

ГОСТ 9.502-82
(СТ СЭВ 6194-88)

Группа Т95

ГОСУДАРСТВЕННЫЙ СТАНДАРТ СОЮЗА ССР

Единая система защиты от коррозии и старения

ИНГИБИТОРЫ КОРРОЗИИ МЕТАЛЛОВ ДЛЯ ВОДНЫХ СИСТЕМ

Методы коррозионных испытаний

Unified system of corrosion and ageing protection.
Inhibitors of metals corrosion for aqueous systems. Methods of corrosion tests

ОКСТУ 0009

Дата введения 1984-01-01

ИНФОРМАЦИОННЫЕ ДАННЫЕ

1. РАЗРАБОТАН И ВНЕСЕН Академией наук Латвийской ССР
РАЗРАБОТЧИКИ

В.М.Кадек, канд. хим. наук (руководитель темы), Х.Б.Краст, канд. хим. наук

2. УТВЕРЖДЕН И ВВЕДЕН В ДЕЙСТВИЕ Постановлением
Государственного комитета СССР по стандартам от 20.12.82 N 4979

3. ВВЕДЕН ВПЕРВЫЕ

4. ССЫЛОЧНЫЕ НОРМАТИВНО-ТЕХНИЧЕСКИЕ ДОКУМЕНТЫ

| Обозначение НТД, на который дана ссылка | Номер пункта |
|---|-------------------------------------|
| ГОСТ 9.019-74 | 1.3.4 |
| ГОСТ 9.402-80 | 1.3.2 |
| ГОСТ 9.909-86 | 1.3.1, 1.3.3, 1.5.1, 1.5.2.2, 1.5.3 |
| ГОСТ 12.1.005-88 | 3.1 |
| ГОСТ 12.1.007-76 | 3.1 |
| ГОСТ 12.4.001-80 | 3.8 |
| ГОСТ 12.4.021-75 | 3.3 |
| ГОСТ 2874-82 | 1.4.3 |
| ГОСТ 6709-72 | 1.4.3 |

5. Снято ограничение срока действия Постановлением Госстандарта СССР от 10.06.88 N 1700

6. ПЕРЕИЗДАНИЕ с Изменениями N 1, 2, утвержденными в июне 1988 г. и марте 1989 г. (ИУС 9-88, 5-89)

Настоящий стандарт устанавливает методы лабораторных испытаний ингибиторов для оценки эффективности защиты металлов и сплавов от коррозии в водных системах с рН, близким к нейтральной области.

Методы лабораторных испытаний, установленные настоящим стандартом, используются:

для определения защитной способности вновь разрабатываемых ингибиторов;

для получения сравнительной оценки защитной способности различных ингибиторов;

для подбора оптимального ингибитора для среды заданного состава;

для выявления области применения (технологические параметры коррозионной среды: состав, концентрация, температура) одного и того же ингибитора;

для определения степени универсальности одного ингибитора по отношению к различным металлам.

Сравнение защитной способности различных ингибиторов проводят по результатам, полученным при испытании их двумя методами: испытания в статических условиях, испытания в динамических условиях. Испытания проводят в коррозионной среде одинакового состава при одной и той же температуре.

Стандарт не распространяется на ингибиторы для водных систем по защите металлов и сплавов, работающих под напряжением, чувствительных к коррозионному растрескиванию, межкристаллитной и расслаивающей коррозии, а также металлов и сплавов с металлическими и неметаллическими покрытиями.

(Измененная редакция, Изм. N 2)

1. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ ИНГИБИТОРОВ В СТАТИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Сущность метода заключается в выдерживании образцов в течение установленного времени в специально приготовленных водных растворах или технологических жидкостях.

1.1. Отбор образцов

1.1.1. Образцы отбирают в соответствии с требованиями [ГОСТ 9.905-82](#), [ГОСТ 18321-73](#).

Образцами для испытаний служат плоские образцы (пластины) размером 50×25×1 мм. В технически обоснованных случаях допускается применять образцы других размеров.

Не допускается на образцах наличие заусенцев и острых ребер.

Размеры образцов измеряют с погрешностью ±0,1 мм.

(Измененная редакция, Изм. N 2)

1.1.2. Допускается применение образцов в виде цилиндров, дисков и т.п.

1.1.3. (Исключен, Изм. N 2).

1.1.4. Поверхность образцов должна быть зачищена до металлического блеска и обработана до одинакового класса шероховатости в зависимости от вида испытываемого материала.

1.1.5. Торцы плоских образцов должны быть отфрезерованы, а кромки - закруглены.

Площадь поверхности узких граней допускается не учитывать, если она не превышает 10% общей площади образца.

1.1.6. Образцы должны иметь маркировку: номер в правом нижнем углу, выполненный клеймением, электрокарандашом или нанесением краски. При невозможности маркировки непосредственно на образце допускается маркировка с помощью ярлыков из инертного материала.

1.1.4-1.1.6. (Измененная редакция, Изм. N 2).

1.1.7. На середине одной из сторон образца целесообразно просверлить отверстие для подвешивания.

1.1.8. Металлы, выбранные для испытания, должны подвергаться термической и поверхностной обработке, которая рекомендована для производственного использования.

1.2. Оборудование

1.2.1. Для проведения коррозионных испытаний в водных системах могут быть использованы аппараты, способные обеспечить стабильное поддержание и правильный контроль за параметрами испытания в соответствии с заданной программой, не оказывать влияния на состав водной системы и продукты коррозии.

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.2.2. Конструкция испытательной установки должна исключать возможность контактной и щелевой коррозии между образцами, а также между стенками установки и образцами.

