

ISSN 1561-8331 (Print)
ISSN 2524-2342 (Online)
УДК 621.332.423:544.651
<https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-419-427>

Поступила в редакцию 26.01.2018
Received 26.01.2018

Л. С. Грищенко, Н. П. Иванова, В. Г. Матыс, В. А. Ашуйко

Белорусский государственный технологический университет, Минск, Беларусь

КОРРОЗИОННАЯ СТОЙКОСТЬ ГОРЯЧЕОЦИНКОВАННОЙ СТАЛИ В ХЛОРИДСОДЕРЖАЮЩЕЙ СРЕДЕ

Аннотация. Коррозия и защита металлов от коррозии по-прежнему остаются важнейшими научно-техническими, экономическими и экологическими задачами. В работе изучено влияние добавок молибдата натрия, метаванадата аммония, смеси молибдата натрия и метаванадата аммония, тиомочевины, ортофосфата натрия на коррозионное поведение горячеоцинкованной стали в нейтральной и слабощелочной хлоридсодержащей среде. Полученные весовым и электрохимическими методами экспериментальные результаты показали, что молибдат натрия, метаванадат аммония, смесь молибдата натрия и метаванадата аммония, тиомочевина, ортофосфат натрия проявляют ингибирующие свойства, уменьшая скорость коррозии горячеоцинкованной стали в нейтральной и слабощелочной хлоридсодержащей среде в 1,5–11 раз.

Ключевые слова: горячеоцинкованная сталь, ингибитор коррозии, молибдат натрия, метаванадат аммония, тиомочевина, ортофосфат натрия, защитный эффект

Для цитирования. Коррозионная стойкость горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащей среде / Л. С. Грищенко [и др.] // Вест. Нац. акад. наук Беларусі. Сер. хім. навук. – 2018. – Т. 54, № 4. – С. 419–427. <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-419-427>

L. S. Grischenko, N. P. Ivanova, V. G. Matys, V. A. Ashuyko

Belarusian State Technological University, Minsk, Belarus

CORROSION RESISTANCE OF HOT-DIP GALVANIZED STEEL IN CHLORIDE-CONTAINING MEDIUM

Abstract. Today, corrosion and corrosion protection of metals are the most important scientific, technical, economic and environmental problems. The effect of additions of sodium molybdate, ammonium metavanadate, a mixture of sodium molybdate and ammonium metavanadate, thiourea and sodium orthophosphate on the corrosive behavior of hot-dip galvanized steel in a neutral and slightly alkaline chloride-containing medium has been studied. The experimental results obtained by weight and electrochemical methods proved sodium molybdate, ammonium metavanadate, a mixture of sodium molybdate and ammonium metavanadate, thiourea and sodium orthophosphate to be corrosion inhibitors that slow down the rate of destruction of hot-dip galvanized steel in a neutral and slightly alkaline chloride-containing medium by 1.5–11 times.

Keywords: hot-dip galvanized steel, corrosion inhibitor, sodium molybdate, ammonium metavanadate, thiourea, sodium orthophosphate, protective effect

For citation. Grischenko L. S., Ivanova N. P., Matys V. G., Ashuyko V. A. Corrosion resistance of hot-dip galvanized steel in chloride-containing medium. *Vestsi Natsyianal'nai akademii navuk Belarusi. Seriya khimichnykh navuk = Proceedings of the National Academy of Sciences of Belarus. Chemical series*, 2018, vol. 54, no. 4, pp. 419–427 (In Russian). <https://doi.org/10.29235/1561-8331-2018-54-4-419-427>

Введение. В современном мире защита металлов от коррозии продолжает оставаться актуальной задачей в связи с растущим старением и ростом числа аварий металлического оборудования вследствие коррозии. Нанесение горячего цинка на сталь является достаточно дешевым и надежным способом защиты углеродистой и низколегированной стали от электрохимической коррозии. Для горячеоцинкованных изделий с замкнутыми рабочими средами, а также при операциях травления и кислотной очистки оцинкованного оборудования актуальна их ингибиторная защита [1–4]. Метод ингибирования характеризуется экономичностью, легкостью производственного внедрения и обычно не предусматривает для своей реализации специального дополнительного оборудования.

Цель исследований – поиск ингибиторов коррозии горячеоцинкованной стали в нейтральных и слабощелочных хлоридсодержащих средах, а также исследование эффективности действия ингибиторной защиты.

Методика эксперимента. Для изучения коррозионной стойкости горячеоцинкованной стали в работе использованы весовой метод и электрохимические исследования: снятие поляризационных кривых и получение спектров электрохимического импеданса.

