Андрій БАБІЙ[1], Ростислав ЛЕЩАК[2], Роман БАРНА[2]

КОРОЗІЙНА ТРИВКІСТЬ СТАЛІ РАМИ ШТАНГОВИХ ОБПРИСКУВАЧІВ У РІДИННОМУ СЕРЕДОВИЩІ АГРОХІМІКАТІВ

[1]Тернопільський національний технічний університет імені Івана Пулюя
вул. Руська, 56, м. Тернопіль, 46001, Україна. E-mail: ababiy@ukr.net
[2]Фізико-механічний інститут імені Г.В. Карпенка НАН України
вул. Наукова, 5, м. Львів, 79060, Україна. E-mail: rostyslavleshchak@gmail.com

Andriy BABIY[1], Rostyslav LESHCHAK[2], Roman BARNA[2]

CORROSION RESISTANCE OF STEEL FOR FRAME OF BOOM SPRAYERS IN ENVIRONMENT OF LIQUID AGROCHEMICALS

[1]Ternopil Ivan Puluj National Technical University
56, Ruska St., Ternopil, 46001, Ukraine. E-mail: ababiy@ukr.net
[2]Karpenko Physico-Mechanical Institute, National Academy of Sciences of Ukraine
5, Naukova St., Lviv, 79060, Ukraine. E-mail: rostyslavleshchak@gmail.com

ABSTRACT

A comparative assessment of the corrosion resistance of Ст3пс steel in the environment of liquid agrochemicals was conducted. It has been shown that in the environment of demineralized water the process of general corrosion of the steel surface dominates. In the environment of the insecticide solution, along with the general corrosion process, a localized process of pitting corrosion is partially realized. In the environment of liquid mineral fertilizer, the metal surface is passive due to the presence of phosphorus-containing corrosion inhibitors, which leads to inhibition of the general corrosion process. Although, in the case of a local damaging of the passivity of the metal surface, the process of intensive formation of corrosion pits might be occurred. This is dangerous from the point of view of their possible further development and nucleation of crack-like defects in the structure.

KEY WORDS: *boom sprayers, low carbon structural steel, corrosion environment, liquid fertilizer, liquid plant protection, corrosion rate, corrosion current density, corrosion potential, corrosion resistance.*

ВСТУП

За даними Продовольчої та сільськогосподарської організації ООН (Food and Agriculture Organization) середньорічні світові втрати врожаю різних сільськогосподарських культур від шкідників, хвороб та бур'янів перевищують 30%. Тому сьогодні сільське господарство вже не може обійтися без використання агрохімікатів (органічних чи мінеральних добрив, регуляторів росту рослин та інші речовини, що застосовуються для підвищення родючості ґрунтів, урожайності сільськогосподарських культур, а також підвищення якості рослинницької продукції). Проте їх використання повинно бути раціональним, екологічно безпечним й економічно обґрунтованим. Основним і найперспективнішим методом їх застосування є обприскування, яке полягає у нанесенні добрив у рідкому стані у вигляді краплин на об'єкт обробки. Застосування препаратів у рідкому стані дає змогу економно їх витрачати, оскільки частинки розпиленої рідини з активними речовинами, краще і довше утримуються на рослинах, окрім того зменшується кількість хімічних сполук, які потрапляють у навколишнє середовище.

Для збільшення корозійної тривкості елементів машин сільськогосподарської техніки до складу рідких мінеральних добрив та засобів захисту рослин, додають інгібітори, або речовини, що зменшують їх корозійну активність. Попри все корозія завдає значної шкоди [1, 2] цим машинам та агрегатам. Визначальним чинником у цій ситуації є хімічні реакції, або інші

фізико-хімічні взаємодії в результаті яких утворюються корозійно-активні, агресивні речовини такі, як аміак, сірководень, або де присутні іони хлору, калію, амонію тощо.

МАТЕРІАЛИ ТА МЕТОДИ ДОСЛІДЖЕНЬ

Вивчали сталь Ст3пс [3], яку використовують для виготовлення рам штангових сільськогосподарських обприскувачів зі стального гнутого зварного замкнутого профілю [4]. Номінальний хімічний склад її такий (mass %): 0,14…0,22 C; 0,05…0,15 Si; 0,4…0,65 Mn; < 0,04 P; < 0,05 S; < 0,3 Cr; < 0,008 N; < 0,3 Cu; < 0,08 As; решта – Fe.

