

НУБІП України

НУБІП України

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

01.12 – КМР. 463 “С” 2023.03.28. 030 ПЗ

ОНУФРАН ЄВГЕН ОЛЕГОВИЧ

2023 р.

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ
Факультет Конструювання та дизайну

УДК 631.354.022

ПОГОДЖЕНО ДОПУСКАЄТЬСЯ ДО ЗАХИСТУ
Завідувач кафедри
Надійності техніки
(назва кафедри)

Новицький А.В.
(підпис) (ПІБ)

“ ” 2023 р.

МАГІСТЕРСЬКА КВАЛІФІКАЦІЙНА РОБОТА

на тему «Підвищення збереження сільськогосподарської техніки з
використанням водорозчинних інгібіторів корозії»

Спеціальність 133 – «Галузеве машинобудування»
(код і назва)
Освітня програма «Технічний сервіс машин та обладнання
сільськогосподарського виробництва»
(назва)

Орієнтація освітньої програми освітньо-професійна
(освітньо-професійна або освітньо-наукова)
Гарант освітньої програми

К.Т.Н., доцент
(науковий ступінь та вчене звання)

Новицький А.В.
(підпис) (ПІБ)

Керівник магістерської кваліфікаційної роботи:
К.Т.Н., доцент
(науковий ступінь та вчене звання)

Банний О.О.
(підпис) (ПІБ)

Виконав: Онуфран Є.О.
(підпис) (ПІБ)
КИЇВ - 2023

НАЦІОНАЛЬНИЙ УНІВЕРСИТЕТ БІОРЕСУРСІВ І
ПРИРОДОКОРИСТУВАННЯ УКРАЇНИ

Факультет

Конструювання та дизайну

ЗАТВЕРДЖУЮ

Завідувач кафедри Надійності техніки

(назва кафедри)

К.Т.Н., доцент

Новицький А.В.

(підпис)

(ПІБ)

2022 р.

ЗАВДАННЯ

ДО ВИКОНАННЯ МАГІСТЕРСЬКОЇ КВАЛІФІКАЦІЙНОЇ РОБОТИ СТУДЕНТУ

Онуфран Євген Олегович

(прізвище, ім'я, по батькові)

Спеціальність

133 – «Галузеве машинобудування»

(код / назва)

Освітня програма «Технічний сервіс машин та обладнання

сільськогосподарського виробництва

(назва)

Орієнтація освітньої програми

освітньо-професійна

(освітньо-професійна або освітньо-наукова)

Тема магістерської роботи «Підвищення збереження сільськогосподарської техніки використанням водорозчинних інгібіторів корозії»

затверджена наказом ректора НУБіП України від 28 березня 2023р. № 463 «С»

Термін подання завершеної роботи на кафедру

2023.11.12

(рік, місяць, число)

Вихідні дані до магістерської роботи Кількісний аналіз корозії с-г техніки показав, що найбільше несправностей припадає на деталі кузова, а саме облицювання деталей – робочих органів, що працюють в агресивному середовищі.

Перелік питань, що підлягають дослідженню:

1. Аналіз відмов в результаті корозії деталей с-г техніки;
2. Підвищити ресурс збиральних машин
3. Отримати від технології захисту металу від корозії позитивний економічний ефект.

Дата видачі завдання "15" жовтня 2022 року

Керівник магістерської кваліфікаційної роботи

К.Т.Н., доцент

(науковий ступінь та вчене звання)

Банний О.О.

(підпис)

(ПІБ)

Завдання прийняв до виконання

Онуфран Є.О.

(підпис)

(прізвище та ініціали студента)

ЗМІСТ

ВСТУП	6
РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ	9
1.1. Протикорозійний захист сільськогосподарської техніки	9
1.2. Аналіз корозійно-механічного зношування деталей машин у відкритій атмосфері сільської місцевості	12
1.3. Аналіз корозійно-механічного зносу деталей машин та технологічного обладнання у середовищі тваринницьких ферм та комплексів	15
1.4. Аналіз корозійно-механічного зносу деталей машин у середовищах мінеральних добрив та отрутохімікатів	21
1.5. Водорозчинні інгібітори корозії.....	24
1.5.1. Неорганічні водорозчинні інгібітори	24
1.5.2. Органічні водорозчинні інгібітори.....	29
Висновки по розділу 1 та завдання дослідження.....	30
РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ВОДРОЗЧИННИХ ІНГІБІТОРІВ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ	32
2.1. Теоретичне обґрунтування та вибір хімічних інгредієнтів для водорозчинних інгібіторів	32
2.2. Отримання водорозчинних інгібіторів корозії на основі аміноспиртів	34
2.3. Математичне моделювання та оптимізація захисних властивостей водорозчинних інгібіторів.....	37
2.4. Визначення дисперсності інгібіторів у водних розчинах методом фотонної спектроскопії кореляційної	39
2.5. Механізм захисної дії водорозчинних інгібіторів корозії.....	46
Висновки за розділом 2.....	47
РОЗДІЛ 3. ПРОГРАМА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	49
3.1. Програма дослідження процесів корозії.....	49
3.2. Методики експериментальних досліджень захисних властивостей водорозчинних інгібіторів корозії.....	58
3.2.1. Методика електрохімічних досліджень.....	63
3.3 Висновки	63

РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ	64
4.1. Дослідження захисних властивостей водорозчинних інгібіторів Борат-М та Борат.....	64
4.1.1. Дослідження методом поляризаційного опору.....	64
4.1.2. Корозійні випробування у водних розчинах.....	69
4.1.3. Прискорені корозійні випробування у термовологокамері С4.....	70
4.1.4. Натурно-стендові випробування.....	72
РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ	75
5.1. Оцінка економічної ефективності використання водорозчинних інгібіторів .	75
Висновки за розділом 5.....	78
ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ	79
ДОДАТКИ	86

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

ВСТУП.

Актуальність роботи. Відомо, що 70...80% деталей машин виходять з ладу внаслідок спільного впливу кліматичних факторів та механічних навантажень. З них 20...25% припадає на частку поломок через втрату міцності через атмосферну корозію.

Для сільськогосподарського виробництва існує низка особливих умов, що впливають на інтенсифікацію корозійних процесів [1]:

- використання ряду хімікатів як добрива та боротьби зі шкідниками та бур'янами. Деякі з них, наприклад, суперфосфат та аміачна селітра у звичайному стані малоактивні та не викликають корозії. Однак при зволоженні вони утворюють кислі високо агресивні середовища, що інтенсивно руйнують метали;

- середовище тваринницьких ферм та комплексів: відносна вологість повітря на рівні 65...80%, в холодну пору року доходить до 95% і вище з утворенням конденсату на металевій поверхні, підвищена концентрація аміаку, сірководню та вуглекислоти, перепади температури протягом доби, відсутність сонячних променів (сприяє розвитку мікроорганізмів та грибів), мала швидкість переміщення повітря, постійна наявність на поверхнях машин технологічних залишків, неможливість регулярного очищення машин та обладнання від забруднень, потрапляння частинок екскрементів тварин та гноївки на поверхні, наявність відкритої водної поверхні в автопоїлках та на підлозі;

- ґрунт та залишки рослин є живильним середовищем для розвитку бактерій та грибів, що викликають біокорозію;

- сезонність виконуваних робіт, тому більшість машин зайнятість на рік становить середньому 150-300 годин. В решту часу вони знаходяться на зберіганні, переважно на відкритих майданчиках, піддаючись впливу атмосферних факторів (дощі, сонячна радіація, вітер, сніг тощо). Все це сприяє протіканню корозійних процесів на поверхнях деталей, старінню матеріалів, руйнуванню лакофарбових покриттів тощо, що призводить до зниження працездатності техніки.

Існуючі технології підготовки машин до зберігання припускають виконувати ряд технологічних операцій у певній послідовності, на виділених для цього ділянках. Однак, час між виведенням машини з польових робіт, надходженням на миття та очищення, наступною стоянкою у виведеному місці та безпосередньо її консервацією може досягати, через різні об'єктивні обставини (нестача механізаторських кадрів, щільний графік польових робіт, слабка технічна оснащеність машинних дворів) часом кілька місяців [5-7].

Незважаючи на те, що для таких випадків передбачено регламенти робіт з короточасного зберігання техніки, на практиці вважають, що достатньо виконати операцію очищення. А цього явно недостатньо, особливо з огляду на вартість складної імпоротної техніки.

Очевидно, що боротьбу з корозійними руйнуваннями необхідно розпочинати

уже на попередній стадії очищення машин у завершальній стадії, перед постановкою їх на зберігання та подальшою консервацією у міжсезонний період. Короткочасний захист на стадії очищення можна цілком здійснити за допомогою водорозчинних інгібіторів корозії, що вводяться до складу миючих розчинів у процесі очищення сільськогосподарської техніки та її деталей. Надалі консервація техніки на весь період її зберігання залежатиме від умов зберігання та захисної ефективності консерваційних засобів, що застосовуються. ○○

Мета роботи: Розробка засобів та технологій, що використовуються на етапі операції очищення при постановці сільськогосподарської техніки на зберігання, виконанні технічного обслуговування та ремонту, для підвищення її зберігання.

Завдання досліджень:

1. Провести аналіз та вибрати органічні сполуки дифільної будови для отримання поліфункціонального водорозчинного інгібітора корозії, нетоксичної та екологічно безпечної.
2. Розробити математичну модель та провести оптимізацію рецептури інгібітора.
3. Дослідити властивості нового інгібітора та визначити перспективи його використання як інгібуючу добавку в робочі рідини.
4. Отримати структурну формулу нової сполуки та визначити механізм захисної дії інгібітора.
5. Провести техніко-економічну оцінку запропонованих рекомендацій.

Об'єкт дослідження. Процеси корозійно-механічного руйнування деталей, сполучень, складальних одиниць та систем сільськогосподарської техніки під впливом зовнішніх факторів та вплив їх на надійність.

Предмет дослідження. Механізми захисної дії розроблених засобів, встановлення їх оптимальних складів та ефективних технологій застосування.

Наукова новизна:

1. Розроблено математичну модель та проведено оптимізацію рецептури поліфункціонального водорозчинного інгібітора корозії;
2. Вперше описано механізм захисної дії нового інгібітору корозії;
3. Виявлено ефект «розпізнавання» виду металу залежно від хімічної будови молекули;
4. Експериментально доведено залежність ефективності інгібітору від кількості функціональних груп у молекулі.

Практична значимість:

- підвищена стійкість металевих поверхонь машин та обладнання до впливу агресивних середовищ в умовах сільськогосподарського виробництва за рахунок використання водорозчинних інгібіторів при виконанні операції очищення;
- зроблено вибір обладнання для підготовки інгібованих складів в умовах сільськогосподарського виробництва;

- основні положення, викладені у магістерській роботі, можуть бути використані у проведенні лекційних, лабораторно-практичних занять за спеціальністю 133- Галузеве машинобудування, 208 – Агроінженерія.

Апробація роботи. Основні положення роботи доповідають, обговорені та схвалені на: X Міжнародної науково-технічної конференції «Крамаровські читання» з нагоди 116-ї річниці від дня народження доктора технічних наук, професора, члена кореспондента ВАСГНІЛ, віцепрезидента УАСГН Крамарова Володимира Савовича (1906-1987) 23-24 лют. 2023 р. м. Київ / МОН України, Національний університет біоресурсів і природокористування України. К.: Видавничий центр НУБіП України, 2023.

Основні положення магістерської роботи, що виносяться на захист:

1. Математична модель оптимізації рецептури поліфункціонального водорозчинного інгібітору корозії.
2. Механізм захисної дії інгібітора у складі технічних засобів.
3. Результати лабораторних, стендових та експлуатаційних випробувань ефективності отриманих коштів.
4. Результати техніко-економічної ефективності застосування захисних засобів під час постановки сільськогосподарської техніки на зберігання.

Структура та обсяг магістерської роботи. Магістерська робота складається із вступу, п'яти розділів, загальних висновків та рекомендацій, списку використаних джерел та додатків. Загальний обсяг дисертації становить 85 сторінок машинописного тексту, зокрема 78 сторінок основного тексту 23 рисунка і 14 таблиць. Магістерська робота містить бібліографію із 76 найменувань, із них 15 зарубіжних джерел.

РОЗДІЛ 1. СТАН ПИТАННЯ ТА ЗАВДАННЯ ДОСЛІДЖЕННЯ

1.1. Протикорозійний захист сільськогосподарської техніки

Втрати від корозії в усьому світі залишаються величезними. Вона сприяє втраті металу, що не відновлюється, призводить до порушення технологічного процесу виробництва продукції через непрогнозований вихід з ладу тієї чи іншої деталі машини, найчастіше через зменшення міцності та підвищеного зносу внаслідок її корозійного руйнування, а, отже, і збільшення витрат на відновлення працездатності машин загалом [8].

У всіх сферах народного господарства, в тому числі і в агропромисловому комплексі, машини та обладнання експлуатуються в різних агресивних середовищах, до яких можна віднести атмосферні фактори у вигляді підвищеної відносної вологості повітря, роси, перепадів температури, сонячної радіації, наявності в повітрі атмосфери пилу та інших забруднень, а також технологічних середовищ та їх залишків на деталях виробів.

На підставі аналізу цих факторів запропоновано класифікацію типових середовищ та типових складальних одиниць та деталей за видами корозійних та корозійно-механічних руйнувань (таблиці 1.1) [6].

Таблиця 1.1. Класифікація типових сільськогосподарських середовищ небезпеки корозійних впливів

Група	Тип та особливості середовища	Значення корозійних втрат вуглецевої сталі Ст. 3	
		г/(м ² рік)	мкм/рік
Група I	Відкрита атмосфера сільської місцевості:		
	зона помірного клімату	100...217	13...28
	зона холодного клімату	90...110	11,5...14
Група II	Атмосфера тваринницького приміщення:		
	корівник	440...640	56...82
	свинарник	558...721	71...92
	пташник	500...600	64...76
Група III	Середовище мінеральних добрив та отрутохімікатів:		
	суперфосфат	350...380	35...40
	аміачна селітра	380...400	38...50
	нітрофоска	850...900	100...120
	сульфат амонію	910...1100	125...145
	мідний купорос	1900...2100	250...270

Їхня дія знижує ресурс виробів. У більшості випадків корозійне зношування перевищує величину механічного зношування від застосування машин за

функціональним призначенням [9]. Відомо, що щорічні прямі втрати металів через корозію у Росії становлять до 12% від загальної маси металофонду, а вартість непрямих втрат перевищують її у 3...4 рази. У сільському господарстві вони становлять 10...12% від загального металофонду країни, а термін служби техніки порівняно з промисловістю та транспортом скорочується у 2,5...3 рази. Через корозійне руйнування відбувається до 33% відмов сільськогосподарських машин, на 40...55% знижується міцність вуглецевих сталей, у 2...4 рази збільшується зношування сполучених деталей. Забезпечення протикорозійного захисту металів особливо важливе в агропромисловому комплексі [8, 10-13].

У загальному вигляді способи захисту машин та технологічного обладнання можна подати у вигляді комплексу організаційних та технічних заходів, представлених на рис. 1.1.

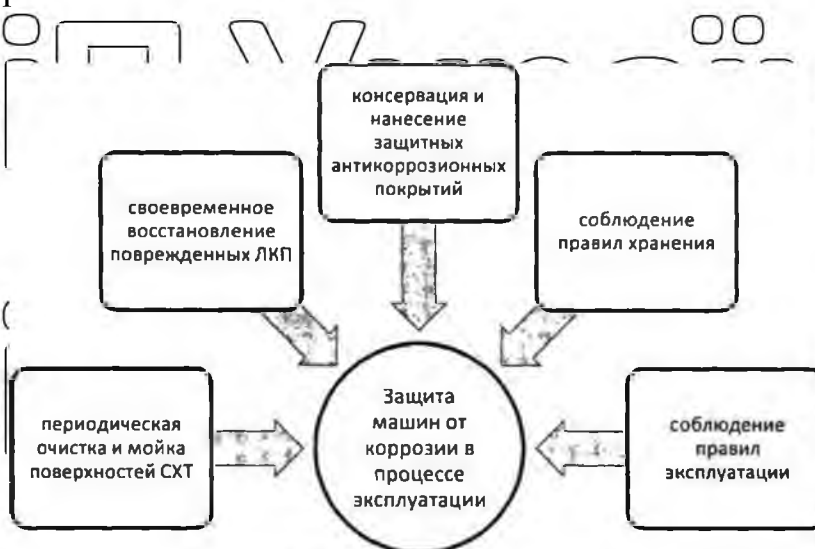


Рисунок 1.1 Комплекс організаційно-технічних заходів щодо захисту машин та обладнання під час експлуатації

Зовнішнє очищення поверхонь машин, їх складальних одиниць і деталей від забруднень є початковим етапом технології впливу, що ремонтно обслуговує.

Ці роботи виконуються на різних етапах експлуатації СГТ, їх періодичність визначається видом виконуваних робіт та документацією, що регламентує [14-17].

При роботі СГТ у середовищі мінеральних добрив та отрутохімікатів, а також тваринницьких ферм машини та технологічне обладнання піддаються операції очищення після кожної зміни. Організація зберігання СГТ регламентує операцію очищення та миття залежно від часу зберігання (T_x):

- міжзмінне зберігання ($T_x < 10$ днів);
- короткочасне зберігання (10 днів $< T_x < 2$ місяці);
- тривале зберігання ($T_x > 2$ місяців).

Від своєчасності та якості проведених мийно-очисних робіт залежить: безпомилковий контроль пошкоджень захисних покриттів та дефектація деталей, нанесення якісних антикорозійних покриттів, продуктивне розбирання машин та

складальних одиниць. Найважливішим у цій операції є видалення виробничих забруднень (пил, добрива, засоби боротьби з шкідниками тощо.), що дозволяє значно знизити корозійну агресивність середовища (Мацюнок 1,2). Підвищити ефективність операції очищення та миття можна за рахунок введення водорозчинних інгібіторів як у технічні мийочі засоби, так і у воду (при ополіскуванні).

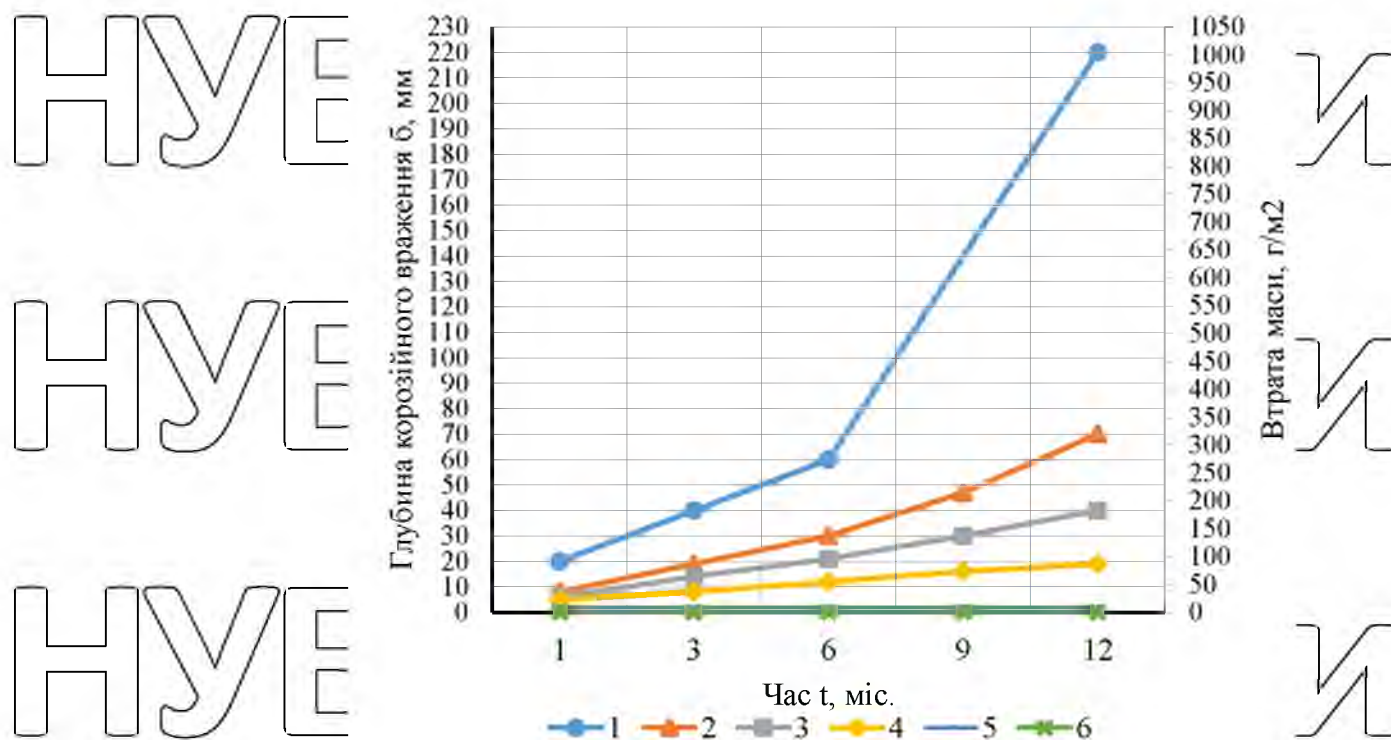


Рисунок 1.2 Залежність показників корозії поверхонь із сталі Ст.3 від умов підготовки у відкритій атмосфері [10]:

1 - смієність обприскувача ОБТ до очищення від залишків нітрофоски та розчину сульфату амонію; кришка елеватора ксмайна СК-5; 2 - до очищення; 3 - після очищення; 4 - після очищення у закритому приміщенні; 5 - після консервації

Виконуючи операцію очищення та миття СГТ з використанням ефективних водорозчинних інгібіторів корозії, можна впливати на ступінь впливу факторів, оцінкою якої є швидкість корозії.

Протикорозійний захист має велике значення для забезпечення працездатного стану СГТ та зниження витрат на ремонт та технічне обслуговування.

Зазначене багато в чому визначило першість вітчизняних учених у вирішенні численних проблем, пов'язаних із створенням необхідного рівня протикорозійного захисту сільськогосподарських машин у процесі їх експлуатації, зажадало всебічного вивчення процесів корозії, корозійної втоми та корозійно-механічного зношування. Не випадково для осмислення процесів протикорозійного захисту сільськогосподарської техніки все більшого значення набувають дослідження вчених-корозіоністів.

Для використання у сільському господарстві рекомендовано широку номенклатуру захисних матеріалів, що випускаються вітчизняними виробниками. Однак на практиці існує великий дефіцит таких матеріалів з низки причин:

- відсутня наукова концепція розробки захисних матеріалів, внаслідок чого вони мають низьку ефективність, обмеження у застосуванні та відсутність поліфункціональних властивостей;

- суттєво знизилася сировинна база для виробництва інгібіторів корозії через зупинку великої кількості хімічних підприємств;

- припинено випуск протикорозійних матеріалів великими нафтопереробними підприємствами, тому що за рентабельністю їх виробництво не може конкурувати з прибутком від виробництва палив та робочих олів.

Існують проблеми з придбанням технічних засобів для нанесення консерваційних матеріалів будь-якої вязкості та при знижених температурах навколишнього середовища.

Все це призводить до невираджених витрат коштів на відновлення працездатного стану машин, що скорочує термін служби СГТ.

1.2. Аналіз корозійно-механічного зношування деталей машин у відкритій атмосфері сільської місцевості

Аналіз умов роботи зернозбиральних комбайнів, тракторів та іншої техніки дозволили виявити основні фактори, що спричиняють корозійно-механічне руйнування СГТ.

Постійна дія комбінацій зазначених факторів викликає різноманітні руйнування. Найбільш типовими видами таких руйнувань є: корозія, корозійно-механічне зношування, корозійна втома, корозійне розтріскування, фреттинг-корозія [18, ...3].

Вивчення стану різних машин після 1...3 років експлуатації дозволяє зробити висновок: корозійного впливу навколишнього середовища в тій чи іншій мірі схильні до більш 70...80% деталей і складальних одиниць цих машин. Отже, корозійні руйнування — об'єктивний та закономірний результат впливу навколишньої атмосфери та термодинамічної нестійкості металевих матеріалів, з яких виготовлені деталі машин [6, 10].

Корозійні руйнування, викликаючи втрату маси, змінюючи шорсткість поверхонь деталей, інтенсифікують знос сполучення, знижують міцність втоми, викликаючи появу численних тріщин і розривів металу, особливо в тонколистових металоконструкціях і зварних з'єднаннях. Внаслідок цього знижуються працездатність та ресурс машин та їх елементів, зростають витрати на ремонт та усунення наслідків відмов.

Аналіз критеріїв граничного стану систем, агрегатів та складальних одиниць зернозбирального комбайна показав, що такі ресурсні відмови, як граничні

деформації корпусів жниварки, похилої камери та молотарки, зноси, тріщини, злами сполучень та складальних одиниць основних систем та агрегатів, викликані спільним впливом механічних та кліматичних навантажень навколишнього середовища та супроводжуються корозією металу.