1.2.3. Испытания проводят в ячейке из коррозионно-стойкого материала, лучше всего из стекла (например, пирекс), снабженной обратным холодильником, обеспечивающим возможность проведения длительных опытов без уменьшения объема жидкости. Конструкция холодильника не должна препятствовать свободной аэрации раствора. Возможный вариант ячейки приведен в рекомендуемом приложении 1.

1.2.4. Ячейку погружают в водяной термостат, оборудованный охлаждаемой крышкой, в которую вмонтированы гнезда для коррозионных ячеек. Термостат должен обеспечивать стабильную температуру в интервале от 20 до 90 °С с погрешностью не более ± 2 °С. Целесообразно для экономии энергии и времени проводить испытания не менее чем в 60 ячейках одновременно.

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.2.5. Для автоматического поддержания заданной температуры термостат должен иметь нагреватель, термопары, реле.

1.2.6. Термометры ртутные стеклянные лабораторные и электродатчики по [ГОСТ 27544-87](#), [ГОСТ 9871-75](#).

1.2.7. Весы лабораторные по [ГОСТ 24104-80](#).

1.2.8. Эксикаторы по [ГОСТ 25336-82](#).

1.2.9. Микроскоп металлографический.

1.2.10. Глубиномер индикаторный с погрешностью измерения не более ± 1 мкм.

1.2.6-1.2.10. (Введены дополнительно, Изм. N 2).

1.3. Подготовка к испытаниям

1.3.1. Перед испытаниями проводят очистку поверхности образцов от смазки и загрязнений с последующим обезжириванием по [ГОСТ 9.909-86](#).

В технически обоснованных случаях допускается обезжиривание образцов натронной известью.

Качество обезжиривания контролируют по [ГОСТ 9.402-80](#).

1.3.2. После обезжиривания образцы подвергают травлению по [ГОСТ 9.402-80](#), [ГОСТ 9.019-74](#).

1.3.1, 1.3.2. (Измененная редакция, Изм. N 2).

1.3.3, 1.3.4. (Исключены, Изм. N 2).

1.3.5. Допускается обработка поверхности образцов в следующем порядке: шлифование, полирование, обезжиривание.

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.3.6. После обезжиривания все операции с образцами проводят пластмассовым пинцетом.

1.3.7. Подготовленный образец выдерживают в эксикаторе с индикаторным силикагелем или хлористым кальцием не менее 24 ч или сушат при температуре (103 ± 2) °С в течение 1 ч, охлаждают и взвешивают.

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.4. Проведение испытаний

1.4.1. Подготовленный образец закрепляют в стеклянный или фторпластовый держатель испытательной установки в вертикальном положении.

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.4.2. При испытаниях крепление образцов может изменяться в зависимости от применяемой аппаратуры. При этом должны обеспечиваться изоляция образца от держателя, друг от друга и от стенок установки, а также свободный контакт образца с коррозионной средой.

1.4.3. Для проведения испытаний используют модельные растворы, составы которых приведены в справочном приложении 2, дистиллированную воду по [ГОСТ 6709-72](#), водопроводную воду по [ГОСТ 2874-82](#) и технологические жидкости.

Объем раствора должен быть не менее 10 см^3 на каждый 1 см^2 поверхности образца.

1.4.4. Продолжительность испытаний должна быть достаточной для установления постоянной скорости коррозии, но не менее 30 сут, а для алюминиевых сплавов - 90 сут.

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.4.5. Количество промежуточных съёмов образцов должно быть достаточным для получения графической зависимости "коррозионные потери - время", но не менее четырех.

Количество образцов, испытываемых параллельно, должно быть не менее пяти.

1.4.6. В ходе испытаний должен проводиться строгий контроль за точностью поддержания заданных параметров и составом коррозионной среды (концентрация ингибитора, солей, pH).

1.4.7. В случаях, предусмотренных программой испытаний, в ходе испытаний контролируют концентрацию кислорода в жидкости.

1.4.8. Определение защитной способности вновь разрабатываемых ингибиторов проводят при 25 °С.

1.4.9. Сравнительную оценку защитной способности различных ингибиторов проводят при 25 и 70 °С.

1.4.10. Температура должна поддерживаться с погрешностью не более ± 2 °С.

1.4.11. Изменение объема жидкости из-за испарения не должно превышать $\pm 1\%$.

1.4.12. Для количественной оценки ингибирующей способности по той же программе проводят испытания в коррозионной среде без добавки ингибитора.

1.4.13. Вынужденные нарушения режима испытаний по температуре должны быть зафиксированы и учитываться при оценке защитных свойств ингибитора. В случае прекращения воздействия жидкой коррозионной среды (попадание образцов на воздух) результаты испытаний считаются недействительными.

1.4.14. При определении защитной способности вновь разрабатываемых ингибиторов, если нет никаких рекомендаций относительно защитных концентраций, целесообразно испытания проводить в 0,001 М растворах.

Если в растворах с испытуемым веществом коррозионные потери окажутся больше, чем в воде, дальнейшие испытания не проводят.

1.4.15. При сравнительной оценке ингибиторов концентрация должна быть не менее оптимально защитной для каждого.

1.4.16. При подборе ингибитора для сред заданного состава, если режим испытания не обусловлен заданными технологическими параметрами, испытания проводят при режимах, указанных в пп.1.4.8; 1.4.9, используя в качестве коррозионной среды жидкость заданного состава.

Оптимальную защитную концентрацию ингибитора находят опытным путем.

1.4.17. При выявлении областей применения ингибитора (влияние минерализации воды) в качестве коррозионной среды как основу используют один из модельных растворов, приведенных в справочном приложении 2.

Испытания проводят, изменяя концентрацию ингибитора и присутствующих в воде солей в широком диапазоне.

