

ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық университеті

Г.Т. Шоқобаева
Ұ.А. Мурзахметова
С.А.Шалахметова

МАТЕРИАЛДАР КОРРОЗИЯСЫМЕН КҮРЕСУ

Университеттің Ғылыми-әдістемелік кеңесі
оқу құралы ретінде ұсынған

Алматы 2013

ЖОК 620 (075.8)

ББК 30.61 я 73

Ш 77

Ш 77 Шокобаева Г.Т., Мурзахметова Ұ.А., Шалахметова С.А. Материалдар коррозиясымен күресу: Оқу құралы. – Алматы: ҚазҰТУ, 2013. – 133 б.

Сурет 30. Кесте 5. Библиогр. – 25 атау.

ISBN 978–601–228–524–6

Оқу құралында құрылғылар мен жабдықтарды коррозиядан қорғау әдістерінің қазіргі күйіне байланысты сұрақтарға жүйелі түрде сипаттама берілген. Коррозия теориясын әртүрлі ортада, металдар мен қорытпаларда болатын өзгерістерге талдау берумен негізгі мәліметтер келтірілген, сонымен қатар коррозияға механикалық, электрхимиялық және металлургиялық факторлардың әсері туралы қазіргі заманға сай ұсыныстар және нақты мәліметтер айтылған. Әсер ету механизмі және қорғау тәсілдері бойынша коррозиядан қорғау әдістерінің топтамасы да келтірілген. Металдар мен қорытпаларды коррозиядан қорғаудың электрхимиялық әдістері, ингибитор ендіру және түрлі қаптамалармен қорғау тәсілдері сипатталған.

Оқу құралы 6М071000 – «Материалтану және жаңа материалдар технологиясы» мамандығы бойынша білім алатын магистранттарға, сонымен қатар коррозиялық бұзылыстар сұрақтары және одан қорғау тәсілдерімен шұғылданатын студенттер мен магистранттардың қолдануына арналған.

ЖОК 620 (075.8)

ББК 30.61 я 73

Пікір жазғандар:

Дәулетбақов Т.С., Қ.И. Сәтбаев атындағы ҚазҰТУ-дың «Түсті металдар металлургиясы» каф. меңгерушісі, техн. ғыл. док., профессор

Мусабеков Қ.Б., әл Фараби атындағы ҚазҰУ-дың «Аналитикалық, коллоидты және сирек элементтер

технологиясы» каф. проф., хим. ғыл. докторы

Көпбаева М.П., хим. ғыл. канд., АҚ «Қазатомөнеркәсібі»

ЖШК «Жоғары техникалық институты»

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің 2013 жылғы басылым жоспары бойынша басылды.

ISBN 978–601–228–524–6

© Шокобаева Г.Т., Мурзахметова Ұ.А.,
Шалахметова С.А., 2013

© ҚазҰТУ, 2013

К І Р І С П Е

Еліміздің өнеркәсіптік потенциалының қарқынды дамуы, жоғары белсенді орталарда қолданылатын металды құрылғыларда металды қажет ететін салалардың өсуі, сонымен қатар металл қорын сақтауды талап ететін мәселелер бойынша контрукциялық материалдардың тек механикалық және технологиялық қасиеттеріне жоғары талап қоймай, оның жоғары коррозиялық төзімділігі, сенімділігі және бұйымды ұзақ қолданылуына да көп көңіл аударады.

Коррозия масштабы және оның шығыны өте көп, оны егер, әлемде жыл сайын қара металдардан дайындалған конструкциялар, жабдықтар және тетіктердің массасы бойынша 10 % деп ескерсек, онда өнеркәсіптік дамыған елдердің ұлттық табыстарының 5–10 %-ын құрайды. Су- және автокөліктерді, жабдықтар мен коммуникацияларды, су құбырыларын жөндеуге және алмастыруға қажетті шығындар оны дайындауға жұмсалған металл құнынан бірнеше есе рет асады. Коррозия себебінен құбырларда болатын апаттардың барлық шығының 45 %-ын құрады. Әсіресе, энергетика, көлік, металлургия, химия, мұнай және мұнай-химия өнеркәсіптерінде, сонымен қатар металды пайдалану шарттарының каталдандыру жағдайларында коррозиялық шығынның өсуіне, өнеркәсіптің металды қажет ету саласында тұрақты қарқынды дамуына мүмкіндік туғызады.

Басқа жағынан, коррозия тек материалдар шығынымен ғана зиянды емес. Коррозияға ұшыраған тетіктердің әрі қарай өз қызметін орындауға мүмкіншілігі болмайды немесе соның салдарынан болатын апаттың кесірінен және басқа да әсерлер салдарынан толық бұзылып қирауға әкеледі. Коррозиялық бұзылулар көбінесе қоршаған ортаның ірі масштабты ластануына себеп болады, адамдардың өміріне және денсаулығына зиянды әсерін тигізеді. Оның ішіндегі алдыңғы қатардағылары мұнай өндіру, мұнай өнімін тасымалдаушы, металлургия, мұнай-химия және химия өнеркәсіптері болып табылады.

Осының барлығы металдар коррозиясымен күресу мәселелерінің ерекше маңыздылығын, демек, осы аймақта ғылыми жұмыстарды дамыту мәнінің зор екенін көрсетеді. Құрылғылар мен жабдықтарды коррозиядан қорғаудың тәжірибелік жұмыстарын дұрыс жүргізу үшін коррозиялық процестердің теориясын және одан қорғау әдістерін білу қажет. Материалдарды коррозиядан қорғау тиімділігін құрылғының сенімділік деңгейімен анықтайды.

1. МЕТАЛЛ КОРРОЗИЯСЫ ТУРАЛЫ ЖАЛПЫ МӘЛІМЕТТЕР

Атмосферада және жер бетінде алғашқы темір және басқа да металдар атомдары пайда болысымен-ақ олар басқа элементтердің немесе олардың қосылыстарының атқылауына ұшырап, металдар атомы, өздерінің қасиеттерін нашарлата отырып, иондық күйге өтеді. Осы табиғи тепе-теңсіз процесті коррозия деп атаған. Табиғи коррозиялық процесті мыңдаған жылдар бойы адамзат өзіне тиімді процесс ретінде қолдана алмаған. Барлық оқытылатын пәндер «Металлография», «Машина бөлшектері», «Социология» деп аталынатын болса, тек біздің пәніміз ғана «Материалдар коррозиясымен күресу» деп аталады.

Металды бұйымдар пайда болысымен-ақ адамзат уақыттың өтуімен металды бұйымдар өзінің түсін өзгертетіндігін, сонымен қатар, өзінің беріктігін нашарлататындығын және массасын айрықша жоғалтатындығын мінсіз байқағанын білеміз. «Тат» деген сөздің алғашқы рет 1073 жылы Святослав Ярославич князының соборында қолданылғаны анықталған, ерте ғасырдан келе жатқан орыс халқының аңызында былай делінген: «Тат деген бұл темір». XVII ғ. бастап «corrodere» (жемірілу, мүжілу, үгітілу) деген латын сөзі «тоттану» және оның ғылыми термині, синонимі болатын «коррозия» деген сөзбен алмастырылған. Металға қатысты бұл термин металдар мен қорытпалардың бұзылу процесін және осы бұзылулардың нәтижесін сипаттайды.

«Коррозия» терминін сонымен қатар, металл емес материалдардың бұзылуларында, атап кетсек, бетон, пластмасса және де басқа да материалдар коррозиясында да қолданады.

Коррозия процесі металдың беткі қабатында басталып, әрі қарай металға тереңірек еніп дамуы мүмкін. Осының салдарынан металл жартылай немесе толық еруі мүмкін (мысалы, тұз қышқылында мырыштың еруі) немесе металда коррозия өнімі түрінде тұнба түзілуі мүмкін (мысалы, ылғалды атмосферада темірдің коррозиясы кезіндегі тат басу, суда мырыш коррозиясының салдарынан гидратты тотықтың түзілуі).

1.1. Коррозиялық процестердің топталуы

Коррозиялық процестер **жүру механизмі бойынша** химиялық және электрохимиялық коррозия болып бөлінеді.

Химиялық коррозия таза химиялық кинетиканың негізгі заңдылықтарына бағынатын гетерогендік реакция және электрлік токтың қатысуынсыз пайда болатын (электролит емесер немесе құрғақ газдар жағдайындағы коррозия) коррозия түрі. Бұл жағдай коррозия өнімі белсенді ортамен тығыз байланыста болатын металдың беткі бөлігінде толық пайда болады. Әсіресе, химиялық коррозияның бір түрі болатын – газ коррозиясының зияндылығы көп.

Электрхимиялық коррозия электр тогының қатысуымен электрхимиялық кинетика заңдылықтарына бағына отырып жүретін коррозия (мысалы, электролиттегі металдың коррозиясы). Осы жағдайда металдың қоршаған ортамен өзара әрекеттесуі, беткі қабатының әртүрлі бөліктерінде катодты және анодты процестердің жүруімен сипатталады. Коррозия өнімі тек анодты бөліктерде ғана пайда болады. Химиялық процестермен қатар электрлік процестерде жүретін болғандықтан электрлі-химиялық коррозия түрі металға өте көп зияндылығын тигізеді.

Жүру шартына байланысты коррозиялық процестер келесі түрлерге бөлінеді:

❖ **Газ коррозиясы** металдың беткі қабатында ылғалдылық конденсациясы толық жоқ болған жағдайда жүреді, көбінесе жоғары температурада (газ жүретін компрессорлы станцияның газды турбиналы күрекшелер коррозиясында, от жағу қондырғыларының түтін шығатын құбырларында, іштен жану қозғалтқыштарының газ бөлу коллекторларында, металды қысыммен өңдеу және қыздыру кезіндегі тотықтың пайда болуы жағдайында) пайда болады.

❖ **Электролиттің қатысуынсыз болатын коррозияға** айрықша электр өткізгіштігі жоқ, белсенді органикалық заттардың металға әсер ету жағдайы жатады (мысалы, ерітілген күкірттегі, бромдағы, сұйық отындағы: бензин, керосин, мұнай және мазуттағы коррозия).

❖ **Электролиттегі коррозия** – әсер ететін ортаның химиялық сипатына байланысты қышқылды, сілтілі, тұзды, теңізді, т.б. болып бөлінетін коррозия.

❖ **Топырақты, жер бетіндегі немесе жер астындағы коррозияға** металға топырақтың немесе жер қыртысының әсерінен болатын жағдайлар жатады.

❖ **Атмосфералы коррозия** – ауа атмосферасында немесе кез келген ылғалды газды ортаның салдарынан (цехтағы немесе ашық ауадағы болатты конструкцияның тоттануы) металдың бұзылуы.

❖ **Электрлік коррозия немесе сыртқы токтың салдарынан болатын коррозия** – сырттан токты ендіргенде туатын коррозияны айтады (мысалы, катодтық қорғаушысы бар станцияның жер астындағы құбырының болатты анодтық жерленуінің еруі).

❖ **Әртүрлі токтың салдарынан болатын коррозия** – әртүрлі (адасу) токтардың әсерінен болатын металдың коррозиясы.

❖ **Түйісу салдарынан болатын коррозия** – электрхимиялық коррозияның бір түрі, ол берілген электролитте әртүрлі стационарлы потенциалы бар металдың түйісуінің салдарынан туады (мысалы, теңіз суында мысты бөлшектермен алюминийден дайындалған бөлшектердің түйісуі салдарынан болатын коррозия).

❖ **Кернеу салдарынан болатын коррозия** – коррозиялық орта мен механикалық кернеудің бір уақытта әсер етуінен болатын коррозия. Белгілі бір уақытта түсірілген күш периодты өзгере ме, көбірек немесе азырақ тұрақты болуы ішкі кернеудің әсерінен туатын кернеулерге немесе ендірілген күшке байланысты келесі жағдайларға бөлінеді:

- ендірілген күштің периодтық (циклдік) өзгеруі кезіндегі коррозия немесе коррозиялық қажу;
 - сыртқы созылған кернеуден болатын коррозиялық жарылыс;
 - ішкі созылған кернеуден болатын коррозиялық жарылыс.
- Көптеген инженерлік құрылғылар – көпірлер, шахталы арқандар, біліктер, үлкен қысымды қазандар, рессорлар, турбиналар, құбырлар – көбіне осы типті коррозиядан жиі бұзылады.

❖ **Құрылымдық коррозия** металдар мен қорытпалар құрылымының біртексіздігімен байланысты (шойындағы графит, дюралюминийдегі CuAl_2 қосылысы).

❖ **Биокоррозия** (жер асты коррозиясы жағдайындағы коррозия) жер асты коррозиясының кейбір жағдайында немесе электролиттегі коррозия жағдайында микроорганизмдер бөлетін өнімдердің қатысуымен немесе олардың өмір сүру қабілеттілігімен коррозиялық процесті жеделдету кезінде байқалады. Сульфат түзетін бактериялар топырақтағы темірдің коррозиясын жылдамдатады.

❖ **Коррозиялық кавитация** – коррозиялық ортаның соққылық әсері жағдайындағы металдың коррозиясы (мысалы, теңіз кемелерінің жұмысы кезінде, су ағысымен соқтығысу салдарынан болатын коррозия).

❖ **Коррозиялық эрозия** – бір уақытта үйкелу және коррозиялық ортаның әсерінен туатын коррозия (мысалы, теңіз суындағы білік мойыншасының подшипниктерімен үйкелесу салдарынан бұзылуы).

❖ **Саңылаулы коррозия** – бөлек бөлшек арасындағы тесіктер мен саңылаулары бар жерде пайда болатын коррозия түрі (мысалы, суда болатты құрылғылардың бұрандалы және фланецті қосылыстарындағы коррозия).

❖ **Фреттинг коррозия** – коррозиялық ортада екі беттің бір-бірімен тербелісті алмасуы кезінде металдың бұзылуын көрсететін коррозия (мысалы, серіппе, болт, подшипниктің өзіндік қондырғы механизмiнiң бөлшегiнде болатын коррозиясы).

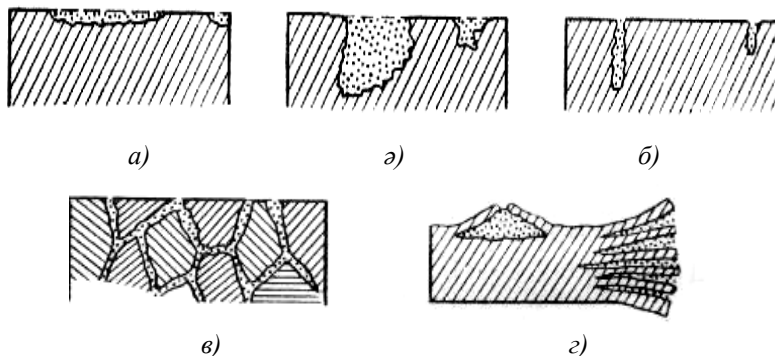
Коррозиялық бұзылу сипаты бойынша тұтас немесе жалпы және жергілікті болып бөлінеді.

Жалпы (тегіс немесе тұтас) коррозия металдың беткі қабаты толығымен коррозияға ұшырауын айтады және бұл түрі тегіс және тегіс емес болады (1а, ә-сурет).



1-сурет. Металдың жалпы тегіс (а) және тегіс емес (ә) коррозиясы

Жергілікті коррозия кезінде металдың беткі қабаттарының тек жергілікті орындары ғана бұзылады. **Жергілікті коррозияның** бұзылу дәрежесі бердей емес (2-сурет). Коррозия дақ түрінде (2, а-сурет) металдың бетінде айрықша терең емес бөлек бөлімдердің бұзылуы түрінде кездеседі (дақтар диаметрі > коррозияланған қабаттың тереңдігі; мысалы, теңіз суындағы жездің коррозиясы).



2-сурет. Жергілікті коррозия жағдайындағы металл бұзылыстарының түрлері

а – дақты коррозия; б – жаралы коррозия; б – нүктелі коррозия; в – кристаларалық коррозия; г – беткі қабат астындағы коррозия

Жара түріндегі коррозия (2 б-сурет) дақты коррозиядан металл қабатына бұзылыстың ену тереңдігіне бөлек каверналар түрінде болуымен ерекшелінеді (мысалы, жер қыртысындағы болат коррозиясы).

Жаралы коррозия, жүру ережесіне сай, белсенді еритін металдың беткі қабатында жүреді. Әсіресе, хлорлы су орталарында қолданылатын көміртекті және аз легіріленген болаттар жаралы коррозияға бейім болып келеді, мысалы, өнеркәсіптік құбырлардың ішкі беттері және жабдықтары, су құбырлары, жылу энергетикалық жабдықтары, изоляциялаудың ақауларымен құбырлардың сыртқы беттері.

Көміртекті және аз легіріленген болаттардың жаралы коррозияға қарсы тұру қабілеттілігі оның құрылымы мен

құрылымдық-фазалық құраушыларына айрықша дәрежеде байланысты. Олардың осы коррозия түріне қарсы тұру қабілеттілігі құрылымында кальций негізіндегі сульфидті металл емес қосылыстар бөлінген жағдайда нашарлайды. Көміртекті болаттар үшін айрықша аз және тәжірибе жүзінде мәні бар қауіпті қосылыс марганец сульфиді болып табылады. Кальций негізіндегі сульфидтердің әсер ету механизмі тоттанбайтын болаттарда титтингілі коррозияның түзілуіне ұқсас болады. Ол марганец сульфидіне қарағанда көбірек бұзады, оның коррозиялық қауіптілігі электролитте еру жылдамдығының жоғарырақ болуымен түсіндіріледі.

Нүктелі коррозия кейінірек нүктелі жаралар түрінен тесікке айналатын металдың бұзылысына байланысты (мысалы, теңіз суындағы тоттанбайтын болатты құбырлардың коррозиясы (2 б-сурет).

Питтингілі коррозия топырақ, теңіз суы, тұзды ерітінділерде және басқа жағдайларда пайда болады. «Питтинг» «Pitting» терминін тереңірек нүктелік жараға байланысты қолданады. Көптеген металдар мен оның негізіндегі конструкциялық материалдардың көбі питтингілі коррозияға бейім. Қалыптасу және даму шартына байланысты (температура, қышқылдық, ерітіндінің химиялық құрамы) питтинг пішіні әртүрлі болуы мүмкін. Питтингілер жартылай сфералы (жылтыратылған), цилиндрлі, полиэралық, ашық, тұйық, т.б. болады. Питтингінің ішкі бетінде бәсеңді күйі және белсенді ерітінді аймақтары болуы мүмкін. Темір мен никель үшін, мысалы, қышқылды ерітіндіде питтинг түбі мен үлгінің бәсеңді потенциалдарының арасындағы айырмасы 1В жетуі мүмкін.

Питтингілі коррозияның жүруі үшін бірқатар шарттар орындалуы қажет. Питтинг бәсеңді күйдегі металдың бетінде пайда болады. Питтингінің дамуы бәсеңделетін қабыршақтың ақауына (құрылымдық біртектілікке, бөтен қосылыстарға, кеуектерге) әсер етеді. Әсіресе питтингіге лакпен боялған қаптамалар қабырғалары, жырықтары, шекаралары ұшырағыш болып келеді. Сулы орталардағы металдың питтингілі коррозиясының жеделдеткіштері Cl^- , Br^- , I^- , CN^- , SO_4^{2-} анион-активаторлары болады, олар көптеген жағдайларда табиғи және технологиялық орталарда сол немесе басқа да мөлшерлерде

металды жабдықтарды және құрылғыларды қолдану кезінде қатысуы мүмкін.

Кристаллитаралық коррозия (КАК), сызба түрінде 2 в-суретте келтірілген, ол түйіршіктер шекараларында жинақты бұзылысты түзетін жергілікті коррозияның өте қауіпті түрі болып табылады. Осының салдарынан аз ғана сыртқы өзгеріс металдардың механикалық қасиеттерінің өте маңызды бұзылыстары болуы мүмкін. Ең болмағанда металл ұнтаққа үгітіліп кетуі мүмкін.

Кристаллитаралық коррозияға поликристалдық материалдар ұшырайды, әсіресе, тоттанбайтын болаттар, алюминийлі, никельді және мысты қорытпалар. КАК-ға қорытпалардың бейім болу себебі қорытпалар құрылымының электрхимиялық біртексіздігі болады, өйткені түйіршіктер шекаралары немесе шекара жанындағы аймақ түйіршіктерге қарағанда электрхимиялық көбірек теріс болып келеді.

Тоттанбайтын болаттардың кристаллитаралық коррозиясының негізгі маңызды себебі, хромы аз түйіршіктер шекараларында хроммен байытылған (хром карбиді) жаңа фазалардың бөлініп шығуы болып отыр. Осының салдарынан біраз уақыт өткеннен кейін болаттың жұмсаруымен түйіршіктер шекараларында хромы кеміген аймақ пайда болады, онда хром мөлшері 12 % кем, сондықтан түйіршіктер аймағына қарағанда оның коррозияға төзімділігі азырақ, осының салдарынан аустенитті болаттар КАК бейім болып келеді. Жұмсарудың ұзақтылығы жеткілікті үлкен болған сайын, көміртегінің мөлшері кемуімен хромның диффузия жылдамдығы көміртегінің диффузия жылдамдығына қарағанда арта бастайды. Соның нәтижесінде кедейленген аймақтағы хромның мөлшері өсіп, оның коррозияға төзімділігін арттырады.

Сонымен, белгілі бір температурада болаттың жұмсарту кезінде, уақыттың біраз өтуінен кейін хромы кеміген аймақ пайда болады және болат КАК бейім күйге айналады, ал жұмсарту уақыты ұзақ болған сайын болаттың КАК бейімділігі төмендейді.

Тоттанбайтын болаттың КАК бейімділігі оның құрамындағы көміртегі мөлшері көбірек әсер етеді. Көміртегі мөлшері артқан сайын, түйіршіктер шекарасында хром карбиді

көбірек пайда болады, ол болаттың КАК бейімділігін арттырады. Хром никельді аустенитті тоттанбайтын болатты хромға карағанда көміртегі табиғатына көбірек ұқсас элементтермен легірлеумен, көміртегіні тұрақты карбидтерге байланыстырып, олардың КАК бейімділігін кенет төмендетуге болады. Мұндай элементтерге титан, ниобий, тантал жатады.

Беткі бөліктің астындағы коррозия көбіне қорғаушы қаптамалары (қабыршықтар, лактар, т.б.) бұзылған бөлек аймақтарда пайда болады. Сондықтан металл көбінесе беткі қабатының астыңғы бөлігінде бұзылады, коррозия өнімі металдың ішкі бөлігінен орын алады. Беткі қабаттың астындағы коррозия салдарынан металл ісініп өседі немесе қатпарланады, оны 2 г-суреттен көруге болады. Оның мысалы ретінде, коррозия кезінде металдың беткі қабатында көпіршіктер пайда болады.

Жарылыспен коррозия – жергілікті коррозия жағдайына жатады, бұл жағдайда коррозиялық бұзылуды үлкен созу кернеуінің бағытымен анықтайды. Коррозия салдарынан пайда болған коррозиялық жарылыс тек түйіршіктер шекарасында ғана таралып қоймай, кристаллит денесін кесіп өтуі мүмкін. Тура осыған ұқсас коррозиялық қажу, сонымен қатар, тұрақты созу кернеуі кезінде де коррозиялық бұзылу жүреді.

Жинақы коррозияны бірнеше құрылымдық құраушылары бар қорытпаларда және қатты ерітінді типтес қорытпаларда байқауға болады:

- **құрылымдық-жинақы** коррозия мысалы – олеум әсерінен сұр шойынның графиттелуі, яғни ферритті және перлитті құраушыларды еріту салдарынан графитті скелеттің салыстырмалы жұмсақ массасы пайда болады;

- **компонентті-жинақы** коррозия кезінде – күкірт қышқылының ерітіндісінде жездің мырышсыздану процесі жүреді, ол қорытпа мырышының кемуіне және беткі қабатында губкалы мысты қабыршықтың түзілуіне әкеледі.

Жергілікті коррозиялық процестің ерекшелігі олармен металды құрылғылардың бетінің нүктелі аймақтарын азырақ бұзады, осы кезде металдың еру жылдамдығы негізгі беткі қабаттың еру жылдамдығынан айрықша жоғары болады. Жергілікті коррозия өзегінің металға ену тереңділігі бірнеше

мм/жылына жетуі мүмкін. Жергілікті коррозиялық процестің дамуы бір күйден басқаға өтуіне байланысты. Мысалы, питтингілі коррозия жаралы коррозияның бастапқы сатысы болады, дәл солай кристаллитаралық пен саңылаулы коррозия орындалады. Сонымен қатар, коррозиялық-механикалық бұзылу коррозиялық қажу процесінің салдарынан немесе статикалық коррозия кернеу салдарынан бұзылады.

Коррозиялық бұзылыстардың ең қауіпті түрі коррозиялық жсарылыс, жсаралы және питтингілі коррозия болып табылады. Коррозияның бұр түрін жара өлшемі өте кішкентей болғандықтан және оларды коррозия өнімімен толтырылатындықтан байқау қиыныраққа түседі.

1.2. Коррозиялық процестің термодинамикасы мен кинетикасы

Термодинамикадағы жүйенің жүрісін сипаттау үшін параметрлері мен құрамына байланысты емес әртүрлі булардың термодинамикалық потенциалдарын қолданады. Көптеген техникалық металдар үшін металдық күй – бұл термодинамикалық тұрақты емес атмосфера жағдайы болып табылады. Әртүрлі металдар үшін металдардың металдық күйден иондық күйге өтуге ұмтылуы әртүрлі болады және оны берілген ортада сәйкесті реакцияның жүруі кезіндегі еркін энергияның кемуімен сипаттауға болады.

Коррозиялық процестің жүру ықтималдылығын, яғни кез-келген химиялық немесе электрхимиялық процестің жүруін изобарлы-изотермиялық потенциалдың өзгерісі бойынша анықтауға болады (энергии Гиббса):

$$G = H - T \cdot S,$$

мұнда G – Гиббстің еркін энергиясы;

H – энтальпия немесе заттың жылу мөлшері;

S – жүйе энтропиясы.

Егер G_1 заттың бастапқы күйінің Гиббс энергиясы болса, ал G_2 – реакция өнімінің Гиббс энергиясы деп алсақ, онда жүйенің энергиясының өзгерісі мынаны береді:

$$\Delta G_T = G_2 - G_1 = \Delta H - T \cdot \Delta S.$$

Тек Гиббс энергиясы аз болған жағдайда ғана процестер өзінше жүре алады, демек $G_1 > G_2$ немесе $\Delta G_T < 0$.

егер $\Delta G = 0$ – жүйе тепе-тең күйде;

егер $\Delta G < 0$ – реакция өзінше жүреді;

егер $\Delta G > 0$ – реакция өзінше жүрмейді. Реакция өзінше кері бағытта жүруі мүмкін.

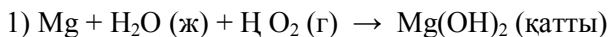
Егер стандартты жағдайлар үшін берілген анықталған болса, оның нәтижесі ΔG^0 реакциясының стандартты еркін энергиясы болады.

$$\Delta G^0 = \Delta H^0 - T^0 \cdot \Delta S^0,$$

(стандартты жағдайы: оттегінің парциальды қысымы $P_{O_2} = 1 \text{ атм} = 1,013 \cdot 10^5 \text{ Па} \sim 0,1 \text{ МПа}$; температура $T = 298 \text{ К} = 25^\circ\text{C}$).

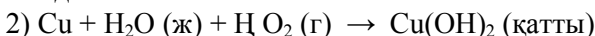
Теріс мән көп болған сайын ΔG , реакцияның термодинамикалық жүру ықтималдылығы көп болады.

Мысалы:



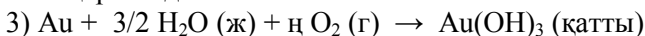
$$\Delta G^0 = - 306,81 \text{ кДж.}$$

Сумен және оттегімен магнийдің реакциялық үлкен ықтималдылығы



$$\Delta G^0 = - 46,06 \text{ кДж.}$$

Аэрацияланған судағы мыстың коррозиялық ықтималдылығы магнийге қарағанда кем.



$$\Delta G^0 = + 65,626 \text{ кДж.}$$

Алтынның коррозиялық процесі мүмкін емес.

1-кестеде әртүрлі жағдайдағы техникалық маңызды металдар үшін еркін энергия өзгерісінің шамалары келтірілген. Минус белгісі еркін энергияның аз екендігін көрсетеді және ол металдың иондық күйге өтудің термодинамикалық ықтималдылығын көрсетеді. Еркін энергия айрықша кем болса, бұл

ықтималдылық көбірек орындалуы мүмкін; плюс белгісі жүйенің еркін энергиясының артуына сәйкес және ол өзіндік реакцияның жүруінің мүмкін емес екенін көрсетеді.

1- кесте

Металдың иондық күйге өту реакциясы кезіндегі еркін энергияның (изобарлы потенциалдың) өзгерісі

Реакция	1 грамм-эквивалент металдың иондық күйге өту кезіндегі еркін энергияның өзгерісі, кДж	
	Сутегі бөлінуі және рН ортаның нөлге тең кезінде	Оттегі сіңірілуі және рН орта 7-ге тең кезінде
$K \rightarrow K^+$	- 281,73	- 360,32
$Ca \rightarrow Ca^{2+}$	- 264,60	- 355,72
$Na \rightarrow Na^+$	- 261,25	- 339,83
$Mg \rightarrow Mg^{2+}$	- 228,23	- 306,81
$Al \rightarrow Al^{3+}$	- 160,51	- 239,10
$Mn \rightarrow Mn^{2+}$	- 113,28	- 191,86
$Zn \rightarrow Zn^{2+}$	- 74,82	- 153,41
$Cr \rightarrow Cr^{3+}$	- 71,48	- 150,06
$Fe \rightarrow Fe^{2+}$	- 48,49	- 127,07
$Cd \rightarrow Cd^{2+}$	- 38,46	- 117,04
$Co \rightarrow Co^{2+}$	- 26,75	- 105,34
$Ni \rightarrow Ni^{2+}$	- 23,83	- 102,41
$Sn \rightarrow Sn^{2+}$	- 13,08	- 91,67
$Pb \rightarrow Pb^{2+}$	- 12,12	- 90,71
$H \rightarrow H^+$	$\pm 0,00$	- 78,58
$Cu \rightarrow Cu^{2+}$	+ 32,52	- 46,06
$Hg \rightarrow H_2Hg^{2+}$	+ 69,60	- 9,41
$Ag \rightarrow Ag^+$	+ 70,05	- 8,52
$Pd \rightarrow Pd^{2+}$	+ 95,09	+ 16,51
$Ir \rightarrow Ir^{3+}$	+ 96,39	+ 17,81
$Pt \rightarrow Pt^{2+}$	+114,53	+ 35,95
$Au \rightarrow Au^{3+}$	+144,21	+ 65,63

Кестеде келтірілген металдардың термодинамикалық тұрақтылығын бағалау мәні осы металдардың табиғи жағдайында табылған сипатымен анықталған байланыста келтірілген.

- Оттегіні сіңірумен ионды күйге өту реакциясы үшін еркін энергиясы оң мәнді шамасы бар металдар (Au, Pt, Ir, Pd) табиғатта таза металды табиғи сом күйінде кездеседі – олар асыл металдар болып табылады.

- Тек O_2 жоқ болған кезде иондалу реакциясы жүруі кезінде оң мәнді энергиясы бар металдар, яғни сутегі ионының разрядталу жағдайында (Cu, Hg, Ag) – жартылай асыл металдар болады, табиғатта бір бөлігі рудалы, ал бір жартысы табиғи сома түрінде кездеседі.

- Қалған металдардың барлығы асыл емес металдарға жатады, иондалу реакциясының еркін энергиясының мәні теріс, табиғатта рудалар және тұздар түрінде болады.

Бірақ кестеде келтірілген металдардың тәжірибелік коррозиялық тұрақтылығы шамамен келтірілгенін есте сақтау керек. Оны коррозиялық процестің нақты жылдамдығы, берілген коррозиялық реакцияның еркін энергиясының кемуімен анықталмайтындығымен түсіндіруге болады.

Мысалы, атмосфералық жағдайда іс жүзінде алюминий мырышқа қарағанда тұрақтырақ, ал хром темірге қарағанда тұрақты болғанына қарамастан алюминийдің термодинамикалық реакциялық мүмкіншілігі мырышқа, ал хромдікі темірге қарағанда үлкен болады.

Термодинамикалық есеппен тек коррозиялық реакцияның жүруі ықтималды ма, әлде мүмкін емес пе соны ғана анықтауға мүмкіндік береді. Бірақ, ол коррозия жылдамдығы туралы нақты толық анықтама бермейді, тек тәжірибелік мәні бойынша алғашқы мәліметтерді алуға болады. Демек, коррозияның қауіптілігін бағалау үшін осы процестің кинетикасының мәні маңызды.

Кез келген процестер сияқты коррозия жылдамдығын процестің қозғаушы күші мен кедергі (тежелу) шамасының қатынасымен бағалауға болады. Металдардың термодинамикалық потенциалының мәнін процестің қозғаушы күшін бағалауда қолдануға болады, демек, ΔG_T – мәнінің белгісін біле отырып, коррозияның жүру ықтималдылығын анықтауға болады.

Шешуші мәні бар коррозиялық процестің жылдамдығы бір уақытта әсер ететін көптеген факторларға байланысты:

- ішкі, ол металдың табиғатын, оны дайындау технологиясын, қорытпаның құрамын, құрылымының түрін, ішкі кернеуді, беткі күйін сипаттайды;
- сыртқы, белсенді ортаның құрамын және процестің жүру шартын (температураны, қысымды, гидродинамикалық жағдайды) сипаттайды.

Коррозиялық процестің ылтималдық жылдамдығы туралы (термодинамикалық бағалау бойынша) және процесс қорытындысына әртүрлі факторлар әсерінің сипаты туралы ақпараттар кинетикалық зерттеулерді (әртүрлі көрсеткіштері бойынша коррозия жылдамдығы анықтау) береді. Металдар коррозиясын сандық өлшемдері үшін әртүрлі әдістерді – салмақты (гравиметриялық), көлемдік, электрхимиялық, электрлік, магнитометриялық, манометриялық және басқа да әдістерді қолданады.

Коррозиялық процестер көп сатылы. Көбіне, процесс 3 сатыдан тұрады:

- реагенттерді фазаны бөлестін бетке ауыстыру – реакциялық аймаққа;
- өзіндік гетерогендік реакция;
- реакциялық аймақтан коррозия өнімін әкету.

Әрбір саты бірінен кейін бірі немесе параллельді жүретін элементарлық сатылардан тұрады.

Анықталған соммалық коррозия жылдамдығы бірінен кейін бірі немесе өте жылдам параллельді тежелген сатының жылдамдығымен анықталады. Соңғы анықталған жылдамдығы көбінесе келесі факторлармен сипатталады:

- реагенттердің металл бетіне немесе коррозия өнімінің кері бағытқа диффузиялануының баяулығымен – диффузиялық бақылау;
- металдың коррозиялық ортамен өзара әрекеттесуінің химиялық және электрхимиялық реакцияларының баяулығымен (олардың активтену энергиясына байланысты) – кинетикалық бақылау;
- екі сатының да тежелу реакциясының салыстырмалы баяулығымен – диффузиялық-кинетикалық бақылау.

2. МЕТАЛДАРДЫҢ ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ КОРРОЗИЯСЫ

2.1. Металдардың электрхимиялық коррозиясының механизмі

Электрхимиялық коррозия металдарда кеңінен тараған коррозия түрі болып табылады. Электрхимиялық коррозияның мысалы ретінде машина бөлшектерінің, аспаптардың және әртүрлі металды құрылғылардың топырақта, жер астындағы аймақта, арық және теңіз суларында, атмосферада, ылғалды қабыршықтың астында, техникалық ерітінділерде, майландырғыш-суытқыш сұйықтар әсерінен, т.б. болатын бұзылыс түрлері саналады.

Коррозия металды қайтымсыз шығынға, яғни қымбат машиналар, аппараттар, жабдықтар және ғимараттардың жұмыстан шығуына, қоршаған ортаның ластануы және басқа да көптеген шаралар салдарынан бұзылуға әкеледі. Өнеркәсіптік дамыған елдерде металдар коррозиясы нәтижесінен болатын шығын халық табысының 4–5 %-ын құрады. Сондықтан коррозияның пайда болу мәселесі және оны жоюдағы үлкен мәні өнеркәсіптің әртүрлі саласының белсенді дамуымен байланысты.