Корозивним середовищем слугували – демінералізована вода (модель конденсату або дощівки), насичені розчини інсектициду Нурел Д та рідкого комплексного добрива КАС-32. Нурел Д (Nurelle D) – це водний розчин, що містить 500 g/l хлорпирифоса; 50 g/l циперметрина. Хімічна група: фосфорорганічні сполуки, піретроїди. КАС-32 (UN-32) – це водний розчин аміачної селітри й карбаміду (карбамідо-аміачна суміш з масовою часткою азоту 32 %) в співвідношенні 1:1 з ефектом взаємного розчинення, що дозволяє отримати добриво з високою концентрацією азоту без ризику випадіння кристалічного осаду. Хімічна формула: NH_4NO_3 – $(NH_2)_2CO$ – H_2O. КАС-32 заводського приготування містить інгібітор (фосфати амонію), що запобігає корозії вуглецевої сталі.

Стандартні зразки для випробувань на загальну корозію (диски ∅ 20 mm) вирізали з елементів штанг, що дозволило врахувати технологію їх виготовлення. Вирізані вони механічно, за однією технологією, мали однакові форму та розміри, а також однаково підготовлені до випробувань (поверхня зразків шліфована до шорсткості R_a = 0,63 μm). Перед початком експерименту їх знежирювали ацетоном, висушували та витримували в ексикаторі впродовж 2 h.

Швидкість корозії (K_m) визначали гравіметричним методом після експозиції у корозивному середовищі за природної аерації та усунення продуктів корозії. Їх розраховували за відомою формулою [5, 6].

$$K_m = \Delta m/(S \cdot t)\ [\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{h})], \quad (1)$$

де Δm [g] – зміна маси зразка після експозиції в корозивному середовищі та усунення продуктів корозії; S [cm^2] – площа поверхні зразка; t [h] – тривалість експозиції.

Перед експериментами та після їх завершення вимірювали pH розчинів pH-метром ADWA AD1200 ATC.

Зразки для випробувань, з площею робочої поверхні 0,5 cm^2, вирізали з елементів штанг, а також готували до випробувань, за тією ж технологією, що і для корозійних випробувань. Поляризаційні дослідження реалізували за допомогою динамічної електрохімічної лабораторії VoltaLab40 [7] виробництва Radiometer Analytical SAS. При цьому була використана стандартна трьохелектродна схема вимірювань: робочий електрод – зразки зі сталі Ст3пс; електрод порівняння – насичений хлоридсрібний; допоміжний – платиновий. Швидкість розгортки потенціалу поляризації, для всіх випадків, становила 1 mV/s, з катодної області в анодну в діапазоні –1000…+1000 mV. Потенціал корозії, густину струму корозії та константи Тафеля катодної та анодної реакцій визначали з прямолінійних ділянок поляризаційних кривих за стандартними методиками [7]. Ваговий показник швидкості корозії K_i перераховували з густини струму корозії за відомою формулою [5, 6]

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

де i – густина струму корозії, A/cm^2; k – коефіцієнт (k = 1, якщо час випробувань виражений у секундах, а площа – в cm^2); A – атомна маса металу (для сталі A = 56); n – ступінь окиснення металу (для заліза n = 3); F – стала Фарадея.

РЕЗУЛЬТАТИ ДОСЛІДЖЕНЬ ТА ЇХ ОБГОВОРЕННЯ

Встановлено, що найінтенсивніше сталь Ст3пс кородує в демінералізованій воді (рис. 1), що узгоджується з даними робіт [5, 6]. Зокрема, впродовж перших 24 h у насичених розчинах інсектициду, а також рідкого комплексного добрива, швидкість менша, приблизно на 23% та 53% відповідно. Схожі тенденції відслідковуються і за більшої тривалості експозиції t (168; 288 та 576 h): найшвидше сталь кородує у демінералізованій воді, менша швидкість корозії в інсектициді Нурел Д, і найповільніше цей процес відбувається у середовищі рідкого комплексного

добрива КАС-32, що пояснюється присутністю інгібітора (фосфатів амонію). Через 576 h опір сталі Ст3пс корозійній дії середовищ зростає: порівняно з демінералізованою водою у розчинах інсектициду, а також рідкого комплексного добрива, швидкість корозії менша, приблизно на 42% та 96% відповідно. Загалом, у всіх випадках, швидкість корозії спочатку найбільша, але з часом вона зменшується, що обумовлено утворенням на поверхні зразків плівок з нерозчинних сполук окислів заліза, які відіграють захисну роль.