Материалом для исследований послужили образцы из горячеоцинкованной стали площадью 8 см^2 . В качестве коррозионной среды использовали 3 %-ный раствор NaCl, в который вводили следующие ингибиторы коррозии: молибдат натрия Na_2MoO_4 , метаванадат аммония NH_4VO_3 , смесь Na_2MoO_4 и NH_4VO_3 , тиомочевину $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, ортофосфат натрия Na_3PO_4 . Подготовка образцов из горячеоцинкованной стали перед проведением коррозионных испытаний заключалась в обезжиривании в тетрахлометане, ацетоне и в растворе хлорида аммония с концентрацией 100 г/дм^3 при температуре $60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ в течение 2–3 мин [5].

Для определения весового показателя коррозии использовали весовой метод. Испытания образцов проводили в нейтральной среде 3 %-ного раствора NaCl и в 3 %-ном растворе NaCl в присутствии ингибитора при температуре $21 \pm 1 \text{ }^\circ\text{C}$. Образцы оцинкованной стали, предварительно взвешенные на аналитических весах и обезжиренные, погружали в стаканы с 3 %-ным раствором NaCl без и в присутствии добавок на 48 ч. Для каждого опыта использовали раствор, pH которого доводили до значений 7,20–7,30, добавляя H_2SO_4 и NaOH. Образцы погружали в раствор так, чтобы уровень жидкости находился от верхнего края образца на расстоянии приблизительно 10 мм. Число параллельных образцов составляло 2–4. После окончания испытаний образцы промывали дистиллированной водой и удаляли продукты коррозии в растворе $100 \text{ г/дм}^3 \text{ NH}_4\text{Cl}$ в течение 3 мин при температуре $60\text{--}70 \text{ }^\circ\text{C}$ [5]. Затем образцы снова промывали водой, сушили в эксикаторе до постоянной массы образцов и взвешивали на аналитических весах. По изменению массы образца до и после коррозионных испытаний рассчитывали весовой показатель коррозии K_m , $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$ по формуле:

$$K_m = \frac{\Delta m}{S\tau}, \quad (1)$$

где Δm – изменение массы образца, г; S – площадь поверхности коррозии, м^2 ; τ – время испытаний, ч.

Эффективность действия ингибиторов оценивали по величине защитного эффекта Z (%) и коэффициента торможения коррозии γ , которые определяли по следующим формулам:

$$Z = \frac{K_{m,0} - K_m}{K_{m,0}} 100 \%, \quad (2)$$

$$\gamma = \frac{K_{m,0}}{K_m}, \quad (3)$$

где $K_{m,0}$ и K_m – скорость растворения металла в среде без ингибитора и с ингибитором соответственно, $\text{г}/(\text{м}^2 \cdot \text{ч})$.

Снятие катодных и анодных поляризационных кривых на образцах с площадью поверхности 1 см^2 осуществляли с помощью потенциостата IPC-PRO MF. Измерения проводили в стандартной трехэлектродной электрохимической ячейке ЯСЭ-2 с платиновым вспомогательным электродом и хлорсеребряным электродом сравнения. После погружения образца в 3 %-ный раствор NaCl с ингибитором коррозии его выдерживали в течение 5–7 мин для определения величины бестокового потенциала. При достижении постоянного значения потенциала проводилось снятие катодной поляризационной кривой со смещением потенциала на $200 \pm 50 \text{ мВ}$ в отрицательную область потенциалов в потенциодинамическом режиме со скоростью развертки 1 мВ/с . После снятия катодной поляризационной кривой образец находился в растворе до стабилизации значения бестокового потенциала, после чего снимали анодную поляризационную кривую со смещением

на +100 мВ от бестокового потенциала в положительную область потенциалов. Значения потенциалов приведены в шкале хлорсеребряного электрода сравнения.

Ток и потенциал коррозии определяли по пересечению прямолинейных участков тафелевских поляризационных кривых согласно методике [6]. Определенные таким образом значения потенциалов и тока коррозии усредняли по параллельным опытам.

Спектры электрохимического импеданса получены в интервале частот 100 кГц–0,1 Гц с использованием потенциостата-гальваностата METROHM AUTOLAB PGSTAT302N (Netherlands). В качестве вспомогательного электрода использовали платиновый, а в качестве электрода сравнения – хлорсеребряный. Все электрохимические измерения проводили в 3 %-ном растворе NaCl при температуре 20±1 °С. Рабочая площадь исследуемых образцов составляла 1 см². Для обработки результатов электрохимической импедансной спектроскопии использовали программное обеспечение Nova 2.1.2. Импедансные спектры снимали сразу при погружении образца и после 24 ч выдержки в коррозионной среде. Число параллельных образцов составило 2–3. Все графические зависимости строили и обрабатывали с помощью программного пакета Excel-2013.