Коррозиямен күресу жолының маңызды жетістігі тек коррозияның электрхимиялық мәні бар екені анықталғаннан кейін іске асырылды. Коррозия механизмін түсіндіруде В.А. Кистяковский, Н.А. Изгарышев, Г.В. Акимовтың зерттеу жұмыстары маңызды орын алады. Академик Я.М. Колотыркин электрхимиялық коррозияның теориясын «металдар мен қорытпалардың химиялық кедергісін бақылауға ғана жолын көрсетіп қойған жоқ, ол металдарды сол бағытқа төзімділігін арттыру үшін легірлеу, белсенді ортаны модифицирлеу және потенциалын реттеу керек» деп түсіндіріп кетті.

Электрхимиялық процестердің пайда болу себептері мен жүру механизмдерін қарастырып кетейік.

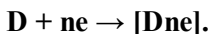
Электрхимиялық коррозия механизмінің таза химиялықтан ең бірінші және маңызды ерекшелігі, реагенттің металмен

электрхимиялық коррозиясы кезінде өзара әрекеттесудің жалпы реакциясы өзінше жүретін екі процеске бөлінеді.

1. Анодты процесс – металдың ерітіндіде гидратталған ион түрінде металдың беткі қабатында электрондардың эквивалентті санын қалдырумен өту:



2. Катодты процесс – қайсыбір деполяризаторлардың (атомдар, молекулалар немесе ерітінді иондарымен) көмегімен металда артық электрондардың ассимиляциясы және ол катодта қайта қалпына келеді (тотықтанады):

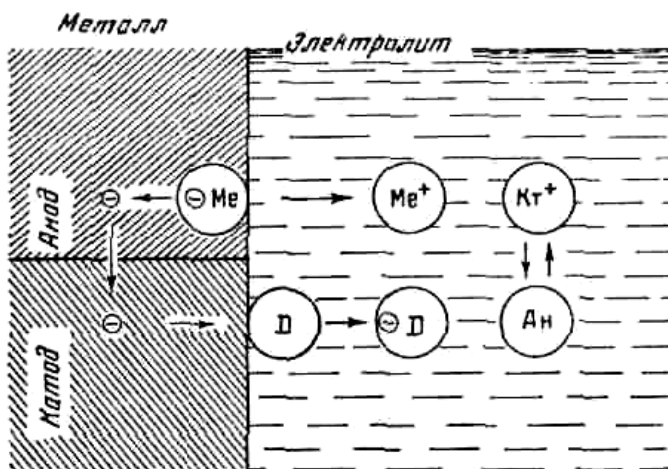


Коррозияның жалпы реакцияға мұндай бөлу ықтималдылығы Me^{n+} иондарының ерітінді және металдағы еркін электрондардың болу салдарына байланысты.

Металда электрондық өткізгіштің және ерітіндіде ион өткізгіштігінің болуы, сонымен қатар анодты және катодты процестер территориялы бөлек жүруіне мүмкіндік береді. Сондықтан көптеген тәжірибе жағдайында электрхимиялық коррозияның жүруі әртүрлі бөліктерде анодты және катодты процестердің локальды болуымен сипатталады. Ол таза химиялық коррозиялық процестің электрхимиялық механизмнен ерекшелуінің екінші маңызды белгісі болып табылады. Металл – электролит фазалар шекараларын бөлу бетінің барлық жағдайларында электрхимиялық реакция жүретіндігін айта кету керек. Коррозияның пайда болу себебі электролиттің табиғатына да, электролиттің санына да байланысты емес – электрхимиялық коррозия бірнеше ондаған микронды қалыңдығы бар ылғалды қабыршықты электролитке толық батыруға дейінгі жағдайда жүреді.

Электрхимиялық коррозия электрлік токтың әсер ету салдарынан металдың беткі қабатында жүреді, демек электрондарын беру және оларды тасымалдау салдарынан катодты және анодты бөліктерді сипаттайтын химиялық реакцияның тотығу-тотықсыздану реакциясы орындалады. Металл коррозиялана бастаған кезден-ақ, ол көпэлектродты гальвани элементіне өзгереді.

3-суретте коррозиялық гальвани элементінің негізі сатылы жұмысының сызбасы көрсетілген.

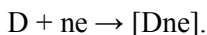


3-сурет. Гальвани элементінің жұмыс сызбасы

1. Гидратталған иондар түрінде металды ерітіндіге өтуімен анодты процесс: $Me + mH_2O \rightarrow Me^{n+} \cdot mH_2O + ne$.

Егер жүйеде басқа ешқандай электродты процестер жүрмейтін болса, онда анодты процесс жақын арада тежелуі керек.

2. Ерітіндіде белгілі-бір мөлшері бар деполяризатор мен электрондардың ассимиляциялаудың катодты процесі (D), демек катодта атоммен немесе ионмен тотықсыздану (электронды жұтумен) қабілеттілігі:



3. Анодты және катодты бөліктер арасынан электрліктің жүруі былай орындалады: металда – электрондар анодты бөліктен катодтыға қарай қозғалысымен және ерітіндіде – катиондардың анодты бөліктен катодтыға қарай, ал аниондарда катодтыдан анодты бөлікке қарай қозғалысымен орындалады.

Осыдан, **мұндай қозғалу механизмінде металдың коррозиялық бұзылуының материалдық тиімділігі анодты бөлікте орындалатындығын** ескере кету керек; деполяризация жүретін катодты бөлікте металдың көп шығыны болмайды.

Сонымен, электрхимиялық коррозия – бұл металды материалдың қоршаған ортамен олардың электрхимиялық өзара әсерлесу салдарынан өзіндік бұзылуы болып табылады, осыдан металдар атомының иондалуы мен тотыққан компоненттің тотықсыздануы коррозиялық ортада бір актіде ғана орындалмайды, олардың жылдамдығы металдың электродты потенциалына байланысты.

Электрхимиялық коррозиялық термодинамикалық жүру ықтималдылығы Гиббс энергиясының өзгерісімен анықталуы мүмкін:

$$\Delta G_T = -n \cdot F \cdot E_T,$$

мұнда F – Фарадей саны;

n – реакцияға қатысатын электрондар немесе химиялық эквиваленттер саны;

E_T – қайтымды потенциалдың айырымына тең, катодты және анодты реакцияны сипаттайтын экк гальвани элементі:

$$E_T = (\varphi_k)_{\text{кәйт}} - (\varphi_a)_{\text{кәйт}}.$$

Демек, егер $\Delta G_T < 0$ болса, коррозияға ұшырауы мүмкін, яғни $(\varphi_k)_{\text{кәйт}} > (\varphi_a)_{\text{кәйт}}$ болады.

Металл өзінің иондарын ерітіндіге алмастыра алатындығын ескере отырып, берілген жағдайдағы қайтымды потенциалдың мәнімен сипаттайды, демек $(\varphi_a)_{\text{кәйт}} = (\varphi_{\text{Ме}})_{\text{кәйт}}$, ал металдың электрхимиялық коррозиясының жүру ықтималдылығы $(\varphi_{\text{Ме}})_{\text{кәйт}} < (\varphi_k)_{\text{кәйт}}$ болған жағдайда ғана термодинамикалық мүмкін.

Металдың электрхимиялық еруі берілген жағдайда, деполяризатор электролитіндегі (тотықтың) қайтымды потенциал, металдың қайтымды потенциалына қарағанда, көбірек оң мәнді болған кезде ғана ықтималды болады.

2.2. Электродтың металдың электродты потенциалдары

Салыстыру электродтары

Металды электролит ерітіндісіне батыру кезінде металдың беткі қабаты мен электролит арасында белгілі-бір потенциалдар айырымы пайда болады, ол екі электрлік қабаттың түзілуімен байланысты, яғни фазаны бөлетін шекараларда зарядталған бөлшектердің симметриялы дұрыс емес күйде таралуына байланысты. Қазіргі кезде тәжірибе жүзінде өлшеу тәсілдері мен абсолютті электродты потенциалдарды теориялық есептеу әдістері жоқ болған, сондықтан салыстыру электродтары деп аталатын мәндерін қолдана отырып, потенциалдардың салыстырмалы мәндерін өлшейтін.

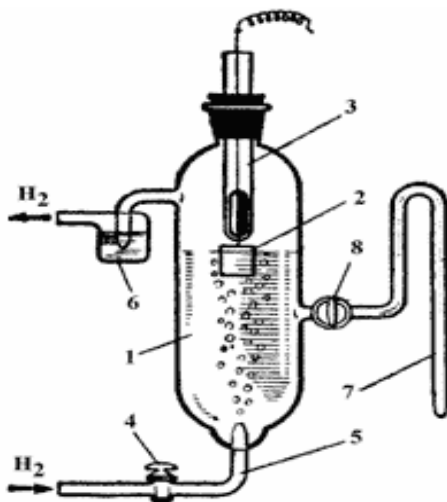
Электролитке батырылған металл электрод деп аталады. Мысалы, егер өлшеу арқылы $Zn|Zn^{2+}$ -тың электродты потенциалын анықтайтын болсақ, демек металды мырыш пен металл батырылған мырыш тұзының ерітіндісі арасындағы потенциалдар айырымын өлшейік. Осы кезде металл мен ерітіндіні міндетті түрде өткізгіштің көмегімен өлшеу аспабына қосу керек. Металды аспапқа қосу қиын емес, ал ерітіндіні аспапқа қосу әлдеқайда күрделірек болады. Оны тек ерітіндіге батырылатын металды өткізгіштің көмегімен ғана орындауға болады.

Бірақ, өткізгіштің металы (мысалы, мыс) ерітіндімен түйіскен кезде-ақ оның беткі қабатында екі электрлік қабаттар түзіледі, демек потенциалдар айырымы пайда болады.

Сонымен, өлшеу аспабының көмегімен тек бір электродтың (металдың) электродты потенциалын анықтап қоймай, екі электродтар (берілген жағдайда мырыш пен мыс электродтары арасындағы потенциалдар айырымын) арасындағы потенциалдар айырымын анықтауға болады. Сондықтан металдың электродты потенциалын анықтау үшін міндетті түрде сыналатын электрод пен потенциалы дәл анық электродтан құралған гальвани элементінің ЭҚК өлшеуі қажет. Салыстырмалы тұрақты потенциалының мәні бар электрод қайсыбір ортада болғанына қарамастан – оларды **салыстыру электродтары немесе жартылай элемент** деп атайды. Сонда гальвани элементінің ЭҚК кез-келген өзгерісі салыстыру электродының емес, зерттелетін электродтың потенциалдық өзгерісінің нәтижесі болып табылады.

Негізгі салыстыру электроды ретінде потенциалы нөлге тең платиналандырылған (бұқара қара) платинадан дайындалған стандартты сутекті электрод алынған (4-сурет).

Қалыпты сутекті электрод 1 л тұз қышқылының ерітіндісі құйылған ыдыстан 1, бетіне жұқа кедір-бұдыр қабатты платина («платиналы қара бұқара») ендірілген платиналы пластиналардан 2 тұрады. Платиналы сымның көмегімен электрод шынылы құбырға құйылған сынапқа қосылған; сынапқа сыртқы сымның бір ұшын батырады. Ашық көтергіш жағдайында 4 құбыр 5 арқылы 0,1 МПа қысыммен электродтың беткі қабытын шайып өтетіндей етіп бірқалыпты ағынмен тазаланған сутегіні жібереді, ол гидравликалық су қақпасы 6 арқылы шынының беткі бөлігіне шығады. Сутегі платиналы электродта адсорбцияланып, металға электрондарын береді де, ерітіндіге иондар түрінде өтеді. Осы кезде платина теріс зарядталады, ал ерітінді – оң зарядталады. Платина мен ерітінді арасындағы потенциалдар кенет өзгереді. Сифон 7 көтергішпен 8 қамтылған, онымен гальвани тізбегіне сутекті электродты ендіру алдында сифонды ашады.



4 –сурет. Қалыпты сутекті электрод

- 1 – ыдыс; 2 – платиналы электрод; 3 – шыны құбыр;
4, 8 – көтергіштер; 5 – сутегіні беруге арналған құбыр;
6 – су қақпасы; 7 – сифон

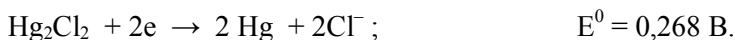
Ерітіндіде H^+ иондарының белсенділігі $a_{H^+}=1$ ($pH=0$) тең, температурасы 298 К және парциальды қысымы $P_{H_2}=0,1$ МПа болғанда, тепе-тең сутегі электроды нөлге тең деп қабылдаймыз, оны эталон ретінде алып қалған барлық электродты потенциалдарының мәнін есептеуде қолданамыз. Сутекті электрод толық қайтымды, демек ол кез келген тізбекті қосу кезінде осы электрод өзгеріссіз қалады: тотықсыздану ретінде (электронның беруде) немесе тотықтану (электрондарын алады) – бұл белгілі электродта жүретін потенциалдар реакциясына байланысты.

Сонымен, электродты потенциалдардың барлық мәндерін сутекті электрод потенциалымен салыстыруға болады. Мысалы, стандартты жағдайда мырыш пен сутегі иондарының белгілі белсенділігімен мырыш тұзының ерітіндісіне батырылған, мырыш пен сутегі электродынан тұратын элементтің ЭҚК өлшеп, мырыш үшін стандартты электродты потенциалын есептеуге болады, ол $\varphi_{Zn}^0 = -0,763$ В тең.

Сутекті электродты қолдану кезінде тек таза сутегіні қолдану керек, қышқыл ерітіндісіндегі сутегі буының қысымын ескере отырып, оның қысымы тұрақты болуын бақылайды және бірқатар шараларды сақтау керек. Сондықтан оны кейде сутегімен салыстырғанда потенциалдары дәл анықталған басқа электродтармен ауыстырады. Мұндай салыстыру элементтері ретінде (жартылай элементтер) көбінесе қондырғысы қарапайым және потенциалы тұрақты хлорлы-күмісті, каломельді және мысты-сульфатты электродтарды қолданады

Каломельді электрод қолдануға ыңғайлы, оның электродты потенциалының шамасы стандартты сутекті электродымен салыстырғанда дәл анық және ол тек температураға байланысты. Каломельді электрод таза сынаппен жабылған платиналы сымнан тұрады және оны белгілі концентрациясымен KCl ерітіндісі мен сынап хлоридімен (каломельмен) Hg_2Cl_2 аса қаныққан ерітіндіге батырып салады. Шыны түтікшенің түбіне дәнекерленген платиналы сымды таза сынаппен жабады. Сынапты элемент толтырылған әлсіз ерітінді KCl ерітіндісіне толық батырып жабады. Каломельді электрод хлор анионына қатысты $Pt|Hg|Hg_2Cl_2, KCl$ қайтымды болады.

Жартылай элементтегі реакция:



Хлорлы-күмісті электрод күмістің хлоридімен қапталған күмістелінген платиналы сымнан тұрады және ол калий хлоридінің ерітіндісіне батырылған. Хлорлы-күмісті электрод та хлор анионына қатысты **Pt|Ag|AgCl, KCl** қайтымды болады.

Жартылай элементтегі реакция:



Көбінесе электрод ретінде аса қаныққан хлорлы-күмісті электродтарды қолданады, оның потенциалы тек температураға байланысты. Каломельдіге қарағанда, ол жоғары температурада тұрақты және сулы және басқа да көптеген сулы емес орталарда да қолданады.

Аса қаныққан мысты сульфатты электрод мыс сульфатының CuSO_4 аса қаныққан ерітіндісіне батырылған металды мыстан тұрады.

Жартылай элементтегі реакция:



2.3. Металдың тепе-тең (қайтымды) электродты потенциалы

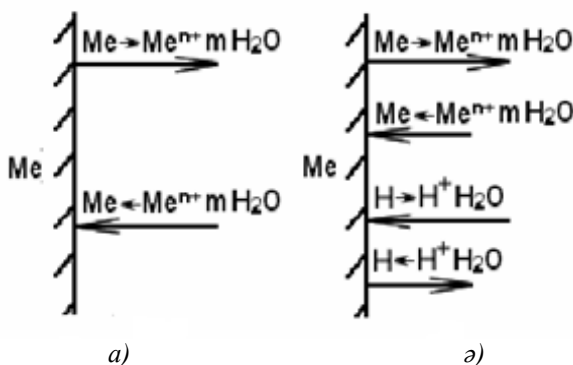
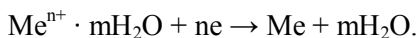
Ерітіндінің сипатына байланысты тепе-тең немесе қайтымды және тепе-теңсіз қайтымсыз болып бөлінеді.

Тепе-тең потенциал тек берілген металдың катионынан тұратын металды электролит ерітіндісіне батыру кезінде пайда болады. Металды электродтың электролитпен өзара әрекеттесуі кезінде металды материалдағы металл иондарының Me^{n+} еркін энергиясы, ереже бойынша, ерітіндідегі берілген металдың иондарының еркін энергиясынан ерекшелінеді. Осы жағдайда кездейсоқ процестердің қатысы жоқ кезде, металл мен сыртқы ортаның арасындағы өзара әсерлер, жүйеде екі қатар жүретін процестердің салдарынан тепе-тең тез қалыптасады (5а–сурет):

гидратталған иондарды түзумен және еркін электрондарды металдың бетінде қалдырумен металл иондарының ерітіндіге өтуі (тотығу немесе анодты процесс)



металдың кристалдық торының құрамына кіретін, бейтарап атомдар түрінде металдар бетінде иондарды бөлумен ерітіндіден осы металл иондарының разрядталуы (тотықсыздану немесе катодты процесс)



5-сурет. Потенциалды анықтау сызбасы:
a – тепе-тең; б – тепе-теңсіз

Сонымен, ерітіндіде сол немесе басқа концентрациясында болатын металды электрод пен сол металдың иондары арасында динамикалық тепе-теңдік орнатылады, **оны металдың тепе-тең немесе қайтымды электродты потенциалы деп атайды.** Мұндай потенциалдың шамасы металдың табиғатына және еріткішке, температураға, ерітіндідегі металл иондарының белсенділігіне байланысты.

298 К температурада иондарының белсенділігі 1 г-моль/л болатын металдың тұзды ерітіндісіне батырылған металдың тепе-тең потенциалын стандартты электродты потенциал деп атайды. Стандартты электродты потенциалдың абсолютті мәнін

тәжірибе жүзінде анықтауға болады және оны теориялық есептеу мүмкіншілігі жоқ. Осыған байланысты оны шартты потенциалы нөлге тең стандартты сутекті электродқа қатынасы бойынша анықтайды.

2-кестеде **бірқатар кернеулер** – 298 К-да (сутектік шкаласы) сулы ерітіндідегі металдардың стандартты электродты потенциалының қатаң ретті орналасуы келтірілген. Қатардағы металл орны оның химиялық белсенділігін, тотығу және тотықсыздану қасиеттерін анықтайды.

2-кесте

Металдардың бірқатар кернеулері

Электродты реакция	Стандартты потенциал φ^0 , В	Электродты реакция	Стандартты потенциал φ^0 , В
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e} = \text{Au}$	1,50	$\text{Ga}^{3+} + 3\text{e} = \text{Ga}$	- 0,53
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pt}$	~1,2	$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e} = \text{Cr}$	- 0,74
$\text{Pd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pd}$	0,987	$\text{Cr}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cr}$	- 0,91
$\text{Hg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Hg}$	0,854	$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Zn}$	- 0,763
$\text{Ag}^+ + \text{e} = \text{Ag}$	0,800	$\text{Nb}^{3+} + 3\text{e} = \text{Nb}$	~ - 1,1
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e} = 2\text{Hg}$	0,789	$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mn}$	- 1,18
$\text{Cu}^+ + \text{e} = \text{Cu}$	0,521	$\text{Zr}^{4+} + 4\text{e} = \text{Zr}$	- 1,53
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cu}$	0,337	$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ti}$	- 1,63
$2\text{H}^+ + 2\text{e} = \text{H}_2$	0,000	$\text{Al}^{3+} + 3\text{e} = \text{Al}$	- 1,66
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e} = \text{Pb}$	- 0,126	$\text{Hf}^{4+} + 4\text{e} = \text{Hf}$	- 1,70
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e} = \text{Sn}$	- 0,136	$\text{U}^{3+} + 3\text{e} = \text{U}$	- 1,80
$\text{Mo}^{3+} + 3\text{e} = \text{Mo}$	~ - 0,2	$\text{Be}^{2+} + 2\text{e} = \text{Be}$	- 1,85
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ni}$	- 0,250	$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e} = \text{Mg}$	- 2,37
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e} = \text{Co}$	- 0,277	$\text{Na}^+ + \text{e} = \text{Na}$	- 2,71
$\text{Tl}^+ + \text{e} = \text{Tl}$	- 0,336	$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e} = \text{Ca}$	- 2,87
$\text{In}^{3+} + 3\text{e} = \text{In}$	- 0,342	$\text{K}^+ + \text{e} = \text{K}$	- 2,93
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e} = \text{Cd}$	- 0,403	$\text{Li}^+ + \text{e} = \text{Li}$	- 3,05
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e} = \text{Fe}$	- 0,440		

Металл потенциалының мәні теріс болған сайын, оның тотығу қабілеттілігі үлкен дәрежеге дейін өседі. Стандартты электрод потенциалы таңдап алынған металл қосағының

бұзылатындығын, не ол анод болатындығын көрсете алады, сонымен қатар коррозиялық процестің қауіптілік дәрежесін бағалауға мүмкіндік береді.

Металдың тепе-тең (қайтымды) электродты потенциалын тек өлшеп қоймай, оны Нернстің термодинамикалық тендеуі бойынша есептеуге болады:

$$(\varphi_{\text{Me}})_{\text{қайт}} = (\varphi_{\text{Me}})^0_{\text{қайт}} + \frac{RT}{nF} \cdot \ln a_{\text{Me}}^{n+},$$

мұнда $(\varphi_{\text{Me}})_{\text{қайт}}$ – металдың тепе-тең (қайтымды) электродты потенциалы, В;

$(\varphi_{\text{Me}})^0_{\text{қайт}}$ – металдың стандартты электродты потенциалы, В;

$R = 8,314 \text{ Дж/(моль} \cdot \text{К)}$ – газ тұрақтылығы;

n – реакцияға қатысатын электрондар саны;

$F = 96,485 \text{ Кл/моль}$ – Фарадей тұрақтысы;

a_{Me}^{n+} – ерітіндідегі металдар ионының белсенділігі, г-моль/л.

Ерітіндідегі металл ионының белсенділігі мына формула бойынша анықталады:

$$a_{\text{Me}}^{n+} = m \cdot \gamma,$$

мұнда: m – ерітіндідегі металл ионының концентрациясы (молярлылығы),

г-моль/л;

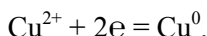
γ – берілген ерітіндідегі белсенділік коэффициенті.

Егер 298 К температурадағы барлық тұрақтылықтарды формулаға қойып есептесек және оны натуральды логорифмнен ондыққа өту үшін 2,303 көбейтсек, мынандай тендеуді аламыз:

$$(\varphi_{\text{Me}})_{\text{қайт}} = (\varphi_{\text{Me}})^0_{\text{қайт}} + \frac{0,0592}{n} \cdot \lg (m \cdot \gamma).$$

Мысалы: 298 К температурада CuSO_4 -тың 0,1 молярлы ерітіндісінде мыстың қайтымды потенциалын есептеңіз. Берілген ерітіндідегі белсенділік коэффициенті $\gamma = 0,15$ тең.

Шешімі:



Мыстың стандартты қайтымды потенциалы φ^0 ($\text{Cu}^{2+} | \text{Cu}$) = 0,337 В. Нернстің теңдеуі бойынша қайтымды электродты потенциал былай есептеледі:

$$(\varphi_{\text{Me}})_{\text{қайт}} = 0,337 + (0,0592/2) \cdot \lg(0,1 \cdot 0,15) = 0,283 \text{ В.}$$

Нақты жағдайда (металл коррозиясы кезінде) металл ионының электролит ерітіндісіне өтуі бір заттың қатысуымен артығырақ орындалады, ал кері процесс (электрондар ассимиляциясы) басқа заттың қатысуымен жүреді (5 б-сурет). Бұл жағдайда анықталған потенциал электродтағы берілген реакцияның тепе-теңдігін сипаттамайды. ***Мұндай электродтың потенциалы тепе-теңсіз немесе қайтымсыз деп аталады.*** Тепе-теңсіз потенциалдың пайда болу шарты тура және кері бағыттарда зарядтарды тасымалдау жылдамдығының теңдей болуы береді, демек заряд балансы тең, бірақ баланс массасы сақталмайды, өйткені зарядтарды тасымалдауда әртүрлі бөлшектер қатысады.

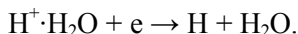
Уақытқа сай тұрақты болатын анодты және катодты процестердің жылдамдығының сомасының теңдігіне сәйкес келетін металдың қайтымсыз электродты потенциалының мәні ***металдың стационарлы потенциалы*** деп аталады. Металл артығымен ериді, ал кері бағытқа тасымалданатын зарядтар балансы металдар ионымен және басқа да бөлшектермен компенсацияланады, мысалы, сутегі ионының ерітіндіден газды фазаға өтуі.

Сонымен, металда қайтымсыз электродты потенциалын анықтауда келесі процестер жүруі мүмкін:

- металдың электрохимиялық еруі (анодты процесс)



- ерітіндідегі қайсыбір деполяризатордың қалпына келтірілуі (ионның немесе молекуланың), мысалы, сутегі ионының (катодты процесс)



Қайтымсыз электродты потенциалдарды Нернст теңдеуінің көмегімен есептеуге болмайды; оны тек тәжірибе жүзінде ғана анықтауға болады.

Металдардың қайтымсыз электродты потенциалының шамасы металл табиғатымен байланысты ішкі факторлармен қатар электролиттің құрамы мен физикалық шарттарына байланысты сыртқы факторларына да байланысты болып келеді. Ішкі факторларға: металдың физика-химиялық күйі мен құрылымы, беткі күйі, механикалық деформацияның және кернеудің болуы, т.б. жатады. Сыртқы факторларға – ерітіндінің химиялық табиғаты, еріген тұздардың табиғаты мен концентрациясы, температура, қысым, ерітіндінің араласуы, т.б. жатады.

2.4. Коррозиялық гальвани элементтері

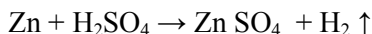
Металдардың гетерогендік электрохимиялық коррозия теориясына сүйене отырып, анодты және катодты реакциялық бөліктер кеңістікте бөлінген және процестің жүруіне металда электрондардың, ал электролитте иондардың тасымалдануы міндетті екенін білеміз. Бірақ, бұл жағдайда металл тепе-теңсіз бұзылуға ұшырайды.

Кеңістікте былай бөлінуі энергетикалық тиімді болып табылады, өйткені реакция тек жеңіл жүретін орындарда ғана жүреді. Коррозияланатын беттің бұл бөліктері энергиясымен де, қасиетімен де ерекшелінеді және олардың өлшемдеріне байланысты макрогальваникалық немесе микрогальваникалық элементтер болып табылады.

Сонымен, металдардың электрохимиялық коррозиясы металдың коррозияланатын бетінің электролитпен түйісуі көптеген коррозиялық гальвани элементтерінің жұмыстарының нәтижесі болып отыр.

Осындай идеяны алғашқы болып швейцария химигі де-ля-Рив (1830) ұсынған.

Мырыштың көптеген қышқылдарда (HCl , H_2SO_4) сутегіні бөле отырып, жеңіл еріп кететіні бұрыннан белгілі, мысалы:



H_2SO_4 ерітіндіге батырылған кірмелері бар мырыштың әрбір бөлігінде сутегі көпіршіктері бөлініп шыға бастайды.

Демек, металдың бетінде мырыш кірмелері микрокатодтар түзеді, ал мырыштың өзі – анод болып табылады. Осы микроэлементтердің жұмысы нәтижесінде мырыш қышқылда ери бастайды. Және ластанумен мырыш коррозия өте жылдам жүреді. Мырыштың еруіне байланысты барлық жаңа қосылыстар металдың бетіне шығады. Біраз уақыт өткеннен кейін катодтардың барлық жағынан соншалықты желініп кетуі салдарынан ол не металға, не ыдыстың түбіне түсіп кетеді. Ал мырыштың өзінде қалың кеуекті бос қабаттардан тұратын кірмелер пайда болады (губка).

Бірақ, мырыш таза болған сайын, оның еруі де қиындай түседі. Өте таза мырыш ұзақ уақыт бойы айрықша концентрациясы бар қышқылда ерекше коррозияға ұшырамай, өзін сақтап (ерімей) жатуы мүмкін.

Сонымен кез келген металдың (қорытпаның) беті гетерогенді (біртексіз) және көптеген қысқа тұйықталған гальвани элементтерінен тұрады. Металл- электролит жүйесіндегі гетерогенділікті тудыратын себептер әртүрлі. Оның негізгі 3 себебін бөліп көрсетуге болады:

1. Нәтижесінде металды фазаның біртексіздігі:

- электрөткізгішті қосылыстардың болуы (қорытпалар қоспалары немесе компоненттері);
- беттік ақаулардың болуы (кристалдар мен түйіршіктер шекаралары);
- металл бетіндегі қорғаушы оксидті қабыршықтардың біртексіздігі;
- металл бетінде коррозияның екінші өнімінің біртексіз таралуы.

2. Нәтижесінде сұйық фазаның (электролиттің) біртексіздігі:

- O_2 концентрациясының немесе басқада тотықтардың әртүрлілігі;
- бейтарап тұздар концентрациясының әртүрлілігі.

3. Сыртқы жағдайлардың біртексіз әртүрлі әсері нәтижесінде:

- температураның әртүрлілігі;
- әсер ететін сыртқы күштердің әртүрлілігі.

Жоғарыда айтылып кеткендей, нақты жағдайдағы көптеген металдар үшін электрхимиялық коррозия гетерогенді-

электрхимиялық жолмен жүреді. Металды бұйымдардың анодты бөліктерінің беті бұзылады, ал катодты бөліктерде тотықтырғыштардың иондары мен молекулалары қалпына келеді. 3-кестеде кейбір катодты реакциялар мен олардың стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалдары келтірілген.

Көптеген жағдайда үлкенірек мәні бар металдардың электрхимиялық коррозиясының мынандай катодты реакциялары бар:

- оттекті деполяризация $\text{O}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$;
- сутекті деполяризация $\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$.

3-кесте

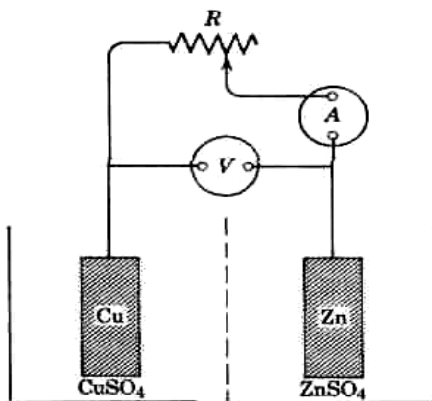
298 К температурасында сулы ерітіндідегі катодты реакцияның стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалы

Электродты реакция	$(\varphi_{\text{тот-тотыкс}})^0_{\text{кайт}}, \text{ В}$
Иондардың қатысуымен	
$\text{H}^+ \cdot \text{H}_2\text{O} + \text{e} = \text{H} + \text{H}_2\text{O} = \text{H}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0
$\text{Ag}^+ \cdot \text{mH}_2\text{O} + \text{e} = \text{Ag} + \text{mH}_2\text{O}$	+ 0,799
$\text{Cu}^{2+} \cdot \text{mH}_2\text{O} + \text{e} = \text{Cu}^+ \cdot \text{mH}_2\text{O}$	+ 0,153
$\text{Cu}^+ \cdot \text{mH}_2\text{O} + \text{e} = \text{Cu} + \text{mH}_2\text{O}$	+ 0,521
$\text{Fe}^{3+} \cdot \text{mH}_2\text{O} + \text{e} = \text{Fe}^{2+} \cdot \text{mH}_2\text{O}$	+ 0,771
$\text{S}_2\text{O}_8^{2-} + 2\text{e} = \text{S}_2\text{O}_8^{4-} = 2\text{SO}_4^{2-}$	+ 2,01
Бейтарап молекулалардың қатысуымен	
$\text{O}_2 + 4\text{e} + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$	+ 0,815
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{e} = 2\text{OH}^-$	+ 1,356
$\text{Cl}_2 + 2\text{e} = 2\text{Cl}^-$	+ 1,360
$\text{I}_2 + 2\text{e} = 2\text{I}^-$	+ 0,536
Ерімейтін қабыршықтардың қатысуымен	
$\text{Fe}(\text{OH})_3 + \text{e} = \text{Fe}(\text{OH})_2 + \text{OH}^-$	- 0,146
$\text{Fe}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Fe} + 2\text{OH}^-$	- 0,463
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + 2\text{OH}^-$	- 0,315
$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{FeO} + 2\text{OH}^-$	+ 0,156
$\text{CuO} + 2\text{e} + \text{H}_2\text{O} = \text{Cu} + 2\text{OH}^-$	- 0,83
$\text{Zn}(\text{OH})_2 + 2\text{e} = \text{Zn} + 2\text{OH}^-$	

2.5. Электродты процестердің поляризациясы

Жоғарыда біз металдың ортамен тепе-теңдігі туралы айтып кеттік, онымен тек термодинамикалық тұрақтылығына, яғни коррозияның жүруіне байланысты сипаттама бере аламыз. Тәжірибеде зерттеудің негізгі заты коррозия жылдамдығы болып табылады. Коррозия жылдамдығына әртүрлі факторлардың әсерін дұрыс бағалау үшін жүйенің тепе-теңдік күйі туралы мәліметтері болуы керек және электродтан ток өткенде оның күйі бұзылатынын ескеру қажет.

ZnSO_4 және CuSO_4 (Даниэль элементі) ерітінділеріне батырылған мырыштан және мыстан тұратын электродты элементтерді қарастырайық. Сыртқы тізбек өтпелі кедергі R , вольтметр V және амперметрден A тұрады.



6-сурет. Гальвани элементінің сызбасы

Егер мырыштың электродты потенциалы $-1,0$ В шамалас екенін ескеретін болсақ, онда мыстың потенциалы $+0,1$ В шамада болады, яғни мырыш пен мыстың ЭҚК айырымы (E) ток жоқ болғанда 1 В-қа жақын болады.

Қосақтың тұйықталу моментінде коррозиялық токтың бастапқы мәнін Ом формуласы бойынша былай анықтауға болады:

$$I_{\text{нач}} = \frac{(\varphi_k)_{\text{обр}} - (\varphi_a)_{\text{обр}}}{R},$$

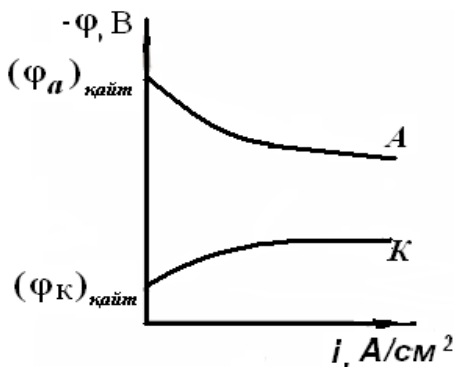
мұнда $(\varphi_k)_{\text{кайт.}}$ – тұйықталмаған тізбек күйіндегі катод потенциалы;

$(\varphi_a)_{\text{кайт.}}$ – тұйықталмаған тізбек күйіндегі анод потенциалы;

R – гальвани элементінің жалпы кедергісі.

Бірақ гальвани элементінің жұмысы кезінде токтың бастапқы мәні кенет түседі және бастапқы мәнінен көп есе аз қайсыбір тұрақты I' мәні анықталынады. Өйткені Ом-дық кедергі уақыт өтісіне байланысты өзгермейді ($R = \text{const}$), ал бақыланатын ток күшінің кемуі электродты потенциалдардың өзгерісімен түсіндіріледі және соған сәйкес бастапқы потенциалдар айырымы да өзгереді.

