Guskov Artem – Senior lecturer of Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University”, Russia, Tambov, e-mail: tyoma-1@mail.ru.

Nikitin Dmitriy – Candidate of Technical Sciences, associate professor of Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University”, Russia, Tambov, e-mail: dmitryndv@gmail.com.

Rodionov Yuriy – Doctor of Technical Sciences, Professor of Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University”, Russia, Tambov, e-mail: rodionow.u.w@rambler.ru.

Philatov Ivan – Candidate of Technical Sciences, associate professor of Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University”, Russia, Tambov, e-mail: ridder@mail.ru.

Поступила в редакцию (Received): 10.01.2020 Принята к публикации (Accepted): 14.02.2020

УДК 631.331
DOI: 10.35887/2305-2538-2020-1-69-80

ВЛИЯНИЕ АГРЕССИВНЫХ АТМОСФЕР ЖИВОТНОВОДСТВА НА КОРРОЗИЮ МЕТАЛЛОВ

[1]Князева Лариса Геннадьевна
[1]Дорохов Андрей Валерьевич
[1,2]Курьято Николай Алексеевич
[3]Прохоренков Вячеслав Дмитриевич

[1]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»
[2]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный университет имени Г.Р. Державина»
[3]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»

Реферат. *Особенностью эксплуатации животноводческих помещений является повышенное количество стимуляторов коррозии (СК) в воздухе, являющихся продуктами жизнедеятельности крупного и мелкого скота. Рассмотрены с химической точки зрения коррозионные процессы, протекающие на поверхности металла под действием СК. В присутствии углекислого газа поверхностная твердофазная пленка носит карбонатный характер, а в присутствии аммиака, вероятно, имеет исключительно оксидную природу. Исследования проводили при концентрациях СК, равных или превышающих предельно допустимые для животноводческих помещений:* CO_2 *– 0,2 об. % (не нормируется),* NH_3 *– 20 мг/м*^{3} *и* H_2S *– 10 мг/м*^{3}*. Использовали электрохимические и гравиметрические методы изучения скорости коррозии на стали. меди и латуни. Исследования проводили в герметичном эксикаторе, объемом 7 литров, в котором на капроновых нитях размещали металлические образцы. Для создания относительной влажности воздуха ~100%, в эксикатор помещали дополнительную емкость с дистиллированной водой или с - разбавленными растворами соединений, из которых в газовой фазе можно получить СК в необходимых концентрациях. Приведены методы расчета концентраций веществ, необходимых для получения заданных концентраций СК в воздухе. Установлено, что при относительной влажности воздуха в 100% углеродистая сталь Ст3 в большей степени подвержена общей коррозии, чем медь или латунь, причем скорость коррозии с течением времени возрастает. Эта тенденция сохраняется в атмосфере* CO_2 *и* H_2S*. В присутствии аммиака максимальные скорости коррозии отмечены для меди. Для борьбы с коррозией в местах контакта с животными рекомендуются исследовать в модельных атмосферах действие отстоев отработанных масел, в качестве ремонтных материалов рассмотреть действие цинк наполненных материалов, в местах, где возможна герметизация защищаемых объемов – летучие ингибиторы коррозии.*

Ключевая слова: *атмосферы животноводческих помещений, стимуляторы коррозии, скорость коррозии, углеродистая сталь, медь, латунь.*

INFLUENCE OF ANGRESSIVE ATMOSPHERES OF ANIMAL BREEDING ON CORROSION OF METALS

[1]Knyazeva Larisa
[1]Dorokhov Andrey
[1,2]Kuryato Nikolay
[3]Prokhorenkov Vyacheslav
[1]FSBSI "All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture"
[2]FSBEI HE "Tambov State University named after G.R. Derzhavina"
[3]FSBEI HE "Tambov State Technical University"

Abstract. *A feature of the operation of livestock buildings is the increased number of corrosion stimulants (SC) in the air, which are the products of vital activity of large and small cattle. Corrosion processes occurring on the metal surface under the influence of SC are considered from a chemical point of view. The surface solid-phase film is carbonate in the presence of carbon dioxide, and in the presence of ammonia, it is likely to have an exclusively oxide nature. The studies were carried out at SC concentrations equal to or exceeding the maximum permissible for livestock buildings: CO_2 - 0.2 vol. % (not standardized), NH_3 - 20 mg / m^3 and H_2S - 10 mg / m^3. Electrochemical and gravimetric methods for studying the corrosion rate on steel, copper and brass were used. The studies were carried out in a sealed desiccator with a volume of 7 liters, in which metal samples were placed on kapron threads. An additional container with distilled water or with diluted solutions of compounds from which SC can be obtained in the gas phase in the required concentrations was placed in a desiccator to create a relative air humidity of ~ 100%. Methods for calculating the concentrations of substances necessary to obtain specified concentrations of SC in air are given. It was found that at a relative humidity of 100%, St3 carbon steel is more susceptible to general corrosion than copper or brass, and the corrosion rate increases with time. This trend persists in the atmosphere of CO_2 and H_2S. Maximum corrosion rates observed for copper in the presence of ammonia. It is recommended to study the effect of waste oil sludge in model atmospheres to combat corrosion in places of contact with animals, to consider the effect of zinc-filled materials as repair materials, in places where sealing of protected volumes is possible - volatile corrosion inhibitors.*

Keywords: *atmosphere of livestock buildings, corrosion stimulants, corrosion rate, carbon steel, copper, brass.*

Введение. Особенностью эксплуатации животноводческих помещений является повышенное количество стимуляторов коррозии (СК) в воздухе, являющихся продуктами жизнедеятельности крупного и мелкого скота. С выделениями животных в воздух попадают водяные пары, аммиак, сероводород, углекислый газ. Существует прямая зависимость между концентрацией углекислого газа и содержанием в нем водяных паров, аммиака, сероводорода [1].

