

РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

В. В. ПАНАСЮК (головний редактор), *В. М. ФЕДІРКО* (заст. головного редактора), *Р. Р. КОКОТ* (відповідальний секретар), *О. Є. АНДРЕЙКІВ*, *С. А. БИЧКОВ*, *І. М. ДМИТРАХ*, *І. М. ЗІНЬ*, *Г. С. КИТ*, *Р. М. КУШНІР*, *Л. М. ЛОБАНОВ*, *З. Т. НАЗАРЧУК*, *Г. М. НИКИФОРЧИН*, *І. В. ОРІНЯК*, *О. П. ОСТАШ*, *В. І. ПОХМУРСЬКИЙ*, *І. К. ПОХОДНЯ*, *М. П. САВРУК*, *З. А. СТОЦЬКО*, *Г. Т. СУЛИМ*, *В. В. ФЕДОРОВ*, *С. О. ФІРСТОВ*, *М. С. ХОМА*, *П. В. ЯСНІЙ*

МІЖНАРОДНА РЕДАКЦІЙНА КОЛЕГІЯ

Р. АКІД (Великобританія), *С. ВОДОНІЧАРОВ* (Болгарія), *І.-Р. ГАРРІС* (Великобританія), *Е. Е. ГДОУТОС* (Греція), *І. ГЛІНКА* (Канада), *В. ДІЦЕЛЬ* (Німеччина), *Ю. І. КУЗНЕЦОВ* (Росія), *О. М. ЛОКОЩЕНКО* (Росія), *Е. ЛУНАРСЬКА* (Польща), *С. Й. МАТИСЯК* (Польща), *М. А. МАХУТОВ* (Росія), *І. МІЛЬН* (Великобританія), *М. Ф. МОРОЗОВ* (Росія), *О. НАКОНЕЧНИЙ* (Польща), *А. НЕЙМІЦ* (Польща), *Дж.-Ф. НОТТ* (Великобританія), *Г. ПЛЮВІНАЖ* (Франція), *Я. ПОКЛЮДА* (Чехія), *Р.-О. РІЧІ* (США), *Д.-М.-Р. ТЕПЛІН* (Великобританія), *І. ТОРІБІО* (Іспанія), *Л. ТОТ* (Угорщина)

EDITORIAL BOARD

V. V. PANASYUK (Editor-in-Chief), *V. M. FEDIRKO* (Deputy Editor-in-Chief), *R. R. KOKOT* (Secretary), *O. Ye. ANDREIKIV*, *S. A. BYCHKOV*, *I. M. DMYTRAKH*, *V. V. FEDOROV*, *S. O. FIRSTOV*, *M. S. KHOMA*, *H. S. KIT*, *R. M. KUSHNIR*, *L. M. LOBANOV*, *Z. T. NAZARCHUK*, *H. M. NYKYFORCHYN*, *L. V. ORYNIAK*, *O. P. OSTASH*, *V. I. POKHMURSKII*, *I. K. POKHODNIA*, *M. P. SAVRUK*, *Z. A. STOTSKO*, *H. T. SULYM*, *P. V. YASNII*, *I. M. ZIN'*

INTERNATIONAL EDITORIAL BOARD

R. AKID (Great Britain), *W. DIETZEL* (Germany), *E. E. GDOUTOS* (Greece), *I. R. HARRIS* (Great Britain), *H. HLINKA* (Canada), *J. F. KNOTT* (Great Britain), *Yu. I. KUZNETSOV* (Russia); *A. M. LOKOSHCHENKO* (Russia), *E. LUNARSKA* (Poland), *N. A. MAKHUTOV* (Russia), *S. Ya. MATYSIAK* (Poland), *I. MILNE* (Great Britain), *N. F. MOROZOV* (Russia), *A. NAKONECHNY* (Poland), *A. NEIMITZ* (Poland), *G. PLUVINAGE* (France), *Ya. POKLUDA* (Czech Republic), *R. O. RITCHIE* (USA), *D. M. R. TAPLIN* (Great Britain), *J. TORIBIO* (Spain), *L. TOTH* (Hungary), *S. VODENICHAROV* (Bulgaria)

Відповідальний за випуск чл.-кор. НАНУ, д-р техн. наук, проф. В. М. Федірко
Responsible for issue corr.-member NASU, Dr. (Engn.), Prof. V. M. Fedirko