За результатами літературного аналізу для комбайнів і тракторів, які постали в перший капітальний ремонт після 2...3 років експлуатації, корозійним руйнуванням схильні деталі та складальні одиниці комбайна 224 найменувань та деталі трактора 150 найменувань. Площа корозійних поразок кожної деталі чи складальної одиниці становила від 15 до 90% поверхні [5, 6].

Для докладного вивчення характеру та особливостей корозійних руйнувань було відібрано 141 типову деталь комбайна. За критерій відбору взято площу корозійної поразки кожної деталі, яка становила 25% і більше. У цю номенклатуру увійшли найбільш схильні до корозії деталі ріжучого апарату, кріплення, ланцюги, шківні зірочки, а також деталі з тонколистової сталі, які при ремонті потребують заміни або ремонтних впливів [5].

Перелік найбільш характерних деталей та складальних одиниць комбайна та трактора, що мають корозійні руйнування перед першим капітальним ремонтом, наведено в таблиці 1.2.

Достатньо повно наслідки корозійних уражень поверхонь деталей та сполучення зернозбирального комбайна можна оцінити вимірюванням шорсткості поверхні. Профілограми, зняті з деталей комбайнів та інших машин, що зберігалися з різним ступенем очищення в умовах відкритого атмосферного впливу та в складському приміщенні, показують, що максимальна глибина корозійного ураження сталевих поверхнях може досягати 220 мкм.

Виявлено залежності глибини корозійного ураження та втрати маси металу від тривалості зволоження поверхонь [6, 41]. Для вуглецевих сталей марок Ст.3 і 08кп ці залежності стосовно умов Нечорноземної зони апроксимуються показовими функціями виду:

$$M_k = (4 - 4,5) \tau_\phi^{0,5};$$

$$R_z^k = (3,2 - 3,5) M_k^{0,5}$$

де M_k - корозійні втрати, г/(м²·год);

τ_ϕ - час збереження плівки атмосферної вологи сталевій поверхні, год; для

кліматичних умов $\tau_\phi = 1000 \dots 2500 \text{ год}$;

R_z^k - середня глибина корозійного ураження, мкм/рік. Експерименти переконливо підтвердили необхідність включення операцій очищення та герметизації машин до технологічного процесу підготовки техніки до зберігання.

Кришка кожуха зернового елеватора комбайна, якщо її не очищати від

забруднень і не консервувати, через 3...4 роки може бути вибракована через недостатню міцність. Значення корозійних руйнувань деталей трактора, які впливають на ресурс і працездатність цієї машини, наведено у таблиці 1.3 [6].

Таблиця 1.3 - Характеристики зносу деталей механізму навішування тракторів

Деталь (номер за каталогом)	Контрольована поверхня	Середнє значення характеристики зносу	
		Корозійно-механічне зношування, мм	Використання доремонтного ресурсу, %
Шарнір задній у зборі (700.46.28.040-2)	Отвори шарніра	1,04	42,9
Вал важеля (700.46.28.041-1)	Поверхня валу під опору	0,68	101,2
	Поверхня отвору під палець	0,60	89,7
	Важіль (700.46.28.097)	Поверхня отвору під вісь	0,51
Вісь (700.46.28.098-1)	Поверхня під важіль	1,25	328,5
Вісь головного важеля (700.46.28.066)	Зовнішня поверхня	0,32	82,8
Головний важіль у зборі (700.46.28.450-1/460-1)	Внутрішня поверхня отвору під палець	0,43	106,6
Вісь (700.46.28.219-1)	Поверхня під важіль	0,94	182,9

Все викладене свідчить, що корозійні ураження поверхонь деталей та складальних одиниць сільськогосподарської техніки за недотримання вимог до її консервації та зберігання далеко не нешкідливі. Вони прямо позначаються на ресурсі та надійності деталей та сполучення. За даними М. М. Севернева 70 ... 80% деталей машин виходять з ладу внаслідок спільного впливу атмосферної корозії та механічних навантажень. З них 20...25% припадає на частку поломок від перевантажень під час роботи внаслідок втрати міцності через атмосферну корозію. Характер корозійного ураження сільськогосподарської техніки в умовах відкритої атмосфери сільської місцевості (Група Г) представлено на малюнку 1.4.



Рисунок 1.4 · Характер корозійної поразки сільськогосподарської техніки (група І)

Аналіз досліджень дозволив якісно оцінити характер корозійних руйнувань деталей та сполучень у сільськогосподарських машинах. Найбільш схильні до корозії зубця зрізочок шківів та диски варіаторів, сегменти та вкладиші різальних апаратів комбайнів, втулково роликові ланцюги, тонкелістова обшивка машин, зварні та штифтові з'єднання та ін [5, 43].

1.3. Аналіз корозійно-механічного зносу деталей машин та технологічного обладнання у середовищі тваринницьких ферм та комплексів

Машини та технологічне обладнання агропромислового комплексу, що використовуються для механізації трудомістких процесів у тваринництві, мають найменш короткий термін служби [48-53]. Причиною цього є агресивне середовище тваринницьких комплексів. Основні чинники, що впливають корозійні

процеси, представлені на рисунку 1.5.

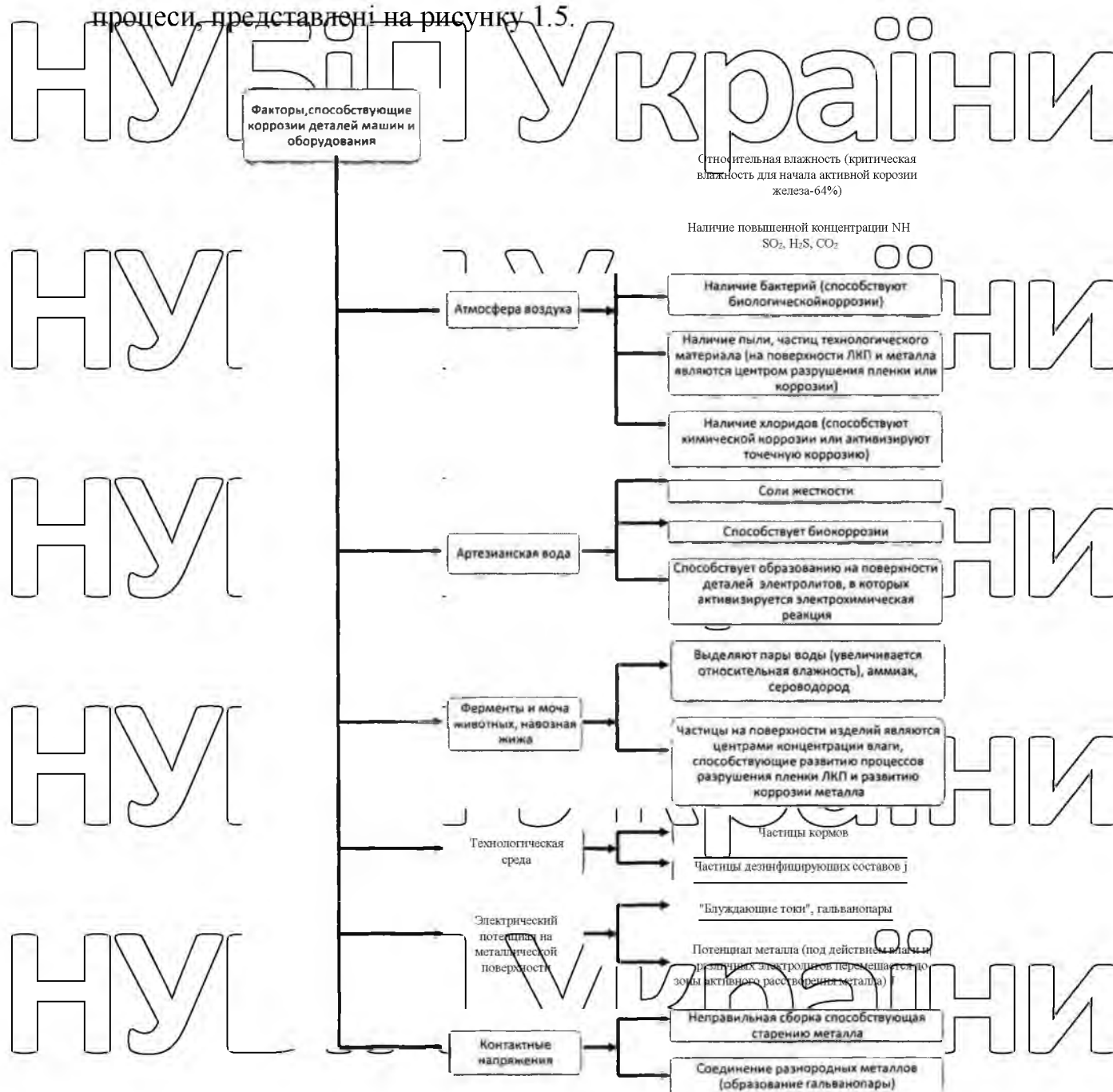


Рисунок 1.5 – Классификация основных факторов, що сприяють корозії металів в умовах експлуатації виробів

Аналіз літературних даних та публікацій у наукових працях, а також обстеження приміщень у різні пори року показує, що атмосфера тваринницьких приміщень характеризується підвищеним вмістом вологи, значною концентрацією агресивних газів та відносно низькою циркуляцією повітря, невеликими коливаннями температури протягом доби (Таблиця 1.4).

Таблиця 1.4 – Норми температури та відносної вологості повітря свинарників

[54].

Призначення приміщення	Температура, °C		Відносна вологість, %
	Взимку	Влітку	
Свинарник-маточник	18	24	30...75
Для підсвієних порослят	24	24	30...75
Для порослят вилучень	22	22...24	30...75
Свинарник-годовник	18	22...25	30...75
Корівник	14...16	16...20	50...75

На вологість повітря впливає в основному випаровування води з змочених поверхонь підлоги, огорож, машин і з відкритої водної поверхні автонапувалок, підлог при прибиранні ділянок утримання тварин) і гноївки. Інтенсивність випаровування води залежить від температури та відносної вологості повітря представлені на рисунках 1.6 та 1.7

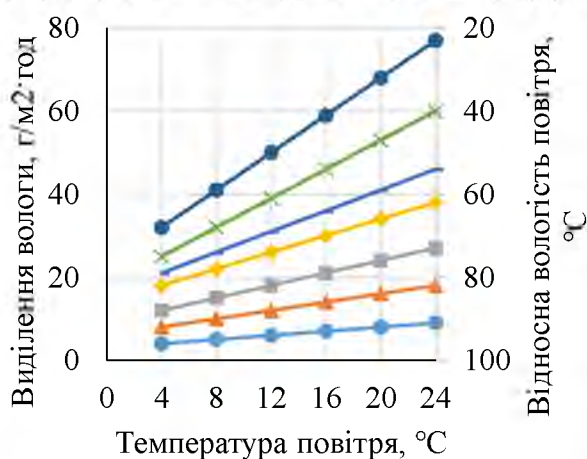


Рис. 1.6. Графік відносного волого виділення зі зволженими поверхнями

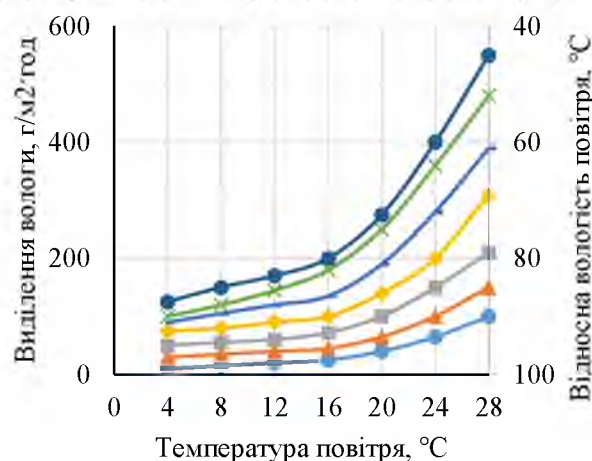


Рис. 1.7. Графік відносного волого виділення з відкритою водною поверхнею

З рисунків 1.6 та 1.7 видно, що, чим вище температура повітря і менша відносна вологість, тим інтенсивніше випаровується волога.

Пари води виділяються та організмами тварин. Наприклад, дорослі свині на відгодівлі з живою масою до 100 кг виділяють на годину до 132 г, з живою масою від 100 до 200 кг – до 175 г, а з живою масою від 200 до 300 кг – 230 г парів водн.

Результати дослідження щодо визначення концентрації складових повітря свинарника-відгодівника в залежності від сезону року, проведеного сертифікованою лабораторією ТОВ «Дослідник» (м.Черкаси), представлені в таблиці 1.5. Проби брали на фермах СТОВ "АГРОФІРМА "МАЯК" Черкаської області по три рази на місяць 2019 року

Таблиця 1.5 – Середня наявність шкідливих складових в атмосфері свинарника-відгодівника в залежності від сезону року.

Сезон року	Середня концентрація, мг/м ³			
	NH ₄	H ₂ S	CO ₂ , %	SO ₂
Зима	31...41	6...9	0,33...0,37	5...9
Весна	24...32	5...8	0,26...0,28	0...3
Літо	16...26	1...5	0,13...0,16	0...2
Осінь	22...32	6...10	0,25...0,29	2...5

Тимчасовими рекомендаціями з розрахунку, проектування та експлуатації систем опалення та вентиляції тваринницьких приміщень встановлено гранично-допустимі концентрації шкідливих складових в атмосфері тваринницьких приміщень (Таблиця 1.6) незалежно від виду тварин, що містяться. Але при цьому в цих нормах не враховано можливість утримання в повітрі сірчистого ангідриду [55].

Таблиця 1.6 - Гранично-допустимі концентрації шкідливих газів у атмосфері тваринницьких приміщень

Найменування газів	%	л/м ³	мг/м ³
Вуглекислий газ	0,25	2,5	4940
Аміак	-	0,026	20
Сірководень	-	0,0064	10

Порівнюючи дані наведені у таблицях 1.5 і 1.6 можна відзначити, що фактичний вміст вуглекислого газу практично протягом року перевищує допустимий норматив на 40...50%, аміаку в 8...12 раз.

При приготуванні кормових сумішей додають хлористий натрій (кухонну сіль), різної концентрації залежно від виду тварин. Хлористий натрій в галузі дослідження корозії приймають як зразок порівняння. При дисоціації він виділяє хлор-іони, що сприяють точкової (виразкової) корозії. Поразка металу йде переважно вглиб, ніж завширшки, що небезпечно з погляду зменшення механічної міцності виробів.

Вивчення характеру корозійного зносу та захисту від корозії деталей машин, а також конкретні питання дослідження корозії та захисту від неї машин та обладнання тваринництва викладено у працях [50...77].

На рис. 1.8 представлені характерні корозійно-механічні ураження СГТ за умов атмосфери тваринницького приміщення.



Рисунок 1.8 - Характерні корозійно-механічні поразки сільськогосподарської техніки

З класифікації корозійних процесів видно їх різноманіття, складність, що дозволяє виділити ті з них, які найбільш характерні для конкретних машин. В основі класифікації процес в лежать чотири класифікаційні ознаки (Таблиця 1.10).

Хімічна корозія протікає в сухих газах і тих середовищах, які проводять електричний струм (корозія гільзо-поршневої групи, деталей випускного тракту двигуна внутрішнього згорання при взаємодії поверхонь деталей з відпрацьованими газами тощо.). Електрохімічна корозія протікає за наявності на поверхні виробів навіть тонкої плівки електропровідної вологи.

Таблиця 1.10 Класифікація корозійних процесів

№ п/п	Класифікаційна ознака	Корозія
1	Механізм взаємодії матеріалу із середовищем	Хімічна, електрохімічна
2	Характер корозійного середовища	Газова, атмосферна, рідинна, підземна (грунтова), біологічна
3	Умови протікання корозійного процесу	Структурна, контактна, щільна, корозія під напруженням, фреттинг-корозія, корозійна кавітація і т.д.
4	Вид корозійного руйнування поверхні деталі	Суцільна, місцева (локальна) тощо.

Електрохімічній корозії схильні практично всі ділянки та поверхні деталей кормопідготовчих та кормороздавальних машин, оскільки вони експлуатуються у вологій атмосфері, забрудненій різними агресивними по відношенню до конструкційних матеріалів газами.

Так, у роботі [54] показано, що виготовлені зі сталі Ст3 товщиною 1 мм захисні кожухи вентиляторів, встановлених у свинарниках-відгодівниках, до 2...3 року експлуатації повністю виходять з ладу через наскрізне корозійне ураження.

В [48, 54] наведено залежності відносного подовження втулково-роликів ланцюгів кормороздавача свинарника-відгодівника від тривалості експлуатації

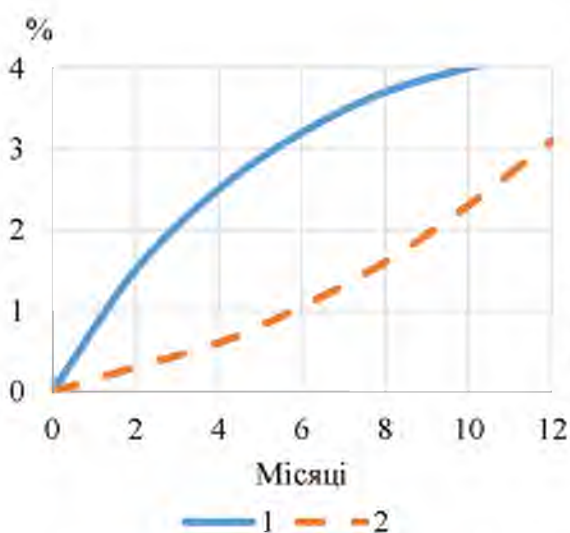


Рисунок 1.9 – Залежність відносного подовження втулково-роликів ланцюгів при переміщенні вологих (1) та сухих (2) комбікормів

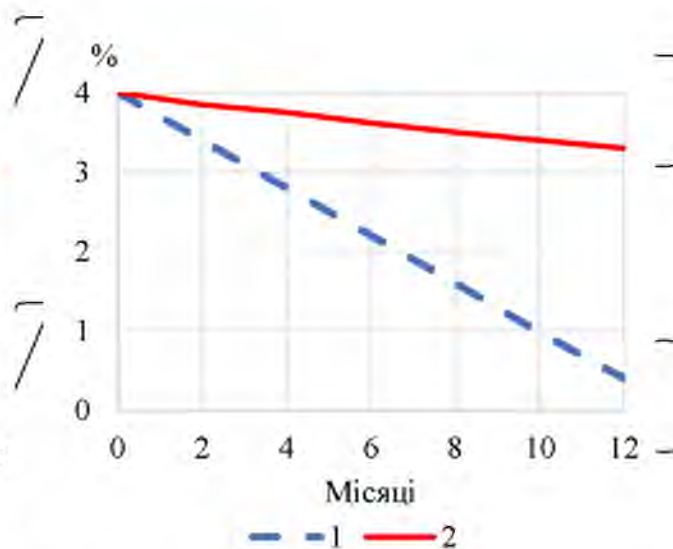


Рисунок 1.10 – Залежність відносного зменшення поперечного перерізу втулково-роликів ланцюгів при переміщенні вологих (1) та сухих (2) комбікормів

(1) та сухих (2) комбікормів

З рисунків 1.9 і 1.10 видно, що знос ланцюгів залежить від стану переміщеного технологічного середовища.

Дефектувальним показником ланцюгів є їх відносне подовження, що замірюється на довжині 20 ланок. Якщо цей показник становить 4%, то вони не поновлюються, а списуються. Їх фактичний термін служби становить 8... 12 місяців при щоденній роботі не більше ніж по 1,5...2 години. При цьому відбувається зменшення поперечного перерізу пластин ланок, що призводить до зниження відносної механічної міцності та частих урвищ. На усунення даної несправності йде значний час, отже, відбувається порушення технологічного процесу утримання та обслуговування тварин, що призводить до зниження середньодобової їхньої продуктивності.

Скребокві транспортери для збирання гною також мають малий термін служби. Вони зібрані із пластин листової сталі Ст45, з'єднані між собою пальцями круглого перерізу зі сталі 65Г. Якщо шийки пальців зношуються менш інтенсивно, то вуха пластин (їх дві на кожній пластині) схильні до підвищеного зносу внаслідок постійного впливу водних стоків, сечі та ферментів тварин, тобто. схильні як до механічного, так і корозійного зносу. При нерегулярному видаленні гною, внаслідок накопичення його в канаві, ланцюг схильний до підвищених силових навантажень, що також сприяє інтенсивному механічному зносу і частим відмовим.

Встановлено, що основною причиною малого терміну служби машин та технологічного обладнання є, в першу чергу, руйнування захисних покриттів (їх ремонтне відновлення неможливе через безперервну експлуатацію протягом року) та корозійне зношування.

1.4. Аналіз корозійно-механічного зносу деталей машин у середовищах мінеральних добрив та отрутохімікатів

Найбільш небезпечні щодо корозійної активності мінеральні добрива та отрутохімікати. Сипучі хімікати типу суперфосфату, аміачної селітри та ін. у звичайному стані малоактивні, проте при зволоженні вони утворюють кислі високоагресивні середовища, що інтенсивно руйнують метали. Так, аміачна селітра гідролізується з утворенням гідрату окису амонію та азотної кислоти, а суперфосфат – з утворенням гідрату окису кальцію та фосфорної кислоти [4, 6, 37].

В агропромисловому комплексі використовується цілий комплекс хімічних препаратів [78]: добрива, пестициди, гербіциди та ін. Вони відрізняються один від одного як за хімічним складом, так і за агресивністю та полярністю молекул. Кожному їх властивий свій особливий механізм взаємодії з металевими поверхнями СГТ.

Усі хімікати, що застосовуються у сільськогосподарському виробництві, можна розділити на три групи за характером реакції: кислі, лужні та нейтральні.

Наприклад розглянемо деякі з них:

• хлорофос технічний – типовий кислий препарат, катодна деполаризація при корозії в якому здійснюється іонами водню;

• трихлорацетат – препарат лужного типу, корозія металів у якому протікає за участю кисню повітря та води;

• мідний купорос - препарат з дуже високим позитивним окислювально-відновним потенціалом, корозія металів у якому викликається головним чином за рахунок контактної витіснення міді з розчину;

• плав – рідке азотне добриво, суміш хімікатів з нейтральною реакцією;

• бордоська рідина – зазвичай кисла реакція;

• СУМ-5Ж – складне рідке добриво з кислою реакцією;

• хлористий калій – сипуче добриво, яке у розчині дає нейтральну реакцію;

• суперфосфат – сипуче добриво, яке дає кислу реакцію.

Практичний інтерес становить оцінка корозійного руйнування типових матеріалів сільськогосподарських машин у корозійно-активних середовищах добрив та отрутохімікатів.

Маловуглецеві сталі (ст. 3, 20 і т.д.) нестійкі у більшості середовищ сільськогосподарських хімікатів. На основі даних ЦНДІМЕСГ і ДЕРЖСНІТІ вибудовані в ряд за зменшенням корозійної активності добрива, що найчастіше застосовуються у сільському господарстві (Таблиця 1.11) [37].

Таблиця 1.11 – Корозійна активність мінеральних добрив

Мінеральне добриво	Швидкість корозії сталі, г/(м ² год)					
	Ст. 3	35	45	50	65	У8
Мідний купорос	2078	2248	2942	2319	2968	2265
Сульфат амонію	1055	1308	1294	1077	1531	1215
Нітрофоска	887	938	984	989	976	933
Сільвініт	574	656	602	586	594	651
Аміачна селітра	400	494	552	547	563	361
Простий суперфосфат	359	446	373	385	384	339
Сечовина	342	368	372	340	375	353
Гранульований суперфосфат	338	428	351	364	361	318

Сталь 30 ХГСА при періодичній дії без промивання нестійка у всіх хімікатах, при систематичному промиванні стійка в бордоській рідині, трихлорацетаті натрію, плаві. Корозія сталі 30 ХГСА зростає при перемішуванні розчинів та при підвищенні температури.

Найбільш активний вплив на нержавіючі сталі надає хлорофос та трихлорацетат натрію [79].

На сталі дуже агресивно впливають вологі добрива. Наприклад, швидкість корозії у вологому суперфосфаті збільшується в 7-8 разів для вуглецевих сталей і в

5-6 разів - для сталі 30 ХГСА. При цьому існує небезпека корозії конструкції з цих сталей у вологій атмосфері за наявності залишків хімічних речовин, що не видаляються [80, 81].

Мідні сплави, з яких в основному виготовляються деталі агрегатів апаратури, що обприскує (клапана, втулки, штоки і т.д.) мають недостатню корозійну стійкість при впливі хімікатів, що утворюють кислі середовища (хлорофос, мідний купорос).

Крім того, при дії на них кислих середовищ протягом 500 год і більше спостерігається корозійне розтріскування металів.

Дані корозійної стійкості алюмінієвих сплавів показані, що при періодичному впливі хімікатів, що утворюють кислі середовища, види і величини корозійних пошкоджень практично аналогічні отриманим при постійному впливі.