Молекулы воды принимают непосредственное участие в коррозионном процессе. С ними связаны селективное или общее разрушение первичных оксидных слоев на металле:

$$MeO + 2H_2O \rightarrow Me(OH)_2 \rightarrow Me^{2+} + 2OH^- \quad (1)$$

Они необходимы и для протекания процессов электрохимической коррозии непосредственно на металлах:

катодного:

$$2H_2O+2O_2+ 4e\rightarrow 4OH^- \quad (2)$$

и анодного, например, на стали

$$Fe + nH_2O – 2e \rightarrow Fe^{2+}\cdot nH_2O \quad (3)$$

Пары воды легче воздуха почти в два раза, поэтому они будут концентрироваться прежде всего в верхней части помещения, поступая с пола, кормушек, с выделениями животных. Одна корова, массой 400 кг может выделять 8,7 – 13,4 кг водяных паров в сутки, подсосная свиноматка – 2,2 кг, овца – 1,0 – 1,3 кг [2]. Конденсируясь, водяные пары могут образовывать пленки влаги на поверхности металла, в которых будут растворяться агрессивные газы из атмосферы.

Атмосферная коррозия всегда протекает с некоторым участием углекислого газа, содержание которого в воздухе в обычных условиях невелико. Но в атмосфере животноводческих помещений

оно в 2 – 3 раза выше, чем в атмосферном воздухе (0,03 – 0,04 об. %) [2], а при неудовлетворительной работе вентиляционной и канализационной систем концентрация CO_2 может вырасти в 20 – 30 раз (0,5 – 1,0 об. %). Углекислый газ выделяется животными при дыхании. Например, от одной коровы, весом 600 кг и суточным удоем 30 кг, атмосфера животноводческого помещения пополняется 200 л/час CO_2 [2]. Чем больше CO_2 в воздухе, тем больше его растворяется в фазовой поверхностной пленки влаги на металле. Растворимость углекислого газа в воде в 200 раз превышает растворимость кислорода [3]:

$$CO_2 + H_2O \rightarrow .H_2CO_3 \quad (4)$$

Из-за образующейся угольной кислоты такой вид коррозии называют углекислотной. Коррозионные процессы с участием углекислого газа протекают с водородной деполяризацией, осуществляемой ионами гидроксония из объема раствора, ионами водорода, возникающими при диссоциации угольной кислоты в приэлектродном слое и при прямом восстановлении угольной кислоты [4, 5]:

$$H_2CO_3 + e^- \rightarrow H_{адс.} + HCO_3^- \quad (5)$$

На коррозионные процессы могут оказывать действие и различные соединения углекислоты. Например, в условиях равновесия, определяемого уравнением:

$$Ca(HCO_3)_2 \leftrightarrow CaCO_3 + CO_2 + H_2O \quad (6)$$

если концентрация CO_2 меньше равновесной, на поверхности металла будет выделяться карбонат кальция, образующий пленку с выраженными защитными свойствами. При избытке CO_2 сверх равновесной концентрации будет происходить снижение pH среды, вызывающее растворение защитной пленки в виде карбоната кальция, способствующее развитию коррозии.

В зависимости от парциального давления CO_2 в среде, температуры, pH и других условий возможно возникновение общей или язвенной коррозии на поверхности металла.

Известно [3, 6, 7], что разрушения, характерные для общей и язвенной коррозии, вызывает и сероводород, попадающий в атмосферу животноводческих помещений при гниении белковых серусодержащих веществ и кишечных выделений животных. H_2S хорошо растворяется в фазовой поверхностной пленке воды, возникающей на поверхности металла, стимулируя сероводородную коррозию и наводороживание металлов. H_2S проявляет себя, как слабая кислота.

В зависимости от pH среды катодные реакции различны. В кислой среде основным является восстановление ионов водорода:

$$2\,H^+ + 2\,e^- \rightarrow H_2, \quad (7)$$

Кроме того, ожидаемы следующие процессы:

$$H_2S + 2e^- \rightarrow S^{2-} + H_2 \quad (8)$$

$$2\,H_2S + 2e^- \rightarrow 2HS^- + H_2 \quad (9)$$

Для нейтральной и щелочной сред характерно протекание следующих процессов на катоде:

$$2\,HS^- + 2e^- \rightarrow {}^2S^{2-} + H_2 \quad (10)$$

$$2\,H_2O + 2\,e \rightarrow OH^- + H_2 \quad (11)$$

Кислород в этой среде может служить дополнительным катодным деполяризатором.

Для атмосфер животноводческих помещений характерна высокая концентрация аммиака из-за разложения азотсодержащих веществ (моча, кал): для свинарников 0,004 - 0,035 об. %, конюшни – до 0,04 об. % [1, 8]. Это соединение хорошо растворимо в воде, его содержание в фазовой поверхностной пленке влаги может быть во много раз выше, чем в газовой фазе.

$$NH_3 + H_2O \leftrightarrow NH_4OH, \quad (12)$$

$$NH_4OH \leftrightarrow NH_4^+ + OH^- \quad (13)$$

В присутствии аммиака повышается pH в фазовой пленке влаги до 8,0 – 8,5, что не благоприятствует коррозии углеродистой стали. Водный раствор аммиака проявляет слабые основные свойства. Вероятно, рост величины pH приводит к некоторому изменению в структуре поверхностных оксидных пленок, что может сказаться на их защитной способности. Аммиак проявляют высокую агрессивность по отношению к цветным металлам и сплавам в присутствии кислорода, вызывая их коррозионное растрескивание. В обезвоженном состоянии в присутствии углекислого газа и воздуха может вызывать сильное коррозионное растрескивание углеродистой стали.

При совместном присутствии в атмосфере сероводорода и аммиака вероятно осаждение растворимого в воде гидросульфида аммония на поверхности металла. Большой коррозионной активностью отличается жидкая фаза из воды, сероводорода и аммиака.

Металлическое оборудование в животноводческих помещениях подвергается интенсивному коррозионному разрушению (рисунок 1), поэтому исследование скорости коррозии на металлах в присутствии стимуляторов коррозии, характерных для животноводческих помещений, для последующего выбора средств противокоррозионной защиты, является актуальным.