Экспериментальная часть. Горячеоцинкованные покрытия полублестящие и имеют светло-серый цвет. После 48 ч коррозионных испытаний в 3 %-ном растворе хлорида натрия без ингибитора цинковая поверхность имела пораженные участки в виде пятен темно-серого цвета. После испытаний в коррозионной среде в присутствии Na₃PO₄ с концентрацией 0,26 М поверхность горячеоцинкованной стали матово-серая без видимых участков пораженных коррозией, в присутствии 0,003 М (NH₂)₂CS цинковая поверхность после удаления продуктов коррозии имела матово-серый цвет и не было пораженных коррозией участков. Введение в 3 %-ный раствор хлорида натрия 0,01 М Na₂MoO₄ и 0,01 М NH₄VO₃, а также 0,01 М только NH₄VO₃ защищает цинковую поверхность от коррозии, которая после испытаний осталась светло-серого цвета и не имела пораженных участков.

В табл. 1 представлены экспериментальные данные по исследованию ингибиторной защиты горячеоцинкованной стали в 3 %-ном NaCl в присутствии метаванадата аммония, молибдата натрия, тиомочевины и ортофосфата натрия. Метаванадат натрия при его концентрации 0,01 М в коррозионном растворе уменьшает скорость коррозии горячеоцинкованной стали в 2 раза, а молибдат натрия проявляет практически такое же ингибирующее действие при концентрации 0,003 М.

Таблица 1. Скорость коррозии горячеоцинкованной стали и защитный эффект ингибиторов в 3 %-ном NaCl, температура 21±1 °С

Table 1. Corrosion rate of hot-dip galvanized steel and the protective effect of inhibitors in 3 % NaCl, temperature 21±1 °C

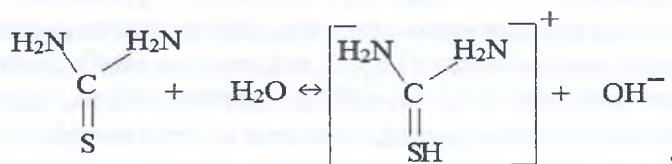
Коррозионная среда	Концентрация, моль/дм ³	Средний массовый показатель коррозии K _{т(ср)} , г/(м ² ·ч)	Защитный эффект, Z, %	Коэффициент защитного действия, γ
3 % NaCl	–	0,143	–	–
3 % NaCl NH ₄ VO ₃	0,00015	0,117	18,18	1,22
	0,0002	0,091	36,36	1,57
	0,001	0,117	18,18	1,22
	0,01	0,072	50	2
3 % NaCl Na ₂ MoO ₄	0,003	0,078	45,46	1,83
3 % NaCl Na ₂ MoO ₄ и NH ₄ VO ₃	0,00015+0,00015	0,091	36,36	1,57
	0,0002+0,0002	0,078	45,45	1,83
	0,001+0,001	0,020	86,01	7,15
	0,01+0,01	0,013	90,91	11
3 % NaCl (NH ₂) ₂ CS	0,0006	0,065	54,55	2,2
	0,001	0,091	36,36	1,57
	0,0015	0,052	63,64	2,75
	0,003	0,052	63,64	2,75
3 % NaCl Na ₃ PO ₄	0,26	0,104	27,27	1,38
	0,32	0,072	49,65	1,99

Молибдат натрия и метаванадат аммония, адсорбируясь на поверхности цинка, меняют строение двойного электрического слоя и, вероятно, образуют малорастворимые соединения с ионами корродирующего металла, блокируя его поверхность, что тормозит процесс растворения. Синергетическое действие молибдата натрия и метаванадата аммония, которое проявляется при концентрациях 0,00015–0,01 М, уменьшает скорость коррозии в 1,57–11 раз, что может быть объяснено образованием гетерополисоединений ванадомолибдатов цинка [7]:



которые образуют малорастворимые пленки на поверхности цинка и проявляют экранирующий механизм действия.

Молекула тиомочевины представляет собой диполь, механизм действия которой адсорбционный. В водном растворе молекула тиомочевины может образовывать катионы:



что облегчает ее адсорбцию на отрицательно заряженной цинковой поверхности за счет электростатических сил. Тиомочевина может образовывать комплексы с некоторыми металлами, включая цинк ($[\text{Zn}(\text{SC}(\text{NH}_2)_2)_4]^{2+}$), что, возможно, помогает экранировать поверхность металла.

После испытаний горячеоцинкованных образцов в 3 %-ном растворе хлорида натрия в присутствии ортофосфата натрия на поверхности цинка наблюдалась пленка светло-серого цвета малорастворимой соли ортофосфата цинка, что указывает на пленочный механизм действия данного ингибитора.