Остальные параметры испытаний поддерживают в соответствии с пп.1.4.8; 1.4.9.

1.4.18. При определении степени универсальности ингибитора металлы и сплавы подвергают испытаниям в дистиллированной, водопроводной воде и в модельных растворах.

Параметры испытаний поддерживают в соответствии с пп.1.4.8; 1.4.9.

1.5. Обработка результатов

1.5.1. После окончания испытания образцы вынимают из ячейки и проводят визуальную оценку по [ГОСТ 9.908-85](#).

1.5.2. После визуальной оценки в случаях, предусмотренных программой испытаний, продукты коррозии снимают неметаллическим шпателем и подвергают качественному и количественному анализу с целью определения концентрации:

оксидов и гидрооксидов основного металла,
ионов кальция и магния,
хлоридов, сульфидов, карбонатов,
катионов, анионов или молекул ингибитора.

Удаление продуктов коррозии, не требующих анализа, проводят по [ГОСТ 9.907-83](#).

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.5.2.1. Если продукты коррозии представляют собой компактные плотно прилегающие пленки, то непосредственно на образце проводят фазовый анализ (рентгенографический, электронно-графический, микроскопический и другие).

1.5.2.2. Допускается для снятия продуктов коррозии применять другие растворы при условии, если они дают съём металла не больше, чем растворы, рекомендуемые [ГОСТ 9.907-83](#).

1.5.2.3. После химического травления образцы тщательно промывают проточной и дистиллированной водой и просушивают в смеси этилового спирта и эфира (1:1).

1.5.3. Оценку результатов испытаний по изменению массы и по глубине очагов коррозии проводят по [ГОСТ 9.909-86](#).

Оценку коррозионной стойкости металла в ингибированной системе и коррозионной активности системы проводят по десятибалльной шкале в соответствии с таблицей.

(Измененная редакция, Изм. N 1).

1.5.4. Критериями оценки коррозионного поведения металлов и сплавов могут являться:

- изменение внешнего вида;
- изменение массы;
- время до появления видимых очагов коррозии;
- размеры очагов коррозии;
- количество очагов коррозии на единицу площади.

1.5.4.а. При равномерной коррозии скорость ее (V_p) в г/(м²·ч) вычисляют по формуле

$$V_p = \frac{\Delta m}{S \cdot \tau},$$

где Δm - средняя потеря массы образцов, г;

S - площадь поверхности образца, м²;

τ - время испытания, ч.

Скорость коррозии (V_h) в мм/год вычисляют по формуле

$$V_h = 8,76 \frac{V_p}{\rho},$$

где 8,76 - коэффициент пересчета;

ρ - плотность металла, г/см³.

(Введен дополнительно, Изм. N 1).

1.5.5. В случае равномерной коррозии защитная способность ингибитора (Z) в процентах вычисляется по формуле

$$Z = \frac{\Delta P - \Delta P_1}{\Delta P} \cdot 100,$$

где ΔP - коррозионные потери на образце в коррозионной среде без добавки ингибитора, г;

ΔP_1 - коррозионные потери на образце в коррозионной среде с добавкой ингибитора, г.

Шкала оценки коррозионной стойкости металлов и коррозионной активности системы

| Балл | Скорость разномерной коррозии, мм/год | Скорость коррозии, (г/м ² ·час) | | | Коррозионная стойкость металла | Коррозионная активность системы | |
|------|--|--|-----------------------------|-------------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|------------|
| | | Железо и черные металлы | Медь и медные сплавы | Алюминий и алюминиевые сплавы | | | |
| 1 | До 0,001 | До 0,0009 | До 0,001 | До 0,0003 | Полностью устойчивый | Неактивная | |
| 2 | Св. 0,001 до 0,005 | Св. 0,0009 до 0,0045 | Св. 0,001 до 0,005 | Св. 0,0003 до 0,0015 | Повышенная устойчивость | Низкая | |
| 3 | " 0,005 " | " 0,0045 " | " 0,005 " 0,010 | " 0,0015 " | " 0,003 | | |
| 4 | " 0,01 " | " 0,009 " 0,045 | " 0,01 " 0,05 | " 0,003 " | " 0,025 | Устойчивый | Средняя |
| 5 | " 0,05 " | " 0,045 " 0,090 | " 0,05 " 0,10 | " 0,025 " | " 0,030 | То же | То же |
| 6 | " 0,10 " | " 0,09 " 0,045 | " 0,10 " 0,5 | " 0,03 " | " 0,15 | Пониженная | Повышенная |
| 7 | " 0,5 " | " 0,45 " 0,90 | " 0,5 " 1,0 | " 0,15 " | " 0,30 | То же | То же |
| 8 | " 1,0 " | " 0,9 " 4,5 | " 1,0 " 5,0 | " 0,3 " | " 1,5 | Слабоустойчивый | Высокая |

| | | | | | | |
|----|---------------|--------------|------------|--------------|--------------|---------------|
| 9 | " 5,0 10,0 | " " 4,5 " | " 5,0 " | " 1,5 3,0 | " То же | То же |
| 10 | Св. 10,0 | Св. 9,0 | Св. 10,0 | Св. 3,0 | Неустойчивый | Очень высокая |

1.5.6. Коррозионные потери образца определяют с погрешностью не более $\pm 0,1$ мг. Если защитная способность ингибитора близка к 100%, погрешность должна быть не более $\pm 0,05$ мг.

Запись результатов проводят по форме приложения 3.

1.5.7. Показатели неравномерной (питтинговой или язвенной) коррозии определяют по [ГОСТ 9.908-85](#).

(Измененная редакция, Изм. N 2).