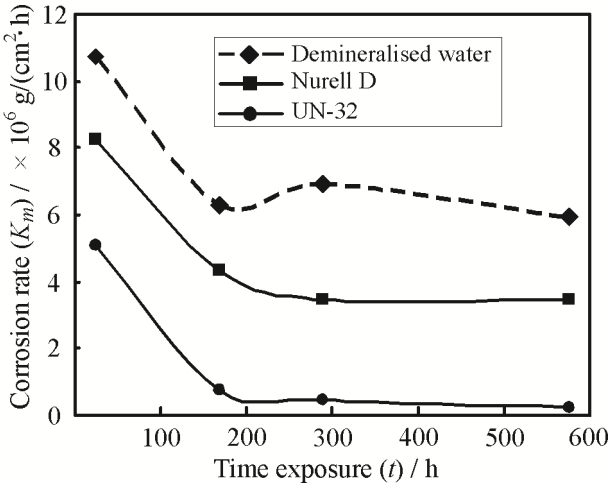

Рис. 1. Швидкість корозії сталі Ст3пс за різного часу експозиції в корозивних середовищах.
Fig. 1. The corrosion rate of Ст3пс steel vs time of exposure in corrosive environments.

Корозія сталі Ст3пс у демінералізованій воді, за значень pH близьких до нейтрального (табл. 1), відбувається з оксигеновою деполяризацією. На швидкість корозії за таких умов (рис. 1) впливає розчинення O_2 з повітря у середовищі, а також його переміщення до поверхні зразків. З часом інтенсивність процесу зменшується та стабілізується, що обумовлено утворенням на поверхні зразків пасивних плівок з нерозчинних сполук оксидів заліза, які сповільнюють дифузію O_2 до поверхні сталі.

Таблиця 1. Зміна pH середовища впродовж експозиції зразків у корозивних середовищах
Table 1. Changes of pH during exposure of specimens in corrosive environments

pH / Corrosive media	Time exposure (t) / h			
	24	168	288	576
Demineralised water	7,7	6,3	6,2	6,1
Nurell D	5,4	5,1	5,8	5,5
UN-32	5,5	5,4	5,4	5,5

Корозія сталі Ст3пс у слабо кислих (табл. 1) насичених розчинах інсектициду та рідкого комплексного добрива відбувається за електрохімічним механізмом з водневою деполяризацією. Ймовірність такого сценарію є більшою порівняно з демінералізованою водою з нейтральним pH, що підтверджується і значною локалізацією корозійного процесу (пітингоутворенням), де є значне підкислення корозивного середовища так і його збіднення на кисень, у результаті кородування. На анодних ділянках поверхні сплаву відбувається окиснення заліза. На катодних ділянках – реакція асиміляції, тобто зв'язування електронів, що перетікають з анодних ділянок поверхні. Зразки кородують значно повільніше (рис. 1), внаслідок утворення на поверхні зразків щільніших оксидних та фосфатних плівок.

Встановлено, що стабілізація електродного потенціалу (E_{st}) сталі Ст3пс у корозивних середовищах (рис. 2 *a*, табл. 2) відбувається приблизно впродовж 900 s. Для демінералізованої води та насиченого розчину інсектициду ці значення знаходяться приблизно на одному рівні, водночас для рідкого комплексного добрива вони зсунуті у бік від'ємніших значень на 70 mV, що свідчить про вищу термодинамічну активність даної системи метал – середовище.

Аналіз одержаних поляризаційних кривих показує (табл. 1), що потенціали корозії (E_{corr}) для насичених розчинів інсектициду та комплексного мінерального добрива зміщуються в анодну область порівняно зі стаціонарними потенціалами, що свідчить про пасивацію системи в умовах експерименту. У середовищі демінералізованої води спостерігається зміщення потенціалу корозії в катодну область порівняно зі стаціонарним потенціалом, що свідчить про активацію сис-

теми метал – середовище. Окрім цього, виявлено пасивну ділянку на анодній гілці поляризаційної кривої для системи Ст3пс – КАС-32, починаючи від потенціалу поляризації -500 mV. Тому для виявлення, аналізу та порівняння цих ефектів, у всіх досліджуваних системах метал – середовище, розгортка здійснювалася з катодної області в анодну в діапазоні –1000…+1000 mV.

