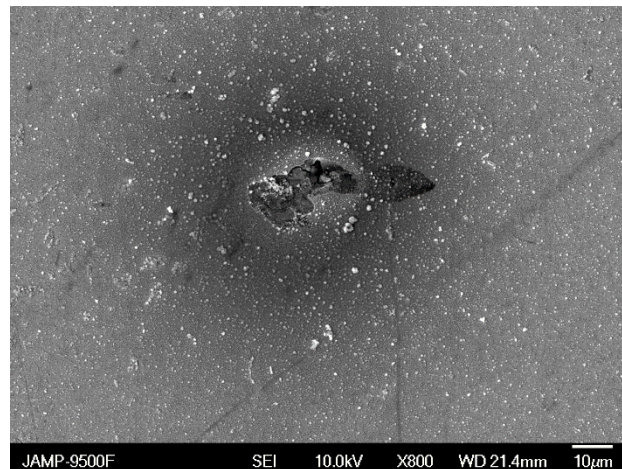
Показано, що інгібуючі властивості нітрит-іона значно зростають при підлужуванні розчину до рН 10 (рис.2). За цих умов система  $Fe-H_2O$  переходить у термодинамічно стійкий стан гідратованих оксидів феруму(III) за рівнянням (рис.1):



Поляризаційні дослідження сталі у розчині в присутності нітрит-іону за рН 10, показали прискорення катодного процесу і одночасне гальмування анодного процесу (рис.2).



а



б

Рисунок 3 – РЕМ поверхні сталі після її витримки у фоновому розчині з добавкою  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> за рН 7,3 (а) та рН 10 (б)

Це можна пояснити відновленням нітрит-іона за рахунок асиміляції електрона, який звільняється під час реакції фазового переходу. Анодна поляризаційна крива містить зону пасивації (рис.2). У згоді з цим результати РЕМ показали рівномірну морфологію поверхні та відсутність пітингових корозійних уражень, а в поверхневій плівці спостерігається закономірне зниження вмісту нітрогену і зростання вмісту кисню (рис.3б).

Оксогалогеніди ( $\text{XO}_3^-$ ) мають більш високі значення електродних потенціалів, порівняно з нітрит-іоном, тому навіть за рН 7,3 вони здатні відновлюватися, сильно прискорювати катодний процес і гальмувати анодну реакцію, що спричиняє значне зміщення потенціалу сталі у бік позитивних значень (рис.4) до величин, достатніх для переведення системи Fe-H<sub>2</sub>O в область термодинамічної стійкості захисних гідратованих оксидів феруму(III) (рис.1). За даними РЕМ захисна фазова плівка має рівномірну морфологію та повну відсутність хлору в її складі.

**Е<sub>НВЕ</sub>, В**

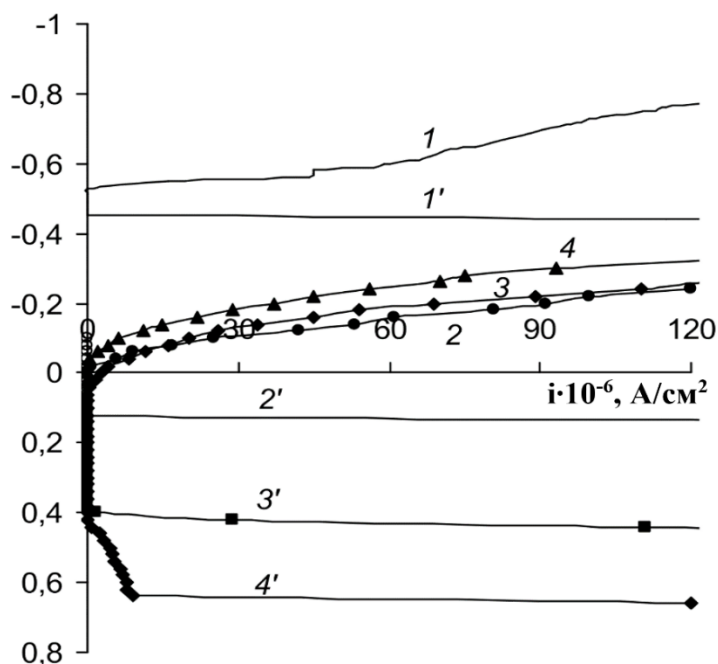


Рисунок 4 – Катодні (1-4) та анодні (1'-4') поляризаційні криві сталі 08 кп за рН 7,38 у фоновому водно-солевому розчині (1, 1'), в присутності  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> КСІО<sub>3</sub> (2, 2'),  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> КВrО<sub>3</sub> (3, 3') та  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> КІО<sub>3</sub> (4, 4')

Інгібуючі властивості силікатів і фосфатів пояснюються їх адсорбцією на металі і блокуванню поверхні нерозчинними солями з іонами  $\text{Fe}^{2+}$ , які утворюються на початкових стадіях корозії. Гідроліз фосфатів і силікатів призводить до підлугування розчину до рН 10...11 і одночасного зміщення потенціалу в бік позитивних значень, що переводить систему Fe-H<sub>2</sub>O в зону термодинамічної стійкості гідратованих оксидів феруму(III) (рис.1). У згоді з цим захисні плівки містять значну кількість кисню і силіцію, що підтверджує наявність оксидів і силікатів у складі фазових плівок. Криві анодної поляризації містять зону пасивації в широкому діапазоні потенціалів (рис.5а).

Додавання адсорбційних амінів до фоновому розчину спричиняють підлугування середовища до рН 9,5 і зміщення потенціалу в бік позитивних значень (рис.5б). За цих умов відповідно до діаграми Пурбе система Fe-H<sub>2</sub>O

переходить у термодинамічно стійку форму гідратованих оксидів феруму(II) (рис.1), які тільки помірно уповільнюють анодну реакцію корозії (рис.5б).

