ОБЩИЕ И КОМПЛЕКСНЫЕ ПРОБЛЕМЫ ТЕХНИЧЕСКИХ И ПРИКЛАДНЫХ НАУК И ОТРАСЛЕЙ НАРОДНОГО ХОЗЯЙСТВА

МРНТИ 81.33.09

А.Н.Зазуля¹, Л.Г.Князева¹, А.М.Губашева²

¹Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве, г. Тамбов, Россия

²Западно-Казахстанский аграрно-технический университет им. Жангир хана, г. Уральск, Казахстан

ЗАЩИТА ОТ КОРРОЗИИ АГРАРНОЙ ТЕХНИКИ ДЛЯ ВНЕСЕНИЯ МИНЕРАЛЬНЫХ УДОБРЕНИЙ

Аннотация. Работа посвящена защите от коррозии аграрной техники, предназначенной для внесения минеральных удобрений в период межсезонного хранения. Изучены защитные свойства водно-восковых составов марки «Герон», широко применяемых для защиты от коррозии военной техники. Исследована возможность противокоррозионной защиты консервационными составами «Герон», различных марок стальной поверхности аграрной техники со следами удобрений. Приведены сравнительные результаты коррозионных испытаний защитных пленок, нанесенных на образцы из стали марки Ст3, электрохимическими (поляризационными и им-педансными) и гравиметрическими методами. Подтверждено, что водно-восковые смеси «Герон» обеспечивают высокую защитную эффективность и возможность хранения зимой в любом неотапливаемом помещении. Данная смесь обеспечивает высокую степень защиты (Z=100 %) от коррозии в течение 1 года.

Ключевые слова: защита от коррозии, защитная эффективность, консервационный состав, водно-восковые смеси, коррозия техники, консервацинный материал «Герон».

Туіндеме. Бұл мақалада минералды тыңайтқыштарды енгізуге арналған ауышаруашылық техникасын, аусымаралық сақтау мерзімінде тотығудан қорғау сұрақтары қарастырылады. Зерттеу мақсаты - әскери техниканы тотығудан қорғауда кеңінен қолданылатын, әртүрлі маркалы Герон сақтап-қорғау құрамдарының тотығудан қорғау мүмкіншіліктерін оқу. Әскери техниканы тотығудан қорғауда кеңінен қолданылатын, әртурлі маркалы Герон субалауыз құрамдарымен, минералды тыңайтқыштармен жанасқан болат беттерді тотығудан қорғау мүмкіншіліктері зерттелген. Екі түрлі: электрохимиялык (поляризациялык және импендансты) және гравиметриялык әдістермен Ст 3 болат үлгілеріне енгізілген корғаныс қабықшасының тотығуға сынаудың салыстырмалы нәтижелері келтірілген. Герон субалауыз құрамының жоғары тиімділікті қорғау қабілеттілігі мен жылытылмайтын бөлмелерде сақтауға лайықтылығы дәлелденген. Берілген құрам 1 жыл ішінде корғаудың жоғары деңгейін (Z=100 %) камтамасыз етеді. Түйінді сөздер: тотығудан қорғау, қорғау тиімділігі, сақтап-қорғау құрамдары, су-балауыз қоспалары, техниканың тотығуы, Герон тотығудан қорғау құрамы.

Abstract. This work is devoted to protection against corrosion of agricultural machinery for the application of mineral fertilizers in the off-season storage. The aim of the research is to study the water and wax protective properties of the composition of the brand Heron which used for corrosion protection of military equipment. There was studied the pos-sibility of corrosion protection with compositions of Heron on steel surfaces of different brands with trace of fertilizer conservation. There is given comparative results of corrosion tests of protective pellicles deposited on samples of steel St3 by two methods: electrochemical (polarization and impedance) and gravimetric methods. It is confirmed that the water-wax mixture of Heron provide high protective efficacy and the ability to store product at winter in an un-heated place. This mixture provides a high level of protection (Z=100 %) against corrosion for one year. **Key words:** Protection against corrosion, the protective efficacy, conserving composition, water and wax mix-ture, corrosion of equipment, conservation material of Heron.

Введение. Производственный процесс химизации агропромышленного комплекса осуществляется в 3 этапа:

- подготовка и приготовление удобрений;
- транспортировка;
- внесение агрохимикатов в зависимости от времени вне-

сения (перед, во время и после посева) и от характера размещения удобрений в почве: поверхностно и внутрипочвенно [1-3].

