

УДК 620.197.3

ПІДВИЩЕННЯ КОРОЗІЙНОЇ СТІЙКОСТІ МЕТАЛОКОНСТРУКЦІЙ МАШИН ДЛЯ РОСЛИННИЦТВА

Попович П.В., к.т.н. доц., Рибак Т.І., д.т.н., проф.,
Бортник І.М., аспірант, Миць В.І., аспірант.

(Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя)

Встановлено, що насичені розчини мінеральних добрив сульфату амонію та нітрофоски на відміну від їх сухих концентратів, спричиняють локальне корозійне пошкодження якісних сталей (Сталь 10, Сталь 15, Сталь 20, Сталь 25) та звичайної якості (Ст3, Ст5). Досліджено корозійну стійкість вищезгаданих сталей та запропоновано заходи для покращення захисту деталей.

Розвиток рослинництва передбачає інтенсивне внесення в ґрунт мінеральних добрив. Робочий період машин для внесення добрив, зокрема розкидачів, становить лише 20% всього часу. Очевидно, важливим завданням якісного збереження машинно-тракторного парку у робочому стані є консервація техніки в міжсезонний період. Це завдання досягається, перш за все, якісним очищенням обладнання від залишків добрив. Концентрація вологи та екстракція агресивних компонентів добрив веде до появи корозійних пошкоджень. Корозія с/г машин виявляється у незначній степені у масових втратах металу (біля 0,1% мас), та погіршенні функціональних властивостей вузлів та деталей. Це, зокрема, стосується контактів ланок ланцюгів, горизонтальних транспортерів, несучих рам, бункерів і робочих органів (рис. 1), ін. [1].

Виготовлені із низько та середньовуглецевих сталей, не завжди надійно захищені лакофарбовими покриттями, за один міжсезонний період вони кородують із швидкістю 0,015...0,045 мм/рік. Швидкість корозії нижніх частин сільськогосподарських машин (ходові частини, бункери, робочі органи та ін.) може сягати і 0,42...0,44 мм/рік [2].



Рисунок 1 – Корозійні пошкодження машин для внесення добрив після одного сезону експлуатації

І хоча масові втрати металу в машинах для внесення добрив незначні, технічний стан прокородованих деталей впливає на роботоздатність агрегату в цілому, максимальну небезпеку для надійності несе поєднання корозійного чинника та циклічних і ударних навантажень. Термін служби машин при цьому може скоротитись на 40-60% [3].

Особливості корозійних процесів при контакті сталевих поверхні з мінеральними добривами, особливо із їхніми водними розчинами, вивчені недостатньо. Відсутність достовірних даних ускладнює розробку ефективних методів протикорозійного захисту сільськогосподарських машин і не дозволяє виробити довготривалий прогноз залишкового ресурсу роботи с/г машин.

Мета дослідження. Дослідити швидкості та механізми електрохімічної корозії якісних сталей звичайної якості (Ст3, Ст5) і якісних (Сталь 10, Сталь 15, Сталь 20, Сталь 25) у середовищах мінеральних добрив: сульфату амонію та нітрофоски.

Матеріали та методики. Корозійні випробування проводили на зразках з сталей у стані поставки, виготовлених у вигляді дисків діаметром 20 мм, товщиною 0,16 мм та отвором діаметром 2 мм для закріплення на скляному держаку. Поверхня зразків шліфувана до шорсткості $R_a = 0,63$ мкм. Підготовка зразків полягала в очищенні поверхні ацетоном, висушуванні та витримуванні в ексикаторі протягом 2 год. Підготовані зразки зважували на аналітичній вазі з точністю $\pm 0,0004$ г та зберігали в ексикаторі не більше 24 год. [4].

Корозивним середовищем були – дистильована вода (модель водного конденсату або дощівки) та насичені розчини мінеральних добрив:

1) сульфату амонію $(NH_4)_2SO_4$, що містить 20,5% нітрогену та 24% сульфору з незначними домішками H_2SO_4 , Ca^{2+} , Mg^{2+} та SiO_2 ;

2) нітрофоски – суміші $NH_4H_2PO_4$, $(NH_4)_2HPO_4$ та KNO_3 , що містить по 35...52% нітрогену, P_2O_5 та K_2O .

Перед початком корозійних експериментів та після їх закінчення вимірювали рН розчинів рН-метром И – 160М.