Адреса редакції: 79601, Львів МСП, Наукова, 5. Фізико-механічний інститут
ім. Г. В. Карпенка НАН України. Тел.: (032) 263-73-74,
(032) 229-62-30. Факс: (032) 264-94-27.
E-mail: pcmm@ipm.lviv.ua

WWW-address: <http://www.ipm.lviv.ua/journal/Journal.htm>

Editorial office address: Karpenko Physico-Mechanical Institute, 5, Naukova St.,
Lviv 79601, Ukraine. Tel.: (380) 322 63 73 74,
(380) 322 29 62 30. Fax: (380) 322 64 94 27.
E-mail: pcmm@ipm.lviv.ua

Відповідальний секретар редакції **Р. Р. Кокот**
Редактори *Д. С. Бриняк*, *О. Т. Досин*, *Л. Є. Єлейко*
Технічний редактор *І. В. Калинюк*
Зав. групою комп'ютерної підготовки видання *І. В. Калинюк*
Комп'ютерний набір *Г. М. Кулик*, *Л. Г. Копчак*

Підписано до друку 16.12.2013. Формат 70×108/16. Папір офсетний №1. Друк офсетний. Ум. друк. арк. 12.
Умовн. фарбо-відбитків 12,5. Тираж 300 прим. Замовлення 161213 від 16.12.2013. Ціна договірна.

Реєстраційне свідоцтво серія КВ №203 від 10.11.93

Друкарня ТзОВ «Простір-М», 79000, Львів, вул. Чайковського, 27

НАЦІОНАЛЬНА АКАДЕМІЯ НАУК УКРАЇНИ
ФІЗИКО-МЕХАНІЧНИЙ ІНСТИТУТ ім. Г. В. КАРПЕНКА

ФІЗИКО-ХІМІЧНА МЕХАНІКА МАТЕРІАЛІВ

Міжнародний науково-технічний журнал
Заснований у січні 1965 року
Виходить 6 разів у рік

ТОМ 49, № 6, 2013

листопад – грудень

ЗМІСТ

<i>Панасюк В. В., Саврук М. П., Казберук А.</i> Концентрація напружень біля гострих та закруглених кутових вирізів.....	7
<i>Розумек Д.</i> Розгляд формули для опису темпу приросту втомної тріщини.....	18
<i>Стасюк Б. М.</i> Вплив газонаповненої порожнини складної форми на напруження в околі сусідньої тріщини	28
<i>Довбня К. М., Шевцова Н. А.</i> Дві колінеарні тріщини з контактуючими берегами в ортотропній оболонці довільної кривини за умов згину	36
<i>Іваницький Я. Л., Ленковський Т. М., Бойко В. М., Штаюра С. Т.</i> Методика побудови кінетичних діаграм втомного руйнування сталей за поперечного зсуву з врахуванням тертя берегів тріщини	41
<i>Стадник М. М.</i> Пружне еліпсоїдальне включення у тілі за дії сталої температури на поверхні їх з'єднання	46
<i>Гембара Н. О.</i> Вплив протикорозійного багатоповітряного покриття на термопружність круглих пластин.....	50
<i>Матичак Я. С., Федірко В. М., Погрелюк І. М., Ткачук О. В.</i> Одно- та двокомпонентне дифузійне насичення титану елементами втілення.....	55
<i>Пошвалов В. П., Борщевська Д. Г., Рябчій В. Д., Телегіна І. І.</i> Підвищення довговічності сплаву АМг6М енергетичною обробкою в умовах повзучості	62
<i>Никифорчин Г. М., Кутний А. О., Студент О. З., Кречковська Г. В., Звірко О. І., Курнат І. М.</i> Структура і властивості тривало експлуатованих сталей гіперболоїдних сіткових веж Шухова.....	70
<i>Марущак П. О., Коноваленко І. В., Мочарський В. С., Сорочак А. П., Рабик Б. І.</i> Комп'ютерний аналіз морфології впорядкованого рельєфу поверхні сталі 15Х13МФ після імпульсного оброблення лазером.....	79
<i>Подгурська В. Я., Василів Б. Д., Остап О. П., Васильєв О. Д., Бродніковський Є. М.</i> Структурні перетворення в NiO-вмісному аноді керамічних паливних комірок під час його відновлення та окиснення.....	87
<i>Тор-Святек А., Суберляк О., Красінський В., Дулебова Л.</i> Розподіл і характеристика геометрії пор та міцність екструдату, отриманого під час двошнекової екструзії	93
<i>Попович П. В., Слободян З. В.</i> Корозійна і електрохімічна поведінка сталей 20 та Ст.3 у середовищах сульфату амонію і нітрофоски.....	100
<i>Ледовських В. М., Левченко С. В., Тулаїнов С. М.</i> Синергічні екстремуми сумішей інгібіторів корозії металів у водно-сольових розчинах	107