1.5.8. При обработке результатов испытаний используют метод математической обработки результатов (математическая статистика). Пример статистической обработки коррозионных испытаний дан в приложении 4.

1.5.9. В результате математической обработки рассчитывают и исключают грубые погрешности при определении скорости коррозии, рассчитывают среднюю скорость и среднеквадратичную ошибку. Результат представляют в виде доверительного интервала.

1.5.10. Доверительная вероятность выбирается в зависимости от требований надежности в коррозионном отношении. Для особой надежности доверительная вероятность выбирается 0,95; 0,99. Для большинства коррозионных исследований достаточна доверительная вероятность 0,90 или 0,80.

1.5.11. Отчет по результатам испытаний должен содержать следующие данные:

- химический состав металла и режимы его термообработки;
- точные размеры, форму и площадь образцов и их положение в испытательной камере;
- способ подготовки поверхности;
- схему аппарата для испытаний и объем жидкости;
- число испытанных образцов, условия испытания;
- химический состав коррозионной среды и колебания в составе;
- температуру и ее изменения во время испытания;
- условия аэрации и концентрацию кислорода в растворе;
- скорость и характеристику потока (при динамических испытаниях);
- длительность каждой серии испытаний;
- метод очистки образцов после испытаний и его возможная погрешность;
- количественные данные по результатам испытаний;
- фотографии (желательно цветные) образцов: исходного, с продуктами коррозии и после удаления продуктов коррозии.

2. МЕТОД ИСПЫТАНИЯ ИНГИБИТОРОВ В ДИНАМИЧЕСКИХ УСЛОВИЯХ

Сущность метода заключается в выдерживании образцов в специально приготовленных водных растворах или технологических жидкостях в условиях движения жидкости относительно образца.

2.1. Выбор образцов - по п.1.1.

2.1.1. Кроме указанных, могут применяться образцы в виде частей труб.

2.2. Оборудование

2.2.1. Для проведения динамических испытаний применяют проточные или циркуляционные установки со скоростью потока, соответствующей эксплуатационным условиям.

2.2.2. Циркуляция жидкости должна осуществляться специальным насосом (например, типа НД), способным обеспечить постоянство заданной скорости движения жидкости относительно образца, но не менее 0,5 м/с.

(Измененная редакция, Изм. N 2).

2.2.3. Для обеспечения смены образцов без нарушения режима работы установки целесообразно сконструировать специальную обходную петлю.

2.2.4. Циркуляционная установка должна обеспечивать возможность проведения длительных (многосуточных) испытаний при стабильном автоматическом поддержании заданных параметров.

2.2.5. Допускается использование аппаратов, в которых для моделирования потока образцы в виде диска или цилиндра вращаются вокруг своей оси.

2.3. Подготовка к испытаниям - по п.1.3.

2.3.1. При динамических испытаниях должно быть подробно описано положение образцов в держателе по отношению к потоку.

2.4. Проведение испытаний - по п.1.4.

2.5. Обработка результатов - по п.1.5.

3. ТРЕБОВАНИЯ БЕЗОПАСНОСТИ

3.1. При проведении лабораторных испытаний ингибиторов должны соблюдаться требования безопасности по [ГОСТ 12.1.007-76](#), санитарно-гигиенические требования в соответствии с [ГОСТ 12.1.005-88](#) и "Методическими рекомендациями по оздоровлению условий труда в производстве и при применении ингибиторов атмосферной коррозии металлов и ингибированной бумаги", утвержденными Министерством здравоохранения СССР.

При работе с новыми веществами, на которые еще не установлены предельно допустимые концентрации, следует руководствоваться безопасными уровнями воздействия, устанавливаемыми в соответствии с требованиями [ГОСТ 12.1.007-76](#).

3.2. К проведению работ по испытаниям ингибиторов допускаются лица, прошедшие предварительный медицинский осмотр, инструктаж о правилах безопасности и работы в химических лабораториях, осведомленные о степени токсичности применяемых веществ и способах защиты от их воздействия.

3.2.1. Лица, работающие с ингибиторами, подлежат периодическому медицинскому осмотру не реже одного раза в 12 мес.

3.3. Операции, связанные с подготовкой поверхности образцов, снятием продуктов коррозии, а также с приготовлением растворов кислот и щелочей, необходимо проводить в помещениях, оборудованных общеобменной вентиляцией. Источники выделения ингибиторов и других вредных химических веществ и пыли должны быть оборудованы местной вентиляцией в соответствии с [ГОСТ 12.4.021-75](#).

3.4. Абразивную обработку следует проводить в специальных изолированных помещениях.

3.5. Помещения, в которых проводятся работы с органическими растворителями, должны быть обеспечены средствами пожаротушения в соответствии с действующими нормами.

3.6. Во время приготовления растворов в емкости сначала наливают воду, а затем кислоту или щелочные компоненты. Работающий должен иметь предохранительные очки и защитные перчатки. В случае попадания кислоты и щелочи на открытые части тела или в глаза необходимо немедленно смыть их струей воды.

3.7. Периодически должен проводиться контроль за содержанием ингибиторов в воздухе рабочей зоны. Чувствительность методов и приборов контроля не должна быть ниже 0,5 уровня предельно допустимой концентрации или ориентировочно безопасного уровня воздействия, их погрешность - не более $\pm 25\%$ определяемой величины.