Потенциалдар өзгерісі катодтың көбірек теріс болуына әкеледі, ал анод – көбірек оң мәнді болады, демек электродтар потенциалы жақындай түседі де, олардың арасындағы айырымдары көбірек кемиді. Тізбектегі ток күшінің кернеуге әсерін график түрінде, мыс-мырышты электродтардың токқа байланысын көрсететін поляризациялық диаграмма көмегімен сызуға болады (7-сурет).



7-сурет. Элементтің поляризациялық диаграммасы
(мырыш-мыс үшін)

Көңілді мынаған аудару керек: ординат осінің жоғары жағы теріс мәнді көрсететін потенциалдар мәнін береді, $(\varphi_K)_{\text{кайт}}$ және $(\varphi_a)_{\text{кайт}}$ символдарымен тоғы жоқ тізбектегі тұйықталмаған элементтің потенциалдары, $\Delta\varphi_K$ және $\Delta\varphi_a$ –катод пен анод потенциалдарының сырғуы, ал φ_K және φ_a – I' коррозиялық токтың мәні анықталған кездегі катод пен анодтың **эффективті потенциалының** мәні көрсетілген

$$\begin{aligned}\varphi_K &= (\varphi_K)_{\text{кайт}} - \Delta\varphi_K; \\ \varphi_a &= (\varphi_a)_{\text{кайт}} + \Delta\varphi_a.\end{aligned}$$

Анықталған ток күшінің I' мәні бастапқы ток күшінің $I_{\text{баст}}$ мәнінен аз және оны Ом формуласын қолданып былай есептеуге болады:

$$I' = \frac{\varphi_K - \varphi_a}{R} < I_{\text{баст}} = \frac{(\varphi_K)_{\text{кайт}} - (\varphi_a)_{\text{кайт}}}{R}$$

Гальвани элементі арқылы ток өтуі салдарынан бастапқы потенциалдар айырымының кемуі, яғни оның тұйықталуы нәтижесінде токтың шамасының кемуіне әкелуін коррозиялық элементтің поляризациясы деп аталады.

Поляризация құбылысының мәні электрондардың алмасуы (анодты поляризацияда электродтан токтың кетуі және катодты поляризацияда электродқа токтың келуі) электродты реакцияларға қарағанда өте жылдам жүреді.

Анодты процесс кезінде металл иондарының ерітіндіге өтуі сыртқы тізбекте анодтан электрондарды әкету процесінен қалып қояды. Осының салдарынан электродтың бетінде металл катионыны Me^{n+} артығымен жиналады және анод потенциалы оң жаққа қарай сырғиды.

Катодты процесте керісінше, электродқа қосымша электрондар келіп қонып (егер олар депполяризатормен бірігіп үлгермесе), катодтың потенциалы теріс жаққа қарай ығысады.

Электрхимиялық коррозия процесіндегі поляризациялық құбылыс оң болып табылады, өйткені ол локальдық элементтің жұмысын тежейді және электрхимиялық коррозияның жылдамдығын төмендетеді.

Электродты потенциалдың жылдамдығы мен сипатын зерттеу үшін ток өтетін элементтің тығыздығына байланысты электродты потенциалын өлшейді, одан катодты және анодты поляризациялық қисықтарды алады. Мұндай функциональды байланыстың графигін электрхимиялық коррозиялық процестерді зерттеуде кеңінен қолданады.

Анодты поляризация – анодты токтың өтуімен жүретін анодты потенциалдың оң жаққа қарай ығысуы.

Анодты поляризацияны сипаттайтын себептерге байланысты оның үш негізгі жағдайлары бар:

1) Анодтың электрхимиялық поляризациясы – электродты реакциялардың жүруін қиындататын электродты потенциалдардың жәй жүруі. Егер электродты процесс болса, онда металдың анодты еруі мына реакция бойынша орындалады:



Анодты процестің тежелуі металдың иондалуының қайта кернелуі деп аталады және оны Тафель теңдеуімен былай өрнектейміз:

$$(\text{Дц}_a)_{\text{Э=Х}} = a_1 + b_1 \lg i_a,$$

мұнда a_1 және b_1 – константалар;

i_a – анодты токтың тығыздығы.

Электрхимияның анықтамалары бойынша, металдың еруінің белсенді анодты процестері бұл реакциялар оның үлкен тежелуін сипаттамайды (демек, металдың иондалуының қайта кернелуінің мәні өте төмен).

4-кесте

$i_a = 0,002 \text{ А/см}^2$ кезіндегі металдың иондалу қайта кернелуі

Металл	Cd	Zn	Cu	Co	Ni	Fe
$(\text{Дц}_a)_{\text{Э=Х, В}}$	0,00	0,01	0,02	0,02	1,16	1,66

2) Концентрациялық поляризация – яғни электролит көлемінде екілік қабаттан металдың иондалу диффузиясының жәй жүруі салдарынан электрод бетінде металдың өзіндік

ионының концентрациясының жоғарылауы. Осы себеппен потенциалдар ығысуын келесі теңдеумен беруге болады:

$$(\Delta\varphi_a)_{\text{конц.}} = \frac{RT}{nF} \cdot 2,303 \lg \frac{a'_{Me^{n+}}}{a_{Me^{n+}}} = \frac{0,059}{n} \lg(1 + \frac{i_a}{i_{D_1}}),$$

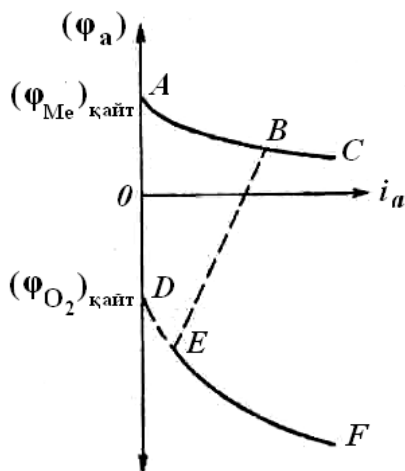
мұнда $a'_{Me^{n+}}$ – электрод бетіндегі металл ионының белсенділігі;

$a_{Me^{n+}}$ – электролит көлеміндегі металл ионының белсенділігі;

i_a – анодты токтың тығыздығы;

i_{D_1} – берілген электролит үшін токтың шекті катоты тығыздығы.

Екі себеппен тудырылған анодты поляризациясы анодты поляризациялық қиясықтағы шамасы үлкен емес (8-сурет. Анодты поляризациялық қисықтың $(\varphi_{Me})_{\text{қайт}}$ ABC бөлігі.



8-сурет. Анодты поляризациялық қисық

3) Анодты бәсеңділік пайда болған кезде металдың иондалуының анодты реакциясы жай жүреді (8-сурет, BE бөлігі). Бұл құбылыс ток тығыздығының өзіндік тежелуі кезінде анодты процесс жылдамдығының кенет тежелуімен жүреді және анод потенциалын оң жаққа қарай айрықша сырғытады.

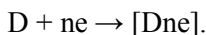
Жоғарыда қарастырылып кеткенмен, белсенді коррозияның, егер белсенділік құбылысы жоқ болса, анодты процесс айрықша тежелусіз жүретіндігіне қорытынды жасай аламыз.

Анодты поляризацияны төмендететін процестер **деполяризациялық процестер** деп аталады. Мысалы, электролитті араластырумен концентрациялық поляризацияны төмендетеді; кешенді түзеушілерді (NH_3CN^- , т.б.) қолданумен металдың қарапайым иондарының белсенділігін олардың күрделі диссоцияланушы кешендерінің байланысуы салдарынан төмендетеді. Анодты поляризацияны төмендетуші заттар анодты поляризаторлар деп аталады (NH_3 , CN^- , Cl^-).

Катодты поляризация – катодты тоқтың жүруімен катодты потенциалды сол жаққа қарай ығысуы.

Бұл поляризация екі себеппен сипатталады:

1) Катодтың электрхимиялық поляризациясы – анодтан келетін электрондармен деполяризатормен қосылу реакциясының жүруі қиындай түсу салдарынан электродты процестердің жай жүруі:



Бұл поляризация **катодты деполяризациялық реакциясының қайта кернелуі** деп аталады және оны былай белгілейді: $(\text{Дцк})_{\text{Э}}=\text{х}$.

2) Концентрациялық поляризация ($\text{Дц}_{\text{конц}}$) – катодқа электролит көлемінен деполяризатор диффузиясының жай жүруі салдарынан катодты процестің тежелуі.

Сонымен, тоқтың өтуімен потенциалдардың сырғуы салдарынан коррозиялық элементтердің бастапқы электродты потенциалдарының кемуі коррозиялық токты төмендетеді, демек коррозия жылдамдығы кемиді. Потенциалдар электродынан ток өткен кезде, оның сырғу дәрежесі бойынша электродтың поляризациялануы туралы мәліметтер аламыз.

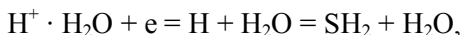
Егер токты ендіру кезінде потенциал мәнінің бастапқыдан сәл ғана сырғығанын байқасақ, онда берілген электродты процесс тежелусіз өтеді. Ал, егер электрод күшті поляризацияланатын болса, ол электродты процестің жүруінің қиындауын көрсетеді. Осыдан, электродты процесс кинетикасының сапалы өтуі, одан ток өту кезіндегі электродты потенциалдардың өзгерісімен анықталуы мүмкін.

Ережеге сәйкес, электродтар поляризациясы коррозиялық процесті тежемейді, тек оның жүруін баяулатады. Оны электродтардың деполяризациялық процестерімен түсіндіріп беруге болады. Егер катод деполяризациясы электролитте ерітілген оттегіде орындалса, ол мына реакциямен түрленеді:



оны **оттегілік деполяризация** деп атайды. Оттегілі деполяризациямен атмосферадағы, ащы және теңіз суындағы, топырақтағы металдар бұзылады, демек коррозияның бұл түрі кеңінен тараған.

Егер катод деполяризациясы сутегі иондарымен мына реакция бойынша жүрегін болса



онда оны сутекті деполяризация деп атайды. Сутекті деполяризациямен қышқыл ерітіндісімен (гальвани және жалға беру цехтарында, химия зауыттарында, т.б.) байланысқан металдар коррозияланады.

Оттекті және сутекті деполяризациямен катодты процестер әртүрлі сатылардан тұрады, оның өте баяу жүрегіні электр-химиялық коррозиялық процестің жылдамдығымен беріледі.

2.6. Металдың бәсеңділігі

Металдың бәсеңділігі деп термодинамикалық металл реакцияға түсуге қабілетті жағдайындағы металдың салыстырмалы жоғары коррозияға төзімді күйін айтады.

Бәсеңділік құбылысының коррозиялық шығынды төмендетудің бірқатар жолдарын анықтайтындықтан, оның тәжірибелік мәні өте маңызды болып отыр. Бәсеңді күйдегі металл стационарлы мәнінен оң жаққа қарай мәні сырғып өскеніне (жүздеген милливольтқа) қарамастан, коррозияланбайды.

М.В. Ломоносов 1743 ж. металдың бәсеңділігін ашқан, оның зерттеулері бойынша, егер азот қышқылының концентрациясын көбейткен сайын темірдің еру жылдамдығы да өседі, бірақ азот қышқылының керекті концентрациясына

жеткенде, ол аз ғана шамаға кемиді. Осы жүйені әрі қарай зерттеген М. Фарадей (1836), ол металл – қышқыл шекарасында ерекше қорғаушы қабат түзілетіндігіне қорытынды жасап берген.

Темір, хром, никель, титан, алюминий, т.б. көптеген металдар бәсеңді күйге өтуге бейім.

Металдың бәсеңді күйін тудыратын заттар бәсеңдеткіштер, ал процестер – бәсеңдетуші деп аталады.

Бәсеңдеткіштер күшті тотықтар бола алады, олар: оттегі (электролитте ерітілген немесе атмосферадағы), сутегі пероксиді, азотты қышқыл, сілтілі және сілтілі-жер металдарының нитриттері мен нитраттары, дихромат және калийдің перманганаты, т.б. Кейбір металдар үшін күшті тотықтырушы – суда болуы мүмкін (мысалы, титан үшін).

Оттегімен жеңіл бәсеңделетін металдар өзіндік бәсеңдеткіштер деп аталады. Хром, алюминий, титан және тантал ауада өзіндік бәсеңделеді, олардың жақсы тұрақты бәсеңді күйі бар. Олар қайта жеңіл қалпына келеді, мысалы, бәсеңділіктің механикалық бұзылуы.

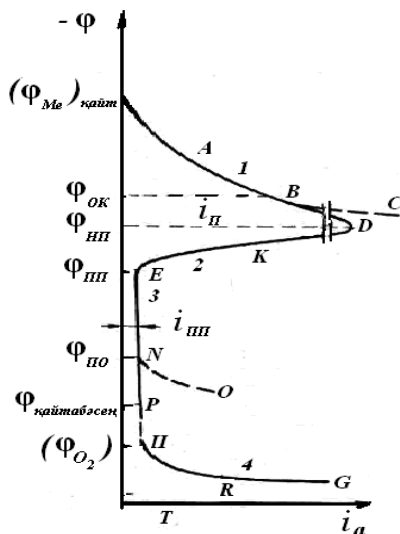
Бәсеңдетуші процестер сыртқы тұрақты ток көзінен анодты поляризациялау немесе металда электрлі оң қосылыстар қатысуымен коррозиялық элементтердің жұмысы салдарынан жүретін анодты поляризациялық процестер болып табылады.

Металдың бәсеңді күйінің түсуін келесілермен сипаттауға болады:

а) уақытқа байланысты тұрақты бәсеңді күйдегі металдың коррозия жылдамдығы айрықша төмендейді;

б) металдың потенциалы оң жаққа қарай сырғиды: мысалы, темір үшін оның мәні – $(0,2 - 0,5)$ В-тен + $(0,5 - 1,0)$ В-ке, ал хромдыкі соған сәйкес – $(0,4 - 0,6)$ В-тен + $(0,9 - 1,0)$ В-ке сырғиды.

Металдың бәсеңдігін зерттейтін негізгі әдіс – потенциостатикалық анодты поляризациялық қисық суретін алу. Осы әдіспен потенциостат көмегімен зерттелетін металға нақты потенциал мәндерін берумен және анодты процестің жылдамдығын (тоқтың анодты тығыздығын) тіркеумен қисық суретін алады.



9-сурет. Анодты поляризациялық қисықтың жалпылама сызбасы

9-суретте металдың бәсенді күйге өтуге сәйкес келетін анодты поляризациялық (потенциостатикалық) қисығы келтірілген, одан бірқатар сипаттамалық нүктелер мен бөліктерді бөліп көрсетуге болады: $(\varphi_{Me})_{кайт}$ – анодтың бастапқы потенциалы; φ_{OK} – металл тотығын түзу потенциалы; φ_{III} – бәсенділік басының потенциалы; φ_{III} – толық бәсенділік потенциалы; $\varphi_{кайтбәсең}$ – қайта бәсенделу потенциалы.

$(\varphi_{Me})_{кайт}$ – ABD бөлігінде гидратталған иондарды түзумен металдың белсенді электрхимиялық еруі жүреді. Потенциалдың оң жаққа φ_{OK} потенциалының салыстырмалы сырғуы (BD бөлігі) кезінде, бір уақытта металдың еруімен сырғитын бөлігінде тотықтың түзілу процесі жүреді, бірақ металдың еруі жылдамырақ өтеді.

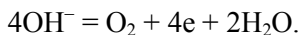
Бәсенділік потенциалының бастапқы нүктесіне φ_{III} сәйкес келетін D нүктесінде металдың еру жылдамдығы мен бәсенді тотық қабыршағының түзілуі тепе-тең күйде болады, ал потенциалдың осыған сәйкес келетін мәні – ток тығыздығы i_{max} (бәсенділіктің шекті тогы) металдың максималды еру жылдамдығын сипаттайды. Потенциалдың келесі оң жаққа

қарай сырғу аймағы (DE бөлігі) бәсеңділік қабыршағының түзілу реакция айрықша жүретін аймақ. Металдың үлкен көп бөлігі тотық қабыршағымен қапталады. Металл – ерітінді шекарасындағы Ом-дық кедергі өседі, ал поляризация тогы осының салдарынан төмендейді.

Е нүктесі металдың бәсеңділігінің аяқталуына сәйкес келеді. Осы күйге сәйкес келетін потенциал *толық бәсеңділік потенциалы* $\varphi_{\text{пп}}$ немесе *Фладе-потенциалы* деп аталады. Фладе-потенциал металдың бәсеңділік күйінің тұрақтылығын сипаттайтын маңызды шама болып табылады және бәсеңділік қабыршағын түзу немесе еріту реакциясының тепе-тең потенциалын береді. EP бөлігінде металл бәсеңді күйде болады. Осы аймақта потенциалдар өзгерісі тұрақты еру жылдамдығына ешқандай әсерін тигізбейді және ток тығыздығының толық бәсеңді $i_{\text{пп}}$ шамасына сәйкес келеді. Сонымен, $i_{\text{пп}}$ өте аз болғанымен, нөлдік мәнге ешқашанда ие болмайтындығын ескере кету керек.

Потенциалдың P нүктесіне қарай оң мәнді аймаққа сырғуы және оған сәйкес қайта бәсеңделу $\varphi_{\text{қайтабәс}}$ потенциалы металды қайта бәсеңделу аймағына ауыстырады. Осы аймақта еру жылдамдығы қайтадан оң мәнді потенциалға артумен өседі. Бәсеңді күйдегі металл белсеңді ерітіндіге қарағанда жоғары дәрежелі тотық иондарын түзумен ериді, пайда болған тотықты қосылыстардың қорғаушы қасиеті болмайды (мысалы, Cr^{VI} орнына Cr^{III} түзіледі).

Өтпелі валенттілігі бар металл үшін қайта бәсеңделу құбылысы орындалмаса, потенциалдың оң мәнді аймаққа қарай сырғуы жаңа анодты реакцияның жүруін тудыруы мүмкін, мысалы, оттегіні бөлу реакциясы былай жүреді:



Бейтарап ортада қайта бәсеңделу қабілеттілігінің кему дәрежесі бойынша металдар қайта бәсеңделу қатарымен орналасады:

Ti – Al – Cr – Be – Mo – Mg – Ni – Co – Fe – Mn – Zn – Cd – Sn – Pb – Cu.

Бұл қатар жалпы коррозиялық тұрақтылықты сипаттамайды, ол анодты процестің тежелуін анықтайтын коррозиялық тұрақтылық дәрежесінің жоғары болуы, демек бәсеңді күйдің түзілуі туралы мәліметтер береді.

Металдың бәсеңділігін түсіндіретін екі негізгі теориялық концепциялар бар: қабыршықты және адсорбциялық. Қабыршықты теорияға сай (М.Фарадей, Эванс, Г.В. Акимов, В.А. Кистяковский) металдың бәсеңділігі металдың бетінде бірнеше нанометр қалыңдықпен фазалық қабыршықтың түзілуіне байланысты. Бұл қабыршық оксид немесе гидроксид қабаттары болуы мүмкін. Металдағы қабыршықтың потенциалы металға қарағанда электрлік оң болып келеді және көрші бөлігінде электрлік теріс потенциалдар бар болса, онда тотықсыздандырушы (қалпына келтіруші) бола алады. Сонымен, бәсеңді күйде металда оксидті қабыршықтың түзілу мен тотықсыздану жылдамдықтарының арасында динамикалық тепе-теңдікті байқауға болады.

Металл бәсеңділігінің адсорбциялық теориясына сәйкес (А.Н. Фрумкин, Я.М. Колотыркин) металдың коррозия жылдамдығының төменделуі ингибиторлардың тотықтырғыштың хемосорбциялық моноқабаттарына әсерімен байланысты деп есептейді. Металдың бәсеңділігін тудыратын оттегі молекулалары металл бетінде алдымен адсорбцияланатын су молекуласынан немесе гидроксид иондарынан пайда болады.

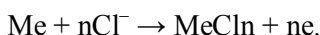
Металдың бәсеңділігін түсіндіру үшін кейбір жағдайларда осы екі негізгі теорияны да бір-бірін толықтырып отыру үшін үйлестіру қажет.

Сыртқы шарттарды өзерткен кезде бәсеңді металл қайтадан белсенді күйге ауысып кетуі мүмкін. Мұндай процесс **активация** немесе **депассивация** (қайта бәсеңделу) деп аталады. Осы құбылысты тудыратын сәйкесті заттар (немесе процестер) **активаторлар** немесе **депассиваторлар** деп аталады.

Белсеңдеткіш (активаторлар) тотықтырушылар (H_2 , Na_2SO_3 , $Na_2S_2O_3$, т.б.); катодты поляризация, демек сыртқы ток көзінен алынған тұрақты электрлік токпен металдың бетін тотықсыздандыру; белсенді иондар (Cl^- , Br^- , I^- , SO_4^{2-} , т.б.); электролит немесе металл бетінің температурасын жоғарылату;

бәсеңді қабыршақтың механикалық бұзылуы. Металл бетінде бәсеңді күйден белсеңді күйге және керісінше периодты алмасуы ерітінді мен оның концентрациясының қатынасымен берілген белсеңдеткіштер мен бәсеңдеткіштердің сипатына байланысты.

Жоғары оң мәнді потенциалдардың қатысуымен ионды-белсеңдеткіштер, мысалы, толық бәсеңдетілген металдарда тотық қабатында тесіктер пайда болуы мүмкін. ЦПО питтинг түзетін потенциалға сәйкес N нүктесінде – «тесік» қабыршақты бәсеңді күйде бұзылыс мына реакциямен әлсіз орындарында жүреді:



NP қисығын сипаттайтын потенциалдар аймағында осы кезде металл нүктелік (питтингілі) коррозияны тудырумен коррозияланады. 5-кестеде кейбір металдар үшін питтингі түзу потенциалдары келтірілген.

Хлор иондары және аз дәрежеде басқада гологендер бәсеңділікті бұзады немесе оның темірде, хромда, никельде, кобальтта және тоттанбайтын металдар пайда болуына кедергі болады. Тотық қабыршақтар теориясы бойынша Cl⁻ иондары кеуектер немесе басқа жеңіл иондарының ақаулары (мысалы, SO₄²⁻) арқылы тотық қабыршақтарына өтеді. Тіпті олар тотық қабыршақтарына коллоидты дисперсияланып, өтімділігін арттыруы да мүмкін.

5 - кесте

298 К – де 0,1 %- ды NaCl ерітіндісіндегі металдар потенциалының питтингі түзуі

Металл	Al	Cr	Fe	Ст.12Х18Н9	Ti
ЦПО, В	– 0,45	+1,0	+0,23	+0,26	+12,0

Басқа жағынан, адсорбциялы теорияға сәйкес Cl⁻ иондары металл бетіне O₂ немесе OH⁻ сияқты ерітінділермен қатпарласып адсорбцияланады. Металл бетіне жеткенде Cl⁻ иондары металл иондарымен гидратталуына әсер етіп, оның

ерітіндіге өтуін жеңілдетеді, ал адсорбцияланған оттегінің керісінше әсері металдың еру жылдамдығын төмендетеді. Демек, жоғарыда аталған металдармен беткі қабаты оттегімен қапталған бақыланатын металдарды салыстырғанда адсорбцияланған Cl^- иондары анодты еруі үшін, токтың алмасуын жоғарылатады. Соның нәтижесінде, құрамында Cl^- айрықша концентрациясы бар темір мен тоттанбайтын болаттарды ерітіндіде анодты бәсеңдетуге болмайды. Керісінше металл белсенді күйдегі сияқты үлкен жылдамдықпен бәсеңді потенциалдар мәнінде де еруді жалғастыра береді.

Гологендер ионы титан, тантал, молибден, вольфрам және цирконийдің анодты жүрісіне аз дәрежеде әсер етеді және бәсеңділігі жоғалатын темір, хром және $\text{Fe} - \text{Cr}$ – қорытпаларына қарағанда жоғары концентрациясы бар хлорид ортасында да өзінің бәсеңділік күйін сақтайды. Ол жоғарыда аталған металдардың оттегіге ұқсастығы өте жоғарылығына байланысты, тіпті онда питтингі түзу потенциалдарының жоғары болуы салдарынан, бәсеңді қабыршақтағы оттегіні Cl^- иондарымен алмастыру қиынға түседі.

3. ӘРТҮРЛІ ЖАҒДАЙЛАРДАҒЫ МЕТАЛДАР КОРРОЗИЯСЫ

3.1. Металдардың атмосфералық коррозиясы

Атмосфералық коррозия — ылғалдылықтың жұқа қабыршағымен қапталған металдың беткі қабатында жүретін коррозия. Металл бетінің ылғалдану дәрежесіне байланысты (металда пайда болған қабыршақтың қалыңдығы) атмосфералық коррозияның келесі түрлері бар:

- құрғақ атмосфералық коррозия, металдың беткі қабатында ылғалдану дәрежесі толық жоқ жағдайында;

- ылғалды атмосфералық коррозия (ауаның салыстырмалы ылғалдылығы 100 %-дан төмен) және капиллярлы, адсорбциялы және химиялық конденсациясы кезінде металл бетінде көрінбейтін ылғалды қабыршақ түзу жағдайында;

- сулы атмосфералық коррозия (ауаның ылғалдану дәрежесі ~ 100 %) және ылғалды тамшылы конденсация немесе металл бетіне үздіксіз ылғалдың (жаңбыр, су тамшылары, су шашу, т.б.) түсуі салдарынан металдың бетінде ылғалдылықтың көрінетін қабыршағын түзу жағдайында.

Нақты жағдайда осы түрлері бір-біріне өтіп, өзара ауысады.

Атмосфералық коррозияның механизмі электрхимиялық (сулы және ылғалды) және химиялық (құрғақ) коррозиядан тұрады.

Металдардың атмосфералық коррозиясының ерекшелігі — металл бетінде электролит қабатының аз болуы. Осыдан электролит қабаты қалыңдығының азаюымен металдың атмосфералық коррозиясының катодты процесі жеңілденеді, ал анодты процесі — қиындайды.

ISO 8044-1986 халықаралық стандартына сәйкес белсенді жүйені қарастыратын коррозияны тудыру қабілетімен атмосфераның коррозиялық белсенділігі ауалы ортаның кешенді сипатымен анықталады.

Металды бетте коррозиялық электрхимиялық реакцияның потенциалдық жүру мүмкіншілігін ылғалдылық қабыршағының болуымен анықтайды. Атмосфералық коррозия ашық атмосферада да, не жаңбыр, қар, қыраудың салдарынан да,

конструкциялық бөліктерде де, жылытылмайтын қоймаларда және т.б. болуы мүмкін. Ылғалдылықтың кебу және адсорбциялық қабыршық қалыңдығының жылдамдығы металдың бетінде ылғалдылық қабыршығын сақтау уақытын анықтайтын ауаның ылғалдылығы, температура, жел лебі және желдің орташа жылдық жылдамдығы сияқты метеорологиялық элементтермен анықтайды.

Атмосфералық коррозия жылдамдығына әсер ететін факторларды қарастырайық.

Ауаның ылғалдылығы металл бетінде ылғалды қабыршықтың түзілуіне әсер ететін негізгі факторлардың бірі және ол коррозия жылдамдығын (жоғарылатуға әкеледі. Металдың бетінде тұтас ылғалдылық қабыршығы пайда болатын ауаның ылғалдылығы *критикалық ылғалдылық* деп аталады. Металдың тез бұзылуын металдың өз табиғатына және атмосфера қоспаларына байланысты ауаның ылғалдылығы критикалық ылғалдылықтан жоғары болған кезде болатынын алғаш рет Вернон айтқан (мысалы, темір үшін).

Нақты жағдайда металдың атмосфералық коррозиясына бейімділігін анықтайтын маңызды факторы критикалық ылғалдылығы жоғары болатын уақыты екенін айта кетейік.

Ауадағы қоспалар атмосфералық коррозия жылдамдығына қатты әсер етеді. Металл бетіндегі ылғалдылық қабыршағының құрамы мен оның белсенділік дәрежесі ауаның ластығына және осы ластанудың сипатына байланысты. Өнеркәсіптік газдар (SO_2 , SO_3 , H_2S , NH_3 , Cl_2 , HCl) металл бетіндегі ылғалдылық қабыршаққа ене отырып, оның электр өткізгіштігін және гигроскопиялық коррозия өнімін жоғарылатып, қайта бәсендету не катоды қайта бәсендеткіштер ретінде әсер етеді.

Өнеркәсіптік атмосфера құрамындағы көмір бөлшектері мен көміртегі қосылысы, металдар оксиді, NaCl , Na_2SO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, т.б. тұздар металл бетіне еніп, әртүрлі газдардың және ауадағы ылғалдылық конденсациясының адсорбциялануы мүмкіндік береді. Сонымен, ластанбаған ауа айрықша аз дәрежеде коррозиялы белсенді болады.

Бір атмосферада коррозияға тұрақтылығы жоғары металл басқа атмосферада оның тұрақтылығы аз болуы мүмкін; басқаша айтқанда, металдың қолдану жағдайына байланысты

оның қасиеті өзгеріп отырады. Мысалы, мырышталған темірдің ауылды жердегі атмосферада коррозияға тұрақтылығы жоғары, ал қалалық жағдайда оның тұрақтылығы аз болады. Қорғасынның болса, керісінше, басқа орындарға қарағанда, өнеркәсіптік аудандарда коррозияға тұрақты, өйткені оның бетінде сульфаттың қорғаушы қабыршығы түзіледі.

Өте қатты ластанған индустриалы атмосфералар белсенді болып келеді, ал таза және құрғақ континентальды атмосфералар белсендігі азырақ.

Географиялық атмосфераларды мынадай негізгі түрлерге бөлуге болады: тропиктер, субтропиктер, орта жолақтар, шөлдер, полюстер. Оны әрі қарай былай бөлеміз: мысалы, белсендігі бойынша айрықша ерекшелінетін құрғақ тропикалы және ылғалды тропикалы атмосфераларға бөлеміз. Мұхиттың жақындығына байланысты теңіз атмосферасында бір және сол металл әртүрлі жылдамдықпен коррозияланады. Теңіз жағалауына жақын болған сайын, ауа теңіз тұзымен көбірек аса қаныққан күйде болады, әсіресе, NaCl.

Кейбір металдық ғимараттардың ерекше тұрақтылығы туралы мысалдар да бар. Делиде Кутуб-Минар минаретінде 2 мың жылдан бері, әрі коррозияланбайтын темір тұрағы бар. Бір шетел адамы осы тоттанбайтын темірдің құпиясын ашып беруді ұйғарды да, сол тұрақтың бір сынығын алды. Оның таңқалуы бір ғажап еді, Үндістанға қарай сапарында кеме металының тотпен қапталғанын байқады. Ғалымдар тұрақтың құрамын анықтады: 0,08 % C; 0,05 % Si; 0,006 % S; 0,114 % P және Mn іздері. Керемет коррозиялық тұрақтылықты таза темір мен құрғақ климаттың болуымен түсіндірді. Металда күкірт жоқ, яғни темірді тасты көмірде емес, ағашты отында балқытумен алуға болады. Басқа жағынан, бір күннің ішінде тұрақ бойында өте көп жылу қоры сақталатындықтан, оның беткі қабатындағы ылғалдылық конденсацияланбауы мүмкін, осының салдарынан жаңбырдан кейін өте тез кеуіп кетеді.

Атмосфералық коррозияның жылдамдығына кенет температуралық тербелістер әсер етеді. Теріс температурадан нөлден жоғары температураға өту кезіндегі коррозиялық белсенділіктің жоғары болуы ылғалдылық қабыршағының металл бетіне қатты агрегатты күйден сұйыққа өтуімен

байланысты электрхимиялық процестердің жылдамдығының жоғарылығымен түсіндіріледі. Кешке қарай және түнде температураның төмендеуі кезінде салыстырмалы ауаның ылғалдылығы кенет өседі, ол металл бетіне қыраудың түсуіне әкеледі және электрхимиялық коррозия өседі. Тұрақты абсолютті ауаның ылғалдылығында температураның өсуі оның салыстырмалы ылғалдылығының кемуіне әкеледі. Демек, атмосфералы коррозияның жылдамдығын төмендетеді (конденсациялану қиындай түседі немесе ылғалдылықтың булануы жеңілденеді).

Атмосфералық коррозияның жылдамдығына электродты потенциалдардың әртүрлі мәні бар, екі металдың байланысы айрықша әсер етеді. Металдар немесе қорытпалар арасында байланысының рұқсаты бар сұрақтарды шешу кезінде келесі берілген мәліметтерді қолдануға болады. Барлық металдар мен қорытпалар негізгі бес топқа бөлінеді: 1 – магний; 2 – мырыш, алюминий, кадмий; 3 темір, көміртекті болат, қорғасын, қалайы; 4 – никель, хром, хромды болат, хром-никельді болат; 5 – мыс-никельді қорытпалар, мыс, күміс.

Бір топқа кіретін металдар байланысы рұқсат етілген болып табылады, бірақ келесі топтар алдыңғы топ металдарының коррозиясын үдетеді.

Атмосфералар коррозиясынан металдарды қорғау кезінде мына әдістерді қолданады:

- болаттың бәсеңділігін жақсарту үшін, жеңіл бәсеңделетін қоспалармен (Cr, Al, Ni, Ti) немесе катодты тұндырушылармен (Cu, Ag, Pd) қорытпаларды легірлеу;

- бәсеңдеткіш пигменттерді лакты-бояғыш материалдарға және майландырғыштарға ендіру;

- металл бетінде электролит қабатын азайту үшін аспаптарды кептіргіші (силикагелі) бар герметикалық қаптамаларды қолданумен ауаның ылғалдылығын төмендетеді, не бөлмені жылытумен ылғалдылық конденсацияны қиындатады, не ауаның ластығын кемітеді;

- ингибиторларды қолдану: болат бетіне жағып ендіретін контактілі (NaNO_2) ингибитор, не сақтандыру, тасымалдау немесе бұйымдарды қаптамалау кезінде қолданылатын ұшқышты (нитридті, карбонатты) ингибиторлар;

- қорғаушы қаптамаларды ендіру.

3.2. Теңіз суындағы металл коррозиясы

Теңіз суындағы коррозияға теңіз кемелерінің металды бөліктері, құбырлар, мұнай бұрғылары, кеме тоқтайтын арнаулы орындарда, т.б. болаттың әртүрлі маркаларынан дайындалған металды бөлшектер ұшырайды. Теңіз суы гидросамолеттерге және вертолеттерге де өз әсерін тигізеді.

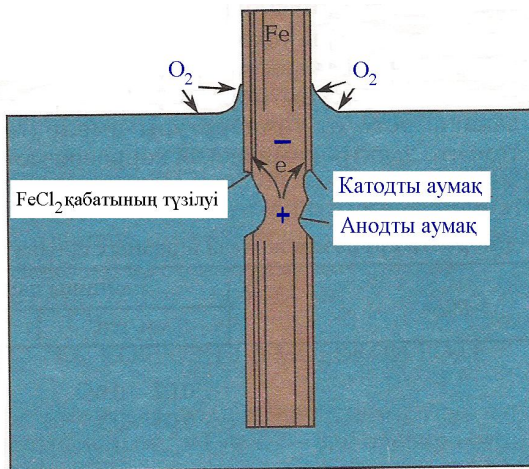
Теңіз суы жақсы аэрацияланған (~ 8 мг/л O_2) бейтарап немесе жоғары электр өткізгіштігі бар әлсіз сілтілі электролит ($pH = 7,2 \div 8,6$) болып табылады. Соның салдарынан оның тұздылығы (натрий, магний, кальций және калий хлоридтері мен сульфаттары) 1-ден 4 %-ға дейін жетеді. Оның меншікті электр өткізгіштігі $(2,5-3) \cdot 10^{-2} \text{ Ом}^{-1} \cdot \text{см}^{-1}$ тең. Сонымен қатар, теңіз суында коррозияны жеделдететін және металды конструкцияның сумен жанасып, өсіп кетуіне әкелетін көптеген микроорганизмдер бар.

Теңіз суындағы металл коррозиясы, көбіне оттекті деполяризациясы бар электрхимиялық механизммен жүреді. Осы кезде коррозия процесі былай орындалады: металл бетінде катодты, ал тотық қабыршағының кеуекті, жырықты және басқада ақауы бар бөліктерінде – анодты процесс жүреді (10-сурет). Онымен, металл бетінде жаралы және питтингілі бұзылыстары бар жалпы коррозияны байқауға болады.