На каждом этапе используют свои машины и оборудование, причем все они подвергаются агрессивному воздействию минеральных удобрений. На сегодняшний день рынок сельскохозяйственной техники предлагает достаточное количество разнообразных машин для внесения минеральных удобрений отечественного и зарубежного производства. Отечественными предприятиями для внесения твердых гранулированных минеральных удобрений производятся разбрасыватели семейства РУ. РТТ-4,2; РУМ-8; 1РМГ-4Б, МТТ-4У и др., а для пылевидных удобрений АРУП-8; АРУП-10; РУП-8. Широкую номенклатуру машин для внесения твердых минеральных удобрений выпускают фирмы "Kuhn" (Франция), "Rauch", "Amazone" (Германия), "Bredal" (Дания), "Agrex" (Италия). Анализ конструктивного исполнения машин для внесения удобрений показывает, что все типы машин выполнены практически по единой принципиальной схеме: удобрения, загруженные в бункер машины, перемещаются питателем и через дозирующее устройство по туконаправителям поступают на устройства, распределяющие их по ширине захвата.

На сегодняшний день фактический возраст аграрной техники, используемой сельхозтоваропроизводителями в Республике Казахстан для внесения минеральных удобрений, в среднем достигает 13-18 лет, при нормативном сроке эксплуатации 8-10 лет. На фоне многократного подорожания сельскохозяйственной техники и оборудования, производимых иностранными фирмами, а также с учетом снижения доходности сельскохозяйственного производства, обновление парка машин за счет собственных средств, для многих сельхозтоваропроизводителей недоступно. Анализ причин отказа техники для внесения минеральных удобрений показывает, что основная их доля вызвана коррозионным износом из-за воздействия атмосферных явлений и наличия агрессивных веществ на рабочей поверхности. При этом прочность углеродистых сталей, серого чугуна снижается на 40-55 %, в 2-4 раза увеличивается износ сопряженных деталей.

Минеральные удобрения обладают высокой коррозионной активностью благодаря наличию коррозионно-активных солей и высокой гигроскопичности. Наиболее подвержены коррозии рабочие органы машин для внесения минеральных удобрений: бункер, высевающие органы, транспортирующие и дозирующие части [4]. Такая техника нуждается в эффективной противокоррозионной защите в период неиспользования. Неудовлетворительное состояние защиты от коррозии сельскохозяйственной техники объясняется многими причинами, в том числе:

- слабой материально-технической базой;
- отсутствием универсальных средств для механизации технологических процессов консервации машин;
- отсутствием эффективных доступных защитных материалов.

Авторы многих публикаций [5-11] утверждают, что 20-40 % коррозионных потерь при хранении техники можно исключить благодаря эффективной противокоррозионной защите. Данная работа посвящена исследованию защитных свойств составов водно-восковых защитных (СВВЗ) "Герон", разные марки которого выпускаются научно-производственной фирмой ООО "Алькор 91" (Россия), совместно с ФГУП "25 ГосНИИ Минобороны России" (ТУ 02- 55-001-11475232-02).

Методы исследования. В работе использованы водно-восковые составы "Герон" (ТУ 02-55-001-114775232-02) (основной), Герон-Л, Герон-ЛБ, Герон-ЛМБ. СВВЗ включен в ГОСТ 9.014 "Временная противокоррозионная защита изделий. Общие требования". Составы представляют собой дисперсию церезина в воде с добавками поверхностно-активных веществ и ингибиторов коррозии металла, нетоксичны, пожаровзрывобезопасны. «Герон» предлагается взамен ранее используемых ЗВВД-13 и ИВВС-706М, не имеющих в настоящее время сырьевой и производственной базы, который превосходит эти составы по технологичности изготовления. Характерными примерами в этом отношении являются следующие составы: "Ваксорлюндс", "Эласкон IV/Кл", "Экспротест" (Германия), "Ольвикор-В47/3", "Ольвикор-210", "Ольвикор-300" (Венгрия), "Тектил-606" (США) и др. [15,16].