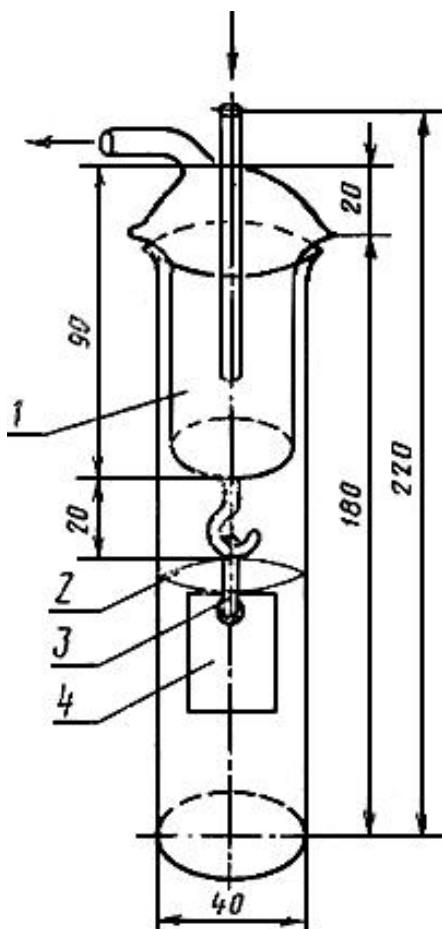
3.8. Лица, постоянно контактирующие с ингибиторами, должны использовать средства индивидуальной защиты по [ГОСТ 12.4.001-80](#).

ПРИЛОЖЕНИЕ 1 (рекомендуемое). Сосуд для проведения статических испытаний

ПРИЛОЖЕНИЕ 1

Рекомендуемое

Сосуд для проведения статических испытаний



1 - холодильник; 2 - пробирка; 3 - стеклянный крючок; 4 - образец

ПРИЛОЖЕНИЕ 2 (справочное). СОСТАВ МОДЕЛЬНЫХ РАСТВОРОВ ДЛЯ ИСПЫТАНИЯ ИНГИБИТОРОВ

ПРИЛОЖЕНИЕ 2

Справочное

1. Состав испытательной среды выбирается в зависимости от цели испытания.

2. Для приготовления модельных растворов следует применять дистиллированную воду.

3. При использовании гидратированных солей для приготовления модельных растворов следует произвести пересчет концентрации.

4. В таблице приведены составы модельных растворов.

| Номер раствора | Массовая концентрация, мг/дм ³ , компонента | | | | | |
|----------------|--|-------------------|---------------------------------|----------------------|-------------------|-----------------------------------|
| | NaCl | MgSO ₄ | Na ₂ SO ₄ | NaHCO ₃ | CaCl ₂ | Ca(NO ₂) ₂ |
| 1 | 243,0 | 25,0 | 192,0 | 8,0 | 5,0 | - |
| 2 | 914,0 | 250,0 | 1924,0 | 361,0 | 237,0 | - |
| 3 | - | - | 213,0 | 138,0 | 333,0 | - |
| 4 | - | - | 319,0 | от 210,0 до 336,0 | 500,0 | - |
| 5 | 82,0 | - | 74,0 | 80,0 | - | 82,0 |
| 6 | 410,0 | - | 296,0 | 400,0 | - | 410,0 |
| 7 | 30,0 | - | 70,0 | - | - | - |

ПРИЛОЖЕНИЕ 3 (рекомендуемое). РЕЗУЛЬТАТЫ ИСПЫТАНИЯ ОБРАЗЦОВ

ПРИЛОЖЕНИЕ 3
Рекомендуемое

Серия N _____ Продолжительность испытания, ч

Площадь образца, м² _____

| Номер образца | Масса образца, г | | | Коррозионные потери | | |
|---------------|-----------------------|------------------------------|--|-----------------------------------|--|------------------------------------|
| | до испытания P_0 | с продуктами коррозии P | после удаления продуктов коррозии P_1 | образца $\Delta P = P_0 - P_1$ | на единицу площади $\frac{\Delta P}{S}$ | средние с доверительным интервалом |
| | | | | | | |

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 (справочное). ПРИМЕР СТАТИСТИЧЕСКОЙ ОБРАБОТКИ РЕЗУЛЬТАТОВ КОРРОЗИОННЫХ ИСПЫТАНИЙ

ПРИЛОЖЕНИЕ 4 Справочное

В результате коррозионных испытаний образцов из углеродистой стали в растворах с двумя ингибиторами А и Б получены индивидуальные величины потери массы:

ингибитор А: 86,00 99,00 71,00 104,00 92,00 мг/см²

ингибитор Б: 74,00 70,00 63,00 78,00 86,00 мг/см²

Статистическая обработка результатов проводится в следующем порядке.

1. Определяют среднее арифметическое значение \bar{x} .

$$\bar{x} = \frac{x_1 + x_2 + x_3 + \dots + x_n}{n} = \frac{1}{n} \sum_{i=1}^n x_i,$$

где n - количество образцов.

Для ингибитора А:

$$\bar{x}_A = \frac{86,00 + 99,00 + 71,00 + 104,00 + 92,00}{5} = \frac{452,00}{5} = 90,40.$$

Для ингибитора Б:

$$\bar{x}_B = \frac{74,00 + 70,00 + 63,00 + 78,00 + 86,00}{5} = \frac{371,00}{5} = 74,2.$$

2. Определяют стандартное среднеквадратичное отклонение отдельного измерения S_n , которое является мерой разброса опытных данных и характеризует случайную ошибку метода испытания, по формулам:

$$S_n = \sqrt{\frac{(\bar{x} - x_1)^2 + \dots + (\bar{x} - x_i)^2}{n-1}} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_1^n (\bar{x} - x_i)^2}$$

или

$$S_n = \sqrt{\frac{n \sum x_i^2 - (\sum x_i)^2}{n(n-1)}}.$$

Для ингибитора А:

$$S_{n_A} = \left[\frac{(90,40 - 86,00)^2 + (90,40 - 99,00)^2 + (90,40 - 71,00)^2}{5-1} + \frac{(90,40 - 104,00)^2 + (90,40 - 92,00)^2}{5-1} \right]^{1/2} = 12,82$$