Алюмінієві сплави, що піддаються періодичному впливу лужних середовищ (бордоська рідина, трихлорацетат) мають більш інтенсивне пошкодження поверхні, ніж при постійній дії тих самих середовищ. Якщо за постійного впливу відбувається рівномірна корозія, то за періодичному спостерігається місцева (глибиною 0,05-0,5 мм). Величини поширення міжкристалічних руйнувань практично залишаються незмінними.

Магнієві сплави відрізняються низькою корозійною стійкістю, особливо в кислих середовищах сільськогосподарських хімікатів. Низька стійкість до впливу хімікатів, а також схильність ряду використовуваних у практиці магнієвих сплавів до корозії під напругою призводить до інтенсивного руйнування деталей СХТ через 100-200 год експлуатації.

Небезпеки руйнування під дією корозійно-активних середовищ схильні до ємності обприскування, ущільнювальні та прокладочні елементи системи завантаження. Корозійні пошкодження на вузлах кріплення обприскувача спостерігаються після 400-500 год роботи. Корозійні пошкодження, що виникають, практично непереборні, але їх можна попередити, регулярно очищаючи поверхню від залишків хімікатів [82].

Механізми системи подачі хімікату, перебуваючи в постійному з ними контакті, схильні до інтенсивного корозійного впливу. Крім того, при поганому промиванні та очищенні механізмів залишки хімікатів під дією навколишньої вологи утворюють агресивне середовище. Головна небезпека руйнування механізмів подачі полягає у застосуванні некондиційних хімікатів, тобто, що злежалися, мають тверді конгломерати та сторонні вclusions. Так, якщо корозійні руйнування, наприклад, валу можуть спостерігатися після 250-400 годин експлуатації, то механічні пошкодження від дії некондиційних хімікатів починаються вже після 5-10 годин експлуатації. Зовнішній вигляд корозійних поразок подано на рис. 1.7-1.9.

Найбільш характерними відмовами в системі подачі запилювальної апаратури є наступні: корозія та руйнування кріплення дозуючого диска та

маточини після 150-200 год експлуатації; корозія кронштейнів кріплення плунжерних розпушувачів після 300-400 год; корозійне ураження шарніру заслінки дозуючої горловини після 300-400 год; корозійне ураження деталей дозуючої горловини після 700-800 год роботи; корозійне ураження корпусу пневмоциліндра керування заслінками після 500-600 год; руйнування сальників ущільнень приводу валу розпушувача після 100-200 год та ін [83].

Перелічені відмови є безпосереднім наслідком корозії. Однак часто корозія грає посилюючу роль і корозійна дія хімікатів поєднується зі зносом і вібраційними навантаженнями.

Характерні корозійно-механічні ураження СХТ серед мінеральних добрив і отрутохімікатів представлені рис. 1.11.



Рисунок 1.11- Характерні корозійно-механічні враження сільськогосподарської техніки (група ІІІ)

1.5. Водорозчинні інгібітори корозії

Водорозчинні інгібітори застосовуються при інгібуванні корозії металів у воді та нейтральних середовищах [84...90]. Так як корозія є наслідком двох пов'язаних реакцій - анодної іонізації металу і катодного відновлення окислювача (а-деполяризатора), то сповільнити, або призупинити її можна утрудненням анодної або катодної реакцій [91...95]. Можливі такі шляхи зменшення реакційної здатності металів за допомогою інгібіторів та пасиваторів:

- Збільшення поляризованості анодного процесу (анодні інгібітори);
- збільшення поляризованості обох електродних реакцій (змішані інгібітори);
- Збільшення окисно-відновного потенціалу системи (інгібітори, що прискорюють катодний процес);
- збільшення поляризованості катодного процесу (катодні інгібітори)
- зменшення окисно-відновного потенціалу системи (катодні інгібітори)

1.5.1. Неорганічні водорозчинні інгібітори

Анодні неорганічні інгібітори утворюють на поверхні металу тонкі (10 нм)

плівки, які гальмують перехід металу в розчин. Інгібуюча дія цих сполук обумовлена присутністю в них аніонів SO_4^{2-} , $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, NO_2^- , SiO_3^{2-} , PO_4^{3-} та ін. До групи анодних уповільнювачів корозії відносяться плівкоутворювачі та окислювачі, часто звані пасиваторами. Недоліком їх є той факт, що вони корозійно небезпечні, тому що при недостатній концентрації в корозійному середовищі можуть призвести до піттингоутворення і, в цілому, до локальної корозії [88, 89].

Хромати

Хромати давно застосовуються як інгібітори корозії, оскільки мають високу захисну здатність і можуть захищати від корозії практично всі важливі метали. До того часу, поки були відкриті універсальні захисні властивості солей нітробензойних кислот [96], хромати були єдиними сполуками, використовуваними для захисту від корозії одночасно чорних і кольорових металів.

Хромати та дихромати натрію та калію використовують як інгібітори корозії заліза, оцинкованої сталі, міді, латуні та алюмінію у промислових водних системах. Їхня оптимальна концентрація становить 0,5...5,0 г/л. У випадку заліза, оксидна плівка, що утворюється, складається з 25 % Cr_2O_3 і 75 % Fe_2O_3 за масою. Однак, треба мати на увазі, що хромати як анодні інгібітори здатні при неповному захисті збільшувати інтенсивність корозії. Іншими словами, є критична концентрація, нижче за яку інтенсивність корозії безперервно зростає з концентрацією інгібітора. При збільшенні концентрації інгібітору до критичних значень інтенсивність корозії починає падати і потім настає повний захист. При порівнянні властивостей органічних та неорганічних хроматів, показано, що перші - у ряді випадків найкращі інгібітори [97, 98].

Захисні концентрації хроматів залежить від температури. За відсутності інгібіторів корозія сталі та інших металів з підвищенням температури спочатку зростає, а потім через зниження розчинності кисню починає падати. У присутності ж хромату, якщо корозійний процес не пригнічений повністю, спостерігається безперервне зростання корозії з підвищенням температури. Така закономірність пов'язана, очевидно, про те, що ефективність катодного процесу, що зростає з допомогою часткової пасивації електрода, перебиває ефект, що виникає рахунок зменшення розчинності кисню. З підвищенням температури зростає захисна концентрація інгібітора. Тих концентрацій, які забезпечували повне пригнічення корозії при 20 °С, явно не вистачає за 80 °С. Їх необхідно підвищувати у 2...3 рази [96].

Для хроматів одним з найбільш серйозних недоліків є шкідливий вплив іонів хлору, який неминуче призводить до необхідності застосовувати значно вищі концентрації. Захисна дія хроматів зменшується з підвищенням концентрації хлориду. Іон хлору має здатність проникати через захисну плівку та викликати корозію під нею.

Більш серйозний недолік застосування хроматів як інгібітор корозії

пов'язаний з тим, що за деяких умов вони не забезпечують захисту від піттингової корозії. Іон хрому відноситься до класу небезпечних анодних інгібіторів, введення яких у кількості, недостатній для забезпечення повного захисту, стимулює розвиток піттингової корозії. Можна припустити, що в цьому випадку агресивна дія зосереджується на слабких ділянках або місцях, де порушена окисна плівка, що легко призводить до появи отворів. Здатність хроматів стимулювати піттингову корозію є серйозною перешкодою для використання цих сполук у чистому вигляді в системах, що охолоджують.

Іншим серйозним недоліком хроматів є їхня токсичність. Оброблені хроматом стічні води можуть бути отруйними для риб та рослин. У низці країн почали застосовувати суворі заходи охорони джерел від забруднення. Ухвалені у зв'язку з цим закони перешкоджають широкому використанню хроматів без нейтралізації або попереднього видалення їх із стічних вод. Якщо не дотримуватися ряду застережень, то хромати можуть завдавати значної шкоди і людям, які мають справу з цими сполуками. Необхідно уникати вдихання пилу, що містить хромати, а також не допускати попадання їх на тіло людини.

Хромати є небезпечними інгібіторами, оскільки введення їх у недостатній кількості може призвести до інтенсифікації локальної корозії. Тому необхідно постійно контролювати концентрацію хромату та при необхідності вводити додаткову кількість у робочий склад. Частий контакт із хроматами та недостатньо ретельне змивання хроматних порошків або їх концентрованих розчинів зі шкіри може спричинити дерматити [96].

Вольфрамат натрію (Na_2WO_4)

Захисна дія вольфраматів залежить від їх концентрації. При малих концентраціях натрію вольфрамат збільшує інтенсивність корозії; максимальне значення спостерігається при 0,01 моль/л (0,1 н Na_2SO_4). При подальшому збільшенні концентрації інгібітора інтенсивність корозії падає. Для повного придушення процесу потрібно = 0,075 моль/л.

Молибдат натрію (Na_2MoO_4)

Захисні властивості молибдату натрію в 0,1 н Na_2SO_4 схожі з вольфраматом натрію. Малі концентрації Na_2MoO_4 до певного критичного значення збільшують інтенсивність корозії, великі зменшують її до дуже малих значень. При концентрації Na_2MoO_4 0,05 моль/л корозія повністю припиняється. У більш розведених розчинах (30 мг/л NaCl + 70 мг/л Na_2SO_4) потрібні досить малі концентрації інгібітору (200 мг/л), щоб повністю придушити процес корозії. Зі збільшенням концентрації хлориду натрію (200 мг/л) захисна концентрація інгібітору зростає до 1000 - 2000 мг/л. Якщо порівнювати захисні концентрації різних інгібіторів, то молибдата вони найменші [88, 89].

Ванадати (Me_3VO_4)

Електрохімічна та корозійна поведінка металів у присутності ванадатів по-

різному і залежить від складу останніх [92]. Поведінка ортованадату натрію Na_2VO_4 нічим не відрізняється від поведінки розглянутих вище інгібіторів із загальним аніоном типу MO_4^{n-} , а поведінка метаванадату натрію NaVO_3 навпаки істотно відрізняється. Метаванадат у міру збільшення його концентрації у розчині безперервно зменшує швидкість корозії, не призводячи до збільшення її інтенсивності. При дуже високій концентрації метаванадату (0,25 моль/л) корозія стали в 0,1 н Na_2SO_4 повністю зупиняється. Така дивовижна поведінка інгібітора пов'язана з тим, що він не виводить зі сфери анодної реакції частину поверхні електрода, доки метал не переходить повністю пасивний стан. Розчин відбувається по всій поверхні. Цей інгібітор не опосередковано, а безпосередньо впливає на кінетику анодної реакції; ефективність катодного процесу у своїй змінюється так само, що позначається характері зміни потенціалу. У широкій області концентрацій метаванадат натрію не впливає на електродний потенціал; останній залишається таким самим, як і у фоновому електроліті. При цьому різним швидкостям розчинення відповідають однакові значення потенціалу. Така ситуація може виникнути у двох випадках: по-перше, коли анодний процес протікає без будь-якого перенапруги (неполяризований анод), а катодний процес гальмується, але тоді $E_{\text{кор}}$ повинні рости; по-друге, коли спостерігається одночасно гальмування як катодної, і анодної реакції приблизно однаковою мірою. Останній механізм є найімовірнішим. Метаванадат не може змінити швидкість катодної реакції, оскільки він не призводить до суворої диференціації електрохімічних реакцій поверхнею електрода. Крім того, як показали дослідження, анодний процес інгібітором сповільнюється.

Вивчення залежності швидкості корозії від потенціалу методом хімічної пасивації показали, що поляризаційної кривої відсутня ділянка активного розчинення. При запровадженні перших порцій метаванадату натрію сталь перебуває межі активно-пасивного стану. Оскільки цей інгібітор у широкій області концентрацій не змінює площу, на якій протікає анодна реакція розчинення, він не збільшує ефективності катодного процесу. Зменшення швидкості корозії в умовах коли потенціал залишається постійним, пояснюється тим, що інгібітор при малих концентраціях гальмує обидві електродні реакції. Принаймні наближення концентрації інгібітору до захисної відзначається сильне зрушення потенціалу в позитивну сторону, тобто інгібітор починає переважно гальмувати анодну реакцію іонізації металу [103].

Метаванадат натрію в широких межах концентрацій не призводить до локалізації корозійного процесу, тому не посилює ні швидкість загальної корозії, ні її інтенсивність. Щодо цього він має переваги перед іншими інгібіторами. Його слід зарахувати до безпечних інгібіторів. Потенціал повної пасивації у метаванадату приблизно такий самий, як у інших інгібіторів. Звідси можна дійти невтішного висновку, що природа пасивуючого оксиду цих інгібіторів одна й та

сама.

Нітрити

Типовим інгібітором – окислювачем є нітрит натрію. Він сильно зрушує потенціал сталі у позитивну сторону, переводячи її у пасивний стан [88, 89, 92]. У присутності нітриту натрію значно зростає анодна поляризованість електрода. Пасивні властивості нітрит-іонів більшість авторів пов'язує з утворенням на поверхні сталі оксидної плівки Fe_2O_3 , яка ускладнює процес анодного розчинення.

В умовах мікроопераційного зберігання деталей, а також при зберіганні їх на складах рекомендується сталь обробляти або постійно зберігати в 5–10% розчині нітриту натрію. Час обробки – від 20 с до 5 хв. Обробка сталевих деталей 10% - ним розчином нітриту натрію оберігає їх від корозії приблизно протягом 1 місяця. Захист сталевих виробів від атмосферної корозії при тривалому зберіганні досягається пасивуванням їх у 20...25%-ному розчині нітриту натрію з подальшим сушінням повітрям з температурою 100...110 °С. Без агресивних іонів (дистильована вода) захисна концентрація нітриту натрію лежить, за даними різних авторів, в інтервалі 10^{-2} ... 10^{-1} ммоль/л.

Захисні концентрації нітриту натрію значно залежать від температури. Характер корозії в залежності від концентрації при високих температурах (50 ... 80 °С) такий же, як при кімнатній. Однак, стимулюючий вплив малих концентрацій за підвищених температурах виражено різніше.

Плівкоутворюючі інгібітори захищають метал, створюючи на його поверхні фазові або адсорбційні плівки. До них входять гідроксид натрію, карбонат натрію та фосфати. Найбільшого поширення набули фосфати, які широко використовують у системі господарських та комунальних стоків. Оптимальна концентрація становить 0,01...0,2 г/л.

Нітрит натрію при значеннях рН < 6 втрачає ефективність. Аналогічно, як і хромати, нітрит натрію є небезпечним інгібітором, оскільки він прискорює корозію у випадках, коли його концентрація недостатньо велика. Нітрит натрію є токсичною речовиною, негативно впливаючи на екологію та здоров'я людей, вражаючи органи травлення та печінку.

Фосфати

Фосфати широко застосовуються як інгібітори корозії, особливо у водонестачанні, системах охолодження та енергетичних установах.

Захисні властивості фосфатів знаходяться у прямій залежності від величини рН, який вони створюють: тринатрійфосфат, що має найбільш лужну реакцію, і тому краще захищає сталь від корозії ніж двоаміщений фосфат. Слабкі захисні властивості одноаміщеного фосфату обумовлені підкисленням середовища в результаті гідролізу. Так впливає з літературних даних, хоч це сумнівно.

Застосовуючи гексаметафосфат натрію у комбінації з кальцієм, можна забезпечити захист сталі при набагато меншій сумарній концентрації цих

інгібіторів порівняно з хроматом та нітритом натрію.

Пасиватори є добрими, але небезпечними інгібіторами. При неправильно вибраній концентрації у присутності іонів Cl^- або при невідповідній кислотності середовища вони можуть прискорити корозію металу, зокрема, викликати дуже небезпечну точкову корозію.

Неорганічні катодні інгібітори обмежують швидкість корозії металів шляхом підвищення перенапруги катодного процесу скорочення площі катодних ділянок.

Екрануючі катодні інгібітори – це сполуки, які утворюють на мікрокатадах нерозчинні сполуки, що відкладаються у вигляді зольюючого шару захисту. Інгібуюча дія цих речовин обумовлена присутністю в них катіонів Ca^{2+} , Zn^{2+} , Ni^{2+} , Bi^{3+} та ін. Для заліза у водному середовищі такими сполуками можуть бути сульфат та хлорид цинку, а частіше – бікарбонат кальцію.

Дикарбонат кальцію $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ – найдешевший катодний інгібітор, що екранує, застосовується для захисту сталі в системах водопостачання. У підруженому середовищі він утворює нерозчинні з'єднання CaCO_3 , що облягаються на поверхні та ізолюють її від електроліту.

1.5.2. Органічні водорозчинні інгібітори

Органічні сполуки – найчастіше інгібітори змішаної дії, тобто. вони впливають на швидкість як катодної, і анодної реакцій. Органічні інгібітори адсорбуються лише на поверхні металу, продукти корозії їх не адсорбують. Зазвичай вони мають у своєму складі атоми азоту, сірки та кисню [105, 106].

Аміни застосовують як інгібітори корозії заліза у водних середовищах [109...113].

Тиоли (меркаптани), а також органічні сульфіді та дисульфіді виявляють сильнішу інгібуючу дію порівняно з амінами. Основні представники цього класу – тіомочевина, бензотриазол, аліфатичні меркаптани, дибензидисульфоксид.

Широке застосування як інгібітори корозії знайшли органічні кислоти та їх солі. Наявність в органічних кислотах аміно- та гідроксильних груп покращує їх захисні властивості. Серед цієї групи особливо виділяють бензоат натрію (оптимальна концентрація – 0,01...0,05 моль/л). Переваги бензоату натрію ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) полягають у тому, що він захищає від корозії як сталь, а й деякі кольорові метали. Оскільки $\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$ не є окислювачем, мало ймовірно, щоб він міг посилювати корозію завдяки безпосередній участі в катодному процесі при недостатніх концентраціях, для повного придушення корозії. Крім того, на думку Гейтоса [3, 114], бензоат натрію, а також циннамат натрію ($\text{C}_6\text{H}_5\text{COONa}$) не утворюють на прогивагу неорганічним інгібіторам (силікати, карбонати, фосфати) нерозчинних сполук і з цієї причини вони також найімовірніше, не повинні призводити до локальної корозії. Завдяки цьому вони в широкій області концентрацій не викликають часткової пасивації електрода і не становлять

серйозної небезпеки навіть у тому випадку, коли концентрація інгібітора з яких-небудь причин знижується нижче захисної

Спирти, особливо багатоосновні, – ефективні інгібітори корозії: у водних системах охолодження – етиленгліколь, у морській та річковій воді – глюконат натрію [114].

Для нейтральних середовищ слід виділити групу інгібіторів для систем охолодження та водопостачання. Основне місце тут займають поліфосфати, полікарбонильні амінокислоти, так звані комплексо́ни – ЕДТА, НТА та ін. Комплексо́ни захищають метали тільки в твердій воді, де вони утворюють комплексні сполуки з катіонами Ca^{2+} та Mg^{2+} [115-118].

У системах охолодження та оборотного водопостачання побутового та промислового призначення перевага надається інгібіторам корозії, що запобігають утворенню солей та накипу.

Фахівцями Інституту фізичної хімії та електрохімії РАН розроблено склад для захисту металів від корозії в нейтральних середовищах, що містить, мас. ч.: неорганічні борати – 0,01 – 1,5; нітрит натрію – 0,01 – 1,5; арилкарбоксилат натрію – 0,01 – 0,3; олеат натрію – 0,01 – 1,0; фенілантранілат натрію – 0,01 – 1,0. Склад захищає від корозії чорні та кольорові метали у системах охолодження та атмосфері [115].

Інститут проблем нафтохімії переробки АН республіки Башкортостан отримав патент на композицію для інгібування корозії металів у нейтральних водних середовищах, що містить мас. %: фосфати етаноламінів або продуктів амінування дихлоретану аміаком – 45 – 75 і вільну ортофосфорну кислоту – 25 – 55. Застосування композиції дозволяє досягти ефективності захисту вуглецевої сталі 83 – 93% [116].

ТОВ «Екострон» запатентувало водорозчинний інгібітор атмосферної корозії, що містить жирні кислоти талової олії – 30 – 35 %, циклогексиламін – 15–20, діетиленгліколь – 30–50 і воду – до 100 %, використання інгібітора обладнання від корозії [118, 119, 120].

Висновки по розділу 1 та завдання дослідження

За результатами інформаційного огляду робіт, присвячених питанням збереження СГТ, встановлено, що при експлуатації машин та обладнання вони піддаються впливу комплексу різноманітних зовнішніх факторів. За студієм корозійних впливів їх можна поділити на три групи:

- атмосфера сільської місцевості;
- атмосфера тваринницьких комплексів;
- середовище мінеральних добрив та отрутохімікатів.

Щороку значні кошти витрачаються підтримки машино-тракторного парку у робочому стані. У той же час рівень технічної готовності парку машин становить лише 0,80...0,82. Зростають простоя машин внаслідок технічних несправностей, спричинених корозійно-механічними руйнуваннями.

Проведено аналіз факторів кожної групи та виявлено інтенсивність та характер руйнувань деталей машин залежно від матеріалу та їх функціонального призначення.

Визначено перелік деталей та складальних одиниць МТП, найбільш схильних до корозійно-механічного зносу.

Підвищити збереження СГТ можна внаслідок проведення комплексу організаційно-технічних заходів. Основними заходами, що забезпечують захист від корозії в процесі експлуатації, є своєчасне та ретельне очищення та миття СГТ.

Результати досліджень показали, що своєчасне промивання водою зменшує корозію у 3-6 разів.

Більш ефективним способом захисту від корозії СГТ, що працює в агресивних сільськогосподарських середовищах, є очищення та миття з подальшим промиванням водним розчином інгібітора. Дослідження показали, що швидкість корозії сталей у цьому випадку зменшується в 5-20 разів у порівнянні з неочищеними сталевими поверхнями та в 2-3 рази порівняно з очищенням та миттям без подальшого ополіскування розчинами інгібітору.

Аналіз існуючих на ринку водорозчинних інгібіторів показав їхню низьку ефективність, екологічну небезпеку для навколишнього середовища та токсичність для людини.

Уснуючі імпортовані водорозчинні інгібітори недоступні вітчизняному сільгоспвиробнику за економічними показниками.

Висновки з цього розділу дисертації дозволили сформулювати такі завдання досліджень:

Провести аналіз та вибрати органічні сполуки дифільної будови для отримання нового складу вискоелективного водорозчинного інгібітора корозії, нетоксичного та екологічно безпечного.

Розробити математичну модель та провести оптимізацію складу інгібітора.

Дослідити властивості нового інгібітора та визначити перспективи його використання як інгібуючої добавки в технічні рідини.

Вивести структурну формулу отриманої сполуки та визначити механізм захисної дії інгібітора.

Розробити робочу документацію для промислового виробництва та технологію операції очищення та миття із застосуванням інгібітора.

Провести техніко-економічну оцінку запропонованих рекомендацій.

РОЗДІЛ 2. ТЕОРЕТИЧНІ ОСНОВИ СТВОРЕННЯ ВОДОРОЗЧИННИХ ІНГІБІТОРІВ ТА ОПТИМІЗАЦІЯ ЇХ ФУНКЦІОНАЛЬНИХ ВЛАСТИВОСТЕЙ

2.1. Теоретичне обґрунтування та вибір хімічних інгредієнтів для водорозчинних інгібіторів

Корозія металів відбувається межі розділу фаз поверхню металу - рідина, газ [125, 126].

Оскільки поверхневі сили твердого тіла не врівноважені, за рахунок адсорбції газу відбувається насичення частини цих незбалансованих сил, що веде до зменшення вільної поверхневої енергії. Будь-який процес, що веде до зменшення вільної енергії, протікає мимовільно, тому адсорбції є мимовільними і супроводжуються зниженням вільної енергії системи (ΔG).

Відповідно до основ термодинаміки зміна тепломістку системи становить

$$\Delta H = \Delta G + T\Delta S$$

При адсорбції ΔG негативно. Це пояснюється тим, що до адсорбції молекули газу можуть рухатися в трьох вимірах, адсорбовані - тільки в двох, тому процес адсорбції супроводжується зниженням ентропії, і ΔS має негативне значення. Звідси випливає, що ΔH також негативна, тобто процеси адсорбції є екзотермічними [127].

Теплота, що виділяється при фізичній адсорбції, адсорбції співмірна з теплотою конденсації газів (2...3 ккал/моль), при хемсорбції - з теплотою утворення хімічних сполук (10 ккал/моль).

Частинки, що утворюють кристал, стримуються між собою силами валентності. Перебуваючи в обсязі, вони з усіх боків симетрично оточені подібними їм частинками, тому сили, що їх зв'язують, виявляються скомпенсованими і повністю насиченими.

У поверхні твердого тіла частинки мають ненасичені, спрямовані назовні вільні валентності, що утворюють силове поле. Така поверхня має ділянки особливо активні щодо адсорбції, що відрізняються сильним силовим полем. Встановлено, що кількість таких місць у поверхні зазвичай менше, ніж кількість її іонів, атомів або молекул, що її складають [125].

Адсорбційна здатність поверхні твердого тіла за цих умов залежить від кількості цих особливих в енергетичному відношенні місць на одиницю площі. При підвищенні температури середній час перебування молекул на поверхні зменшується, що веде до зменшення адсорбції. Виходячи з хімічної природи адсорбційних сил, вважає, що радіус їх дії малий і порівняний з розмірами молекул, тобто становить 10^{-8} см, і кожне особливе місце здатне утримувати тільки один атом або одну молекулу [128].