<i>Малишев В. В., Габ А. І., Астрелін І. М.</i> Корозійна і електрохімічна поведінка алюмінію та високотемпературний синтез дибориду алюмінію в галогенідно-оксидних розплавах	112
<i>Назарчук З. Т., Скальський В. Р., Станкевич О. М.</i> Методика встановлення типів макроруйнування конструкційних матеріалів за параметрами вейвлет-перетворення сигналів акустичної емісії.....	119
<i>Войтко М. В.</i> Визначення резонансних частот під час зондування пружною SH-хвилею імпедансного дефекту на межі жорсткого з'єднання пластини і півпростору.....	127
<i>Тетерко А. Я., Учанін В. М., Гутник В. І.</i> Підвищення точності вихрострумowego контролю електропровідності матеріалу та товщини діелектричного покриття оболонок	133
У НАУКОВИХ КОЛАХ	
<i>Никифорчин Г. М.</i> 140 років Науковому товариству імені Шевченка: внесок О. М. Романіва у розвиток української науки	140
<i>Перелік статей, опублікованих у журналі “ФХММ” за 2013 р.</i>	142
<i>Авторський покажчик</i>	147

НАЦИОНАЛЬНАЯ АКАДЕМИЯ НАУК УКРАИНЫ
ФИЗИКО-МЕХАНИЧЕСКИЙ ИНСТИТУТ им. Г. В. КАРПЕНКО

ФИЗИКО-ХИМИЧЕСКАЯ МЕХАНИКА МАТЕРИАЛОВ

Международный научно-технический журнал
Основан в январе 1965 года
Выходит 6 раз в год

ТОМ 49, № 6, 2013

ноябрь – декабрь

СОДЕРЖАНИЕ

<i>Панасюк В. В., Саврук М. П., Казберук А.</i> Концентрация напряжений около острых и закругленных угловых вырезов.....	7
<i>Розумек Д.</i> Рассмотрение формулы для описания темпа прироста усталостной трещины.....	18
<i>Стасюк Б. М.</i> Влияние газонаполненной полости сложной формы на напряжения около соседней трещины	28
<i>Довбня К. Н., Шевцова Н. А.</i> Две коллинеарные трещины с контактирующими берегами в ортотропной оболочке произвольной кривизны в условиях изгиба.....	36
<i>Иваницкий Я. Л., Ленковский Т. М., Бойко В. Н., Штаюра С. Т.</i> Методика построения кинетических диаграмм усталостного разрушения сталей при поперечном сдвиге с учетом трения берегов трещины.....	41
<i>Стадник М. М.</i> Упругое эллипсоидальное включение в теле при воздействии постоянной температуры на поверхности их соединения	46
<i>Гембара Н. А.</i> Влияние антикоррозионного многослойного покрытия на термоупругость круглых пластин.....	50
<i>Матычак Я. С., Федирко В. Н., Погрелюк И. Н., Ткачук О. В.</i> Одно- и двух-компонентное диффузионное насыщение титана элементами внедрения	55
<i>Пошивалов В. П., Борщевская Д. Г., Рябчий В. Д., Телегина И. И.</i> Повышение долговечности сплава АМг6М энергетической обработкой в условиях ползучести.....	62
<i>Никифорчин Г. Н., Кутный А. А., Студент А. З., Кречковская Г. В., Звирко О. И., Курнат И. Н.</i> Структура и свойства длительно эксплуатированных сталей гиперболоидных сетчатых башен Шухова.....	70
<i>Марущак П. О., Коноваленко И. В., Мочарский В. С., Сорочак А. П., Рабык Б. И.</i> Компьютерный анализ морфологии упорядоченного рельефа поверхности стали 15X13МФ после импульсной обработки лазером.....	79
<i>Подгурская В. Я., Васылив Б. Д., Остап О. П., Васильев А. Д., Бродниковский Е. Н.</i> Структурные превращения в NiO-содержащем аноде керамических топливных ячеек при его восстановлении и окислении.....	87
<i>Тор-Святек А., Суберляк О., Красинский В., Дулебова Л.</i> Распределение и характеристика геометрии пор, а также прочность экструдата, полученного при двухшнековой экструзии.....	93
<i>Попович П. В., Слободян З. В.</i> Коррозионное и электрохимическое поведение сталей 20 та Ст.3 в средах сульфата аммония и нитрофоски	100