Теңіз суында болат коррозиясының жылдамдығы 0,1–1 мм/жылына аралығында болады. Теңіз атмосферасындағы коррозия теңіз суындағы коррозияға қарағанда әлсіздеу болып келеді.

Теңіз суындағы коррозияны өте қауіпті болуы, оның құрамында хлор ионының айрықша санының болуында, демек, белсендеткіш-иондардың металл бетінде бәсеңді қабыршақтардың түзілуіне кедергі болады.

Теңіз суындағы коррозия жылдамдығына бату тереңділігі көбірек әсет етеді. Әртүрлі тереңдікке түрлі металдарды батыру кезіндегі зерттеулерді орындағанда, 1000 метрлік тереңділікте барлық металдар үшін коррозия жылдамдығы минимум болатындығын байқаған. Бұл минимум теңіз суында оттегі мөлшері минимальды екенін көрсетеді.



10-сурет. Теңіз суындағы пісірілген темірдің коррозияға ұшырау сызбасы

Теңіз суындағы металл коррозиясының жылдамдығына әсер негізгі факторларды қарастырайық.

Теңіз суының қозғалысы оттегінің металл бетіне келуін жеделдетеді, онымен коррозия жылдамдығы өседі.

Ватерлинияға жақын аймақтағы коррозия, демек, периодты суландырғыш аймақта (теңіз суының деңгейінен 0,4-тен 1 метрге дейін және одан жоғары) көбіне қарқынды жүреді. Ол периодты сулану және теңіз суының көбірек шашыранды болуы кезінде оттегінің металл бетіне шығуын жеңілдетіп, металда қорғаушы қабыршақтың түзілу және сақталу жағдайын нашарлатады.

Су шашырандысы жылдам булануы кезінде аса қаныққан ерітіндімен суландырылған теңіз тұзының кристалдарын түзеді. Ол қорғаушы қабыршақтардың пайда болуын және оның сақталуын қиындатады; күн сәулесі металды қыздырып, қарқынды аэрация жағдайында коррозиялық процесті жеделдетеді.

Металды конструкцияның біріккен жерлері, тесіктер және саңылаулардың болуы коррозиялық процесті кенет қарқындата түседі, өйткені нашар аэрация анодты процестің жүру жылдамдығын, металдың еруін қарқындатады.

Теңіз суында әртүрлі металдардың контактісі анодты металдың (көбінесе, болаттардың) жылдам бұзылуына әкеледі.

Теңіз суындағы металл коррозиясынан қорғау үшін келесі әдістерді қолданады:

Теңіз суында болат коррозиясының жылдамдығы 0,1–1 мм/жылына аралығында болады. Теңіз атмосферасындағы коррозия теңіз суындағы коррозияға қарағанда әлсіздеу болып келеді.

Теңіз суындағы коррозияның өте қауіпті болуы, оның құрамында хлор ионының айрықша санының болуында, демек, белсеңдеткіш-иондардың металл бетінде бәсенді қабыршақтардың түзілуіне кедергі болады.

Теңіз суындағы коррозия жылдамдығына бату тереңділігі көбірек әсер етеді. Әртүрлі тереңдікке түрлі металдарды батыру кезіндегі зерттеулерді орындағанда, 1000 метрлік тереңділікте барлық металдар үшін коррозия жылдамдығы минимум болатындығын байқаған. Бұл минимум теңіз суында оттегі мөлшері минимальды екенін көрсетеді.

Теңіз суында болат коррозиясының жылдамдығы 0,1–1 мм/жылына аралығында болады. Теңіз атмосферасындағы коррозия теңіз суындағы коррозияға қарағанда әлсіздеу болып келеді.

Теңіз суындағы коррозияны өте қауіпті болуы, оның құрамында хлор ионының айрықша санының болуында, демек, белсеңдеткіш-иондардың металл бетінде бәсенді қабыршақтардың түзілуіне кедергі болады.

Теңіз суындағы коррозия жылдамдығына бату тереңділігі көбірек әсет етеді. Әртүрлі тереңдікке түрлі металдарды батыру кезіндегі зерттеулерді орындағанда, 1000 метрлік тереңділікте барлық металдар үшін коррозия жылдамдығы минимум болатындығын байқаған. Бұл минимум теңіз суында оттегі мөлшері минимальды екенін көрсетеді:

- теңіз ғимараттарын тиімді құрастыру;
- қорғау қаптамаларды ендіру;
- фосфаттауды, мырыштауды және оксидтеуді қолдану;
- биоцидтерді – жабысып өсуге қарсылық көрсету әсері бар заттарды қолдану;
- коррозияға төзімді материалдарды қолдану;

- қорғаушы қаптамалары бар немесе қаптамасы жоқтармен бірге катодты және протекторлы қорғаушыларды қолдану (11-сурет).



11-сурет. Болатты құрылыстағы алюминийлі протекторлармен анодты қорғау

3.3. Металдың жер асты коррозиясы

Газ-мұнай тасымалдаушы құбырлар, су құбырлары және канализация желісі, тереңірек және жартылай тереңірек қазылған сұйық су қоймалары, электрлік кабельдері, свайка және жерасты жағдайында қолданылатын басқа да металды конструкциялар коррозиялық бұзылыстарға ұшырайды. Жерасты газ-мұнай құбырлар жолы 1–2 м тереңділікпен топыраққа төселеді. Мұндай металды құбырлар коррозиясын *жерасты* немесе *топырақты коррозия* деп атайды.

Суда еріп кеткен химиялық реагенттерінен тұратын топырақтардың ионды электр өткізгіштік қабілеттері бар. Бұл оны металды конструкцияларға қарағанда коррозиялық-белсенді электролит етеді. Құрғақ топырақтардан басқа көптеген жағдайда металдардың жерасты коррозиясы электрхимиялық механизм бойынша жүреді.

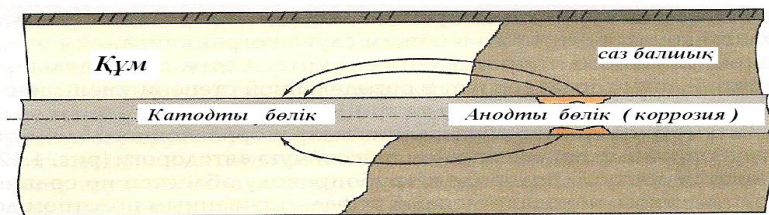
Топырақты коррозия кезінде катодты процестің сипаты оттекті деполяризация болып табылады. Коррозияланатын металл бетіне оттегіні әкелуді газ тәрізді (ауа) немесе сұйық (электролит) фазамен орындайды. Өте күшті қышқылды топырақта (сазды) сутекті деполяризациялы процесс жүруі мүмкін.

Жерасты коррозия үшін нүкте (питтинг), жара және тесік түрінде жергілікті бұзылыстар орындалды, әсіресе, құбырлы өткізгіштердің төменгі бөлігінде артығырақ орындалады.

Жерасты коррозия жылдамдығын анықтайтын факторларды қарастырайық.

Топырақтың коррозиялық сипатына оның құрылымы – механикалық әсерлер салдарынан ыдырайтын бөлек түйіршіктер және түрлі пішінді және өлшемді гранулалар көбірек әсер етеді. Гранулды-метрлік құрамы топырақтағы кеуектердің болуы көбірек әсер етеді. Кеуекті топырақ ұзағырақ ылғалдылықты сақтайды немесе қарқынды аэрацияға көбірек мүмкіндік береді. Бірақ, екі жағдайда да коррозияның бастапқы жылдамдығының өсуіне әкеледі. Көптеген топырақтарда, әсіресе, жақсы аэрациясы жоқ жағдайда коррозия тереңірек жараны түзе отырып жүреді. Осыған қарай отырып, құрамында сульфаты бар, нашар аэрацияланған топырақта коррозияны жылдамдататын сульфатты қалпына келтіретін бактериялары болуы мүмкін.

Топырақтың біртекті құрылымы металдың беткі бөлігінің әртүрлі бөліктеріне (тепе-теңсіз аэрация) оттекті жеткізумен берілетін коррозиялық қосақтардың түзілуін тудыруы мүмкін. Бұл жағдайларда, оттекті жеткізуді қиын ететін бөліктерде металдар бұзылады (12-сурет). Анодты және катодты бөліктер бір-бірінен айрықша ұзақталуы мүмкін.



12- сурет. Топырақтың әртүрлі аэрация жағдайындағы құбыр өткізгіштерінің коррозиясы

Топырақта ылғалдылықтың өсуімен анодты процестің жүруін жеңілдетеді, ал керісінше катодты процесс күрделенеді, топырақтың аэрациялануы төмендейді, яғни оттегінің түсуін төмендетеді. Сондықтан артығымен ылғалдануы (15–20 %-дан көбірек) топырақтың белсенділігінің төменделуіне әкеледі.

Топырақ қабатының тереңділігі бойынша температураның кенет өзгеруі салдарынан болатын орын ауыстыру және су буының конденсациясы нәтижесінде, коррозиялық процестер айрықша байқалады. Осы процесте үлкен рөлді жерасты ғимараттардың өзі атқарады. Егер топырақ температурасынан төмен температуралы құбырлар арқылы өнімдер қотарылатын болса, онда ғимараттың беткі қабаты су буымен конденсацияланады. Осының салдарынан ғимараттың беткі қабатының ылғалдылығы артады.

Тау-кен жынысының еруі салдарынан жер асты суларының белгілі минералдылығы болады. Жер асты суларының жалпы минералдылығы – 0,01-ден 300 г/л дейінгі өте кең аралықта өзгере алатын суда еритін заттардың жалпы мөлшері болып табылады. Жер асты суларында еріген қосылыстардың көп бөлігі иондар түрінде болады:

HCO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , Cl^- , SO_4^{2-} , H_2PO_4^- , S^{2-} , OH^- – аниондар;
 Ca^{2+} , Mg^{2+} , K^+ , NH^+ , H^+ , Fe^{3+} , Al^{3+} – катиондар.

Топырақ құрамында суда еритін тұздардың болуы, оның электр өткізгіштігін арттыруға мүмкіндік жасайды. Топырақ тұздылығының өсуі анодты (беткі қабаттың анодты бөлігінің депассивациясы) және катодты процестердің жүруін жеңілдетеді.

Топырақтың қышқылдылығы (сутекті иондардың концентрациясы) жер асты суларының жалпы минералдылығына және онда көміртекті және минералды қышқылдардың, қышқылды және негізгі тұздардың қатысуына байланысты өзгереді. Көптеген топырақтар үшін рН бейтараптылыққа жақын (6,0–7,5), бірақ жоғары белсенділігі бар қышқылды, қарашілікті, сазды үшін (рН = 3÷4) және сілтілі, не сазды топырақтар үшін (рН=10÷12) аралықта болады.

Топырақ температурасы коррозия жылдамдығының анықтайтын электродты процестердің кинетикасына және диффузияға әсер етеді. Температураның өсуімен металдардың жер асты коррозиясының жылдамдығының экспоненциальды өсуі байқалады. Жер асты ғимаратының бойында бөлек бөлімшелерінде температура өзгерісінің болуы, коррозияны күшейтетін термиялық гальваникалық элементтердің пайда болуына әкеледі.

Әртүрлі климаттық аймақтарда топырақтар әртүрлі қыздырылады. Олардың температурасы жоғары болған сайын,

оны қоршаған ауа температурасы жоғары болады. Топырақ қабатында 1,5 м тереңдікке дейін тәуліктік және мезгілдік температуралар тербелісінің амплитудасы 10–40 °С жетеді. Жердің қатаюы мен оның еруінің алмасуы жер қыртысының белсенділігін айрықша жоғарылатуы мүмкін. Топырақ температурасы жорғары болған сайын, коррозия жеделдетіледі. Ал жер асты сулары қатқан кезде, ол кенет бәсеңсиді.

Жер асты коррозиясымен күресуді екі негізгі әдістермен орындайды (13-сурет):

- электрхимиялық (протекторлы, катодты) қорғау;
- қорғаушы және жекелендіруші металл емес (битумды, полимерлі және

басқа) көп қабатты және кешенді қаптамаларды ендірумен қорғау.



а)

ә)

б)

13-сурет. Жерасты коррозиясынан құбырлы өткізгіштерді қорғау

а – электрхимиялық әдіспен;

ә, б – металл емес қаптамаларды ендірумен

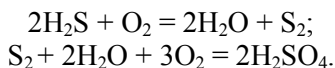
3.4. Металдардың биохимиялық коррозиясы

Биохимиялық коррозияны негізінде топырақ, су қоймалары, жер асты суларындағы бактериялар тудырады. Биохимиялық коррозия мезгілді сипаты бар коррозия болып табылады. Оның белсенді мезгілі көктем мезгілі болады, өйткені бактериялардың дамуына және өмір сүруіне ең тиімді мезгіл болып отыр. Ол оттегісі бар жағдайда дамып өсуіне болатын аэробиялық

бактерияларға және оттегісі жоқ кезде өмір сүретін анаэробиялық бактерияларға бөлінеді.

Аэробиялық бактериялар коррозияны тудыратын күкіртті бактерияларға және темір бактерияларына бөлінеді.

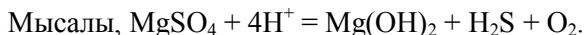
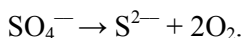
Күкіртті бактериялар қышқылды ортада (pH 0–6) жақсы дамиды. Оның әсер ету мәні – өмірлік ісі процесінде, олар күкіртті-сутегіні күкіртке тотықтыруы мүмкін. Сонан кейін жергілікті концентрациясы 10 %-ға дейін жететін металды бұзатын күкірт қышқылына өтеді.



Темірлі бактериялар pH 4–10 аралығында жақсы дамиды. Олар ионды күйде темірді жұтады да, оны металл бетінде тұтас таралған, ерімейтін қосылыс түрінде бөледі. Оның электродты потенциалы негізгі металға қарағанда ерекшелінеді. Осы кезде жүретін беттің электрхимиялық гетерогендігі коррозияны жеделдетеді.

Анаэробты топырақты жағдайда бактериялар күкіртті сутегіні, көмірқышқыл, көмірлі-сутегіні, т.б. бөліп шығаруы мүмкін. Мұның ішіндегі өте қауіптісі анаэробты сульфатты түзетін бактериялар болып табылады. Олар табиғатта кеңінен тараған және лайлы, сазды, лас жерлерде, саркынды суларда, мұнай ұңғымаларында, түпкі тұнбалықтарда, цементтерде дамиды. Топырақ температурасы $T = 25\text{--}30^\circ\text{C}$ және $\text{pH} = 5\text{--}9$ болғанда, осы бактериялар жақсы дамиды.

Сульфат түзетін бактериялардың өмірлік іс-әрекеті топырақтағы сульфат-ионнан оттегіні бөлумен жүретін сульфид-ионға дейінгі тотықтандырушы процестің жүруімен байланысты және ол төмендегі реакциямен орындалады:



Тотықтандыру кезінде бөлінетін еркін оттегі темір коррозиясының катодты деполяризациясы болуы мүмкін. Күкіртті сутегінің пайда болуы, сонымен қатар сульфид-ионының қатысуы сутекті деполяризациялық коррозиялық процестің жүруіне мүмкіндік береді.

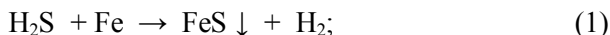
Содан басқа, күкіртті-сутек темірмен химиялық әсерлесіп, темір сульфидінің (FeS) қабатын түзе отырып, катодты деполяризациялық реакцияның жүруін жеңілдетеді. Темірдің коррозия жылдамдығы 20 есеге артады.

3.5. Күкірт-сутекті ортадағы металдар коррозиясы

Қазіргі заманғы техникада сутегінің енуі салдарынан материалдар коррозиялық жарылысқа ұшырайтындығын жиі кездестіреміз. Мұндай құбылыстарды H_2S күкіртті сутегі және CO_2 көміртегі диоксиді бар коррозиялық белсенді компоненттерден тұратын, мұнай-газ кен орындары жабдықтарының металдарында, жоғары қышқылды жауында өнеркәсіптік қалалар атмосферасында жұмыс жасайтын құрылысты ғимараттардың кернеулі элементтерінде, т.б. жағдайларда байқауға болады.

Коррозиялық процеске әсер ету белсенділігінің дәрежесі бойынша және күкіртті сутегінің түрлі пішінде пайда болуына байланысты коррозия стимуляторлары болып табылады. Күкіртті газ ортасында жабдықтардың өз уақытынан бұрынырақ бұзылуы күкірт-сутекті жарылысқа (КЖ) және сутегі салдарынан болаттың ісінуіне (СЖ) байланысты.

Газ құрамында ылғалдың, күкіртті-сутегінің және көмірқышқыл газының болуы болаттың беткі қабатында қабыршақты қабатта сутекті деполяризациясы бар коррозиялық процестің жүруіне әкеледі (14-сурет). Осы процестің жүруі кезінде мынандай екі негізгі реакция орындалады:



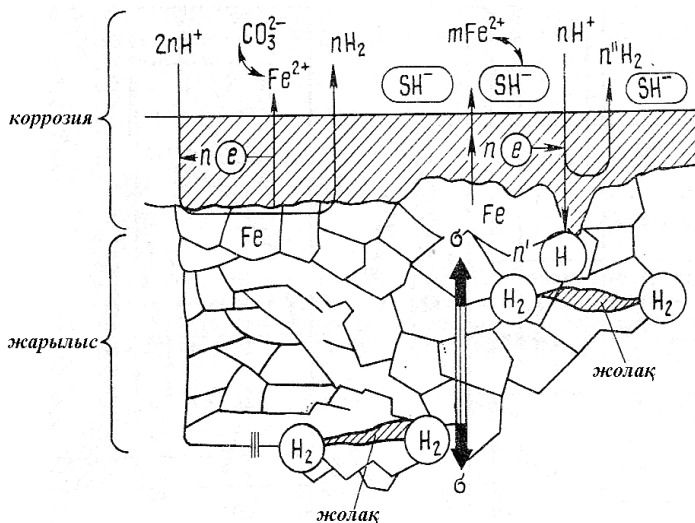
1-ші реакция үш сатымен жүреді:

- сулы ерітіндіде сутегі иондары мен гидросульфидтердің түзілуімен күкіртті-сутектің иондалуы: $H_2S \rightarrow H^+ + SH^-$;

- темірдің иондалуы және иондардың сулы ерітіндіге өтуі (анодты реакция): $Fe + mH_2O \rightarrow Fe^{2+} \cdot mH_2O + 2e$;

- атомарлы сутегінің түзілуімен сутегі ионының разрядталуы (катодты реакция): $H^+ \cdot H_2O + e = H + H_2O = \frac{1}{2} H_2 + H_2O$.

2-ші реакция металл бетінде 1-ші реакцияның жүруі сияқты көмірқышқыл газының қатысуымен коррозия өнімінің түзуі мен сутегіні бөлу арқылы жүретін сатылы реакциялардан тұрады.



14-сурет. Күкірт сутегі бар табиғи газда болат құрылысының коррозиялық жарылыс процесінің сызбасы

Болаттың сульфидті коррозиялық жарылысына (1) және (2) реакциялар әсерлерінің айырмасы әртүрлі адсорбциялық мүмкіндігі бар, пайда болған SH^- және CO_3^{2-} –аниондар табиғатымен жүреді.

SH^- сульфидтер тұтас қабыршақтарды түзеді, ол болат бетін «уландырғыш» болып табылады және атомарлық сутегінің бір бөлігі ($n\text{r}$) металл көлеміне енеді, ал басқа бөлігі ($n\text{r}'$) мольденіп, атмосфераға кетеді (14-сурет).

CO_3^{2-} карбонатты қабыршақ – кеуекті, сондықтан (2) реакция салдарынан барлық пайда болған сутегі атмосфераға кетеді.

Атомарлы сутегінің қозғалу жылдамдығы үлкен болғандықтан, болат көлеміне ішкі кернеуді шоғырландыра және кристалдық тордың ақауын тудыра отырып, диффузияланады. Металдағы

ақаулар атомарлы сутегілер үшін кеуектер «қақпанды тор» түрінде болады; онда қойнауқаттық қысымы 400 МПа дейін болуымен, оның мольдануы жүреді $H + H = H_2$. Қойнауқаттық қысымы жоғарылаған кезде, соған сәйкес күкіртті-сутектің (P_{H_2S}) және көміртегі диоксидінің (P_{CO_2}) парциальды қысымы (1) және (2) реакцияның жүруін жеделдете отырып жоғарылайды.

Коррозиялық техниканың Ұлттық ассоциациясының стандартына сәйкес (NACE, США) MR-01-80 – парциальды қысымы $P_{H_2S} > 0,35$ кПа болатын күкіртті-сутектен тұратын табиғи газ. Ол сульфидті коррозиялық жарылысты тудыратын күкіртті газ болып табылады.

Сонымен, **SSCC** деп белгіленетін, кернеумен сульфидті коррозиялық жарылыс сорбитті құрылыммен беріктігі аз болаттар және беріктігі жоғары болаттарда бақыланатын, кернеулі күйдегі орындарда – түйіршіктер шекарасында, карбидті және сульфидті бөлшектерде, т.б. сутегінің жинақталуымен берілетін болаттарда кездеседі. Осы орындарда сутегі атомарлық байланысу күштерінің шектеулі шамасын төмендетеді, онымен ықшам жырықтардың пайда болуына және магистральды жарықтардың түзілуіне мүмкіндік береді.

Сутекті жарылыс және блистеринг (ісініп кебу) техникалық әдебиеттерде **НІС** деп белгіленеді. Оны ферритті-перлитті құрылымы бар аз беріктігімен аз легіріленген болаттарда байқауға болады.



а)



ә)

15-сурет. Күкірт сутегісі бар орталарда металдар коррозиясының пайда болуы

сульфидті коррозиялық жарылыс (а) және сутекті ісіну (ә)

Күкіртті-сутегісі бар ортада болаттың жалпы коррозиясымен және коррозиялық жарылыспен күресу үшін арнайы ингибиторларды, сонымен қатар полимерлі және металды қаптамаларды қолданады. Бірақ, жабдықтың сенімді жұмысына көбірек кепілдікті күкіртті-сутекті жарылысқа төзімді арнайы болаттар қамтамасыз етеді. Коррозиялық-белсенді мұнай-газды кен орындарын жайғастыру үшін болаттың келесі кластарын қолданады:

- аққыштық шегі 240–400 МПа болатын аз легіріленген пісірілгіш болаттарды газдар мен тасымалдаушы құбырларды кешенді дайындайтын қондырғылар үшін;

- аққыштық шегі 500–800 МПа болатын легіріленген конструкциялық болаттарды мұнай сортаментінің жапсарсыз құбырлары және жерасты ұңғыма жабдықтары үшін;

- аққыштық шегі 220–1000 МПа коррозияға төзімді болаттар және қорытпаларды жауаптылығы маңызды фонтанды темірлі тірек бөлшектері, жерасты ұңғыма жабдықтары және құбырлар үшін.

4. СТРЕСТИК МЕТАЛЛ КОРРОЗИЯСЫ

4.1. Кернеу салдарынан болатын коррозия

Металды құрылғыларды қолдану процесінде бір уақытта коррозиялық орта мен механикалық кернеудің әсеріне ұшырайды. Механикалық кернеу шығу тегіне қарай ішкі және сырттай қосылған қосымшаға бөлінеді.

Ішкі кернеу — бұйымды даярлау процесі кезіндегі термиялық өңдеуге және деформацияға байланысты пайда болатын кернеу түрі. Осыдан, бөлек алынған бөлшектерде созылу ішкі кернеуімен қатар сығылушы да болатынын айтады, сонымен қатар созылушы кернеудің сомалық жиынтығы сығылушы кернеудің сомасына тең болады.

Сырттай қосымша ендірілген кернеу өзінің сипаты бойынша статикалық және бірнеше рет өзгертін (өтпелі, циклдік) болып бөлінеді.

Механикалық кернеулер электрлік химиялық процестің жүрісі, жылдамдығы және қорытпаның коррозиялық бұзылу сипатына да әсерін тигізуі мүмкін.

Металдардың коррозиялық бұзылуының өте қауіпті түрінің бірі созылу кернеуі мен коррозиялық ортаның бір уақытта әсер ету салдарынан болатын **кернеулік коррозиялық жарылыс** (ККЖ) болып табылады.

Коррозиялық жарылысқа буланатын аппараттар, тасымалдаушы құбырлар, автоклавтар, сыйымдылығы жоғары ыдыстар және аппараттардың әртүрлі бөлшектері, сілтілі сулар мен жоғары механикалық кернеулердің бірге әсер ету жағдайындағы булы қазандардың металдары ұшырайды.

Қорытпаның коррозиялық жарылысы коррозиялық ортаның барлық түрлерінің әсерінен емес, тек спецификалық ортаның әсерінен болатынын ескеріп отыру керек:

- болаттардың коррозиялық жарылысы құрамында H_2S , NH_3 , CO_2 , нитраттар, хлоридтер, қышқылдары мен сілтілері бар ерітінділерде жүреді;

- құрамында 0,2 % С бар және ферритті-перлитті немесе перлитті құрылымы көміртекті болаттар коррозиялық жарылысқа бейімділігі азырақ. Ал мартенситті құрылымы бар

болаттар көбірек сезгіш болып келеді. Мартенситтің түзілуіне әкелетін термиялық өңдеудің барлық режимдері болатты коррозиялық жарылысқа бейім етеді;

- мысты қорытпалар коррозиялық жарылысты құрамында NH_3 , SO_2 және басқалары бар орталарда байқайды;

- алюминийлі құрамында хлоридтері бар (NaCl , $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, теңіз суы және басқалары) ерітінділерде қорытпалар коррозиялық жарылысқа ұшырайды;

NaOH , HF , HNO_3 , $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O}_2$, $\text{NaCl} + \text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ерітінділерін ылғалды ортамен араласуы салдарынан магнийлі қорытпалар коррозиялық жарылысқа ұшырайды.

Кернеуленген металдың коррозиялық жарылысы бірнеше сатыда дәйекті түрде дамиды: бастапқы – белсенді ортаның әсерінен бастап бірінші реттік жырық түрде бұзылыстың пайда болуына дейін жүреді және келесі сатылары жарықтың интенсивті дамуымен жүреді, ол металдың тез бұзылуын тудырады. Коррозиялық жарылыстар коррозия өнімімен толтырылған жіңішке саңылаулы тесіктер түрінде болады, ол оттегінің металдың беткі қабатына қарағанда жарық түбіне дейін жету мүмкіндігін қиындата түседі.

Коррозиялық жарылысқа құбырдың негізгі металдарымен қатар, пісірілген қосылыстары да ұшырайды. Зауыттық коррозияға қарсы изоляторлары және пісірілген орындары бар изоляцияланған сапасыз полимерлі қабыршақты изоляциясы бар құбырлар үшін ККЖ-сы өте қауіптісі болып табылады.

Құрамында күкіртсутегі бар шикі газды жүйелер жиынтығында ККЖ-ның өте қауіпті түрі кездеседі. Газдың мұндай жиынтығы өтетін құбырдың сульфидті жарылысы металдың блистерингісі, қатаюы және оның қатпарлануымен жүреді.

Кернеу салдарынан болатын коррозиялық жарылыс өте ұзақ процесс болып табылады. Газ құбырларының жарылысына дейінгі уақыт 5 жылдан 16 жылға дейін созылады. Мұнай-газ, химиялық және жылу энергетикалық салалық өнеркәсіптерде коррозиялық жарылыстың үлесі барлық коррозиялық бұзылыстардың 20-дан 40 %-на сәйкес келеді.

Коррозиялық жарықтардың пайда болу мүмкіншілігінің жоқ болуын қамтамасыз ететін негізгі жағдайлар – сәйкесті металдар

мен аппараттың түйіндері мен бөлшектерін даярлаудың рациональды технологиясын таңдаумен аппараттардың дұрыс құрылғысын жасау.

Мысалы, пісірілетін түйіндер құрылғысын жасауда және металдағы қалдық кернеуді төмендету үшін бөлшектерде оны пісіргеннен кейін бірқатар ескертулік шараларды орындау қажет:

- құрылғыда әсіресе көлденең қималы пісіру жіктерінің шоғырлануын болдырмау;
- пісіру жіктерінің орнында пісірілетін бөлшектердің қалыңдығының теңдеуін қарастыру (түрлі қалыңдығы бар бөлшектердің қосылу орнында жақсы пісірілген жікті алу өте қиын).

Кейбір жағдайларда коррозиялық жарылысты төмендету үшін механикалық немесе химиялық-термиялық жолмен (азоттау) беттік өңдеуді қолданады.

Металдардың жарылысқа бейімділігін кеміту үшін эффективті нәтижелерді протекторлы қорғау әдісін қолданумен жетуге болды. Онда протектор материалын дұрыс таңдай білу керек. Сонымен, аустенитті болаттарды қорғау үшін өте маңызды протекторлар ретінде мырыш, алюминий, кадмий және кейбір көміртекті болаттарды, ал жездерді қорғау үшін мырыш пен кадмийді қолданған дұрыс.

Металдардың коррозиялық жарылысқа бейімділігін кейбір жағдайда коррозияны баяулатқыштармен белсенді ортада өңдеумен жоюға болады.

4.2. Металдардың коррозиялық жарылысы және босаңсумен қажуы

Мұнай-газ саласының құбырлары, машиналары және аппараттарының көбі қолдану процесінде циклдік өзгермелі күш түсіру әсеріне ұшырайды. Ол қажулық кернеудің дамуына әкеледі.

Металдың босаңсумен қажуы деп қасиеттерінің өзгеруі, жарықтардың туындауы және дамуына әкелетін ауыспалы кернеудің (деформацияның) әсерінен бұзылуларының біртіндеп жинақталу процесін айтады.

Металдың қажулық бұзылысқа бейімділігі қажулық шегімен (немесе төзімділік шегімен) сипатталады. Бұл шама ретінде кернеудің максимальды шамасын алады, бірақ металдың қажулық бұзылысы 10^7 және одан көп циклдерде пайда болмайды. Металға ауыспалы кернеудің және коррозиялық ортаның біруақытта әсері салдарынан осы циклдердің саны кемиді, демек қажулық беріктігінің шегі төмендейді.

Кернеу циклі – бұл кернеудің бір периодта олардың өзгерісінің ауыспалы мәнінің жиынтығы.

Циклді ассиметрия коэффициентімен сипатталады:

$$R = y_{\min} / y_{\max},$$

мұнда $y_{\min}$, $y_{\max}$ – әсер ететін кернеудің $\min$ және $\max$ мәні.

Егер $R = -1$, онда цикл симметриялы деп аталады.

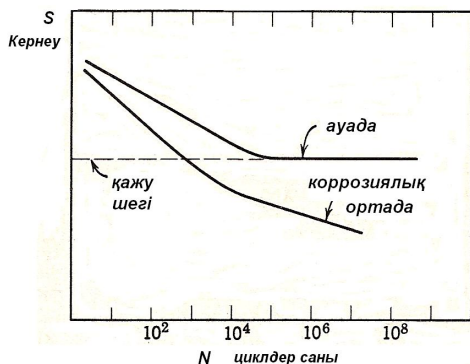
Егер $y_{\min} \neq y_{\max}$, онда цикл – ассиметриялы.

Аппараттың қажулықпен шыдамдылық уақытын болжамдауды Веллер қисығының көмегімен анықтайды. «Кернеу – циклдер санының $\lg$ » байланысының графигі бойынша қажулық шегін табады, демек кернеудің шектеулі шамасын көрсетеді, одан жоғары мәнде металл қажулық бұзылыстардан релаксациялану мүмкіндігі жоқ.

Ендірілген күштің түріне байланысты осы шаманы былай белгілеуге болады: y_R – қажулық шегі (R – ассиметрия циклінің коэффициенті);

y_{-1} – симметриялы цикл үшін қажулық шегі.

S циклдер санынан бастап N бұзылуға дейінгі байланысының кернеулік графигі 16-суретте келтірілген. Жоғары жалпы қалың сызықтың оң жағында жататын N мәніне сәйкес келетін кернеу жарылысқа әкеледі, бірақ егер кернеу қажулық шегіне тең болады (немесе шыдамдылық шегіне) немесе одан төмен мәнде металл циклдердің шексіз үлкен санында да бұзылмайды. Болаттар үшін нақты қажулық беріктігінің шегі созылуға кететін беріктігінің жартысын құрады (бірақ бұл ереже басқа металдарға қатысты болу міндетті емес).



а)

ә)

16-сурет. Циклдік күш түсіру кезіндегі болаттың қажу қисығы (а) және коррозиялық қажу жарығының түрі (ә)

Берілген кернеу деңгейінде коррозиялық ортада бұзылыс циклдердің аз саны болады және шынайы қажулық шегіне жетпейді (16 а-сурет). Коррозиялық орта мен периодты немесе ауыспалы күштердің бірге әсер ету нәтижесінен болатын металдың жарылысы коррозиялық қажу деп аталады. Барлық уақытта осы типті бұзылыс коррозияның және қажудың бөлек әсер ету нәтижелерінің бұзылу сомасына қарағанда көбірек болады.

Қажулық бұзылыс көбіне аралық және транскристаллиттік жарықтардың пайда болуымен жүреді. Ол созылу кернеуін ендіру периодында дамиды. Коррозиялық қажулық жарығы транскристалитті. Олар көбінесе талшықтанады, металдың беткі қабатында негізгі жарыққа жақын аймақта басқа да жарықтарды көруге болады (16 ә-сурет). Коррозиялық қажу кезінде металл бетінде коррозиялық жаралар пайда болуы мүмкін, оның салдарынан жарылыс басталады, бірақ питтинг коррозиялық қажулық бұзылыстың басталуына міндетті себеп бола бермейді.

Коррозиялық қажу әрбір металл иондары үшін белгілі спецификалық коррозиялық жарылыспен тудырылатын бұзылысқа қарағанда түрлі сулы орталарда пайда болады.

Бөлшектер мен аппараттарды коррозиялық қажудан қорғау әдістері жоғарыда қарастырылған коррозиялық жарылыстан қорғау әдістеріне сәйкес келеді.

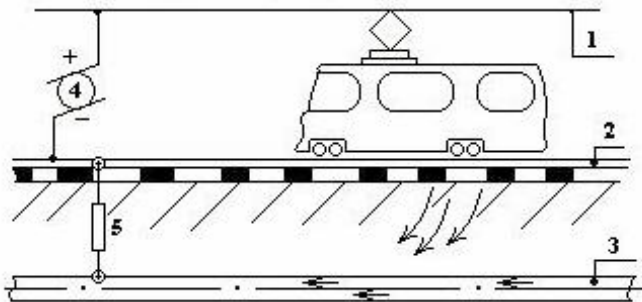
4.3. Кезбе токтармен металдар коррозиясы

Металды ғимараттар арқылы өтетін жерге орнатылған электрлік ток металдан электролитке өту кезіндегі коррозиялық бұзылыстың жылдамдығына әсер етеді. Токтың пайда болуы электрлік қондырғының жұмысына байланысты, онда ток өткізуші ретінде жерді қолданады. Жерде электрлік токтар, күш және уақытқа байланысты бағыттары да өзгеруі мүмкін. Бұл токтар *кезбе токтар* деп аталады.

Кезбе токтардың көзі ретінде: электрленген теміржолдарының, трамвайлар, метрополитен жолдары, өткізгіш – жер жүйесі бойынша жұмыс жасайтын тұрақты токтарды беру жолдары, жер асты металды ғимараттарды катодты қорғау қондырғысы.

Электрленген теміржолды, трамвай және метрополитендерді электрлік токпен қамтамасыз ету қондырғылары принципиялды бірдей, сондықтан кезбе токтарының жерде пайда болу процестерінің көздері де бірдей (17-сурет).

Ток көзінің оң полюсі өткізгішке (1), ал теріс полюсі – рельске (2) қосылады. Ток тарту фидерлері (сызықтарға) бойынша тарту подстанциясының оң шиналарынан ток тартудың электрмен қамтамасыз етудің мұндай сызбасында ток желісі және электрлік жүргізушінің қозғалтқышында токты қабылдау арқылы түседі, содан соң тарту подстанциясының теріс шинасына доңғалақ және рельс арқылы түседі. Рельстер жерден толық жекеленбегендіктен, тарту тогының бір бөлігі жерге олардан ағып кетеді. Кезбе тогы болатын күштен токтың ағуы көп болған сайын, рельстер мен жер арасындағы өтпелі кедергі аз болады және рельстің көлденең кедергісі де жоғары болып табылады.