Вважається, що одновалентний метал утворює лише один оксид, багатовалентний - кілька різних оксидів, число яких дорівнює валентності металу.

У процесі окислення реагує метал набуває (постійно чи тимчасово) незвичайні валентності, отже число валентностей, якими може мати метал, який завжди відповідає нормальному числу окислених станів [129].

Кожен оксид має певну кристалографічну структуру, і обидва згадані типи іонів розподілені в ній у різних специфічних положеннях. Дві структури оксидів представлені рис. 2.1.

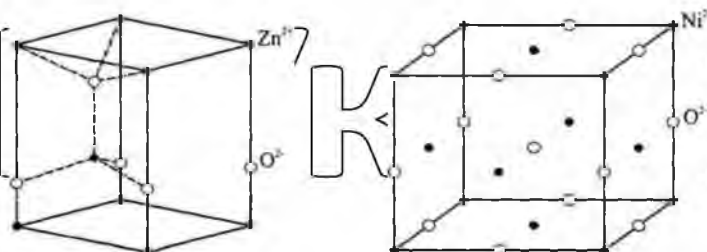


Рисунок 2.1 - Атомні моделі оксидів цинку та нікелю

Зручно розглядати іони металу і кисню у вигляді існуючих окремо, але взаємно проникають одна в одну, «ґрати». Якщо два різних оксиди мають однакову кристалографічну структуру, то розміри (параметри) дрібних осередків цих решіток, що повторюються, різні.

Сили, що проявляються при адсорбції, діють на малі відстані. Сили валентності зменшуються за показовим законом зі збільшенням відстані між адсорбованою молекулою та атомом поверхні; вандерваальсівські сили падають пропорційно шостому ступеню відстані. Тому насичена повним шаром адсорбованих молекул поверхню не в змозі утворити другий шар. Утворення другого шару можливе, якщо сили взаємодії між адсорбованими молекулами та молекулами у газовій фазі досить великі.

Відомо, що процес адсорбції є екзотермічним, тому кількість адсорбованої речовини має зменшуватись із підвищенням температури [130]. Більшість експериментальних даних з адсорбції газів та парів на твердих адсорбентах підтверджують це положення. Однак у ряді випадків трапляється протилежне явище, коли величина адсорбції зростає зі збільшенням температури [128]. Цей вид адсорбції Тейлор назвав "активованою адсорбцією".

Згідно з висліденими вище уявленнями, адсорбція може відбуватися під впливом вандерваальсівських сил і сил побічних або основних валентностей. Перші ведуть до фізичної адсорбції, другі – до хемосорбції.

Фізична адсорбція не носить специфічного вибіркового характеру, хемосорбція специфічна і визначається природою адсорбенту та газу, що адсорбується. Продукти, що утворюються при хемосорбції, є свого роду поверхневими хімічними сполуками. Їхнє утворення характеризується певною енергією активації (E). Не слід ототожнювати активовану адсорбцію лише з хемосорбцією. Нижче певної температури адсорбція може впливатися, оскільки у її основі лежать процеси, потребують певної енергії активації подолання енергетичного бар'єру. Такими процесами можуть бути повільна дифузія газу в

адсорбент, повільне його впровадження між кристалами, що утворюють полікристалічні зерна адсорбенту, та ін.

2.2. Отримання водорозчинних інгібіторів корозії на основі аміноспиртів

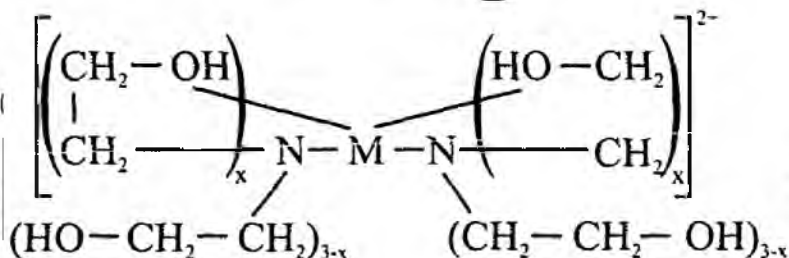
Етаноламіни представляють клас органічних водорозчинних сполук, що знайшли застосування як інгібітори корозії при між операційному зберіганні деталей, антикорозійних добавок в охолоджувальні рідини, антифризи, миючі засоби, а також при виробництві неізогених ІАР [133].

Завдяки своїм функціональним групам молекули ЕА здатні адсорбуватися на метали за рахунок водневих зв'язків, а також утворювати хімічні поверхневі сполуки (хемосорбція). Через вільну взаємодію неподілених електронів атома азоту з катіонами металу утворюються як нерозчинні, і розчинні комплексні сполуки [133, 134].

Катіони металів виконують роль координуючих центрів, а молекули етаноламінів - лігандів, пов'язаних з ними через неподілені електрони атома азоту та гідроксилу -ОН силами побічної валентності (без заміщення водню) [193].

Таким чином, етаноламін можуть координуватися або через кисень, або через азот. У роботі [135] показано, що триетаноламін утворює продукти приєднання типу $MX_2 \cdot 2N(C_2H_4OH)_3$ (де М - Co, Ni, Si, Cd, Pb, Ca, Mg і Sr), причому деякі з них гідратовані (Х-ОН).

Структура цього з'єднання може бути подана у вигляді



У цьому поєднанні присутні циклічні угруповання; Число цих циклів залежить від координаційного числа іона металу. У роботі [135] вивчено властивості комплексних сполук моно-, ді- і триетаноламіну з такими металами, як Сі, З і Fe. Результати досліджень показали, що етаноламіни можна застосовувати лише як інгібітори корозії чорних металів. Для захисту виробів із кольорових металів ці інгібітори непридатні, оскільки утворюють із нею легкокорозинні комплексні сполуки.

Другим недоліком аміноспиртів є підтримка життєдіяльності мікроорганізмів у робочих середовищах (мастильно охолодні рідини, технічні миючі засоби тощо). В якості фунгіцидів та антисептиків ефективним засобом є борна кислота H_3BO_3 . Продукти хімічної взаємодії із борною кислотою називаються боратами. Молекула борної кислоти дозволяє одержувати також

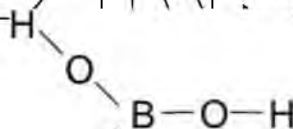
полімерні сполуки.

При синтезі таких сполук необхідно, щоб у процесі зростання полімерної молекули не відбувалося з'єднання зростаючих гілок і об'єднання молекул між собою, тобто молекули повинні мати здатність до самоорганізації та селективної взаємодії з атомами, молекулами, іонами і т. д. інших сполук.

«Молекулярне конструювання» таких молекул проводять за заздалегідь наміченим планом, наприклад, використовуючи реакційні групи трьох типів, які повинні задовольняти вимоги певної логічної схеми: кожна група не може реагувати з собою, і якщо в молекулі є два типи реакційних груп, то реакційна група молекули іншої сполуки може реагувати лише з однією з них.

Отримання боратів аміноспиртів відбувається за рахунок реакції конденсації між борною кислотою H_3BO_3 та етаноламіном (MEA, DEA та TEA).

Спочатку в реакційне середовище вмішують сполуку, що має два типи реакційних груп - етаноламін (MEA, DEA, TEA). До них додають H_3BO_3 , що має три однотипні реакційні групи.



У борній кислоті окремі молекули пов'язані між собою водневими зв'язками. Внаслідок цього вона має кристалічну будову аналогічно льоду (Рис. 2.3).

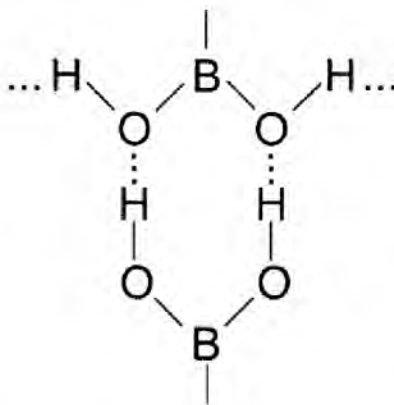
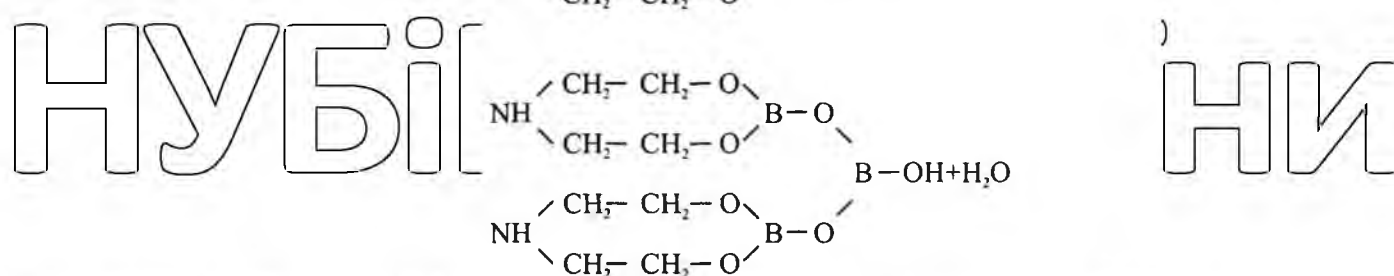
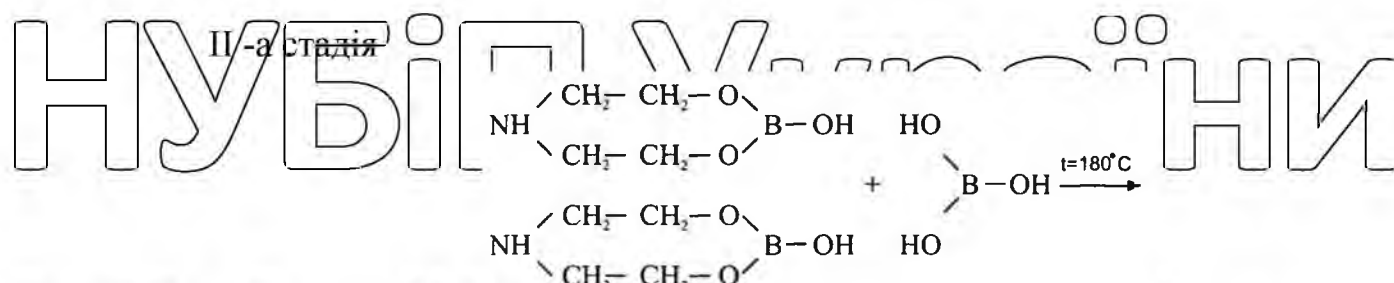
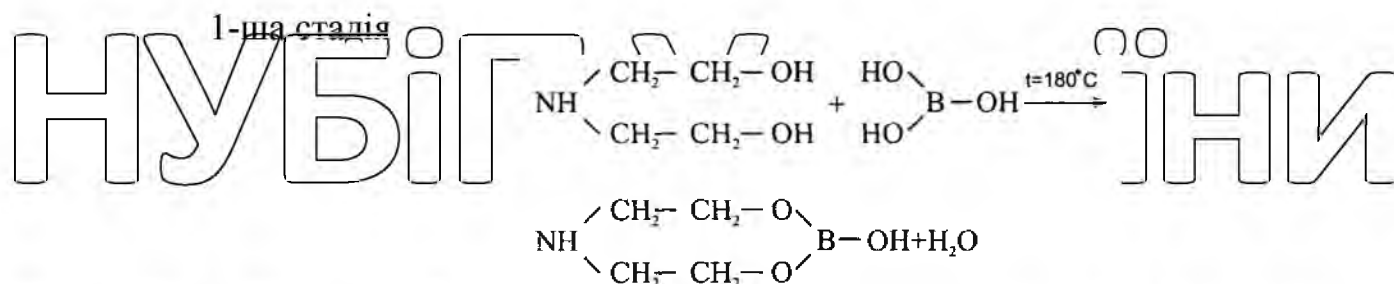


Рис.2.3. Структура борної кислоти

Енергія взаємодії водневого зв'язку становить 7... 15 ккал/моль, тому при підвищенні температури вище $100^\circ C$ H_3B легко руйнується. При цьому відбувається активація реакційної частини молекули, яка готова вступити в хімічну реакцію з гідроксильними групами етаноламіну за рахунок ковалентного зв'язку.

В результаті першої стадії полімеризації на кінцях молекул виявляється вільні гідроксильні групи, кожна з яких здатна знову реагувати з молекулою борної кислоти. Схеми перебігу таких реакцій при отриманні боратів діетаноламіну такі;

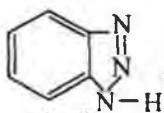


і т.д.
Реакція триває доти, доки не прореагує усі реагенти або не станеться насичення

В результаті збільшується молекулярна маса отриманих сполук, змінюється форма та жорсткість молекул, а також збільшується їхній діаметр. Це призводить до зміни фізико-хімічних властивостей продукту, таких як в'язкість, розчинність, щільність та ін.

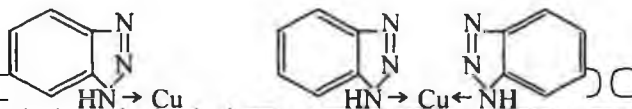
Збільшення діаметра молекул дозволяє отримати щільний адсорбційний шар інгібітору на поверхні металу, що надійно захищає її від корозії.

Для захисту кольорових металів доцільно використовувати 1, 2, 3 - бензотриазол (БТА)



БТА застосовують для інгібування корозії міді та її сплавів, вносять до антикорозійних складів у кількості 0,1...10% [98].

БТА утворює з катіонами міді комплексне з'єднання:



Катіони міді пов'язані в комплексному з'єднанні головною валентністю (заміщення Н) і побічною за рахунок неподілених атомів N. Отримана хелатна сполука нерозчинна і має підвищену стійкість. В результаті цього гальмується анодне розчинення міді та знижується швидкість іонізації кисню за рахунок

утворення адсорбційних плівок.

БТА важко розчинний у воді, що обмежує його застосування у водних розчинах. У складі борату БТА розчиняється у воді за позитивної температури без обмежень.

2.3. Математичне моделювання та оптимізація захисних властивостей водорозчинних інгібіторів.

Математичні методи все ширше використовують для моделювання та оптимізації, для планування експерименту та вирішення численних прикладних завдань у галузі розробки рецептур інгібіторів та технології їх використання при захисті металів від корозії [37-41].

Для оптимізації рецептури інгібітору було виготовлено 5% розчини боратів у воді. Як параметр оптимізації служить захисна здатність $y(z)$, як фактори: вміст діетаноламіну в складі – x_1 і борної кислоти – x_2 . Ухвалено рівняння регресії другого порядку виду:

$$y = b_0 x_0 + b_1 x_1 + b_2 x_2 + b_{11} x_1^2 + b_{22} x_2^2 + b_{22} x_1 x_2$$

В основу складання плану покладено ортогональне планування на трьох рівнях за кожним фактором. Число точок факторного простору складає:

$$M = K^n = 3^2 = 9, \text{ де } K - \text{число рівнів факторів та } n - \text{число факторів.}$$

Прискорені корозійні випробування для оцінки захисних властивостей консерваційних матеріалів були проведені за ГОСТ 9.054-75 у тигростаті Г-4 з автоматичним регулюванням параметрів вологості та температури з періодичною конденсацією вологи на зразках.

Використовували прямокутні пластини розміром 60x30x3 мм, які зачищали та полірували на шліфувальних колах різних розмірів без залучення паст до 6 класу чистоти. Перед випробуваннями зразки знежирювали ацетоном і спиртом, сушили і зважували на аналітичних терезах з точністю до $1 \cdot 10^{-4}$ г. Об'єм розчину становив не менше 15 см^3 на 1 см^2 площі зразка. Атмосфера – повітря. Тривалість дослідів – 30 діб.

Після експозиції електроди протравлювалися 28%-ним розчином HCL, що містить 1 г/л уротропіну і 1 г/л KCl, після чого промивалися водою, висушувалися фільтрувальним папером і оброблялися м'якою гумкою.

Швидкість корозії (K) оцінювали за втратами маси зразків з даних двох паралельних дослідів і визначали за формулою (1):

$$K = \frac{\Delta m}{S \tau} \quad (1)$$

де Δm – втрати маси зразків у процесі експерименту, г; S – видима площа поверхні зразка, м^2 , τ – час експозиції, год.

Ефективність інгібітора оцінювали за захисною дією (Z) за формулою (2):

$$Z = \frac{K_0 - K_{інг}}{K_0} \cdot 100\% \quad (2)$$
 де K_0 і $K_{інг}$ - швидкість корозії в неінгібованому та інгібованому розчинах відповідно.

Таблиця 2.2 – Результати експерименту

№ досвіду	Рівні факторів		Результати випробувань у паралельних дослідах		Середні дослідні значення функції відгуку \bar{y}
	Концентрація ДЕА m_1 , гр	Концентрація H_3BO_3 m_2 , гр	y_1	y_2	
1	200 (-)	20 (-)	40,77	40,85	40,81
2	280 (+)	20 (-)	7,73	11,65	9,69
3	200 (-)	100 (+)	21,08	25,59	23,34
4	280 (+)	100 (+)	31,32	28,13	29,73
5	240 (0)	60 (0)	46,35	60,28	53,32
6	280 (+)	60 (0)	50,23	43,01	46,62
7	200 (-)	60 (0)	22,30	27,31	24,81
8	240 (0)	100 (+)	50,13	39,19	44,66
9	240 (0)	20 (-)	39,76	35,64	37,70

Кодування рівнів факторів здійснюється за допомогою наступних відносин:

$$x_1 = \frac{m_1 - 240}{40}; \quad x_2 = \frac{m_2 - 60}{40}.$$

Таблиця 2.3 - Матриця планування функції двох аргументів на трьох рівнях у кодованих значеннях факторів

№ досвіду	Вільний член x_0	Рівні факторів		Середні дослідні значення функції відгуку \bar{y}
		x_1	x_2	
1	1	-1	-1	40,81
2	1	+1	-1	9,69
3	1	-1	+1	23,34
4	1	+1	+1	29,73
5	1	0	0	53,32
6	1	+1	0	46,62
7	1	-1	0	24,81
8	1	0	+1	44,66
9	1	0	-1	37,70
		$\sum x_{1j} = 0$	$\sum x_{2j} = 0$	$\sum 467,57$

Для моделі другого порядку необхідно зробити зсув квадратичних змінних на величину математичного очікування, після перетворення квадратичних змінних ортогональний план другого порядку набуде вигляду [142].

2.4. Визначення дисперсності інгібіторів у водних розчинах методом фотонної спектроскопії кореляційної

Дослідження дисперсності отриманих інгібіторів проведено методом динамічного розсіювання світла (фотонної спектроскопії кореляційної) з використанням корелятора Photocor-FC (Рис. 2.4, 2.5).



Рисунок 2.4 - Загальний вигляд корелятора Photocor-FC

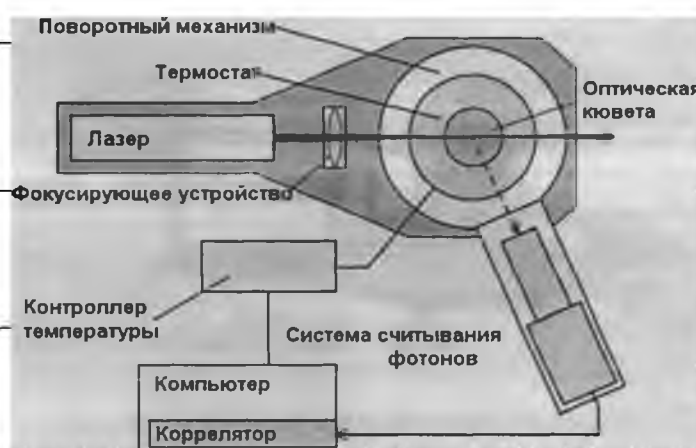


Рисунок 2.5 – Схема спектрометра динамічного розсіювання світла Photocor-FC.

Насамперед, розглянемо розподіл частинок за розмірами в дистильованій та технічній воді. Як видно з таблиці 2/6, у дистильованій воді присутні лише частинки менше 1 нм, швидше за все це сліди від розчинених у вихідній воді солей або атмосферних газів. У часі їх кількість практично не змінюється. У технічній воді розподіл частинок йде за двома напрямками - менше 1 нм - близько 20 - 25 % - швидше за все це розчинені гази і близько 130 - 150 нм - дійсні розчини розчинених мінеральних солей. З часом відбувається перерозподіл у бік більших частинок.

Інгібітор Борат у концентрації 0,2 г/л утворює у воді емульсію з широким фракційним складом частинок, причому з тривалістю знаходження емульсії у розчині збільшується концентрація крапель емульсії менших розмірів (Малюнок 2.6, Таблиця 2.7). Крім того, у складі інгібітору, мабуть, є нерозчинні домішки, що

утворюють частинки великих розмірів. При збільшенні концентрації Борату до 10 г/л розчині кількість нерозчинених домішок зростає. З тривалістю експерименту в розчині збільшується концентрація крапель менших розмірів, відповідно до рисунка 2.7 та таблиці 2.7. При концентрації Борату 50 г/л картина менш однозначна (рис. 2.8, Таблиця 2.7).

Таблиця 2.6 - Зміна розмірів частинок у технічній та дистильованій воді

Час, хв	технічна вода		дистильована вода	
	Відносні - одиниці	Діаметр частинок, нм	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм
0	0,302	0,880	1	0,756
	0,698	129,5		
10	0,490	0,480	1	0,880
	0,510	129,5		
20	0,490	0,480	1	0,756
	0,510	129,5		
30	0,419	0,305	1	0,559
	0,581	150,6		
40	0,419	0,305	0,949	0,480
	0,581	150,6	0,051	795,2
60	0,219	0,480	1	0,756
	0,781	129,5		
90	0,468	0,355	1	0,756
	0,532	129,5		
120	0,210	0,559	1	0,650
	0,790	129,5		
150	0,210	0,559	1	0,756
	0,790	129,5		
180	1	505,2	1	0,756
210	1	237,1	1	0,756
240	0,163	0,226	1	0,756
	0,837	150,6		
270	0,163	0,226	1	0,756
	0,837	150,6		
300	0,163	0,226	1	0,756
	0,837	150,6		

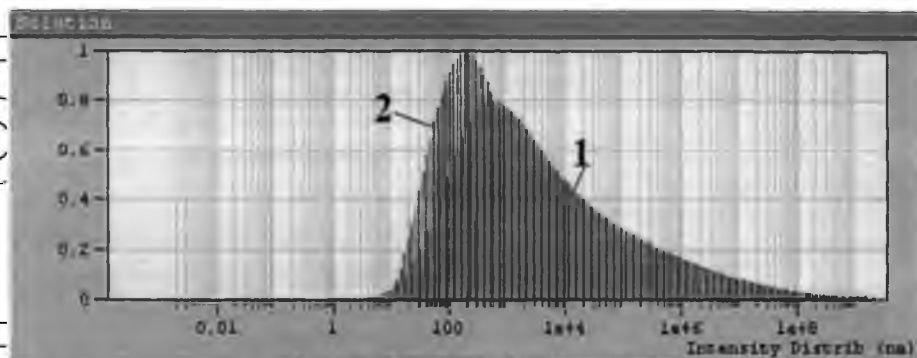


Рис. 2.6 - Розподіл частинок за розмірами у відносних одиницях інгібітора у водному розчині Борат (0,2 г/л) (дистильована вода) у початковий (1) та кінцевий момент часу (2).

Таблиця 2.7 – Зміна розмірів частинок інгібітору Борат у часі

Час, хв	Концентрація Борату у розчині, г/л					
	0,2 г/л		10 г/л		50 г/л	
	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм
0	1	557,0	1	963,2	0,005 0,995	14,67 508,1
10	0,135 0,865	1312,0 353,7	1	963,2	0,141 0,859	0,127 296,4
20	1	261,3	1	963,2	1	301,6
30	1	261,3	1	963,2	1	309,2
40	0,286 0,714	1,527 0,304	0,071 0,929	1,130 655,4	0,189 0,671 0,140	0,131 301,5 520,3
60	0,252 0,748	0,717 304,0	0,071 0,929	1,130 391,7	0,023 0,882 0,095	0,125 333,4 4370
120	0,224 0,776	0,834 193,1	0,269 0,731	1,453 289,4	0,239 0,761	0,126 311,0
180	0,639 0,361	1128,0 353,7	0,212 0,788	1,691 391,7	0,008 0,992 0,043	0,968 350,7 0,096
240	0,233 0,767	1776,0 411,4	1	289,4	0,853 0,104	298,6 8630
300	1	93,1	0,197 0,803	4,190 455,6	0,157 0,575 0,268	0,163 246,0 3722

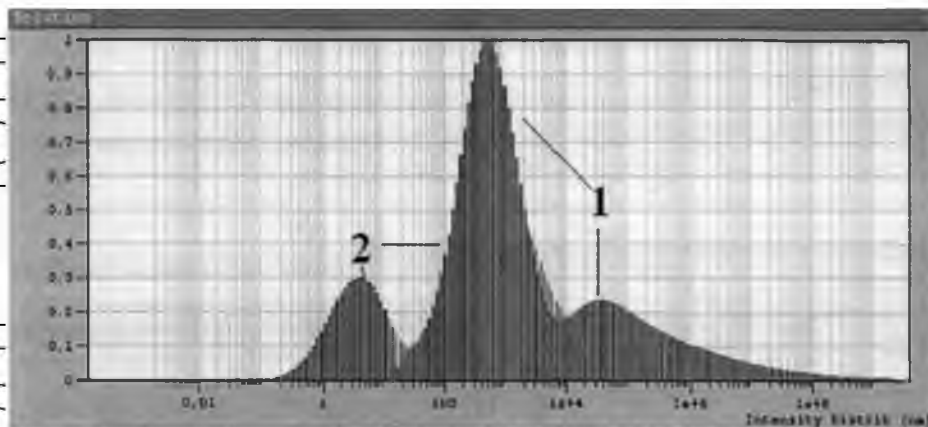


Рисунок 2.7 - Розподіл частинок за розмірами у відносних одиницях інгібітору Борат (10г/л) у технічній воді в початковий (1) та кінцевий момент часу (2).