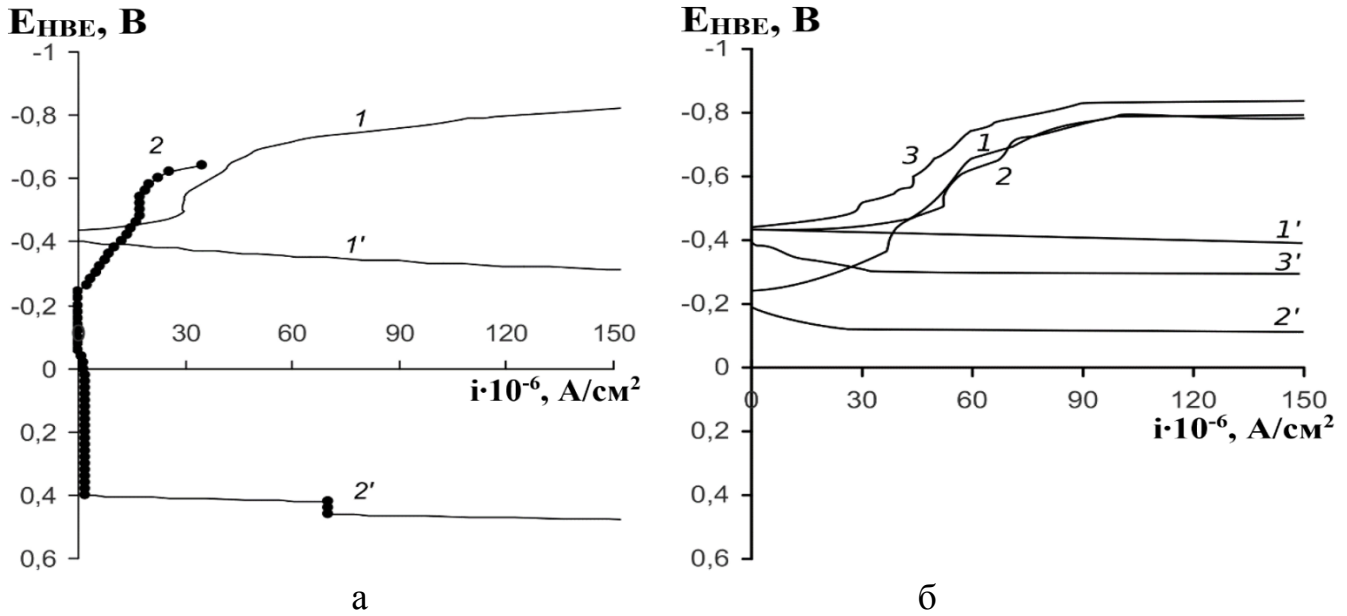


Рисунок 5 – Катодні (1 - 3) та анодні (1' - 3') поляризаційні криві сталі 08 кп: а) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1') та в присутності  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> за рН 11,03 (2, 2'); б) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'), в присутності  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> MEA (2, 2') та  $30 \cdot 10^{-3}$  моль/дм<sup>3</sup> TEA (3, 3')

Аналіз фазових плівок, утворених індивідуальними добавками інгібіторів, показали їх недосконалість, а саме можливість утворення осередків пітингової корозії, тому розробили бінарні композиції оксоаніонів з сольовими пасиваторами або з адсорбційними амінами, які мають значно вищу інгібуючу ефективність порівняно з дією індивідуальних складових. Бінарні композиції інгібіторів з різним механізмом дії за оптимального співвідношення компонентів здатні утворювати захисні фазові плівки гідратованих оксидів феруму(III) з рівномірною морфологією структури гетиту і відсутністю корозійних уражень (рис.6).

Аналіз фазових плівок, утворених сумішами нітриту з силікатом і хлорату з силікатом, показали повну відсутність відповідно нітрогену і хлору у складі неметалевих фаз, що свідчить про відновлення оксоаніонів за цих умов (рис.1)

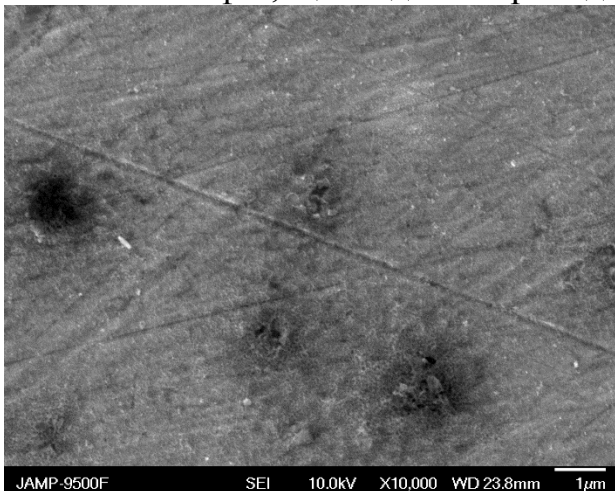


Рисунок 6 – РЕМ поверхні сталі Ст.20 після експозиції у водно-сольовому розчині в присутності бінарних синергічних сумішей (загальна концентрація 30 ммоль/ дм<sup>3</sup>) 10 ммоль/ дм<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub> + 20 ммоль/ дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (співвідношення 1:2).

Масометричні вимірювання показали, що в бінарних композиціях оксоаніонів (NaNO<sub>2</sub>, KClO<sub>3</sub>) з сольовими добавками (Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> і Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>) або

органічними амінами (ТЕА і МЕА) спостерігається явище синергізму інгібуючої ефективності складових, яке залежить від природи компонентів, а також від співвідношення молярних концентрацій складових і має екстремальний характер, що було встановлено за допомогою методу ізомолярних серій, наприклад (рис.7).

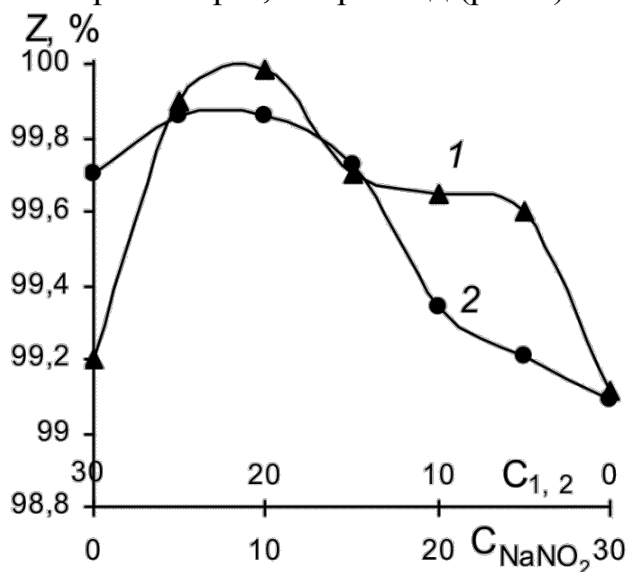


Рисунок 7 – Синергічні ефекти бінарних складів інгібіторів при корозії сталі 08 кп у водно-сольовому розчині:  
 $NaNO_2 + Na_2SiO_3$  (1),  
 $NaNO_2 + Na_3PO_4$  (2);

Екстремуми ефективності бінарних синергічних сумішей зберігаються за різних сумарних молярних концентрацій компонентів, підвищених температур і агресивності середовища.

Результати поляризаційних досліджень електрохімічної поведінки сталі показали в усіх випадках наявність зони пасивації в широкому діапазоні потенціалів (0,8-1 В), мінімальних значень густини струму повної пасивації (від  $1 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup> до  $2 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>), що свідчить про повний захист сталі від корозії (рис.8).

