

УДК 620.197.3

КОРОЗІЙНА І ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СТАЛЕЙ 20 ТА Ст.3 У СЕРЕДОВИЩАХ СУЛЬФАТУ АМОНІЮ І НІТРОФОСКИ

П. В. ПОПОВИЧ¹, З. В. СЛОБОДЯН²

¹ Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя;

² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

Встановлено, що насичені розчини мінеральних добрив (сульфату амонію та нітрофоски) на відміну від їх кристалічних концентратів спричиняють інтенсивні локальні корозійні пошкодження сталей 20 та Ст.3. Швидкість корозії при цьому сягає 0,29...0,33 mm/year і є в 2,2–2,5 рази вища, ніж у дистильованій воді. Ці сталі найшвидше кородують упродовж першої доби, далі швидкість корозії в розчині нітрофоски знижується і стає сумірною зі швидкістю їх корозії в дистильованій воді. Стаціонарні потенціали обох сталей найвід'ємніші в розчині сульфату амонію, а струми корозії – в розчині нітрофоски. Константи Тафеля b_c катодних реакцій обох сталей в досліджених середовищах відрізняються несуттєво, а константа b_a найнижча в розчині нітрофоски, що вказує на найменшу поляризованість анодної реакції.

Ключові слова: мінеральні добрива, швидкість корозії, глибинний показник, стаціонарний потенціал, струм корозії, катодна та анодна реакції, поляризація.

Інтенсивний розвиток сільського господарства передбачає періодичне внесення в ґрунт мінеральних та органічних добрив. За даними Міністерства аграрної політики в Україні під сільгоспкультури застосовують щороку біля 0,7 млн. т неорганічних та 13 млн. т органічних добрив. Робочий період машин для внесення добрив, зокрема розкидачів, становить лише 20% всього часу. Тому вирішальним завданням повноцінного збереження машинного парку в робочому стані є його консервація в стоянковий (міжсезонний) період. Цього досягають, перш за все, якісним очищенням обладнання від залишків мінеральних та органічних добрив. Концентрація вологи та екстракція агресивних компонентів добрив призводить до появи корозійних пошкод. Корозія таких машин спричиняє не так втрату маси металу, бо найчастіше вона становить лише ~0,1 mass.%, як погіршує функціональні властивості окремих вузлів та деталей. Це, зокрема, стосується контактів ланок ланцюгів, горизонтальних транспортерів, швелерів, корпусів редукторів тощо [1]. Технічний стан прокородованих деталей суттєво впливає на робоздатність агрегату в цілому. Найнебезпечніше для деталей – поєднання корозійного чинника та циклічних і ударних навантажень. Термін служби машин при цьому може скоротитись на 40...60% [2].

Виготовлені деталі із низько- та середньовуглецевих сталей не завжди надійно захищені лакофарбовими покриттями і за один міжсезонний період кородують зі швидкістю 0,015...0,045 mm/year. Швидкість корозії нижніх частин сільськогосподарських машин (ходові колеса, сошники, опори тощо) може сягати і 0,42...0,44 mm/year [3].

Особливості корозійних процесів за контакту сталеві поверхні із мінеральними та органічними добривами, а особливо з їхніми водними розчинами, вивчені недостатньо. Відсутність надійних даних ускладнює розроблення ефективних ме-

тодів протикорозійного захисту сільськогосподарських машин та не дає змогу виробити довготривалий прогноз їх залишкового ресурсу.

Мета роботи – дослідити швидкості та механізми електрохімічної корозії сталей 20 та Ст.3 у водних середовищах мінеральних добрив: сульфату амонію та нітрофоски.

Матеріали та методики. Корозійні випробування здійснювали на зразках зі сталей 20 та Ст.3 у стані постачання, виготовлених у вигляді дисків діаметром 20 mm. Поверхня зразків шліфувана до шорсткості $R_a = 0,63 \mu\text{m}$. Зразки очищували ацетоном, висушували та витримували в ексикаторі впродовж 2 h. Потім їх зважували на аналітичній вазі з точністю $\pm 0,0004 \text{ g}$ та зберігали в ексикаторі не більше 24 h [4].