Адсорбция органических веществ и неорганических ионов наряду с ингибирующими эффектами, зависящими от заполнения металлической поверхности, оказывает влияние и на кинетику электродных процессов в результате изменения распределения зарядов в двойном электрическом слое. Коррозия цинка в нейтральной и слабощелочной хлоридсодержащей среде преимущественно протекает с кислородной деполяризацией. С целью изучения кинетики коррозионного процесса горячеоцинкованной стали были сняты и проанализированы поляризационные кривые [8]. На рис. 1

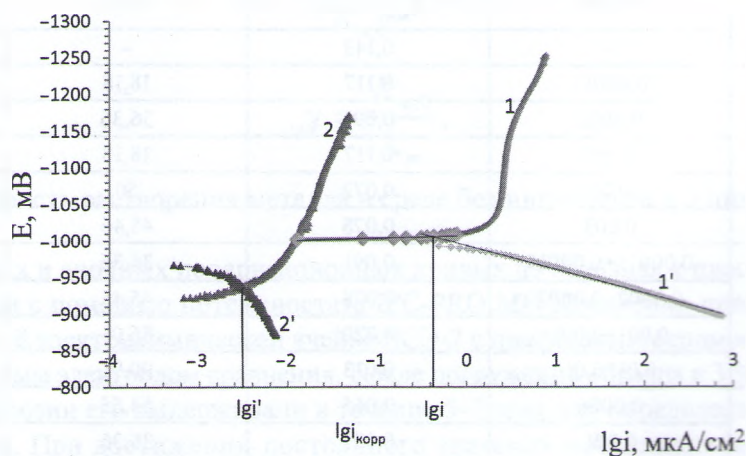


Рис. 1. Поляризационные кривые образцов в 3 %-ном NaCl (1 – катодная, 1' – анодная) и в 3 %-ном NaCl в присутствии Na_3PO_4 с концентрацией 0,32 М (2 – катодная, 2' – анодная)

Fig. 1. Polarization curves of the samples in 3 % NaCl (1 – cathodic, 1' – anodic) and in 3 % NaCl in the presence of Na_3PO_4 at a concentration of 0,32 M (2 – cathodic, 2' – anodic)

представлены поляризационные кривые, отражающие поведение горячеоцинкованной стали в 3 %-ном растворе NaCl и в 3 %-ном растворе NaCl в присутствии Na_3PO_4 с концентрацией 0,32 М.

Как видно из рис. 1, при добавлении 0,32 М ингибирующей добавки Na_3PO_4 ток коррозии цинка значительно уменьшается по сравнению с его током коррозии в 3 %-ном растворе NaCl без ингибитора коррозии. Потенциал коррозии при этом смещается в электроположительную область на 50–75 мВ. Кинетические данные для изученных ингибирующих добавок представлены в табл. 2.

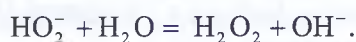
Таблица 2. Кинетические параметры коррозионного поведения горячеоцинкованной стали в исследуемых средах

Table 2. Kinetic parameters of the corrosion behavior of hot-dip galvanized steel in the investigated media

Коррозионная среда	Концентрация добавки, моль/дм ³	$b_{\text{к}}$, В	$b_{\text{а}}$, В	Средний ток коррозии, $i_{\text{корр}}$, мкА/см ²	Потенциал коррозии, $E_{\text{корр}}$, В
3 % NaCl	–	0,0113	0,0304	0,278	–0,79
3 % NaCl Na_2MoO_4	0,003	0,0094	0,0283	0,673	–0,74
3 % NaCl NH_4VO_3	0,00015	0,0062	0,0299	0,501	–0,75
	0,0002	0,0179	0,0293	0,895	–0,75
	0,001	0,0057	0,0245	0,288	–0,76
	0,01	0,0083	0,0145	0,075	–0,74
3 % NaCl Na_2MoO_4 и NH_4VO_3	0,00015+0,00015	0,0073	0,0321	0,699	–0,76
	0,0002+0,0002	0,0101	0,0342	0,615	–0,76
	0,001+0,001	0,0072	0,0359	0,413	–0,75
	0,01+0,01	0,0396	0,0238	0,545	–0,78
3 % NaCl $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$	0,0006	0,0048	0,0300	0,166	–0,78
	0,001	0,0077	0,0278	0,0843	–0,78
	0,0015	0,0333	0,0286	0,405	–0,78
	0,003	0,0095	0,0301	0,196	–0,78
3 % NaCl Na_3PO_4	0,26	0,0055	0,1113	0,002	–0,60
	0,32	0,0155	0,0935	0,008	–0,62

Полученные низкие значения коэффициента Тафеля катодных кривых ($|b_{\text{к}}|$ около 0,01 В) могут указывать на химические лимитирующие стадии процесса восстановления кислорода, например с участием поверхности цинка [9].

