

УДК 620.197.3

ВПЛИВ ОРГАНІЧНИХ ДОБРИВ НА КОРОЗІЙНО-ЕЛЕКТРОХІМІЧНІ ХАРАКТЕРИСТИКИ МАЛОВУГЛЕЦЕВИХ СТАЛЕЙ

П. В. ПОПОВИЧ¹, Л. А. МАГЛАТЮК², Р. Б. КУПОВИЧ²

¹ Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя;

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

Виявлено, що середовище рідкого та змішаного гною має низьку корозійну активність стосовно сталей 20 та Ст.3. Спостережувані незначні локальні корозійні пошкоди зумовлені налипанням завислих частинок (солома, насіння тощо). Швидкість корозії цих сталей за першу добу експозиції у відфільтрованому гної становить лише 0,032...0,040 mm/year, що в 3–4 рази нижче порівняно із модельним розчином дощової води. Подальше зниження швидкості до 0,003 mm/year може бути пов'язане з інгібувальними властивостями хімічних складників гною. Корозія сталей 20 та Ст.3 в обох видах гною протікає за електрохімічним механізмом. Стаціонарні потенціали обох сталей в цих середовищах, порівняно із дистильованою водою, зміщені в область від'ємніших значень, а струми корозії в 4–5 разів нижчі. Константи Тафеля вищі, ніж у дистильованій воді, що свідчить про утруднення обох електродних реакцій порівняно із модельним середовищем.

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

Надійність експлуатації сільгосптехніки, яку використовують для внесення в ґрунти органічних добрив, залежить від її безвідмовності, довговічності, ремонтпридатності та здатності зберігати ці характеристики. Відомо, що для сільгоспмашин неробочий період сягає 80% всього часу [1]. Тому роботоздатність машинного парку підтримують під час міжсезонного зберігання відкритим чи закритим способом, ефективність якого залежить, перш за все, від якісного очищення обладнання від залишків органічних добрив і ґрунту та відповідної консервації. Недотримання цих умов спричиняє появу корозійних пошкод. Швидкість корозії обладнання, виготовленого із мало- чи середньовуглецевих сталей, залежить від агресивності середовища, тривалості контакту, температури, стану металу та захисних покривів, якості зварних швів та болтових з'єднань. На окремих вузлах розкидачів органічних добрив спостерігали точкову, щілинну, контактну корозію, корозійне розтріскування, фретинг-корозію [2]. І хоча втрати металу при цьому можуть бути незначними, але найчастіше вони виявляються на відповідальних з'єднаннях деталей, від яких залежить роботоздатність машин у цілому. З органічних добрив найбільш корозійно-активними є торф'янисті компости, найменш агресивними – низовинні та верхові торфи і гній на основі екскрементів корів. Вода при цьому виступає своєрідним каталізатором корозійних процесів.

В робочий період особливо небезпечним є одночасна дія корозивного середовища та механічних напружень, зокрема, під час завантаження та вивантаження добрив, термін служби обладнання тоді може скоротитись на 40...60%. Забезпечення надійної консервації машинного парку в міжсезонний період та зведення до мінімуму відмов обладнання під час експлуатації вимагає достовірних даних

Контактна особа: Л. А. МАГЛАТЮК, e-mail: maglatyuk@ipm.lviv.ua

про корозійну тривкість вуглецевих сталей у середовищі органічних добрив і розуміння механізму електрохімічної корозії у їхніх водних розчинах.

Мета роботи – вивчити вплив часу експозиції на швидкість корозії сталей 20 і Ст.3 та їхні електрохімічні характеристики в розчинах гною великої рогатої худоби та змішаного гною.

Матеріали та методи. Корозійні випробування здійснювали на зразках зі сталей 20 та Ст.3 у стані постачання, виготовлених у вигляді дисків діаметром 20 mm, з поверхнею шліфованою до шорсткості $R_a = 0,63 \mu\text{m}$. Знежирені зразки зважували на аналітичній вазі з точністю $\pm 0,0004 \text{ g}$ та зберігали в ексікаторі не більше 24 h.

Корозивним середовищем слугували органічні добрива: рідкий гній великої рогатої худоби та гній змішаний, основний склад яких наведений в табл. 1, та дистильована вода, як модель конденсату або дощівки. Перед початком випробувань рідкий гній та змішаний фільтрували через паперовий фільтр для усунення диспергованих компонентів.