Швидкість корозії K_m (г/(см²·год)) визначали масометричним методом після експозиції протягом 1, 7, 12 та 24 діб в розчинах сульфату амонію, нітрофоски і для порівняння у дистильованій воді та після усунення продуктів корозії [5].

Розрахунок здійснювали за формулою

$$K_m = \Delta m / S \cdot \tau, \quad (1)$$

де Δm – зміна ваги зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії, г; S – площа зразка, см²; τ – час його експозиції, год.

Отримані величини перераховували на глибинний показник Π (мм/год)

$$\Pi = \frac{K_m \cdot k}{\gamma} \cdot 10^{-1}, \quad (2)$$

де k – коефіцієнт перерахунку год в рік; γ – густина металу (для заліза 7,86 г/см³).

Вплив сипучих міндобрив на корозійну тривкість Сталей 10, 15, 20, 25 та Ст3 і Ст5 досліджували, поміщаючи зразки вертикально в сухі міндобрива та контролюючи появу корозійних пошкоджень через 1, 7, 12 та 24 доби. Швидкість корозії в сухих міндобривах розраховували за формулами (1) та (2).

Поляризаційні дослідження проводили потенціостатом IP-Pro з програмним забезпеченням [6]. Робочим електродом слугували зразки із вказаних сталей, запресовані у фторопласт із площею робочої поверхні 0,0628 cm². Перед кожним вимірюванням зразок зачищали на шліфпапері №0, очищали ацетоном і висушували. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний, допоміжний – платиновий. Струм корозії, константи Тафеля катодної та анодної реакцій визначали із прямолінійних ділянок поляризаційних кривих.

Перерахунок струмових показників швидкості корозії на масові здійснювали за формулою

$$K = ikA/nF, \quad (3)$$

де i – струм корозії, А/см²; k – коефіцієнт ($k = 1$, якщо час випробувань виражений у секундах, а площа – в см²); A – атомна маса металу (для заліза та сталі $A = 56$); n – валентність металу (для заліза 2 або 3); F – стала Фарадея [7].

Характер корозійних пошкоджень поверхні зразків оцінювали сканівним електронним мікроскопом EVO-40XUP (Zeiss) із системою рентгеноспектрального мікроаналізу INCA Energy 350, яку використовували для локального хімічного аналізу поверхні [8].

Результати та обговорення. Перші корозійні пошкодження – поодинокі пітинги на зразках, зокрема з Сталі 20, поміщених в сухий (NH₄)₂SO₄, з'явилися через 24 год., які в наступні 4 доби злилися у виразки. В сухій нітрофосці поодинокі пітинги з'явилися на 7-му добу. Через 24 доби швидкість корозії Сталі 20 в сухому (NH₄)₂SO₄ стабілізується на рівні 0,006 мм/рік, а в сухій нітрофосці – на рівні 0,0012 мм/рік.

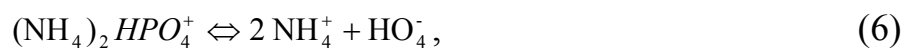
Насичені розчини сульфату амонію та нітрофоски є слабкокислими середовищами: відповідно рН=4,35 та рН=4,6. Це вказує на можливість реалізації процесу корозії за іншим механізмом, ніж у дистильованій воді. І дійсно, для швидкості корозії вказаних сталей в насичених розчинах сульфату амонію та нітрофоски на порядок вищі, ніж швидкості корозії цих сталей у дистильованій воді (таблиця 1). З іншого боку, часова залежність швидкості корозії є характерною для нейтральних середовищ: із збільшенням часу експозиції з 1 доби до 24 діб швидкість корозії поступово зменшується (таблиця 1).

Таблиця 1 – Швидкість корозії (K_m) сталей 20 та 3 у дистильованій воді та насичених розчинах сульфату амонію та нітрофоски