Увеличение коэффициента $|b_{\text{к}}|$ до 0,03 В в присутствии $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ или до 0,04 В в присутствии смеси ингибиторов Na_2MoO_4 и NH_4VO_3 позволяет предположить в процессе восстановления кислорода замедленную химическую реакцию с участием пероксид-иона [10]:



Для всех изученных ингибиторов коррозии, кроме ортофосфата натрия, анодный коэффициент Тафеля принимает практически одинаковое значение, близкое к 0,03 В, что может указывать на одинаковый механизм анодного процесса с замедленной химической стадией образования продуктов коррозии цинка. В присутствии ортофосфата натрия $b_{\text{а}}$ принимает значение, близкое к 0,1 В, что дает возможность предположить замедленную электрохимическую стадию растворения цинка с участием одного электрона.

Определенные из поляризационных кривых токи коррозии цинка являются мгновенными значениями и могут лишь косвенно описывать коррозионное поведение цинка.

Изучение ингибирующего действия вводимых добавок проведено также методом электрохимической импедансной спектроскопии. На рис. 2 представлена эквивалентная электрическая схема, моделирующая анодное растворение горячеоцинкованной стали в 3 %-ном растворе хлорида натрия без добавления и с добавлением ингибиторов коррозии.

В табл. 3–4 приведены численные усредненные значения параметров эквивалентной схемы без добавления ингибитора коррозии и при введении следующих ингибиторов коррозии: Na_2MoO_4 ; смеси Na_2MoO_4 и NH_4VO_3 . При увеличении времени выдержки образца в коррозионной среде 3 %-ного раствора хлорида натрия без введения ингибитора скорость коррозии возрастает, о чем свидетельствует уменьшение сопротивления переноса заряда в анодной реакции.

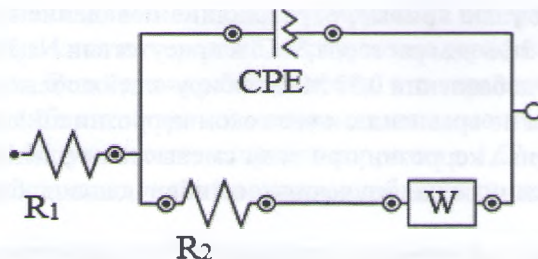


Рис. 2. Эквивалентная схема горячеоцинкованной стали в 3 %-ном растворе хлорида натрия без добавления и с добавлением ингибиторов коррозии. Обозначения: R_1 – сопротивление раствора; R_2 – сопротивление переноса заряда анодной реакции растворения цинка; CPE – емкость барьерного слоя на границе раздела горячеоцинкованная сталь–раствор; W – диффузионный элемент Варбурга. Диффузионный элемент Варбурга отражает вклад диффузионных стадий в механизм анодного окисления горячеоцинкованной стали [11]

Fig. 2. Equivalent scheme of hot-dip galvanized steel in a 3 % solution of sodium chloride without addition and with the addition of corrosion inhibitors. Legend: R_1 – solution resistance; R_2 – charge transfer resistance of the anodic reaction of zinc dissolution; CPE – barrier layer capacity at the interface of hot-dip galvanized steel solution; W – Warburg diffusion element. Warburg diffusion element reflects the contribution of diffusion stages in the anodic oxidation mechanism of hot-dip galvanized steel [11]

Таблица 3. Параметры эквивалентной схемы в 3 %-ном растворе NaCl без добавления ингибитора и при введении 0,003 М молибдата натрия

Table 3. Parameters of the equivalent circuit in a 3 % NaCl solution without the addition of an inhibitor and with the addition of 0,003 M sodium molybdate

Элемент схемы	NaCl		3 % NaCl + Na ₂ MoO ₄
	Концентрация, моль/дм ³		
	3 %	3 %*	0,003
R_1 , Ом/см ²	25	20	14
CPE, мкФ/см ²	2,56	0,235	7,25
R_2 , Ом/см ²	6470	2236,67	36750
W , мкОм·с ^{-1/2}	0,00034	0,0026	0,0024

*Образцы выдерживали в коррозионной среде 24 ч до снятия импеданса.

На рис. 3 представлены диаграммы Боде (a) и Найквиста (b) для 3 %-ного раствора NaCl при введении молибдата натрия концентрацией 0,003 М.

Импедансная диаграмма Найквиста при концентрации ингибирующей добавки молибдата натрия 0,003 М (рис. 3, a) представляет собой часть полуокружности с центром ниже оси абсцисс,