При анализе существующей информации о проблемах хранения и антикоррозионной защиты аграрной техники для внесения минеральных удобрений использованы Интернет, литературные материалы и нормативные документы, включая доступные документы Министерства сельского хозяйства Республики Казахстан. Проведены исследования защитной эффективности СВВЗ "Герон" с использованием методов поляризационных кривых и электрохимического импеданса [12-14]. Для электрохимических измерений применялся электрохи-мический измерительный комплекс "Solartro" (Великобритания). В трехэлектродной электрохимической ячейке из стекла "Пирекс" с разделенным шлифом анодным и катодным пространствами в качестве рабочего электрода использовали углеродистую сталь Ст3 $(S_{\rm az} = 0.14~{\rm cm}^2)$, армированную в оправку из эпоксидной смолы ЭД-5 с отвердителем полиэтиленполиамином, вспомогательного электрод - гладкую платину, электрода сравнения - хлоридсеребряный. Потенциалы пересчитывали по н.в.ш. Пересчет данных в весовые единицы проводили посредством экстраполяции линейных тафелевских катодных и анодных участков на потенциал коррозии с последующей оценкой тока коррозии. Использовано уравнение:

$$K = yi_{\text{kop}}, \tag{1}$$

где $i_{_{KOD}}$ – ток коррозии, А/м²;

 \hat{y} – электрохимический эквивалент железа с учетом его перехода в раствор (окисление) в виде Fe^{2+} (г/А-ч);

K – скорость коррозии, г/м 2 ч.

Электрохимический импеданс стальных электродов, покрытых защитными композициями, изучали в диапазоне частот $(\omega/2\pi)$ 10 кГц — 0,05 Гц с амплитудой переменного напряжения 10 мВ и предварительной выдержкой в рабочем растворе 15 мин. Для описания импеданса электрода без покрытия используют эквивалентную схему (ЭС) (рис. 1а) и для исследования коррозионных процессов на стали, покрытой масляными пленками ЭС (рис. 1б). Частотные спектры импеданса (диаграммы Найквиста

или годографы) для стали при ${\sf E}_{\sf кор}$ представляют собой искаженные растянутые полуокружности в емкостной полуплоскости, являющиеся результатом перекрывания двух и более полуокружностей. Они показывают изменения активной и реактивной частей комплексного сопротивления электрохимической ячейки при различных частотах. Количественный анализ частотной зависимости импеданса на основе выбранной эквивалентной схемы позволяет интерпретировать ее элементы в соответствии с физико-химической природой процессов, протекающих на электроде.

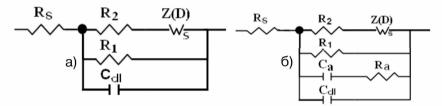


Рис. 1. Эквивалентная схема стального электрода без (а) и с покрытием (б): R_s - сопротивление раствора; R_1 и R_2 - сопротивление переноса заряда в анодной и катодной реакциях; Z(D) - конечный диффузионный импеданс; C_{dl} - емкость двойного слоя; C_a , R_a - емкость и сопротивление промежуточных адсорбированных частиц процесса окисления металла

Гравиметрические испытания на образцах с нанесением СВВЗ проводились в 0,5 М растворе хлорида натрия по ГОСТ 9.042-75. Определение площади коррозионного поражения осуществляли в соответствии с требованиями ГОСТ 9.041-74 "Атмосфера — воздух". Для контроля использовались образцы, висящие в пустых стаканчиках на воздухе. Продолжительность опытов — 14 суток. Скорость коррозии К оценивали по потерям массы образцов *т* и определяли по формуле:

$$K = \frac{m_0 - m_1}{S\tau},\tag{2}$$

где ${\rm m_{_{0}}}$ – масса образца в исходном состоянии;

т - масса образца после испытаний;

S - площадь исследуемой поверхности, см²;

τ – время испытаний, ч.

Защитную эффективность водно-восковых смесей «Герон» определяли по формуле:

$$Z = \frac{\kappa_o - \kappa_u}{\kappa_o} \cdot 100,\%$$
 (3)

Результаты и обсуждение. Электрохимические методы исследования защитной эффективности консервационных материалов относятся к экспрессным. Поляризационные измерения показали, что наличие тонких углеводородных пленок, возникающих на поверхности металла при нанесении различных марок СВВЗ "Герон", увеличивает потенциал коррозии стали СтЗ в основном за счет замедления анодной реакции (рис. 2):

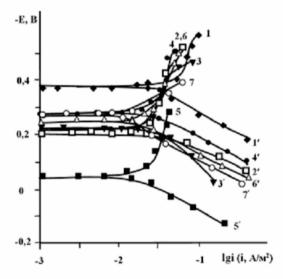


Рис. 2. Катодные (1-6) и анодные (1'-6') поляризационные кривые стали Ст.3, покрытой защитными композициями «Герон» в 0,5 М NaCl: 1-1' — покрытие отсутствует; 2-2' — Герон основной; 3-3' — Герон Б; 4-4' — Герон Л; 5-5' — Герон ЛБ; 6-6' — Герон с преобразователем ржавчины; 7-7' — Герон ЛМБ Fe0 — ne \rightarrow Fe $_{2+}$

Защитная эффективность СВВЗ при поляризационных исследованиях составила ~ 70-80 % (табл. 1).