Час експозиції τ , діб		Швидкість корозії, $K_m \cdot 10^5$, г/(см ² ·год)			
		1	7	12	24
Середовище, сталь					
Вода дистильована, H ₂ O _{дист}	Сталь 10	1,23	0,69	0,74	0,68
	Сталь 15	1,21	0,68	0,72	0,67
	Сталь 20	1,17	0,67	0,70	0,64
	Сталь 25	1,12	0,64	0,67	0,62
	Сталь 3	1,25	0,70	0,81	0,79
	Сталь 5	1,07	0,65	0,75	0,73
Сульфат амонію, (NH ₄) ₂ SO ₄	Сталь 10	2,82	1,67	1,45	1,61
	Сталь 15	2,79	1,65	1,43	1,59
	Сталь 20	2,66	1,58	1,37	1,52
	Сталь 25	2,55	1,52	1,31	1,46
	Сталь 3	3,67	2,23	2,46	2,43
	Сталь 5	3,41	2,07	2,29	2,25
Нітрофоска,	Сталь 10	3,09	1,02	0,60	0,43
	Сталь 15	3,06	1,00	0,59	0,41
	Сталь 20	2,92	0,96	0,57	0,40
	Сталь 25	2,80	0,92	0,55	0,38
	Сталь 3	3,21	1,05	0,84	0,62
	Сталь 5	2,99	0,98	0,78	0,58

В першу добу найвища швидкість корозії обох сталей спостерігається в насиченому розчині нітрофоски. В насиченому розчині сульфату амонію швидкості корозії в часовому діапазоні (1-24 доби) вдвічі більші, ніж у дистильованій воді, а починаючи з 12-ї доби – більші, ніж у розчині нітрофоски. Ці швидкості в 29-36 разів більші, ніж відповідні швидкості у сухих мінеральних добривах сульфаті амонію та нітрофосці, що є результатом каталітичного впливу води.

Вода, як полярний розчинник, сприяє дисоціації сульфату амонію (4) та нітрофоски (5-7):



Продукти дисоціації сумісно з водою є більш корозійно активними, ніж відповідні кристалічні солі.

Нижчі значення швидкостей корозії в розчині нітрофоски порівняно зі сульфатом амонію та водою при довшій експозиції (від 12 діб) пов'язані,

ймовірно, з пасивуючою дією аніонів NO_3^- та утворенням фосфатного шару на поверхні сталі іонами HPO_4^- .

Електронне зображення поверхні, наприклад, Сталі 20 після 24-добової експозиції у дистильованій воді, сульфаті амонію і нітрофосці та очищення від продуктів корозії (рисунк 2 а, б) виявляє певні відмінності в характері корозійних пошкоджень. Сульфат амонію (2 б) спричиняє пітинги і виразки, глибші та більшої площі, ніж дистильована вода (2 а). Поелементним аналізом встановлено, що на дні виразок присутні сульфур, сліди кальцію та кисню, тоді як у пітингах, сформованих у дистильованій воді, переважає кальцій та кисень. Поверхня зразків після експозиції в розчині нітрофоски вкрита поодинокими пітингами (?) на дні яких виявлено К, Са, Na, O, Cl та азот