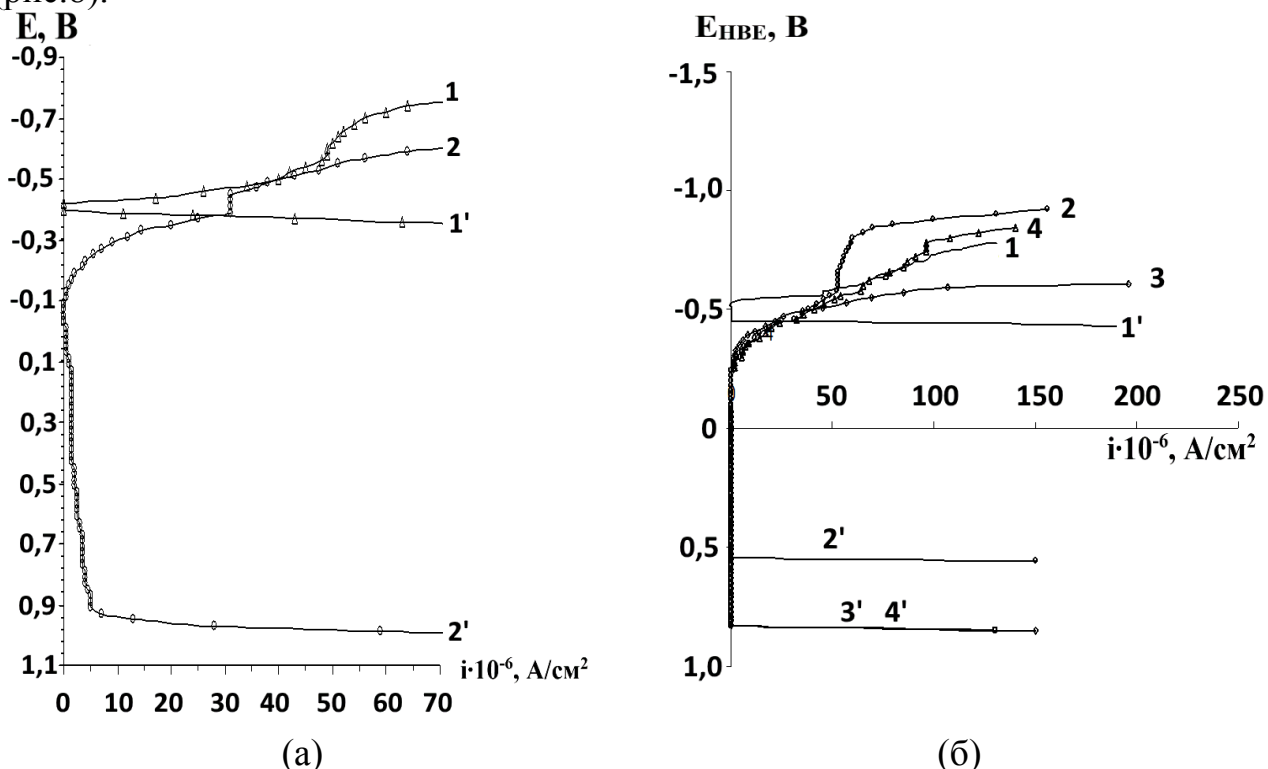


Рисунок 8 – Катодні (1-4) та анодні (1'-4') потенціостатичні поляризаційні криві сталі 08 кп: а) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'), в присутності

0,01 моль/дм<sup>3</sup> NaNO<sub>2</sub> + 0,02 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (2, 2'); б) у фоновому водно-сольовому розчині (1, 1'), в присутності 0,015 моль/дм<sup>3</sup> KClO<sub>3</sub> + 0,015 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (2, 2'), в присутності 0,01 моль/дм<sup>3</sup> KBrO<sub>3</sub> + 0,02 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub>; (3, 3'), в присутності 0,01 моль/дм<sup>3</sup> KClO<sub>3</sub> + 0,02 моль/дм<sup>3</sup> Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> (4, 4')

Метод ізомолярних серій показав, що екстремальний характер від співвідношення концентрації компонентів мають характеристики пасивного стану металу (корозійний потенціал; потенціал пітінгоутворення; густина струму повної пасивації; струмовий показник швидкості корозії).

В четвертому розділі розглянуто шляхи цілеспрямованого створення синергічних сумішей ПАР у складі технологічних рідин для процесу електроіскрової механічної обробки поверхні сталі. Досліджували поверхневий натяг водних розчинів ПАР катіонного і аніонного типів, а також їх сумішей.

Окремі ПАР здатні знижувати поверхневий натяг водних розчинів і їх ефективність залежить від природи функціональних груп і структури молекул. Індивідуальні ПАР зазвичай характеризуються помірною ефективністю. Можна було припустити, що причиною цього є однакова полярність функціональних груп, що спричиняє взаємне відштовхування їх сорбованих на міжфазній границі молекул і виключає досягнення максимальних поверхневих концентрацій.

Подолання цього недоліку стає можливим за рахунок використання сумішей ПАР з різною полярністю функціональних груп, що дозволяє перейти від взаємного відштовхування ПАР на межі фаз до їх взаємного притягання і підвищення поверхневої концентрації. Раніше подібний підхід був з успіхом розвинений при створенні високоефективних композицій адсорбційних інгібіторів кислотної корозії металів.

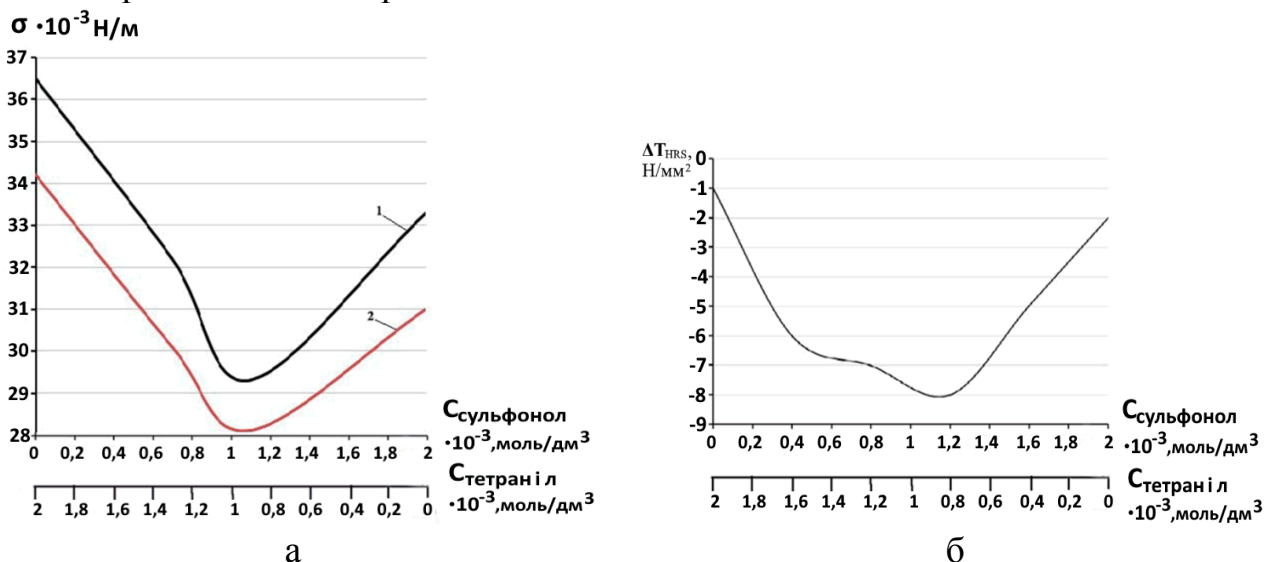


Рисунок 9 – Зниження поверхневого натягу за температурами 20 °С та 40 °С (а) та мікротвердості сталі (б) залежно від співвідношення концентрацій компоненті сульфонолу і тетранілу у водно-сольовому розчині.

