

## ВИВЧЕННЯ СПОСОБІВ ЗАХИСТУ ВІД КОРОЗІЇ КОНСТРУКЦІЙНОЇ СТАЛІ У МОРСЬКІЙ ВОДІ

**Андріянов О.Д., канд. хім. наук, доцент, Кузисцова І.О., канд. техн. наук, доцент,  
Янченко К.А., асистент**

**Одеська національна академія харчових технологій, м. Одеса**

*Дано вивчення кінетики корозії сталі залежно від різноманітних умов формування оксидно-карбонатної плівки: лужності води, концентрації хлорид-іонів, перемішування, надходження кисню та вуглекислого газу. Про екранувальні властивості оксидно-карбонатної плівки судили за швидкістю загальної корозії зразків сталі 3. Подано також дослідження кінетики руйнування оксидно-карбонатної плівки. Екранувальні властивості оксидно-карбонатної плівки на поверхні непасивованих сталей у морській воді поліпшуються з посиленням аерації та підвищеннем лужності морської води.*

*The study of kinetics of corrosion became depending on the various conditions of forming of oxide-carbonate husk has been presented: alkalinity of water, concentration of chloride-ions, interfusion, receipt of oxygen and carbon dioxide. About screening properties of oxide-carbonate husk judged by general corrosion speed of steel 3 samples. Researches of kinetics of destruction of oxide-carbonate husk also are resulted. Screening properties of oxide-carbonate husk on the surface of non-passivated steels in sea water get better with strengthening of aeration and increase of sea water alkalinity.*

Ключові слова: плівка, корозія, лужність, сталь, руйнування, екранування.

Розкід значень швидкості корозії незахищеної конструкційної сталі у морях пояснюють відмінністю гідрохімічних параметрів акваторій. Переважаючими параметрами вважають концентрацію розчиненого кисню, потужність обростання, температуру та, нарешті, стан карбонатно-кальцієвої складової моря, яка зумовлює утворення вапністого нарости (кальциту) при піддуженні шару води у катодних зонах металу, що кородує. Швидкість утворення вапністого осаду на металі залежить як від величини pH у дифузійному шарі, так і від пересиченості морської води кальцієм карбонатом, що у свою чергу пов'язано з температурою води та концентрацією іонів кальцію та гідрокарбонату (карбонатною „лужністю”, яка визначається ацидометрично).

Вплив лужності на екранувальні властивості плівки з продуктів корозії та кальцій карбонату досліджено в основному в синтетичних моделях морської води у короткотривалих дослідах (кілька годин), що не дозволило співставити лабораторні досліди з природними морськими випробуваннями. В умовах природних стендів формування оксидно-карбонатної плівки викликане життєдіяльністю „оброщаючих” організмів рослинного та тваринного походження, що виділяють у воду кисень і вуглекислий газ, що істотно змінює концентрацію й інших речовин і іонів.

У даній роботі вивчали кінетику корозії сталі у залежності від різноманітних умов формування ОКП (оксидно-карбонатної плівки): лужності води, концентрації хлорид-іонів, перемішування, надходження кисню та вуглекислого газу. Лабораторні дослідження проводили у середовищах на основі води з Одеської затоки, яка, подібно до води з інших районів Чорного моря, має аномально високу лужність. Завдяки цьому осадження кальцій карбонату в даних умовах відбувається значно легше, ніж у інших морях, а, отже, можна кількісно оцінити вплив ОКП на корозію. Вміст газів у середовищах збільшували вдвічі, кисень подавали акваріумним компресором, CO<sub>2</sub> барботували з балона. Концентрацію іонів хлориду та гідрокарбонату також подвоювали у порівнянні з природними значеннями. Гідрохімічні параметри середовищ подано у таблиці 1.

**Таблиця 1 – Гідрохімічні параметри випробувальних середовищ та струмові характеристики електродних реакцій при поляризації сталі типу Г2О**

№ середовища	Випробувальне середовище	Лужність, моль/м <sup>3</sup>	рН	Вміст кисню г/м <sup>3</sup>	Щільність струму диференційного обмеження катодної реакції	
					1 день	10 днів
1.	Морська вода у склянці	3,4	8,2	3,6	370	180
2.	№1 + 9 кг/м <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup>	3,4	8,2	3,4	230	200
3.	№1 + 0,15 кг/м <sup>3</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	5,5	8,8	3,5	330	20
4.	Розчин 16 % NaCl	0	6,5	3,0	350	350

Кінетику електродних реакцій досліджували протягом місяця на зразках сталі Г2О та будували поляризаційні криві у потенціометричному режимі (швидкість розгортки 1,0 мВ/хв). Про екранувальні властивості ОКП судили за швидкістю загальної корозії зразків сталі ст.3 ( $45 \times 50$  мм), яку визначали за ГОСТ 9.909-86.