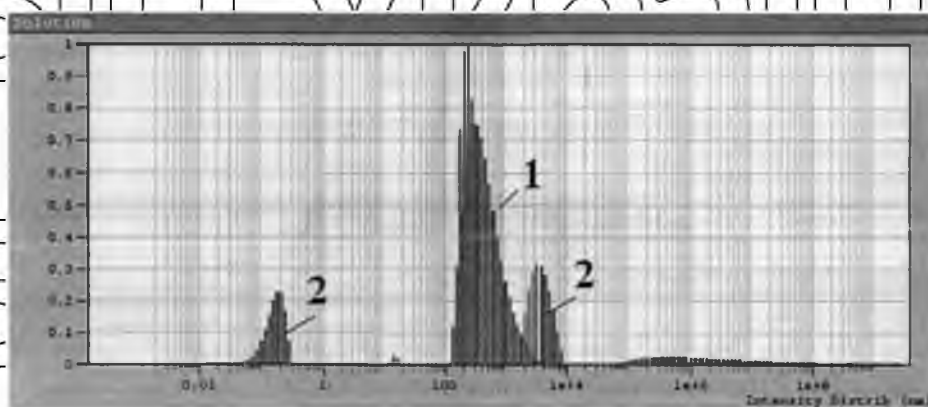


Рисунок 2.8 - Розподіл частинок за розмірами у відносних одиницях інгібітору Борат (50г/л) у початковий (1) та кінцевий момент часу (2).

Борат-М у воді також не утворює справжніх розчинів, як видно з малюнків 2.9, 2.10 та таблиці 2.8. Причому, наприклад, при концентрації водорозчинного інгібітора 0,2 г/л, розмір утворених ним крапель емульсії типу масла у воді знаходиться ще в більшому діапазоні розмірів, ніж у Бората. При збільшенні концентрації Борат-М до 50 г/л зростає вихідна концентрація більших частинок відповідно до малюнку 2.10, причому з часом відбувається їх подальша асоціація, хоча виникають краплі емульсії меншого розміру.

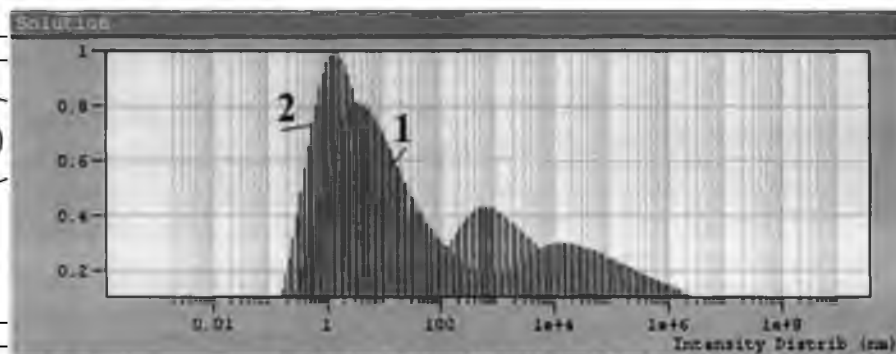


Рисунок 2.9 - Розподіл частинок за розмірами у відносних одиницях інгібітору Борат-М (0,2 г/л) у початковий (1) та кінцевий момент часу (2).

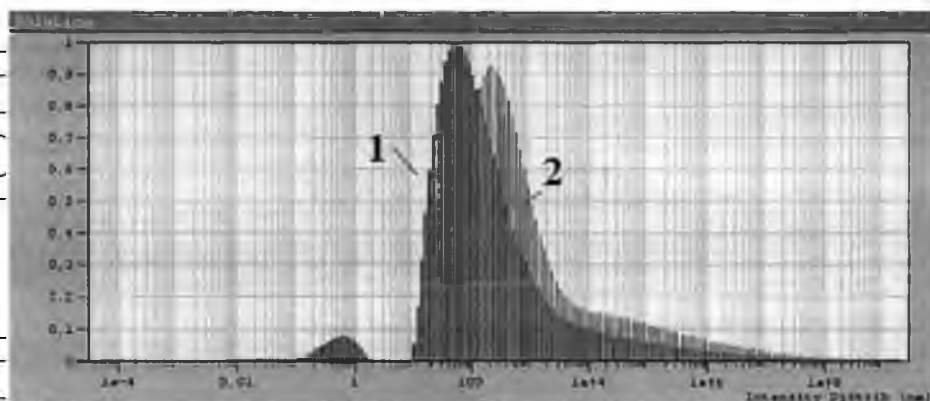


Рисунок 2.10- Розподіл частинок за розмірами у відносних одиницях інгібітору Борат-М (50 г/л) у початковий (1) та кінцевий момент часу (2).

Таблиця 2.8 - Зміна розмірів частинок інгібітору Борат-М у часі

Час, хв	Концентрація Борат-М у розчині, г/л			
	0,2 г/л		50 г/л	
	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм
0	0,698	21,08	1	57,3
	0,302	8944		
10	0,053	0,058	0,114	0,118
	0,210	15,58		
	0,548	95,68		
	0,189	3609		
20	0,192	13,39	1	67,08
	0,684	70,71		
	0,124	795,2		
30	0,300	18,12	0,236	0,105
	0,555	111,3		
	0,145	3103		
60	0,089	0,050	0,024	0,066
	0,216	15,58		
	0,544	82,25		
	0,151	3609		

120	0,020 0,859 0,121	2,537 44,91 5682	1	276,8
150	0,064 0,300 0,517 0,119	0,058 18,12 111,3 4199	1	236,5
180	0,085 0,009 0,852 0,054	0,067 2,181 44,91 1456	0,211 0,789	0,697 236,5
210	0,007 0,207 0,711 0,074	0,880 15,58 95,58 8944	1	324,0
240	0,016 0,721 0,263	0,305 60,78 5682	1	324,0
270	0,004 0,030 0,800 0,166	0,355 3,993 38,61 925,1	0,192 0,808	0,595 236,5
300	0,008 0,189 0,598 0,204	0,043 13,39 60,78 2293	0,033 0,967	0,595 236,5

Для вивчення впливу природи розчинника (технічна та дистильована вода) на розмір частинок інгібіторів були отримані порівняльні експериментальні результати, наведені в таблиці для уповільнювачів Борат-М і Борат в концентрації 5 г/л. Виявилось, що у випадку інгібітора Борат, не має значення в якій воді розчинений інгібітор, розподіл частинок подібно до дистильованої та технічної води. Тоді як Борат-М різниця істотна. У дистильованій воді великі агрегативні частинки з'являються для Борат-М тільки через 3 години після початку експерименту, тоді як у технічній воді, вони були спочатку, що очевидно пов'язано з наявністю розчинених солей, з якими уповільнювач утворює досить великі стійкі краплі емульсії.

Але слід мати на увазі, що на практиці нам доведеться мати справу з приготуванням інгібіторних розчинів у технічній воді.

Таблиця 2.9 Розподіл частинок за розмірами інгібіторів Борат-М та Борат (Сінг. 5 г/л) у технічній та дистильованій воді

Час, хв	Борат-М				Борат			
	водопровідна вода		дистильована вода		водопровідна вода		дистильована вода	
	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм	Відносні одиниці	Діаметр частинок, нм
0	0,698	21,08	0,070	0,058	0,576	0,559	0,006	0,167
	0,302	8944	0,930	44,91	0,424	28,53	0,994	33,19
	0,053							
10	0,210	0,058 15,58	1	38,61	0,305	0,123	0,066	0,078
	0,548	95,68 3609			0,695	60,78	0,934	70,71
	0,189							
20	0,192	13,39	0,003 0,015	0,058	0,305	0,123	1	70,71
	0,684	70,71	0,982	1,191	0,695	60,78		
	0,124	795,2		44,91				
30	0,300	18,12 111,3	0,134	0,050	0,305	0,123	0,009	1,874
	0,555	3103	0,020	8,507	0,695	60,78	0,991	52,25
	0,145		0,846	70,71				
60	0,089 0,216	0,050	0,133	0,043	0,305	0,123	0,009	1,874
	0,544 0,151	15,58	0,867	70,71	0,695	60,78	0,991	52,25
		82,25 3609						
120	0,020	2,337	0,050	0,078	0,305	0,123	0,006	0,305
	0,859	44,91	0,001	8,507	0,695	60,78	0,994	44,91
	0,121	5682	0,949	60,78				
150	0,064							
	0,300	0,058 18,12	1	44,91	1	60,78	0,137	0,050
	0,517	111,3 4199					0,863	38,61
180	0,067							
	0,085 0,009	2,181	0,074	0,043 60,78	0,215	0,143	0,104	0,050
	0,852 0,054	44,91	0,867	3609	0,785	60,78	0,896	82,25
210	0,007 0,207	0,880	0,034 0,003	0,058				
	0,711	15,58	0,951	0,880	1	82,25	0,024	0,123
	0,074	95,58	0,012	44,91			0,976	52,25
240	0,016		0,071					
	0,721	0,305	0,004 0,857	0,058 3,433	0,410	0,143	0,083	0,058
	0,263	60,78 5682	0,069	52,25 4884	0,590	60,78	0,013	2,951
270	0,355							
	0,004 0,030	3,993	0,015	8,507	0,410	0,143	0,093	0,067
	0,800 0,166	38,61	0,985	60,78	0,590	60,78	0,907	52,25
300	0,008 0,189	0,043 13,39	0,013	0,078	0,029	0,355	0,015	2,537
	0,598 0,204	60,78 2293	0,010	9,896	0,971	60,78	0,985	60,78
		925,1	0,977	60,78				

2.5. Механізм захисної дії водорозчинних інгібіторів корозії

Вочевидь, немає єдиного механізму, що пояснює дію органічних інгібіторів. Фізична адсорбція, хемосорбція, катодна та анодна поляризація, структура молекул, кількість та вид функціональних груп - всі ці фактори повинні бути взяті до уваги.

Молекула інгібітора складається з полярної та неполярної частини. Полярна частина молекули інгібітору бере участь в адсорбційному процесі. У першому етапі відбувається фізична адсорбція молекул під впливом дальньої діючої сили Ван-дер-Ваальса, з наступною хемосорбцією.

Хемосорбція молекул інгібітора відбувається через утворення координаційних ковалентних зв'язків з поверхневими атомами металу, через що інгібітор діє як донор електронів, а метал як їхній акцептор. При адсорбції на поверхні перехідних металів, що мають незавершені d -підшари, металеві іони є акцепторами електронів.

Функціональні групи, що містять елементи V і VI групи періодичної системи (N, O) мають неподілені електронні пари і виконують функцію донорів електронів.

Слід зазначити, якщо міцність зв'язку «метал-інгібітор» наближається до хімічної, можна спостерігати руйнування решітки металу. В результаті інгібуюча дія даної сполуки переходить у стимулюючу, що ми спостерігаємо у разі використання аміноспиртів для інгібування кольорових металів. В даному випадку комплексне з'єднання за рахунок донорно-акцепторного зв'язку формує розчинну плівку у воді.

Використання в рецептурі інгібітору молекули бензотріазолу з циклічною структурою радикалу дозволяє отримати комплексну сполуку, що інгібує корозію кольорових металів. У цьому випадку можна припустити, що захисний ефект залежить від полярних властивостей молекули в цілому, оскільки вони визначають реакційну здатність молекули.

Якість функціональних груп, причому як однотипних, так і мають різну хімічну будову, у молекулі інгібітору забезпечує міцність адсорбційного зв'язку «поверхня металу-інгібітор». Отже, захисна дія інгібітора зростає.

Так для аміноспиртів з кількістю функціональних груп 2, 3, 4 ефективність захисту збільшує в ряду відповідно моноетаноламін, діетаноламін, триетаноламін.

Таким чином, захисна дія таких інгібіторів зумовлена трьома факторами:

- фізична адсорбція на поверхні металу;
- хімічна адсорбція з утворенням комплексних сполук;
- освітою комплексів з обмеженою окисною здатністю.

Кожен із цих чинників залежить від полярних властивостей молекул. Зміна електронної густини на адсорбційному центрі відбувається за зміни кожного з трьох перерахованих факторів.

У нашому випадку молекула інгібітора утворює донорно-акцепторний

комплекс на поверхні оксиду металу з певним ступенем заповнення, при цьому донор або акцептор знаходиться на певній відстані від поверхні оксиду, в якому локалізовано протилежний знак. Електростатичні поля, що виникають при цьому, впливають на іонне перенесення аніонів і катіонів металу через межі розділу «метал-оксид» і «середовище-оксид», інгібітор донорного типу пригнічує анодний процес.

Полімеризація молекул аміноспиртів за допомогою молекули борної кислоти в результаті реакції конденсації надає інгібітору біоцидних властивостей і змінює розмір молекули в діаметрі. Збільшення молекул в діаметрі дозволяє отримувати щільнішу упаковку при їх адсорбції на поверхні, тим самим підвищувати інгібуючу дію.

Витіснення води з поверхні металу інгібітором відбувається в такий спосіб. Вода на поверхні може адсорбуватися за двома типами, де метал є акцептором вільної пари неподілених електронів кисню води та Me^+ , де метал - донор електронів для водню води. Відповідно, адсорбція інгібітора протікає по електронодонорному або протонодонорному механізму.

Електронодонорні інгібітори витісняють адсорбовану воду першого типу. Протонодонорні інгібітори можуть або приєднуватись до води, або заміщати її на поверхні металу. Отже, поверхнева активність інгібітора визначається як електронної щільністю на гетероатомі, а й наявністю активних Н-атомів. У нашому випадку функціональні групи мають активний Н-атом.

Висновки за розділом 2

Аналіз фізико-хімічних процесів на межі розділу фаз метал-рідина, газ, визначив напрямок зі створення хімічних сполук, що інгібують корозійні процеси.

Виявлено органічні сполуки з великою реакційною здатністю, що відкриває певні можливості для наукового цілеспрямованого пошуку та синтезу нових інгібіторів із заданими властивостями.

Розроблено технологію нових органічних сполук, що є продуктом конденсації борної кислоти та аміноспиртів.

За допомогою математичного моделювання було проведено оптимізацію захисних властивостей інгібітора.

Отримано структурні формули нових сполук, що дозволило описати механізм захисної дії інгібіторів залежно від структури молекули, виду та кількості функціональних груп, полярності молекули та енергії взаємодії у системі «метал-інгібітор».

Дослідження дисперсності отриманих інгібіторів методом динамічного розсіювання світла показало, що розміри частинок у розчині мають широкий спектр. Більше 70% частинок, що є молекулярними сполуками в результаті полімеризації та водневих зв'язків, мають середній розмір близько 300 нм. Отже, в результаті адсорбції такі молекули закривають велику поверхню і надають

інгібітору дію, що скрапує.

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

РОЗДІЛ 3. ПРОГРАМА ТА МЕТОДИКА ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

3.1. Програма дослідження процесів корозії

При дослідженні процесів корозії вплив агресивних середовищ можна моделювати на зразках з різних металів з урахуванням значущих факторів (лабораторні випробування), деталях та складальних одиницях на кліматичних станціях, на дослідних зразках техніки (випробування у природних умовах). Випробування можуть бути тривалими та прискореними. Часто застосовують експрес-методи [146, 147, 148].

Класифікація корозійних випробувань наведено рис 3.1.

При експлуатації та зберіганні металовиробів використовують візуальний метод, він дозволяє встановити зміну мікрогеометрії поверхні металу та захисного покриття, адгезію останнього (здуття, розтріскування, відшаровування), вид корозійного руйнування. Його використовують для оцінки суцільної корозії та деяких видів місцевої корозії: суцільної, точкової та ін. Місцеву корозію оцінюють по глибині уражень і площі поверхні [149].

Зазвичай з метою оцінки корозійного ураження використовують десятибальну шкалу корозійної стійкості.

Недолік розроблених раніше шкал – розбіжність у значеннях корозійних балів. Розроблено універсальну шкалу оцінки стану металовиробів, за якою корозійний стан оцінюють відповідною групою стійкості (0-V) або в балах (0-10). Елементи конструкції, що не піддаються корозії в умовах експлуатації, відносять до нульової групи (цілком стійкі) і оцінюють в 0 балів. При інтенсивному перебігу корозійних процесів руйнування металів відносять до п'ятої групи (цілком нестійкі) і оцінюють у 10 балів.

Про початкові стадії загальної корозії блискучих металевих поверхонь можна будувати висновки щодо зміни коефіцієнта відбиття світла, заміряючи величину фотоструму за допомогою фотоелектричних блискомерів ФБ-2, ФМ-58 та ін.

Металографічні методи дозволяють виявляти початкові стадії структурної корозії. Їх застосування можливе в умовах експлуатації металовиробів без відбору зразків.

Хімічні та електрохімічні методи дозволяють ідентифікувати склад металу елементів конструкції та продуктів корозії, визначити кислотність середовища, оцінити якість покриттів, виявити анодні та катодні зони в умовах нерівномірної та місцевої корозії металів, гетерогенні включення в металі, що виходять на його поверхню, використовуючи краплинний спосіб із застосуванням відповідного розчину або накладання вологого індикаторного панелю.

Методи механічних випробувань полягають у порівнянні механічних властивостей металу до та після корозії. Вони включають випробування на розтяг, вигин, ударну в'язкість. У окремих випадках визначають інші механічні властивості металу (межа витривалості, плинності та інших.).

Іноді металовироби випробовують на міцність повітрям та водою. При таких випробуваннях фіксують граничні значення тиску робочого тіла (повітря, рідини), якими розраховують зусилля руйнування конструкції для порівняння зі стандартними.

Випробування дозволяють встановити вплив умов експлуатації та корозійних процесів на міцнісні та інші фізико-механічні характеристики елементів конструкції.

Відомі такі критерії оцінки корозійних ефектів:

- осередковий показник корозії (k_n) - кількість корозійних осередків, що виникають на одиниці металевої поверхні за певний проміжок часу в даних умовах експлуатації;

- глибинний показник корозії (k_p) - характеризує середню або максимальну глибину корозійного руйнування металу за певний час експлуатації виробів, наприклад, мм/рік; для вимірювання піттинг може бути використаний індикатор підвищеної чутливості;

- Показник схильності металу до корозії (k_c) - Термін експлуатації (випробування) до початку корозійного процесу, год. Початок корозійного процесу визначають станом поверхні металу, при якому корозійне ураження досягло 1% площі;

- показник зміни маси металу (k_m) - зменшення чи збільшення маси металу під час експлуатації (випробування) за рахунок втрат або зростання продуктів корозії, $г/(м^2 \cdot ч)$;

механічний показник корозії, наприклад міцності, що характеризує зміну межі міцності металу за час експлуатації, %;

електричний показник корозії, наприклад струмовий, що відповідає швидкості корозійного процесу $мА/см^2$ або показник зміни електроопору поверхні металу за час експлуатації, % [20].

Різноманітність факторів корозійних процесів та механізмів їх перебігу потребує індивідуального підходу до вибору методу корозійних випробувань та оцінки корозійних уражень.

Методи прискорених випробувань повинні враховувати умови експлуатації, зберігання, зокрема основні значущі фактори. Прискорення корозійного процесу при цьому не можна досягти за рахунок зміни його механізму, наприклад, введенням агресивнішого компонента іншої природи. Режим випробування необхідно підібрати таким чином, щоб забезпечувалася висока швидкість корозії протягом усього випробування.

Прискорення процесу атмосферної корозії можна досягти створенням умов періодичної конденсації вологи лежить на поверхні виробів, підвищенням концентрації корозійного компонента. Прискорення процесу мікробіологічної корозії може бути досягнуто застосуванням температурного (вологісного) режиму, живильного середовища та штамів мікроорганізмів, що викликають при експлуатації найбільш інтенсивні руйнування.

Використання для прискорення корозії підвищеної температури є допустимим при врахуванні інших факторів. Фактор температури впливає на час контакту електроліту з металом, при цьому корозійні ефекти можуть бути низькими в дії високих температур. Тому застосування температурного чинника з метою прискорення корозії можливе з урахуванням фактора зволоження поверхні.

Результати прискорених випробувань можуть бути використані для прогнозування реальних корозійних процесів лише в тому випадку, якщо адаптовані моделі останніх. Слід уникати методів прямої екстраполяції за коефіцієнтами жорсткості.

Експрес-методи дослідження корозійних процесів під час експлуатації та ремонту СГТ займають особливе місце.

Рекомендовані методи корозійних випробувань та показники оцінки різних видів корозії наведено в таблицях 3.1 та 3.2.