Таблиця 1. Вміст основних біогенних речовин

Елементи Середовище	H ₂ O	N загальн.	N білков.	N аміачн.	P ₂ O ₅	K ₂ O	CaO	MgO	SO ₃
	mass. %								
Рідкий гній великої рогатої худоби	86,7	0,38	–	–	0,12	0,22	0,25	–	–
Гній змішаний	75,0	0,50	0,31	0,15	0,25	0,60	0,35	0,15	0,10

Перед початком корозійних експериментів та після їх закінчення вимірювали рН розчинів рН-метром И-160М. Швидкість корозії K_m (g/(cm²·h)) визначали масометричним методом після експозиції впродовж 1, 7, 12 та 24 days за природної аерації та після усунення продуктів корозії [3]. Розраховували її за відомими формулами [4].

Ступінь захисту сталі від корозії Z (%) обчислювали за формулою

$$Z = K_m - K_i / K_m \cdot 100\% , \quad (1)$$

де K_m та K_i – швидкості корозії сталі в дистильованій воді та середовищах гною, відповідно.

Полярizaційні дослідження здійснювали потенціостатом IP-Pro з програмним забезпеченням. Робочим електродом слугували зразки зі сталей 20 та Ст.3, запресовані у фторопласт із площею робочої поверхні 0,0628 cm². Перед кожним вимірюванням зразок зачищали на шліфпапері № 0, промивали ацетоном та висушували. Електрод порівняння – насичений хлоридсрібний, допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки становила 1 mV/s. Струм корозії, константи Тафеля катодної та анодної реакцій визначали з прямолінійних ділянок поляризаційних кривих.

Перераховували струмові показники швидкості корозії на масові за формулою

$$K = ikA/nF, \quad (2)$$

де i – струм корозії, A/cm²; k – коефіцієнт ($k = 1$, якщо час випробувань виражений у секундах, а площа – в cm²); A – атомна маса металу (для заліза та сталі $A = 56$); n – ступінь окиснення металу (для заліза 2 або 3); F – стала Фарадея [5].

Результати та обговорення. Хімічний аналіз складу рідкого гною великої рогатої худоби та змішаного виявив сполуки, що містять азот (табл. 1). Саме такі сполуки часто мають властивості інгібіторів корозії. Корозійні випробування сталей 20 та Ст.3 за різного часу експозиції показали таке (рис. 1*a, b*). Швидкість корозії обох сталей впродовж першої доби в 3–4 рази нижча, ніж у дистильованій воді та у 8–10 разів нижча, ніж у середовищі мінеральних добрив амонію фосфату та нітрофоски [6].

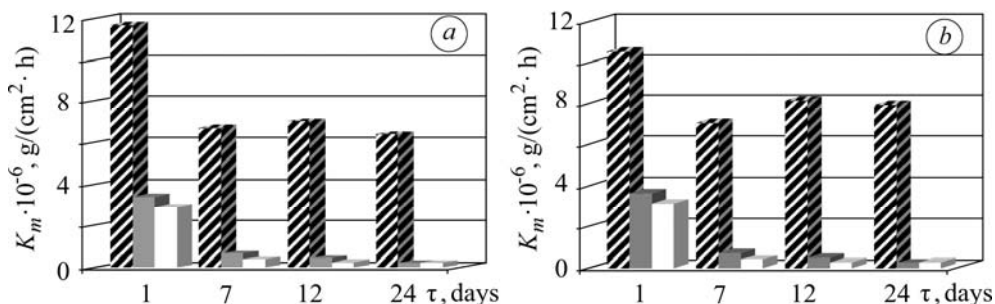


Рис. 1. Швидкість корозії сталей 20 (а) та Ст.3 (b) за різного часу експозиції в середовищах H_2O (штрихуваний); рідкого гною (сірий) та змішаного (білий).

Fig. 1. Corrosion rate of 20 (a) and Ст.3 (b) steels for different exposition time in media H_2O (hatched); liquid manure (grey) and mixed (white).