За однакових значень температури та вмісту розчиненого кисню, але при різних значеннях лужності кінетика утворення гідроксидів металів подібна, а швидкість осадження кальцій карбонату – різна. З підвищением вмісту хлориду в морській воді до океанічних значень нівелюється сприятливий вплив гідрокарбонатів на екранування металів. Таким чином, у акваторіях із вмістом хлориду 16 – 20 %, незалежно від лужності, а також із лужністю нижче 3 моль/м<sup>3</sup> опір електродним реакціям на непасивованих стальах буде послаблюватися. Гідроксиди заліза без домішки кальцій карбонату (середовище № 4) за весь період дослідження не проявляли екранувального ефекту та не гальмували жодну електродну реакцію.

Середні величини швидкості корозії подано у таблиці 2 (після трьох вимірювань на зразках із однаковою площею катодних зон (50 – 70 %). У застійних середовищах (№№ 3 – 6) без аерації з-за низької концентрації кисню швидкість корозії була незначною, не залежала від додавання солі та лужності, ділянки з ОКП не спостерігались. За умов аерації з'явилися візуальні ознаки ОКП та ефект екранування. У середовищі № 3 при збільшенні концентрації кисню вдвічі, замість сподіваного прискорення корозії вдвічі, одержали прискорення на 60 %. Зменшення швидкості корозії зі збільшенням лужності та концентрації кисню особливо помітне за насичення середовища кальцій гідрокарбонатом. Таким чином, лише за аерації відбувається формування ОКП, здатної уповільнити корозію сталі у 2,5 – 3 рази у морській воді у порівнянні з її керованим аналогом – розчином NaCl. За барботажу CO<sub>2</sub> у режимі турбулентного перемішування зони максимального залижнювання руйнувались і ОКП не утворювалась. Зі збільшенням вмісту хлориду екранувальні властивості ОКП погіршилися і підтвердились результати поляризаційного аналізу.

**Таблиця 2 – Гідрохімічні параметри середовищ та швидкість корозії сталі ст.3 після 1 місяця випробувань**

№ серед. в табл.1	Стан середовища	pH	Вміст кисню г/м <sup>3</sup>	Лужність моль/м <sup>3</sup>	Швидкість корозії г/(м <sup>2</sup> · год.)
1	Морська вода у склянці	8,2	3,6	3,4	0,050
1	Аерація	8,4	6,3	3,4	0,080
1	Тихий барботаж CO <sub>2</sub>	6,4	1,6	6,4	0,051
1	Бурхливий барботаж CO <sub>2</sub>	6,4	1,6	6,4	0,151
1	Аерація + тихий барботаж. CO <sub>2</sub>	8,1	5,0	6,6	0,060
4	Морська вода у склянці	6,5	3,0	0	0,100
4	Аерація	7,0	6,8	0	0,190

У зв'язку з тим, що на поверхні непасивованих сталей за морських випробувань поруч із проявом загальної корозії часто спостерігаються пітинги, визначали можливість локального активування металу під ОКП. З цією метою у вищезазначеніх середовищах досліджували кінетику її (ОКП) руйнування. Оксидно-карбонатні плівки формували та руйнували на зразках сталі ст. 3, які контактували з відповідно з протектором АР-5 і титаном. Одночасно вимірювали струми контактних пар, імпедансу ємність сталі ст. 3 – ОКП й частотну залежність ємності. Усі зразки у парах мали розмір 50 см<sup>2</sup>.

Ємність системи сталь ст. 3 – ОКП співставна з ємністю одношарових покріттів із нітрату целюлози чи алкідної смоли, сильно залежить від частоти змінного струму та являє собою явно електрохімічну ємність речовини у порах ОКП, що свідчить про дефектність її структури. У середовищах із підвищеною лужністю екранувальні властивості оксидно-карбонатних плівок виражено сильніше ніж у морській воді, їх руйнування відбувається повільніше, про що свідчить послаблення частотної залежності та зниження щільності струму при руйнуванні ОКП. Точкові руйнування оксидно-карбонатних плівок починались одночасно з анодною поляризацією, із часом вони збільшувалися за площею та іноді зливались одне з іншим. Пошкодження металу під плівкою відтворювали малюнок руйнувань на ОКП; під незруйнованими оксидно-карбонатними плівками метал залишався гладеньким. Відсутність залежності числа точкових дефектів від кількості пропущеної електрики підтверджує їхнє зародження у початковий момент. При закріпленні ОКП оброщувачами у період розвитку на ній пітингів останні можуть залишатися зафікованими на металі протягом багатьох місяців.