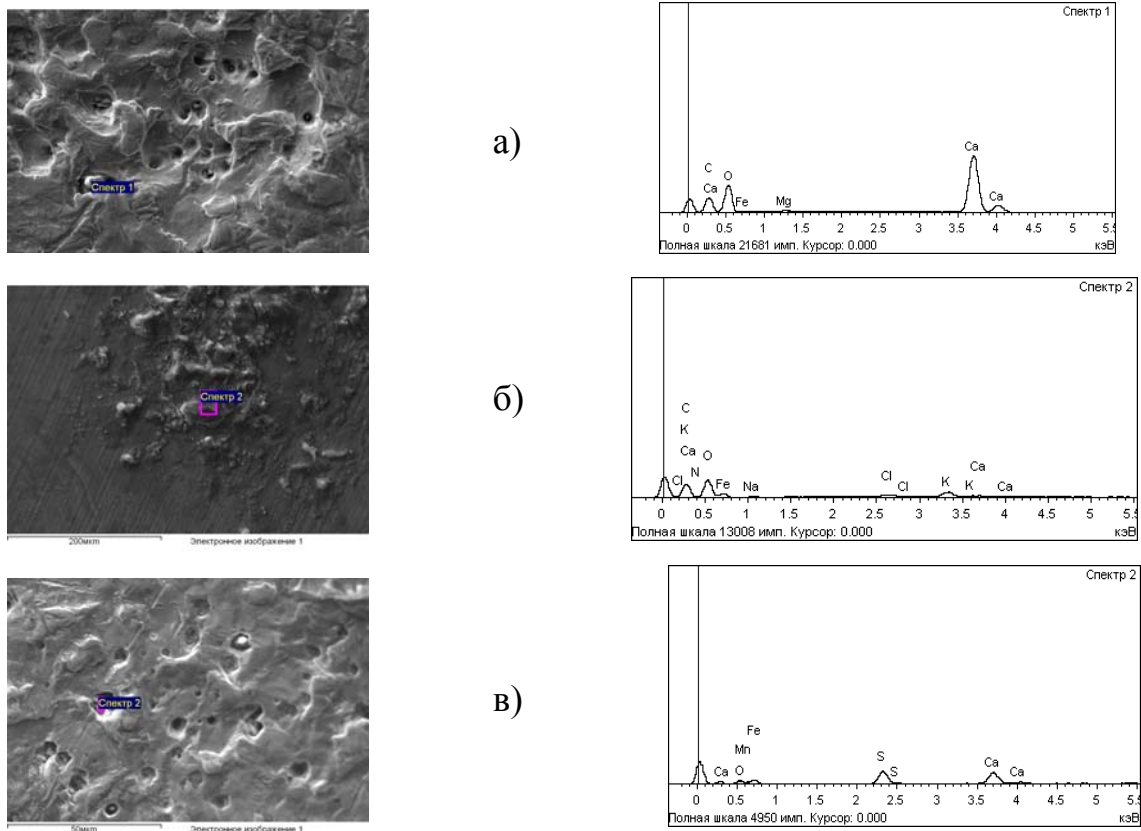
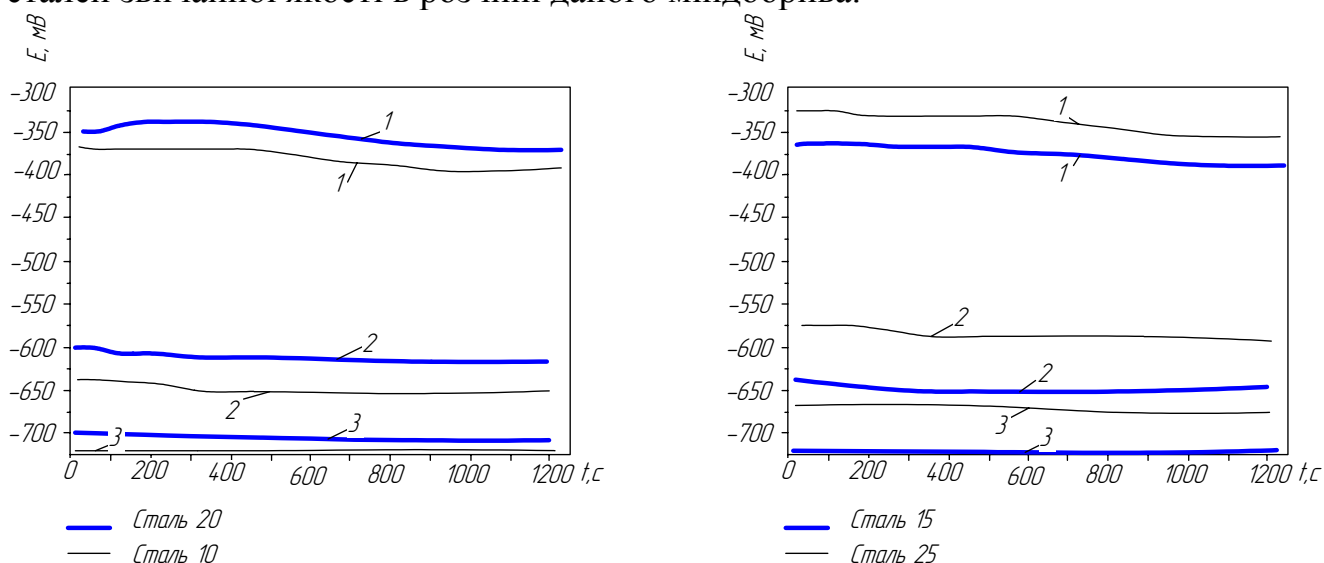


Рисунок 2 – Електронно-мікроскопічні зображення поверхні Сталі 20 після експозиції в середовищах: а – дистильована вода; б – амонію сульфат; в – нітрофоска та відповідні спектри поелементного складу після усунення продуктів корозії