Інтенсивність катодних реакцій, що протікають на сталі у розчинах інсектициду та комплексного добрива (рис. 2 *b*) є вищою порівняно з демінералізованою водою. Цей факт, а також нижчі значення константи Тафеля катодної реакції b_c (табл. 2) свідчать про полегшений перебіг катодного процесу і, отже, вищий ступінь можливого наводнювання металу у цих середовищах. Анодні реакції у демінералізованій воді та розчині інсектициду (рис. 2 *b*) відбуваються за подібним механізмом (константи Тафеля анодної реакції b_a є близькими за значенням). У розчині комплексного добрива сталь характеризується найнижчим опором корозії. Зокрема, густина струму корозії (i_{corr}) в середовищі інсектициду в 1,7 раз, а в рідкому мінеральному добриві – на порядок вища порівняно з демінералізованою водою.

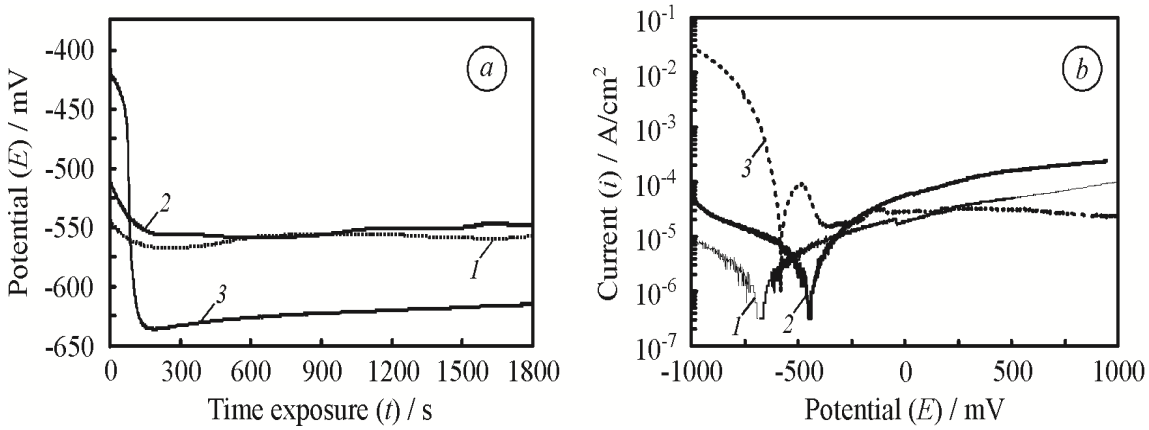

Рис. 2. Хронограми електродного потенціалу (*a*) та поляризаційні криві (*b*) сталі Ст3пс у корозивних середовищах: *1* – демінералізована вода; *2* – Нурел Д; *3* – КАС-32.

Fig. 2. The chronographs of electrode potential (*a*) and polarization curves (*b*) of Ст3пс steel in the corrosive environments: *1* – demineralised water; *2* – Nurell D; *3* – UN-32.

Таблиця 2. Електрохімічні характеристики сталі Ст3пс у корозивних середовищах

Table 2. Electrochemical characteristics of Ст3пс steel in corrosive media

Corrosive media	$-b_c$, mV	b_a, mV	E_{st}, mV	E_{corr}, mV	i_{corr}, $\times 10^7$ A/cm^2
Demineralised water	62	53	-558	-675	2,854
Nurell D	29	59	-549	-450	4,865
UN-32	22	32	-615	-579	30,380

У табл. 3 наведено значення швидкості корозії сталі, визначені гравіметричним (K_m) та електрохімічним (i_{corr}) способами, а також шляхом перерахунку за значеннями густини струмів корозії (K_i) наведеними у табл. 2. Виявили відмінності у корозійній тривкості сталі у досліджених середовищах, визначеної різними методами, що пов'язали з тим, що у розчинах інсектициду та комплексного добрива на поверхні сталі утворюються плівки, внаслідок чого швидкість корозії зі зростанням тривалості експозиції знижується. При цьому слід враховувати, що електрохімічним методом оцінено миттєву швидкість корозії на чистій поверхні металу без поверхневих плівок, а гравіметричним – її середнє значення, після експозиції тривалістю 24 h.

Аналіз складу розчину інсектициду вказує на присутність поверхнево активних речовин, які є плівкоутворюючими агентами. За рахунок цього на поверхні металу утворюється плівка, яка слугує бар'єром для проникнення агресивних компонентів середовища до поверхні металу і тут спостерігається процес пітингової корозії, що зумовлений пошкодженням утвореної плівки. Враховуючи те, що пітингова корозія на поверхні металу в середовищі інсектициду відбувається за рахунок утворення додаткового бар'єру з компонентів середовища, то на анодній гілці поляризаційної кривої немає класичної ділянки пасивації (рис. 2 *b*, крива *2*), а за умов тривалої експозиції зразків у даному середовищі (гравіметричні дослідження) збільшується кількість та глибина пітингів.