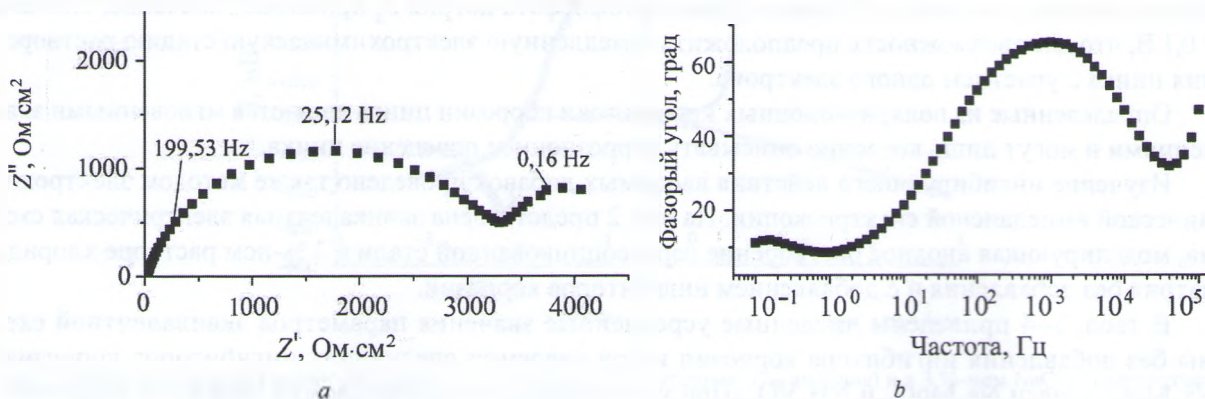


Рис. 3. Диаграмма Найквиста (a) и Боде (b) для 3 %-ного раствора NaCl при концентрации 0,003 М молибдата натрия
Fig. 3. Diagram of Nyquist (a) and Bode (b) for a 3 % NaCl solution at a concentration of 0,003 M

что может указывать на то, что перенос заряда является лимитирующей стадией анодного окисления цинка. Появление на годографе импеданса при низких частотах так называемого «хвостика» свидетельствует об образовании на поверхности горячеоцинкованного образца пленки из образующихся продуктов коррозии цинка с вводимыми добавками. Для 3 %-ного раствора NaCl в годографе импеданса наблюдалась только одна искаженная полуокружность.

Введение 0,003 M Na₂MoO₄ в 3 %-ный раствор хлорида натрия увеличивает сопротивление анодной реакции окисления цинка (R₂) в 5,7 раза в начальный момент развития процесса коррозии. Весовой метод показал уменьшение скорости коррозии цинка в 1,83 раза (48 ч испытаний).

Таблица 4. Параметры эквивалентной схемы в 3 %-ном NaCl со смесью Na₂MoO₄ и NH₄VO₃

Table 4. Parameters of the equivalent circuit in 3 % NaCl with a mixture of Na₂MoO₄ and NH₄VO₃

Элемент схемы	Смесь Na ₂ MoO ₄ и NH ₄ VO ₃				
	Концентрация, моль/дм ³				
	0,00015+0,00015	0,0002+0,0002	0,001+0,001	0,01+0,01	0,01+0,01*
R ₁ , Ом/см ²	12,5	20	5	5	20
CPE, мкФ/см ²	5,38	2,52	0,121	5,49	4,25
R ₂ , Ом/см ²	4000	29000	63400	9700	13430
W, мкОм·с ^{-1/2}	0,00042	0,00238	0,00068	0,00024	0,849

*Образцы выдерживали в коррозионной среде 24 ч до снятия импеданса.

На рис. 4 представлены диаграммы Бодэ (а) и Найквиста (b) для 3 %-ного раствора NaCl при введении 0,001 M Na₂MoO₄·2H₂O и 0,001 M NH₄VO₃. После добавления смеси ингибиторов 0,001 M Na₂MoO₄ и 0,001 M NH₄VO₃ в 3 %-ный раствор хлорида натрия на диаграмме Найквиста наблюдается искаженная полуокружность (рис. 4, a). При низких частотах на диаграмме Найквиста появляется «хвостик», что свидетельствует об образовании на горячеоцинкованной поверхности гетерополисоединения ванадомолибдата.

При введении смеси ингибиторов Na₂MoO₄ и NH₄VO₃ в 3 %-ный раствор хлорида натрия скорость коррозии уменьшается в 1,57 раза при 0,00015 M, в 1,83 раза при 0,0002 M, в 7,15 раза при 0,001 M и в 11 раз при концентрации 0,01 M каждого из ингибиторов (весовой метод, 48 ч). Метод импедансной спектроскопии показывает увеличение сопротивления анодной реакции окисления цинка (R₂) при введении смеси ингибиторов (0,0002+0,0002 M) в 4,5 раза, при (0,001+0,001 M) в 9,8 раза, при (0,01+0,01 M) в 1,5 раза в начальный момент времени коррозии и в 2 раза при (0,01+0,01 M) при выдержке образца в коррозионной среде 24 ч.