Корозивним середовищем слугували – дистильована вода (модель конденсату води або дощівки) та насичені розчини двох мінеральних добрив: сульфату амонію $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, що містить 20,5% нітрогену та 24% сульфуру з незначними домішками H_2SO_4 , Ca^{2+} , Mg^{2+} та SiO_2 ; нітрофоски – суміші $\text{NH}_4\text{H}_2\text{PO}_4$, $(\text{NH}_4)_2\text{HPO}_4$ та KNO_3 , що містить 35...52% нітрогену, P_2O_5 та K_2O . Перед корозійними експериментами та після їх закінчення вимірювали pH розчинів pH-метром И-160М. Швидкість корозії K_m ($\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$) визначали масометричним методом після експозиції впродовж 1; 7; 12 та 24 days і розраховували за відомими [5] формулами. Вплив сипучих міндобрив на корозійну тривкість сталі 20 та Ст.3 досліджували, поміщаючи зразки вертикально в сухі міндобрива та контролюючи появу корозійних пошкод через 1; 7; 12 та 24 days.

Полярizaційні дослідження проводили потенціостатом IP-Pro з програмним забезпеченням [6]. Робочим електродом слугували зразки зі сталей 20 та Ст.3, запресовані у фторопласт з площею робочої поверхні $0,0628 \text{ cm}^2$. Перед кожним вимірюванням зразок зачищали на шліфпапері № 0, очищали ацетоном і висушували. Електрод порівняння – насичений хлорсрібний, допоміжний – платиновий. Струм корозії, константи Тафеля катодної b_c та анодної b_a реакцій визначали із прямолінійних ділянок поляризаційних кривих.

Перераховували струмові показники швидкості корозії на масові за формулою

$$K = ikA/nF, \quad (1)$$

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

Характер корозійних пошкод 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 їх обговорення. Перші корозійні пошкоди – поодинокі пітинги на зразках зі сталі 20, поміщених у кристалічний $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, з'явилися через 24 h, які за наступні 4 days злились у виразки. В кристалічній нітрофосці поодинокі пітинги з'явилися на сьому добу. Через 24 days швидкість корозії сталі 20 в сульфаті амонію стабілізувалась на рівні $0,006 \text{ mm/year}$, а в нітрофосці – на рівні $0,0012 \text{ mm/year}$.

Насичені розчини сульфату амонію та нітрофоски є слабокислими середовищами: відповідно $\text{pH} = 4,35$ та $\text{pH} = 4,6$. Це вказує на можливість реалізації корозії за іншим механізмом, ніж у дистильованій воді ($\text{pH} = 6,3...6,6$). І дійсно, швидкості корозії сталей 20 та Ст.3 у насичених розчинах сульфату амонію та нітрофоски впродовж першої доби в 2–2,5 рази вищі, ніж у дистильованій воді (табл. 1). З іншого боку, часова залежність швидкості корозії є характерною для нейтральних середовищ: зі збільшенням часу експозиції з 1 до 24 days вона посту-

пово зменшується (табл. 1, рис. 1). І якщо в насиченому розчині сульфату амонію в цьому часовому діапазоні швидкості корозії обох сталей залишаються в 2–3 рази вищі, ніж у дистильованій воді, то в розчині нітрофоски після 12 days експозиції вони, навпаки, зменшуються порівняно із відповідними швидкостями у фоні.

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

Середовище		Час експозиції, days			
		$K_m \cdot 10^5, \text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})$			
		1	7	12	24
H ₂ O	Сталь 20	1,17	0,67	0,70	0,64
	Ст.3	1,25	0,70	0,81	0,79
(NH ₄) ₂ SO ₄	Сталь 20	2,66	1,58	1,37	1,52
	Ст.3	2,87	2,23	2,46	2,43
Нітрофоска	Сталь 20	2,92	0,96	0,57	0,40
	Ст.3	3,21	1,05	0,84	0,62

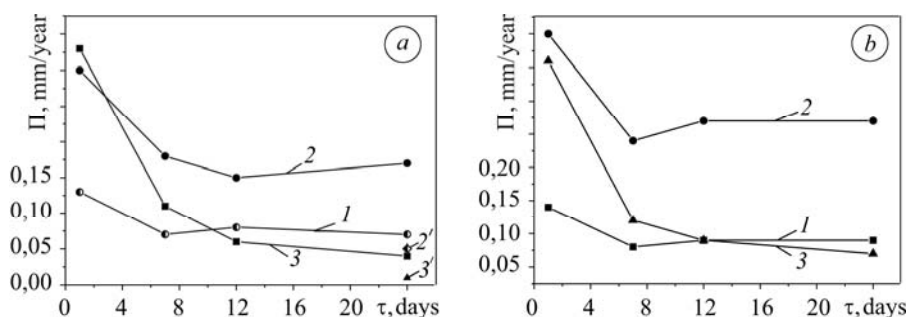
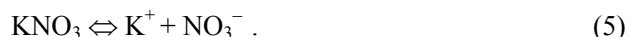
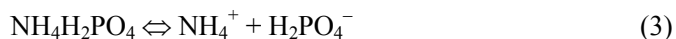
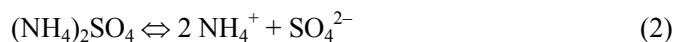