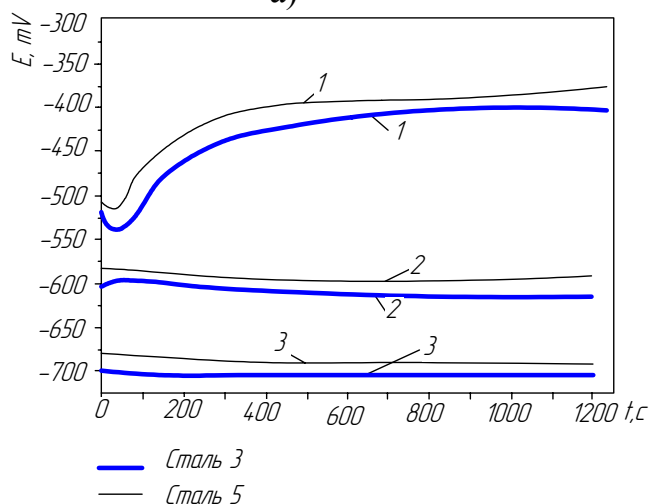
Площа та глибина пітингів на поверхні Сталі 20 після експозиції в нітрофосці є меншою, ніж після експозиції в сульфаті амонію. Це розходиться із твердженням авторів [2] про найбільшу корозійну агресивність нітрофоски. Хоча така розбіжність може бути зумовлена різним часом випробувань, що, як було показано вище, впливає на величину швидкості корозії.

Корозія в насичених розчинах сульфату амонію та нітрофоски протікає за електрохімічним механізмом. Стаціонарні потенціали сталей, які встановились

протягом 20-25 хв, найбільш від'ємні в розчині сульфату амонію (рисунок 3 а, б; таблиця 2). Порівняно із дистильованою водою ці величини менші більш ніж на 300 мВ, що вказує на нижчу термодинамічну стабільність якісних сталей та сталей звичайної якості в розчині даного мінерального добрива.



а)



б)

Рисунок 3 – Кінетика встановлення стаціонарного потенціалу: а – сталь 20, б – сталь 3: 1 – дистильована вода; 2 – нітрофоска; 3 – амонію сульфат

Поляризаційні криві сталей звичайної якості, наприклад Ст 3 у порівнянні із якісними сталями, наприклад Ст 20 лежать в області більш від'ємних потенціалів (рисунок 4 а, б; таблиця 3). Катодні криві цих сталей в дистильованій воді та насичених розчинах сульфату амонію і нітрофоски дещо відрізняються: в сульфаті амонію на катодній кривій Сталі 20 в області потенціалів – (800...980) мВ ділянка граничного дифузійного струму виражена менш чітко, ніж на Ст 3 та на обох сталях в дистильованій воді і нітрофосці.

Граничний дифузійний струм в розчині нітрофоски на сталі 20 становить 1 А/см^2 , а на сталі 3 – $1,5 \text{ А/см}^2$, в розчині сульфату амонію – відповідно $0,5 \text{ А/см}^2$ та $1,5 \text{ А/см}^2$.

Таблиця 2 – Електрохімічні характеристики сталей 20 та 3 в насичених розчинах сульфату амонію та нітрофоски

Середовище Сталь	Вода дистильована, $H_2O_{\text{дист}}$				Сульфат амонію, $(NH_4)SO_4$				Нітрофоска			
	$E_{st},$ мВ	$i_{cor} \cdot 10^5$ А/см ²	$b_c,$ В	$b_a,$ В	$E_{st},$ мВ	$i_{cor} \cdot 10^5$ А/см ²	$b_c,$ В	$b_a,$ В	$E_{st},$ мВ	$i_{cor} \cdot 10^5$ А/см ²	$b_c,$ В	$b_a,$ В
Сталь 10	394	3,2	23,5	21	747	9,7	11,3	14,4	653	10,7	18,1	9,4
Сталь 15	391	3,1	23,7	21,2	748	9,6	11,4	14,5	652	10,6	18,3	9,5
Сталь 20	372	3,0	25	22,3	705	9,2	12	15,3	616	10,1	19,3	10,0
Сталь 25	357	2,8	26,1	23,2	677	8,8	12,6	16,2	591	9,7	20,2	10,1
Сталь 3	401	4,1	21,3	18,3	711	14,3	12,1	14,5	618	13,1	20,5	9,0
Сталь 5	385	3,9	20,2	17,6	682	13,7	11,5	13,4	593	12,6	19,7	8,6