Як показали дослідження за методом ізомолярних серій, суміші різнополярних ПАР створюють значно сильніший (синергічний) вплив на поверхневий натяг (рис.9а) і мікротвердість сталі (рис.9б), причому залежність цих чинників від співвідношення концентрацій аніоноактивного і катіоноактивного компонентів має екстремальний характер і максимальна

ефективність досягається за співвідношенні молярних концентрацій сульфонолу і тетранілу як 1:1. За підвищених температур ефект дії синергічних сумішей і положення екстремуму зберігається.

Це свідчить про визначальну роль притягальної міжмолекулярної взаємодії у поверхневих шарах різнополярних молекул сумішей ПАР на різних межах поділу фаз (повітря-рідина і рідина-метал), і переважно фізичний характер їх адсорбції. Подібні ефекти мають загальний характер і притаманні також іншим сумішам аніоно- з катионоактивними ПАР.

Дослідження показали, що поверхневий натяг розчинів індивідуальних ПАР і їх синергічних сумішей лінійно зменшується при підвищенні температури. Лінійні залежності дозволили розрахувати термодинамічні функції змін ентальпії ( $\Delta H$ ) і ентропії ( $\Delta S$ ) при адсорбції на межі поділу водний розчин – повітря сульфонолу, тетранілу і їх сумішей в ізомолярних серіях

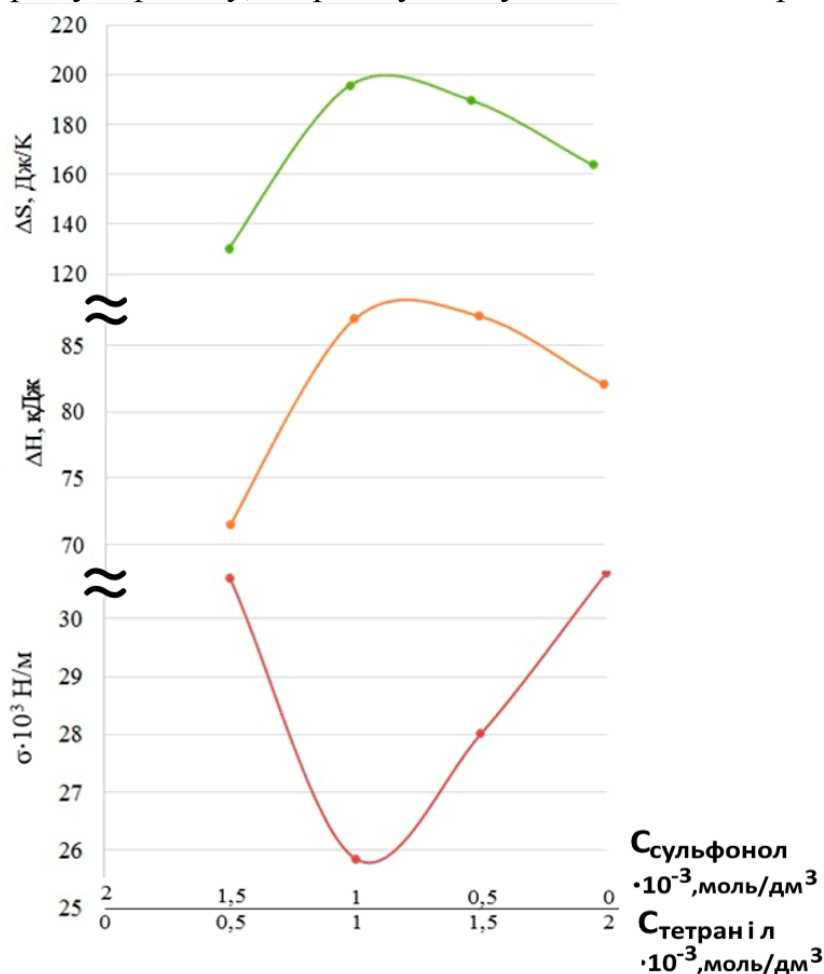


Рисунок 10 – Залежність  $\sigma$ ,  $\Delta H$ ,  $\Delta S$  для водних розчинів бінарних сумішей тетранілу та сульфонолу від молярного співвідношення їх концентрацій за методом ізомолярних серій

З рис. 10 можна бачити, що термодинамічні величини  $\Delta H$  і  $\Delta S$  екстремально зростають, і поверхневий натяг водних розчинів сумішей ПАР екстремально зменшується за однакового молярного співвідношення концентрації тетранілу і сульфонолу, як 1:1. В цьому синергічному екстремумі досягається максимальна поверхнева активність сумішей ПАР, що зумовлено взаємним притяганням молекул з різнойменозарядженими функціональними групами.

Підвищення поверхневої концентрації ПАР в екстремумі призводить до зростання неупорядкованості системи – ентропії, яка є рушійною силою процесу прямої адсорбції, а ентальпія є рушійною силою зворотного процесу.

У **п'ятому розділі** описаний електроіскровий механічний метод підготовки сталевих поверхонь електричною шліфувальною машиною TSMI-150, робочим інструментом у якій слугувала обертова дискова щітка зі сталі X18H9 (склад сталі визначали атомно-абсорбційним аналізом), яка дозволяє виконувати процес на різних ударно-обертальних режимах роботи.

Між зразком сталі і інструментом накладали напругу 1,7 В при силі постійного струму 17 А, частота обертання щітки становила  $25\text{с}^{-1}$ . Ефект методу досягався за рахунок теплової дії іскрового електричного струму та механічної ударної дії кінців дротиків щітки на поверхню металу, внаслідок чого відбувається м'яке руйнування поверхневих шарів окалини та металу. У зону обробки подавали розроблену технологічну рідину МОР-НАУ, створену на основі водно-сольового розчину (моделі водопровідної води), яка містила поверхнево-активні та інгібуючі композиції синергічної дії.

Внаслідок пластифікування поверхні сталі синергічними сумішами ПАР і зниження її мікротвердості відбувається зменшення енергетичних витрат процесів електроіскрової механічної обробки сталі на 30-40% і підвищується клас чистоти поверхні на 3 одиниці.

Розроблені технологічні рідини (МОР-НАУ) за своєю ефективністю у процесах обробки металів знаходяться на рівні сучасних промислових зразків або перевищують їх. Вони створюються звичайним змішуванням компонентів, тому можна вважати, що вартість добавок визначається вартістю складових сировини.

Перевага розроблених технологічних рідин полягає у тому, що завдяки явищам синергізму в сумішах ПАР і в композиціях інгібіторів їх ефективність залишається на високому рівні при зниженні робочих концентрацій.

Так, комерційна вартість 1 літра 5%-вого робочого розчину промислового зразка технологічної рідини СВК складає 2,5 грн., а вартість 1 літру 0,6% розчину створеного МОР-НАУ не перевищує 34 коп. при збереженні необхідної ефективної дії.

Було досліджено вплив Zn-протекторного методу, інгібіторного методу та їх одночасної дії на корозійну стійкість сталі в нейтральних водно-сольових середовищах. Цинк у водно-сольовому розчині зазнає корозії з кисневою деполаризацією, його анодне розчинення відбувається в активній області (рис.11).