Рис. 1. Залежність глибинного показника P корозії сталей 20 (а) та Ст.3 (б) від часу експозиції τ в розчинах: 1 – вода дистильована; 2 – насичений розчин сульфату амонію; 2' – сульфат амонію (сухий); 3 – насичений розчин нітрофоски; 3' – нітрофоска (суха).

Fig. 1. Dependence of 20 (a) and Ст.3 steels (b) corrosion deep index on exposure time τ in solutions: 1 – distilled water; 2 – saturated ammonium sulphate solution; 2' – ammonium sulphate (dry); 3 – saturated nitrophoska solution; 3' – nitrophoska (dry).

В першу добу найвищі швидкості корозії обох сталей спостерігали в насиченому розчині нітрофоски, але, починаючи з 12-ої доби вони стають нижчими, ніж у сульфаті амонію. Ці швидкості в 29–36 разів більші, ніж у кристалічних сульфаті амонію та нітрофосці, що є результатом каталітичного впливу води [9].

Вода як полярний розчинник сприяє дисоціації сульфату амонію та нітрофоски:



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

Нижча швидкість корозії в розчині нітрофоски порівняно зі сульфатом амонію та водою за довшої експозиції (від 12 days) пов'язана, ймовірно, з пасивувальною дією аніонів NO_3^- та утворенням фосфатного шару на поверхні сталі іонами HPO_4^{2-} .

Електронне зображення поверхні сталі 20 після експозиції 24 days у дистильованій воді, сульфаті амонію і нітрофосці та очищення від продуктів корозії (рис. 2) показує певні відмінності в характері корозійних пошкод. Сульфат амонію (рис. 2*b*) спричиняє точкові пошкоди, глибші та більшої площі, ніж дистильована вода (рис. 2*a*). Поелементним аналізом встановлено, що на дні пітингів присутні сульфур, сліди кальцію та оксигену, тоді як у пітингах, сформованих у дистильованій воді, переважає кальцій та оксиген. Поверхня зразків після експозиції в розчині нітрофоски вкрита поодинокими пітингами (рис. 2*c*), на дні яких виявлено К, Са, Na, О та N.