НУБІП України

Таблиця 3.1 – Класифікація методів дослідження корозійних процесів [146]

Метод та досліджувана характеристика	Тип випробувань	Показник корозії
Методи прямого дослідження корозійних процесів		
Метод візуального спостереження	Лабораторні, натурні та експлуатаційні - випробування	Якісно порівнянням фото, замальовок, описів процесів та поточного стану об'єкта
Хімічні методи: крапельний метод накладенням вологого індикаторного паперу проведенням хімічного (спектрального, рентгенографічного) аналізу металу та продуктів корозії після експлуатації конструкції	Експрес-методи ідентифікування металів та продуктів корозії. Кількісне визначення - хімічного складу продуктів корозії на зразках елементів конструкції після лабораторних та експлуатаційних - випробувань	Якісно за характером реакції, зміни кольору тощо. Показник складу продуктів корозії
Метод фіксації корозійних центрів: час появи першого корозійного центру відносна площа корозійного ураження глибина корозійного вогнища	Лабораторні, натурні, обмежено експлуатаційні (для місцевої корозії)	Показник схильності до корозії Осередковий показник корозії Глибинний показник, мм/рік
Гравіметричний метод: втрата маси збільшення маси	Лабораторні, натурні випробування зразків: можливе видалення продуктів корозії; продукти корозії малорозчинні та мають достатню адгезію	Показник зміни маси металу, г/(м ² год)
Методи непрямого дослідження корозійних процесів		

<p>НУБІП</p> <p>Об'ємний метод</p>	<p>Лабораторні випробування зразків: при водневій деполаризації (виділення водню), при кисневій</p>	<p>Об'ємний показник корозії, $\text{см}^3/(\text{см}^3 \cdot \text{год})$</p>
<p>НУБІП</p> <p>Метод світлових ефектів</p>	<p>деполаризації (поглинання кисню) Лабораторні, натурні, експлуатаційні випробування (для визначення початкових стадій процесів корозії)</p>	<p>Показник зміни відбивної спроможності, %/рік</p>
<p>НУБІП</p> <p>Метод фотостимульованої електронної емісії (ФЕЕ)</p>	<p>Лабораторні випробування початкових стадій атмосферної корозії</p>	<p>Показник корозії щодо загасання ФЕЕ</p>
<p>НУБІП</p> <p>Механічні методи</p>	<p>Лабораторні випробування зразків після проведення процесів корозії у лабораторних, натурних та експлуатаційних умовах для</p>	<p>Механічний показник корозії, % Показник зміни міцності або відносного подовження зразка за час t</p>
<p>НУБІП</p> <p>Метод теплового ефекту</p>	<p>структурної та інших видів корозії щодо зміни механічних характеристик</p>	<p>Тепловий показник корозії, Дж/(см^2 діб)</p>
<p>НУБІП</p> <p>Електрохімічні методи: зміна електродних потенціалів</p>	<p>Лабораторні випробування у разі проведення енергетичних - корозійних процесів</p>	<p>Показник корозії з електрохімічних характеристик.</p>
<p>НУБІП</p> <p>аналіз поляризаційних кривих визначення поляризаційного опору Фіксація змін характерних параметрів середовища, спричинених</p>	<p>Лабораторні методи при дослідженні електрохімічної корозії</p>	<p>Струмівий показник корозії, $\text{мА}/\text{см}^2$</p>

<p>процесами корозії</p> <p>Електричні (контактні) методи:</p> <p>фіксація змін смічного опору постійного струму чи струму низької частоти при корозії</p> <p>фіксація змін опору змінного струму середньої та високої частоти з використанням поверхневого ефекту при корозії</p>	<p>Лабораторні, натурні та експлуатаційні методи випробування зразків та елементів конструкцій (особливо для атмосферної корозії).</p> <p>Методи прийнятні для автоматичного та дистанційного виміру параметрів</p>	<p>Показник корозії щодо зміни електроопориву, %</p>
<p>Електромагнітні методи, що включають:</p> <p>фіксацію змін опору металу магнітному потоку (зміні щільності магнітного потоку)</p> <p>струмовихровий метод вимірювання згасання НВЧ електромагнітного поля, що розповсюджується уздовж коро діруючої поверхні, або під кутом до неї</p>	<p>Лабораторні, натурні та експлуатаційні, що відрізняються можливістю безконтактних вимірювань.</p> <p>Токовихревий метод може бути використаний для вимірювання піттингової та структурної корозії.</p> <p>Методи прийнятні для автоматичних вимірювань корозії</p>	<p>Показник корозії зміни магнітного потоку, %</p>
<p>Ультразвукові методи:</p> <p>по згасання або розсіювання поверхневих ультразвукових хвиль шляхом суцільного прозвучування металу резонансний</p> <p>ультразвукова інтроскопія</p>	<p>Лабораторні, натурні та експлуатаційні випробування корозії металів у рідких та газоподібних середовищах</p>	<p>Показник корозії щодо зміни параметрів ультразвукових коливань, %</p>
<p>Радіоізотопні методи:</p> <p>щодо зменшення інтенсивності випромінювання зразка в процесі корозії</p> <p>щодо зростання інтенсивності радіоактивних продуктів корозії у воді по накопиченню радіоактивного ізотопу корозійно-активного компонента середовища на</p>	<p>Для визначення дуже малих швидкостей корозії протягом тривалого проміжку часу, переважно в лабораторних умовах</p>	<p>Показник корозії щодо зміни радіоактивності - середовища, продуктів корозії або поверхні металів, %</p>

поверхні зразка	Особливо ефективні для деяких видів корозії (структурної, пігтингу, ножовий та ін.) як у лабораторних, так і в експлуатаційних умовах	Якісно, порівнянням фото, шліфів, рентгенограм тощо.
Оптичні методи: металографічний рентгенографічний електронографічний інфрачервоний спектроскоп.	Лабораторні дослідження - корозійних процесів - випромінювання структурних неоднорідностей, зокрема, визначення глибин і розмірів корозійних виразок, раковин тощо.	
Радіографічні методи: за результатами просвічування зразка проникаючим випромінюванням нейтронорадіографічний метод	При дослідженні процесу корозійного зносу.	
електронномікроскопічна авторадіографія	Дослідження розподілу водню в сталях за допомогою застосування радіоактивного ізотопу водню — тритію	

Таблиця 3.2 - Класифікація та методи визначення показників корозії [147]

Вид корозії	Найменування	Одиниця виміру	Принцип визначення
1	2	3	4
Поверхнева рівномірна	Втрата маси на одиницю площі поверхні	г/м ²	Обчислення за втраченою масою та площею поверхні зразка
	Зменшення розмірів	ММ, мкм	Вимірювання або обчислення втрати маси
	Швидкість втрати маси	г/(м ² ·год), г/(м ² ·сут)	Обчислення
	Швидкість зменшення розмірів	мкм/год, мкм/доб у,	

		мм/год, мкм/рік, мм/рік	
	Глибина проникнення : місцева середня максимальна екстремальна	мкм, мм	Вимірювання або послідовне - видалення шарів металу
Поверхнева нерівномірність	Коефіцієнт нерівномірності		Обчислення
	Ступінь поразки поверхні	%	Вимірювання за допомогою сітки квадратів
	Швидкість проникнення	мкм/год, мкм/доб у мкм/рік, мм/рік	Обчислення
Структурна	Глибина проникнення	мкм, мм	Вимірювання
Міжкристалітна	Швидкість проникнення	мкм/год, мкм/доб у мкм/рік, мм/рік	Обчислення
Виборча	Ступінь поразки поверхні корозією	%	Вимірювання за допомогою сітки квадратів
Пошарова	Відносна довжина торців розшарування	%	Вимірювання
Корозійне розтріскування	Критична статична напруга	Па	Механічні випробування з додатком до зразків заданих статичних напруг
	Час до руйнування	год, добу	
	Критична динамічна - напруга	Па	Механічні випробування із додатком до зразків заданих динамічних напруг
Корозійна втома	Кількість циклів до руйнування	-	
Усі види корозії	Зміна зовнішнього вигляду	-	-

Зміна механічних властивостей	%	Визначення відповідних властивостей металу до та після корозійних випробувань
Зміна перехідного опору		
Зміна теплових властивостей		
Зміна оптичних властивостей		
Зміна електричної провідності		

Показники рівномірної поверхневої корозії. Розраховується втрата маси на одиницю площі поверхні (P_m)

$$P_m = (m - m_1) \times 10^4 / S, \quad (3.1)$$

де m - маса зразка до випробування;

m_1 - маса зразка після випробування та видалення продуктів корозії;

S - площа поверхні зразка.

Зразок до і після випробування зважують з похибкою не більше 0,010 г для зразків масою понад 200 г.

Розміри зразка вимірюють з похибкою трохи більше 0,1 мм, а площу поверхні обчислюють з точністю 0,1 см².

Зменшення розмірів L_r , мкм, визначають прямим вимірюванням зменшення певного розміру зразка або обчислюють за формулами (3.2), (3.3), мм:

$$L_r = P_m / \rho \quad (3.2)$$

$$L_r = P_m / (\rho \cdot 10^3) \quad (3.3)$$

де ρ - густина металу, г/см³.

Прямий вимір зменшення розмірів рекомендують використовувати для оцінки результатів корозійних випробувань великих зразків або зразків зі складною геометричною формою поверхні.

Допускається застосовувати методи контролю, що не руйнують.

При визначенні зменшення розмірів розрахунковим шляхом необхідно враховувати спосіб впливу корозійного середовища - односторонній чи двосторонній.

3.2. Методики експериментальних досліджень захисних властивостей водорозчинних інгібіторів корозії

При вивченні захисних властивостей інгібіторів та розробці технологій їх застосування проводять серії випробувань у різних умовах [48]:

прискорені лабораторні на зразках в ексикаторах, корозійній камері та в об'ємі електроліту (рисунок 3.2);

лабораторно-стендові (циклічні з перепадом температур до 100°C , в агресивних середовищах SO_2 , H_2S і т. д.) на зразках і деталях малих геометричних розмірів (рисунок 3.2);

прискорені кліматичні на зразках та деталях у кліматичній камері (рисунок 3.3);

натурні кліматичні на зразках, деталях, складальних одиницях, агрегатах та машинах на кліматичних випробувальних станціях (рисунки 3.3, 3.4) [49].



Рис 3.2 – Устаткування для проведення лабораторних корозійних випробувань;

a – ексикатор, *б* – термовологокамера



Рисунок 3.3 – Кліматична шафа для проведення прискорених кліматичних корозійних випробувань



Рис. 3.4 Натуральні дослідження зразків



Рис. 3.5. Натуральні дослідження деталей і збірних одиниць на



Рис. 3.6. Натуральні дослідження збірних одиниць і агрегатів на

НУБІП України



Рис. 3.7. Natural testing of vehicles at climatic test stations

Складність та багатофакторність корозійних процесів визначає і складність всього циклу досліджень та випробувань, пов'язаних з розробкою та впровадженням інгібіторів. Практика показує, що неспроможна існувати одного чи кількох інгібіторів, придатних всім випадкам. Навпаки, кожен конкретний випадок вимагає застосування спеціального інгібітора, розробленого для даних специфічних умов.

Метою лабораторних досліджень є всебічне вивчення властивостей контактних ІЧ стосовно заданих умов та виявлення за допомогою експрес-методів найбільш ефективних з них для подальших натурних випробувань.

Стадія лабораторних досліджень включає низку послідовних етапів:

- Визначення ефективності захисної дії електрохімічними методами;
- Вимірювання швидкості корозії та ефективності дії інгібіторів гравіметричним або аналітичним методами;
- Отримання порівняльної оцінки здатності інгібіторів захищати вироби від атмосферної корозії.

Будь-який етап може включати один або кілька методів. Розглянемо окремо кожен із методів випробувань інгібіторів

3.2.1. Методика електрохімічних досліджень

Електрохімічні методи визначення швидкості корозії засновані на результатах поляризаційних вимірювань, одержуваних найчастіше за допомогою потенціостатів або різного роду корозиметрів [150]. Перевага цих методів проявляється у можливості оцінити механізм процесів. Їх недоліком є не повна адекватність одержуваних результатів і теоретичних уявлень, що використовуються при їх інтерпретації, які не можуть враховувати всю складність явищ, що відбуваються на поверхні.

Дослідження проводили у триелектродному електрохімічному осередку зі скла «Пірекс» з розділеними шліфом анодним та катодним просторами. Використовували електрохімічний вимірювальний комплекс фірми Solartron (Великобританія), що складається з аналізатора імпедансу SI 1255 і SI 1287 потенціостата (рисунк 3.6).



Рис. 3.9. Електрохімічний вимірювальний комплекс фірми Solartron (Великобританія)

Робочий електрод - вуглецева сталь Ст.3 (склад, %: Fe - 98,36; C - 0,2; Mn - 0,5; Si - 0,15; P - 0,04; S - 0,05; Cr - 0,3; Ni - 0,2; Cu - 0,2) ($S_{\text{пл.}} = 0,14 \text{ cm}^2$), армована в оправлення з епоксидної смоли ЕД-5 з затверджувачем поліетиленполіаміном. Зразки полірували до 6 класу чистоти і знежирювали поспідовно ацетоном і спиртом.

3.3 Висновки

В третьому розділі магістерської роботи розроблена методика лабораторних та натуральних досліджень для визначення впливу інгібіторів на збереженість металевої поверхні.

РОЗДІЛ 4. РЕЗУЛЬТАТИ ЕКСПЕРИМЕНТАЛЬНИХ ДОСЛІДЖЕНЬ

4.1. Дослідження захисних властивостей водорозчинних інгібіторів

Борат-М та Борат

4.1.1. Дослідження методом поляризаційного опору

Особливий випадок спостерігається тоді, коли в результаті взаємодії металу та компонентів корозійного середовища утворюється поверхнева плівка, що має досить високу захисну ефективність. Якщо при введенні інгібітора захисна здатність зростає, величина Z визначається властивостями не тільки інгібітора, а захисної системи «фазова плівка-інгібітор». У зв'язку з цим запропоновано метод оцінки вкладів кожної зі складових такої системи. У часі оцінюються швидкість корозії металу в неінгібованому та інгібованому середовищі відповідно до рисунка 4.1 [52].

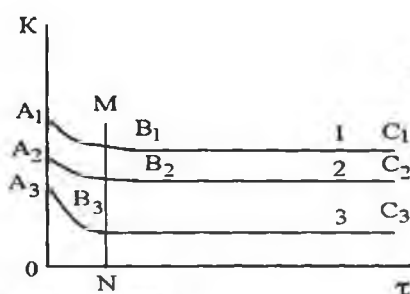


Рис 4.1. - Схематичний вид залежності швидкості корозії металу від часу в середовищах, що зумовлюють формування плівки на поверхні, що корродує
1 - неінгібована, 2 і 3 - інгібована середовища.

Величина відрізків A_1A_2 або A_1A_3 характеризує ефективність інгібітора на свіжозачищеній або покритій повітряно-оксидної плівкою поверхні при його заданій концентрації, що відповідає умовам кривих 1, 2 і 3. Подібні відрізки між кривими 1 і 2 або 1 і 3, оцінені по нормалі до осі абсцис і відповідні $\tau > 0$ від початку експерименту, визначають різницю швидкостей корозії в неінгібованій та інгібованій середовищах до будь-якого моменту часу τ , що розглядається. На ділянках B_iC_i (Рис 4.1) формування захисної плівки сповільнюється, або взагалі закінчується і тоді $K \neq f(\tau)$. Такий підхід дозволяє оцінити внесок інгібітору $Z_{інг}$ та плівки $Z_{пл}$ сумарну захисну ефективність системи Z_{Σ} .

$$Z_{інг.2} = (K_{B_1} - K_{B_2}) / K_{A_1}$$

$$Z_{інг.3} = (K_{B_1} - K_{B_3}) / K_{A_1}$$

$$Z_{пл} = (K_{A_1} - K_{B_1}) / K_{A_1}$$

$Z_{пл}$ плівки можна оцінити і в різниці $Z_{\Sigma} - Z_{інг}$ якщо Z_{Σ} отримана з експериментальних результатів.

Саме до такого особливого випадку відноситься поведінка сталеві поверхні інгібованих водних розчинах. У водних розчинах, інгібованих Боратом і Борат-М, залежно «швидкість корозії K - час τ » чітко спостерігаються 2 ділянки відповідно

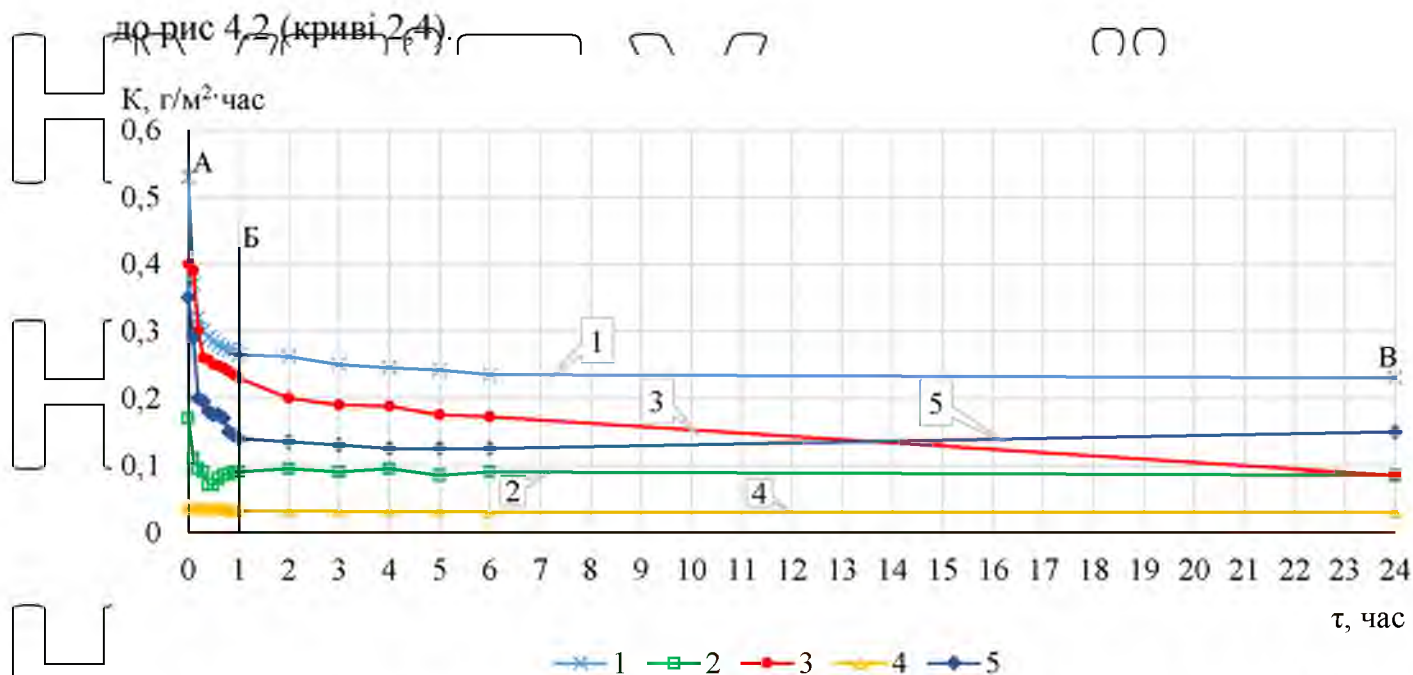


Рис 4.2. - Залежність швидкості корозії сталі Ст3 від тривалості експерименту у водному інгібованому (концентрація Сінг - 50 г/л) розчині - 2, 4, у воді після витримки в інгібованому розчині - 3,5.

1 – контроль; 2, 3 – Борат; 4, 5 – Борат-М.

Перша ділянка - АБ, для якої характерне зменшення швидкості корозії сталі (К), обумовлене формуванням оксиду (30 хвилин) та подальшою стабілізацією швидкості корозії (ділянка БВ). Останній процес обумовлений формуванням поверхневої оксидної плівки за участю водорозчинних інгібіторів корозії. У водних розчинах (технічна вода), інгібованих Борат-М при тих же концентраціях швидкість корозії сталі нижче, ніж при використанні Бората (Малюнок 4.2, криві 2, 4). При протикорозійному захисті сільськогосподарської техніки на стадії очищення машин передбачається тривалий контакт з інгібованим водним розчином. Інтерес представляє насамперед так званий «ефект післядії», що показує, наскільки ефективно попередній контакт металевої поверхні з інгібованим водним розчином позначається на перебігу на ній корозійних процесів.

На кривих, що відповідають за ефект післядії у технічній воді після витримання зразків в інгібованих водних розчинах протягом 24 годин також спостерігається 2 ділянки. Перша ділянка, для якої характерне різке зменшення швидкості корозії сталі, для електродів з попередньою витримкою в інгібованих водних розчинах більш тривалий (> 1 година). Мабуть, він характеризує час утворення адсорбційної плівки, одержаної за участю водорозчинних інгібіторів корозії. Потім швидкість корозії стабілізується. У разі Борат-М він завершується після 5 годин, причому до цього моменту швидкість корозії для зразків, витриманих у цьому інгібіторі нижче, ніж у разі Борату. При використанні водних розчинів Борату, хоча на ділянці БВ корозії слабо залежить від часу, досягти постійного значення за 24 години не вдається, тобто швидкість корозії не досягає

стаціонарного стану

Зміна концентрації водорозчинних інгібіторів від 5 до 10 г/л практично не позначається на швидкості корозії сталі безпосередньо в інгібованому розчині, так і при дослідженні ефекту післядії

(Рисунок 4.3, криві 2, 4, 6; Рисунок 4.4, криві 2, 4, 6, Таблиця 4.3). Зі зростанням концентрації досліджуваних водорозчинних інгібіторів корозії до 50 г/л у воді початкова швидкість корозії знижується: Z_u змінюється на 6 - 14 %, але це істотно впливає перебіг залежностей «швидкість корозії K - час t ». Найкращі результати отримані для Борат-М.

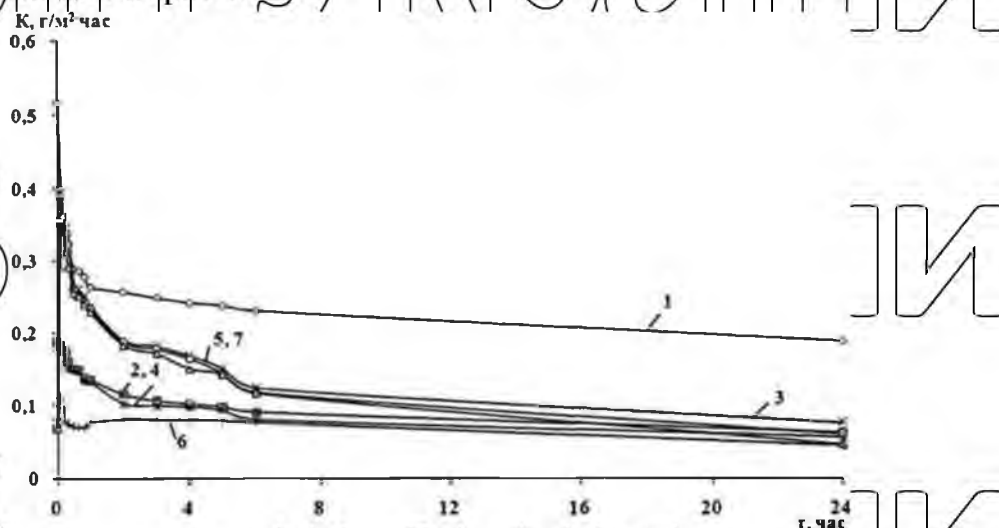


Рисунок 4.3 - Залежність швидкості корозії сталі Ст3 від тривалості експерименту у розчині Бората – 2, 4, 6; у воді після витримки в інгібованому розчині 24 години – 3, 5, 7. Концентрація Борату, г/л: 1 – 0; 2, 3-5; 4, 5-10; 6, 7-50

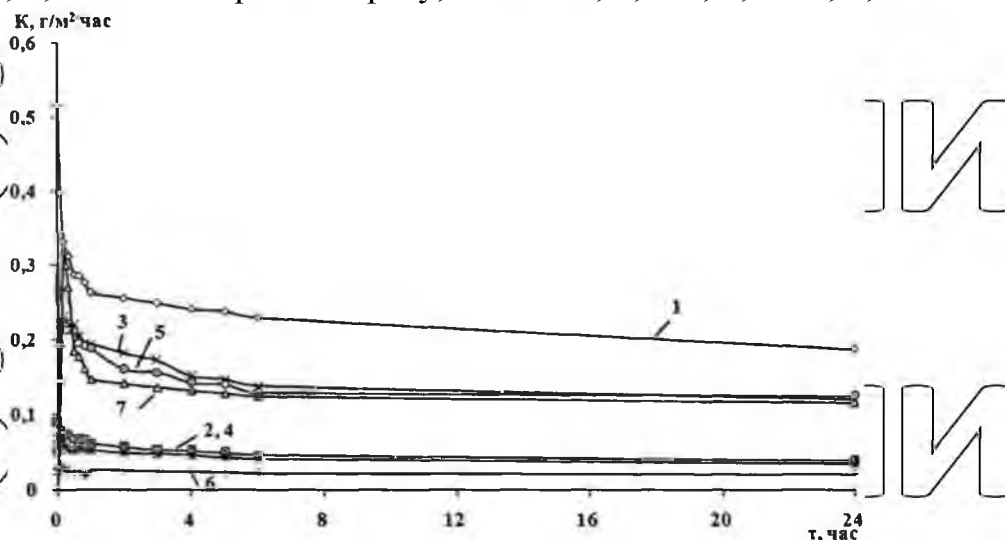


Рисунок 4.4 - Залежність швидкості корозії сталі Ст3 від тривалості експерименту у розчині Борат-М – 2, 4, 6; у воді після витримки в інгібованому розчині 24 години – 3, 5, 7. Концентрація Борат-М г/л: 1-0; 2, 3-5; 4, 5-10; 6, 7-50

Таблиця 4.3 – Залежність Z_t , Z_{II} , та Z_{III} від концентрації інгібіторів Борат та Борат-М та тривалості корозії в технічній воді за даними методу

поляризаційного опору.

НУБІП України

Час від початку корозійного процесу, хв	Борат									Борат-М								
	Концентрація інгібітору, г/л																	
	5			10			50			5			10			50		
	Z_{nl}	Z_{inc}	Z_{Σ}	Z_{nl}	Z_{inc}	Z_{Σ}	Z_{nl}	Z_{inc}	Z_{Σ}	Z_{nl}	Z_{inc}	Z_{Σ}	Z_{nl}	Z_{inc}	Z_{Σ}	Z_{nl}	Z_{inc}	Z_{Σ}
5	23	42	65	23	42	65	23	56	79	23	62	85	23	64	87	23	70	93
10	36	30	66	36	31	67	36	46	82	36	50	86	36	53	89	36	59	95
20	39	29	68	39	31	70	39	46	85	39	46	85	39	50	89	39	56	95
30	44	26	70	44	27	71	44	42	86	44	42	86	44	46	90	44	51	95
60	49	25	74	49	25	74	49	36	85	49	39	88	49	41	90	49	46	95
120	50	27	77	50	30	80	50	34	84	50	39	89	50	40	90	50	45	95
180	52	27	79	52	29	81	52	33	85	52	38	90	52	39	91	52	44	96
240	53	27	80	53	28	81	53	31	84	53	37	90	53	38	91	53	42	95
300	54	27	81	54	28	82	54	31	85	54	37	91	54	38	92	54	42	96
360	55	27	82	55	29	84	55	30	85	55	36	91	55	37	92	55	40	95
1440	64	24	88	64	25	89	64	28	92	64	29	93	64	30	94	64	32	96

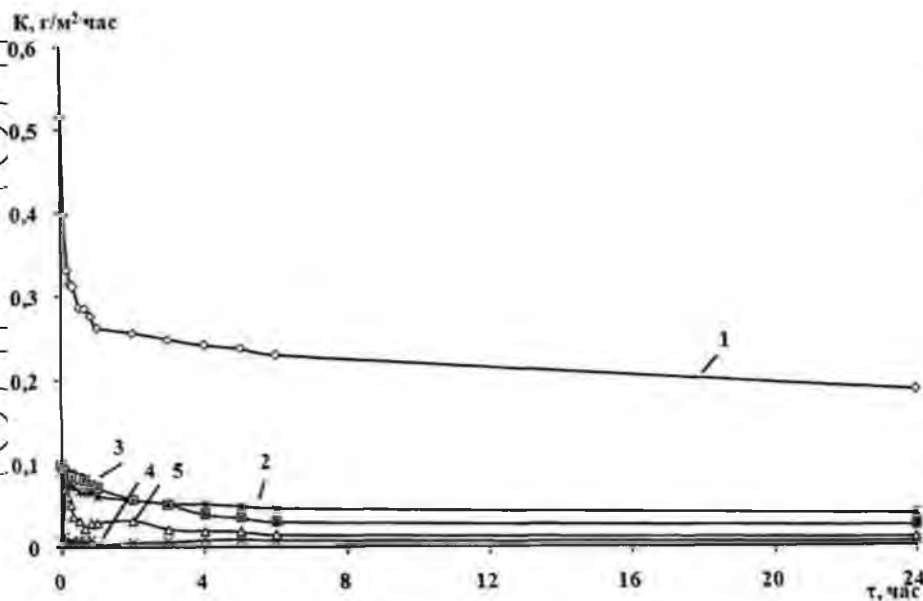
Аналогічна картина спостерігається і для кривих, що характеризують ефект післядії відповідно до рисунка 4.3, криві 3, 5, 7 і малюнку 4.4, криві 3, 5, 7. Через 5 годин ефект післядії стає практично однаковим на сталевих електродах, витриманих в інгібованих водних розчинах у діапазоні концентрацій Борату та Борат-М 5-50 г/л. Отже, збільшувати концентрацію водорозчинних інгібіторів корозії вище 10 г/л немає сенсу.