Анодні поляризаційні криві на вказаних сталях в розчинах нітрофоски і сульфату амонію помітно відрізняються від анодних кривих у дистильованій воді та різняться між собою. В розчині $(NH_4)_2SO_4$ потенціал початку пасивації сталі 3 становить -390 мВ, а сталі 20 -300 мВ, потенціал повної пасивації відповідно -280 мВ та -150 мВ. Критична густина струму пасивації Ст 3 та Сталі 20 при цьому сягає $6,0$ А/см². В розчині нітрофоски потенціал початку пасивації Ст 3 становить -370 мВ, а сталі 20 -150 мВ. Таким чином, в обох міндобривах сталі якісні, наприклад Сталь 20 порівняно із сталями звичайної якості, наприклад Ст 3 починає пасивуватися за менш від'ємного потенціалу. Струмові показники швидкостей корозії звичайних сталей дещо вищі, ніж якісних сталей. Струми корозії найвищі в розчині нітрофоски, що узгоджується із гравіметричними даними. Оскільки струмові показники є миттєвими, то по своїх величинах вони повинні найкраще корелювати із швидкостями корозії, отриманими ваговим методом за одну добу. Перерахунок струмів корозії формулою (3) дає задовільне узгодження із швидкостями корозії, отриманими ваговим методом за умови, що залізо Fe^0 окислюється до Fe^{3+} (таблиця 3).

Таблиця 3 – Співставлення швидкостей корозії сталей 20 та 3, отриманих гравіметрично (K_m , (г/см² · с)), електрохімічно (i_{cor} , А/см²) та перерахованих із струмових показників (K_i , (см² · с))

Середовище Сталь	Вода дистильована, $H_2O_{\text{дист}}$			Сульфат амонію, $(NH_4)SO_4$			Нітрофоска		
	$K_m \cdot 10^9$	$i_{cor} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$	$K_m \cdot 10^9$	$i_{cor} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$	$K_m \cdot 10^9$	$i_{cor} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$
Сталь 10	3,43	3,18	6,1	7,7	9,8	18,1	8,6	10,7	20,2
Сталь 15	3,41	3,15	6,0	7,6	10,3	17,9	8,5	10,6	20,0
Сталь 20	3,25	3,0	5,8	7,3	9,2	17,1	8,1	10,1	19,1
Сталь 25	3,12	2,88	5,6	7,0	8,8	16,4	7,8	9,7	18,3
Сталь 3	3,5	4,1	7,8	10,2	14,3	27,0	8,9	13,1	25,1
Сталь 5	3,40	3,9	7,41	9,7	13,6	25,6	8,4	12,4	23,8

Константи Тафеля анодних реакцій досліджуваних сталей в дистильованій воді та розчинах сульфату амонію і нітрофоски відрізняються незначно. Найвищі значення b_a – у дистильованій воді, найнижчі – в нітрофосці. Тобто, початковий анодний процес найбільш затруднений у дистильованій воді, а найменше – у нітрофосці. Перенапруження анодного процесу у досліджених середовищах є більшим на якісних сталях, ніж на сталях звичайної якості що і є причиною меншої корозійної тривкості сталей звичайної якості.

Таким чином мінеральні добрива сульфат амонію та нітрофоска в присутності води виявляють високу корозійну активність стосовно мало- та середньовуглецевих сталей.