Рисунок 1 – Коррозионные разрушения оборудования в животноводческих помещениях

Материалы и методы исследования. Исследовали коррозионные изменения на углеродистой стали Ст3, меди М1, латуни Л62 в присутствии стимуляторов коррозии CO_2, NH_3, H_2S в концентрациях, не меньших, чем предельно допустимые для животноводческих помещений: $C(CO_2)$ – не нормируется, поэтому была использована концентрация, превышающая на порядок фоновую, которая составляет порядка 0,02 об. %, $C(NH_3)$ – 20 мг/м^3 и $C(H_2S)$ – 10 мг/м^3 [1, 8].

Использовали электрохимические и гравиметрические методы исследования. В качестве герметичной емкости для исследований использовали эксикатор, объемом 7 литров, с притертой крышкой, в котором на капроновых нитях размещали металлические образцы. Для создания относительной влажности воздуха ~100%, в эксикатор помещали дополнительную емкость с дистиллированной водой или с - разбавленными растворами соединений, необходимых для плучения в газовой фазе СК в концентрациях, характерных для атмосфер животноводческих помещений [9, 10]. Для насыщения атмосферы эксикатора одновременно двумя или тремя стимуляторами коррозии (СК), дополнительные емкости с разбавленными растворами исходных веществ, используемых для получения СК, выносили из эксикатора, а полученный СК напускали в него с помощью шлангов с перекрывающими кранами, вводимых через отверстие в крышке [11].

Мгновенную скорость коррозии определяли на углеродистой стали в 0,1 М растворе NaCl, абсорбировавшем СК из газовой фазы эксикатора в течение 20 суток, с помощью коррозиметра «Эксперт-004, в основу работы которого заложен метод измерения линейного поляризационного сопротивления по двухэлектродной схеме.

Результаты и их обсуждение. Электрохимические исследования с использованием метода поляризационного сопротивления (рисунок 1) показывают, что скорость коррозии (К) незащищенной стальной поверхности снижается во времени, что логично связать с ростом или модификацией защитной оксидной пленки, всегда имеющейся на металлической поверхности.

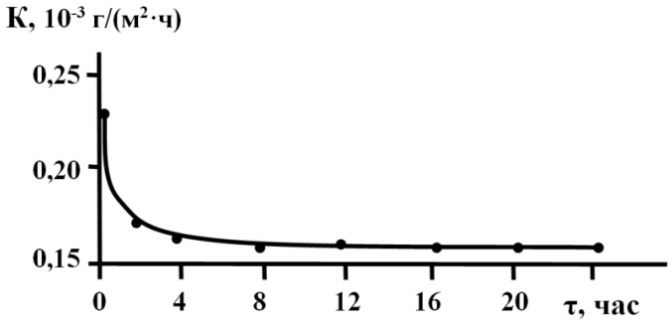


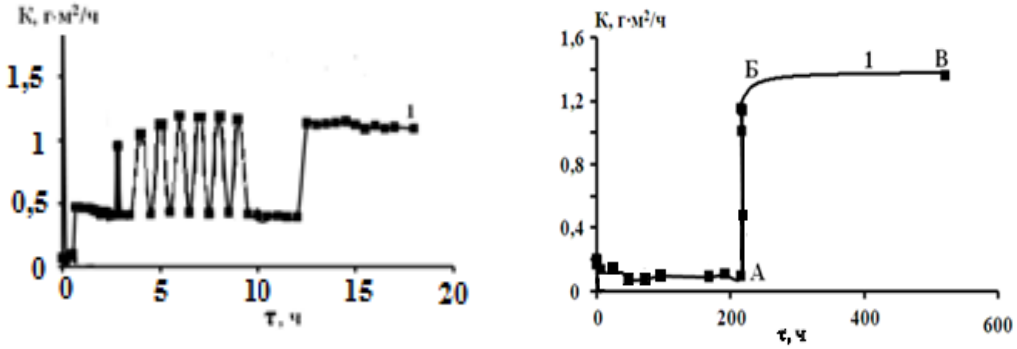
Рисунок 1 – Изменение скорости (К) коррозии незащищенной стали Ст3 в 0,5 М NaCl во времени по данным измерения поляризационного сопротивления

В таблице 1 приведены данные по изменению скорости коррозии на углеродистой стали, меди и латуни во времени при относительной влажности воздуха (Н), равной 100 %, полученные из гравиметрических измерений.

Таблица 1 – Изменение скорости коррозии во времени, Н = 100%.

Изменение скорости коррозии, К, во времени на металлах					
Сталь Ст3		Латунь Л62		Медь М1	
τ, час	К, г/(м^2·ч)	τ, час	К, г/(м^2·ч)	τ, час	К, г/(м^2·ч)
340	0,0120	340	0,0088	340	0,0039
680	0,0260	680	0,0014	680	0,0016
1360	0,0640	1360	0,0007	1360	0,0012

Углеродистая сталь Ст3 в большей степени подвержена коррозии в этих условиях, чем медь или латунь, причем скорость коррозии с течением времени возрастает. Рассмотрим этот процесс более подробно. Исследования мгновенной скорости коррозии на Ст3 показывают, что на начальном этапе при 100 % -ной влажности воздуха она невелика из-за защитных свойств формирующейся на поверхности металла воздушно-оксидной пленки (рисунок 2 а). В дальнейшем абсорбция пленкой влаги, видимо, приводит к изменению ее структуры и снижению защитной способности, из-за чего систематически повышается скорость коррозии (К) в первые 2 часа. Неустойчивость защитных свойств поверхностной пленки в пределах $2 \le \tau \le 10$ ч можно объяснить динамически неравновесным состоянием молекул воды, которые то адсорбируются, повышая скорость коррозии, то десорбируются, снижая ее. При $10 \le \tau \le 12$ ч наступает не очень стабильное стационарное состояние, с ростом $\tau > 12$ ч величина скорость коррозии вновь возрастает. На участке АБ (рисунок 2б, кривая 1) при $\tau > 200$ ч из-за структурных изменений в фазовой пленке ее защитная способность резко падает. Но относительно через небольшой промежуток времени, достигается стационарное состояние (рисунок 2б, участок БВ).