Заключение. Весовым методом показано, что ингибирующее действие по отношению к горячеоцинкованной стали в 3 %-ном растворе хлорида натрия проявляют молибдат натрия (0,003 M);

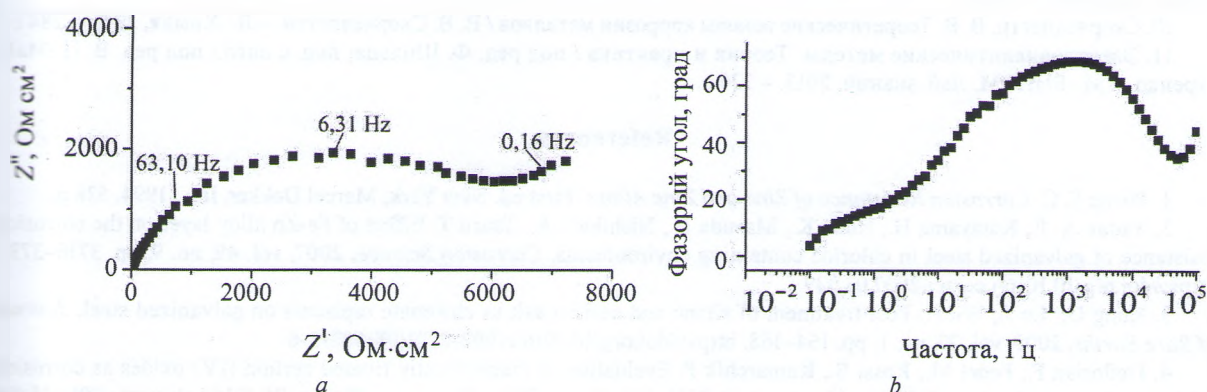


Рис. 4. Диаграмма Найквиста (а) и Бодэ (b) для 3 %-ного раствора NaCl при концентрации 0,001M смеси Na₂MoO₄ и NH₄VO₃

Fig. 4. Diagram of Nyquist (a) and Bode (b) for a 3 % NaCl solution at a Na₂MoO₄ and NH₄VO₃ concentration of 0,001 M

метаванадат аммония (0,00015–0,01 М); смесь молибдата натрия и метаванадата аммония (0,00015+0,00015 – 0,01+0,01 М); тиомочевина (0,0006–0,003 М); ортофосфат натрия (0,26–0,32 М).

Полученные кинетические параметры поведения горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащей среде с исследуемыми добавками могут указывать на лимитирующие химические реакции как в катодном многостадийном процессе восстановления молекулярного кислорода, так и в анодном растворении цинка.

Методом электрохимической импедансной спектроскопии подтверждено ингибирующее действие следующих добавок: Na_2MoO_4 при 0,003 М; смеси Na_2MoO_4 и NH_4VO_3 при концентрации каждого из веществ 0,00015 М, 0,0002 М, 0,001 М и 0,01 М.

Таким образом, молибдат натрия (0,003 М, защитный эффект 45,46 %), смесь молибдата натрия и метаванадата аммония (0,001+0,001 М, защитный эффект 86,01 %; 0,01+0,01 М, защитный эффект 90,91 %), тиомочевину (0,0015 М, защитный эффект 63,64 %; 0,003 М, защитный эффект 63,64 %), ортофосфат натрия (0,32 М, защитный эффект 49,65 %) можно рекомендовать в качестве ингибиторов коррозии горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащей среде вместо дихромата калия концентрацией 0,002 М (1-й класс опасности), имеющий защитный эффект 82 %.

Изученный способ защиты горячеоцинкованной стали достаточно недорогой. Введение в растворы, содержащие хлорид-ионы, исследованных ингибиторов коррозии позволяет увеличить срок эксплуатации горячеоцинкованного оборудования, используемого в системах водо- и тепло-снабжения, в отраслях химической промышленности, а также оборудования сельскохозяйственного назначения.