Аналізуючи криві, що характеризують ефект післядії, можна припустити, що в початковий час відбувається формування захисної плівки за рахунок адсорбції молекул інгібітора.

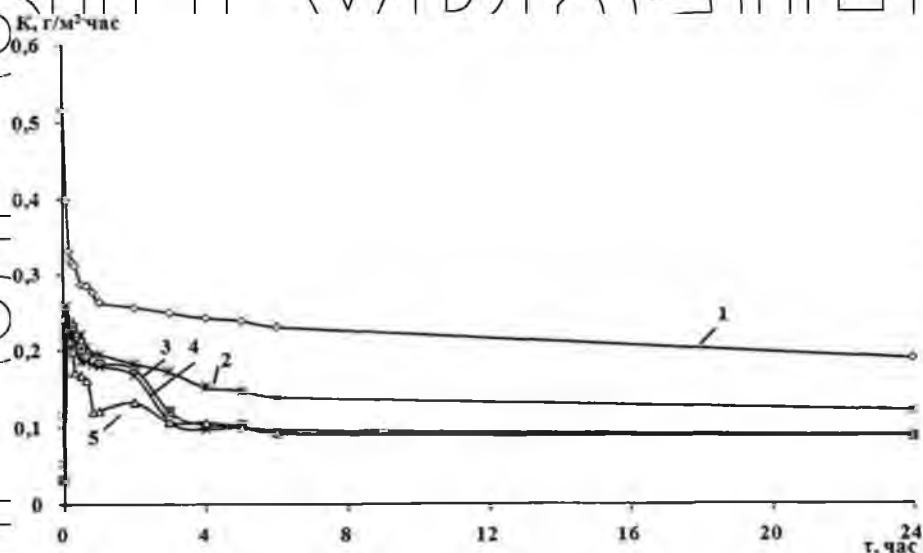
Борат-М від 5 до 50 г/л у водному розчині призводить до зниження швидкості корозії сталі Ст3 (рисунок 4.3 а).

НУБІП України

НУБІП України



а)



б)

Рисунок 4.5 - Залежність швидкості корозії сталі Ст3 від тривалості експерименту у водному інгібованому водному розчині (а) та ефект післядії (б).

Концентрація Борат-М, г/л: 1 – 0; 2 – 5; 3 – 10; 4 – 30; 5 – 50.

Стационарний стан плівки досягається через 4 години при концентрації Борат-М 5 г/л, через 1 годину - при концентрації 10 г/л практично в дразу при концентрації 50 г/л. На ефект післядії, як видно з малюнка 4.5 б, збільшення концентрації Борат-М від 5 до 50 г/л практично не позначається. Стационарний стан досягається за 3 години.

Таким чином, Борат-М забезпечує більше зниження швидкості корозії сталі, ніж Борат, взятий у тих же концентраціях. Оптимальна концентрація водорозчинного інгібітору корозії 10 г/л. Найбільший ефект післядії досягається у водних розчинах, інгібованих Борат-М.

4.1.2. Корозійні випробування у водних розчинах

Корозійні випробування сталевих зразків Ст3 у водних розчинах показали (Рисунок 4.10 (а, б) та 4.11 (а, б)), що оптимальна концентрація Борату та Борат-М у технічній та дистильованій воді становить 5-10 г/л. Використання більш високих концентрацій цих інгібіторів у водних розчинах не є економічно доцільним, тому що не спостерігається яскраво виражений концентраційний ефект.

При корозійних випробуваннях, як і при поляризаційних дослідженнях, була змодельована ситуація різного часу дотику сталевих (Ст3) поверхонь з інгібованими розчинами з наступним визначенням швидкості протікання корозійних процесів при поміщенні їх у воду визначення ефекту післядії. Як показали отримані результати, наведені в таблиці 4.8, при випробуваннях у технічній воді захисна ефективність вища, ніж у дистильованій, що пов'язано з впливом рН води, наявністю та концентрацією солей, наявних у технічній воді, порівняно з дистильованою.

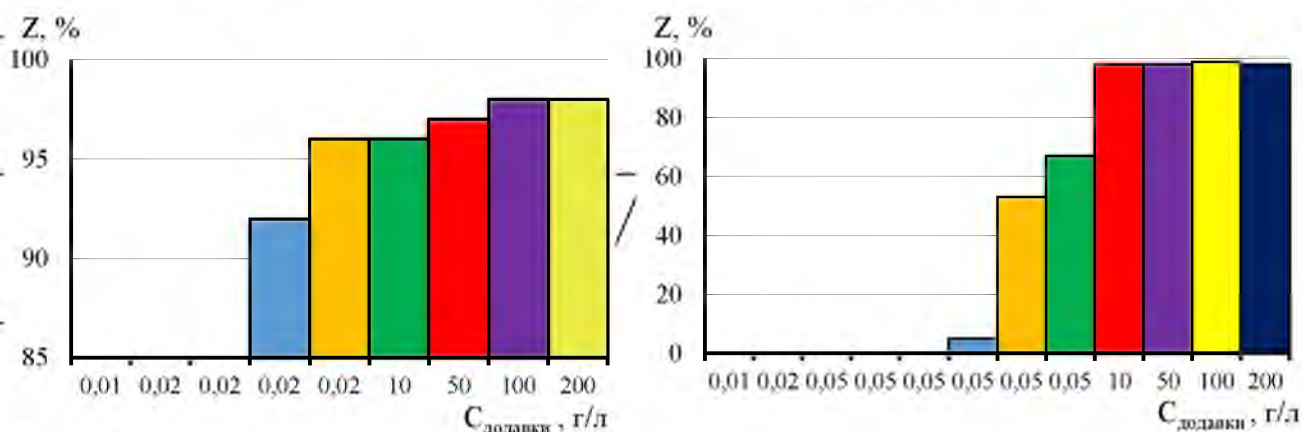


Рисунок 4.10 - Результати прискорених корозійних випробувань сталевих пластин у дистильованій (а) та технічній воді (б), інгібованій Боратом

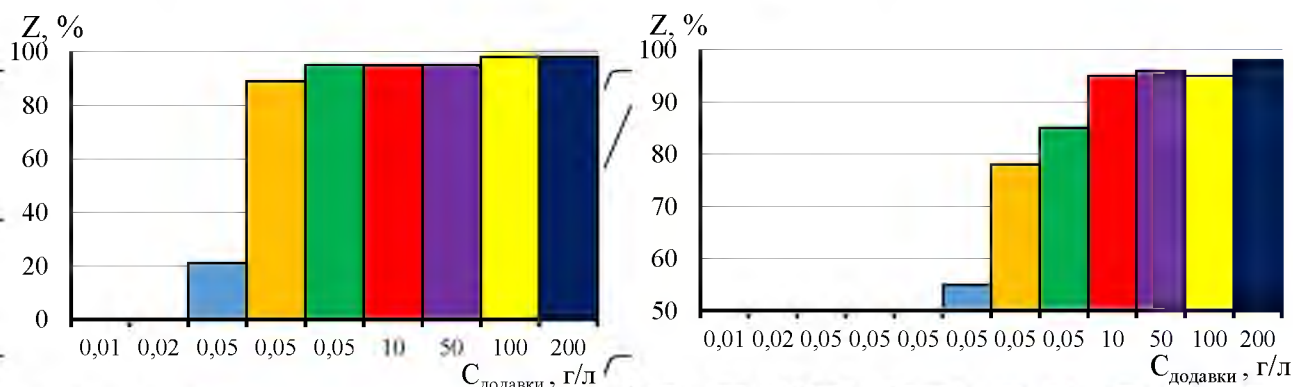


Рисунок 4.11 - Результати прискорених корозійних випробувань сталевих пластин у дистильованій (а) та технічній воді (б), інгібованій Борат-М.

Таблиця 4.8. Результати визначення ефекту післядії у воді

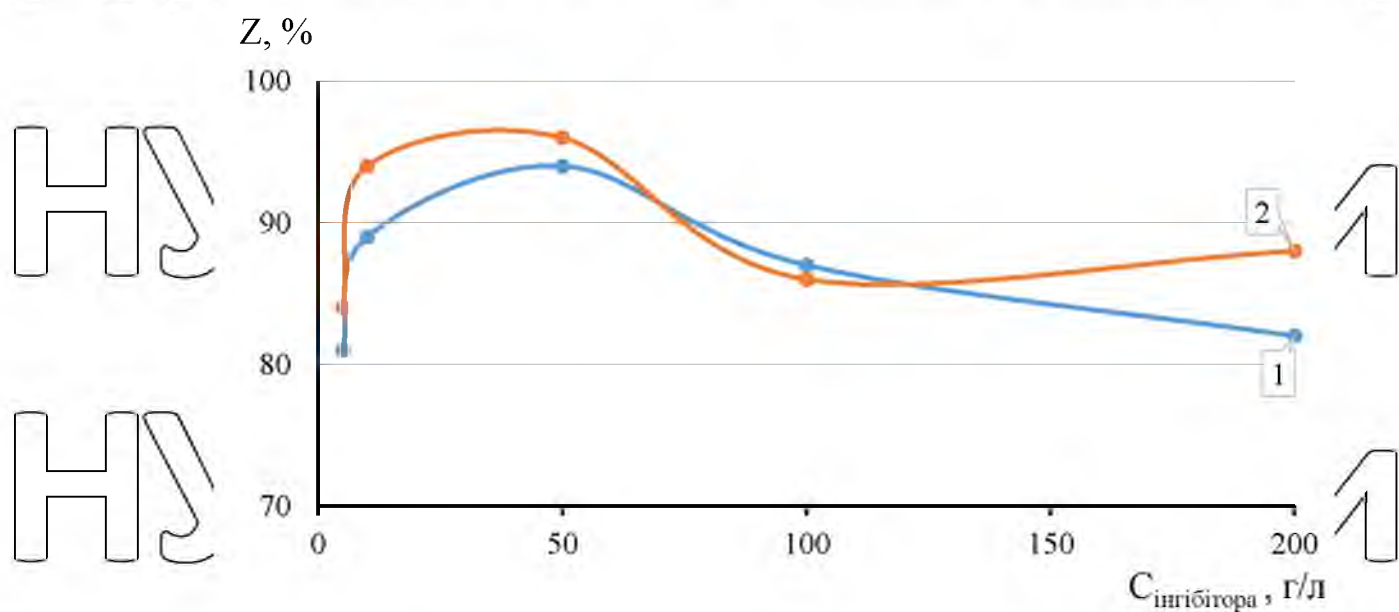
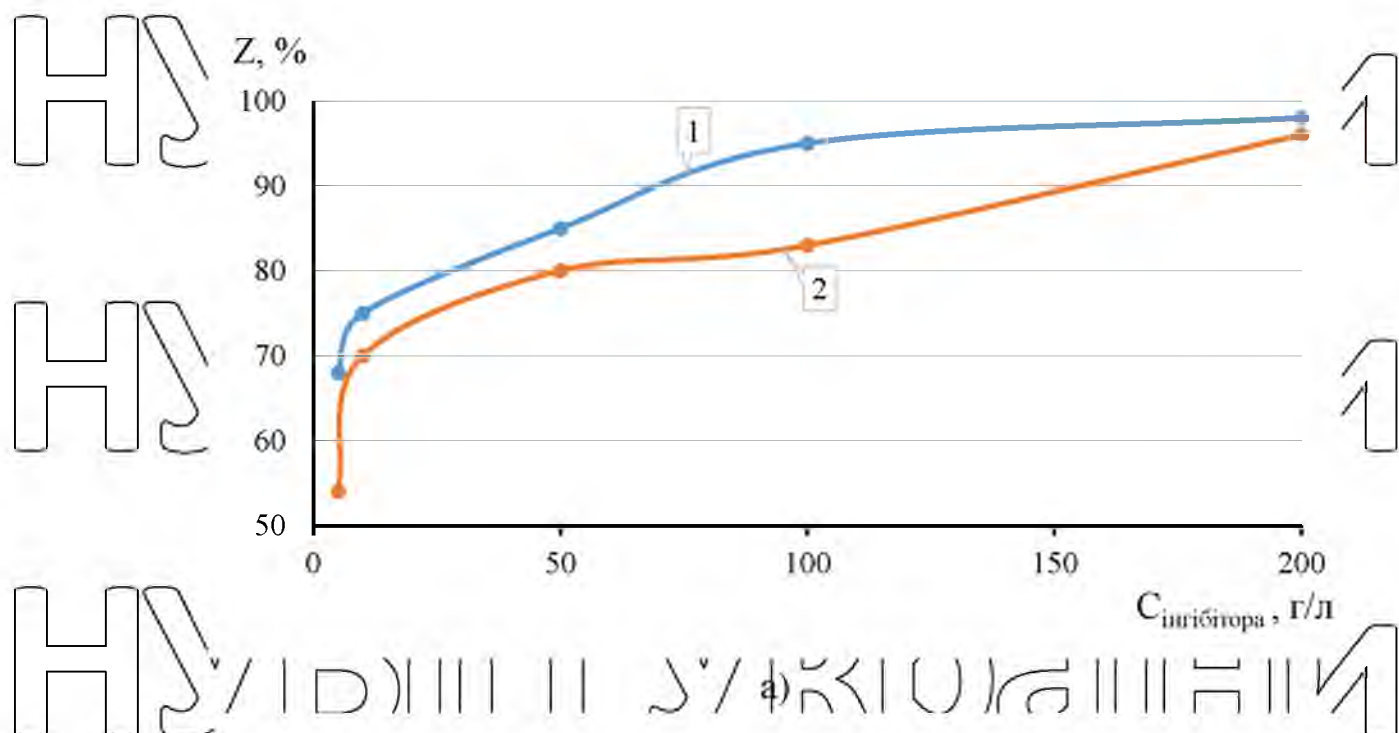
Ефект післядії у розчині дистильованої (числитель) та технічної (знаменник) води, %		Спосіб обробки сталевих пластин у розчині, інгібованому							
Сінг? г/л	Борат-М				Борат				
	Витримка, година		Занурення, раз		Витримка, година		Занурення, раз		
	24	1	1	2	24	1	1	2	
5	18/11	23/41	38/44	28/39	2/2	33/64	33/72	35/66	
10	23/42	33/52	40/52	33/52	с/30	35/61	43/73	40/63	
50	25/56	20/48	25/53	25/50	25/42	27/63	38/66	37/64	
100	48/63	20/53	23/55	23/58	45/43	27/63	30/73	27/73	

Примітки: $K_{0, \text{техн. вода}} = 0,044 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$, $K_{0, \text{дистил. вода}} = 0,0395 \text{ г/м}^2 \cdot \text{год}$

Як і при поляризаційних дослідженнях, збільшення часу попередньої витримки сталевих пластин в інгібованих розчинах до 24 годин не призводить до зростання їхньої захисної ефективності. Найбільший ефект післядії спостерігається при одноразовому зануренні сталевих пластин у водні розчини, інгібовані Боратом та Борат-М. Оптимальна концентрація Борат-М та Борат становить у цьому випадку 10 г/л.

4.1.3. Прискорені корозійні випробування у термовологокамері Г-4

За даними прискорених корозійних випробувань у термовологокамері Г - 4, умови проведення яких, виключають повне тривале занурення у воду, але проводяться при 100% відносній вологості з циклічним підвищенням температури, зі зростанням концентрації водорозчинних інгібіторів спостерігається зростання ефекту післядії для розчинів, приготованих у технічній воді, відповідно до рисунка 4.12.



б)

Рисунок 4.12 - Залежність захисної ефективності (Z) при випробуваннях в термоволокамері Г-4 від концентрації інгібіторів Борат (1) та Борат-М (2) у технічній (а) та дистильованій (б) воді

Як видно з графіків (рисунок 4.12 а,б), при використанні для приготування розчинів дистильованої води з точки зору захисної ефективності концентрацію як Борат-М, так і Бората не має сенсу піднімати вище 10 г/л.

Результати визначення ефекту післядії інгібуючих розчинів наведено в таблиці 4.9.

Таблиця 4.9 – Результати визначення захисної ефективності в термовлагокамері Г-4 Борат та Борат-М.

C _{інг} г/л	Захисна ефективність, %			
	Спосіб обробки сталевих пластин у розчині, інгібованому			
	Борат-М		Борат	
	Витримка, година		Витримка, година	
	24	1	24	1
5	59/59/53	53/53/47	72/56/62	68/53/53
10	65/71/59	59/65/53	76/68/74	72/59/71
50	84/82/71	69/76/65	82/84/79	76/80/75
Примітки: K _{0,техн вода} = 0,040 г/м ² ·год				

Таким чином, розчини інгібіторів, що розкладаються, при концентрації 5 - 10 г/л показали досить високу захисну дію ($Z > 50\%$). Збільшення попередньої витримки сталевих зразків в інгібованих розчинах від 1 до 24 години призводить до збільшення захисної ефективності на 3 - 9%. При попередній витримці сталевих зразків протягом 1 години в інгібованих розчинах кращі результати отримані Бората (5-10 г/л).

4.1.4. Натурно-стендові випробування

За результатами натурно-стендових випробувань (Таблиця 4.11), проведених як в умовах відкритої атмосфери, так і в умовах неопалюваного приміщення, оптимальною є концентрація інгібіторів водорозчинних корозії - 10 г/л. В умовах прямого влучення атмосферних опадів швидкість корозії сталевих пластинок, оброблених складами, інгібованими Борат-М і Борат, невисока (захисна ефективність не перевищує 20 - 25%) і до 9 місяців випробувань на сталевих зразках замість захисту спостерігається стимулювання корозії. Мабуть, це пов'язано з тим, що з часом відбувається змив захисної плівки, отриманої після висихання інгібованого складу, з поверхні стали атмосферними опадами, а також можливе розкладання компонентів захисної плівки під дією сонячної радіації.

НУБІП України

Таблиця 4.11 - Результати натурно-стендових випробувань використання композицій на основі Борат (числитель) та Борат-М (знаменник) у технічній воді

Субстанція, г/л	Захисна ефективність, Z, %									
	Відкрита атмосфера				Неопалювальне приміщення					
	3 міс	6 міс	9 міс	12 міс	1 міс	2 міс	3 міс	6 міс	9 міс	12 міс
1	22/23	17/19	c/c	c/c	-	-	-	-	-	-
5	20/15	12/22	c/c	c/c	27/49	57/60	57/57	66/60	53/50	54/53
10	25/c	17/16	c/c	c/c	63/50	67/63	66/66	63/66	56/59	58/60
50	18/29	17/16	2/c	c/c	60/49	60/61	70/74	68/73	69/63	68/65
100	12/35	17/18	c/c	c/c	-	-	-	-	-	-
200	14/24	12/10	c/c	c/c	-	-	-	-	-	-

Примітки - швидкість корозії незахищеної сталі г/м²·год 10³. Відкрита атмосфера: K₃ = 8,65; K₆ = 8,02; K₉ = 6,90; K₁₂ = 4,8 неопалювальне приміщення: K₁ = 1,04; K₂ = 0,75; K₃ = 0,53; K₆ = 0,41; K₉ = 0,32; K₁₂ = 0,27.

Індекс – тривалість випробувань, місяць, c – стимулювання корозії.

При випробуваннях в умовах закритого неопалювального приміщення на зразках візуально не спостерігалось перебігу активних корозійних процесів протягом 12 місяців (Риснок 4.13).



Рисунок 4.13 - Зовнішній вигляд зразків після 12-ти місячних натурно-стендових випробувань у закритому неопалювальному приміщенні.

Проте плівка інгібованих складів, отримана одноразовим зануренням, забезпечила захисну ефективність близько 60%. Як показали дослідження, для приготування інгібованих розчинів необхідно використовувати дистильовану воду, оскільки склади, отримані у звичайній технічній воді, забезпечують більш високу захисну ефективність.

Таким чином, водорозчинні інгібітори Борат і Борат-М показали себе добрими інгібіторами атмосферної корозії в умовах закритого неопалюваного приміщення, тоді як в умовах відкритої атмосфери застосовувати їх рекомендується для короткочасного (міжопераційного) захисту.

Висновки за розділом 4

Аналіз результатів досліджень етаноламінів як інгібіторів корозії підтвердив вплив кількості функціональних груп на захисну ефективність, яка зростає у такому порядку:

моноетаноламін < діетаноламін < триетаноламін.

Отримані борати в результаті реакції конденсації борної кислоти з етаноліамна набувають додаткових властивостей - фунгіцидні та антисептичні.

Модифікуючи борат бензотріазолом, вдалося отримати поліфункціональний інгібітор, який захищає від корозії як чорні, і кольорові метали.

За результатами дослідження поляризаційного опору модифікований борат забезпечує більше зниження швидкості корозії сталі, ніж борат, взятий у тих концентраціях.

Аналіз поляризаційних кривих показав, що борат та модифікований борат у водних розчинах виступають як інгібітори корозії анодної дії. Оптимальна концентрація їх у розчині 5-10 г/л. Максимальний ефект післядії спостерігається при короткочасному (в межах декількох хвилин) контакті металевої поверхні з водним розчином інгібітора. Збільшення часу витримки сталевих пластин в інгібованих розчинах до 24 годин не призводить до зростання їхньої захисної ефективності.

Натурно-стендові випробування показали, що борат і модифікований борат концентрації 10 г/л високоефективні при атмосферній корозії в умовах, що виключають прямі впливи атмосферних опадів (закриті приміщення, навіс).

В умовах зберігання техніки на відкритому майданчику доцільно наносити додатково на поверхню, що захищається, консерваційні мастила.

РОЗДІЛ 5. ТЕХНІКО-ЕКОНОМІЧНІ ПОКАЗНИКИ

5.1. Оцінка економічної ефективності використання водорозчинних інгібіторів

Розрахунок економічної ефективності консервації водорозчинними інгібіторами корозії на стадії очищення розглянемо з прикладу консервації імпоротної сільськогосподарської техніки перед зберіганням у закритих неопалюваних приміщеннях. Наприкладі 15 імпортних комбайнів. Площі поверхні на кожному комбайні, які треба очистити та законсервувати, становлять $\sim 15\text{ м}^2$. Порівняння проведемо з консервацією СВВЗ (склад водо-воскового захисного) рекомендованому для консервації імпоротної сільськогосподарської техніки.

У таблиці 5.8 показані стадії та технічні засоби, необхідні для проведення консервації техніки

Таблиця 5.8 Стадії та технічні засоби, необхідні для консервації техніки при подальшому зберіганні її в неопалюваному приміщенні

№ п/п	Використання водорозчинних інгібіторів корозії		Використання Герон	
	Стадія	Технічний засіб	Стадія	Технічний засіб.
1.	Механічна очистка забруднень з металеві поверхні техніки	Вручну	Механічна очистка забруднень з поверхні техніки	Вручну
2.	Очищення забруднень водою	Мийна машина	Очищення забруднень водою	Мийна машина
3.	Ополіскування водорозчинним ІК	Мийна машина	Сушіння поверхонь	Компресор
4.	Сушіння поверхонь	Природна	Нанесення СВВЗ	Устаткування для пневматичного розпилення складу

Економічна ефективність від впровадження консервації сільськогосподарської техніки на стадії миття машин досягається за рахунок таких переваг:

- не потрібна стадія сушіння після очищення поверхні водою;
- меншої витрати інгібітору корозії;

не потрібне додаткове обладнання для нанесення консерваційного матеріалу після миття

У таблиці 5.9 у найзагальнішому вигляді показані складові витрат під час використання водорозчинних інгібіторів корозії та СВВЗ «Герон».

Річний економічний ефект від консервації водорозчинними інгібіторами корозії на стадії миття складається з двох складових.

$$E_{\Gamma} = E_1 + E_2 \quad (4.1)$$

де E_1 - ефект від використання водорозчинних інгібіторів корозії замість СВВЗ;

E_2 - ефект від скорочення кількості обладнання, необхідного для консервації.