<i>Ледовских В. М., Левченко С. В., Тулаинов С. Н.</i> Синергические экстремумы смесей ингибиторов коррозии металлов в водно-солевых растворах	107
<i>Мальшев В. В., Габ А. И., Астрелин И. М.</i> Коррозионное и электрохимическое поведение алюминия и высокотемпературный синтез дигборида алюминия в галогенидно-оксидных расплавах	112
<i>Назарчук З. Т., Скальский В. Р., Станкевич Е. М.</i> Методика определения типов макроразрушения конструкционных материалов по параметрам вейвлет-преобразования сигналов акустической эмиссии.....	119
<i>Войтко М. В.</i> Определение резонансных частот при зондировании упругой SH-волной импедансного дефекта на границе жесткого соединения пластины и полупространства	127
<i>Тетерко А. Я., Учанин В. Н., Гутник В. И.</i> Повышение точности вихретокового контроля электропроводности материала и толщины диэлектрического покрытия оболочек	133

В НАУЧНЫХ КРУГАХ

<i>Никифорчин Г. Н.</i> 140 лет Научному обществу имени Шевченко: вклад О. Н. Романива в развитие украинской науки	140
<i>Перечень статей, опубликованных в журнале “ФХММ” за 2013 г.</i>	142
<i>Авторский указатель</i>	147

NATIONAL ACADEMY OF SCIENCES OF UKRAINE
H. V. KARPENKO PHYSICO-MECHANICAL INSTITUTE

PHYSICO-CHEMICAL MECHANICS OF MATERIALS

International Scientific-Technical Journal
Founded in January 1965
Published bimonthly

VOLUME 49, № 6, 2013

November – December

CONTENTS

<i>Panasyuk V. V., Savruk M. P., and Kazberuk A.</i> Stress concentration near sharp and rounded V-shaped notches	7
<i>Rozumek D.</i> Review of formulas to describe the fatigue crack growth rate	18
<i>Stasyuk B. M.</i> The influence of a gas-filled cavity of complex shape on stresses in the vicinity of neighboring crack	28
<i>Dovbnia K. M. and Shevtsova N. A.</i> Two collinear cracks with contacting edges in the orthotropic shell of arbitrary curvature under bending	31
<i>Ivanytskyi Ya. L., Lenkovskii T. M., Boiko V. M., and Shtayura S. T.</i> The method of fatigue fracture kinetic curves plotting of steels under transversal shear taking into account the crack edges friction	41
<i>Stadnyk M. M.</i> An elastic ellipse-shaped inclusion in a body under temperature effect on the surface of the inclusion and body joint	46
<i>Hembara N. O.</i> The influence of anticorrosive multilayer coating on thermoelasticity of round plates	50
<i>Matychak Ya. S., Fedirko V. M., Pohrelyuk I. M., and Tkachuk O. V.</i> One- and two-component diffusion saturation of titanium with interstitial elements	55
<i>Poshyvalov V. P., Borshchevska D. G., Riabchii V. D., and Telegina I. I.</i> The increase of AMg6M alloy durability due to energy processing in the creep conditions	62
<i>Nykyforchyn H. M., Kutnyi A. O., Student O. Z., Krechkovska H. V., Zvirko O. I., and Kurnat I. M.</i> Structure and properties of long-term operated steels of hyperboloid mesh Shukhov's towers	70
<i>Maruschak P. O., Konovalenko I. V., Mocharskyi V. S., Soroachak A. P., and Rabyk B. I.</i> Computer analysis of surface morphology of 15X13MΦ steel after laser pulse treatment	79
<i>Podhurska V. Ya., Vasylyv B. D., Ostash O. P., Vasylyev A. D., and Brodnykovskiy Ye. M.</i> Structural transformations in NiO-containing anode of ceramic fuel cells during its reduction and oxidation	87
<i>Tor-Swiatek A., Suberliak O., Krasinsky V., and Dulebova L.</i> Distribution and geometrical characteristics of pores and strength properties of the extrudate obtained in the twin screw extruder process	93
<i>Popovych P. V. and Slobodian Z. V.</i> Corrosion and electrochemical behavior of steel 20 and Ст.3 in ammonium sulphate and nitrophoska environments	100
<i>Ledovskykh V. M., Levchenko S. V., and Tulainov S. M.</i> Synergic extremes of metal corrosion inhibitor mixtures in aqueous salt solutions	107