Для ингибитора Б:

$$S_{n_B} = \sqrt{\frac{(5 \cdot 27825 - 371)^2}{5(5-1)}} = \sqrt{\frac{139125 - 137641}{20}} = 8,61.$$

Стандартное среднеквадратичное отклонение любого прямого измерения связано с доверительной границей погрешности отдельного прямого измерения следующим образом:

$\bar{x} \pm S_n$ - будет охватывать в среднем 67,27% результатов;

$\bar{x} \pm 2S_n$ - будет охватывать в среднем 95,45% результатов;

$\bar{x} \pm 3S_n$ - будет охватывать в среднем 99,73% результатов.

Эти крайние величины необходимы для того, чтобы оценить, насколько можно полагаться на одно отдельное измерение, что важно при техническом контроле, когда иногда проводят только одно измерение.

2а. Коэффициент колебания (E) в процентах вычисляют по формуле

$$E = \frac{S_n}{\bar{x}} \cdot 100.$$

Для ингибитора А:

$$E_A = \frac{12,82 \cdot 100}{90,40} = 14,18\%.$$

Для ингибитора Б:

$$E_B = \frac{8,61 \cdot 100}{74,2} = 11,60\%.$$

3. Определяют среднеквадратичное отклонение среднего арифметического значения $S_{\bar{x}}$:

$$S_{\bar{x}} = \frac{S_n}{\sqrt{n}}.$$

Для ингибитора А:

$$S_{\bar{x}_A} = \frac{12,82}{\sqrt{5}} = 5,73.$$

Для ингибитора Б:

$$S_{\bar{x}_B} = \frac{8,61}{\sqrt{5}} = 3,85,$$

которое характеризует точность метода измерения.

При указании числа измерений n допускается использовать $S_{\bar{x}}$ в качестве доверительного интервала, а доверительную вероятность выбирают по п.5.

4. При равномерной коррозии исключают грубые погрешности измерения по квантилю распределения максимального относительного отклонения τ_{1-p} , определяемому по табл.1.

Таблица 1

Квантили распределения максимального относительного отклонения τ_{1-p}

| Количество образцов n | Уровень значимости P | | | | | |
|-------------------------|------------------------|-------|-------|-------|-------|-------|
| | 0,001 | 0,005 | 0,01 | 0,025 | 0,05 | 0,10 |
| 3 | 1,414 | 1,414 | 1,414 | 1,414 | 1,412 | 1,406 |
| 4 | 1,732 | 1,728 | 1,723 | 1,710 | 1,689 | 1,645 |
| 5 | 1,994 | 1,972 | 1,955 | 1,917 | 1,869 | 1,791 |
| 6 | 2,212 | 2,161 | 2,130 | 2,067 | 1,996 | 1,894 |
| 7 | 2,395 | 2,130 | 2,265 | 2,182 | 2,093 | 1,974 |
| 8 | 2,547 | 2,431 | 2,374 | 2,273 | 2,172 | 2,041 |
| 9 | 2,677 | 2,532 | 2,464 | 2,349 | 2,238 | 2,097 |
| 10 | 2,788 | 2,616 | 2,606 | 2,414 | 2,294 | 2,146 |
| 11 | 2,884 | 2,689 | 2,640 | 2,470 | 2,343 | 2,190 |
| 12 | 2,969 | 2,753 | 2,663 | 2,519 | 2,387 | 2,229 |
| 13 | 3,044 | 2,809 | 2,713 | 2,563 | 2,426 | 2,264 |
| 14 | 3,111 | 2,859 | 2,759 | 2,602 | 2,461 | 2,297 |
| 15 | 3,171 | 2,905 | 2,800 | 2,638 | 2,494 | 2,327 |
| 16 | 3,225 | 2,946 | 2,838 | 2,670 | 2,523 | 2,354 |

| | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 17 | 3,274 | 2,983 | 2,871 | 2,701 | 2,551 | 2,380 |
| 18 | 3,320 | 3,017 | 2,903 | 2,728 | 2,577 | 2,404 |
| 19 | 3,361 | 3,049 | 2,932 | 2,754 | 2,601 | 2,426 |
| 20 | 3,400 | 3,079 | 2,959 | 2,779 | 2,623 | 2,447 |
| 21 | 3,436 | 3,106 | 2,984 | 2,801 | 2,644 | 2,467 |
| 22 | 3,469 | 3,132 | 3,008 | 2,823 | 2,664 | 2,486 |
| 23 | 3,500 | 3,156 | 3,030 | 2,843 | 2,683 | 2,504 |
| 24 | 3,529 | 3,179 | 3,051 | 2,862 | 2,701 | 2,521 |
| 25 | 3,556 | 3,200 | 3,071 | 2,880 | 2,718 | 2,537 |
| 26 | 3,582 | 3,220 | 3,089 | 2,897 | 2,734 | 2,553 |
| 27 | 3,606 | 3,239 | 3,107 | 2,913 | 2,749 | 2,568 |
| 28 | 3,629 | 3,250 | 3,124 | 2,929 | 2,764 | 2,582 |
| 29 | 3,651 | 3,275 | 3,140 | 2,944 | 2,778 | 2,596 |
| 30 | 3,662 | 3,291 | 3,156 | 2,958 | 2,792 | 2,609 |
| 31 | 3,692 | 3,307 | 3,171 | 2,971 | 2,805 | 2,622 |
| 32 | 3,711 | 3,332 | 3,185 | 2,985 | 2,818 | 2,634 |
| 33 | 3,729 | 3,337 | 3,199 | 2,998 | 2,830 | 2,646 |

| | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 34 | 3,746 | 3,351 | 3,212 | 3,010 | 2,842 | 2,657 |
| 35 | 3,762 | 3,364 | 3,224 | 3,022 | 2,853 | 2,668 |
| 36 | 3,778 | 3,377 | 3,236 | 3,033 | 2,864 | 2,679 |
| 37 | 3,795 | 3,389 | 3,248 | 3,044 | 2,874 | 2,689 |
| 38 | 3,808 | 3,401 | 3,259 | 3,055 | 2,885 | 2,699 |
| 39 | 3,822 | 3,413 | 3,270 | 3,066 | 2,894 | 2,709 |
| 40 | 3,835 | 3,424 | 3,281 | 3,075 | 2,904 | 2,718 |

Если в силе неравенство

$$\frac{|x - \bar{x}|}{S_x} > \tau_{1-p},$$

где x - выделяющееся значение;

\bar{x} - среднее арифметическое значение;

p - уровень значимости, вычисляемый как разность между 1 и принятой доверительной вероятностью ($\approx 0,90$);

τ_{1-p} - квантиль распределения максимального относительного отклонения, то данное измерение необходимо исключить.

При $n=5$ и уровне значимости $p=0,10$ находим по табл.1 $\tau_{1-p}=1,791$.

Например, для ингибитора А результат 104,00 кажется завышенным.

Проверяем его

$$\frac{|104,00 - 90,40|}{12,82} = 1,06, \text{ что менее } 1,791.$$

Поэтому результат 104,00 необходимо оставить.

5. Определяют двухсторонние доверительные границы случайного отклонения результата наблюдения Δx :

$$\pm \Delta x = S_{\bar{x}} \cdot t_{1-p/2};$$

где $+\Delta x$ - верхняя граница;

$-\Delta x$ - нижняя граница;

$t_{1-p/2}$ - квантиль (коэффициент) распределения Стьюдента.

Величина $t_{1-p/2}$ определяется по табл.2. При числе степеней свободы $f = n - 1 = 5 - 1 = 4$ и уровне значимости $p = 0,20$ в графе 0,10 (при доверительной вероятности 0,90) находим $t = 2,132$.

Для ингибитора А: $\pm \Delta x_A = S_{x_A} \cdot t_4 \cdot 0,10 = 5,73 \cdot 2,132 = 12,22$.

Для ингибитора Б: $\pm \Delta x_B = S_{x_B} \cdot t_4 \cdot 0,10 = 3,85 \cdot 2,132 = 8,21$.

Доверительная вероятность выбирается в зависимости от требований надежности в коррозионном отношении. Для особой надежности доверительная вероятность выбирается 0,95; 0,99. Для большинства коррозионных исследований достаточна доверительная вероятность 0,90 или 0,80.

Так как любая точечная оценка может значительно отличаться от истинного значения и привести к грубым ошибкам, записывают результат в виде доверительного интервала:

$$\bar{x}_A \pm \Delta x_A = 90,40 \pm 12,22;$$

$$\bar{x}_B \pm \Delta x_B = 74,20 \pm 8,21.$$

6. Определяют защитную способность ингибитора (Z), если скорость коррозии без ингибитора (\bar{x}_0) имеет следующий доверительный интервал $\pm \Delta x$:

$$\bar{x}_0 \pm \Delta x_0 = 940,0 \pm 47,0.$$

Для ингибитора А:

$$Z_A = \frac{940,0 - 90,4}{940,0} \cdot 100 = 90,4\%.$$

Для ингибитора Б:

$$Z_B = 92,1\%.$$

Точность определения защитной способности (ΔZ) ингибитора вычисляют по формуле

$$\Delta Z = \sqrt{\left(\frac{\bar{x}}{\bar{x}_0^2} \cdot \Delta x_0\right)^2 + \left(\frac{1}{\bar{x}_0} \cdot \Delta x\right)^2} \cdot 100,$$

где \bar{x} - скорость коррозии с ингибитором;

\bar{x}_0 - скорость коррозии без ингибитора;

$\Delta x_0, \Delta x$ - доверительные интервалы.

Для ингибитора А:

$$\Delta Z_A = \sqrt{\left(\frac{90,4}{940,0^2} \cdot 47\right)^2 + \left(\frac{1}{940,0} \cdot 12,22\right)^2} \cdot 100 = 1,38\%$$

Для ингибитора Б:

$$\Delta Z_B = 0,96\% .$$

7. При необходимости проводят сравнения средних, используя квантили распределения Стьюдента $t_{1-p/2}$ в соответствии с табл.2. Разница между двумя ингибиторами (между двумя сериями измерений) является статистически значимой, если

$$t_{\text{расч}} > t_{p,f} ;$$

$$t_{\text{расч}} = \frac{\bar{x}_A - \bar{x}_B}{\sqrt{\frac{S_{n_A}^2}{n_A} + \frac{S_{n_B}^2}{n_B}}} = \frac{90,4 - 74,2}{\sqrt{\frac{12,82^2}{5} + \frac{8,61^2}{5}}} = 2,35$$