В присутності МОР-НАУ спостерігається деяке уповільнення анодного процесу розчинення цинку і зміщення потенціалу у бік позитивних значень, але перебіг корозії залишається в активній області (рис.11, крива 3').

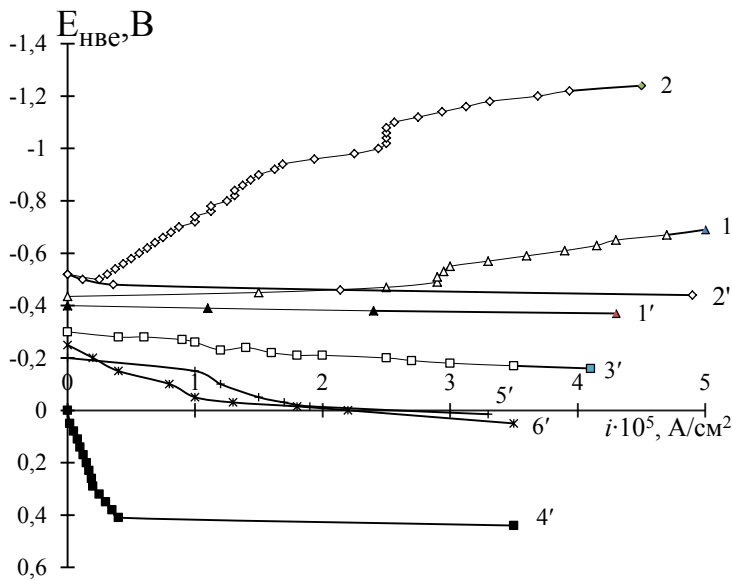


Рисунок 11 – Потенціостатичні поляризаційні катодні (1–6) та анодні (1'–6') криві у фоновому розчині: сталі 08кп (1,1'); цинку (2,2'); цинку (3') і сталі 08кп (4') в присутності МОР-НАУ; сталі 08кп в присутності промислових зразків МОР марок СВК (5') і ЕМ (6')

Зазначене вказує на можливість застосування цинку як протектора для захисту сталі від корозійного руйнування як під час електроіскрової обробки у присутності МОР-НАУ, так і у післяопераційний період зберігання.

Однотимчасне використання протекторного і інгібіторного методів захисту призводить до виникнення синергізму між цими чинниками і до підвищення протикорозійної стійкості сталі навіть у сильно агресивному 3%-вому розчині NaCl при переході від окремих засобів (МОР-НАУ і протектора) до їх сумісного використання, де досягається повний захист металу. У разі ж менш агресивного середовища-водопровідної води повний захист сталі забезпечується вже дією тільки Zn-протектору (табл. 1).

Прискорені випробування (в камері вологи Г-4) корозійної стійкості сталі після її електроіскрової механічної обробки оцинкованими обертовими щітками в присутності мастильно-охолоджуючих рідин, порівняно з обробкою за тих самих умов сталевими, показали їх суттєво меншу ураженість корозією у післяопераційний період, особливо при застосуванні МОР-НАУ.

Таблиця 1

### Результати масометричних вимірювань швидкості корозії Ст.20

Добавка	Протектор	$\Delta m, \frac{г}{см^2}$	$K_m^-, \frac{г}{м^2 \cdot год}$	$K_h, \frac{мм}{рік}$	$\gamma$	Z, %
<b>3% NaCl</b>						
—	—	0,0854	0,058	0,064	—	—
МОР-НАУ	—	0,0329	0,022	0,025	2,56	61,5
СВК	—	0,0521	0,035	0,039	1,66	40
—	Zn	0,0394	0,027	0,03	2,17	54
МОР-НАУ	Zn	0	0	0	100	99,9
<b>Модель водопровідної води</b>						
—	—	0,071	0,048	0,053	—	—
МОР-НАУ	—	0,0002	0,0012	0,0013	100	99,9
ЕМ	—	0,055	0,037	0,025	1,28	22,3
—	Zn	0	0	0	100	99,9
МОР-НАУ	Zn	0	0	0	100	99,9

**Шостий розділ** присвячено дослідженню захисних властивостей лакофарбових покриттів залежно від методів підготовки сталевих поверхонь.

Показано, що застосування оцинкованих щіток сприяє покращенню адгезії лакофарбових покриттів в умовах їх експонування в агресивному середовищі.

Встановлений нами ефект взаємного посилення захисної дії поверхневих цинкових осередків і лакофарбового покриття можна пояснити низкою факторів. Важливим з них є взаємопосилюючий ефект пасивації сталі упродовж підготовки її поверхні за участю складових МОР-НАУ і протекторного шару цинку. Разом з цим важливу роль у підвищенні щільності лакофарбового покриття слід надати гідроксиду цинку, який утворюється при зв'язуванні  $\text{OH}^-$  – іонів катодної реакції на сталі та іонів  $\text{Zn}^{2+}$  анодного процесу на протекторі. У згоді з цим спостерігається значно більше зростання у часі перехідного опору покриттів на зразках сталі, підготовлених з використанням оцинкованих щіток порівняно зі зразками після піскоструменевої обробки (рис. 12).

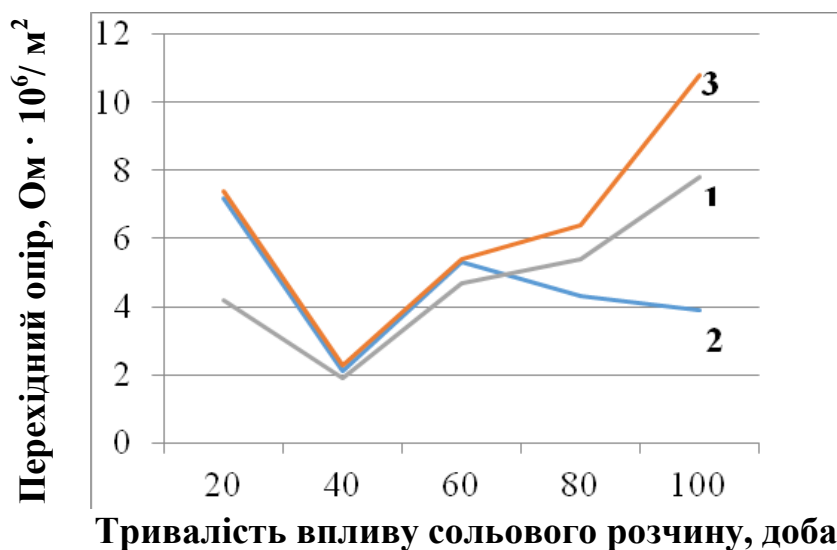


Рисунок 12 – Перехідний опір ЛФП Ticurilla, нанесеного після піскоструминної (1), електроіскрової механічної обробки сталеву (2) та оцинкованою (3) щітками сталеву поверхню зразків

З рис. 12 можна бачити, що на початкових стадіях випробувань перехідний опір лакофарбових покриттів знижується за рахунок просочування розчину електроліту (0,3 моль/л NaCl) у їх пори, після чого з часом опір зростає, що можна пояснити закупорюванням пор гідроксидами цинку і феруму, які виникають за рахунок хімічних стадій корозійних процесів, причому більшу ефективність має гідроксид цинку.