17-сурет. Электрленген транспорттың рельсті тізбегінен кезбе токтардың пайда болу сызбасы

1 – түйіскен өткізгіш; 2 – рельс; 3 – құбыр;
4 – ток генераторы; 5 – құрғату қосылысы

Топыраққа токтың өтіп кетуіне мүмкіндік беру жағдайында кезбе токтың күші топырақта жалпы тарту ток күшінің 20 %-ын құрады, демек ондаған ампер болады. Электрлі темір жолға жақын аймақтағы құбырдың тогын есептегенде, олар 200–300 А-ге дейін жетеді. Кәдімгі жағдайда жер асты құбырлары үшін кезбе токтар 10–20 А болады. Ағып кету тогының орташа тәуліктік тығыздығы $0,0015 \text{ мА/м}^2$ жоғары болса, жер асты металдық ғимараттар үшін қауіпті болып табылады.

Топырақта жүретін кезбе токтар өзінің жолында кездесетін жер асты металды ғимараттарға (құбырлар, кабельдер, т.б.) өтуі мүмкін, өйткені металл кедергісі топырақ кедергісіне қарағанда айрықша төмен. Ток металдық ғимараттар бойымен алдында тарту подстанцияның минус шинасына қайтуға қолайлы жағдайлар кездестірмейінше ағады. Кезбе токтарының әсер ету радиусы ток тасымалдаушы ғимараттарға (трамвай немесе теміржолдың рельсті жолдарында, электр беру жолақтары, т.б.) қарай бірнеше ондаған километрге дейін болады.

Құбырға кезбе токтың жерге кіру және шығу орындарында электрхимиялық реакциялар жүреді. Токқа кіру аймағында топырақты сілтілендіретін катодты процесс жүреді, кейде сутегінің бөлінуі кезінде де осы процесс орындалады. Топыраққа токтың шығуы орынында анодты бөліктер пайда

болады, бұл жағдайда металл ток күшіне тура пропорционалды карқынды еріп жүреді.

Егер топыраққа токтың шығу орынында құбыр металл емес қаптамалармен қорғалған болса, ол коррозиялық бұзылысты асқындырады, өйткені бұл жағдайда барлық кезбе токтар құбыр қаптамасының ақауы арқылы шығады. Ол беткі бөліктің шекті бөліктерінде ток тығыздығын өсіреді және құбырдың бұзылуын жеделдетеді.

Кезбе токтар темір-бетонды құрылғылардың коррозиясын тудыруы мүмкін, әсіресе қысқы жағдайда бетондауда қолданылатын бетон құрамында хлорлы тұздар болса, коррозияға ұшырайды. Кезбе токтар салдарынан темір-бетондарда темірлі арматураның анодты бөліктерінде жарықтар пайда болады. Ал арматурасы жоқ бетонды бөліктерге кезбе токтар әсер етпейді.

Өте қауіпті токтар тұрақты тогы бар қондырғыларда кездеседі, мысалы, электрленген темір жолдар немесе электрлі қалалық көліктер. Бірақ, өтпелі токтар жолынан жоғары кернеулі кезбе токтарда коррозиялық бұзылысқа әкелуі мүмкін. Әсіресе, алюминийлі қаптамалармен кабельдерде осы коррозияға бейім болып келеді. Кейбір елдерде жоғары кернеумен тұрақты токтың берілісін топырақтар, теңіз сулары, өзендер және басқалары да өткізгіштер рөлін атқарушы ретінде жиі қолданады. Мұндай әдістің алаңсыз артықшылығы болады, ол: жабдықтар құнының төмендігі мен энергия шығынының аздығы. Бірақ, осы жағдайда жер асты металды ғимараттардың коррозиялық бұзылысқа ұшырау қауіптілігі артады.

Қауіптілікті ескеретін кезбе токтардан қорғайтын алдынала ескеретін шаралар бар, олар өзінің қолданылуына байланысты екі топқа бөлінеді.

Бірінші топқа әртүрлі ток көздерінен болатын кезбе ток күшінің шектелуін қамтамасыз ететін әдістер жатады. Бұл әдіс тек кезбе ток көзінен іске асырылады.

Екінші топқа жерасты металды ғимараттарға кезбе токтарының әсерінен қорғауды қамтамасыз ету әдістерін жатқызады. Оны қорғалатын ғимараттарда іске асырады. Осы әдістерді толық қарастырайық.

Кезбе ток шамаларын шектеуге кезбе тогының көзі мен топырақ арасындағы өтпелі кернеуді арттырумен жетеді, демек топырақтан ток көзінен токтың шығуын жекелеу болып табылады. Ол үшін теміржол рельстерінің қалауы темірбетон шпалдарында немесе арнайы өткізбейтін құрамымен қамтылған ағашты шпалдарға апарады. Электр берілісі желілерінің тіректері бетонды немесе тасты негіздегі сазды сулардың олардан міндетті шығысымен орнатылады. Қосымша бояуды жер астындағы іргелерінің арнайы электрлік оқшаулау құрамдарымен тіректерінде, электрлік оқшаулау материалдарын жапсырумен немесе олардан арнайы өткізбейтін бетондарын дайындаумен орындайды.

Өнеркәсіптік кәсіпорындарда технологиялық үдерістерде тұрақты токтарды қолданады. Сонымен бірге кезбе токтардың тығыздығын төмендетуге құрылыс құрылғыларынан жабдықтарды электр айырумен жетеді. Айырғыштар ретінде фарфор, базальт, диабаз, шыны, арнайы пластмассаларды және меншікті кедергісі 10 Ом·см-ден кем емес басқа да материалдарды қолданады. Айырғыштар ретінде ылғалды жұту қабілеттілігі жоғары кеуекті материалдарды (бетонды, керамиканы) суланбайтын және электр айырғышты құрамы бар арнайы өңдеусіз қолдануға болмайды.

Жерасты құрылғыларын кезбе токтардың енуінен қорғау тәсілдерінің тобына келесі шараларды жатқызуға болады: қорғалатын құрылғының трассасын рационалды таңдау – үлкен электр өткізгіштігі бар жерлер, суаттар немесе су басылатын бөлімшелерді аралап шығу, кезбе токтардың басқа көздерге немесе электрлендірілген жолдарға жақындауын шектеу.

Осы тәсілдің тобына қорғалатын құрылғының жоғары сапалы айырғыштары – арнайы бояғыштарды немесе полимерлі материалдардан қаптамаларды жатқызуға болады.

Арнайы каналдар, шахталар, траншеяларда арнаулы электрді айырғыш құмдарды қолдану арқылы жерасты коммуникацияларын төсеу кезбе токтар қауіптілігін төмендетеді.

Жоғарыда келтірілген ескерту шаралары кезбе токтарының құрылғыға өту қабілетінен қорғауды қамтамасыз етпеді, сондықтан құрылысты электрлік токты әкетумен қорғауды

қарастыру қажет. Ол кезбе токты қорғалатын құрылыстан ток көзіне әкету жұмысын атқарады. Ол үшін электрлік токты әкету кабелінің 5 көмегімен кезбе тогының оң полюсті көзімен қорғалатын құрылғының металды қосылысын (құбыр тұлбасы 3) құрады (көбіне, электрленген жолдың рельсімен 2). Жер асты құрылысы рельс арқылы токты әкетуді реттеу үшін реостат арқылы қосылады. Осы кезде қорғалатын құрылғының анодты потенциалы айрықша төмендейді немесе оның катодты поляризациясы жүреді.

Тура электрлік токты әкету – өте қарапайым әдіс болып табылады. Бұл әдісті, кезбе токты әкететін құрылғының потенциалы рельстің тек тұрақты оң потенциалынан тұрған жағдайда ғана қолданады. Әдістің кемшілігі токтың жерге кетуінің артуы болып табылады.

Егер токты әкетумен қорғалатын құрылғы мен рельс арасына орнату мүмкін болмаса, онда металды құрылғыны мысты өткізгішпен қосатын шойынды арнайы анодты рельс бағытымен көміп шығады. Сонда, кезбе токтар коррозияны тек осы арнайы анодта ғана тудырады, демек біз тек арзанға түсетін анодты ғана алмастыруымыз керек болады.

5. МЕТАЛДЫ ҚҰРЫЛҒЫНЫ КОРРОЗИЯДАН ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ ҚОРҒАУ

5.1. Металдарды коррозиядан қорғау тәсілдерінің топтамасы

Табиғи шарттардағы коршаған орталардағы металды құрылғылардың жұмыс жасау мерзімі коррозияның қайтымсыз процестері салдарынан салыстырмалы қысқа болып келеді. Оны құрылғының коррозиялық сенімділігін жоғарылатудың тәжірибелік шараларын кеңінен қолдану арқылы ұзартуға болады. Олар:

- жер асты металды құрылғыларды электрхимиялық қорғау әдістерін (белсенді қорғауды) қолдану;
- ғимараттың беткі қабатының сыртқы белсенді ортамен байланысынан жекелендіру (бәсеңді қорғау);
- коррозиялық тұрақты материалдарды қолдану;
- коррозияның белсенділігін төмендету мақсатымен коршаған ортаға әсері.

Металды құрылғыны **белсенді қорғау** әдістері:

- сыртқы электрлік энергия көзімен катодты поляризациялық әдіспен металды ғимаратты тұрақты катодты қорғау;
- теріс электродтық потенциалы басым металдар мен ғимараттардың электрлік байланысынан болатын протекторлы қорғау (мысалы, магний қорытпаларының құймаларымен бірге болаттың құрылысы);
- анодты қорғау, электр энергиясының сыртқы көзінен анодты поляризация жолымен немесе оң потенциалды протектор мен қорғанушы металдың байланысуы арқылы жүзеге асырылады;
- электрлі құрғатумен қорғау.

Металдық құрылғыларды бәсеңді қорғау әдістері:

- металдың бетіне, металға және белсенді қоршаған ортаға қатысты химиялық инертті, жоғары диэлектрлі қасиеттері бар қоспалар қабатын жасау;
- қалаудың арнайы әдістері, қалалар мен өндірістік аудан территорияларындағы жерасты құрылыстарын қорғауға жиі қолданылатын, мысалы, коллекторлы төсем, жерасты құбыр жолдарын арнайы арналарға орналастырады. Бұл жағдайда

оқшауландырғыш қабат ретінде құбыр жол қабырғасы мен арна арасындағы ауа саңылауы болып табылады.

Металдық құрылғылардың сенімділігін арттыру үшін қолданылатын шараларға коррозияға тұрақты материалдарды қолдануды жатқызуға болады, яғни металдарға оның коррозияға тұрақтылығын жоғарылататын компоненттерді енгізу (легірлеу) немесе коррозияны жылдамдататын зиянды қоспалардан тазарту.

Қоршаған ортаның белсенділігін төмендететін әдістер:

- коррозия ингибиторларын (баяулатқыштарын) енгізу;
- коррозиялық орта құрамынан белсенді компоненттерді жою;

- белсенді реагент ретіндегі ауадағы еріген оттектің концентрациясын төмендету мақсатымен топырақ электролитін даэрациялау;

- биокоррозия қауіптілігін төмендету, яғни төгілетін топыраққа металдық құрылғысы айналасында рН жоғары мәндерін түзетін түрлі улы химикаттарды енгізу;

- топырақты гидрофобтау, топырақты жоғары суға тұрақтылық, су өткізбеушілік, төмен коррозиялық белсенділік және ауа өткізгіштікпен қамтамасыз ету мақсатымен оны байланыстырғыш өнімдерімен өңдеу;

- топырақтың коррозиялық белсенділігін төмендету мақсатымен, оны белсенділігі төменірек топыраққа ауыстыру. Дәл осы мақсатпен топырақты қышқылдар мен сілтілер арқылы бейтараптандыруды орындайды.

Жиі қолданылмайтын және өзіндік ерекшеліктері бар оксидтеу әдісін жеке қарастыруымызға болады. Оксидтеу әдісі – металдық бұйымдардың бетінде оксид қабатының түзілу процесі. Бұл әдіс – қондырғы бөлшектерін сілтілі ерітіндіде химиялық және электрхимиялық өңдеу болып табылады. Аз легіріленген болаттардан құбыр шығаратын кейбір шетелдік фирмалар өз өнімдеріне зауыттық консервациялық қабат жасайды, мысалы, оксидтеу әдісімен. Мұндай өңдеуден кейін құбырлар тасымалдау және сақтау периодында коррозияға ұшырамайды және қара түсті болып келеді.

Қара металдарды оксидтеу немесе қара металға басқа қара не, көгілдір түс беру деп те атайды. Аз легіріленген болаттағы оксидті қабаттың түсі қара, ал жоғары легіріленген болаттарда –

сұр-қара реңі болады. Оксидті қабат бетінің қорғаушы қасиеттерді жоғары емес, сондықтан бұл әдістің қолданылу аймағы шектелген. Оның негізгі мақсаты – декоративті қаптау. Атқыш қару мен басқа көптеген аспаптарды оксидті қаптауға ұшыратады, нәтижесінде бұйымдар тұрақты қара түсті иеленеді. Оксидті қабаттың қалыңдығы 1,0-1,5 мкм.

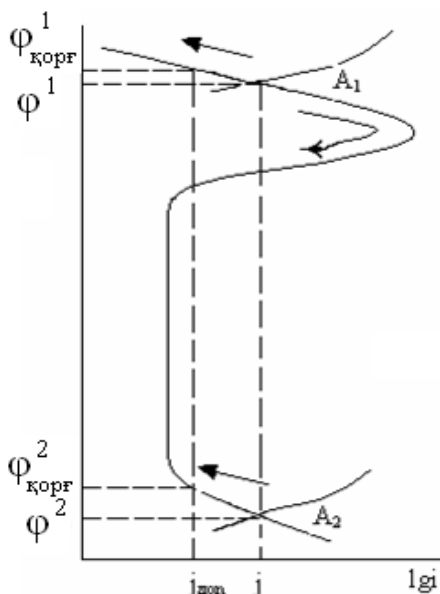
5.2. Коррозиядан қорғаудың электрхимиялық әдістерінің әсер ету принципі

Барлық электрхимиялық әдістердің мағынасы қорғанушы металда оның иондалуы күрделетін немесе мүлдем болмайтын аймаққа металдың потенциалын ығыстыру болып табылады.

Коррозиядан қорғау – коррозия процесі металдың техникалық рұқсат етілген, яғни құрылғының қажетті ұзақ уақытқа төзімділігін қамтамасыз ететін, иондалу жылдамдығынан жоғары жылдамдыққа сәйкес келетін потенциалда жүретін кезде қажет. Бұл жағдайда коррозияның стационарлы потенциалы (φ) металды белсенді еру аймағында (φ^1) немесе бәсеңді күйдің бұзылу аймағында (φ^2) орналасады. Еру жылдамдығын рұқсат етілген шамаға $j_{\text{рұқ}}$ дейін төмендетуге болады, белсенді аймақтағы потенциалды төменірек мәніне ығыстыру қажет, мысалы, $\varphi^1_{\text{корг}}$ -ға немесе пассивті аймаққа ығыстыру, мысалы, $\varphi^2_{\text{корг}}$ дейін. Потенциалдың қажетті ығысуын электрхимиялық қорғанудың көмегімен жасауға болады.

Потенциалды φ^1 -ден $\varphi^1_{\text{корг}}$ -ге немесе φ^2 -ден $\varphi^2_{\text{корг}}$ -ге ығыстыру үшін металды катодты поляризациялау қажет. Бұл бағытта сыртқы ток көзін пайдалана отырып, потенциалдың ығысуына қол жеткізуге болады. Бұл әдісті **сыртқы токпен катодты қорғау** деп атайды.

Катодты поляризациялауға қорғанушы металды потенциалы теріс басқа металмен байланыстыру арқылы қол жеткізуге болады. Анодты протекторлар көмегінен бұл әдіс – **катодты қорғау** деп аталады. Протектор осы жағдайда анод ретінде жұмыс істейді.



18-сурет. Толық анодты поляризация қисығы

Потенциалды ϕ^1 -ден $\phi^2_{\text{қорғ}}$ -ге ығыстыру үшін металды анодты поляризациялау қажет. Сыртқы ток көзін пайдалану арқылы поляризациялауды **анодты поляризациялау** деп атайды. Анодты поляризациялауды қорғалатын металды оң потенциалы бар протектормен жалғау арқылы іске асыруға болады. Бұл әдіс – **катодты протектор көмегімен анодты қорғау** деп аталады. Осы жағдайда, протектор катод ретінде жұмыс істейді.

Осылайша, электролит ерітінділерінде металдарды коррозиядан электрхимиялық қорғау еру жылдамдығының потенциалға тәуелділігіне негізделген. Катодты қорғауда потенциалдың теріс жағына ығысуы кезінде белсенді аймақтағы металдың еру жылдамдығының төмендеуін қолданады, демек протект-эффект оң мәнді болады. Анодты қорғауды металды бәсеңді күйге келтіру принципіне қолданады.

5.3. Сыртқы токпен катодты қорғау

1824 ж. Лондондық патшалыққа білімді дамыту бойынша баяндамалар қатарында ең алғаш рет катодты қорғауды Хэмфри Дэви сипаттаған. Ұзақ уақыт тестілеуден кейін катодты қорғауды алғаш рет 1824 ж. HMS Samarang кемесіне қолданды. Темірден жасалған анодты протекторлар ватерсызықтан төмен кеме корпусының мысты қаптауына орналастырылды, темір мен мыс беттерінің қатынасы 1:100. Мыстың коррозиялану жылдамдығы біршама азайды. Бірақ катодты қорғалған мыс теңіз өсімдіктерімен қапталып кететін болды, ал қорғалмаған мыс осындай тірі ағзаларды жоятындай концентрацияда мыс иондарын түзді. Жүзу кезінде корпустары тірі ағзалармен қапталып, «Британдық Адмирал» кемесі жылдамдығының төмендеуінен протекторлы қорғанудан бас тартты. Кемелердің болатты корпустарын ағаш корпустар ығыстырғаннан кейін анод ретінде мырышты табақшалар орнату, барлық Адмиралдық кемесі үшін дәстүрлі амалға айналды. Бұл табақшалар жергілікті қорғауды қамтамасыз етті. Әсіресе қоладан жасалған ескек білікпен байланысу есебінен туындайтын күшті коррозиядан қорғады. Теңіз кемелерін жалпы катодты қорғау мүмкіндігі 1950 жылдан бері канадтық әскери теңіз флотында белсенді зерттеле бастады. Тірі ағзалардың өсуіне қарсы бояулар мен коррозияға қарсы бояулардың дұрыс қатынасын алғанда катодты қорғау мүмкін болады және эксплуатациялық шығындарды едәуір азайтады. Катодты қорғалған, яғни «тегіс» корпустар кемелердің отын шығынын азайтады. Қазіргі кезде катодты қорғау коррозиямен күресудегі барлық әдістердің арасында маңыздысы болып табылады. Бұл әдісті болат, мыс, қорғасын, жез, алюминий металдарын кез келген құрғақ немесе сулы ортада қорғау үшін қолдануға болады. Сыртқы токпен катодты қорғауды жерасты және гидротехникалық құрылыстар, шлюзді қақпалар, тоңазытқыштар, сулы шандар (бактар), теңіздегі қадалар, теңіз асты мұнай қондырғылары, химиялық қондырғыларды қорғау үшін қолданады. Іс жүзінде катодты қорғауды экономикалық негізделген және ток көздерінің бар болу жағдайында әрдайым қолдануға болады.

Катодты қорғауды төмендегі жағдайлармен күрескенде тиімді қолданады:

- пассивті металдардың пассивті коррозиясы (мысалы, тоттанбайтын болат пен алюминий);
- жез, тоттанбайтын болат, магний, алюминий металдарының кернеу әсерінен коррозиялық жарылуы;
- көптеген металдардың коррозиялық қажуы;
- тоттанбайтын болат, дюралюминийдің кристаларалық коррозиясымен жездердің мырышсыздануымен.

Катодты қорғаудың қолданылуы коррозиялық процестегі катодты реакция сипатына тәуелді. Егер коррозия сутекті деполяризациямен жүрсе, толық қорғауды қамтамасыз ету үшін коррозиялық токтың тығыздығынан асып түсетін қорғаушы ток қажет болады. Іс жүзінде мұндай жағдайда катодты қорғауды қолдана алмайтынымызды білдіреді, себебі бөлінетін сутек көлемі және энергетикалық шығындар көп. Мысалы, 0,3 М болатын қорғау үшін H_2SO_4 ерітіндісінде токтың қорғаушы қабатының тығыздығы шамамен 300 А/м^2 болуы қажет.

Егер металл коррозиясы оттектік депляризациямен жүрсе, мысалы, балшық, не топырақта болса, токтың қорғаушы тығыздығы негізінен оттектің диффузия жылдамдығына тәуелді. Сонда аэрация дәрежесі өскенде қорғаушы ток мәні жоғарылайды.

Әдетте, СТКҚ қорғалатын құрылыстың изоляциялық сыртқы беті қаптаулармен бірге қолданылады және келесі артықшылықтарға ие:

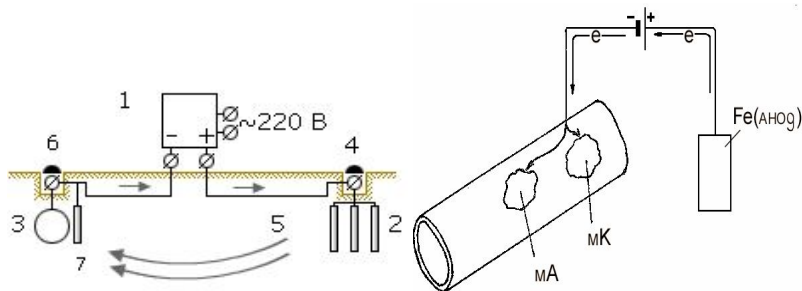
- жоғары тиімділігі (100 % -ға жуық қорғау);
- изоляциясы бұзылған және тіпті одан айрылған түрлі шекті кедергісі бар орталарда металдық беттерді қорғау мүмкіндігі;
- эксплуатациялау кезінде қорғаушы токты реттеу мүмкіндігі;
- қорғау процесін автоматтандыру мүмкіндігі.

Әдістің кемшіліктеріне сутектік жарылудың және ватерсызықтан жоғары болатын коррозияның алдын алу мүмкін еместігін, бастапқы жұмыстардың қымбаттылығын, жүйелі бақылау мен профилактикалық жөндеу қажеттілігін, сонымен қатар көрші орналасқан қорғалмаған металдық конструкцияларға зиян келтіру мүмкіндігін жатқызуға болады.

Жерасты құрылыстарын катодты қорғау сызбасын (19-сурет) қарастырайық.

Жоғарыда айтылғандай, катодты қорғау құрылыстарды сыртқы тұрақты токтың көмегімен катодты поляризациялаумен қорғайтын әдіс болып табылады. Құбыржолдың катодты поляризациясы былайша орындалуы тиіс: металдың стационарлы потенциалдары мыс-сульфатты салыстырмалы электроды бойынша ($-0,85$ -тен $-1,15$ В-ге дейін) аралығында болуы тиіс.

Катодты қорғаудың қондырғысы тұрақты ток көзінен, анодты жерлендіруден және байланыстырушы сымдардан тұрады. Қорғалатын құрылғыны ток көзінің теріс полюсіне жалғайды, ал оң полюсіне екінші электрод – анодты жерқосқышты қосады. Конструкциямен байланысқан жерді дренаж нүктесі деп аталады.



19-сурет. Сыртқы токпен катодты қорғау сызбасы

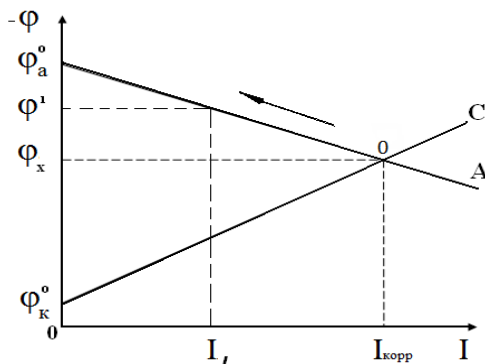
1 – айнымалы токтың тұрақтыға түрлендіргіші; 2 – анодты жерге қосу; 3 – қорғалатын ғимарат; 4 – анодты жерге қосуды түйістіру қондырғысы; 5 – кабельді жол; 6 – бақылаушы-өлшегіш пункт; 7 – салыстыру электроды

Катодты қорғаудың жұмыс істеуі тек қорғалатын құрылғы мен анодты жерқосқыш арасында электронды және электролитті байланыс болғанда ғана мүмкін. Электронды байланыс металдық өткізгіштер көмегімен, электролитті байланыс топырақтың электрөткізгіштігі нәтижесінде жүзеге асады.

Токты қосқанда электрлік байланыс топырақтық электролит арқылы тұйықталады және құбыржолдың изоляциясы зақымданған бос жерлерінде катодты поляризация процесі басталады. Осы кезде қорғалатын металл бетінде катодтың қайта қалпына келу процестері жүріп жатады, әдетте – оттеkte.

Анодтар (анодты жерқосқыштар) жерге оң зарядтарды алу үшін қызмет етеді және оларда анодты тотығу процестері жүреді. Мысалы, темірден жасалған анодта еру процесі жүреді: $\text{Fe} = \text{Fe}^{2+} + 2e$. Сондықтан сыртқы токпен катодты қорғауда, протекторлы қорғауға қарағанда, анодтар тотығуға тұрақты материалдан жасалуы қадағалануы тиіс.

Электрхимиялық қорғаудың тиімділігін коррозияның поляризациялық диаграммасын қолдана отырып орнатуға болады.



20-сурет. Коррозияның поляризациялық диаграммасы

Анодты қисық – φ_a^0 – А, катодты қисық – φ_k^0 – С. Осы қисықтардың қиып өту нүктесі «О» коррозиялық токтың күшімен $I_{\text{корр}}$ еритін жүйенің екі электродына да орналастырылатын стационарлы потенциалды φ_x көрсетеді. Егер толық жүйе ең теріс потенциалға дейін поляриздense, мысалы φ^1 -ге дейін, онда анодтағы ток күші I_1 мәніне дейін төмендейді (20-сурет).

φ_x -тен φ_a^0 потенциалына дейінгі жүйеде болатын катодты поляризация кезіндегі процестерді қарастырайық. Бетінде локальды элементтер МК (микрокатодтар) мен МА (микроанодтар) әсер етіп тұрған металға сыртқы токты жанастырады. Тұйықталмаған жағдайда (φ_a^0) сыртқы ток локальдық элементтердің МК катодты аймақтарын анодты аймақтардың МА потенциал мәніне дейін поляриздейді. Нәтижесінде қорғалатын бұйымның беті эквипотенциалды болады, металдың толық бетіне бірдей потенциал орналастырылып, анодты (коррозиялық) ток енді жүрмейді.

Осылайша, металдық конструкцияларды катодты қорғау жолымен коррозия процесін тежеуге немесе мүлдем тоқтатуға, металдың бетінің катодты бетке айналу нәтижесінде, жүйедегі микроэлементтердің жұмыс істеуіне қол жеткізуге болады.

5.3.1. Сыртқы токпен катодты қорғауды ұйымдастыру

Жерасты құбыр жолдарын коррозиядан қорғау үшін олардың жатқан трассасы бойынша катодты қорғаудың станциялары (КҚС) құрылады. КҚС кешеніне тұрақты ток көзі (қорғаушы қондырғы), анодты жерқосқыш, бақылағыш-өлшеуіш пункттері, байланыстырғыш өткізгіштер мен сымдар кіреді (18-сурет). Жағдайға байланысты қорғаушы қондырғылар 0,4; 6 немесе 10 кВ айнымалы токтан немесе автономды көздерден қорғанады.

Ток көзі ретінде төмендегілер қолданады:

- германийлі, селен түзетулері;
- іште жану қозғалтқыштан, желқондырғыдан жетектері бар тұрақты ток көздері;

- аккумуляторлы батареикалар мен құрғақ элементтер.

Қазіргі таңда бұрынғы КСРО мен Ресей территориясында сериялы шығарылатын барлық КҚС құрамында төменжиілікті (50Гц) трансформатор мен тиристорлы реттегіш қолданылады. Мұндай станциялардың кемшілігі: ПЖК 60–80 %-дан аспайды, түсті металдардың көп мөлшері (мыс, алюминий) және трансформаторлы болат (сәйкесінше, массасы 150 кг жетеді) қолданылады.

Шетелдерде жоғары жиілікті түрлендіргіштері бар катодты қондырғылардың шығарылымы игерілген. Микропроцессорлы бақылағышы бар жоғары жиілікті түрлендіргіштерді қолдану ПЖК 95 %-ға арттыруға және салмағын 50 кг-ға дейін жеңілдетуге мүмкіндік береді.

Анодты жерге тұйықтау жерасты құрылысын қорғау кезінде топыраққа тоқты енгізу үшін қызмет етеді. Анодты жерге тұйықтауға төменде келтірілген талаптар қойылады:

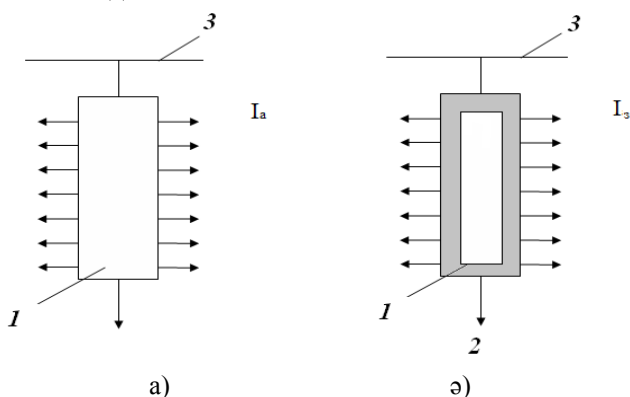
- тоқтың ағуының минималды өту кедергісі;
- ең аз габаритті өлшемдер;
- ұзақ уақыттық және қол жетімді материал;
- қондырғы қарапайымдылығы;
- арзан бағасы.

Негізінен жерге тұйықтау кез келген ток жүргізетін материалдан жасалынуы мүмкін: металл, графит, көмір, т.б.

Катодты қондырғылардағы анодтың материалын таңдағанда, ең қарапайым, арзан және қол жетімді материалы – болатты сомға тоқтайды. Бірақ, болатты анодтардың тез еруі мен оларды жиі ауыстыру қажеттілігі бұл жерге тұйықтағыштардың бағасын жоғарылатады, болатты катодты қорғау жүйесіндегі анодты жасау үшін кең қолдануына жол бермейді.

Металдың шығынын азайту үшін, анодты жерге тұйықтағыштарды активаторға, яғни кокс пен көмір ұнтағынан майдаланған белсенді емес ток өткізетін толтырмаларға орналастырады. Кейбір жағдайларда электродты өндіріс қалдықтары – графитті ұнтақтар мен қождарды қолданады. Болат анодтардың жұмыс істеуі үшін жағымды жағдай гранул дәрежесі 1,2-2,5 мм болатын коксты ұнтақ екенін зерттеулер көрсетті. Осындай гранулы бар коксты құрамада болат сомының шығыны ең аз және ол орташа есеппен 4,5 кг/(А·жыл).

Коксті толтырғыштан топыраққа электрлік токтың ағуы жерге тұйықтағыш бетінің еруін тудырмайды (21-сурет). Толтырманың арқасында анод – топырақ өту кедергісі төмендейді, газ шығу жеңілдейді, анодтың толық бетінің біртекті жұмыс атқаруы қамтамасыз етіледі.



21-сурет. Жерге (а) және төгіндіге (ә) тікелей орнатылған тік анодты жерге қосудағы токтың ағу сызбасы

1 – жерге қосу; 2 – төгінді; 3 – жалғағышты өткізгіші

Анодты жерге тұйықтағыштар бұзылатын және бұзылмайтын болып бөлінеді. Кейбір жерге тұйықтағыштардың сипаттамаларын қарастырайық.

Графитті анодтар. Графит көміртектің тұрақты модификациясы болып табылады, электрхимиялық процестер әсерінен болатын оның түрленуінің соңғы өнімі CO_2 (көміртек екі оксиді). Егер катодты қорғаудағы графитті анодқа келіп түсетін барлық ток көмірқышқыл газын түзетін болса, онда графитті анодтың бұзылу жылдамдығы $1 \text{ кг}/(\text{А} \cdot \text{жыл})$.

Графиттің бұзылуының бір себепкері оның бетінде босайтын оттегі болып табылады. Бірақ хлордың концентрациясы жоғары болғанда шынайы электролиттердегі оттектен графиттің бұзылу процесі бәсеңдетіледі, хлордың бөлінуі оттектен тез жүреді. Сондықтан графиттен жасалған анодтар хлорлы ортада (мысалы, теңіз суында) төзімді болып келеді. Графитті анодтарды әдетте коксты ұнтақ толтырмасына орналастырады.

Графитті анодтардың кемшіліктеріне төмен механикалық беріктігі мен сынғыштығын жатқызуға болады.

Көміртекті электродтар әдетте кеуекті құрылымға ие. Кеуектерде газдар жиналуы мүмкін, одан басқа, олар арқылы металдық ток ендіруге коррозияға ұшыратып, ылғал өтуі мүмкін. Сондықтан, көміртек-графитті электродтардың бұзылу жылдамдығын төмендету мақсатымен оларды май немесе шайырмен қанықтырады.

1954 ж. бері әдеттегідей тығыздығы бар токты, металл шығыны аз анодтар үшін ферросилид қорытпасы қолданылады. Металл шығыны $0,08 - 0,70 \text{ кг}/(\text{А} \cdot \text{жыл})$ аралығында. Қорытпаның бетінде тығыз байланысқан, өткізгіш қабат SiO_2 оттектің көп бөліну орталарында жұмыс жасау қабілеттілігінің нәтижесінде ферросилид электрлік бұзылуға тұрақты келеді. Осындай жерқосқыштардың (АКО-2М, АЗМ-2) жұмыс істеуі кезінде олардың бетінде қоңыр қабат, ал кейбір жерлерінде нүктелік коррозия түзіледі (осы кезде питинг диаметрлері 25 мм жетеді), бұл жерқосқыштың бұзылуына әкеледі. Одан басқа, анодты токтың тығыздығы артқан сайын ферросилидті анодтардың еруі жоғарылайды.

Катодты қорғауда қорғасын қорытпаларын анод ретінде қолдану 1960 ж. белгілі. Осы мақсатпен келесі қорытпалар қолданылған:

- қорғасын, 12 % сурьма, 14 % күміс;
- қорғасын, 28 % мышьяк;
- қорғасын, 6,7 % сурьма, 3 % қалайы, 0,98 % күміс.

Күмістің аздаған мөлшерін қосу қорытпаның ерігіштігін азайтады. Бұл құбылыс анодтың бетінде тығыз, жақсы өткізгіш PbO_2 оксидті қабатының түзілуімен түсіндіріледі. Бұл қабат ток бергіш бет болып табылады және күміс сияқты легірлеуші элементтер болмағанда, қабат кеуекті болып кетеді. Нәтижесінде төмен жатқан тез ерігіш қорғасын іске қосылады.

Қорғасыннан жасалған анодтардың электрхимиялық эквиваленті 0,4–0,6 кг/(А*жыл). Осындай анодтардың артықшылықтарына бұзылу жылдамдығының аздығын, жоғары тығыздығы бар токтарды қолдану мүмкінділігі, қорытпаның жоғары ток өткізгіштігін жатқызуға болады. Кемшіліктеріне, бұл анодтарды көп мөлшердегі хлорлы ортада орналастыру қажеттігін жатқызады, себебі жерасты құбыржолдарда ол әрдайым мүмкін емес.

Шетелдер және Ресейде анодты жерге тұйықтағыштарға электрөткізгіш резеңкелерді пайдаланады. Диаметрі 20–50 мм болатын электрод болып табылатын иілгіш резеңке ішінде көпсымды мысты немесе мыстанған болат жилаасы түрінде үздіксіз ток жүреді. Одан басқа, анодты жерге тұйықтағыштарға ***ток өткізгіш эластомерлер мен полимерлер*** негізіндегі аз еритін материалдарды қолданады. Оларды 500-ден 600 м-ге дейін ұзындықпен диаметріне орай бобиндерде жеткізеді.