Таблица 1 Защитная эффективность пленок СВВЗ в 0,5 М растворе NaCl

	Состав «Герон»						
Методы определения скорости коррозии	основ- ной	Б	Л	ЛБ	ЛБМ		
	защитная эффективность, %						
Электрохими- ческие, поля- ризационные	70	73	69	70	78		
Импедансные	70	7 0	62	83	84		
Гравиметрические методы	78	80	78	66	75		

Как установлено в ходе экспериментов, данные принципиально не отличаются от результатов, полученных с помощью другого электрохимического метода — метода импедансной спектроскопии (табл.1). Диаграммы Найквиста (годографы), на основании которых были проведены расчеты защитной эффективности, показаны на рис. 3.

По результатам проведенных электрохимических экспериментов (в двух вариантах) выявлена наиболее эффективная марка водно-восковых смесей "Герон" по защитной способности: Герон-ЛБ (рис. 2,3, табл. 1). Результаты электрохимических измерений и гравиметрических испытаний показали небольшие различия (см. табл. 1), связанные с неоднородностью стальной поверхности, на которую наносились исследуемые защитные пленки, неравномерностью покрытия, различной длительностью коррозионного воздействия.

Более доступными гравиметрическими методами было также установлено, что СВВЗ "Герон" можно разбавлять водой на 10-20 об. % без ущерба для защитной эффективности получаемых покрытий. Но обводнение СВВЗ не должно происходить стихийно при консервации во время дождя, так как в последнем слу-

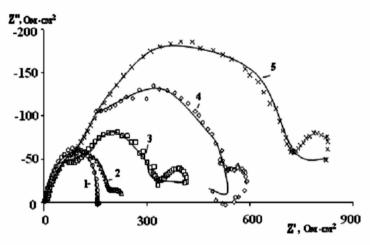


Рис. 3. Диаграммы Найквиста для стали Ст3 в 0,5 М растворе NaCl: 1 – фон; 2 – Герон Л; 3 – Герон Б; 4 – Герон; 5 – Герон ЛБ. Точки – экспериментальные данные, сплошные линии – данные, рассчитанные для используемой эквивалентной схемы

чае водно-восковая пленка активно смывается водой и сплошное покрытие не успевает образоваться.

Лабораторные исследования показали, что предварительная выдержка составов "Герон" при отрицательной температуре (моделирование ситуации с хранением материала в неотапливаемом помещении) не снижает защитные свойства покрытия. По данным натурно-стендовых испытаний, Герон, Герон-Б обеспечивают высокие результаты по степени защиты (Z=100 %) от коррозии стальной поверхности в течение 1 года в условиях открытой атмосферы сельской местности.

В процессе изучения возможностей применения СВВЗ "Герон" для защиты техники при внесении минеральных удобрений важно было учесть последние в качестве компонентов коррозионной системы, поэтому исследования проводили на образцах со следами минеральных удобрений. Полученные результаты (табл. 2) свидетельствует о том, что "Герон" всех исследуемых марок эффективно защищает стальные поверхности со следами удобрений.

Таблица 2
Результаты ускоренных коррозионных испытаний образцов со следами минеральных удобрений под пленками СВВЗ с различным временем выдержки в 0,5 М растворе NaCl

Консервационный состав	Минеральное удобрение	Выдержка покрытия, ч					
		24	ļ	0			
		К ср, г/м²-ч	Z, %	Кср, г/м²•ч	Z, %		
_	Сульфат амония	0,067	_	0,067	_		
	Карбамид	0,060	_	0,060	_		
	Суперфосфат	0,069	_	0,069	_		
Герон	Сульфат амония	0,027	60	0,028	58		
	Карбамид	0,010	83	0,043	28		
	Суперфосфат	0,010	82	0,044	37		
Герон Б	Сульфат амония	0,033	51	0,036	46		
	Карбамид	0,010	83	0,038	37		
	Суперфосфат	0,006	95	0,044	37		
Герон ЛБ	Сульфат амония	0,028	58	0,030	55		
	Карбамид	0,012	80	0,030	50		
	Суперфосфат	0,025	64	0,039	44		
Герон Л	Сульфат амония	0,033	51	0,029	57		
	Карбамид	0,010	83	0,020	67		
	Суперфосфат	0,008	88	0,011	84		

Выводы Таким образом, водно-восковые смеси «Герон» различных марок можно использовать для противокоррозионной защиты сельскохозяйственной техники с целью внесения минеральных удобрений, так как они обеспечивают:

– высокую защитную эффективность исследуемых СВВЗ по отношению к стальной поверхности, и дает возможность хранения СВВЗ в неотапливаемом помещении, а также возможность разбавления водой на 10-20 об. % перед нанесением на рабочие органы сельскохозяйственной техники без ущерба для за-

щитной эффективности получаемых покрытий;

• обеспечивает высокие результаты по степени защиты (Z = 100 %) от коррозии законсервированной стальной поверхности в течение 1 года в условиях открытой атмосферы сельской местности.