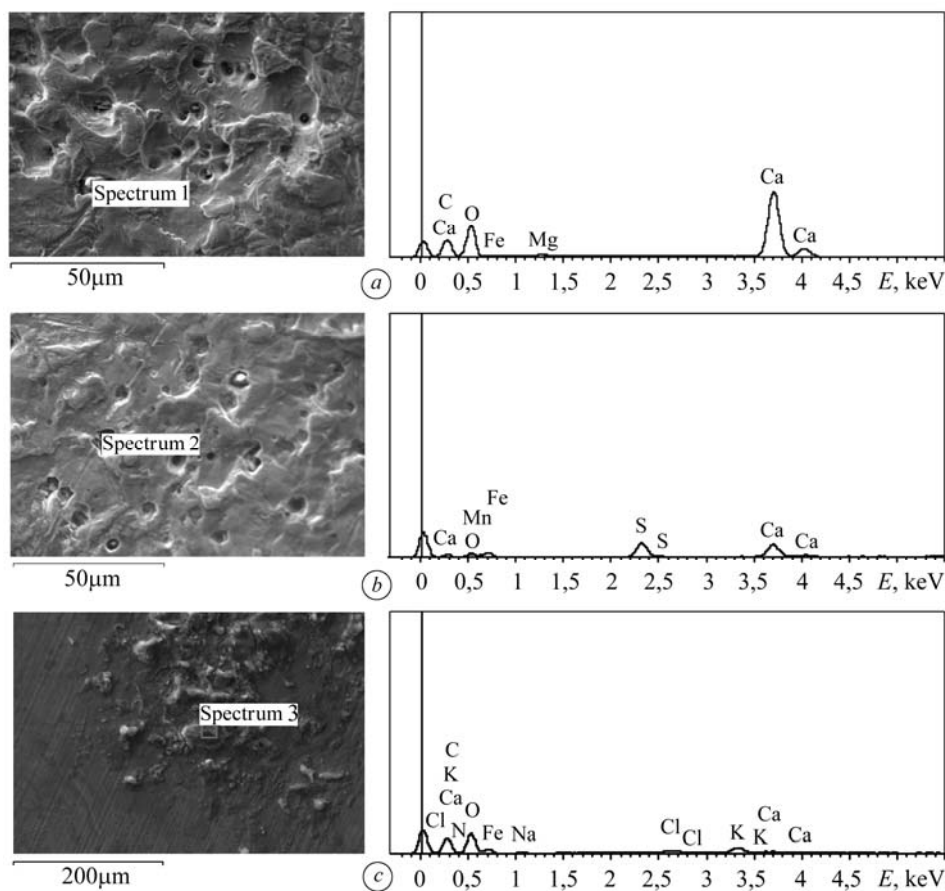


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні сталі 20 після експозиції в дистильованій воді (*a*), сульфаті амонію (*b*), нітрофосці (*c*) та відповідні спектри поелементного складу після усунення продуктів корозії.

Fig. 2. Electron-microscopic representation of 20 steel surface after exposure to distilled water (*a*), ammonium sulfate (*b*), nitrophoska (*c*) and corresponding spectra of element-by-element composition after removing corrosion products.

Площа та глибина пітингів на поверхні сталі 20 після експозиції в нітрофосці є дещо менша, ніж у сульфаті амонію. Це розходиться із твердженням [2] про найбільшу корозійну агресивність нітрофоски. Така розбіжність може бути зумовлена різним часом випробувань, що, як показали вище, впливає на швидкість корозії, а також і складом нітрофоски, яка за певних способів отримання може містити іони СГ.

Корозія в насичених розчинах сульфату амонію та нітрофоски протікає за електрохімічним механізмом. Стационарні потенціали обох сталей, які встановились впродовж 20...25 min, найвід'ємніші в розчині сульфату амонію (табл. 2). Порівняно із дистильованою водою ці величини від'ємніші більш ніж на 300 mV, що вказує на нижчу термодинамічну стабільність сталей 20 та Ст.3 в розчині цього мінерального добрива.

Поляризаційні криві сталей 20 та Ст.3 лежать в області потенціалів $-(600...700)$ mV (рис. 3a, b; табл. 2). Катодні криві цих сталей у дистильованій воді та насичених розчинах сульфату амонію і нітрофоски дещо відрізняються: в сульфаті амонію на катодній кривій сталі 20 в області потенціалів $-(800...980)$ mV ділянка граничного дифузійного струму виражена менш чітко, ніж на сталі Ст.3, та на обох сталях у дистильованій воді і нітрофосці. Граничний дифузійний струм у розчині нітрофоски на сталі 20 становить 1 A/cm^2 , а на сталі Ст.3 – $1,5 \text{ A/cm}^2$, в розчині сульфату амонію відповідно $0,5 \text{ A/cm}^2$ та $1,5 \text{ A/cm}^2$.

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

Середовище	Сталь 20				Ст.3			
	$-E_{st}$, mV	$i_{corr} \cdot 10^5$, A/cm ²	b_c , mV	b_a , mV	$-E_{st}$, mV	$i_{corr} \cdot 10^5$, A/cm ²	b_c , mV	b_a , mV
Вода дистильована	372	3,0	25	22,3	401	4,1	21,3	18,3
Сульфат амонію	705	9,2	12	15,3	711	14,3	12,1	14,5
Нітрофоска	616	10,1	19,3	10,0	618	13,1	20,5	9,0

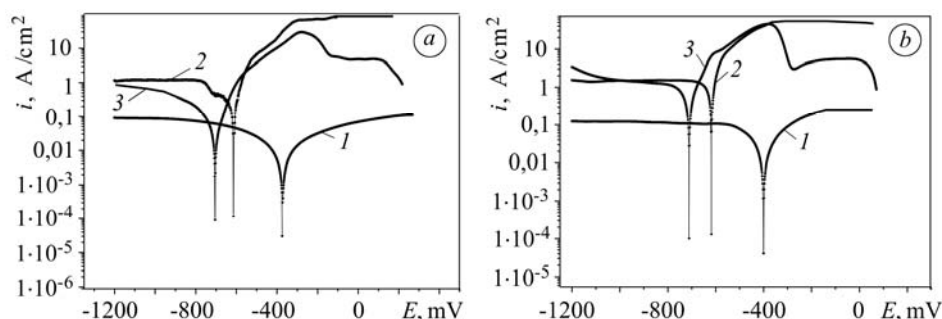


Рис. 3. Поляризаційні криві сталей 20 (a) та Ст.3 (b): 1 – дистильована вода; 2 – нітрофоска; 3 – сульфат амонію.