Сталь Ст.3 кородує дещо швидше, ніж сталь 20. Збільшення часу експозиції призводить до суттєвого зменшення швидкості корозії і через 24 days швидкості корозії сталей 20 та Ст.3 в обох середовищах зрівнюються. По суті впродовж першої доби рідкий та змішаний гній порівняно із дистильованою водою виявляють інгібувальний ефект на рівні 65...75%. Через 24 days ступінь захисту сягає вже 96%. Різниця між корозійною активністю обох видів гною практично відсутня. Поодинокі локальні корозійні пошкодження, які спостерігали на сталі після експозиції в нефільтрованому гної, є результатом утворення гальванічних пар внаслідок налипання на поверхню диспергованих твердих залишків соломи, насіння тощо.



Рис. 2. Загальний вигляд зразка сталі 20 після 24 days експозиції в гної великої рогатої худоби.

Fig. 2. Overall view of steel 20 specimen after a 24 days exposition in the cattle manure.

На поверхні зразків сталей після випробувань у середовищі обох видів органічних добрив упродовж першої доби виявлені лише поодинокі зміни у вигляді кольорів мінливості, що відповідають товщині оксидної плівки порядку 460...680 Å. Після подальших випробувань (7...24 days) кольори мінливості зникають, поверхня стає чистою, блискучою, без видимих змін (рис. 2).

До початку корозійних випробувань рН розчинів гною рідкого та змішаного становив 7,45...7,50. Після експозиції сталей в цих середовищах упродовж 24 days рН зростало до 8,0...8,2.

Потенціали корозії сталей 20 та Ст.3 у середовищах обох видів гною встановлюються впродовж 15...20 min і порівняно із дистильованою водою зсунуті в бік від'ємніших значень (рис. 3). Характер поляризаційних кривих на зразках обох сталей подібний (рис. 4).

Катодні криві сталі 20 різняться між собою областю та значеннями граничних дифузійних струмів: у рідкому гної в діапазоні потенціалів $-630...-920$ mV граничний дифузійний струм становить $7 \cdot 10^{-2}$ mA/cm², а в змішаному (в діапазоні $-510...-810$ mV) – $3 \cdot 10^{-2}$ mA/cm². Катодні криві сталі Ст.3 в обох органічних добривах відрізняються лише діапазоном потенціалів граничного дифузійного струму: $-680...-1100$ mV у рідкому гної та $-580...-1100$ mV – у змішаному. Граничний дифузійний струм є дещо вищий, ніж на сталі 20 і становить відповідно $9 \cdot 10^{-2}$ mA/cm² та $7 \cdot 10^{-2}$ mA/cm².

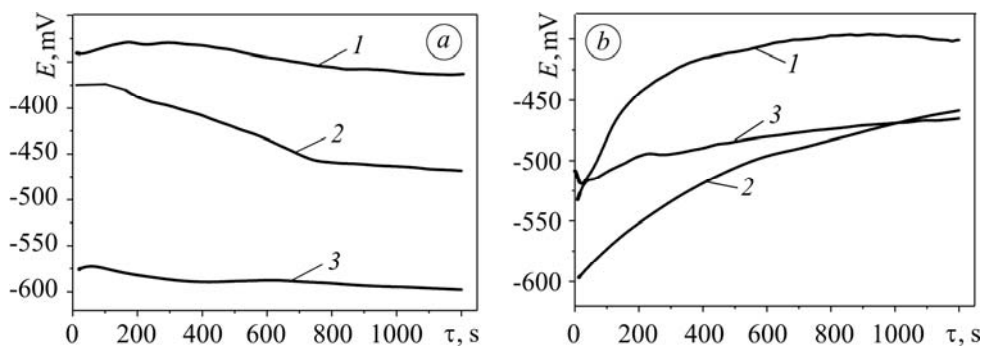


Рис. 3. Характер встановлення стаціонарного потенціалу сталей 20 (a) та Ст.3 (b):
1 – дистильована вода; 2 – рідкий гній; 3 – змішаний.

Fig. 3. Behavior of the stationary potential of 20 (a) and Ст.3 (b) steels:
1 – distilled water; 2 – liquid manure; 3 – mixed manure.