Список литературы

- 1 Система ведения сельского хозяйства Западно-Казахстанской области / Отв. ред. К.Г.Ахметов. Уральск: Полиграфсервис, 2004. 276 с.
- 2 *Ефимов В.Н., Донских И.Н., Царенко В.П.* Система удобрения. М.: Колос, 2003. 320 с.
- 3 *Халанский В.М., Горбачев И.В.* Сельскохозяйственные машины. М.: Колос, 2004. 624 с.
- 4 *Севернев М.М.* Хранение сельскохозяйственной техники. Минск: "Урожай", 1980. 118 с.
- 5 *Бурак П.И., Скачков А.В.* Техническое обновление агропромышленного комплекса Российской Федерации // Сельскохозяйственные машины и технологии. 2014. № 5. С. 5-6.
- 6 Черноиванов В.И., Северный А.Э., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Петрашев А.И., Вигдорович В.И., Князева Л.Г. Сохраняемость и противокоррозион-ная защита техники в сельском хозяйстве. М.: ГНУ ГОСНИТИ, 2009. 240 с.
- 7 *Кузьмин В.Н., Федоренко В.Ф., Сазонов С.Н.* Справочник фермера. М.: ФГБНУ "Росинформагротех", 2013. 616 с.
- 8 Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н. и др. Научные основы и практика создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработанных нефтяных масел и растительного сырья. Тамбов: Изд-во Першина Р.В., 2012. 325 с.
- 9 *Прохоренков В.Д., Петрашев А.И., Князева Л.Г.* Защита от коррозии сельскохозяйственной техники отработанными маслами // Техника в сельском хозяйстве. 2006. № 5. С. 18-21.
- 10 *Князева Л.Г., Акаользин А.П., Вигдорович В.И., Шель Н.В.* Некоторые проблемы ингибирования атмосферной коррозии ста-

ли отработанными моторными маслами // Практика противокоррозионной защиты. – 2012. – № 1 (63). – С. 60-65.

- 11 Петрашев А.И., Князева Л.Г., Клепиков В.В. Энергоэкономный процесс противокоррозионной обработки сельхозмашин в полевых условиях // Наука в Центральной России. 2013. № 5. С. 47-54.
- 12 *Князева Л.Г.* Научные основы создания антикоррозионных консервационных материалов на базе отработавших нефтяных масел и растительного сырья: автореф. дис. на соискание уч. ст. д. хим.наук "Тамбов: гос. техн. ун-т", 2012.
- 13 Князева Л.Г., Кузнецова Е.Г., Прохоренков В.Д., Вигдорович В.И., Еремин В.Н. Экспресс-оценка защитных свойств водно-восковых составов "Герон" // Наука в Центральной России. 2013. № 4. С. 4-11.
- 14 Князева Л.Г., Кузнецова Е.Г., Вигдорович В.И., Прохоренков В.Д. Защитные свойства водно-восковых составов "Герон"// Вестн. Тамбов. ун-та. Сер.: Естественные и технические науки. – 2013. – Т. 18. № 5. – С. 2299-2303.
- 15 Koch G.H., Brongers M.P., Thompson N.G., Virmani Y.P., Payer J. H. Corrosion cost and preventive strategies in the United States // A supplement to Mat. Perf. 2002. P. 2-11.
- 16 Technik fur die Mineral dungerausbringung //Schweizer Landtechnik. 2011. № 4. 64 p.
- 17 Nabel A.N, Nadia G.K., Emad A.B., Mohammed A.A. Gravimetric and electrochemical evaluation of environmentally friendly nonionic corrosion inhibitors for carbon steel in 1M HCl // Corrosion Science. 2012 Vol. 65. P. 94-103.
- 18 Corrozion 2013, Program Preview, Materials Perfofmance, Florida, Nace, 2013. 142 p.

Зазуля А.Н., доктор технических наук, профессор,

e-mail: vitin-10@mail.ru

Князева Л.Г., доктор химических наук, доцент,

e-mail: vitin-10@mail.ru