Fig. 3. Polarization curves of 20 (a) and Ст.3 (b) steels: 1 – distilled water; 2 – nitrophoska; 3 – sulfate ammonium.

Анодні поляризаційні криві обох сталей у розчинах нітрофоски і сульфату амонію помітно відрізняються від анодних кривих у дистильованій воді та між собою. В розчині $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ потенціал початку гальмування анодного процесу сталі Ст.3 осадженими продуктами корозії становить -390 mV, а сталі 20 дорівнює -300 mV, потенціал стабільного гальмування анодного розчинення відповідно -280 mV та -150 mV. Гранична густина струму гальмування анодного розчинення сталей 20 та Ст.3 при цьому сягає $6,0 \text{ A/cm}^2$. У розчині нітрофоски потенціал початку гальмування анодного процесу сталі Ст.3 становить -370 mV, а сталі 20 дорівнює -150 mV. Таким чином, в обох мінеральних добривах анодне розчинення сталі 20 порівняно зі сталлю Ст.3 починає гальмуватися за менш від'ємного по-

тенціалу. Струмові показники швидкостей корозії сталі Ст.3 дещо вищі, ніж сталі 20. Струми корозії найвищі в розчині нітрофоски, що узгоджується із гравіметричними даними, отриманими за 24 h експозиції. Оскільки струми корозії визначають після стабілізації стаціонарного потенціалу (20...30 min), то вони повинні найкраще корелювати із швидкостями корозії, отриманими ваговим методом за короткий час експозиції (24 h). Струми корозії, перераховані на масометричні показники за формулою (1), задовільно узгоджуються із швидкостями корозії, отриманими ваговим методом за умови, що залізо Fe^0 окиснюється до Fe^{3+} (табл. 3).

Константи Тафеля анодних реакцій сталей 20 і Ст.3 у дистильованій воді та розчинах сульфату амонію і нітрофоски відрізняються несуттєво. Найвищі значення b_a у дистильованій воді, найнижчі – в нітрофосці. Тобто початковий анодний процес найбільше утруднений у дистильованій воді, а найменше – у нітрофосці. Перенапруження анодного процесу у досліджених середовищах більше на сталі 20, ніж на сталі Ст.3, що і є причиною меншої корозійної тривкості сталі Ст.3.

Таблиця 3. Зіставлення швидкостей корозії сталей 20 та Ст.3, отриманих гравіметрично (K_m , $g/(cm^2 \cdot s)$), електрохімічно (i_{corr} , A/cm^2) та перерахованих із струмових показників (K_i , $g/(cm^2 \cdot s)$)

Середовище Сталь	$H_2O_{dist.}$			$(NH)_4SO_4$			Нітрофоска		
	$K_m \cdot 10^9$	$i_{corr} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$	$K_m \cdot 10^9$	$i_{corr} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$	$K_m \cdot 10^9$	$i_{corr} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$
Сталь 20	3,25	3,0	5,8	7,3	9,2	17,1	8,1	10,1	19,1
Ст.3	3,5	4,1	4,8	10,2	14,3	17,0	8,9	13,1	15,1

Таким чином, мінеральні добрива, а саме, сульфат амонію та нітрофоска, за присутності води виявляють високу корозійну активність стосовно низько- та середньовуглецевих сталей.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що насичені розчини сульфату амонію та нітрофоски на відміну від їх кристалічних концентратів спричиняють інтенсивні корозійні пошкодження сталей 20 та Ст.3. Швидкість корозії цих сталей сягає 0,29...0,33 mm/year, що в 2,2–2,5 рази більше, ніж у дистильованій воді.

Показано, що швидкість корозії сталей 20 та Ст.3 в розчинах міндобрив максимальна за першої доби експозиції та поступово знижується, а в розчині нітрофоски стає сумірною із швидкістю корозії у дистильованій воді. Такий характер залежності швидкості корозії від часу експозиції зумовлений формуванням на поверхні сталі захисних шарів пасиваційної природи.