<i>Malyshev V. V., Gab A. I., and Astrelin I. M.</i> Corrosion and electrochemical behaviour of aluminium and high-temperature synthesis of aluminium diboride in halide-oxide melts	112
<i>Nazarchuk Z. T., Skalskyi V. R., and Stankevych O. M.</i> A method of structural materials macro-fracture types identification by the parameters of acoustic emission signals wavelet transform	119
<i>Voytko M. V.</i> Determination of resonance frequencies during impedance defect probing by elastic SH-wave on the interface of a rigid joint of the layer and half-space	127
<i>Teterko A. Ya., Uchanin V. M., and Hutnyk V. I.</i> Improvement of accuracy of Eddy current testing of material electric conductivity and dielectric coating thickness of shells	133

IN SCIENTIFIC CIRCLES

<i>Nykyforchyn H. M.</i> 140 years of the Scientific T. Shevchenko Society: contribution of O. M. Romaniv into the development of Ukrainian science	140
List of papers published in “Physicochemical Mechanics of Materials” in 2013	142
Authors’ index	147

УДК 620.197.3

**КОРОЗІЙНА І ЕЛЕКТРОХІМІЧНА ПОВЕДІНКА СТАЛЕЙ 20
ТА Ст.3 У СЕРЕДОВИЩАХ СУЛЬФАТУ АМОНІЮ І НІТРОФОСКИ**П. В. ПОПОВИЧ¹, З. В. СЛОБОДЯН²¹ Тернопільський національний технічний університет ім. Івана Пулюя;² Фізико-механічний інститут ім. Г. В. Карпенка НАН України, Львів

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

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Перераховували струмові показники швидкості корозії на масові за формулою

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

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

Характер корозійних пошкод поверхні зразків оцінювали сканівним електронним мікроскопом EVO-40XUP (Zeiss) із системою рентгеноспектрального мікроаналізу INCA Energy 350, яку використовували для локального хімічного аналізу поверхні [8].

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

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

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

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

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

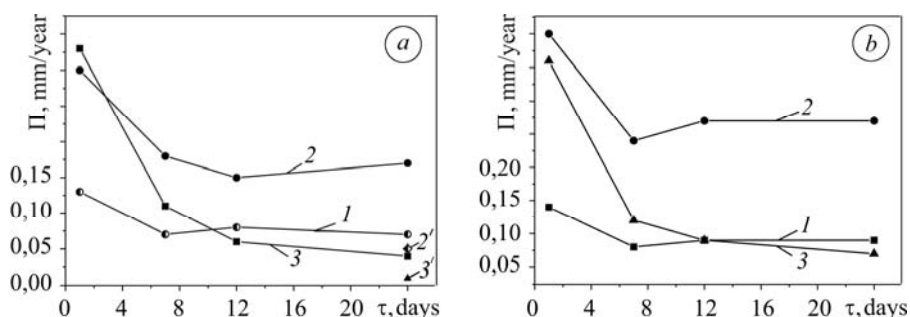
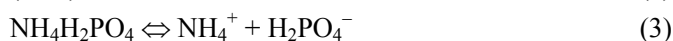
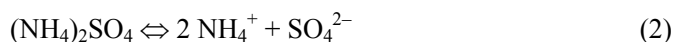


Рис. 1. Залежність глибинного показника P корозії сталей 20 (а) та Ст.3 (б) від часу експозиції τ в розчинах: 1 – вода дистильована; 2 – насичений розчин сульфату амонію; 2' – сульфат амонію (сухий); 3 – насичений розчин нітрофоски; 3' – нітрофоска (суха).