Орналастыруына байланысты анодты жерқосқыштар беткейге және тереңге орнатылған деп бөлінеді. Беттік жерқосқыштарды көлденең, тік, біріктірілген және созылған деп бөледі.

Беттік көлденең жерге тұйықтағыштарды аз ғана тереңдікке бір немесе екі қатарға орналастыратын бірнеше электродтардан құрайды (құбыр, рельс, сызықтар). Көлденең жерге тұйықтағыштардың артықшылығы – тексеру үшін жерге тұйықтағыштардың барлық бөліктерінің қол жетімділігі және

салыстырмалы бірдей жұмыс шарты, сонымен қатар жер жұмыстарының қарапайымдылығы. Бірақ, мұндай жерге тұйықтағыштар үшін үлкен аумақ қажет. Көлденең жерге тұйықтағыштардың өтпелі кедергісі атмосфералық жағдайларға тәуелді.

Беттік тік жерге тұйықтағыштар бір немесе екі қатарға, бір бірінен 4–5 км қашықтықта орналасқан бірнеше тік электродтардан құралады. Тік жерге тұйықтағыштардың артықшылығы – атмосфералық жағдайға өтпелі кедергінің тәуелділігінің және орналастыруға қажетті ауданның аз болуы. Жоғарғы бөлігінің бұзылуы жағдайында қондырғы толығымен істен шығады.

Тік және көлденең жерге тұйықтағыштардан тұратын комбинацияланған жерге тұйықтағыштарды қолданғанда, ток ағуының кедергісін азайтуға және қажетті ауданды кішірейтуге болады. Құбыржолдарды катодты қорғауға дәстүрлі анодтарды қолданғанда қорғауыш потенциалдың құбыр ұзындығы бойымен бірқалыпсыз таралуы қиыншылықтардың бірі болып табылады. Қажетті қорғаушы потенциалды алу үшін катодты токты күшейтуге тура келеді, осының салдарынан изоляцияның катодты қабыршықсыздануы және сутек түзуден жер асты суының электролизденуі күшейеді.

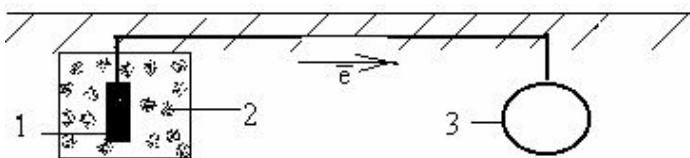
Сол үшін созылған анодтарды қолдану ұсынылған. Оларды құбырлардың жанына түгел ұзындығы бойымен орналастырады. Катодты қорғануды қамтамасыз ететін ток, бұл жағдайда, өткізгіш полимермен қапталған орталық мыс өткізгіш бойымен маңызды шығынсыз өтеді. Катодты қорғануға қажет потенциал полимер мен құбыр денесінің арасында – 0,15 В –1,15 В аралығында болады. Құбыр толық ұзындығы бойынша катодты қорғану әсерінде болады. «AnodeFlex» 500 және 1500 электродтары диаметрлері сәйкесінше 13 және 38 мм, салмақтары 0,26 және 1,5 кг/м. Оларды 500 м бобиналарға жеткізеді, оларға қосымша механикалық өңдеу мен көмірлік толтырғыштар қажет емес.

5.4. Протектор көмегімен катодты қорғау (протекторлы қорғау)

Протекторлы қорғауды бейтарап орталарда, топырақ, теңіз және өзен сулары, тұз ерітінділерінде жұмыс істейтін металдық құрылғылардың коррозиясына қарсы күрес үшін қолданады. Бірақ күшті белсенді орталарда мұндай қорғауды протектордың тез бұзылуына байланысты қолдану пайдасыз.

Протекторлық қорғауға қарағанда, сыртқы тогы бар катодты қорғауды энергияны сырттан алу қиын болғанда немесе егер арнайы электр желілерді орнату экономикалық тұрғыдан пайдасыз болғанда қолданған пайдалы. Мысалы, катодты қорғаумен үлкен шығындарымен байланысты болғандықтан, магистральды құбырларды орнату қиын болатын аудандардағы қондырғыларды коректендіруді орнатумен электр желілерін жеткізу болмайды. Протекторлы қорғауға қол жеткізу үшін құрылғыға берілген ортада кез келген қорғалатын құрылғы аумағына қарағанда, теріс электрлік шамаға ие болатын, әдетте пластина немесе цилиндр күйінде болатын протекторды жалғайды.

Протекторлы қорғаудың ұстанымы: гальваникалық буда пайда болған катод ретінде жұмыс атқаратын болатты құбырға қарағанда, қарқынды бұзылуға көбірек теріс шамаға ие болатын анод протекторы ұшырайды. Пайда болған гальваникалық ток қысқы тұйықталу тогы болып табылады.



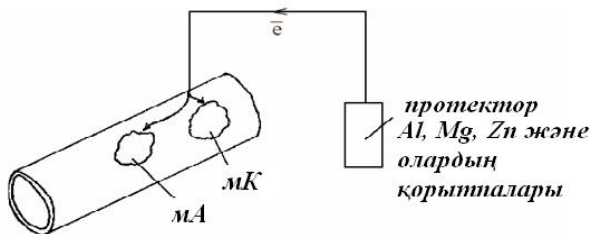
22- сурет. Протектор көмегімен катодты қорғау сызбасы

1 – протектор; 2 – протектор активаторы;

3 – қорғалатын ғимарат (құбырлар)

Электрхимиялық элемент жұмысының жүру барысында протектор тотықтанады, яғни электрондар қалдықтарын катодқа (қорғалушы затқа) жібереді. Мұндай көшіруде протектор ериді

және периодты ауысуды талап етеді. Қорғалатын құрылғыны бинарлы қысқа тұйықталған гальваникалық тиімді анод болып табылатын, үшінші электрон қосылатын МА МК элементтері деп қарауға болады (протектормен, 23-сурет).



23-сурет: Протекторлы қорғаудың сызбасы

Қорғалатын құрылғыда (катодта) қысқа тұйықталған коррозиялық элементтің жұмысында екі процесс жүреді:

- құрылғыға электрон қалдықтарының есебінен катодты поляризация әсерінен МА микроанодының жұмысына кедергі келеді;

- МК микрокатодында және барлық беткі қабатқа оттегінің иондалу процесі жүреді немесе сутегі иондарының қалыпқа келуі. Осылайша металл коррозиясы тоқтатылады.

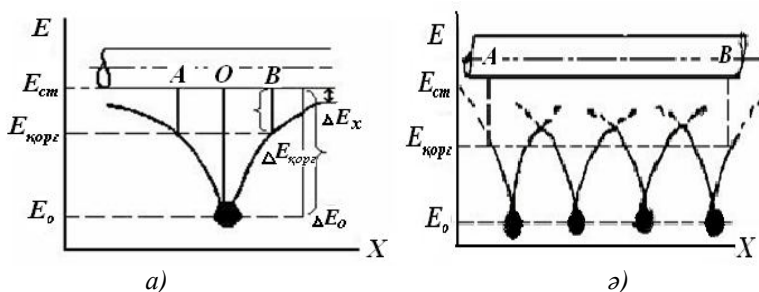
Жүйе потенциалының кері бағытқа жеткілікті араласуында (φ_A^0 потенциалына дейін) коррозия тогы нольге тең болуы мүмкін яғни толық қорғаныс пайда болады.

Осылайша, коррозияның толық жойылуы үшін потенциалдың мәні анодтың кері беттік құрылымына ие қорғалатын металдық конструкцияны поляризациялау керек.

5.4.1. Протектор көмегімен катодты қорғауды ұйымдастыру

Протекторлы қорғауды қорғалатын құрылғының барлық беттік қабатына біркелкі ток таралатындай етіп жобалау керек. Тәжірибелік тұрғыда бұған қол жеткізу өте қиын. Поляризациялайтын токтардың жоғары тығздықтары протекторға бәрінен

жақын орналасқан, яғни потенциалдардың жоғары түрленуі болатын орындарда бақыланады (24 а-сурет).



24-сурет. Бірлік протекторы (а) және табқты протекторлар тобы (б) бар жағдайындағы құбырлар потенциалының ось бойымен таралуы:

DE_o – протектор мен қорғалатын ғимарат арасындағы

потенциалдар айырымы;

$DE_{қорғ}$ – потенциалдардың қорғау айырымы;

$O-A$, $O-B$ – қорғаудың әсер ету радиусы;

$A-B$ – қорғаудың әсер етуінің екеуленген радиусы

Құбыр бойынша потенциалдың өзгеруі экспоненциалды тәуелділік түріне ие. Протектор кабелінің қорғаушы конструкцияға (O нүктесі) қосылу нүктесі құрғату нүктесі деп аталады. O нүктесінен (ΔE_0) жоғарырақ потенциалдар айырымының түрленуі орнатылған. Құрғату нүктесінен көбірек кеткен кезде ($X \rightarrow \infty$) потенциалдар айырымы түрлену шамасы асимптоталық нөлге жақындайды.

Суреттен көрініп тұрғандай, құрғату нүктесінде потенциалдың теріс мәндері жоғарылаған сайын, қорғаныс әрекетінің радиусы жоғары болады.

Тепе-тең қашықтықта құрғату нүктесіне ие бірнеше ленталық протекторларды қолдану потенциалдың біркелкі таралуына әсер етеді (24 б-сурет).

Протекторлы материалдарға белгілі-бір талаптар қойылады:

- протектор материалының потенциалы «протектор-қорғалушы материал» жұбы максималды ЭҚК-қа ие болатындай теріс болуы керек;

- протектор поляризациясы бәсеңдетілуде қорғаушы тоқты айтарлықтай төмендететіндіктен, потенциалдар айырымы түрленуі керек. Протектор бәсеңдетілуінің мүмкіндігін азайту үшін оны арнайы белсендіргішке толтырылған қаптарға салып қояды;

- протекторлы материал өте жоғары тиімділікке немесе жоғары ток берілгіштікке ие болуы қажет.

Тәжірибелік тұрғыда протектордың ток берілгіші $q_{пр}$ деп протекторлық бірлік массасынан алынатын, электрліктің орташа санын айтады:

$$q_{пр} = (J_n \cdot \phi) / (Dm_n) [A \cdot час / кг],$$

мұндағы J_n – протектор тогының орташа күші, А;

ϕ – протектор жұмысының уақыты, сағ;

Dm_n – протектор массасының кемюі, кг.

Протектор коррозиясының салдарынан, оның біртекті еруі мен боялуынан қоспалардың бар болуы, т.б тәжірибелік ток берілісі Фарадей заңы бойынша есептеп шығаруға болатын теориялық q_T -ге тура келмейді:

$$q_T = 1/k ,$$

бұл жерде k – металдың электрхимиялық эквиваленті.

Пайызбен берілген, тәжірибелік ток берілістің теориялыққа қатынасын Ю протектордың пайдалы коэффициенті деп атайды:

$$Ю = (q_{пр} / q_T) \cdot 100 \ %.$$

Болат құрылғыларын қорғау үшін қолданылатын протекторлар үшін темірге қарағанда, жоғары терісті электр потенциалына ие болатын барлық металдарды қолдануға болады (2-кесте). Протекторлық материалдар ретінде магний, алюминий, мырыш немесе осы металдардың қорытпаларын қолдану мүмкіндігі бар.

Бірақ, таза металдардың жоғары теріс потенциалына қарамастан, кең қолданысқа ие емес. Оны былай түсіндіруге болады, яғни, магний аз ток берілгіштікке ие, ал алюминий мен

мырыш бәсеңделуге бейім. Мысалы, магнийдің ПӘК-ті магний негізінде жасалған қорытпалардың ПӘК-не қарағанда, 10–20 %-ға төмен. Сол үшін әртүрлі протекторлық қорытпаларды қолдануға болады. Негізгі металға қоспаларды ендірумен теріс электрлі потенциалы бар, белсенді түрге және біртекті бұзылатын қорытпалар алуға мүмкіндік береді.

Магнийлі қоспаларда негізгі зиянды қоспалар (Fe, Cu, Ni, Si) протектордың өзіндік коррозиясын тездетеді және олардың қызмет ету мерзімін төмендетеді. Протектордың тиімділігін жоғарылату және магнийдің питтингісінің пайда болуын қамтамасыз ету үшін алюминий, мырыш, марганецпен легірлейді.

Mg-дің тұйықталған тізбегінің потенциалдар айырымы түрлілігі үшін болатта $\sim 1\text{В}$ (теңіз суында $\text{Mg } \varphi = -1,36\text{В}$) құрайды, демек 1 анодпен (протектормен) құбырдың шектелген бөлігі, әсіресе жоғары салыстырмалы кедергіге ие топырақта қорғауға ие болуы мүмкін.

Кейбір жүйе бөліктеріндегі «қорғау» қауіпсіздігі төмендегендіктен, берілген кернеуде потенциалдардың әртүрлілігі артықшылыққа ие болады. Осылай, протектор арқылы ағатын соммалық ток көп емес және кезбе токтары бар металдық құрылғы қасындағы бұзылулар ықтималдығы төмендейді. Магний қорытпаларынан жасалған протекторларға әр жылы АҚШ-та $\sim 5,5$ млн кг Mg қолданылады.

Мырыштың потенциалы магнийдің потенциалына қарағанда жоғары ($\text{Zn } \varphi = -0,8\text{ В}$), сол сияқты қолданылатын анодты ток та төмен. Келесі сыртқы токтың азаюынан, белгілі анодты поляризация болдырмау үшін мырыштың беткі қабатына жиналған реакция өнімдері қабаттарына, тазалығы төмен болатын мырышты қолданады.

Бәсеңдетілуге бейім болғандықтан, оның ток берілісін төмендететін тез оксидті тығыз қабыршақпен қапталатындықтан, таза алюминийді сирек қолданады. Топырақ немесе суда алюминийдің потенциалдың болат потенциалына қозғалысына сәйкес келетін бәсеңділікке бейім және протектор функциясын атқаратын бәсеңділігіне ие болады.

Теңіз суында алюминий бәсеңділігін қорытпаларды қолданып алдын-ала ескерген дұрыс. Мысалы, құрамында 0,1 %

қалайы бар алюминий келесі термиялық өңдеумен хлоридті ерітінділердегі анодты поляризацияны төмендетеді. Мұндай қорытпаның коррозиялық потенциалы 0,1 М NaCl ерітіндісінде $\varphi = -1,2$ В құрады, ол теңіз суындағы таза алюминийге қарағанда $\varphi = -0,5$ В болады. Қазіргі уақытта АҚШ-та осындай қорытпалардан протекторлар өндіруде $\approx 11,5$ млн.кг Al-ді шығындайды.

Егер олардың арасындағы мен сыртқы ортадағы өтпелі кедергі аз болса, протектор тиімді жұмыс істейді. Протектор жұмысы барысында, мысалы, мырыштық – ол оны сыртқы ортадан жекелендіретін және коррозия өнімдерінің ерімейтін қабатымен жабылуы мүмкін, сонымен қатар өтпелі кедергісін кенет өсіреді. Протектор жұмысының тиімділігін белсендіргіштер деп аталатын арнайы қоспа – толтырғышпен толтырылған қондырғыда арттыруға болады.

Белсендіргіштер протектордың айналасында анықталған ортасы бар коррозия өнімдерінің ерітілуін жеңілдететін және протектордың топырақта жұмысын және тұрақтылығын тиімдететін өзара тұзды қоспасы болып табылады. Топыраққа протектордың тікелей батуы белсендіргішке қарағанда тиімді.

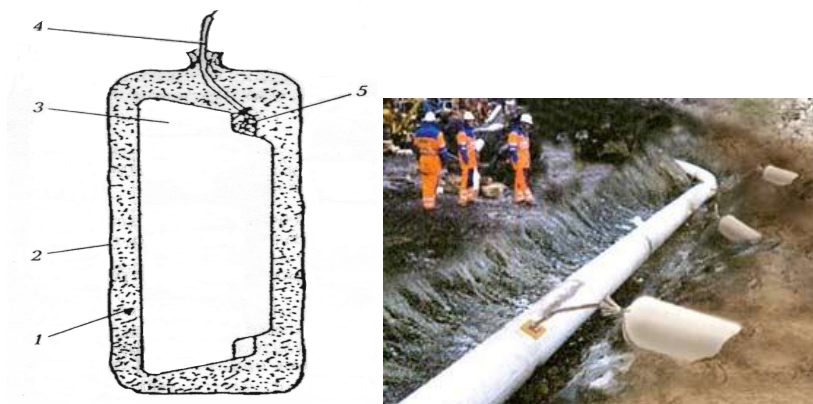
Белсендіргіштердің рөлі анодты поляризацияның төмендеуіне; протектордан ток ағу кедергісінің азаюына; протектор бетіндегі коррозия өнімдерінің тығыз қабаттары пайда болу себептерінің алдын-алуға алып келеді. Белсендіргіштерді пайдалану протектордың ПӘК-тін жоғарылатады, яғни оның жұмыс істеу мерзімін және протекторлық қондырғыдағы тізбектегі токты тұрақтайды.

Протектор белсендіргіші ретінде құрғақ тұздардың, гипстік ұнтақтарды және сазды пайдаланады. Протектор қондырғысында белсендіргішті су қоса отырып, тұтқыр консистенцияға дейін жеткізеді. Протекторға 10–40 кг белсендіргіш қолданады. Саздар мен гипс белсендіргіште протекторлық қондырғыдағы жұмыс барысында тұздарды жою үшін қолданылады. Протекторлық қондырғының тұрақты жұмысы қондырғыда протекторлардың топырақтың қатып және құрғауын қамтамасыз етеді.

Бұл жағдайда, жақсы әсер магний қорытпаларынан жасалған жоғары тазалықты Мл-16, Мл-16пч, Мл-16вч, Мл-4вч

және ПМУ қорытпаларынан электроды бар кешенді протекторына ие. Кешенді протектор – бұл жалғастыратын өткізгіші бар және полиэтиленді немесе мақта қағазды қаптардағы ұнтақ тәрізді белсендіргіші бар электрод. Кешенді протектор тасымалдау мен сақтауда крафт-қағаздан жасалған қаптарда сақталады (25-сурет).

Протекторлы қондырғылардағы жерасты құрылғылардың электрхимиялық қорғау жұмысында электрхимиялық өлшеулер арқылы бақылайды. Құбыр – топырақ потенциалын, протектор қондырғысындағы тізбек тогының күшін протектор қондырғысының ағу кедергісімен есептейді.



25-сурет. ПМУ типті кешенді протектордың жалпы түрі

- 1 – белсеңдеткіштер; 2 – мақта-маталы қап;
3 – ПМ типті Mg-лі анод; 4 – жалғағышты өткізгіш;
5 – түйіскен түйіндерді жекелендіру

Протектор қондырғысының резервуар ішінде олардың жұмысын резервуар – электролит және ток күші, протектор – резервуар электр тогы тізбегіндегі потенциалдар айырмасын өлшеумен бақыланады. Резервуардағы потенциалдар айырмасын арнайы мыс-сульфатты салыстырмалы электродының көмегімен, жоғары жағынан қарайтын люк арқылы резервуар түбіне түсірілетін өткізгіш көмегімен өлшейді.

5.5. Анодты қорғау

Катодты қорғаудың негізгі химиялық өндірістерде қажетті қорғаушы токтардың жоғары тығыздығына байланысты, сонымен қатар, қарқынды су бөлінуіне байланысты белсенді орталарда тиімділігі аз. Химиялық өндірістерде электрхимиялық әдістерге қызығушылық жаңа әдіске – анодты электрхимиялық қорғауға байланысты өсе түсті. Бұл әдіс, химиялық өндіріс жағдайларында пайдалы болып табылады.

5.2-бөлімде айтылғандай, кейбір металдар (мысалы, темір, титан, тоттанбайтын болаттар), егер потенциалды анодты поляризация қисығында бәсең аймақта жататын оң мәнге қарай жылжытса, сенімді қорғалады (18-сурет). Автоматты түрде бұл потенциалдың мәнін потенциостаттың көмегімен ұстауға болады. Анодты қорғауды қолдану – бұл потенциостатты қолдану болып табылады, оны алғаш ұсынған Х.Эделен.

Тәсілдің негізі – қорғалатын металдың бәсеңділік жағдайын қалыптастыру және оны ұзақ уақыт ұстап тұрумен айқындалады. Анодтық қорғауда қорғалушы металл токтың сыртқы көзіне қосылады немесе оң потенциалы бар металмен әрекеттеседі, ал катодтар өнімнің жоғары жағына орналасады. Қорғалатын металдың анодтық қорғаудың бірінші және екінші жағдайында да анодқа айналады, бірақ коррозияның азаюы тек қана құрылғының баяу қалпына келу жағдайында ғана орын алады. Сол себепті, анодты қорғауды тек жеңіл бәсеңдеуші металдардан және қорытпалардан, тоттанбайтын болат, титан, никель, хром, т.б қышқылдаушы ортаның бәсеңдеткіштері жоқ жағдайында ғана коррозиялық әсерге ұшырайды. Металдың бәсеңді күйін ұстап тұруы, оның еру жылдамдығының айрықша төмендеу болуымен іске асырылады.

Химиялық өндірісте анодты қорғауды тек қана құрылғының жұмыс істеу мерзімін ұзарту үшін ғана қолданбайды, сонымен қатар, химиялық өнімнің жылдам белсенді ортаның тазалығын сақтау үшін де қолданады. Өндірістік жүйелердегі анодтық қорғауды пайдаланудың ең қолайлы объектісі болып, ішіндегі электролиттің құрамы мен көлемі өзгермейтін құрамы мен цилиндрлік түтікше болып табылады. Химиялық қондырғыларда, үздіксіз әсер етуші аппараттар мен болат және титаннан жасалған жылу ауыстырушыларында анодтық қорғауды қолдану өте қолайлы.

Анодтық қорғанысты құбырларға да қолдануға болады, себебі металлдың коррозия жылдамдығы қалыпты бәсең жағдайда құбырдағы сұйықтықтың ағуынан тәуелділігі аз болады.

Анодтық қорғаныстың ең басты артықшылықтары:

- қымбат материалдардан жасалған металдық қондырғылардың пайдалану уақытының елеулі түрде ұзаруы;
- кейбір жағдайларда қымбат материалдарды арзандау материалдармен мысалы, көміртекті болатпен ауыстыру мүмкіндігі;
- коррозия ошақтарының кейбір түрлерін тоқтату;
- күрделі профильдік құрылғыларды қорғау мүмкіндігі;
- химиялық ортаның коррозия өнімдерін (ас, дәрі-дәрмек өндірісі) азайту;
- бәсеңдік жағдайды ұстап тұру үшін пайдаланатын токтың салыстырмалы төмен күшін пайдалану себепті шығындардың азаюы.

Анодтық қорғаудың кемшіліктеріне мыналарды жатқызуға болады: күрделі бақылаушы-реттеуші аппаратураның үздіксіз және апатсыз жұмыс істеу қажеттілігі және қолданылатын құрылғының жоғары құны.

Анодты қорғаныс тәсілі бәсеңдету тиімділігі негізінен қышқылды ортада және жылдам баялауға қарсы иондар болғандықтан, салыстырмалы түрде шектеулі қолданылады (мысалы, темір мен тоттанбайтын болатқа арналған СГ иондары). Бұдан бөлек, анодты қорғаудың потенциалдық қауіптілігі: ток беріліс жағдайының үзілуінде металдың белсенделуі және оның қарқынды анодты еруі мүмкін. Сондықтан анодты қорғау мұқият бақылау жүйесінің бар болуын талап етеді.

Катодты қорғауға қарағанда, анодты қорғаудағы коррозия жылдамдығы нөлге дейін төмендемейді. Бірақ, анодты қорғаудағы токтың қорғау тығыздығы төмен, ал электрэнергиясының қолданылуы көп емес.

5.5.1 Катодты протектормен анодты қорғау

Қорғалатын металдың потенциалын бәсеңдеуші аймаққа ығысуы үшін катодты протекторды қолдануға болады, яғни оң электродты қолдану керек.

Бәсеңдетілуге және бәсеңділік күйді сақтау үшін қажетті ток күші анод пен катодтың беттік қатынастарымен, сонымен қатар анод пен катодты реакциялар жылдамдығының қатынасымен анықталады.

Протектор ретінде, қорғалушы материал күйіндегі қорғалатын материалдың бәсеңділік күйіндегі аймақта стационарлы потенциалы болатын материалдар қолданылуы мүмкін. Протектордың материалы аталмыш белсенді ортада тұрақты болуы тиіс, потенциал теріс мәнді бағытқа ығысуы кезінде оның беткі қабатында электрхимиялық реакция жүреді. Онда ток қорғалатын металдың бәсеңді күйін тұрақтандыруға жұмсалады.

Аталған талаптарға сәйкес келетін құнды металдар: платина, палладий, алтын болып табылады. Бірақ, бұл металдардың қымбат болуына байланысты көп қолданылмайды.

Катодтық протектор ретінде басқа да металдардың пайдаланылатындығы белгілі. Мысалы: көміртекті болатты қорғау үшін – никель мен титан; титан үшін – висмут пен сурьма; тоттанбайтын болаттар үшін – хастелло қорытпасын қолданады.

Бұл жағдайларда, протектордың ауданы қорғалатын беттің ауданынан үлкен болуы керек, бірақ ол барлық кезде де мүмкін бола бермейді.

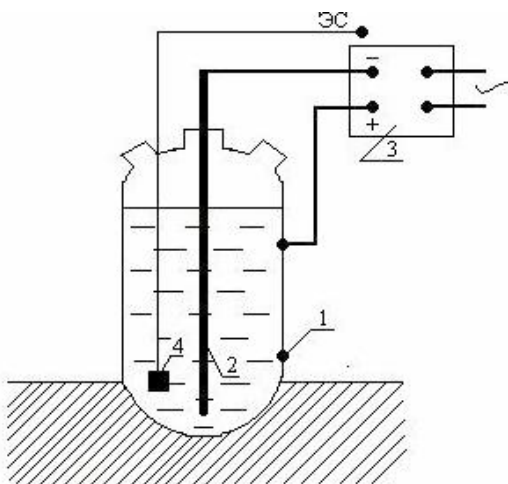
Анодты қорғау үшін қолданылатын протекторлық материалдардың ең жарамдысы деп **графитті** атауға болады. Ол көптеген теріс орталарда тұрақты, токтың жоғары сиымдылығын қамтамасыз етеді, бағасы арзан әрі қол жетімді. Болаттың тұрақты бәсеңді аймағында жататын барлық белгілі графиттік материалдардың оң стационарлық потенциалдары (графитте $\varphi=+0,37$ В), графиттің катодтық протекторы ретінде түбегейлі жарамдылығын анықтайды. Графиттік протектор ретінде графиттік электрод, футерлік табақшалар және басқа да өндірістегі бұйымдар қолданылады.

Протекторлар көмегімен іске асатын анодтық қорғау былай жүзеге асырылады: қорғалатын нысанды пайдалану жағдайында тұрақты, критикалық токтың бәсеңділігі және токтың бәсең күйіндегі көлемі үлкен емес, яғни металдың тотықтану потенциалы кезінде бәсеңді күйде болады.

5.5.2. Сыртқы ток көзінен анодты қорғау

Егер металдың бәсеңділік аймағы жеткілікті үлкен және бәсеңділік күйдегі ток пен максимальды ток өлшемі айырмашылығы аз болса, электролиттің жеткілікті электр өткізгіштігі және тұрақты жұмыс шарты жағдайында қорғалатын объектіде тұрақты кернеуге ие болатын анодты қорғау жүйесін қолдануға болады.

Бұл әдіс бәсеңділік күй аймағы 2В-қа тең максималды ток бәсеңділік күйден 3–10 есеге көп және ортаның электр өткізгіштігі жоғары болатын, концентрацияланған күкіртті ортадағы көміртекті болатты қорғауда тиімді болып табылады. Бұл әдісті – жақсы өткізгішті орталардағы титанды қорғау үшін де қолданамыз. Анодты қорғаудың сызбасы жеткілікті қарапайым, қымбат потенциостат қолданбауға болады, тұрақты ток көзін қолданғанда жеткілікті (26 -сурет).



26-сурет. Сыртқы ток көзінен анодты қорғау сызбасы

1 – қорғалатын қондырғы; 2 – катод; 3 – ток көзі;

4 – салыстыру электроды

Анодты қорғауда міндетті шарт болып барлық жағдайларда қорғалатын құрылғылардың потенциалын бақылау болып

табылады. Анодты қорғаудың тиімділігі мен сенімділігі жұмыс жасау мерзіміндегі эксплуатация жағдайындағы салыстыру электродының қабілетіне тәуелді.

Құрылғылық шешіміне байланысты салыстыру электродтары *шыдамды* және *жүктемелі* болып бөлінеді.

Шыдамды немесе сыртқы салыстыру электродтары арнайы түтікте орналастырылады және олардың белсенді ортамен байланысы кілт немесе көпірдің көмегімен қамтамасыз етіледі. Шыдамды салыстырмалы электрод ретінде кез келген белгілі электродтар – күмістіхлор, каломель, т.б қолданылады. Шыдамды салыстырмалы электродтарды жоғары температураларда немесе басқа экстремальды жағдайларда қысым мен жоғары температураларда жұмыс істейтін анодты қорғау аппараттарында қолданады.

Бұл электрод құрылғысының кемшілігі электрлік көпірді қолдану қажеттілігі болып табылады. Мұндай көпірлер үшін көптеген патенттер бар. Бірақ, олардың бірде-біреуін сенімді деуге келмейді. Ол реакциялық сыйымдылықта көпір тесігінің толып кетпеуін және тұрақты электрлік байланысты қамтамасыз етуді бақылай алмауына байланысты. Сондықтан тәжірибеде шыдамды салыстырмалы электродтарды қолданбауға, тек тура реакциялық сыйымдылыққа батырылатын жүктелі электродты қолдануға тырысады.

Анодтық қорғаудың сыртқы токпен сенімді жұмыс істеуі үшін сыртқы ток көзімен тұрақты анодты поляризация қажет. Электр жабдықтарындағы қысқа мерзімді кідірістердің өзі де қорғауда, бұзылуларға әкеліп соғады. Мұндай жағдайлардың жалпы қабылданған жағдайлары болып қорғалатын объектілерді протекторларға ауыстыру болып табылады. Анод пен анодты-протекторлы қорғаудың бірігуі жоғары сенімді әдісті береді. Бұл әдісте анодты қорғау әдісі сияқты қорғаушы токты басқару мүмкіндігінің кең шегінде қарастырылады. Протектордың бар болуы әдісті электр энергия берілісіндегі қысқа мерзімді кідірістерге сезімтал етеді.

6. МЕТАЛДЫ ҚҰРЫЛҒЫЛАРДЫ КОРРОЗИЯДАН БӘСЕНДІ ӘДІСПЕН ҚОРҒАУ

6.1. Қорғаушы қаптамаларға қойылатын негізгі талаптар

Металдық құрылғылардың қорғаушы қабаттары металды белсенді коррозиялық сыртқы ортадан (су, оттегі, күкіртті-сутегі, бактериялар, электрхимиялық және кезбе токтар, т.б) бөлу қабаттары болуға арналған.

Жерүсті металдық құрылғылар үшін электрхимиялық және химиялық коррозиядан қорғайтын қорғаушы қабат металл бетін ылғалдан және ауа оттегісінен қорғайды.

Жерасты металдық құрылғылар үшін топырақты электрхимиялық қорғайтын, топырақ электролитінен құрылғы бетін бөлетін қорғаушы жабулар қолданылады. Құбыр өткізгіштердің 45 %-ы авариялар коррозия кесірінен болады. Топыраққа орналастырылған құбырлы өткізгіштер және резервуарлар әртүрлі физикалық және топырақты климаттық факторлар әсеріне коррозияға ұшырайды. Айырғыштардың бұзылуы топырақ қысымының әсер ететін жерде кезбе токтардың әсерінен құбырлардың жұмыс істеу мерзімінің қысқаруына алып келеді.

Металдың коррозиядан болатын көп шығынын құбырлардың ішкі беткі қабаттарында және резервуарлардың қопарылуы кезінде және ағын суларды сақтауда, ыстық сұйықтықтарда, құрамында күкірті және қышқылдары бар сұйықтықтарда байқауға болады. Сол себепті, ол тәжірибеде құбырдың сенімділігін анықтайтын антикоррозиялық қорғау күйінің шешуші факторы болып табылады.

Құбырлардың және резервуарлардың белсенді топырақ коррозиясынан қорғауын кезбе токтардың шамаларымен кешенді түрде жүргізеді, демек қорғаушы қабаттар және электрхимиялық қорғаумен.

Айырғышты жабуды таңдауда құрылыстың және құрылғының қолданылуы, материалдың ұзақ жұмыс мерзімі мен бағасы, жабуды ендірудің технологиялық процесінің нақты шарттарын анықтайды. Бұл шарттар металдық құрылғылар үшін қолданылатын материал диапазонын да анықтайды.

Мемлекетаралық МЕСТ 9.602-2005 ЕСЗКС – «Қорғау және ескірудің бірлік жүйесі» стандартына сәйкес жекелендірілген материалдарға және жабуларға қойылатын талаптар келесі бірқатар көрсеткіштермен, яғни металды конструкция бетінің жұмыс жасау мерзімі мен коррозияға қарсы қорғау сенімділігін көрсетеін материалдар мен қорытпалардың физика-химиялық және механикалық қасиеттерімен сипатталады.

Құбырдың қорғаушы қабаттары мынандай негізгі қасиеттер және техника-экономикалық сипаттамаларға ие болуы керек:

- су- мен газ өткізгіштікке;
- жақсы адгезияға;
- тұтастыққа;
- механикалық және соққы беріктігі мен серпімділікке;
- жоғары электркедергісіне;
- термотұрақтылық пен аязға тұрақтылыққа;
- сенімділікке;
- катодтық қабаттану тұрақтылығына;
- белсенді ортада ұзақ жұмысты қамтамасыз ететін химиялық тұрақтылыққа;
- қорғаушы объектіге химиялық коррозиялық әсерін болдырмауға;
- ендіру технологиялылығына;
- төмен материал сыйымдылығына (жабулар сыртқы ортаға әсер етпеуі, айырғыштарды ендіруде қалдықтар мен ластанулар болмауы керек);
- ұзақ жұмыс мерзіміне;
- экономикалыққа (қорғаушы қабаттың бағасы қорғалатын объектіден бірнеше есе аз болуы керек).

Жоғары сапалы жабуларды алғанда бағасы өсіп кететіндіктен, бұл қасиеттер мен сипаттамаларға ешбір табиғи немесе жасанды материалдар ие бола алмайды. Сондықтан, айырғыш жабуларды таңдауда арнайы құрылыс пен құбырлардың нақты шарттары, ұзақ жұмыс уақыты, материал бағасы, жабуды ендірудің технологиялық процесі, корпоративті қызығушылықтар, т.б анықталынады. Бұл шарттар болатты құрылыстар үшін жабулар ретінде қолданылатын материалдар диапазонын анықтайды. Қорғаушы жабулар материалдарына байланысты полимерлік, минералдық, лакты бояғышты, металдық, мастикалы және құрмалас болып классификацияланады.

6.2. Полимерлі қорғаушы жабулар

Полимерлі материалдар жоғары молекулалық органикалық қосылыстар класына жатады. Олардың жоғары электр айырғыштығы, коррозияға қарсы тұру қабілеттілігі және механикалық қасиеттерінің пластикалық, суға тұрақтылық, механикалық өңдеуге жеңілділігі және экономикалық қолдану тиімділігімен үйлесімі бар қасиеттері болады.

Полимерлі айырғышты материалдарға эксплуатациялық қасиеттер беру үшін әртүрлі қосындылар: толтырғыштар, пластификаторлар, тұрақтандырғыштар, боялар және басқа да қоспаларды ендіреді.