Корозія сталей 20 та Ст.3 в насичених розчинах нітрофоски та сульфату амонію має локальний характер. Знявши продукти корозії, на поверхні зразків виявили елементи, що входять до складу цих міндобрив. Корозійна тривкість сталі Ст.3 дещо нижча, ніж сталі 20.

Електрохімічні дослідження показали, що струми корозії сталей 20 та Ст.3 найвищі у розчині нітрофоски, що узгоджується з масометричними показниками швидкостей, отриманими впродовж першої доби.

Полярizaційні криві сталі Ст.3 в розчинах міндобрив порівняно із дистильованою водою лежать в області від'ємніших потенціалів; потенціал початку гальмування анодного розчинення сталі Ст.3 від'ємніший, ніж сталі 20. Константи Тафеля b_c обох сталей у дистильованій воді та розчинах нітрофоски і сульфату

амонію відрізняються несуттєво, що вказує на подібний характер катодної реакції в області стаціонарного потенціалу. Константи Тафеля b_a найнижчі в розчині нітрофоски, що вказує на найменшу поляризованість анодного процесу.

РЕЗЮМЕ. Установлено, що насичені розтвори мінеральних добрив (сульфата амонію та нітрофоски) в порівнянні з їх кристалічними концентратами викликають локальні корозійні пошкодження сталей 20 та Ст.3. Швидкість корозії при цьому досягає 0,29...0,33 мм/рік, що в 2,2–2,5 рази вище, ніж в дистильованій воді. Ці сталі швидше за все кородують протягом перших доб, далі швидкість корозії в розчині нітрофоски зменшується і стає порівнянимою зі швидкістю корозії в дистильованій воді. Стаціонарні потенціали обох сталей мають найбільш негативні значення в розчині сульфата амонію, а токи корозії – в розчині нітрофоски. Константи Тафеля b_c катодних реакцій цих сталей в досліджуваних середовищах відрізняються незначально, а константа b_a має найнижчі значення в розчині нітрофоски, що вказує на найменшу поляризованість анодної реакції.

SUMMARY. It is established that solutions of the mineral fertilizers (ammonium sulfate and nitrophoska) contrary to their crystal concentrates cause the intensive local corrosion damage of 20 and Ст.3 steels. Corrosion rate in this case is 0.29...0.33 mm/year, which is in 2.2–2.5 times higher to compare with the corrosion rate in the model solution of rainy water. Those steels corroded most quickly during the first day, next the corrosion rate in nitrophoska solution decreased to the value, commensurable with the corrosion rate in distilled water. Stationary potentials of two steels are more negative in ammonium sulfate solution, while corrosion currents – in nitrophoska solution. The Tafel constants b_c of the two steels cathodic reactions in investigating media differ insignificantly and constant b_a is lower in nitrophoska solution, thus indicating the least polarization of anodic reaction.

1. Михайлович Я., Рубець А. Проблема зберігання сільськогосподарської техніки // Пропозиція. – 2008. – № 12. – С. 90–104.
2. Герасименко А. А. Защита от коррозии, старения и биоповреждений машин, оборудования и сооружений. – М.: Машиностроение, 1987. – 784 с.
3. Макаренко М. Пітинг та інші загрози міжсезоння // Агробізнес сьогодні. – 2012. – № 22. – 245 с.
4. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1966. – 346 с.
5. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, П. Н. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
6. Електрохімічні показники експлуатаційної деградації сталей нафто- та газогонів / О. Цирульник, Г. Никифорчин, З. Слободян та ін. // Матер. Міжнар. конф. "Корозія-2006": Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2006. – Т. 1, Спец. вип. № 5. – С. 284–289.
7. Жук И. П. Курс теории коррозии и защиты металлов. – М.: Металлургия, 1976. – 472 с.
8. Сканирующая электронная микроскопия и рентгеноспектральный микроанализ в примерах практического применения / М. М. Криштал, И. С. Ясников, В. И. Полунин и др. – М.: Техносфера, 2009. – 206 с.
9. Износ деталей сельскохозяйственных машин / М. М. Севернев, Г. П. Каплун, В. А. Короткевич, С. Н. Кот. – Л.: Колос, 1972. – 145 с.

Одержано 03.07.2013