Таблиця 5.9 - Складові витрат на консервацію техніки

№ пп	Витрати	Використання водорозчинних інгібіторів корозії	Використання «Герон»
1	Витрати на воду	+	+
2	Витрати на електроенергію при миття	+	+
3	Витрати на закупівлю ІК	+	+
4	Витрати на електроенергію при нанесенні ІК під час ополіскування	+	-
5	Витрати на електроенергію під час сушіння поверхні	+	+
6	Витрати на електроенергію під час нанесення складу пневморозпоршенням	-	+
5	Відрахування на амортизацію та ремонт мийної машини	+	+
6	Відрахування на амортизацію та ремонт обладнання для пневматичного розпилення	+	+
7	Заробітна плата з нарахуваннями.	+	+

Економічна ефективність застосування нових захисних матеріалів визначається виходячи з методичних вказівок і рекомендацій, викладених в [53...56].

У розрахунку на 1 одиницю техніки, що захищається:

$$E_1 = C_{MB} \cdot M_6 \cdot K_3 \cdot (1 + \Delta K_{\Gamma}) \cdot \frac{1}{T_{\Gamma}} \cdot \frac{E_H}{T_H} - C_{MH} \cdot M_H \cdot K_3 \quad (4.2),$$

де C_{MB} , C_{MH} – ціна відповідно базового (СВВЗ) та нового (водорозчинний інгібітор корозії) матеріалів, грн/кг;

M_6 , M_H – витрата на одну машину відповідно базового та нового матеріалів, кг/шт;

K_3 - коефіцієнт, що враховує транспортно-заготівельні витрати.

Прийmemo $K_3 = 1,1$;

ΔK_d – коефіцієнт, що враховує додаткові втрати на туманоутворення під час роботи розпилювача в невідрегульованому режимі, $\Delta K_d = 0,064 - 0,1$.

Прийmemo $\Delta K_d = 0,08$;

E_H – нормативний коефіцієнт економічної ефективності капіталовкладень,

$E_H = 0,15$;

T_6 , і T_H - терміни окупності капіталовкладень за базовим та новим варіантом.

У нашому випадку $T_6 = T_H$

Отже, формула (4.2) перетворюється на формулу (4.3):

$$E_1 = C_{MB} \cdot M_6 \cdot K_3 \cdot (1 + \Delta K_d) - C_{MH} \cdot M_H \cdot K_3 = K_3 \cdot (C_{MB} \cdot M_6 \cdot (1 + \Delta K_d) - C_{MH} \cdot M_H) \quad (4.3)$$

Ціна від виробника СВВЗ, включаючи ПДВ, складає:

$$C_{MB} = 150 \text{ грн/кг.}$$

У результаті досліджень було встановлено, що витрата «Герон» на 1м² поверхні сталі з урахуванням висихання покриття на 50 - 55%, стікання його зразка становить ~ 200 г/м². Площа робочої поверхні для одного імпортного комбайна приймаємо, що дорівнює 15 м² (визначена для комбайна КЗС-1420 ПАЛЕССЕ GS14), тоді

$$M_6 = 200 \cdot 15 = 3000 \text{ гр} = 3 \text{ кг.}$$

Ціна від виробника водорозчинного інгібітору корозії (C_{MH}) Борат-М складає 148 грн/кг, включаючи ПДВ, Бората – 138 грн/кг. Витрата розчину, що містить 10 г/л Телаз А або Бората на 1 м² поверхні сталі з урахуванням стікання його зі зразка, не перевищує 1л/м² що становить 10 г/м² безпосередньо інгібітора корозії.

$$M_H = 10 \cdot 15 = 150 \text{ гр.} = 0,15 \text{ кг.}$$

Економічний ефект від використання водорозчинного інгібітору корозії Борат-М на одну машину складе:

$$E_1 = K_3(C_{MB} M_6 (1 + \Delta K_d) - C_{MH} M_H) = 1,1 \cdot (150 \cdot 3 \cdot (1 + 0,08) - 148 \cdot 0,15) = 510 \text{ грн.}$$

На 15 машин – 7650 грн.

Економічний ефект від використання водорозчинного інгібітору корозії Бората на стадії миття машин на одну машину складе:

$$E_1 = 1,1 \cdot (150 \cdot 7,5 \cdot (1 + 0,08) - 138 \cdot 0,15) = 512 \text{ грн}$$

На 15 машин – 7680 грн

Таким чином, економічна ефективність від впровадження консервування

сільськогосподарської техніки на стадії миття машин водорозчинними інгібіторами корозії буде не менше ніж 500 грн на одиницю складної техніки.

Висновки за розділом 5

Техніко-економічне обґрунтування консервації сільськогосподарської техніки водорозчинними інгібіторами корозії показало, що за рахунок проведення робіт на стадії очищення відпадає необхідність у консервації та розконсервації техніки на місцях стоянок, у застосуванні додаткового технологічного обладнання та захисних матеріалів, що дозволяє знизити трудомісткість проведення цих робіт на 30 - 40%, автоматично підвищити їх якість та повноту виконання. Економічна ефективність за рахунок зниження витрат на підтримку техніки у працездатному стані може в масштабах країни досягати 3 млрд. рублів на рік.

Проведені дослідження показали, що протикорозійний захист сільськогосподарської техніки на стадії очищення машин з використанням інгібіторів водорозчинних корозії достатня при їх подальшому зберіганні в закритих приміщеннях.

На основі всіх проведених досліджень було визначено науково обґрунтовані параметри консервації сільськогосподарської техніки водорозчинними інгібіторами корозії: оптимальна концентрація інгібіторів для використання – 10 г/л; нанесення покриття - промивання на заключній стадії очищення (після проведення основного процесу) приготованим водним розчином інгібітора із заданою концентрацією; застосування - гарантовано забезпечує термін захисної дії в межах 6-12 місяців в умовах, що виключають влучення атмосферних опадів (навіс, закриті приміщення).

ЗАГАЛЬНІ ВИСНОВКИ

1. За результатами інформаційного огляду робіт, через корозійне руйнування відбувається 33% відмов машин, міцність вуглецевих сталей, сірого чавуну знижується на 40-55%, у 2-4 рази збільшується зношування сполучених деталей.

На усунення збитків, пов'язаних із втратою складальними одиницями та деталями машин своїх функціональних властивостей, щорічно витрачається до 30% коштів від загальних витрат, що витрачаються на відновлення їх працездатності. Непрямі збитки, зумовлені недобором, наприклад, продукції через недотримання агротехнічних термінів виконання польових робіт і втрат сільськогосподарської продукції, як правило, у 3-5 разів більше.

2. Ефективним способом захисту від корозії СГТ, що працює в агресивних сільськогосподарських середовищах, є своєчасне очищення з подальшим промиванням водним розчином інгібітора корозії. Дослідження показали, що швидкість корозії сталей у цьому випадку зменшується в 5-20 разів у порівнянні з неочищеними сталевими поверхнями та в 2-3 рази в порівнянні з очищенням без подальшого ополіскування розчином інгібітора.

3. Аналіз експериментальних досліджень показав, що оптимальна кількість інгібітора у водному розчині становить 10 г/л, причому захисний ефект (Z) сягає 97%. Зміщення поляризаційних кривих у позитивну сторону свідчить про анодну дію, тобто захист анодних ділянок.

4. За результатами натурно-стендових випробувань в умовах прямого попадання атмосферних опадів швидкість корозії сталевих пластин, оброблених водним розчином інгібітора, невисока (захисний ефект не перевищує 20-25%) та до 9 місяців випробувань на зразках спостерігається стимулювання корозії. При випробуваннях в умовах закритого неональованого приміщення на зразках не спостерігалось перебігу корозійних процесів протягом 12 місяців, захисна ефективність близько 60%.

5. Оцінка техніко-економічної ефективності застосування водорозчинних інгібіторів при консервації СГТ, виконанні ТО та ремонту показала, що за рахунок проведення робіт на стадії очищення відпадає необхідність у консервації та розконсервації техніки на місцях стоянок, у застосуванні додаткового технологічного обладнання та захисних матеріалів, що дозволяє знизити трудомісткість проведення цих робіт на 30-40%, автоматично підвищити їхню якість та повноту виконання. Таким чином, економічна ефективність від впровадження консервування сільськогосподарської техніки на стадії миття машин водорозчинними інгібіторами корозії буде не менше ніж 500 грн на одиницю складної техніки.

СПИСОК ВИКОРИСТАНИХ ДЖЕРЕЛ

1. Вдовіченко А. Техніка післязбирального обробітку ґрунту / А. Вдовіченко // Техніка і технології АПК. – 2015. – № 7. – С. 29-30.
2. Войтюк Д.Г. Сільськогосподарські машини: підручник / Д.Г. Войтюк, П.Р. Гаврилук. – К.: Каравела, 2004. – 552 с.
3. Гевко Б.М. Технологія сільськогосподарського машинобудування: підручник / Б.М. Гевко, І.Б. Гевко, Д.Л. Радик. – К.: Кондор, 2006. – 496 с.
4. Грушецький С.М. Проблеми технічного сервісу та забезпечення надійності техніки для АПК / С.М. Грушецький, В.В. Дідур. – Режим доступу: http://irbis-nbuv.gov.ua/cgi-bin/irbis_nbuv/cgiirbis_64.exe?C21COM=2&I21DBN=UJRN&P21DBN=UJRN&IMAGE_FILE_DOWNLOAD=1&Image_file_name=PDF/vuvmaao_2015_3_26.pdf
5. Ґрунтообробні та ґрунтозахисні конструкції сільськогосподарської техніки: реферат, огляд / Т.П. Божко. – К.: УкрІНТЕІ, 2007. – 41 с.
6. Данильченко М.Г. Сільськогосподарські машини: підручник / М.Г. Данильченко. – Тернопіль: Екон. думка, 2011. – 272 с.
7. Козаченко О.В. Проблеми та перспективи розвитку технічного сервісу машин АПК / О.В. Козаченко // Вісник Харківського національного технічного університету сільськогосподарства імені Петра Василенка. – 2014. – Вип. 145. – С. 3-7. – Режим доступу: http://nbuv.gov.ua/UJRN/vkhdtusg_2014_145_3
8. Машини та обладнання для тваринництва: посіб. практикум / І.І. Ревенко, М.В. Брагінець, О.О. Заболотько та ін. – К.: Кондор, 2012. – 562 с.
9. Павлова О.В. Показники якості сервісу як складова визначення рівня конкурентоспроможності сільськогосподарської техніки / О.В. Павлова. – Режим доступу: http://www.rusnauka.com/10_NPE_2008/Economics/28968.doc.htm
10. Теслюк Г. Ґрунтообробний агрегат для роботи в системі strip-till / Г. Теслюк, Б. Волик, А. Пугач, І. Когут // Техніка і технології АПК. – 2015. – № 11. – С. 16-19.
11. Технічний сервіс в АПК: навч.-метод. комплекс: навч. посіб. для студентів інженерів спец. на освіт.-кваліф. рівні «Бакалавр» напрямку «Процеси, машини та обладнання агропромислового виробництва» / С.М. Грушецький, І.М. Бендера, О.В. Козаченко та ін.; за ред. С.М. Грушецького, І.М. Бендери. – Кам'янець-Поділ.: Сисин Я.І., 2014. – 680 с.
12. Випробування і сертифікація техніки АПК: навч. посіб. / К.І. Шмат, Є.І. Бондарев, О.В. Мигальов та ін. – Херсон: ОЛДІ-плюс, 2004. – 268 с.
13. Механізація технологічних процесів в землеробстві: навч.-метод. комплекс: навч. посіб. для студентів інженерів спец. на освіт.-кваліф. рівні «Бакалавр» напрямку «Енергетика та енергетичні системи в агропромисловому комплексі» / С.М. Грушецький, І.М. Бендера, Т.Д. Іщенко та ін. – Кам'янець-Поділ.: Сисин О.В., 2011. – 352 с.

14. Носов Ю.М. Проектування технологічних процесів у тваринництві та птахівництві: навч. посіб. / Ю.М. Носов. – Львів: Новий Світ, 2000, 2014. – 500 с.

15. Проектування механізованих технологічних процесів у рослинництві: навч. посіб. з викон. кваліф. робіт на освіт. кваліф. рівні «Бакалавр» / І.М. Бендера, П.І. Роздорожнюк, О.В. Ткач та ін.; за ред. І.М. Бендери, П.І. Роздорожнюка, О.В. Ткача. – Кам'янець-Поділ.: Сисин О.В., 2011. – 556 с.

16. Проектування механізованих технологічних процесів у тваринництві: навч. посіб. з викон. диплом. проектів з механізації тваринництва на освіт. кваліф. рівні «Бакалавр» / І.М. Бендера, В.П. Лаврук, С.В. Єрмаков та ін.; за ред. І.М. Бендери, В.П. Лаврука. – Кам'янець-Поділ.: Сисин О.В., 2011. – 564 с.

17. Проектування сільськогосподарських машин: навч. посіб. для викон. курсових проектів з розробки с.-г. техніки при підготовці фахівців напряму 6100202 «Процеси, машини та обладнання агропромислового виробництва» / І.М. Бендера, А.В. Рудь, Я.В. Козій та ін.; за ред. І.М. Бендери, А.В. Рудя, Я.В. Козія. – Кам'янець-Поділ.: Сисин О.В., 2011. – 640 с.

18. Робочі процеси і розрахунок сільськогосподарських машин: посіб. для студентів спец. 7.090215 «Машини і обладнання сільськогосподарського виробництва» / К.І. Шмат, П.В. Сисолін, В.В. Карманов. – Херсон: ОЛДІ-плюс, 2004. – 308 с.

19. Бахур О. Аналіз конструкції машини для міжрядного обробітку просапних та овочевих культур / О. Бахур, В. Думич // Техніка і технології АПК. – 2015. – № 11. – С. 8-12.

20. Білоконь Я.Ю. Трактори і автомобілі: підручник / Я.Ю. Білоконь, А.І. Окоца. – К.: Урожай, 2002. – 324 с.

21. Василенко М.О. Вплив режимів нанесення змінювального покриття на параметри точкового зміцнення робочих органів ґрунтообробних машин / М.О. Василенко, Д.О. Бусласв // Вісник аграрної науки. – 2015. – № 7. – С. 44-48.

22. Вожик Ю.Г. Обґрунтування експлуатаційних параметрів машин, що функціонують із витратами технологічних матеріалів / Ю.Г. Вожик // Вісник аграрної науки. – 2015. – № 10. – С. 40-44.

23. Головчук А.Ф. Експлуатація та ремонт сільськогосподарської техніки: підручник: у 3 кн. Кн.1: Трактори / А.Ф. Головчук, В.Ф. Орлов, О.П. Строков; за ред. А.Ф. Головчука. – К.: Грамота, 2003. – 336 с.

24. Головчук А.Ф. Експлуатація та ремонт сільськогосподарської техніки: підручник: у 3 кн. Кн.2: Комбайни зернозбиральні / А.Ф. Головчук, В.І. Марченко, В.Ф. Орлов; за ред. А.Ф. Головчука. – К.: Грамота, 2004. – 320 с.

25. Головчук А.Ф. Експлуатація та ремонт сільськогосподарської техніки: підручник: у 3 кн. Кн.3: Машини сільськогосподарські / А.Ф. Головчук, В.І. Марченко, В.Ф. Орлов; за ред. А.Ф. Головчука. – К.: Грамота, 2005. – 576 с.

26. Дизельне паливо для сучасних двигунів: вимоги до якості // Пропозиція. –

2015. - № 4. – С. 138-140.

27. Дмитрів В.Т. Основи теорії машиновикористання у тваринництві: навч. посіб. / В.Т. Дмитрів. – Львів: Афіша, 2008. – 260 с.

28. Думич В. Аналіз конструкцій та результати досліджень мобільної техніки для внесення органіки / В. Думич, Т. Ролько // Техніка і технології АПК. – 2015. – № 11. – С. 12-15.

29. Експлуатація машин і обладнання: навч.-метод. комплекс: навч. посіб. для студентів інженерів спец. освіт.-кваліф. рівня «Бакалавр» / І.М. Бендера, В.П. Грубий, П.І. Роздорожнюк та ін.; за ред. І.М. Бендери, В.П. Грубого, П.І. Роздорожнюка. – Кам'янець-Поділ.: Сисин Я.І., 2013. – 576 с.

30. Карабиньош С. Готуємо техніку до зберігання. Засоби та матеріали / С. Карабиньош // Пропозиція. – 2015. – № 12. – С. 128-130

31. Карабиньош С. Робота із нарізними з'єднаннями / С. Карабиньош, І. Харьковський // Пропозиція. – 2015. – № 2. – С. 142-143.

32. Кукурудзозбиральні комбайни: теоретичні основи, конструкція, проектування: навч. посіб. / К.І. Шмат, О.Е. Самарін, Є.І. Бондарев. – Херсон: ОЛДІ-плюс, 2009. – 140 с.

33. Литвинюк Л. Деякі особливості підвищення продуктивності зернозбирального комбайна і покращення родючості ґрунту / Л. Литвинюк // Техніка і технології АПК. – 2015. – № 10. – С. 25-27.

34. Монтаж і пусконаладження фермерської техніки: навч. посіб. / І.І. Ревенко, М.В. Брагінець, В.Д. Роговий та ін. – К.: Кондор, 2004. – 400 с.

35. Технічне обслуговування і ремонт сільськогосподарської техніки: навч. посіб. / К.І. Шмат, Г.Ю. Диневич, В.В. Карманов. – Херсон: ОЛДІ-плюс, 2004. – 204 с.

36. Устройство и обслуживание тракторов. Настольная книга тракториста-машиниста / сост. Е.М. Костенко. – К.: Основа, 2002. – 336 с.

37. Шмат К.І. Автоматизовані системи сільськогосподарської техніки: навч. посіб. / К.І. Шмат, В.М. Солодовніченко, О.І. Папченко. – Херсон: ОЛДІ-плюс, 2009. – 196 с.

38. Абрамов О.В., Розенбаум А.Н. Прогнозирование состояния технических систем. - М.: Наука, 1990. - 127 с.

39. Анилуев В.А. и др. Техническая эксплуатация машинно-тракторного парка. - М.: Агропромиздат, 1991. - 228 с.

40. Андреев П.А., Драгайчев В.И., Буклагин Д.С. Тенденции развития и эффективность зарубежной сельскохозяйственной техники. - М.: Информагротех, 1998. - 85 с.

41. Анилович В.Я, Гринченко А. С, Литвиненко В.Л., Чернявский И.Ш. Прогнозирование надежности тракторов / Под общ. ред. В.Я. Аниловича. - М.: Машиностроение, 1986 — 244 с.

42. Батищев А.Н., Голубев Н.Т., Лялякин В.П. Восстановление деталей сельскохозяйственной техники. - М.: Информагротех, 1995.

43. Батищев А.Н., Чижикова Т.В., Голубев И.Г., Спицин И.А. Монтаж, эксплуатация и ремонт технологического оборудования перерабатывающих отраслей АПК: Справочник. - М.: Информагротех, 1997.

44. Варнаков В.А., Стрельцов В.В., Попов В.Н., Карпенков В.Ф. Технический сервис машин сельскохозяйственного назначения: учебник. - М.: Колос, 2001. - 253 с.

45. Войтюк Д.Г., Гаврилюк Г.Р. Сільськогосподарські машини: підручник. - К.: Каравела, 2009. - 552 с.

46. Войтюк Д.Г., Демко А.А., Демко А. С. Парк зернозбиральних комбайнів України до жнив 2001 р. // Техніка АПК, 2000. - №10, С. 9-10.

47. Воловик Е.П. Справочник по восстановлению деталей. - М.: Колос, 1981. - 351 с.

48. Денисенко П., Питулько В. Ринок відновленої техніки та оцінка її вартості // Техніка АПК, 2000. - № 2. - С. 4-5.

49. Зангиев А.А., Дидманидзе О.Н., Митягин Г.Е. Повышение эффективности работы сервисных служб машинно-технологических станций. - М.: Агроконсалт, 2001.

50. Зангиев А.А., Лышко Г.П., Скороходов А.Н. Производственная эксплуатация машинно-тракторного парка. - М.: Колос, 1996.

51. Зимин Н.Е. Организационно-экономические меры повышения технической оснащённости сельского хозяйства И Техника в сельском хозяйстве, 1997-№5, С. 3-5.

52. Конкин Ю.А. Экономика ремонта сельскохозяйственной техники. - М.: Агропромиздат, 1990 - 366 с.

53. Кузнецов С.С., Болдин А.П., Власов В.М. и др. Техническая эксплуатация автомобилей: учебник. - М.: Наука, 2001.

54. Маслов Г.Г., Плешаков В.Н. Сравнительные технико-экономические показатели отечественной и зарубежной сельскохозяйственной техники // Экономика сельскохозяйственных и перерабатывающих предприятий, 2000. - № 10, С. 22-24.

55. Мининно-технологическая станция. Организация, структура, виды работ, техника, нормативы, передовой опыт / 2-е изд. Под ред. акад. Черноиванова В.И. - М.: ГОСНИТИ, 2003, - 322 с.

56. Михлин В.М., Диков К.И., Топилин Г.Е. Эксплуатационная технологичность конструкций тракторов. - М.: Машиностроение, 1982. - 256 с.

57. Надежность и ремонт машин / Под ред. В.В. Курчаткина. - М.: Колос, 2000.

58. Ніколенко Г.В., Сукач М.К., Оборський Г.Ф. и др. Стандартизація продукції та технологічних процесів: навч. посібник, - Сімферополь-Київ- Одеса: НАПКБ,

КНУБА, ОНПУ, 2010, - 288 с.

59. Ніколенко І.В., Фірсов Г.Ф. Курсове проектування по надійності та ремонту сільськогосподарської техніки: навч. посібник. - Одеса: ОДАУ, 2003, 168 с.

60. Ніколенко І.В., Фірсов Г.Ф. Організація та проектування підприємств технічного сервісу: навч. посібник. - Одеса: ОДАУ, 2003, 125 с.

61. Привалов Д.В. Организация технического сервиса машин в сельском хозяйстве и технологическое проектирование ремонтно-обслуживающих предприятий, - Новосибирск, 2003, - 432 с.

62. Рассказов М.Я. Организация ремонтного производства агропрома. - М.: Росагропромиздат, 1990, - 208 с.

63. Скиба А.П. Управление ремонтным производством в сельском хозяйстве. - М.: Агропромиздат, 1990, - 236 с.

64. Сукач М.К., Лудченко О.А. Якість і сертифікація автомобільної продукції: навч. посібник. - К.: Ун-т Україна, 2010, - 204 с.

65. Сукач М.К., Сидоренко В.П., Аржаєв Г.О., Литвиненко І.М. Авто-мобільні експлуатаційні матеріали: навч. посібник для дистанційного навчання. - К.: Ун-т Україна, 2006, - 4.1: Паливно-мастильні матеріали та спеціальні рідини. - 266 с.

66. Техническое обслуживание и ремонт машин в сельском хозяйстве / 2-е изд. Под ред. акад. В.И. Черноиванова. - М.: ГОСНИТИ, 2003, - 978 с.

67. Технологія технічного обслуговування машин: навч. посібник / І.М. Бендера, С.М. Грушецький, П.І. Роздорожнюк, Я.М. Михайлович — Кам'янець-Подільський: ФОП Сисин О.В., 2009- 320 с.

68. Топилин Г.Е. Повышение уровня оснащённости тракторов контрольными средствами, инструментом и принадлежностями. - М.: ЦНИТЭИ тракторосельхозмаш, 1988 - 62 с.

69. Хабатов Р.И., Топилин Г.Е., Забродский В.М. Техническое обслуживание и ремонт машинно-тракторного парка. - К.; Урожай, 1987. - 242 с.

70. Черноиванов В.И. и др. Руководство по техническому диагностированию при техническом обслуживании и ремонте тракторов и сельскохозяйственных машин. - М.: ФГНУ Росинформагротех, 2001 - 249 с.

71. Черноиванов В.И., Лялякин В.П. Организация и технология восстановления деталей машин / 2-е изд. - М.: ГОСНИТИ, 2003. - 328 с.

72. Черноиванов В.И., Северный А.Э., Пильщиков Л.М. Система технического обслуживания и ремонта машин в сельском хозяйстве. - М.: ГОСНИТИ, 2001- 168 с.

73. Черноиванов В.И., Северный А.Э., Халфин М.А. и др. Ресурсосбережение при технической эксплуатации сельскохозяйственной техники. - М.: ФГНУ Росинформагротех, 2001 - 418 с.

74. Черноиванов В.И., Черепанов С.С., Михлин В.М. и др. Научные основы

технической эксплуатации сельскохозяйственных машин. - М.: ГОС-НИТИ, 1999, - 386 с.

75. Шмат К.І., Диневич Г.Ю. Технічне обслуговування і ремонт сільськогосподарської техніки - К.: Кондор, 2009 - 200 с.

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП **ДОДАТКИ** України

НУБІП України

НУБІП України

НУБІП України