а) б)

Рисунок 2 – Изменение скорости коррозии стали Ст3 на начальном этапе воздействия воздушной среды при относительной влажности воздуха – 100 % и комнатной температуре

На основе использования закона Генри моделировали воздушные атмосферы с заданной равновесной концентрацией стимуляторов коррозии (СК) при 100%-ной относительной влажности. По закону Генри:

$$C_i = Кн \cdot (p_i / p_0), \quad (14)$$

где C_i - концентрация растворенного в чистой фазе (воде) i-го стимулятора коррозии. p_i и p_0 – парциальное давление i-го стимулятора в газовой фазе и общее давление в системе (принимали равным $1{,}013 \cdot 10^5$Па), $K_н$–константа Генри i-го продукта.

Проведем некоторые вычисления. Пусть объем (м^3) герметичной емкости для коррозионных испытаний- V_0, масса рассматриваемого СК в газовой фазе, приведенная к единице объема герметичной емкости - m_0, V_1 – объем (м^3) иных объектов (кроме рассматриваемого СК),

находящихся в емкости, необходимых для коррозионных испытаний. Тогда общая масса m_1 в газовой фазе емкости составит:

$$m_1 = m_0 (V_0 - V_1) \quad (15)$$

растворимость *i*-го СК в воде – *q*, (объемы выражены в м^3, а массы – в г).

При установлении в основную емкость V_0 дополнительной емкости V_2 с дистиллированной водой для повышения относительной влажности воздуха (объем V_2 учтен в V_1), масса СК в жидкой фазе, выраженная через растворимость *i*-го СК в воде – *q*, при парциальном давлении *i*-го СК ~ 10^5Па составит:

$$m_2 = 10^{-4} \cdot q \cdot V_2.$$

В таблице 2 показаны значения растворимости исследуемых СК в воде (*q*) при температуре 0 - 40^{0}С (величина их парциального давления составляла 1,013 ·10^5Па).

Таблица 2.1 – Значения критериев растворимости СК в воде при различных температурах [12]

СК	Значение q при различных температурах				
	0	10	20	30	40
H_2S	0.707	0.051	0.385	0.298	0.236
CO_2	0.335	0.232	0.169	0.125	0.097
NH_3	89.5	65.1	53.1	44.0	-
Примечание: q - масса газа (г), растворяющегося в 100 г H_2O при общем давлении газа и паров воды; P = 760 мм. рт. ст.					

Число молей *i*-го СК при равновесной концентрации:

$$n_{г.ф.} = m_1(V_0 - V_1) / M,$$

где М – молярная масса вещества *i*-го СК.

По уравнению Менделеева – Клапейрона:

$$p_\Sigma V_m = nRT$$

где p_Σ - суммарное давление всех газов, n - количество их моль, *R*–универсальная газовая постоянная, определяем молярный объем V_m газов при заданной температуре.

Для $p_\Sigma = 10^5$Па, n = 1, T = 293 К имеем:

$$V_m = RT/p = 0{,}024\ м^3$$

Суммарное количество всех компонентов воздуха в газовой фазе, составит в молях:

$$n_\Sigma = (V_0 - V_1)/0{,}024$$

Число моль *i*-го СК в газовой фазе

$$n_в = m_1(V_0 - V_1)/M$$

Тогда для $n_в/n_\Sigma$ имеем:

$$n_в/n_\Sigma = \frac{0{,}024 m_0}{M}$$

Учтем, что:

$$p_1/p_0 = n_в/n_\Sigma$$

Для *i*-го СК в газовой смеси (равновесное состояние):

$$m_3 = \frac{2{,}4 \cdot 10^{-6} V_1 q m_0}{M} \quad (16)$$

Суммарную равновесную массу *i*-го СК в системе m_Σ находим суммированием (15) и (16), получим (17):

$$m_\Sigma = m_0(V_0 - V_1) + \frac{2{,}4 \cdot 10^{-6} V_1 q m_0}{M} \quad (17)$$

Стимуляторы коррозии легко синтезировать непосредственно в рассматриваемой замкнутой системе (в нашем случае – это герметичный эксикатор) :

$$NH_4Cl + NaOH = NH_3 + NaCl + H_2O \quad (18)$$

$$Na_2S + 2HCl = H_2S + 2NaCl \quad (19)$$

$$Na_2CO_3 + 2HCl = CO_2 + 2NaCl + H_2O \quad (20)$$

Учитывая суммарную равновесную массу (17) для любого из исследуемых симуляторов коррозии (NH_3, H_2S или CO_2) по уравнениям (18) - (20) можно определить массу исходных реагентов, вводимых в дополнительную емкость с водой.

Используя уравнения реакций (14) – (16), постулируя, что они протекают до конца, можно моделировать атмосферу для любых СК.

Рассмотрим это на примере аммиака для герметичной емкости (эксикатор), объемом 0,007 $м^3$ температуре 20°С и суммарном давлении газов в эксикаторе- 10^5 Па. Из таблицы 2 следует, что $q(NH_3)_{20}$ составляет 53,1 г. Объем воды в дополнительной емкости, поглощающей NH_3, равен 0,0005 $м^3$. При равновесной концентрации NH_3, соответствующей его максимально-допустимой концентрации в атмосфере животноводческих комплексов (0,020 г/$м^3$ [1]), масса аммиака в газовой фазе $m\ (NH_3)_{г.ф.}$ составит:

$m\ (NH_3)_{г.ф.} = 0{,}02 \cdot 0{,}007 = 1{,}4 \cdot 10^{-4}$ г,

что соответствует числу моль аммиака в газовой фазе

$n(NH_3)_{г.ф.} = 1{,}4 \cdot 10^{-4}/17 = 8{,}2 \cdot 10^{-6}$ моль

Масса аммиака в водной фазе $m\ (NH_3)_{в.ф.}$ фазе после установления равновесия при $p(NH_3) = 10^5$Па) составит:

$m(NH_3)_{в.ф.} = 53{,}1 \cdot 5 = 265{,}5$ г.

Молярный объем NH_3 при рассматриваемых условиях - $2{,}4 \cdot 10^{-2}$ $м^3$/моль. Тогда суммарное количество моль газов в воздушной атмосфере эксикатора составит:

$n_{\Sigma,г.ф.} = 7 \cdot 10^{-3}/2{,}4 \cdot 10^{-2} \approx 0{,}29$ моль

Отношение $n_{NH_3}/n_{\Sigma газа}$ близко к $2{,}8 \cdot 10^{-5}$.