Таблиця 3. Зіставлення швидкостей корозії сталі Ст3пс отриманих гравіметрично (K_m) після експозиції тривалістю 24 h, електрохімічно (i_{corr}) та перерахованих зі струмових показників (K_i)
Table 3. Comparison of corrosion rates of Ст3пс steel obtained gravimetrically (K_m) after 24 h exposure, electrochemically (i_{corr}) and recalculated from current values (K_i)

Demineralised water			Nurell D			UN-32		
K_m, $\times 10^9$ g/(cm^2 · s)	i_{corr}, $\times 10^7$ A/cm^2	K_i, $\times 10^9$ g/(cm^2 · s)	K_m, $\times 10^9$ g/(cm^2 · s)	i_{corr}, $\times 10^7$ A/cm^2	K_i, $\times 10^9$ g/(cm^2 · s)	K_m, $\times 10^9$ g/(cm^2 · s)	i_{corr}, $\times 10^7$ A/cm^2	K_i, $\times 10^9$ g/(cm^2 · s)
2,978	2,854	0,055	2,293	4,865	0,094	1,410	30,380	0,588

Стосовно випадку рідкого комплексного мінерального добрива, то в його склад входять фосфоровмісні інгібітори корозії, які очевидно забезпечують стійкість металу до корозійних чинників шляхом пасивації його поверхні. Така пасивна ділянка спостерігається на анодній гілці поляризаційної кривої *3* (рис. 2 *b*). Отже, в даному випадку висока швидкість корозії, отримана за результатами потенціодинамічних досліджень, можлива лише у випадку суттєвого і тривалого порушення пасивності системи матеріал–середовище, і з більшою імовірністю в даному випадку буде відбуватися процес пітингової корозії без суттєвої втрати маси металу, що підтверджується гравіметричним способом визначення швидкості корозії.

ВИСНОВКИ

Встановлено, що у трьох розглянутих системах матеріал–середовище відбуваються корозійні процеси різного характеру. У середовищі демінералізованої води відбувається процес загальної корозії, який пришвидшується за рахунок збільшенням концентрації агресивних компонентів середовища в пористому шарі продуктів корозії на поверхні сталі. У середовищі розчину інсектициду, поряд із процесом загальної корозії, відбувається локалізований процес пітингової корозії, без явно вираженої пасивації поверхні. У середовищі рідкого мінерального добрива відбувається пасивація поверхні металу за рахунок присутності фосфоровмісних інгібіторів корозії, що призводить до гальмування процесу загальної корозії. Проте у випадку локального порушення пасивності поверхні металу має місце процес інтенсивного утворення корозійних пітингів, що є небезпечним з точки зору можливого подальшого їх розвитку та зародження у конструкції тріщиноподібних дефектів.

ЛІТЕРАТУРА

1. Oki M., Anawe P.A.L. A Review of Corrosion in Agricultural Industries // Physical Science International Journal. – 2015. –Vol. 5, Is. 4. – P. 216–222.
2. Eker B., Yuksel E. Solutions to corrosion caused by agricultural chemicals // Trakia Journal of Sciences. – 2005. – Vol. 3, № 7. – P. 1–6.
3. ДСТУ 2651:2005/ГОСТ 380–2005 Сталь вуглецева звичайної якості. Марки. – К.: ДП "УкрНДНЦ", 2016. – 16 с.
4. ДСТУ Б В.2.6-8-95. ГОСТ 30245-94. Профілі сталеві гнуті замкнуті зварні квадратні і прямокутні для будівельних конструкцій. Технічні умови. – К.: Державний комітет України у справах містобудування і архітектури, 1996. – 16 с.
5. Попович П.В., Слободян З.В. Корозійна і електрохімічна поведінка сталей 20 та Ст. 3 у середовищах сульфату амонію і нітрофоски // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2013. – Vol. 49, № 6. – С. 100–106.
6. Попович П.В., Маглатюк Л.А., Купович Р.Б. Вплив органічних добрив на корозійно-електрохімічні характеристики маловуглецевих сталей // Фіз.-хім. механіка матеріалів. – 2014. – Vol. 50, № 2. – С. 110–115.
7. VoltaLab 40 (PGZ301 & VoltaMaster 4). Dynamic Electrochemical Laboratory. Instruction. – Radiometer Analytical, 2009. – 125 p.
8. ДСТУ 3830-98 Корозія металів і сплавів. Терміни та визначення основних понять – К.: Держстандарт України, 1999. – 35 с.