У додатках наведено акти випробувань електроіскрового механічного методу і розроблених технологічних рідин в Інституті електрозварювання Є.О. Патона та акт впровадження матеріалів дисертації в навчальний процес НАУ.

## ВИСНОВКИ

Одержані в дисертаційній роботі наукові і експериментальні результати дозволили вирішити науково-практичну задачу, що характеризується науковою новизною, має практичне значення і полягає в цілеспрямованому розробленні технологічних рідин МОР-НАУ, до складу яких входять синергічні композиції інгібіторів корозії і синергічні суміші поверхнево-активних речовин, на основі термодинамічного аналізу утворення пасивного стану металу, протекторного захисту і адсорбційної здатності ПАР, що забезпечує ефективний протикорозійний захист сталі під час електро-іскрової механічної обробки, ефект післядії продовж періоду міжопераційного зберігання, зниження

енергетичних витрат процесу, підвищення класу чистоти поверхні і експлуатаційних властивостей лако-фарбових покриттів.

1. Для запобігання виникнення корозійних процесів під час електроіскрової обробки розроблені технологічні рідини містять синергічні суміші інгібіторів, які забезпечують ефективний антикорозійний захист сталі. Захисні властивості синергічних сумішей залежать від природи складових та співвідношення їх концентрацій.

2. Напрямки цілеспрямованої розробки вискоелективних синергічних інгібіторів корозії сталі у водно-сольових середовищах можливо визначати і обґрунтовувати на підставі застосування діаграми Пурбе.

3. Залежність ефективності антикорозійної дії сумішей від співвідношення концентрації їх складових характеризується наявністю синергічних максимумів, де досягається максимальний рівень впливу добавок на електрохімічну поведінку сталі та її захист від корозії.

4. Антикорозійна ефективність синергічних сумішей пасиваторів оксидної і сольової дії залежать від природи компонентів, механізму їх дії, а також від співвідношення молярних концентрацій складових і характеризується синергічним екстремумом.

5. Електроіскрова механічна обробка оцинкованою щіткою дозволяє наносити на поверхню металу осередки цинкових протекторів, які разом з синергічними сумішами інгібіторів виявляють явище синергізму і забезпечують повний антикорозійний захист сталі навіть в сильно агресивних середовищах (3% NaCl) та збільшення періоду післяопераційного зберігання. Потенціостатичні дослідження довели, що такі склади в комплексі з цинковими протекторами здатні ефективно захищати поверхню сталі під час її електроіскрової обробки за рахунок ефекту пасивації.

6. Підготовка поверхні електроіскровим механічним методом за допомогою електричних шліфувальних машин із використанням синергічних сумішей ПАР дозволяє суттєво зменшити енергетичні витрати процесу (на 30-40%) та шорсткість поверхні металу (підвищення класу чистоти поверхні на 3 і більше одиниць), порівняно з використанням поширених промислових зразків технологічних рідин.

7. Синергічні суміші ПАР, що входять до складу розроблених технологічних рідин, мають підвищену поверхневу активність порівняно з використанням індивідуальних ПАР, завдяки наявності речовин з протилежно зарядженими функціональними групами, що призводить до взаємного притягання молекул і підвищення їх поверхневої концентрації за рахунок виникнення явища синергізму. Навпаки, для сумішей однойменно заряджених частинок ПАР може спостерігатися ефект антагонізму, наприклад у сумішах триетаноламіну і поліакриламідю.

8. Визначення поверхневого натягу розчинів синергічних сумішей ПАР показало, що підвищення поверхневої активності сумішей ПАР залежить від співвідношення молярних концентрацій їх компонентів і має екстремальний характер.

9. Доведено, що використання синергічних сумішей ПАР призводить до нададитивного зменшення мікротвердості поверхні сталі Ст.20, а залежність

цього чинника від співвідношення концентрацій компонентів сумішей має екстремальний характер при такому ж співвідношенні вмісту компонентів, як і при вимірюванні поверхневого натягу водних розчинів ПАР на межі поділу рідина-повітря. Отже залежності зниження поверхневого натягу і мікротвердості сталевих поверхонь за присутності суміші ПАР мають подібний характер, що свідчить про переважно фізичну адсорбцію добавок.

10. Високі показники захисту сталі спостерігаються при використанні оцинкованої щітки з наступним нанесенням лакофарбового покриття, де реалізується ефект взаємного посилення між протекторним електрохімічним захистом і лакофарбовим покриттям. За рахунок утворення в середині лакофарбового покриття гідроксиду цинку збільшується омичний опір, покращується адгезія та захисні властивості лакофарбових покриттів.

11. Одержані результати доцільно використовувати для цілеспрямованого створення синергічних сумішей поверхнево-активних речовин і інгібіторів та нових методів підготовки сталевих поверхонь.

12. Випробування розроблених процесів електроіскрового механічного методу підготовки поверхні сталі і технологічних рідин МОР синергічної дії компонентів підтвердило їх ефективність і доцільність для практичного застосування.

### СПИСОК ОПУБЛІКОВАНИХ ПРАЦЬ ЗА ТЕМОЮ ДИСЕРТАЦІЇ

1. Ledovskykh V.M., Vyshnevskaya Yu.P., Brazhnyk I.V., **Levchenko S.V.** Metal Surface Engineering Based on Formation of Nanoscaled Phase Protective Layers. *Springer Proceedings in Physics. Nanocomposites, Nanostructures, and Their Application*. 2019. Vol. 221. P. 69–84. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні протикорозійної ефективності поверхневих фазових плівок, утворених синергічними композиціями інгібіторів різного механізму дії). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS (Швейцарія).

2. Ледовських В.М., **Левченко С.В.**, Тулаїнов С.М. Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-солевих розчинах. *Фізико-хімічна механіка матеріалів*. 2013. Вип. 6. С. 107–111. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні синергічних композицій інгібіторів-оксоаніонів з інгібітором адсорбційного типу). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.

3. Ledovskih V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Metal surface modification for obtaining nano and sub-nanostructured protective layer. *Nanoscale Research Letters*. 2017. Vol. 48, No 1. P. 186–191. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні високоефективних композицій інгібіторів оксидної та солевої пасивації та визначенні їх оптимального складу). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS (Швейцарія).

4. Ledovskih V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Design and optimisation of synergistic mixtures for corrosion protections of steel in neutral and acidic media. *Physico-chemical mechanism of materials*. 2016. No 5. P. 30–37. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні синергічних композицій інгібіторів для захисту сталі в нейтральних та кислих середовищах та

визначенні їх ефективності). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.

5. Ледовських В.М., **Левченко С.В.** Електроіскровий механічний метод підготовки оцинкованими щітками сталевих поверхонь. *Фізико-хімічна механіка матеріалів..* 2017. № 2. Р. 109–114. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу протекторного захисту сталі, створеного під час електроіскрової механічної обробки сталі). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.

6. **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Синергічні ефекти у сумішах поверхнево-активних речовин під час механічної обробки металів. *Фізико-хімічна механіка матеріалів..* 2017. № 6. Р. 36–41. (Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності синергічних ефектів в сумішах ПАР з протилежним зарядом функціональних груп). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.