Полимерлі материалдарды металдың беткі қабатына әртүрлі тәсілдермен жабады:

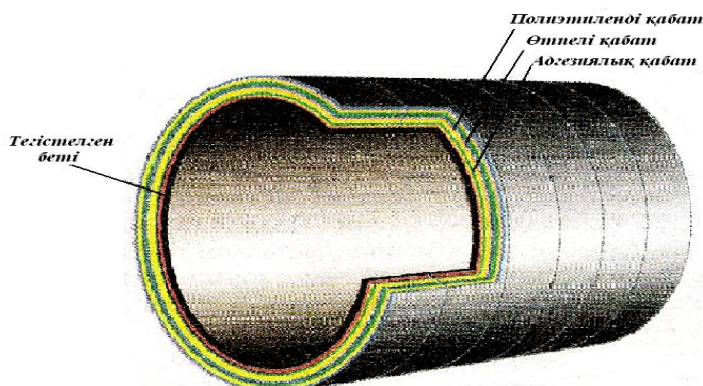
- композицияны сұйық күйде экструдирлеу;
- сұйық және ұнтақ күйде тозандату;
- термиялық қондыру;
- полимерлік лактар, бояу, эмальмен бояумен.

Аталған тәсілдердің бірінші екі тәсілі тек қана зауыт жағдайларында, ал қалғандарын зауыттарда, базалық трассалық жағдайларда қолдануға болады. Қорғау қабаттарын зауыттық базалық жағдайларында қорғаушы жабуларды ендіруде жоғары сапалықты қамтамасыз етеді, демек тұтастық, адгезия, соққы беріктігі, т.б. Құбырларды ию кезінде айырғыштар бұзылмайды және өзінің қасиеттерін ұзақ сақтайды.

Құбырлардың сыртқы айырғыштары үшін полиэтиленді, полиуретанды, және эпоксидті жабулар қолданады. АҚШ, Ұлыбритания және Канадада эпоксидті құбырлар кеңінен қолданылады. Еуропа, Жапония мен Ресейде экструдирленген полиэтилен негізіндегі жабуларға орын берілген. Теңіз құбырының айырғыштары және ыстық 80–10 °C аймақтардағы құбырлар үшін ережеге сәйкес, пропиленді жабулар қолданылады. Аз және орташа диаметрлі құбырларда 40 °C-қа дейін негізінде табақты – полиэтиленді жабулар қолданылады.

Полимерлі табақшалардан жасалған айырғышты жабулар топырақ, бір немесе екі қабатты полимерлі табақтар және бір немесе екі қабатты полимерлі орамадан тұрады (27-сурет). Полимерлік материалды қолдану типіне байланысты арнайы

топырақ қолданылады. Сыртқы қорғаушы орама ретінде әртүрлі рулондық материалдар қолданылуы мүмкін.

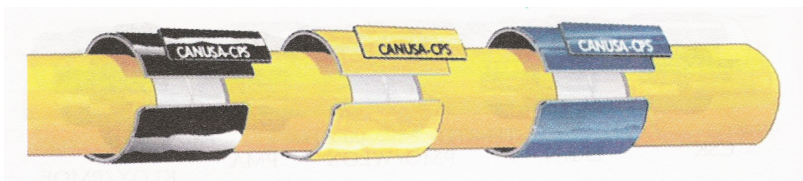


27-сурет. Айырғыш жабуларының стандартты құрылғысы

Соңғы жылдары жерасты құбырларын жекелендіру үшін құбырларда термиялық орнықтырылатын полимерлі материалдар қолданылады. Термопластикалық материалдар – бұл бөлшекті кристалдық полимерлер. Жоғары энергияның радиация әсері химиялық молекулалық байланыстардың пайда болуына әкеліп соғады, яғни материал пісіріледі. Мұндай материал жоғары температурада балқымайды және сұйықтық аққыштығы болмайды. Радиациялық әсерге түскен термоорнықтырылатын материал өзінің өлшемін «есте сақтаумен» созылуының жақсы эластикалылығы болады. Мұндай манжет, муфта және табактар созылған күйінде қыздырылып жиылады (термиялық орнықтыру жүреді) және құбырмен тығыз байланыста болады.

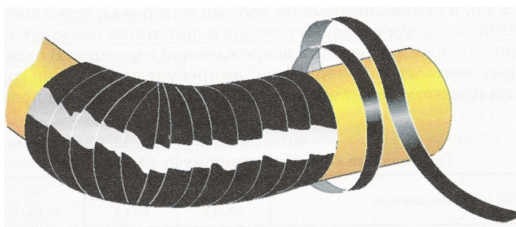
Дәнекерленген түйістер үшін жекелендіруді манжеттерді термоотырғызуда қолданады, онымен жекелендірілген түйісті және көптеген жекелендіруші жабуларды жоғары сапасын қамтамасыз етуге болады (28-сурет). Манжет негізін екі түрге бөледі: стандартты және күшейтілген, сонымен қатар екі түсті болады – сары және қара. Сары түстің негізінде жерасты құбырлар құрылысында, сонымен қатар ыстық климатта күн сәулесін кескіндеу мақсатында түйістерді дәнекерлеу айырғыштарын

қолданады. Қара түстің негізі – күлгін сәулеге тұрақты және жерасты құбырларының төсемдеріне қолданылу мүмкін.



28-сурет. «CANUSA Wrap» фирмасының манжеттері

Сол материалдан жасалатын манжеттер сияқты термоотырғызылатын табақшалар күрделі конфигурациялы әкегу және фитингілеу айырғыштарына, сонымен қатар зақымдалған айырғыштарды жөндеу үшін қолданады (29-сурет).



29-сурет. «Wrapid Tape HCA/HCO» табақтары

6.3. Мастикалы қорғаушы жабулар

Мастикалы қорғаушы қабаттарды алуда битумды модификацияланған материалдар, тас-көмірлі және петролатумды мастиктер, консистентті майландырғыштар қолданылады. Жерасты құбырлардың сыртқы айырғышы үшін битумды мастиктар, консистентті майландырғыштар пайдаланылады. Жерүсті құбыр қорғаушы ретінде де ұсынылады.

1970 ж. орталарына дейін битумды мастиктер құбырларды қорғайтын антикоррозиялық материалдардың негізі болып табылады. Қазіргі кезде битумды мастиктерді тасымалданатын өнімнің температурасы 40 °C-тан аспайтын диаметрі 820 мм-ден көп емес жерасты болат құбырларында қолдануға ұсынады.

Битум – қара немесе қоңыр түсті, көмір-сутектен және олардың бейметалды туындыларынан тұратын қатты, балқыма және тұтқырлы сұйық қоспа болып табылады. Химиялық құрамына байланысты битумдар көмір-сутекті және асфальтты-шайырлы заттар қоспасынан тұратын заттар. Оның құрамына көміртегі мен сутегіден басқа оттегі, күкірт, азот және аз мөлшерде V, Ni, Fe, Co, т.б металдар кіреді.

Құрылымы бойынша битумдер – молекуланың ұзын тізбегінен тұратын полимерлік зат. Онымен битумның қатты күйде жоғары пластикалылығы мен эlastикалылы болумен сипатталады. Мұнайлы битум негізінде газды-мұнайлы құбырларды изоляциялау үшін мастиктер, төсемдер, рулонды орамалар жасайды.

Битумды айырғышты мастиктер құрамында мұнай битумы (88–93 %), толтырғыштары (5–10 %) және пластификаторлары (5–7 %) бар қоспалар. Толтырғыштар табиғатына байланысты битумды-резеңкелік, битумды-минералдық және битумды-полимерлік деп бөлуге болады.

Битумды мастиктер негізіндегі жабулардың артықшылықтары: битум –шикізатының бағасы төмен (полиэтиленнен 20 есе арзан), мастиктерді қолданудың үлкен тәжірибесі бар, зауыттық трассалық жағдайларда жабудың жеткілікті қарапайым технологиясы қолданады, электрхимиялық заттармен жақсы сәйкестігі бар.

Мастикалық жабулардың кемшіліктері: жіңішке температуралық қолдану диапазоны (–10 °С-дан +40 °С-ға дейін), жоғары соққыға беріктілігі ену тұрақтылығы жеткіліксіз, жоғары ылғалды сіңіру және биотұрақты жабуының төмендігі, жұмыс жасау мерзімі шектеулі (10 –15 жыл). Эксплуатация кезеңінде битумды жабулардың қорғаушы қасиетінің нашарлау себебі пластификатордың терлеу және жуылу салдарынан болады, оның нәтижесінде изоляцияланған беттерде сызаттар пайда болады. Осының есебінен жабу қалыңдығы азаяды, микросызаттарға топырақ электролитті және ылғал енеді.

Битумды жабулардың ұзақ қызмет көрсетуі үшін төмен суды сіңіретін полимерлі табақшалар мен орамаларды қолданады, бірақ бұл жағдайда битумды жабулар емес құрмалас полимерлі-битумды жабу (мысалы, «Пластобит») болып

табылады. Битумды жабулардың жағу күрделілігіне қарамастан, олар ең бәсекеге қабілетті бағалы болып қала береді.

6.4. Минералды материалдар негізіндегі қорғаушы жабулар

Шынылы және шыныэмальды жабулар күнделікті ішуге арналған су құбырларында мелиорация, химиялық және металлургиялық өндіріс, сондай-ақ мұназ-газ өндірісінде қолданылуы мүмкін.

Шыны – бұл SiO_2 , B_2O_3 , MgO , CaO , BaO , Na_2O , K_2O , Fe_2O_3 , SO_3 оксид негіздері бар композиттік қатты аморфты материал.

Шынылы эмаль – бұл бейорганикалық немесе силикатты массасына женттелген (фриттелген) жұқа қабатты жабу түрінде, металды бұйымның бетіне жұқа ұсақталған күйінде қыздырып өңдеумен бекітілетін силикаттық масса.

Алдын-ала дайындалған бұйымның бетіне эмальды ендіру және бекіту **эмальдау** деп аталады.

Фриттер деп аталатын жабулар үшін бастапқы шихталар, олар балқытылған (фриттелген) шынылар тұрады.

Фритт компоненттері – кварцты құм, дала шпаты, борлы қышқыл, кальцийлендірілген сода, т.б тұрады. Болатты бұйымдарда шыныэмальды жабуларды алу үшін бастапқы фриттерден шликер құрайды, ол үшін фритті қоспаға ұсақталған кварц құмын, топырақты, борлы қышқылды, кальцийлендірілген соданы қосады.

Құбырлардың сыртқы және ішкі беткі қабаттарын эмальдау зауытты жағдайда жүзеге асырылады. Жабылатын эмальды шыныэмальды шликер ретінде, құбырдың беткі қабатына электрстатикалық өрістегі корондық разряд түріндегі батыру немесе тозаңдату әдісімен жағады.

Шыныэмальды жабулар жоғары химиялық, термиялық және коррозиялық тұрақтылығымен ерекшеленеді, жоғары электр кедергісіне ие, 50–350 °C-ға дейін сенімді жұмыс жасайды. Бұл жабуларды құбырдың ішкі беткі қабатына жағу абразивті үйкелістің алдын-алуды, жоғары сапаны және тасымалданатын заттың тазалығын қамтамасыз етіп, қабырғаларға парафиндердің еніп жиналмауын қамтамасыз етеді. Эмальды құбырлардың өткізу

қабілеттілігі 10–25, электрэнергияның өнімді тасымалдау шығыны 20 %-ға дейін азаяды.

Шынылардың және шыныэмальдардың тоттанбайтын болатқа қарағанда барлық белсенді орталарда химиялық тұрақтылығы 50 есе төмен. Бұл шыныэмальды жабулары бар құбырларды белсенді ортада төсемдеуде, белсенді тасымалдауда қолдануға мүмкіндік береді.

Мұндай жабулардың негізгі кемшіліктері мыналар: яғни соққы беріктігінің төмендігі, морттығы және құнының қымбаттылығы болып табылады.

6.5. Лакты-бояғыш жабулар

Лакты-бояғыш материалдар (ЛБМ) – қандай да бір бетке бояуды жакқанда кебу және берік қатты қабыршақтың пайда болуына әкелетін беттік қабықшақ түзетін жабулар. Оларды жерасты және жерүсті, мұнай-газ өндірісі, резервуарларында, әртүрлі құрылыс конструкциялары, т.б сыртқы және ішкі беттерін коррозиядан қорғауда қолданады.

ЛБМ жағу – бұл коррозиямен күресу әдістерінің өте кең тараған түрі. Лакты-бояғыш жабулардың негізгі жетістіктері: салыстырмалы арзандылығы; жабу технологиясының күрделі еместігі; бұзылған жабуды қайта қалпына келтіру оңайлығы; басқа қорғау әдістерімен сәйкестігі; мысалы, протекторлы қорғауды фосфатты және оксидті жабулармен орындау, қорғау қасиеттерімен қатар әдемі сыртқы түрі бар жабудың әртүрлі түсті алу мүмкіндігі.

Лакты-бояғыш жабулардың кемшіліктеріне: термотұрақтылықтың аздығы (термотұрақты бояулардың шекті температурасы 150 – 200 °С), механикалық беріктігінің салыстырмалы аздығы, сулы ортада тұрақтылығы жеткіліксіз болуын жатқызуға болады.

Лакты-бояғыш жабулардың қорғау әрекеті металды бұзылудан қорғап және белсенді қоршаған ортаға әсер етіп, бұйымның бетінде тұтас қабыршақтың түзілуімен сипатталады.

Лактар – бұл ұшқыш органикалық ерітінділерде қабыршақ түзетін коллоидты ерітінділер. Лактардың жұқа қабаттары қатты жылтыр, мөлдір жабулар түзумен кебеді, оның жұмыс бағыты –

бұйымдарды белсенді агенттен қорғау және беткі қабатты сәндік өңдеу болып табылады.

Бояулар – бұл кебу кезінде мөлдір емес жабулар түзетін минералды пигменттер және қабыршақ түзетін заттарда басқа да қоспалары бар біртекті суспензия болып табылады.

Лакты-бояғыш материалдардың құрамына сол және басқа пропорцияларда қабыршақ түзгіш, еріткіш, толтырғыш, пигмент, катализатор және арнайы қосындалар кіреді.

Қабыршақ түзетін заттар қорғалатын беттегі тығыз байланған жұқа қатты қабыршақ түзу қасиеттері бар ЛБМ негізгі компоненттері болып табылады. Қабыршақ түзетін заттар ретінде табиғи, жасанды және синтетикалық майлар мен олифтер, каучуктер, шайыр, су ерітінділері және органикалық полимерлердің сулы дисперсиялары, сұйық шыны, битум, т.б. жатады.

Лакты-бояғыш өндірісінде көбіне синтетикалық шайырлар қолданылады, олар: алкидті, полиэфирлі, эпоксидті, полиуретанды, фенолформальдегидті, полиакрильді, т.б шайырлар жатады.

Майлар құрамы бойынша күрделі эфирлер болады, яғни қышқылдар мен спирттердің өзара әсерлесуі салдарынан пайда болатын өнім. Майлар классификациясының негізіне олардың кебуге қабілеттілігі жатады. Майлар өсімдікті және мұнайлы болып кездеседі.

Кеңінен тараған майлы қабыршақ түзуші – олиф. Табиғи олифті жартылай полимерлеу мақсатымен ~300 °С жоғары температурада өңделген құрғатылатын өсімдік майлар негізінде дайындайды.

Жасанды олифті – мұнай көміртегілердің крекингісі немесе қышқылдану өнімі болып табылады, оны негізінен ғимараттың ішін бояуда қолданады. Ауада олиф қатты күйге дейін полимерленіп, тотықтанады.

Еріткіштер – бұл бейорганикалық (негізі – су) және органикалық (бензол, хлороформ, ацетон, скипидар, этилцетат) болатын қосылыстар, сонымен қатар түрлі заттарды еріту қабілеттілігі бар (мысалы, бензин) қоспалар. Еріткіштерге қойлатын негізгі талаптар: минималды уландырғыш, өртке қауіпсіз, ерітілегін затқа қатысты химиялық инертті, қол жетімді

және арзан болуы керек. Қабыршақ түзетін заттардың еріткіштері лакты-бояғыш жабуларға беткі қабатқа жағуды жеңілдіретін тұтқырлықты береді. Әрі қарай еріткіштер буланады.

Пигменттер – бұл лакты-бояғыш материалдарға белгілі-бір түсті беретін жұқа ұнтақтар түрінде қолданылатын боялған химиялық қослыстар. Оларды органикалық және бейорганикалық деп бөледі.

Бейорганикалық пигменттерді табиғатты (охра, бор, сурик, киноварь, ляпис-лазурь) және жасанды (тұндырғыш, ультрамарин, әк, қорғасынды хром) металл ұнтақтары) болып бөлінеді.

Лакты-бояғышты жабулардың қорғаушы қасиеттері белгілі-бір дәрежеде бояуға түсті беріп қана қоймай, оның беріктігі мен қаттылығын арттырып, коррозия ингибиторы болып тиімді жұмыс жасауда қолданылатын пигменттің түрі болып табылады. Металл бетіне бояу тесіктері өтетін су **пигмент- ингибитор** санына байланысты белсенді болады. Пигмент-ингибитор ретінде қорғасында сурик, мырыш хроматы, мырышты және Al пудралары тиімді. Ингибиторлар әсерін бірінші екеуінде PO_4^{4-} және CrO_4^{2-} иондарынмен болатты бәсеңдетуде, мырышта – протекторлы қорғауда (темірге қатысты мырыш анод болып табылады) байқалады.

Пигмент – ингибитор коррозиясы бар бояулар жабудың зақымданғаннан кейін де өзінің қорғаушы әсерін көрсетеді. Пигменттер ингибиторлар әсерінен басқа, ауадағы бояудың ісінуін де азайтады, бұл өте маңызды жағы болып отыр.

Толтырғыштар – қажетті эксплуатациялық қасиеттерін беру (мысалы, жоғары беріктікті), өңделуін жеңілдету және құнын түсіру үшін ЛБМ құрамына қосатын инертті заттар. Толтырғыштарды пигменттердің лактар мен бояуларына шығынын кеміту үшін және жабудың антикоррозиялық жабу қасиеттерін жақсарту үшін қосады. Оларға: бор, тальк, слюда, графит, асбест шаңы, т.б жатады.

Толтырғыштар қабыршақтың барлық бетінде берік негізін құрайды. Қабыршақта толтырғыштардың бөлшектері пигменттер бөлшектері арасына жалпы ендіріліп, ондағы бар тесіктерді толтырады. Осының салдарынан қабыршақтың жоғары коррозияға қарсы тұру қабілегін және ылғалға тұрақтылық қасиетін алады.

Пластификаторлар – бұл пластмасса, резеңке, лакты бояу, пластикалылығы мен эластикалылығын арттыру үшін желімдер құрамына қосылатын заттар. ЛБМ үшін пластификаторлар кептіруден кейін эластикалылығын арттырады. Пластификаторлар ретінде ұшқыш емес химиялық-инертті заттарды пайдаланады, мысалы, мұнай майлары, дибутилфталат, кастор майы, каучуктерді және басқа да заттарды қолданады. Лакты-бояғыш материалдарына қосылатын пластификаторлар саны қабыршақ түзуші массаның 20 – 75 % құрайды.

Катализаторлар – химиялық реакцияларды жылдамдатушы заттар.

Қатайтқыштар – бұл реакциялық қабілеттілігі бар олигомерлер негізіндегі материалдарды қатайту үшін қолданылатын заттар (қатайту ерітінділері, қышқылдар, тұздар, эпоксидтер, т.б) жатады. Әдетте, оларды эпоксидті және кейбір басқа полимерлер мен ЛБМ құрамына макромолекулалар арасында көлденең байланыстармен пайда болу нәтижесінде қатайту үшін қосылады.

Сиккатив – бұл органикалық еріткіштерде және жиі оксидтер түрінде, сабынды ерітінділер түрінде (көбінесе қорғасын, марганец, магний және кобальттан тұратын) кейбір металдардың қосылысы. Оны бакты-бояғыш материалдардың кебуін жеделдету үшін оны дайындау және қолдану процесінде катализаторлар ретінде ендіреді.

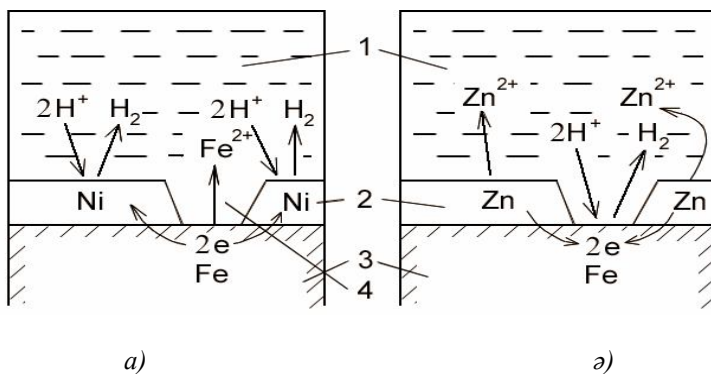
6.6 Металды жабулар

Коррозиямен күресудің кеңінен тараған түрі – металдық жабулармен жауып шығу. Бұл қаптамалар металды коррозиядан сақтап қана қоймайды, сондай-ақ металдың сыртқы қабатына беріктік, төзімділік, дәнекелгіштік, электр өткізгіштік, шағылысу қабілетін, өнімдердің сыртқы пішініне сәнділікті береді.

Барлық өндірісте алынатын қаптамалар қандай да бір дәрежеде кеукті болып келеді. Мұнан бөлек, оларды арту кезінде немесе пайдалану барысында зақымдап алу оңай. Бұл жағдайларда, кеуктердің және сызаттардың негізіндегі гальваникалық әсер басты рөл атқара бастайды және соған

сәйкес қаптама таңдау кезінде назарға алынуы керек. Коррозия тұрғысынан алып қарағанда металдық қаптамаларды екі түрге: коррозияға төзімді (катодты) және протекторлық (анодты) деп бөлуге болады

Катодты қаптамаларға аталмыш ортадағы потенциалы негізгі металдық потенциалына қарағанда оң мәнге ие болатын жабулар жатады. Болатқа қатысты алғанда, катодтық жабуларға мыс, никель, алтын, күміс, палладий, қорғасын, хромдық қаптамалары жатады. Жабудың бұзылуында немесе онда ашық кеуектердің бар болуы негізгі металы анод болатын және еритін коррозиялық элемент, ал жабу материалы – оттегінің иондалуы немесе сутегінің қайта қалпына келуі, не процесті жүргізетін катод болады (30 а-сурет). Басқа нақты жағдайларда бұл жабулардың қатпарлануына әкеледі. Коррозиялық – тұрақты жабуларда кеуектердің минималды түрде болуы өте маңызды. Негізгі металға судың баруын тежеу үшін әдетте, жабудың қалыңдығын қалыңдатады. Кейде кеуектерді органикалық лакпен толтырады немесе жеңіл балқитын металл балқымасының қабатын қаптамаға (мысалы, никельге мырыш немесе қалайының қабатын ендіреді) ендіреді.



30-сурет. Металды жабуларды бұзу кезіндегі қышқыл ерітіндісіндегі металл коррозиясының сызбасы

*а – катодтық жабу ; ә – анодтық жабу; 1 – ерітінді; 2 – жабу;
3 – негізгі металл; 4 – жабудағы ақау*

Анодтық жабу негізгі металл потенциалына қарағанда көбірек теріс мәнді потенциалға ие. Болатқа қатысты, анодты жабулар мырыш, кадмий, марганец, т.б болып табылады. Ақауы бар болғанда, белсенді әрекеттерде ерітінділерді негізгі металы катод болатын, ал металл жабуы – анод болатын, яғни катодты қорғауға ие коррозиялық гальваникалық элемент пайда болады (30 ә-сурет). Негізгі металдың коррозиялық бұзылуы сай келетін ток өткенше сақтап қалады және жабумен электрлік байланысты сақтайды. Демек, протекторлық жабулардың кеуектілік дәрежесінің аса маңызды мәні жоқ.

Ендіру әдістеріне қарай металдық жабулар гальваникалық, ыстық, термодиффузиялық, металдық, плакирлеуші болып бөлінеді.

Гальваникалық (электролиттік) жабулар бұйымға ендірумен жабу беріктігін қамтамасыз етеді, оның шығыны және металл шығыны да аз болатын машинажасау өндірісінде кеңінен қолданылатын қаптама болып табылады. Металды электрлік тұндыру үшін электролизер мен ток күші есептелетін тұрақты ток көзінен тұратын қондырғы қызмет етеді. Электролизер гальваникалық ванна, электролит және электродтан тұрады.

Жабуды алу процесі металдың немесе қорытпадан электролит арқылы ток жібергенде, сулы ерітінділерден тұздар бөлінуі немесе тұнбадан тұрады. Электролизердегі жабушы бұйым ретінде – катод, ал электролиттегі ерімейтін металл (ерімейтін анод) немесе графит металын тұндыратын пластина (еріген анодтар) қолданылады.

Электролиттік жабуларды бұйымның бетіне микроннан бастап, бірнеше миллиметр қалыңдықта ендіруге болады. Басқа әдістерге қарағанда мұндай жабуларға жабу әдісінің бірқатар артықшылықтары бар, оларға металдың аз шығыны мен жабу қалыңдығын басқару жеңілділігі жатады.

Ыстық жабулар қорғалатын бұйымның балқытылған металмен (мысалы, табақты темірлі жабулар, еріген мырыш, қалайы немесе қорғасынмен кейбір тоңазытқыш түрлеріндегі аяздаушы агрегаттар сымдары) ваннаға батыру нәтижесінде алынады. Бұл көне және қарапайым жабу әдісі балқытылған күйдегі жоғары химиялық белсенділікке және металға жақсы

жабу қорытпасын түзуге шамасы бар металды бұйымға негізделген. Ережеге сәйкес, жабуда қолданылатын металл жабылатын металға қарағанда, балку температурасы төмен болуы керек.

Ыстық жабулардың кемшіліктері: жағылатын металдың жоғары шығыны, күрделі бұйым профиліндегі жабудың біртексіздігі, жағу жабуларының кесуге мүмкінсіздігі.

Термодиффузиялық жабулар жоғары температурада қорғалатын металл атомдары қорғайтын металдың беткі қабатын қанықтыру нәтижесінде алынады. Өзара диффузия нәтижесінде қалыңдығы жоғары температурада және өңдеу температурасымен анықталатын жабулар пайда болады.

Диффузиялық жабуларды белгілі-бір температурада металл жабулары мен қорғалатын бұйымды қыздырумен алады. Қанықтыруды ұнтақ тәрізді қоспалар, балқытылатын орталар және газдық фазаларда жүргізуге болады. Диффузиялық жабудың пайда болу мүмкіндігі қыздыру кезіндегі қатты денелердің диффузия процесімен байланысты.

Тәжірибеде алюминиймен жабу (термоалитирлеу), кремниймен термосилицирлеу, хроммен термохромдау әдістерін жиі қолданады. Бұл жабулар жоғары коррозиялық тұрақтылыққа, қорғалатын металдың беткі қабатындағы ыстыққа төзімділікке ие.

Термосилицирлеумен болаттың ыстыққа төзімділігін 850 °C-қа дейін жоғарылатады, сондай-ақ тұзды және азотты қышқылдарда коррозиялық тұрақтылығын арттырады. Бұл процеске химиялық өндірісте қолданылатын болатты қышқылды тасымалдаушы құбырларды, қышқылды айдау үшін үрлеу бөлшектерін, аппараттардың түрлі арматураларын ұшыратады.

Термохромдаумен болаттың ыстыққа төзімділігін 800 °C-қа дейін жоғарылатады. Беткі қабаттың жоғары үйкеліске төзімділігі мен қаттылығы, онда хром карбидінің түзілуімен түсіндіріледі.

Металды тозаңдату – балқытылған металды немесе басқада қиын балқитын материалды сығылған ауамен немесе инертті газбен бұйымның бетіне қорғаушы жабуды ендіру

процесі. Мұндай операцияларды газдық және электрлік металлаторлы аппараттарда жүргізеді.

Газдық металлаторлар оттегіде жанып, металдың балқуына алып келетін жоғары мөлшерде жылу бөлетін ацетиленде жұмыс істейді.

Электрлік металлатордағы металдың балқуы электрлік доғаның жылу есебінен болады. Тығыздалған ауа немесе инертті газдың әсерінен балқыған металл өте ұсақ бөлшектерге (0,02 – 0,4 мм) тозаңдатылады және бұйымның бетіне 100 – 200 м/с жылдамдықпен жағылады.

Машиналардың тозған және өлшемі кішірейген бөлшектерін қорғау үшін іс жүзінде барлық металдар, металды керамикалар, карбидтер, пластмассалар, шынылар пайдалануға болады. Оларды тек металға ғана емес, сонымен қатар ағашқа, бетонға, шыны, керамика және қағазға да ендіруге болады.

Металдауды тозаңдатуды үлкен сыйымдылығы бар ыдыстарды және ірі көлемді аппаратураларды: вулканизациялық шұңқырлар, теміржол көпірлері, газды-гольдерлер, кеме және теңіз құбырлары, металл құрылысты шлюздер, бөгеттер, құралған бұйымдарды коррозиядан қорғауда қолданады. Болат пен шойынды атмосфералық және жерасты коррозиясынан қорғау үшін оларға қалыңдығы 0,05-тен 4 мм-ге дейін болатын мырыш пен алюминийді ендіреді. Күкіртті-қышқылды өндіріс аппаратурасының сыртқы қабаты қорғасынмен қапталады, ал су буы, күкірт қышқылды газды теңіз атмосферасынан (жоғары температураларда) қорғау үшін алюминиймен 0,03 мм қалыңдыққа дейін қапталып қорғалады.

Тозаңдату тәсілі алынатын жабудың кемшіліктері: олардың кеуекті, қорғалатын бетпен жеткіліксіз дәрежеде қабыспауы және металдың салыстырмалы көп шығынының болуы.

Плакирлеу – бұл коррозияға қарсы жоғары қасиеттері бар металл мен металды қорытпалардың коррозияға қарсы тұру қабілеті төмен металдарды қаптау арқылы термомеханикалық тәсілмен қорғау. Плакирлеу тәсілінің мәнісі: басты металдың ұяшығына екі жағынан басқа металдың жұқа бөлігі ендіріледі, ал кейін алған пакетті ыстықтай прокаттаудан өткізеді (бейметалл жұқа қабат). Термодиффузия әсерінен екі металдың біріккен тұстарынан көп қабатты берік өнім алынады.

Плакирлеуші қабаттың қалыңдығы қорғалатын металдың қалыңдығына байланысты 3-тен 40 %-ға дейін болуы мүмкін, негізгі металдың үнемделуі 60 – 70 %-ын құрайды.

Плакирлеуге жақсы пісірілгіштігі бар металдар мен қорытпалар: көміртекті болаттар, қышқылға төзімді болаттар, дюралюминий, мыс қорытпалары ұшырайды. Плакирлеу үшін қорғаушы қабат ретінде алюминий, тантал, молибден, титан, никель, тоттанбайтын болат қолданылады.

Мысалы, болатты мыс, жез, никель, алюминий, тоттанбайтын болатпен плакирлейді: ст3, ст10, ст15, ст20 маркалы табақтарын хроммен, хром-никельді (08X17T; 08X13; 15X25T; 12X18H10T) болаттармен плакирлейді; мысты алтын, күміспен плакирлейді, ал дюралюминийді – таза алюминиймен (теңіз атмосферасында), т.б плакирлейді.

7. КОРРОЗИЯ ИНГИБИТОРЛАРЫ

7.1. Ингибиторлар туралы жалпы түсініктеме

Металл және қорытпаларға әсер етуші коррозиялық белсенді ортаның әсерін екі жолмен кемітуге болады:

- белсенді ортадан металл коррозиясын тудыратын кейбір құраушы бөліктерді жою;

- белсенді ортаға коррозиясының таралу жылдамдығын кемітетін, ал кейбір жағдайларда мүлдем тоқтататын арнайы заттарды енгізу.

ISO 8044-1986 стандартына сәйкес **коррозия ингибиторлары** (КИ) деп коррозиялық жүйеде белгілі бір мөлшерде орын ала отырып, кез келген коррозиялық реагенттің мөлшерін елеулі түрде өзгертпей, коррозияның таралу жылдамдығын бәсеңдететін химиялық қосылыстарды айтады.

Ингибиторлеу тәсілі жоғары үнемділігі, алдын-ала қабылданған технологиялық тәртіпті өзгертпей, жеңіл түрде өндіріске енгізуге болатындығы, әдетте өзінің іске асу кезінде қосымша немесе арнайы құрылғыларды қажет етпейтіндігімен ерекшеленеді. Ингибиторлармен қорғауды тұрақты және аз жаңартылатын коррозиялық орталарда қолданады. Олар: резервуарлар, цистерналар, бу қазандары, суыту жүйелері, химиялық аппараттар, қабыршақты ажырату үшін пайдаланатын арнайы ванналарда, металды бұйымдарды сақтау және тасымалдау кезінде қолданады.

Қышқылдық коррозияның ингибиторлары орта ғасырларда-ақ белгілі болған. Қару жасаушы ұсталар болатын нұсқаларды химиялық ерітіндімен өңдеу кезінде, олардың қабыршағын ажыратып алу үшін, қышқылдарға ұн, кебек, ашытқы қосатын болған. Белгілі болғандай, ингибиторларды қолдану саласындағы бірінші патент Болдуинге берілген, ол темір қабатын химиялық ерітіндімен өңдеу кезінде, отырғызушы ретінде өсімдік майы мен патоканың қосындысын қолдануды ұсынған. 1900 ж. Робинзон және Зутерланд құрамында крахмалы бар коррозия ингибиторын патенттеді, ал 1907 ж. ағайынды Лавертилер осы мақсатқа көмірсутектерді (шайырлар

мен майлар) пайдалануды ұсынды. 1928 ж. синтетикалық ингибиторларда дайындау бойынша жұмыстарды бастады.

Қазіргі кезде коррозияның жылдамдығын төмендетуші химиялық заттардың ассортименті жүз мыңнан асады. Бірақ, бейтарап (универсалды) коррозия ингибиторларын таппады.

Құрамы бойынша ингибиторлар бейорганикалық және органикалық болып бөлінеді.

Коррозиялық процестерді тежегіш түрлері бойынша ингибиторларды мынандай ингибиторлерге бөлуге болады:

- газдық (оның ішінде атмосфералық коррозия) коррозия;
- қышқылдық коррозия;
- сулы-тұзды ерітінділердегі коррозия;
- биозақымданулар;
- консерванттар;
- коррозиялық механикалық бұзылулар.

Жабу тәсілі бойынша коррозиялық ингибиторлар:

- коррозиялық ортаға мөлшерлеп ендірілетін;
- ұшқыш;
- ингибиторлы майландырғыштар;
- ингибиторлы орама қағаздар мен қабыршақтар;
- ингибиторлы кеуекті адсорбенттер.

Белсенді ортаға ингибиторларды енгізумен коррозияланатын металдың сыртқы бетінің өзгеруіне әкеледі, сондай-ақ оның еру процесін анықтайтын реакциялардың кинетикасына да әсер етеді. Ингибиторлеу әсерінің механизмі бірнеше факторлармен анықталынады: металл табиғаты; ингибиторлардың құрылымы; белсенді ортаның құрамы; коррозияның жүру жағдайларымен (температура мен ортаның гидродинамикалық күйімен).

Әсер ету механизмі бойынша ингибиторлар адсорбциялық және бәсеңдеуші болып бөлінеді. Коррозиялық ортаға ингибиторларды енгізген кезде, коррозияның кемуі анодтық процестердің тежелуі әсерінен (анодтық ингибиторлар) және катодтық процестердің (катодтық ингибиторлар), сондай-ақ екі бірдей процестер (аралас ингибиторлар) жүруі мүмкін болады.

7.2 Анодты ингибиторлар

Анодты ингибиторлардың әсері металдың беткі қабатының коррозияланатын аймақтың анодтық бәсеңдетілуіне негізделген. Сол себепті, осы ингибиторларды *бәсеңдеткіштер* деп атайды.

Бәсеңдеткіштер – тотықтырғыштық қасиеттері бар бей-органикалық заттар болып табылады, оларға мыналар жатады:

- хроматтар, бихроматтар CrO_4^{2-} ; $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$;
- нитрат, нитриттар NO^{-2} ;
- молибдаттар MO_4^{-2} ;
- вольфраматтар WO_4^2 .

Бәсеңдеткіштер катодтық беттерде оңай қалпына келеді. Анодты аймақтарда бәсеңдетілуге қажетті мөлшерде ток тығыздығын арттыратын шамаларды деполяризаторлардың өздері болып табылады.