СПИСОК ИСПОЛЬЗОВАННЫХ ИСТОЧНИКОВ

1. Porter, F. C. *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*. / F. C. Porter. – First edition. – New York: MarcelDekker, Inc., 1994. – 528 p.
2. Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments / A. P. Yadav [et al.] // *Corros. Sci.* – 2007. – Vol. 49. – P. 3716–3731. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.039>
3. Kong, G. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel / G. Kong, J. Lu, H. Wu // *J. Rare Earths*. – 2009. – Vol. 27, N. 1. – P. 164–168. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(08\)60213-6](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(08)60213-6)
4. Deflorian, F. Evaluation of mechanically treated cerium (IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel / F. Deflorian [et al.] // *Electrochim. Acta*. – 2011. – Vol.56. – P. 7833–7844. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.014>
5. Единая система защиты от коррозии и истарения. Металлы, сплавы, покрытия металлические. Методы удаления продуктов коррозии после коррозионных испытаний: ГОСТ 9.907-2007. – Введ. 19.07.2007.– Москва: Фед. Агенство по техническому регулированию и метрологии, 2007. – 19 с.
6. Семенова, И. В. Коррозия и защита от коррозии / И. В. Семенова, А. В. Хорошилов, Г. М. Флорианович. – М.: ФИЗМАТЛИТ, 2006. – 376 с.
7. Аналитическая химия ванадия / В. Н. Музгин [и др.]. – М.: Наука, 1981. – 216 с. – (Аналитическая химия элементов).
8. Ингибиторная защита горячеоцинкованной стали в хлоридсодержащих средах / Л. С. Грищенко и [др.] // *Вестн. БарГУ. Сер. техн. науки.* – 2017. – № 5. – С. 43–48.
9. Антропов, Л. И. Теоретическая электрохимия: учеб. пособие. – 4-е изд., перераб. и доп. / Л. И. Антропов. – М.: Высш. шк., 1984. – 519 с.
10. Скорчеллетти, В. В. Теоретические основы коррозии металлов / В. В. Скорчеллетти. – Л.: Химия, 1973. – 284 с.
11. Электроаналитические методы. Теория и практика / под ред. Ф. Шольца; пер. с англ.: под ред. В. Н. Майстренко. – М.: БИНОМ. Лаб. знаний, 2013. – 326 с.

References

1. Porter F. C. *Corrosion Resistance of Zinc and Zinc Alloys*. First ed. New York, Marcel Dekker, Inc., 1994. 528 p.
2. Yadav A. P., Katayama H., Noda K., Masuda H., Nishikata A., Tsuru T. Effect of Fe-Zn alloy layer on the corrosion resistance of galvanized steel in chloride containing environments. *Corrosion Science*, 2007, vol. 49, no. 9, pp. 3716–3731. <https://doi.org/10.1016/j.corsci.2007.03.039>
3. Kong G., Lu J., Wu H. Post treatment of silane and cerium salt as chromate replacers on galvanized steel. *Journal of Rare Earths*, 2009, vol. 27, no. 1, pp. 164–168. [https://doi.org/10.1016/s1002-0721\(08\)60213-6](https://doi.org/10.1016/s1002-0721(08)60213-6)
4. Deflorian F., Fedel M., Rossi S., Kamarchik P. Evaluation of mechanically treated cerium (IV) oxides as corrosion inhibitors for galvanized steel. *Electrochimica Acta*, 2011, Vol. 56, pp. 7833–7844. <https://doi.org/10.1016/j.electacta.2011.04.014>
5. State Standard 9.907-2007. *Unified system of protection against corrosion and aging. Metals, alloys, metal coatings. Methods for removing corrosion products after corrosion testing*. Moscow, Fed. Agency for Technical Regulation and Metrology, 2007. 19 p. (in Russian).

6. Semenova I. V., Horoshilov A. V., Florianovich G. M. *Corrosion and corrosion protection*. Moscow, FIZMATLIT Publ, 2006. 376 p. (in Russian).
7. Muzgin V. N., Hamzin L. B., Zolotavin V. L., Berukov I. Ya. *Analytical chemistry of vanadium. Series: Analytical chemistry of elements*. Moscow, Nauka Publ., 1981. 216 p. (in Russian).
8. Grischenko L. S., Ivanova N. P., Matys V. G., Ashujko V. A. Inhibitory protection of hot-dip galvanized steel in chloride-containing media. *Vestnik BarGU. Ser. tehn.nauki = BarSU. Herald. Series of technical sciences*, 2017, no. 5., pp. 43–48 (in Russian).
9. Antropov L. I. *Theoretical Electrochemistry*. 4th Ed. Moscow, Vysshaya shkola Publ., 1984. 519 p. (in Russian).
10. Skorchelletti V. V. *Theoretical Foundations of Metal Corrosion*. Leningrad, Himiya Publ., 1973. 284 p. (in Russian).
11. Scholtz F. *Electroanalytical Methods: Guide to Experiments and Applications*. Berlin, Springer, 2006. 331 p.

Информация об авторах

Грищенко Любовь Сергеевна – магистрант, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: luba1995@tut.by

Иванова Наталья Петровна – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: nataliaivanova1@rambler.ru

Матыс Владимир Генрихович – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: vmatysebelstu.by

Ашуйко Валерий Аркадьевич – канд. хим. наук, доцент, Белорусский государственный технологический университет (ул. Свердлова, 13а, 220050, Минск, Республика Беларусь). E-mail: Ashyiko@belstu.by

Information about the authors

Liubov S. Grischenko – graduate student, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: luba1995@tut.by

Natalia P. Ivanova – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: nataliaivanova1@rambler.ru

Vladimir G. Matys – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: vmatysebelstu.by

Valerij A. Ashujko – Ph. D. (Chemistry), Associate Professor, Belarusian State Technological University (13a, Sverdlov Str., 220050, Minsk, Republic of Belarus). E-mail: Ashyiko@belstu.by