У морях із океанічною солоністю локальна корозія на непасивованих стальах меніш імовірна, ніж у Чорному морі внаслідок більш швидкого руйнування оксидно-карбонатних плівок та розтравлювання пітингів на металі.

**Таблиця 3 – Гідрохімічні параметри середовищ та швидкість корозії сталі ст.3 після 1 місяця випробувань**

Стан середовища	Ємність мФ/м <sup>2</sup>		Щільність струму за поляризації плівки, А/м <sup>2</sup>		
	свіжесутв. плівки	після анодної поляризації	за 10 хвилин	за 24 години	за 10 діб
1. Морська вода у склянці	10/1	170/10	0,47	0,13	0,2
2. 1. + 9 кг/м <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup>	–	–	1,08	0,45	0,27
3. 1. + 0,15 кг/м <sup>3</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–	–	0,55	0,29	0,04
4. 1 + тихий барботаж CO <sub>2</sub>	100/20	30/5	0,42	0,06	0,01
5. 1 + аерація + тихий барботаж CO <sub>2</sub>	450/70	100/20	0,36	0,04	0,01
6. 1. + 9 кг/м <sup>3</sup> Cl <sup>-</sup> + 0,15 кг/м <sup>3</sup> HCO <sub>3</sub> <sup>-</sup>	–	–	1,65	0,69	0,3

Отже, при моделюванні у випробувальних середовищах сезонних змін гідрохімічних параметрів морської води (вмісту хлоридів за зміни загальної солоності, вмісту вуглекслого газу та кисню за розвитку різноманітних оброшуваючих організмів) виявлено, що екранувальні властивості оксидно-карбонатної плівки (ОКП) на поверхні непасивованих сталей у морській воді поліпшуються з посиленням аерациї та підвищеннем лужності морської води. ОКП сформована у морі у вегетаційний період зменшує швидкість корозії вуглецевої сталі у 2,5 – 3 рази.

#### Література

- Морская коррозия: Справочник/ Под ред. М.И.Шумахера. – М. – Металлургия, 1983. – 512 с.
- Кепе Г. Коррозия металлов. – М. – Металлургия, 1984. – 400 с.
- Сорокин Ю.И. Чёрное море. – М: Наука, 1982 – 216 с.
- Берникова Т.А., Демидова А.Г. Гидрология и гидрохимия. – М. – Химическая промышленность, 1977. – 312 с.
- Розенфельд И.Л., Рубинштейн Ф.И. Защита металлов от коррозии лакокрасочными покрытиями. – М. – Химия, 1987. – 223 с.

УДК 621.891

## ТЕРМОНАПРУЖЕНИЙ СТАН НАПИЛЯНИХ ПОКРИТТІВ: ТЕОРІЯ ТА ЕКСПЕРИМЕНТ

**Соколов О.Д., д-р техн. наук, професор  
Одеська національна академія харчових технологій**

Розглянуто результати теоретичних і експериментальних досліджень із забезпечення надійного адгезійного зв'язку між плазмово-напиленим покриттям і деталлю на прикладі поршневого кільця ДВЗ. Теоретично розв'язана задача термонапруженого стану поперечного перерізу чавунного поршневого кільця з молібденовим покриттям, плазмово-напиленим у трапецієвидну канавку на робочій поверхні кільця при температурах і навантаженнях, що моделюють умови експлуатації. Експериментальна перевірка розрахунку виконана на реальних поршневих кільцах, де виявлено характерні порушення адгезійного зв'язку, передбачені теоретичним розглядом.

The results of theoretical and experimental researches are considered on providing of reliable adhesion connection between plasma coverage and detail on the example of piston ring of engine. In theory the task of the thermally tense state is decided transversal the cut of cast-iron piston ring with molybdenum coverage, plasma spraying in a trapezoidal ditch on the working surface of ring at temperatures and loadings, designings external environments. Experimental verification of calculation is executed on the real piston rings, where found out characteristic violations of adhesion connection, foreseen theoretical consideration.

Ключові слова: термонапруженій стан, напиляні покриття, адгезійне руйнування, поршневі кільця.

**Вступ.** Аналіз останніх досліджень надійності і довговічності поршневих кілець тракторних і комбайнових двигунів внутрішнього згорання (ДВЗ) показує, що їх надійність і довговічність залежать не тільки від зносостійкості їхньої зовнішньої циліндричної поверхні, але й від трибологічних властивостей змінених поверхонь контакту, які обумовлені, у свою чергу, надійністю адгезійного контакту між зно-