7. Ledovskykh V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Thermodynamic approach to purposeful design of synergistic inhibitive compositions for corrosion protection in aqueous saline medium. *Physico-chemical Mechanics of materials.* 2018. No 4. P.39-47. (Особистий внесок здобувача полягає у формулюванні уявлень щодо цілеспрямованого створення синергічних композицій інгібіторів корозії широкого спектру дії). Видання входить до наукометричної бази SCOPUS.

8. **Левченко С.В.**, Поляков С.Г., Ледовських В.М. Електрохімічні аспекти впливу ПАР на поверхні трубної сталі при електроіскровій обробці. *Вісник Національного технічного університету «ХПІ».* Харків, 2005. № 16. С. 96–99. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу комбінованих добавок інгібіторів і ПАР на характеристики електроіскрової механічної обробки сталі та її корозійну стійкість в нейтральних середовищах).

9. Ледовських В.М., **Левченко С.В.** Термодинамічний аспект розроблення інгібіторних методів захисту сталі від корозії у водно-солевих середовищах. *Вісник НАУ.* Київ, 2008. № 4. С. 126–131. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні умов (електродний потенціал, рН) переходу металу у стійкий пасивний стан в нейтральних середовищах).

10. **Levchenko S.**, Ledovskykh V. Spark machining for steel surfaces to improve paint coating quality. *Proceedings of the National Aviation University.* 2015. No 4. P. 72–76. (Особистий внесок здобувача полягає у встановленні ефекту синергізму між протекторним та лакофарбовим методами захисту сталі).

11. Спосіб обробки поверхні сталі: пат. 67694 Україна: МПК F02C 7/30, C23F 11/18. № 201009795 заявл. 06.08.10; опубл.12.03.2012. Бюл. №5. 7 с. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу застосування технологічних рідин на основі синергічних сумішей інгібіторів і ПАР для електроіскрової механічної обробки сталевих поверхонь, підготування патенту до друку).

12. Спосіб протекторного захисту сталі від корозії: пат. 94182 Україна: МПК C23F11/00, C23F15/00. № 201309056; заявл. 19.07.13; опубл. 10.11.14, Бюл. № 21. 8 с. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні способу

нанесення Zn-протекторних осередків на поверхню металу, підготування патенту до друку).

13. Ледовських В.М., **Левченко С.В.**, Поляков С.Г. Використання ПАР для електроіскрової обробки трубної сталі. *Проблеми хімотології*: матеріали I міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 15 трав. 2006 р.). Київ, 2006. С. 45–48. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу сумішей ПАР на енергетичні витрати процесу електроіскрової механічної обробки та клас частоти поверхні сталі, секційна доповідь).

14. **Левченко С.В.**, Ледовских В.М. Целенаправленное создание ингибиторов для защиты стали в водно-солевых средах. *Проблеми хімотології*: матеріали II міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 2 черв. 2008 р.). Київ, 2008. С. 150–152. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу інгібіторних добавок на характеристики пасивного стану сталі в нейтральних середовищах, пленарна доповідь).

15. **Левченко С.В.**, Ледовских В.М., Поляков С.Г. Коррозионная стойкость стали при её электроискровой обработке. *Проблеми хімотології*: матеріали III міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 20 черв. 2010 р.). Київ, 2010. С. 149–152. (Особистий внесок здобувача полягає у встановленні впливу розчину 3% NaCl на корозійну стійкість сталі після електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).

16. **Левченко С.В.** Ледовських В.М. Цілеспрямована розробка змазуючих-охолоджуючих рідин для процесу електроіскрової обробки сталі. *AVIA-2011*: збірник праць X міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 19 квіт. 2011 р.). Київ, 2011. С. 26.29–26.33. (Особистий внесок здобувача полягає у розробленні підходу щодо цілеспрямованого створення технологічних рідин на основі синергічних композицій інгібіторів і сумішей ПАР, секційна доповідь).

17. **Levchenko S.**, Ledovskykh V. Electro-spark treatment of steel surfaces for varnish-paintwork quality improving. *Aviation in the XXI-st century*: Proceedings the VI world congress. (Kyiv, 23 sept. 2014). Kyiv, 2014. P.5.1.13–5.1.16. (Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу електроіскрової механічної обробки сталі на захисні властивості ЛФП, секційна доповідь).

18. **Levchenko S.**, Ledovskykh V. Spark machining for steel surfaces to improve paint coatings quality. *Proceedings of the National Aviation University*. 2015. Vol. 65, No 4. P. 72–76. (Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності синергічних ефектів між протекторним та лакофарбовим методами захисту сталі після її електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь).

19. Бідюк Р.О., **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Синергічні композиції ПАР та їх вплив на поверхневий натяг рідин і мікротвердість сталі. *AVIA-2015*: матеріали XII міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 28 квіт. 2015 р.). Київ, 2015. С. 26.5–26.9. (Особистий внесок здобувача полягає у встановленні залежностей поверхневої активності від співвідношення концентрацій аніоно – та катіоноактивних пар в їх бінарних сумішах, секційна доповідь).

20. Михайлов С.Г., **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Вплив сумішей сольових пасиваторів і температури на корозію сталі у нейтральних водних розчинах. *AVIA-2015*: матеріали XII міжнар. наук.-техн. конф. (Київ, 28 квіт.

2015 р.). Київ, 2015. С. 26.10–26.13. (*Особистий внесок здобувача полягає у визначенні впливу сумішей сольових пасиваторів на корозійну і електрохімічну поведінку сталі в нейтральних середовищах, секційна доповідь*).

21. **Levchenko S.**, Ledovskih V. Electro-spark and mechanical method for preparation of steel surfaces and rise of their corrosive firmness. *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the the seven world congress*. (Kyiv, 19 sept. 2016). Kyiv, 2016. P. 5.3.5–5.3.9. (*Особистий внесок здобувача полягає у доведенні наявності ефекту синергізму між інгібіторним і протекторним методами захисту сталі під час її електроіскрової механічної обробки, секційна доповідь*).

22. Ledovskih V., Vyshnevskaya Y., Brazhnyk I., **Levchenko S.** Design and optimization of synergistic inhibitive compositions for the formation of corrosion-resistant nanostructured coatings. *Nanotechnology and nanomaterials NANO-2016: The International research and practice conference*. (Lviv, 24 aug. 2016). Lviv, 2016. P. 335. (*Особистий внесок здобувача полягає у розробленні фазових неметалевих поверхневих плівок інгібіторів різного механізму дії для протикорозійного захисту сталі в нейтральних середовищах, секційна доповідь*).

23. **Левченко С.В.**, Ледовських В.М. Підготовка сталевих поверхонь електроіскровим методом. *AVIA-2017: матеріали XIII міжнар. наук.-техн. конф.* (Київ, 19 квіт. 2017 р.). Київ, 2017. (*Особистий внесок здобувача полягає у доведенні утворення Zn-протекторних осередків на поверхні сталі під час її електроіскрової механічної обробки та їх вплив на корозійну стійкість сталі, пленарна доповідь*).