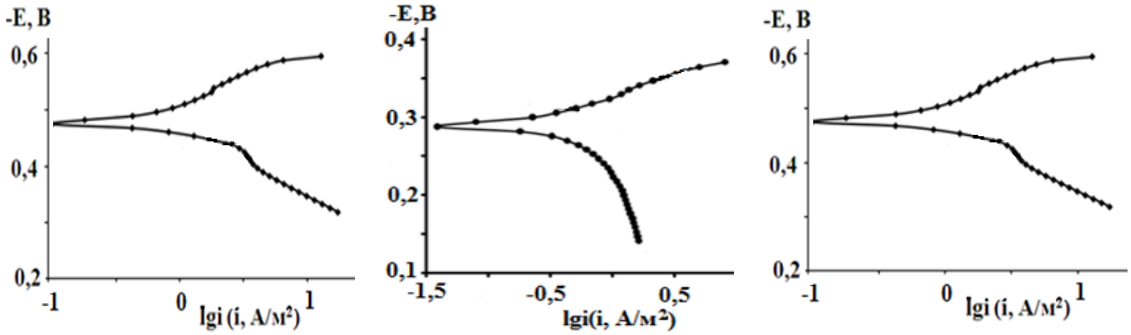
Необходимая исходная масса аммиака в водной фазе $m(NH_3)_{в.ф.}$ и его суммарная масса в системе должна быть:

$m(NH_3)_{в.ф.} = 265{,}5 \cdot 2{,}8 \cdot 10^{-5} = 7{,}4 \cdot 10^{-3}$ г .

$m(NH_3)_{\Sigma} = 1{,}4 \cdot 10^{-4} + 7{,}4 \cdot 10^{-3} \approx 7{,}4 \cdot 10^{-3}$ г.

По уравнению (18) определяем, сколько NH_4Cl и NaOH необходимо ввести в водную фазу дополнительной емкости, чтобы синтезировать необходимое количество аммиака. Это $-2{,}4 \cdot 10^{-2}$ г и $1{,}8 \cdot 10^{-2}$ г, соответственно. Аналогично проводятся расчеты и для других СК.

На рисунке 3 приведены результаты потенциодинамических испытаний углеродистой стали для случаев, равновесия жидкой фазы с СК.



а б в

Рисунок 3 – Потенциодинамические кривые стали Ст3 в 0,1 М растворе NaCl, полученные при комнатной температуре и равновесии жидкой фазы с 0,3 об. % CO_2 (а), 0,03 мг/л NH_3 (б), 0,02 мг/л H_2S (в).

Из потенциодинамических кривых в присутствии углекислого газа в атмосфере определены потенциал коррозии стали Ст3 Екор = -0,52 В, величина тафелевского наклона анодной ветви (0,07 В), характерная для углеродистой стали в хлоридных средах. На катодной ветви поляризационной кривой (рисунок 3а) имеется тафелевский участок с наклоном 0,095 В, что близко к требованиям теории замедленного разряда для реакции выделения водорода, и участок, отвечающий разряду молекул воды по реакции (2). Для слабой угольной кислоты логично предположить, что основными донорами протонов будут служить гидрокарбонат-ионы. Параллельно возможен и разряд растворенного кислорода:

$$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-.$$

Потенциал коррозии (Екор) стали Ст3 в присутствии аммиака составляет -0,28 В, а характер анодной и катодной поляризационных кривых (рисунок 3 б) подобен наблюдаемым в присутствии CO_2 (рисунок 3а). Рост потенциала коррозии, вероятнее всего, происходит из-за изменения природы поверхностной твердофазной пленки, в том числе, за счет роста pH среды в присутствии аммиака. В присутствии углекислого газа поверхностная твердофазная пленка носит карбонатный характер, а в присутствии аммиака, вероятно, имеет исключительно оксидную природу.

В присутствии сероводорода потенциал коррозии составляет - 0,48 В (рисунок 3 в), а рассчитанная через экстраполяцию поляризационных кривых на $E_{кор}$ скорость коррозии составит К ~ 0,49 А/м^2.

При гравиметрических испытаниях (таблица 3) образцов из стали Ст3 в атмосферах со 100% - ной влажностью и исходной объемной концентрацией CO_2 в воздухе – 0,3 об. % через 10 суток скорость коррозии составляла 0,64 г/(м^2·ч), через 22 суток -0,116 г/(м^2·ч). Концентрация углекислого газа могла несколько снижаться во время эксперимента из-за образования продуктов коррозии, содержащих производные угольной кислоты. В присутствии 0,03 мг/л аммиака (предельно допустимая концентрация для животноводческих помещений) и Н =100 % скорость коррозии углеродистой стали на 2 порядка меньше и составляет через 10 суток 0,0027г/(м^2·ч), а через 22 дня – 0,001г/(м^2·ч). В присутствии 0,03 мг/л сероводорода (предельно допустимая концентрация для животноводческих помещений) и Н =100 % через 10 суток составляла 0,025г/(м^2·ч), а через 20 – 0,001г/(м^2·ч). Снижение скорости коррозии очевидно происходит из-за защитного действия образующейся на поверхности стали полисульфидной пленки FeSn (n=1,2).

Таблица 3 – Изменение скорости коррозии стали Ст3 во времени при гравиметрических измерениях в присутствии стимуляторов коррозии в воздухе, Н = 100%.

Время коррозионного воздействия τ, час	Изменение скорости коррозии К, г/(м^2·ч) во времени на стали Ст3		
	0,2 об. % CO_2	20 мг/м^3 NH_3	10 мг/м^3 H_2S
240	0,640	0,0027	0,025
528 (480*)	0,116	0,0010	0,018
*- для равновесия жидкой фазы с H_2S			

В таблице 4 показано изменение скорости общей коррозии углеродистой стали, меди и латуни в атмосферах, содержащих стимуляторы коррозии в концентрациях, превышающих предельно допустимые для животноводческих помещений. Для углеродистой стали характерны максимальные скорости коррозии в атмосфере углекислого газа и сероводорода.