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

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

Вода як полярний розчинник сприяє дисоціації сульфату амонію та нітрофоски:



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

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

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

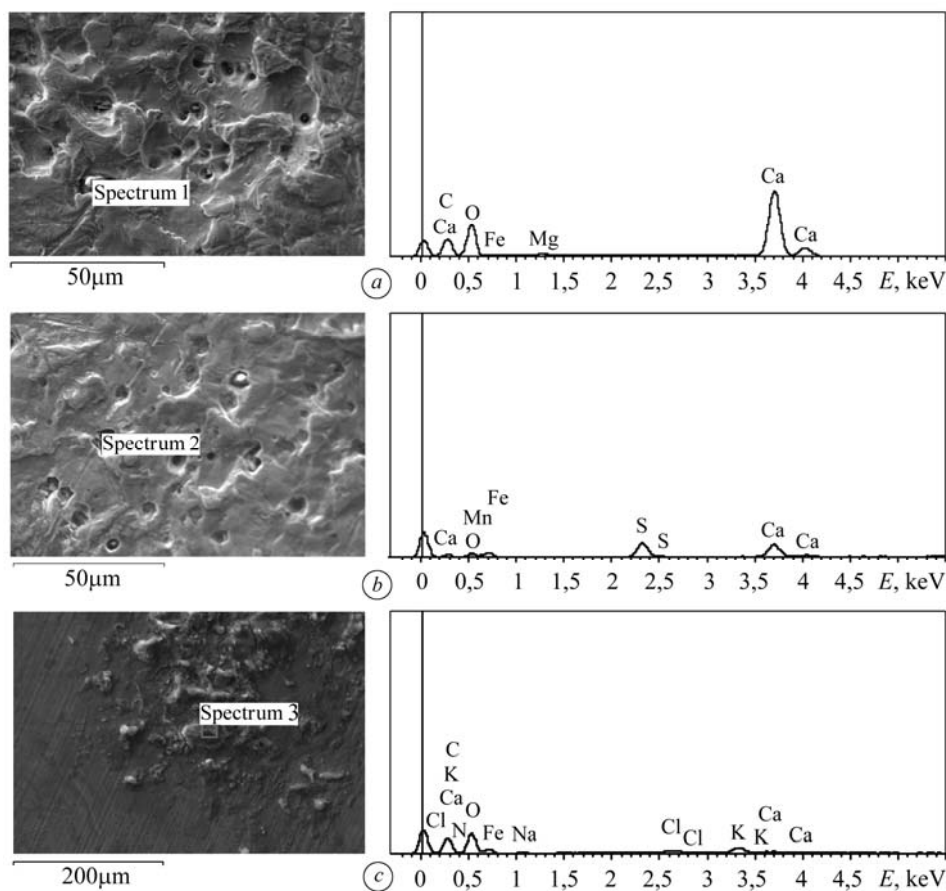


Рис. 2. Електронно-мікроскопічні зображення поверхні сталі 20 після експозиції в дистильованій воді (*a*), сульфаті амонію (*b*), нітрофосці (*c*) та відповідні спектри поелементного складу після усунення продуктів корозії.

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

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

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

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

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

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

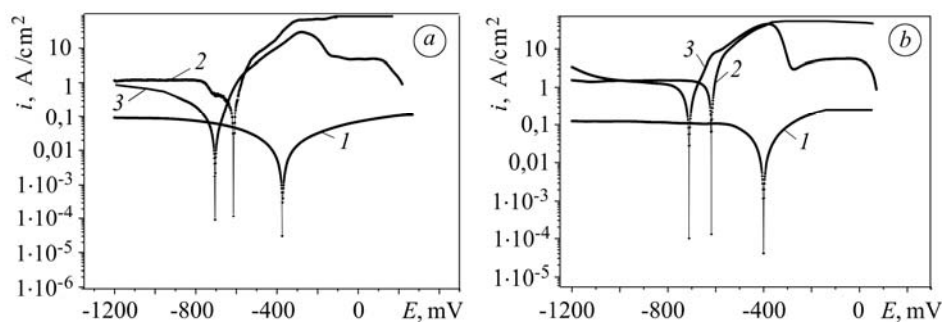


Рис. 3. Поляризаційні криві сталей 20 (a) та Ст.3 (b): 1 – дистильована вода; 2 – нітрофоска; 3 – сульфат амонію.

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

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

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

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

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

Середовище Сталь	$H_2O_{dist.}$			$(NH_4)SO_4$			Нітрофоска		
	$K_m \cdot 10^9$	$i_{corr} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$	$K_m \cdot 10^9$	$i_{corr} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$	$K_m \cdot 10^9$	$i_{corr} \cdot 10^5$	$K_i \cdot 10^9$
Сталь 20	3,25	3,0	5,8	7,3	9,2	17,1	8,1	10,1	19,1
Ст.3	3,5	4,1	4,8	10,2	14,3	17,0	8,9	13,1	15,1

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

ВИСНОВКИ

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

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

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

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

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

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

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

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

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

Одержано 03.07.2013