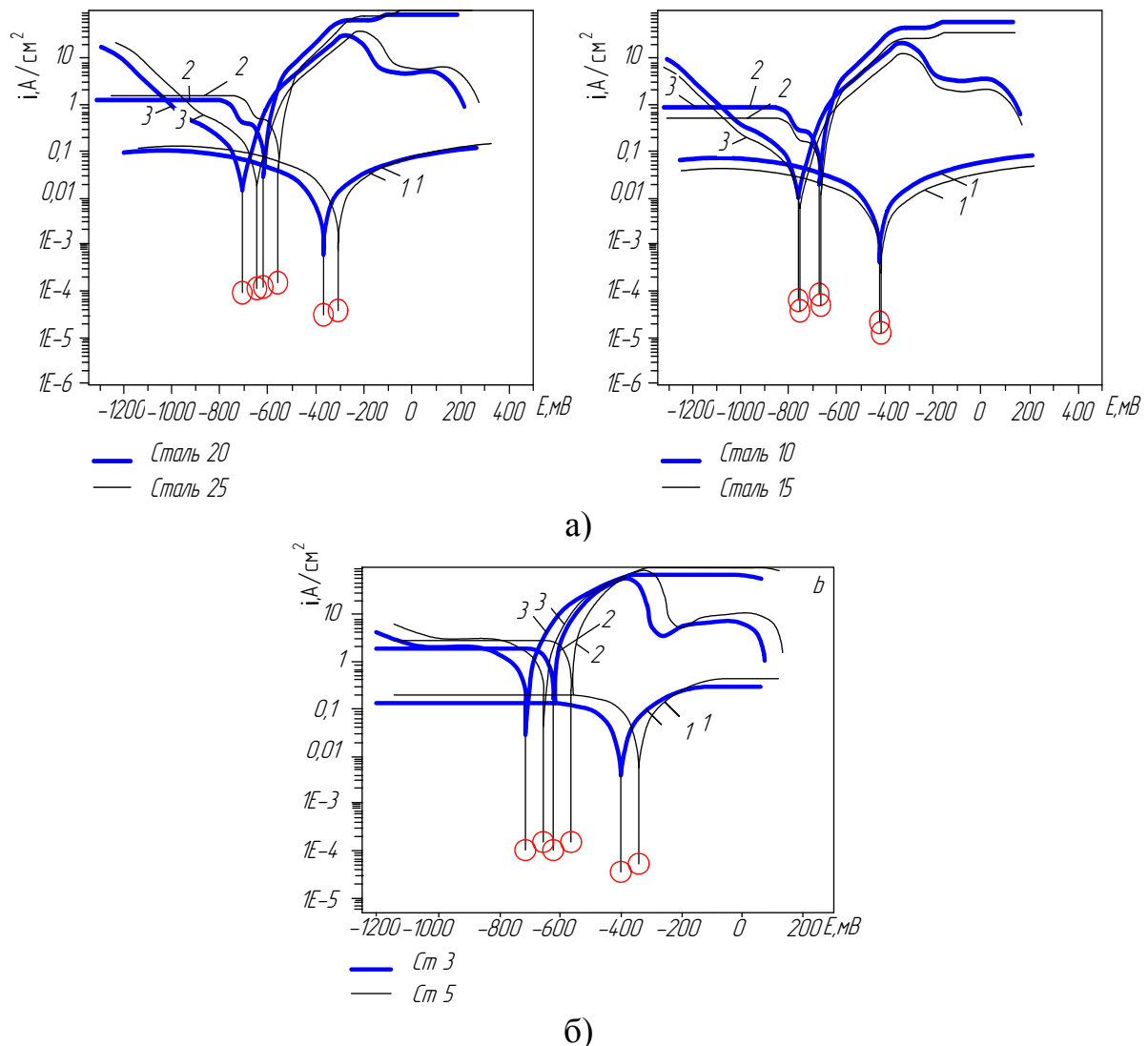


Рисунок 4 – Поляризаційні криві а – сталь 20, б – сталь 3: 1 – дистильована вода; 2 – нітрофоска; 3 – амонію сульфат

Висновки:

1. Встановлено, що насичені розчини сульфату амонію і нітрофоски на відміну від їхніх сухих концентратів спричиняють інтенсивні корозійні пошкодження сталей якісних та сталей звичайної якості. Швидкість корозії цих сталей сягає $0,29...0,33$ мм/рік, що є в $2,2...2,5$ рази більшим порівняно із модельним розчином дощової води.

2. Швидкість корозії Сталей 10, 15, 20, 25 та Ст 3, 5 в розчинах міндобрив максимальна за першої доби експозиції і далі знижується до величин, сумірних із швидкістю корозії цих сталей в дистильованій воді. Такий характер залежності швидкості корозії від часу експозиції зумовлений формуванням на поверхні сталі захисних шарів пасиваційної (нітрофоска) чи сольової (сульфат амонію) природ.

3. Корозія досліджуваних сталей у насичених розчинах нітрофоски та сульфату амонію носить локальний характер. Після зняття продуктів корозії на поверхні зразків виявлено елементи, які входять до складу вказаних міндобрив. Корозійна тривкість сталей звичайної якості дещо нижча, ніж корозійна тривкість якісних сталей.

4. Електрохімічними дослідженнями показано, що струми корозії сталей якісних та звичайної якості найвищі у розчині нітрофоски, що узгоджується з масометричними показниками швидкостей, отриманими протягом першої доби. Стаціонарні потенціали обох груп сталей найбільш від'ємні в розчині сульфату амонію, що вказує на нижчу термодинамічну стабільність сталей в цьому розчині.