24. Tulainov S. **Levchenko S.**, Ledovskih V. Synergic mixtures protective action as the function of water-saline medium components nature and ratio of its concentration at corrosion of steel *Aviation in the XXI-st century: Proceedings the fifth world congress*. (Kyiv, 25 sept. 2012). Kyiv, 2012. P. 4.2.5–4.2.9. (*Особистий внесок здобувача полягає у встановленні синергічних ефектів в бінарних композиціях оксоаніонів з інгібіторами адсорбційного типу, пленарна доповідь*).

## АНОТАЦІЯ

**Левченко С.В. Синергічні композиції інгібіторів корозії і поверхнево-активних речовин для процесів обробки сталі. – На правах рукопису.**

Дисертація на здобуття наукового ступеня кандидата технічних наук за спеціальністю 05.17.14 – Хімічний опір матеріалів і захист від корозії. – Національний авіаційний університет, Київ, 2021.

Дана робота присвячена розробці технологічних рідин на основі створення синергічних сумішей інгібіторів корозії і ПАР для електроіскрового механічного методу підготовки сталевих поверхонь за допомогою електричних шліфувальних машин.

Антикорозійна ефективність синергічних сумішей пасиваторів оксидної і сольової дії залежить від природи компонентів, механізму їх дії, а також від співвідношення молярних концентрацій складових в синергічних сумішах. Результати поляризаційних досліджень електрохімічної поведінки

сталі показали перевагу інгібуючої ефективності синергічних композиції порівняно з ефективністю окремих компонентів, що підтверджується наявністю зони пасивації в широкому діапазоні потенціалів (0,8-1 В) і мінімального значення густини струму повної пасивації ( $1-2 \cdot 10^{-6}$  А/см<sup>2</sup>), що свідчить про повний захист сталі від корозії.

Показано, що зниження поверхневого натягу водних розчинів створених сумішей ПАР на межі повітря - рідина і зниження мікротвердості сталі на межі рідина-метал мають подібний характер. Введення розроблених технологічних рідин в зону обробки дозволяє знизити енергетичні витрати процесу на 30-40%, і підвищити клас чистоти поверхні на 3 і більше одиниць за рахунок ефекту пластифікації поверхні (ефект Ребіндера).

Електроіскрова обробка оцинкованою щіткою дозволяє наносити на поверхню металу цинкові протектори, які разом з синергічними сумішами інгібіторів виявляють явище нададитивності, забезпечують майже стовідсотковий антикорозійний захист сталі навіть в сильно агресивних середовищах (3% NaCl), і збільшує період післяопераційного зберігання.

Особливо високі показники захисту сталевих поверхонь отримано при використанні оцинкованої щітки з наступним нанесенням лакофарбового покриття, де реалізуються ефект взаємного посилення (синергізму) між протекторним електрохімічним захистом з лакофарбовим покриттям.

*Ключові слова: корозія, сталь, синергізм, поверхнево-активні речовини, адсорбція, синергічні суміші ПАР, мікротвердість сталі.*

#### ABSTRACT

**Levchenko S.V. Synergistic compositions of corrosion inhibitors and surfactants for steel processing. - Manuscript.**

Thesis for the degree of candidate of technical sciences in specialty 05.17.14 - Chemical resistance of materials and protection against corrosion. - National Aviation University, Kiev, 2021.

The work is devoted to the development of process fluids based on synergistic mixtures of surfactants and corrosion inhibitors for the electric-spark mechanical method steel surfaces preparing using electric grinders.

The use of individual representatives of inhibitors and surfactants usually does not allow to obtain high efficacy. More effective are mixtures, the composition of which is characterized by a synergism in the action of their components.

Nowadays, studies devoted to elucidating the mechanism of action of highly effective synergistic mixtures of metal corrosion inhibitors and surfactant compositions, same as related to the uncertainty of if effectiveness influence on the nature of components, as well as concerning the ratio of their concentrations in solutions remain developed insufficiently. The influence of additives on the qualitative characteristics of the prepared surfaces and energy costs of the process are also studied insufficiently.

Such situation requires to develop research aimed on the increasing the corrosion resistance of metals during their postoperative period of storage, and also on improving of its protective properties after the paints and varnishes application.

To prevent an occurrence of corrosion processes during electrospark machining of steel, technological fluids specifically containing synergistic mixtures

of corrosion inhibitors with different mechanism of action oxide and salt passivation or adsorption were developed, their effectiveness depends on the ratio of components and is characterized by an extremum where attained maximum level of inhibitory effect of additives on the kinetics of electrochemical corrosion processes of steel and full protection is achieved.

Anticorrosive efficiency of synergistic mixtures of the passivator oxide action (sodium nitrite) and the salt action (sodium silicate) depend on the nature of the components, the mechanism of their action, and also on the ratio of its molar concentrations constituting in synergistic mixtures and is characterized by a synergistic extremum of inhibitory action at a ratio of sodium nitrite concentrations and sodium silicate, as 1:2.

The results of polarization studies of the electrochemical behavior of steel have revealed an advantage of the inhibitory efficiency of the synergistic compositions compared to the efficiency of individual components, and is confirmed by the existence of a passivation zone in a wide range of potentials (0.8-1 V) and by minimum values of the full passivation ( $1-2 \cdot 10^{-6}$  A/cm<sup>2</sup>) current density, which indicates the comprehensive corrosion protection of steel.

The introduction of such process fluids into the processing zone allows the treatment energy costs reducing by 30–40% and increasing the surface cleanliness class by 3 and more units due to the surface plasticization effect (Rehbinder effect).

Synergistic mixtures of surfactants contain molecules with oppositely charged functional groups, between which the forces of mutual attraction arise that allows to achieve high surface activity at the phase boundaries: air - liquid and liquid - metal. It was found that a decrease of the surface tension in aqueous solutions of the developed surfactant mixtures at the air-liquid interface and a decrease in the microhardness of steel at the liquid-metal interface have a similar nature and demonstrate efficiency extremes with a similar ratio of molar concentrations of anionic and cationic active components of order 1:1.

The thermodynamic characteristics of the formation of an adsorption layer surfactant at the interface of the aqueous solution-air were determined. It is shown that the dependences of surface tension, changes in entropy and enthalpy on the ratio of molar concentrations of cationic and anion active surfactants have a parallel extreme character, and the positive value of  $\Delta S > 0$  indicates that the driving force of the direct adsorption process is the entropy factor. The electro-spark treatment with a galvanized brush allows to apply zinc protectors to the metal surface, which, together with the synergistic mixtures of inhibitors, demonstrate the phenomenon of additivity and provide almost one hundred percent corrosion protection of steel even in strong corrosive media (3% NaCl), and enlarges the period of postoperative storage.

Especially high rates of steel surfaces protection are obtained using a galvanized brush with the subsequent application of a paint and varnish coating, where the effect of mutual reinforcement (synergism) between the sacrificial electrochemical protection with a paint coating is realized. Due to the formation of zinc hydroxide inside the paint coating, the ohmic resistance is enlarged, the adhesion and protective properties of paint coatings are improved.

*Keywords: corrosion, mild, surfactants, adsorption, synergistic mixtures of surfactants, microhardness of steel, synergism.*