Таблица 2

Квантили распределения Стьюдента $t_{1-p/2}$

| Число степеней свободы f | Уровень значимости p | | | | | | |
|----------------------------|------------------------|-------|--------|--------|--------|---------|---------|
| | 0,20 | 0,10 | 0,05 | 0,02 | 0,01 | 0,005 | 0,001 |
| 1 | 3,078 | 6,314 | 12,706 | 31,821 | 63,656 | 127,321 | 636,619 |
| 2 | 1,886 | 2,920 | 4,303 | 6,965 | 9,925 | 14,089 | 31,599 |
| 3 | 1,638 | 2,353 | 3,182 | 4,541 | 5,841 | 7,453 | 12,924 |
| 4 | 1,533 | 2,132 | 2,776 | 3,747 | 4,604 | 5,598 | 8,610 |
| 5 | 1,476 | 2,015 | 2,571 | 3,365 | 4,032 | 4,773 | 6,869 |
| 6 | 1,440 | 1,943 | 2,447 | 3,143 | 3,707 | 4,317 | 5,959 |
| 7 | 1,415 | 1,895 | 2,365 | 2,998 | 3,500, | 4,029 | 5,408 |
| 8 | 1,397 | 1,860 | 2,306 | 2,897 | 3,355 | 3,833 | 5,041 |
| 9 | 1,383 | 1,833 | 2,262 | 2,821 | 3,250 | 3,690 | 4,781 |
| 10 | 1,372 | 1,813 | 2,228 | 2,764 | 3,169 | 3,581 | 4,587 |
| 11 | 1,363 | 1,796 | 2,201 | 2,718 | 3,106 | 3,497 | 4,437 |
| 12 | 1,356 | 1,782 | 2,179 | 2,681 | 3,055 | 3,428 | 4,318 |
| 13 | 1,350 | 1,771 | 2,160 | 2,650 | 3,012 | 3,373 | 4,221 |
| 14 | 1,345 | 1,761 | 2,145 | 2,625 | 2,977 | 3,326 | 4,141 |

| | | | | | | | |
|----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 15 | 1,341 | 1,753 | 2,151 | 2,603 | 2,947 | 3,286 | 4,073 |
| 16 | 1,337 | 1,746 | 2,120 | 2,584 | 2,921 | 3,252 | 4,051 |
| 17 | 1,333 | 1,740 | 2,110 | 2,567 | 2,898 | 3,222 | 3,965 |
| 18 | 1,330 | 1,734 | 2,101 | 2,552 | 2,878 | 3,197 | 3,922 |
| 19 | 1,328 | 1,729 | 2,093 | 2,540 | 2,861 | 3,174 | 3,883 |
| 20 | 1,325 | 1,725 | 2,086 | 2,528 | 2,845 | 3,153 | 3,850 |
| 21 | 1,323 | 1,721 | 2,080 | 2,518 | 2,831 | 3,135 | 3,819 |
| 22 | 1,321 | 1,717 | 2,074 | 2,508 | 2,819 | 3,119 | 3,792 |
| 23 | 1,320 | 1,714 | 2,069 | 2,500 | 2,807 | 3,104 | 3,768 |
| 24 | 1,318 | 1,711 | 2,062 | 2,492 | 2,797 | 3,091 | 3,745 |
| 25 | 1,316 | 1,708 | 2,060 | 2,485 | 2,787 | 3,078 | 3,725 |
| 26 | 1,315 | 1,706 | 2,056 | 2,479 | 2,779 | 3,067 | 3,707 |
| 27 | 1,314 | 1,703 | 2,052 | 2,473 | 2,771 | 3,057 | 3,690 |
| 28 | 1,313 | 1,701 | 2,048 | 2,467 | 2,765 | 3,047 | 3,674 |
| 29 | 1,311 | 1,699 | 2,045 | 2,462 | 2,756 | 3,038 | 3,659 |
| 30 | 1,310 | 1,697 | 2,042 | 2,457 | 2,750 | 3,030 | 3,646 |
| 40 | 1,303 | 1,684 | 2,021 | 2,422 | 2,705 | 2,971 | 3,551 |

| | | | | | | | |
|-----|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| 60 | 1,296 | 1,671 | 2,000 | 2,390 | 2,660 | 2,915 | 3,460 |
| 120 | 1,289 | 1,658 | 1,980 | 2,358 | 2,617 | 2,860 | 3,374 |

Число степеней свободы f_2 рассчитывают по формуле

$$f = \frac{\left(\frac{S_{n_A}^2}{n_A} + \frac{S_{n_B}^2}{n_B} \right)^2}{\frac{\left(\frac{S_{n_A}^2}{n_A} \right)^2}{n_A + 1} + \frac{\left(\frac{S_{n_B}^2}{n_B} \right)^2}{n_B + 1}} - 2 = \frac{(12,82^2 : 5 + 8,61^2 : 5)^2}{\frac{12,82^2 : 5}{6} + \frac{8,61^2 : 5}{6}} - 2 = 8,50$$

* Вероятно, ошибка оригинала. Следует читать:

$$f = \frac{\left(\frac{S_{n_A}^2}{n_A} + \frac{S_{n_B}^2}{n_B} \right)^2}{\frac{\left(\frac{S_{n_A}^2}{n_A} \right)^2}{n_A + 1} + \frac{\left(\frac{S_{n_B}^2}{n_B} \right)^2}{n_B + 1}} - 2 = \frac{(12,82^2 : 5 + 8,61^2 : 5)^2}{\frac{(12,82^2 : 5)^2}{6} + \frac{(8,61^2 : 5)^2}{6}} - 2 = 8,50$$

Примечание "КОДЕКС"

(используют 8,0).

По табл.2 при $f = 8$, $p = 0,10$, $t_{8;0,10} = 1,86$.

Так как $t_{расч.}$ больше $t_{p,f}$, то мы можем утверждать с вероятностью, равной 90%, что разница между ингибиторами А и Б значима.

Текст документа сверен по:

официальное издание

Защита от коррозии.

Временная противокоррозионная защита.

Часть 3: Сб. ГОСТов. -

М.: Издательство стандартов, 1993