Анодні криві на обох сталях мають невелику ділянку, яку можна пов'язати із гальмуванням анодної реакції: у рідкому гної $-480...-530$ mV (сталь 20), $-480...-540$ mV (сталь Ст.3) та у змішаному $-250...-320$ mV (сталь 20), $-350...-420$ mV (сталь Ст.3). Чітко простежують і область гальмування анодної реакції в обох середовищах за зсуву потенціалу від -250 mV у бік менш від'ємних потенціалів за високих значень струмів (біля 10 mA/cm²).

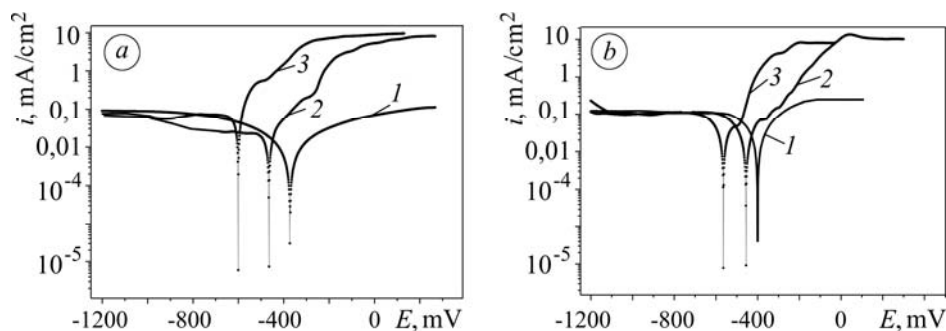


Рис. 4. Поляризаційні криві сталей 20 (a) та Ст.3 (b):
1 – дистильована вода; 2 – гній змішаний; 3 – рідкий.

Fig. 4. Polarizative curves of 20 (a) and Ст.3 (b) steels:
1 – distilled water; 2 – mixed manure; 3 – liquid.

Струми корозії обох сталей у рідкому та змішаному гноях у 4–5 разів нижчі, ніж у дистильованій воді (табл. 2). Ці миттєві значення струмових показників швидкостей корозії, перераховані за формулою (2), задовільно узгоджуються із швидкостями, отриманими масометрично за першу добу (табл. 3). Низька корозійна активність обох видів гною підтверджується і аналізом тафелівських ділянок поляризаційних кривих. Константи Тафеля катодних та анодних реакцій ста-

лей 20 і Ст.3 у цих середовищах вищі, ніж відповідні константи у дистильованій воді (табл. 2). Це вказує на більше гальмування обох електродних реакцій в середовищах гною порівняно з електродними реакціями у воді, наслідком чого і є низькі швидкості електрохімічної корозії.

Таблиця 2. Електрохімічні характеристики сталей 20 та Ст.3 у розчинах органічних добрив

Середовище	Сталь 20				Ст.3			
	$-E_{st}$, mV	$i_{corr} \cdot 10^5$, A/cm ²	b_c	b_a	$-E_{st}$, mV	$i_{corr} \cdot 10^5$, A/cm ²	b_c	b_a
	mV				mV			
Рідкий гній великої рога-тої худоби	610	0,7	33,3	30,0	590	0,9	30,2	28,1
Гній змішаний	460	0,6	38,5	32,1	450	0,8	35,0	27,9
Вода дистильована	372	3,0	25,0	22,3	401	4,1	21,3	18,3

Таблиця 3. Зіставлення швидкостей корозії сталей 20 та Ст.3, отриманих гравіметрично (K_m), електрохімічно (i_{corr}) та перерахованих зі струмових показників (K_i), у середовищі органічних добрив

Середовище	H ₂ O _{dist.}			Рідкий гній			Гній змішаний		
	$K_m \cdot 10^9$, g/(cm ² ·s)	$i_{corr} \cdot 10^5$, A/cm ²	$K_i \cdot 10^9$, cm ² ·s	$K_m \cdot 10^9$, g/(cm ² ·s)	$i_{corr} \cdot 10^5$, A/cm ²	$K_i \cdot 10^9$, cm ² ·s	$K_m \cdot 10^9$, g/(cm ² ·s)	$i_{corr} \cdot 10^5$, A/cm ²	$K_i \cdot 10^9$, cm ² ·s
Сталь 20	3,25	3,0	5,8	0,94	0,7	1,4	0,8	0,6	1,2
Ст.3	3,5	4,1	7,8	1,1	0,9	1,7	0,9	0,8	1,5

Таким чином, рідкий гній та змішаний виявляють незначну корозійну агресивність стосовно сталей 20 та Ст.3. Корозія в цих середовищах протікає за електрохімічним механізмом зі швидкостями значно нижчими, ніж у дистильованій воді (моделі дистилату чи дощівки) за природної аерації.