Таблица 4 – Скорость общей коррозии металлов в атмосферах, содержащих стимуляторы коррозии. Время коррозионного воздействия -10 суток

Поверхность металла	Скорость общей коррозии металлов, г/(м^2·ч) в атмосферах, содержащих				
	CO_2 (0,60 об. %)	H_2S (30 мг/м^3)	NH_3 (60 мг/м^3)	CO_2 (0,60 об. %) + NH_3 (60 мг/м^3)	CO_2 (0,60 об. %) + H_2S (30 мг/м^3)
Сталь Ст3	0,120	0,025	0,003	0,009	0,073
Медь М1	0,005	0,045	0,050	0,050	0,016
Латунь Л62	0,080	0,007	0,027	0,010	0,012

В атмосфере, содержащей аммиак максимальные скорости коррозии характерны для меди (таблица 4). Следует полагать, что коррозия меди протекает с образованием поверхностного оксида Cu_2O, который взаимодействует с аммиаком во влажной среде по реакции:

$$Cu_2O + NH_3 + H_2O = 2[Cu(NH_3)_2OH \text{ (фиолетового цвета)}.$$

На рисунке 4 можно увидеть характер коррозионного поражения образцов металла, полученных в атмосферах, содержащих два стимулятора коррозии, после смыва продуктов коррозии, которые на меди и латуни были фиолетового цвета.

Для металлического оборудования и техники, работающей в животноводческих помещениях должна быть предусмотрена усиленная противокоррозионная защита. В работах [10, 11, 13-17] показано, что в таких условиях хорошо работают летучие ингибиторы коррозии, если есть возможность герметизации защищаемых объемов.

а б в г

Рисунок 4 – Характер коррозионного поражения поверхности стали Ст3 (а, в) и латуни (б) в атмосферах: C_{CO2} = 0,60 об. % ; C_{NH3} = 60 мг/л; Н =100% (а, б, в) и C_{CO2} = 0,60 об. % ; C_{H2S}= 30 мг/м^3; Н =100 % (г)

Для защиты от коррозии стальных поверхностей, с которыми возможен контакт животных перспективны такие экологически чистые продукты, как отстои подсолнечного и рапсового масла [18], которые практически полностью защищают от коррозии стальные поверхности в 0,5 М растворе NaCl в течение полугода (таблица 5). Однако требуются дополнительные исследования в предложенных в работе модельных атмосферах. Перспективно использование цинк наполненных покрытий (цинковый порошок, как наполнитель, к рапсовому или любому другому маслу), потому что известно, что в качестве материала, для животноводческих помещений хорошо себя зарекомендовало оцинкованное железо [19], и масляные составы с цинковым наполнителем возможно могут быть использованы как ремонтные.

Таблица 5. Защитная эффективность отстоев рапсового(ОРМ) и подсолнечного (ОПМ) масел при ускоренных испытаниях в 0,5 М растворе NaCl

№ пп		Время выдержки в 0,5 М растворе NaCl, сутки											
		30		60		90		120		160		180	
		К·10^3, г/м^{2}ч	Z, %	К·10^3, г/м^{2}ч	Z, %	К·10^3, г/м^{2}ч	Z, %	К·10^3, г/м^{2}ч	Z, %	К·10^3, г/м^{2}ч	Z, %	К·10^3, г/м^{2}ч	Z, %
1	Контроль	18		23		37		50		60		58	
2	ОРМ	~0	~100	~0	~100	~0	~100	1,5	97	6,6	89	6,4	89
1	ОПМ	~0	~100	~0	~100	~0	~100	1,0	98	6,0	90	5,2	91
Примечания – Температура: нанесения пленки 20^{0}С. Толщина покрытия – 120 мкм.													

Заключение. Скорость коррозии (К) незащищенной стальной поверхности снижается во времени из-за роста или модификацией защитной оксидной пленки. В атмосфере со 100% - ной влажностью углеродистая сталь Ст3 в большей степени подвержена коррозии, чем медь или латунь, причем скорость коррозии с течением времени возрастает. Эта тенденция сохраняется в атмосфере, насыщенной углекислым газом и сероводородом. В присутствии аммиака максимальные скорости коррозии характерны для меди. Для борьбы с коррозией в местах контакта с животными необходимо исследовать в модельных атмосферах действие отстоев отработанных масел, в качестве ремонтных материалов рассмотреть действие цинк наполненных материалов, в местах, где возможна герметизация защищаемых объемов – летучие ингибиторы коррозии.

Список литературы

1. Мотес Э. Микроклимат животноводческих помещений. М.: Колос, 1976. – 190 с.

2. Плященко С.И., Хохлов И.И. Микроклимат и продуктивность животных. Л.: Агропромиздат, 1987. – 64 с.

3. Маркин А.Н., Низамов Р.Э. CO_2 – коррозия нефтепромыслового оборудования. М.: ОАО «ВНИИОЭНГ». – 2003. – 188 с.

4. C de Waard, Milliams D.E. Carbonic Acid Corrosion of Steel // Corrosion. – 1975. – V.31. – No 5. – P.177.

5. C de Waard, Lotz U. and Milliams D.E. Predictive Model for CO_2. Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines // Corrosion – 1991. – V.47 – 12 – h. 976.

6. Гоник А.А. Сероводородная коррозия и меры ее предупреждения. М.: Недра, – 1966. С. 178.

7. Цыганкова Л.Е., Костякова А.А., Вигдорович В.И., Вигдорович М.В. Замедление коррозии углеродистой стали в сероводородных средах в отсутствие и в присутствии ингибитора // Коррозия: материалы, защита. – 2019. – № 3. – С. 28-34.

8. Онегов А.П. Ярабустовский И.Ф., Черных В.И. Гигиена сельскохозяйственных животных. – М.: Колос, 1977. – 400 с.

9. Вигдорович В.И., Цыганкова Л.Е., Князева Л.Г., Шель Н.В., Дорохова А.Н., Вигдорович М.В. Оценка защитной эффективности летучего ингибитора ИФХАН-114 посредством поляризационных измерений в условиях атмосферной коррозии меди // Все материалы. Энциклопедический справочник. – 2019. – № 1. – С. 25-31.

10. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Кузнецова Е.Г., Андреев Н.Н., Урядников А.А., Дорохов А.В. Использование летучего ингибитора ИФХАН-118 для защиты сельскохозяйственного оборудования от атмосферной коррозии // Российская сельскохозяйственная наука. – 2016. – № 1. – С. 65 – 68.

11. Вигдорович В.И., Князева Л.Г., Зазуля А.Н., Прохоренков В.Д., Дорохов А.В., Кузнецова Е.Г., Урядников А.А. Использование летучих ингибиторов типа «ИФХАН» для защиты стального оборудования в атмосфере животноводческих помещений // Российская сельскохозяйственная наука. – 2017. – № 1. – С. 55 – 58.

12. Пинчук Л.С., Неверов А.С. Полимерные пленки, содержащие ингибиторы коррозии – М.: Химия, 1993. – 194 с.

13. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Kuznetsova E.G., Andreev N.N., Uryadnikov A.A., Dorokhov A.V. Application of IFHAN-118 Volatile Inhibitor to Protect Agricultural Equipment Against Atmospheric Corrosion // Russian Agricultural Sciences. – 2016. – Т. 42. – № 2. – С. 196 – 199.

14. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Prokhorenkov V.D., Dorokhov A.V., Kuznetsova E.G., Uryadnikov A.A., Goncharova O.A. Suppresision of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors // Russian Agricultural Sciences. – 2017. – Т. 43. – № 4. – С. 342 – 346.

15. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Dorohova A.N., Dorohov A.V., Knyazeva L.G., Uryadnikov A.A. Protective Ability of Volatile Inhibitors of Ifkhan Series in Atmospheric Corrosion of Brass and Copper at High Concentrations of CO_2, NH_3 and H_2S in Air // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2018. – Т. 7. – № 3. – С. 331 – 339.

16. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G., Shel N.V., Dorokhova A.N., Vigdorowitsch M.V. Evaluation of the Protective Efficiency of IFKhAN-114 Volatile Inhibitor against Atmospheric Corrosion of Copper by Polarization Measurements // Polymer Science. – Series D. – 2019. – Vol. 12. – Issue 2. – Pp. 162 – 166.

17. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Dorokhov A.V., Dorokhova A.N., Vigdorowitsch M.V. Suppression of local corrosion of steel, brass and copper with IFKhAN-114 volatile inhibitor // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – Vol. 8. – N. 1. – Pp. 42 – 49.

18. Князева Л.Г., Прохоренков В.Д. Растительные масла для противокоррозионной защиты // Практика противокоррозионной защиты. – 2009. – № 2 (52). – С. 22 – 27.

19. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Golovchenko A.O., Ostrikov V.V., Vigdorowitsch M.V. Using data of weight tests and impedance spectroscopy to evaluate the protective effectiveness of zinc-rich oil coatings in corrosion of carbon steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – Vol. 8. – N. 2. – Pp. 212 – 224.

References

1. Motes E'. Mikroklimat zhivotnovodcheskix pomeshhenij. M.: Kolos, 1976. – 190 s.

2. Plyashhenko S.I., Xoxlov I.I. Mikroklimat i produktivnost' zhivotnyx. L.: Agropromizdat, 1987. – 64 s.

3. Markin A.N., Nizamov R.E'. SO2 – korroziya neftepromyslovogo oborudovaniya. M.: OAO «VNIIOE'NG». – 2003. – 188 s.

4. C de Waard, Milliams D.E. Carbonic Acid Corrosion of Steel // Corrosion. – 1975. – V.31. – No 5. – P.177.

5. C de Waard, Lotz U. and Milliams D.E. Predictive Model for SO2. Corrosion Engineering in Wet Natural Gas Pipelines // Corrosion – 1991. – V.47 – 12 – h. 976.

6. Gonik A.A. Serovodorodnaya korroziya i mery ee preduprezhdeniya. M.: Nedra, – 1966. S. 178.

7. Cygankova L.E., Kostyakova A.A., Vigdorovich V.I., Vigdorovich M.V. Zamedlenie korrozii uglerodistoj stali v serovodorodnyx sredax v otsutstvie i v prisutstvii ingibitora // Korroziya: materialy, zashhita. – 2019. – № 3. – S. 28-34.

8. Onegov A.P. Yarabustovskij I.F., Chernyx V.I. Gigiena sel'skoxozyajstvennyx zhivotnyx. – M.: Kolos, 1977. – 400 s.

9. Vigdorovich V.I., Cygankova L.E., Knyazeva L.G., Shel' N.V., Doroxova A.N., Vigdorovich M.V. Ocenka zashhitnoj e'ffektivnosti letuchego ingibitora IFXAN-114 posredstvom polyarizacionnyx izmerenij v usloviyax atmosfernoj korrozii medi // Vse materialy. E'nciklopedicheskij spravochnik. – 2019. – № 1. – S. 25-31.

10. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Kuznecova E.G., Andreev N.N., Uryadnikov A.A., Doroxov A.V. Ispol'zovanie letuchego ingibitora IFXAN-118 dlya zashhity sel'skoxozyajstvennogo oborudovaniya ot atmosfernoj korrozii // Rossijskaya sel'skoxozyajstvennaya nauka. – 2016. – № 1. – S. 65 – 68.

11. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Proxorenkov V.D., Doroxov A.V., Kuznecova E.G., Uryadnikov A.A. Ispol'zovanie letuchix ingibitorov tipa «IFXAN» dlya zashhity stal'nogo oborudovaniya v atmosfere zhivotnovodcheskix pomeshhenij // Rossijskaya sel'skoxozyajstvennaya nauka. – 2017. – № 1. – S. 55 – 58.

12. Pinchuk L.S., Neverov A.S. Polimernye plenki, soderzhashhie ingibitory korrozii – M.: Ximiya, 1993. – 194 s.

13. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Kuznetsova E.G., Andreev N.N., Uryadnikov A.A., Dorokhov A.V. Application of IFHAN-118 Volatile Inhibitor to Protect Agricultural Equipment Against Atmospheric Corrosion // Russian Agricultural Sciences. – 2016. – T. 42. – № 2. – S. 196 – 199.

14. Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Zazulya A.N., Prokhorenkov V.D., Dorokhov A.V., Kuznetsova E.G., Uryadnikov A.A., Goncharova O.A. Suppresision of Atmospheric Corrosion of Brass Using Volatile Inhibitors // Russian Agricultural Sciences. – 2017. – T. 43. – № 4. – S. 342 – 346.

15. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Dorohova A.N., Dorohov A.V., Knyazeva L.G., Uryadnikov A.A. Protective Ability of Volatile Inhibitors of Ifkhan Series in Atmospheric Corrosion of Brass and Copper at High Concentrations of CO2, NH3 and H2S in Air // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2018. – T. 7. – № 3. – S. 331 – 339.

16. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Knyazeva L.G., Shel N.V., Dorokhova A.N., Vigdorowitsch M.V. Evaluation of the Protective Efficiency of IFKhAN-114 Volatile Inhibitor against Atmospheric Corrosion of Copper by Polarization Measurements // Polymer Science. – Series D. – 2019. – Vol. 12. – Issue 2. – Pp. 162 – 166.

17. Tsygankova L.E., Vigdorovich V.I., Knyazeva L.G., Dorokhov A.V., Dorokhova A.N., Vigdorowitsch M.V. Suppression of local corrosion of steel, brass and copper with IFKhAN-114 volatile inhibitor // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – Vol. 8. – N. 1. – Pp. 42 – 49.

18. Knyazeva L.G., Proxorenkov V.D. Rastitel'nye masla dlya protivokorrozionnoj zashhity // Praktika protivokorrozionnoj zashhity. – 2009. – № 2 (52). – S. 22 – 27.

19. Vigdorovich V.I., Tsygankova L.E., Shel N.V., Golovchenko A.O., Ostrikov V.V., Vigdorowitsch M.V. Using data of weight tests and impedance spectroscopy to evaluate the protective effectiveness of zinc-rich oil coatings in corrosion of carbon steel // International Journal of Corrosion and Scale Inhibition. – 2019. – Vol. 8. – N. 2. – Pp. 212 – 224.

Сведения об авторах

Принадлежность к организации

Князева Лариса Геннадьевна – доктор химических наук, доцент, главный научный сотрудник Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, г. Тамбов, e-mail: Knyazeva27@mail.ru.

Дорохов Андрей Валерьевич – младший научный сотрудник Федерального государственного бюджетного научного учреждения «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве», Россия, г. Тамбов, e-mail: dorokhov.andryusha@mail.ru.

Курьято Николай Алексеевич – магистрант Федерального государственного бюджетного образовательного учреждения высшего образования «Тамбовский государственный университет им Г.Р. Державина», Россия, г. Тамбов, e-mail: cska-sparta@yandex.ru.

Прохоренков Вячеслав Дмитриевич – доктор технических наук, старший научный сотрудник, Федеральное государственное бюджетное образовательное учреждение высшего образования «Тамбовский государственный технический университет», Россия, г. Тамбов.

Author credentials

Affiliations

Knyazeva Larisa G. – Full Doctor of Chemical Sciences, Associate Professor, Chief Researcher of Federal State Budgetary Scientific Institution “All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture”, Russia, Tambov, e-mail: Knyazeva27@mail.ru.

Dorokhov Andrey V. – Junior Researcher of Federal State Budgetary Scientific Institution “All-Russian Research Institute for Use of Machinery and Petroleum Products in Agriculture”, Russia, Tambov, e-mail: dorokhov.andryusha@mail.ru.

Kuryato Nikolay A – Master student of Federal State Budgetary Educational Institution of Higher Education “Tambov State University named after G.R. Derzhavin”, Russia, Tambov, e-mail: cskasparta@yandex.ru.

Prokhorenkov Vyacheslav D. – Full Doctor of Technical Sciences, Senior Researcher, Federal State-Funded Educational Institution of Higher Education “Tambov State Technical University”, Russia, Tambov.

Поступила в редакцию (Received): 21.01.2020 Принята к публикации (Accepted): 18.02.2020

УДК 621.892.2
DOI: 10.35887/2305-2538-2020-1-80-87

МЕТОД ОПРЕДЕЛЕНИЯ СТЕПЕНИ ИЗНОСА И НЕОБХОДИМОСТИ ЗАМЕНЫ ТРАНСМИССИОННОГО МАСЛА В СИЛОВЫХ МЕХАНИЗМАХ

[1]Родионов Юрий Викторович
[1]Филатов Иван Сергеевич
[1]Воронин Николай Владимирович
[1]Никитин Дмитрий Вячеславович
[2]Остриков Валерий Васильевич
[3]Ломовских Александр Егорович

[1]ФГБОУ ВО «Тамбовский государственный технический университет»
[2]ФГБНУ «Всероссийский научно-исследовательский институт использования техники и нефтепродуктов в сельском хозяйстве»
[3] ФГКВОУ ВО «ВУНЦ ВВС «ВВА им. проф. Н.Е. Жуковского и Ю.А. Гагарина»

Реферат. *В данной работе изучалась возможность определения степени износа и необходимости замены трансмиссионных масел в силовых передачах автотракторных машин и механизмов. Проведенный анализ существующих методов определения качества трансмиссионных масел показал, что большинство из них являются лабораторными и неприменимы в полевых условиях из-за высокой сложности как самого метода, так и применяемого оборудования. Исследования проводились с пробой трансмиссионного масла Shell Spirax 80W, слитой после пробега 2000 километров из картера коробки передач мотоцикла CZ 350 «Sport». Для выявления влияния продуктов износа на параметры планарной индуктивности изготовлены два датчика в виде спиралей, размещённые на фольгированном текстолите. Для моделирования динамики износа деталей трансмиссии и оценки чувствительности датчика использовались насыпки ультрадисперсного порошка железа на бумаге. Предложен метод контроля трансмиссионного масла, основанный на изменении индуктивности датчика при попадании в зону его действия металлических частиц вследствие износа трансмиссии. Показано, что при увеличении количества частиц износа изменяется значение измеряемого с помощью созданных датчиков-прототипов показателя. Это определило базовую работоспособность метода. Была продемонстрирована возможность экспресс–контроля степени износа трансмиссионных масел и выдачи сигнала о необходимости его замены по изменению параметров*