Отже, для несучих конструкцій розкидачів мінеральних добрив рекомендується використовувати якісні сталі. Після завершення сезонних робіт із внесення мінеральних добрив в ґрунти, вивести на ремонтний майданчик розкидач для здійснення наступних операцій:

- механічним способом очистити рухомі деталі розкидачів (рисунок 1) від залишків мінеральних добрив;

- з допомогою спрямованого потоку слаболужного розчину кальцинованої соди змити залишки добрив, висушити поверхню потоком гарячого повітря;

- оглянути деталі розкидачів та виявити пошкодження лакофарбових покривів, видалити старі пошкоджені лакофарбові покриви механічним, або хімічним способом;

- зачищені місця знежирити, після висихання повторно зачистити поверхню та нанести ґрунтовку. Вибір ґрунтовки здійснювати у відповідності до первинної заводської технологічної карти (ґрунтовки типу ГФ-073; ВЛ-02; ВЛ-08; ВЛ-023, ПФ-033);

- на висушену ґрунтовку нанести шпаклівку, яку після висихання прошліфувати (найкраще застосовувати поліефірні шпаклівки);

- нанести лакофарбовий покрив заданої в'язкості, вибір фарби для відновлення покриву здійснювати у відповідності до матеріалу існуючого покриву, враховуючи, що найбільш корозивно-тривкими та стійкими до масел і бензинів є емалі ХС-119, ПФ-133, ГФ-1147, які в умовах помірного клімату не руйнуються три і більше років;

- провести консервацію незахищених лакофарбовими покриттями деталей оливно-мастильними матеріалами.

Реалізація перерахованих заходів забезпечить розкидачам добрив захист від корозійного руйнування не лише в стоянковий період, але й на час експлуатації. У випадку проведення капремонтів доцільно замінити старі

лакофарбові матеріали на більш сучасні та корозійнотривкіші в даних агресивних середовищах.

Список літератури

1. Михайлович Я., Рубець А. Проблема зберігання сільськогосподарської техніки [Текст] / Я.Михайлович, А.Рубець //Пропозиція.–2008.–№ 12.– С.90 –104.
2. Макаренко М. Пітинг та інші загрози міжсезоння [Текст] / М.Макаренко // Агробізнес сьогодні. – 2012. – № 22.
3. Герасименко А.А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений [Текст] / А.А.Герасименко // Справочник. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.
4. Розенфельд И.Л. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов [Текст] / И.Л.Розенфельд, К.А.Жигалова.–М.:Металлургия,1966.–346с.
5. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов [Текст] / Н.Д.Томашов, П.Н.Жук, В.А.Титов, М.А.Веденева.–М.:Металлургия,1971.–280 с.
6. Цирульник О. Электрохимичні показники експлуатаційної деградації сталей нафто- та газогонів [Текст] / О.Цирульник, Г.Никифорчин, З.Слободян, М.Греділь, О.Звірко, Д.Завербний // Матеріали Міжнародної конференції “Корозія-2006”, Львів. – 2006. – Спец. вип. № 5, т. 1. – С. 284 –289.
7. Жук И.П. Курс теории коррозии и защиты металлов [Текст] / И.П. Жук. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
8. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения [Текст] / М.М.Криштал, И.С.Ясников, В.И.Полунин, А.М.Филатов и др. – М.:Техносфера, – 2009. – 206 с.

Аннотация

ПОВЫШЕНИЕ КОРРОЗИОННОЙ СТОЙКОСТИ МЕТАЛЛОКОНСТРУКЦИЙ МАШИН ДЛЯ РАСТЕНИЕВОДСТВА

Попович П.В., Рибак Т.И., Бортник И.М., Миць В.И.

Установлено, что насыщенные растворы минеральных удобрений сульфата аммония и нитрофоски в отличие от их сухих концентратов, вызывают локальное коррозионное повреждение качественных сталей (Сталь 10, Сталь 15, Сталь 20, Сталь 25) и обыкновенного качества (Ст3, Ст5). Исследовано коррозионную стойкость вышеупомянутых сталей и предложены методы для улучшения защиты деталей.

Abstract

INCREASED THE CORROSION RESISTANCE OF METAL STRUCTURES OF MACHINES FOR PLANT-GROWER

P.Popovich, T.Rybak, I.Bortnyk, V.Myts

It was established that solutions of the mineral fertilizer: ammonium sulphate and nitrophoska in contrast to it's dry concentrate cause local corrosion damage of 10, 15, 20, 25 and 3, 5 steels. Investigated the corrosion resistance of steels mentioned above and propose measures to improve security detail.