ВИСНОВКИ

Виявлено, що корозія сталей 20 та Ст.3 у рідкому гної та змішаному має локальний характер, зумовлений формуванням поодиноких гальванічних пар, що є наслідком налипання завислих твердих частинок (соломи, насіння тощо).

Показано, що після відфільтрування завислих частинок обидва середовища виявляють низьку корозійну активність стосовно сталей 20 та Ст.3. Швидкість корозії цих сталей за першу добу експозиції становить лише 0,032...0,040 mm/year, що є в 3–4 рази нижчим порівняно із дистильованою водою. Подальше зниження швидкості до 0,003 mm/year може бути пов'язане із інгібувальними властивостями хімічних складників гною.

Встановлено, що корозія сталей 20 та Ст.3 в обох видах гною протікає за електрохімічним механізмом, про що свідчить задовільне узгодження струмових показників швидкостей із відповідними масометричними. Стаціонарні потенціали обох сталей в цих середовищах, порівняно із дистильованою водою, зміщені в область від'ємніших значень, а струми корозії в 4–5 разів нижчі. Константи Тафеля для обох сталей вищі, ніж у дистильованій воді, що свідчить про утруднення обох електродних реакцій.

РЕЗЮМЕ. Выявлено, что среда жидкого и смешанного навоза оказывает слабое коррозионное воздействие на стали 20 и Ст.3. Наблюдаемые незначительные локальные коррозионные повреждения вызваны налипанием взвешенных частиц (солома, семена и др.). Скорость коррозии этих сталей в профильтрованном навозе после первых суток экспозиции составляет лишь 0,032...0,040 mm/year, что в 3–4 раза ниже, чем в модельном растворе дождевой воды. Последующее снижение скорости до 0,003 mm/year может быть связано с ингибирующими свойствами химических составляющих навоза. Коррозия сталей 20 и Ст.3 в обоих видах навоза протекает по электрохимическому механизму. Стационарные потенциалы этих сталей в данных средах по сравнению с дистиллированной водой смещены в сторону более отрицательных значений, а токи коррозии в 4–5 раз ниже. Константы Тафеля для этих сталей более высокие, чем в дистиллированной воде, что указывает на затруднение обеих электродных реакций.

SUMMARY. It was established that media of the liquid and mixed manure had a weak corrosion effect on steel 20 and Ст.3. The insignificant corrosion damages were observed to be caused by the adhesive suspended particles (straw, seeds and others). Corrosion rate of those steels in the filtered manure after the first day of exposition is only 0.032...0.040 mm/year, that is in 3–4 times lower than in the model solution of rainy water. Next reduction of the rate to 0.003 mm/year can be connected with inhibiting properties of manure chemical components. Corrosion of 20 and Ст.3 steels in two kinds of manure runs by the electrochemical mechanism. Stationary potentials of those steels in the present media in comparison with distilled water shift to more negative values, corrosion currents are in 4–5 times lower. The Tafel constants of those steels are higher than in distilled water, thus indicating complication of both electrode reactions.

1. Михайлович Я., Рубець А. Проблема зберігання сільськогосподарської техніки // Пропозиція. – 2008. – № 12. – С. 90–104.
2. Макаренко М. Пітинг та інші загрози міжсезоння // Агробізнес сьогодні. – 2012. – № 22. – 246 с.
3. Лабораторные работы по коррозии и защите металлов / Н. Д. Томашов, П. Н. Жук, В. А. Титов, М. А. Веденеева. – М.: Металлургия, 1971. – 280 с.
4. Розенфельд И. Л., Жигалова К. А. Ускоренные методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1966. – 346 с.
5. Улиг Г. Г. Коррозия металлов. – М.: Металлургия, 1968. – 306 с.
6. Попович П. В., Слободян З. В. Корозійна і електрохімічна поведінка сталей 20 та Ст.3 у середовищі сульфату амонію і нітрофоски // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – 49, № 6. – С. 100–106.

Одержано 30.09.2013