Сонымен қатар, металдың стационарлы потенциалы бірнеше ондаған вольтқа байытылады, ал коррозияланатын металдың анодты өтпелі ион жылдамдығы бірден төмендейді. Осылайша, анодты бәсеңдеткішпен коррозияны тежеу принципі мынаған әкеледі: олар металл иондарының ерітіндіге өту жылдамдығын төмендетеді немесе олардың түзелген ерімейтін қорғаушы қабыршықтарының изоляциясы салдарынан, көбіне тотықтар болатын металдың беткі қабатының анодты аймақтарын азайтады. Түзелген қабыршақтың қалыңдығы $\sim 0,01$ мкм болады.

Хромат және бихромат сияқты тотықтандырғыштар нашар катодты деполяризаторлар болып табылады, соған қарамастан олар іс жүзінде маңызды металдарды қатты бәсеңдетеді. Оларды сілтілік және нейтралдық орталарда көміртекті болаттарды, алюминийді, магнийді коррозиядан қорғауда қолданады. Анодты ингибиторларды қолдану әртүрлі хроматтар мен бихроматтарды болатты конструкцияларды қорғауда, іштен жану қозғалтқыштарындағы айнымалы суыту суында, ректификаторларда, резервуарларда, күш келетін бактарда, мұнаралық тоңазытқыштарда және т.б қолданылады.

Хроматтардың ұлылығын және терімен ұзақ байланыста болатындықтан дерметиттер пайда болатындығын атап өткен жөн.

Нитриттерді хроматпен қарама-қарсылығы этиленгликолмен және антифриздерде бәсеңдеткіштер ретінде спиртпен әлсіз әсер ететіндіктен қолданылады. Нитриттерді металдарды өңдеуде қолданатын (0,1 – 0,2 %) су-майлы эмульсияларды бәсеңдету үшін қолданылады. Суды мөлшері өте аз мұнай өнімдері немесе бензин тасымалдайтын құбырларда су фазасындағы 2 % концентрациясын қамтамасыз ету үшін тұрақты қажетті нитрит немесе хроматты ендіруге болады. Бұл тотықтың пайда болуына тиімді әсер етеді. NaNO_2 әрекеті мынамен түсіндіріледі: NO_2 ионы тотықты қосылыстарда металл бетіне тұнатын металл коррозиясының өнімдерін (темір ионын) тотықтандырады. Болатты бөлшектерді ұзақ уақыт сақтау кезінде оларды 10–15 %-ды NaNO_2 ертіндісінде қанықтырылған қағазға орауды ұсынады.

Белгілі дәрежеде коррозия ингибиторларын тәжірибеде қолдану мүмкіндігі, улылығы бойынша қазіргі заманғы жоғары талаптарды қанағаттандырады. Сонымен қатар, ингибиторлардың бар болуымен өндірістегі қалдықтармен қоршаған ортаны ластамауы да маңызды. Осыған байланысты қазіргі уақытта кейбір кеңінен тараған ингибиторлар, мысалы, хроматтардың алмастыру тенденциялары бақыланады. Қолданылу мүмкіндігіне қарағанда қоршаған ортаға әкелетін шығыны мен улылығына көп назар аударылады.

Коррозияның анодты бәсеңдеткіштеріне, сонымен қатар, төменде келтірілген кейбір сілтілік қасиеттері бар (тотықтанбайтын ингибиторлар) қосылыстарды жатқызады:

- фосфаттар;
- полифосфаттар;
- силикаттар;
- бораттар;
- натрий бензонаты және металл бетіндегі оттегі.

Олардың ингибирлеуші қасиеттері бәсеңдеткіш рөлін атқаратын ерітілген оттегінің бар болуында ғана байқалады. Тотықтар болмай – бұл заттар тек қана металл бетіндегі оттегінің адсорбциясына әсер етеді.

Бұдан басқа, бәсеңдеткіштер иондары металл ерітіндісіне өтетін ингибиторлар әсерінен қиын еритін өнімдері бар қорғаушы қабаттарында болумен анодты еру процесін тежейді. Мысалы, болат бетіне адсорбциялана отырып, фосфаттар г-

Fe_2O_3 және $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ қоспаларынан тұратын темір иондарымен экрандалатын қабыршақтар түзеді. Фосфаттар мен полифосфаттар мұздатқыш тұздалған судағы болат коррозиясының коррозия бәсеңдеткіші ретінде қолданылады. Үлкен тиімділікке фосфат пен полифосфаттың бірге қолданғанда қол жеткізуге болады.

Бірақ, белгілі шарттарда олар коррозия бәсеңдеткішін стимуляторға айналдыратындықтан, анодты ингибиторлар қауіпті категорияға жататындығын естен шығармау керек.

Бұл көбіне, катодты бақылау коррозиялық процесімен жүреді. Сол және басқа себеппен анодты аймақтардың бәсеңдетілуі қамтамасыз етілмейді. Сондықтан ингибитор концентрациясы (пассиватор) белгіленген мөлшерден аз болмауы керек, әйтпесе бәсеңділік жартылай немесе мүлдем болмауы мүмкін. Толық емес бәсеңділік өте қауіпті, өйткені ол анодты беттің қысқаруына әкелетіндіктен, локализацияланған бөліктерде металдың бұзылу тереңдігі мен коррозия жылдамдығы өсуіне әкеледі, яғни нүктелі коррозия жүреді.

Болат коррозиясының ингибиторлары ретінде қолданылатын CrO_4^{2-} , CrO , NO_2 , MO_4^{2-} -дың минималды концентрациясы шамамен 10^{-4} – 10^{-3} моль/л-ге тең болады. Орта температурасы жоғары және онда активатордың бар болуы кезінде, мысалы, хлор-ион ингибиторының концентрациясы жоғары болуы қажет. Осылай, Cl^- ионы жоқ болғанда, бейтарап орталарда K_2CrO_4 концентрациясы 0,04 – 0,1 % болуы жеткілікті. Хлорид мөлшері 100-ден 1000 мг/л болғанда, ингибитор концентрациясын 1 – 2 % арттыруға болады.

Аз мөлшерде қосылған тотықсыз түрдегі (фосфат, силикаттар) анодты ингибиторлар катодты ауданының анодтыға қатынасының қатты жоғарылауынан тереңірек жергілікті коррозияны тудырады.

Осылайша, тиімді қорғауды қамтамасыз ету үшін қорғалатын бұйымның барлық ауданында (мысалы, кесілетін қосылыстарда, қуыстар мен қиын қол жеткізілетін орындарда) анодты ингибитордың концентрациясын берілген шекті мәннен жоғары ұстау керек.

7.3 Катодты ингибиторлар

Катодты ингибиторлар – катодты процестің тиімділігінің кемуі немесе катодты бөліктер ауданының қысқаруы салдарынан коррозия жылдамдығын азайтатын заттар.

Катодты процестің тиімділігін кеміту үшін, оттекті деполяризациясы бар коррозия кезінде сұйық коррозиялық ортадағы оттегінің мөлшерін кеміту, не сутекті деполяризациясы бар коррозияда сутегінің бөліну реакциясында қайта кернелуді жоғарылатумен іске асыруға болады.

Катодты ингибиторлар:

– **катодты баяулатқыштар – оттегіні сіңірушілер.** Олардың әсері ерітіндіде оттегінің мөлшерін кемітуге негізделген, демек оттекті деполяризациясы бар металл коррозиясының жылдамдығын төмендетеді. Оларға натрий сульфаты, гидразин, т.б. жатқызуға болады;

– **катодты реакция кезінде сутегіні бөлуде қайта кернелуді жоғарылатушы катодты баяулатқыштар.** Мұндай заттарға кейбір ауыр металдар қосылыстары (висмут, сурьма тұздары), катодты бөлікте байланысты орнататын катиондар, олар сутегінің бөліну реакциясын күрделендіреді, сонымен коррозия процесінің жүруінде қиындата түседі;

– **катод аудандарын экрандайтын катодты баяулатқыштар.** Катодты бөліктердің ауданын қысқартуды ингибиторларды ендірумен қол жеткізуге болады. Демек, катодтың бетін ерітіндімен жанасудан бөлетін жекеленген бөлігі, катодты бөліктерде ерімейтін өнімдерді тудырады. Темірге қатысты мұндай баяулатқыштар ретінде кальций бикарбонатын, мырыштың сульфаты мен хлоридін, барий хлоридін қолданады.

Органикалық ингибиторлар катодты бөліктің бетінде адсорбцияланып, сонымен қатар сутегі бөліну кезінде (желатин, кілегей, декстрин және басқалары) қайта кернелуді жоғарылатады.

Сонымен, металдар коррозиясының катодты баяулатқыштары қорғаушылық әсері бойынша анодтың қарағанда тиімділігі азырақ екенін айта кету керек. Бірақ, олар тіпті қауіпсіз, өйткені олардың жеткіліксіз мөлшерінде коррозияны жеделдетеді.

7.4 Органикалық ингибиторлар

Анодты және катодты баяулатқыштар (ережеге сай, бейорганикалық қосылыстар) бейтарап және сілтілі орталарда коррозияны төмендетеді, бірақ қышқылды орталарда ешқандай қорғаушы әсерін тигізбейді. Қышқылды ерітінділерде металдар коррозиясы сутекті деполяризациялық процесс бойынша жүреді. Одан сақтау үшін, сутегі ионын қалпына келтіретін жоғарылатушы қайта кернелуін және металдың иондалу реакциясы жүргізетін ингибиторларды қолданады. Қышқылды ингибиторларды ендірумен осы орталарда коррозия жылдамдығын ондаған және жүздеген есе төмендетеді.

Қышқылды ингибиторларды төменде көрсетілген аппараттарды қорғау үшін қолданады:

- мұнайлы бұрғылау жұмыстары кезіндегі;
- металды ыдыстарда тұзды қышқылдарды тасымалдаушыларда;
- қышқылды өндірістегі химиялық жабдықтарды қорғау үшін;
- қазандарды және жылу алмасушыларды қақтан, болатты құбырларды – тат, т.б. тазалау үшін.

Қышқылды орталарда коррозияны баяулатқыштар молекулалары полярлы немесе қайсыбір спецификалық топтардан тұратын органикалық заттар болып табылады. Оларға мынадай беттік-белсенді заттар жатады: амин, альдегид, тиомочевина, меркаптан, фенол және басқада органикалық коллоидтар. Органикалық ингибиторлар металдың бетінде адсорбцияланады, бірақ барлық беткі кабатта емес, тек катодты белсенді бөліктерде, сутегі иондарының разрядын тежей отырып жүреді, демек, металдың бұзылысына әкеледі.

Органикалық баяулатқыштар тотыққан бетте немесе онда бар коррозия өнімімен адсорбцияланбайтынын ескере кету керек. Сондықтан олар белсенді орталардың әсерінен бұзылады. Органикалық заттардың осы қасиеттерін қышқылмен өңдеу кезінде қолданады, яғни тат пен тотықтар айрықша емес металл коррозиясымен ериді.

Типтік тиімді органикалық ингибиторлармен болаттан дайындалған бұйымдарды өңдеушілер ретінде о- және п-толилтиомочевина, пропилсульфид, диамиламин, формальдегид, п-тиокрезол қолданады.

Органикалық баяулатқыштардың қорғаушы әсері осы заттардың тек табиғатына байланысты емес, ол белсенді орталардың температурасына және концентрациясына да байланысты. Температура жоғарылаған сайын олардың беткі қабатының адсорбциясы кемиді және қорғаушы әсері кенет төмендейді. Ерітіндідегі ингибитордың концентрациясы қатаң сақталуы қажет. Көбіне, оларды аз ғана мөлшерде (0,01–1, 5%) қосады, өйткені жоғары концентрациясы бар көптеген органикалық ингибиторлардың әсері тек тиімді болып қоймай, кейде қауіпті де болуы мүмкін.

Ингибиторларға қойылатын маңызды талаптар: санитарлы-гигиеналық нормалар, сонымен қатар өрт және жарылыс қауіпсіздіктері.

7.5. Атмосфералық коррозияның ингибиторлары

Жоғарыда, атмосфералық коррозия – бұл металл бетінде пайда болатын жұқа ылғалды қабаттарда жүретін электрхимиялық процесс. Ережеге сай, ол оттекті деполяризациясы бар коррозия болып табылады. Сондықтан атмосфералық коррозияның ингибиторларының қатарына барлық бәсеңдеткіштерді жатқызуға болады, оларды бейтарап және сілтілі орталардағы анодты баяулатқыштар ретінде қолданады.

Атмосфералық коррозияның ингибиторлары ұшқыш емес (контакты) және ұшқыш (булы фазалы) болып бөлінеді.

Ұшқыш емес ингибиторларды металдың немесе қаптама материалдарының бетіне (қағаз, бұйымды орауға арналған қаптамалар) ендіреді. Олардың әсері металдың бетімен жанасатын орынмен шектелген. Сондықтан ұшқыш емес ингибиторларды **контактылы** (түйісуші) деп те атайды.

Коррозияның ұшқыш ингибиторлары (КҰИ) металды газды немесе булы фазаларда болғанына қарамастан қорғау мүмкіншілігі бар. Мұндай ингибиторлар буларының серпімділігі жоғары, қоршаған әуелі атмосфераны жылдам толтырады және металға адсорбциялана отырып, оны коррозиядан қорғайды.

Коррозияның ұшқыш ингибиторлары – тотықтандырғыш реакцияны тежеу мүмкіншілігі бар органикалық қосылыстар класы, олар анодты да және катодты да әсер ету механизмімен

сипатталады. Ұшқыш ингибиторларына аминдермен орны басылған нитриттер, күрделі эфирлерінің карбон қышқылдары, карбонаттары араласқан аминдер, т.б. жатады.

Ұшқышты ингибиторлардың технологиялық қолдану артықшылықтары:

- күрделі конфигурацияның беті, қуыстар, тоғысқан жерлерді, саңылауларды қорғау мүмкіншіліктері;

- көптеген жағдайларда КҰИ қорғау заттары беткі қабаттан жоюды талап етпейді, жеткілікті ұшқыштығы бар, улы емес және иістері жоқ, сондықтан оларды өндірістік бөлмелерде де қолдануға болады;

- ұшқыш ингибиторлар қорғалатын металдың гидрофобиялығын тудыруға әсер етеді;

КҰИ-ды қолдану қорғалатын металды немесе жабдықтарды қолдануға кедергі болмайды, оның ішіне механикалық өңдеу де жатады.

Коррозияның ұшқыш ингибиторларын қаптама материалдарға – қаптамалар және басқаларын ендіреді. Қаптама будың тепе-теңдік қысымын ұстап тұрады және қаптама бұйымдарда қорғаушы адсорбциялық қабаттардың түзілуіне мүмкіндік береді. Орама қағазға ендірілген ингибитордың толық булануы кезінде оның қорғаушы әсері толық жойылады. Ол үшін ішкі жағынан ингибитормен қамтылған, ал сыртынан оның булануына кедергі болатын жабуы бар қаптама қағаздарды қолданады. Ұшқыш ингибиторлардың қорғаушы әсерінің ұзақтылығы сыртқы қаптаманың герметикалылығына байланысты. Олар ингибитор концентрацияның белгілі мөлшерінде және кара металдардан дайындалған бөлшекті сыртқы ортадан толық изоляциялауда (целлофанмен, фольгамен) 10 жыл шамасында және одан көбірек уақытқа дейін коррозияға ұшырамауы мүмкін.

Ингибиторлар консерванттары. Соңғы кездері жауапты бұйымдардың металдық бетінің сол немесе басқа коррозиялық процестердің жүруі кезінде, функционалдық қасиетінің өзіндік нашарлауына көбірек көңіл аударып жүр. Әсіресе, көзге көрінбейтін жүгіру жолының аспаптық подшипниктерінің қажалуы салдарынан туатын коррозиялық бұзылыс өте қауіптісі болып табылады. Жоғары айналым жылдамдығы, вибрация,

жоғары температураларда және үлкен күш түсірілген жағдайларда, прецизионды металдық беттің үйкелу әсерінен туатын коррозиялық процесі функционалдық қасиеттерді нашарлатады. Ол ресурстардың қолдану мерзімінің қысқаруына, қуаттық шығын мен техниканың апаттық қирауына бірден-бір себеп бола алады.

Ортаның ластануы немесе материалдардағы коррозия өнімі өте маңызды мәселе болып табылады. Оны ас суыда, тамақ өнеркәсібіндегі азықтарда, таза және асқын таза майландырғыш материалдарда және үйкелу түйіндерінде, қуыстарда және басқа да сондай өлшемі бар коррозия өнімдері бар жартылай өткізгіштерде және электрондық өнеркәсіптердің бұйымдарында, радио өнеркәсібінде, т.б жерлерде байқауға болады.

Осы мәселені шешудің екі жолы бар:

1) Ингибиторларды майландырғыштарға ендіру, металдың бетіне ендірілетін полимерлі және басқа да жабуларды қолдану;

2) Ингибиторларды қаптама материалдар мен металды бұйымдардың арасындағы кеңістікке немесе қаптама материалдың өзіне ендіру (мысалы, қағазға).

Коррозияға қарсы майландырғыштарды болатты бетті тасымалдау және сақтау кезінде коррозиядан қорғау қолданады. Ол құрамында көбірек мөлшерде органикалық қосылыстары бар майлар, консистентті майландырғыштар немесе балауыз (воск) болып табылады. Бұл заттар металл бетіне тығыз қабаттан тұратын қаптама түрінде адсорбцияланады. Осы жағдайда органикалық қоспалармен ингибирлеу механизмі қорғаушы ингибиторлармен өңдеу механизміне ұқсас болып келеді. Бірақ коррозиядан қорғағыш майландырғыштарына қоспалар бейтарап аймаққа жақын рН аймақтарында жеңіл адсорбцияланады, ал өңделген ингибиторлар рН-тың төменгі мәндерінде жақсы адсорбцияланады.

Майды, не балауызды байландырғыштар ретінде таңдауда, алдымен қорғау қасиетінің қажетті ұзақтылығын (балауыз көбіне жабудың ұзақ уақыт жұмыс жасауын қамтамасыз етеді) және екіншіден қорғалатын бұйымды қолдануда одан майландырғышты жеңіл жою мүмкіндігін (майды жеңіл сүртуге немесе ерітіндіде ерітуге болады) ескеру керек. Майландырғыш қабаттың қалыңдығы 0,1-ден 2,5 мм-ге дейінгі аралықта болады.

Қабыршақ түзуші ингибирленген мұнайлы құрамдар (ҚТИМҚ) консервациялық және жұмысшы-консервациялық майландырғыш материалдардың перспективті класы болып табылады. ҚТИМҚ – жоғары молекулярлы мұнай өнімінен қабыршақ түзуші коррозия және еріткіштер ингибиторларының қоспасына негізделген уақытша коррозиядан қорғау жолы. Шетелдерде осындай құрамды материалдарды көбіне қорғаушы флюидтер немесе жәй флюидтер (мысалы, Ensis Fluid) деп атайды.

ҚТИМҚ жанғыш (көміртекті-сутегіде) немесе жанғыш емес (трихлорэтилен, су) еріткіштерде ерітілген композициялар (компаундтар) болып табылады. Оны металға ендіргеннен және еріткіштің булануынан кейін, қатты (мысалы, битумды), жартылай қатты (мысалы, балауызды), пластикалы майландырғыш түрінде жұмсақ, сонымен қатар қорғаушы майландырғыш материалдар функциясын орындайтын сұйық майлы қабыршақтар түзеді. ҚТИМҚ-дар жуылатын жабуларға жатады, демек мұнайлы еріткіштермен жойылатын жабулар болып табылады.

ҚОРЫТЫНДЫ

Қазіргі заманғы химия, мұнай және газ, металлургия және машинажасау өнеркәсібінің дамуына қарай белсенді орталарда жұмыс жасайтын жаңа технологиялық процестерде қолданылатын конструкциялық материалдар, аппараттар және тасымалдаушы құбырлардың қызметтік қасиеттеріне жоғары талаптар қойылады.

Коррозиялық процестер металл мен сыртқы ортаның фазалық шекараларында жүреді, демек сұйық немесе газтәрізді орталардың металмен өзара әсерлесетін гетерогендік процесс болып табылады. Жоғарыда аталған өнеркәсіптерде кеңінен қолданылатын қорытпалар тобын темір, мыс, алюминий, никель, титан, т.б. металдар қорытпалары құрады.

Коррозиялық бұзылыстар көптеген металдардың қайтымсыз шығыны, металдардың үздіксіз өнімінің асқынуы және жұмыс жасау шартының қатандауына әкеледі. Жоғары температура және қысым, газдар және сұйықтардың қуатты ағындарында жұмыс жасайтын металды бұйымдарды белсенді ортадан қорғау мәселесі – қазіргі кезде ең бастысы болып отыр. Металдар коррозиясын толық жою мүмкіншілігі болмағандықтан, оны тежейтін немесе баяулататын жолдарын қарастырумен осы мәселені шешуге болады деп ұйғарылды.

Ұсынылып отырған оқу құралында әртүрлі жағдайларда жүретін металдар коррозиясы мен оларды қорғау тәсілдері қарастырылды. Көптеген коррозиялық бұзылыстар сулы және ылғалды белсенді орталарда жүретіндіктен, электрхимиялық қорғау тәсілдеріне, соның ішінде анодты және катодты қорғау, қорғаушы қаптамаларды қолдану әдістеріне көп көңіл аударылды. Оқу құралы коррозиялық бұзылыстар мәселелері мен одан қорғау тәсілдерімен шұғылданатын мамандарға арналған.

ГЛОССАРИЙ

Анодты процесс – металдың ерітіндіге металдың бетінде электрондардың эквивалентті санын қалдырумен гидратталған иондар түрінде ауысуы.

Анодты поляризация – анодты токтың өтуі кезінде анод потенциалының оң жаққа қарай ығысуы.

Атмосфералық коррозия – коррозияның кеңінен тараған түрі, өйткені көптеген металды конструкцияларды атмосфералық жағдайда қолданады.

Битум – кара немесе қоңыр түсті, көмір-сутектен және олардың бейметалды туындыларынан тұратын қатты, балқыма және тұтқырлы сұйық қоспа болып табылады.

Белсендіргіштер протектордың айналасында анықталған ортасы бар коррозия өнімдерінің ерітілуін жеңілдететін және протектордың топырақта жұмысын және тұрақтылығын тиімдететін өзара тұзды қоспасы болып табылады. **Бәсеңділік** деген тежеу, коррозиялық процесті тоқтату.

Бәсеңдеткіштер деп бәсеңдетуге әсер ететін заттарды немесе процестерді айтады.

Газ коррозиясы деп жоғары температурадағы металдардың газдағы коррозиясын айтады.

Депольризаторлар – электролиз процесінде электрод поляризацияланбау үшін электролитке қосылатын химиялық зат.

Депассиваторлар деп металдың бәсеңді күйін бұзатын немесе бәсеңділікті тудырмайтын затты белсеңдеткіштерді айтады.

Жалпы коррозия – металдың барлық беті бойынша біртегіс және біртексіз етіп бұзылудың таралуы.

Кезбе токмен коррозия – кезбе тогының әсерінен болатын металдың коррозиясы.

Кавитациялық әсері – белгілі гидродинамикалық жағдайларда сұйық таскынның қозғалысы салдарынан тұтастылық бұзылып, көпіршіктер пайда болады.

Катализаторлар – химиялық реакцияларды жылдамдатушы заттар.

Катодты поляризация – катодты токтың өтуі кезінде катодты потенциалдың теріс жаққа қарай ығысуы.

Катодты процесс – металда қайсыбір деполаризаторлардың (атомдар, молекулалар немесе ерітінді иондарымен) артық электрондарымен пайда болған, осы кезде катодта тотықсызданатын, ассимиляция процесі.

Катодты стимуляторлар – металдың электрохимиялық коррозиясының катодты процесінің жылдамдығын өсіретін заттар.

Коррозия ингибиторлары немесе баяулатқыштары деп оларды коррозиялық ортаға аз мөлшерде металдар мен қорытпалардың электрохимиялық коррозия процесінің жылдамдығын кемуту үшін ендіретін заттарды айтады.

Коррозия стимуляторлары немесе жылдамдатқыштары деп коррозиялық ортаға аз мөлшерде металдың коррозия жылдамдығын өсіру мақсатымен заттарды ендіруді айтады.

Кернеу салдарынан болатын коррозия – коррозиялық орта мен механикалық кернеудің бір уақытта әсер етуінен болатын коррозия.

Коррозиялық кавитация – коррозиялық ортаның соққылық әсері жағдайындағы металдың коррозиясы (мысалы, теңіз кемелері жотасының жұмысы кезінде, су ағысымен соққыласуынан болатын коррозия).

Коррозиялық эрозия – үйкеліспен коррозиялық ортадан бір уақытта туатын коррозия (мысалы, теңіз суындағы білік мойынының подшипникпен үйкелесуінен бұзылуы).

Көміртексідену процесі цементтің тотықсыздану процесі (Fe_3C) болып табылады.

Қабыршақ түзетін заттар қорғалатын беттегі тығыз байланған жұқа қатты қабыршақ түзу қасиеттері бар лакты бояғыш материалдардың негізгі компоненттері болып табылады.

Қайта бәсеңдеу деп коррозиялық ортада немесе өте күшті анодты поляризацияда тотығуы кезінде металдың бәсеңділігінің бұзылуын айтады.

Қатайтқыштар – бұл реакциялық қабілеттілігі бар олигомерлер негізіндегі материалдарды қатайту үшін қолданылатын заттар (қатайту ерітінділері, қышқылдар, тұздар, эпоксидтер, т.б.) жатады.

Құрғақ атмосфералық коррозия – металдың беткі қабатында ылғалдылық қабыршығы жоқ болғанда болатын коррозия.

Лактар – кеуіп кетпейтін майлар, смолалар, эфирмен коллоидты ерітінділері.

Лакты-бояғыш материалдар (ЛБМ) – қандай да бір бояуды беткі қабатқа жаққанда тез кебуі және берік қатты қабыршақтың пайда болуына әкелетін беттік қабықшақ түзетін жабулар.

Металдың босансумен қажуы деп қасиеттерінің өзгеруі, жарықтардың туындалуы және дамуына әкелетін ауыспалы кернеудің (деформацияның) әсерінен бұзылуларының біртіндеп жинақталу процесін айтады.

Металдың тепе-тең немесе қайтымды электродты потенциалы деп сол немесе басқа концентрацияларымен металды электродтар мен сол металдың иондары арасындағы тепе-теңдік потенциалын айтады.

Нүктелі коррозия (питтинг) металдың нүкте түрінде бұзылуы, ол көбіне тесікке айналады.

Оттекті деполяризациялы металдар коррозиясының процестері деп катодты деполяризация электролитте оттегімен $O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$ реакциясы бойынша жүзеге асырылатын металдардың коррозиялық процестері.

Пластификаторлар – бұл пластмасса, резеңке, лакты бояу, пластикалылығы мен эластикалылығын арттыру үшін желімдер құрамына қосылатын заттар. ЛБМ үшін пластификаторлар кептіруден кейін эластикалылығын арттырады. Пластификаторлар ретінде ұшқыш емес химиялық-инертті заттарды пайдаланады, мысалы, мұнай майлары, дибутилфталат, кастор майы, каучуктер, т.б. заттарды қолданады. Лакты-бояғыш материалдарына қосылатын пластификаторлар саны қабыршақ түзуші массаның 20–75 %-ын құрайды.

Саңылаулы коррозия – бөлек-бөлек бұйымдар арасында тесіктер және саңылауларда болатын коррозия.

Сутекті деполяризациясы бар металдың коррозиясы деп $H^+ + mH_2O + e = H + mH_2O$ реакциясы бойынша катодты деполяризациялау сутегі ионымен болатын коррозияны атайды.

Сутектік морттық деп 250 – 300 °С температурада сутекті атмосферада және жоғары қысымда көміртекті болаттардың морт болуын айтады.

Топырақты, жердегі немесе жер астындағы коррозия – металға жердің немесе топырақтың әсері кезінде пайда болатын коррозия.

Химиялық коррозия деп гетерогендік реакцияның таза химиялық кинетиканың негізгі заңдарына бағынып, электр тогының қатысынсыз жүретін коррозияны айтады.

Фреттинг коррозия – коррозиялық ортада екі беттің бір-бірімен тербелісті араласуы кезінде металдың бұзылуын көрсететін коррозия.

Сулы атмосфералық коррозия – металдың беткі қабатындағы көрінетін қабыршықтың ылғалдылығынан болатын коррозия. Коррозияның бұл түрі ауаның салыстырмалы ылғалдылығы – 100 %-ға жуық.

Ылғалды атмосфералық коррозия – металдың беткі қабатында жұқа көрінбейтін ылғалдылық қабыршығынан болатын коррозия. Ол ауаның ылғалдылығы 100 %-дан төмен болғанда капиллярлы, адсорбциялы немесе химиялық конденсациясы нәтижесінен болатын коррозия.

Үйкелу әсері (үйкелудегі коррозия) – металға басқа қатты дененің коррозиялық ортаның болуымен немесе сұйық немесе газ тәрізді коррозиялық ортаның өзінің үздіксіз әсерінен тотық қорғаушы қабыршығының тозу салдарынан механикалық үйкеліске ұшырауы.

Шыны эмаль – бұл бейорганикалық немесе силикатты массасына жентелген (фриттелген) жұқа қабатты жабу түрінде металды бұйымның бетіне жұқа ұсақталған күйінде қыздырып өңдеумен бекітілетін силикаттық масса.

Электрохимиялық коррозия – бұл металдардың электр өткізгішті ерітінділер – электролиттермен өзара әсерлесу процесі.

Электр коррозиясы немесе сыртқы токтың салдарынан болатын коррозия – сырттан токты ендіргенде туатын коррозияны айтады.

БИБЛИОГРАФИЯЛЫҚ ТІЗІМ

1. Шлугер М.А., Ожогин Ф.Ф., Ефимов Е.А. Коррозия и защита металлов. – М.: Металлургия, 1981.
2. Рахманқұлов Д.Л., Зенцов В.Н. и др. Ингибиторы коррозии. – Т.3. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии. – М.: Интер, 2005.
3. Аханбаев К. Химия. Жоғары оқу орындарында дайындау бөлімдерінің тыңдаушыларына арналған / Оқу құралы. – Алматы: Ана тілі, 1993.
4. Защита трубопроводов от коррозии. – Т.1 /Уч. пособие. Ф.М.Мустафин, М.В.Кузнецов, Г.Г.Васильев и др. – СПб.: Недра, 2005
5. Мустафин Ф.М., Кузнецов М.В., Васильев Г.Г. и др. Защита трубопроводов от коррозии. – Т.2 /Уч. пособ. – СПб.: ООО «Недра», 2007.
6. Corrosion Engineering, Mars G. Fontana, McGraw-Hill, Third Edit, 1987.
7. Экилик Г.Н. Электрохимические методы защиты металлов/Уч. пособ. – Ростов-на Дону, 2004.
8. Медведев М.Л. Коррозия и защита оборудования при переработке нефти и газа. – М.: Нефть и газ, 2005.
9. Медведев М.Л. Основы электрохимической коррозии и защиты оборудования при транспорте и хранении нефти и газа. – М.: Нефть и газ, 2004.
10. Фокин М.Н., Жигалова К.А. Методы коррозионных испытаний металлов. – М.: Металлургия, 1986.
11. Тойбаев Ы.Қ., Жұбанов Қ.А., Садықов Ү.Ә., т.б. Химиялық технология негіздері: Оқу құралы. – Алматы: ҚазҰУ, 2008.
12. Структура и коррозия металлов и сплавов/Справка под ред. Е.А. Улякин. – М.: Металлургия, 1989.
13. Томашов Н.Д., Чернова Г.Т. Теория коррозии и коррозионно-стойкие конструкционные сплавы. – М.: Металлургия, 1986.
14. Гоник А.А. Коррозия нефтепромыслового оборудования и меры ее предупреждения. – М.: Недра, 1976.

15. *Семенова И.В., Флорианович Г.М., Хорошилов А.В.* Коррозия и защита от коррозии / под ред. И.В. Семенова. – М.: Физматлит, 2002.

16. *Дизенко Е.И., Навоселов В.Ф., Тугунов П.И., Юфин В.А.* Противокоррозионная защита трубопроводов и резервуаров: Учеб. – М.: Недра, 1978.

17. *Стрижевский И.В. и др.* Защита подземных металлических сооружений от коррозии. Справка. – М.: Стройиздат, 1990.

18. *Мәшеков С.Ә.* Материалтану: Оқу құралы. – Т1. – Алматы: ҚазҰТУ, 2010.

19. *Мәшеков С.Ә.* Материалтану: Оқу құралы. Т2. – Алматы: ҚазҰТУ, 2010.

20. Коррозия: материалы, защита // Изд-во: Науки и технологии. – Вып. 2004–2011 гг.

21. *Дьяков В.Г.* Легированные стали для нефтехимического оборудования. – М: Машиностроение, 1971.

22. *Самсаев М.Б., Деграф Г.А., Сыздықов О.* Материалтану және конструкциялық материалдар технологиясы: Оқу құралы. – Алматы: Агроуниверситет, 2001.

23. *Виноградова С.С., Кайдриков Р.А., Журавлев Б.Л., Светлаков А.П.* Физические методы в коррозионных исследованиях: Учеб. пособ. – Изд-во КГТУ, 2003.

24. *Шоқобаева Г.Т.* Коррозия и защита металлов: Учеб. пособ. – Алматы: КазНТУ, 2005.

25. *Мурзахметова Ұ.А.* Коррозия және материалдарды қорғау: Оқу құралы. – Алматы: ҚазҰТУ, 2011.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ.....	3
1. Металл коррозиясы туралы жалпы мәліметтер.....	5
1.1. Коррозиялық процестердің топталуы.....	6
1.2. Коррозиялық процестің термодинамикасы мен кинетикасы.....	13
2. Металдардың электрхимиялық коррозиясы.....	18
2.1. Металдардың электрхимиялық коррозиясының механизмі.....	18
2.2. Электродтың потенциалдары.....	22
2.3. Металдың тепе-тең (қайтымды) электродты потенциалы.....	25
2.4. Коррозиялық гальвани элементтері.....	30
2.5. Электродты процестердің поляризациясы.....	33
2.6. Металдың бәсеңділігі.....	39
3. Әртүрлі жағдайлардағы металдар коррозиясы.....	46
3.1. Металдардың атмосфералық коррозиясы.....	46
3.2. Теңіз суындағы металл коррозиясы.....	50
3.3. Металдың жер асты коррозиясы.....	53
3.4. Металдардың биохимиялық коррозиясы.....	56
3.5. Күкірт-сутекті ортадағы металдар коррозиясы.....	58
4. Стрестік металл коррозиясы.....	62
4.1. Кернеу салдарынан болатын коррозия.....	62
4.2. Металдардың коррозиялық жарылысы және босансумен қажуы.....	64
4.3. Кезбе токтермен металдар коррозиясы.....	67
5. Металды құрылғыны коррозиядан электрхимиялық қорғау.....	72

5.1.	Металдарды коррозиядан қорғау тәсілдерінің топтамасы.....	72
5.2.	Коррозиядан қорғаудың электрхимиялық әдістерінің әсер ету принципі.....	74
5.3.	Сыртқы токпен катодты қорғау.....	76
5.4	Протектор көмегімен катодты қорғау (протекторлы қорғау).....	85
5.5	Анодты қорғау.....	92
6.	Металды құрылғыларды коррозиядан бәсеңді әдіспен қорғау.....	97
6.1.	Қорғаушы қаптамаларға қойылатын негізгі талаптар.....	97
6.2.	Полимерлі қорғаушы жабулар.....	99
6.3.	Мастикалы қорғаушы жабулар.....	101
6.4.	Минералды материалдар негізіндегі қорғаушы жабулар.....	103
6.5.	Лакты-бояғыш жабулар.....	104
6.6	Металды жабулар.....	107
7.	Коррозия ингибиторлары.....	113
7.1.	Ингибиторлар туралы жалпы түсініктеме.....	113
7.2.	Анодты ингибиторлар.....	115
7.3.	Катодты ингибиторлар.....	118
7.4.	Органикалық ингибиторлар.....	119
7.5.	Атмосфералық коррозияның ингибиторлары.....	120
	Қорытынды.....	124
	Глоссарий.....	125
	Библиографиялық тізім.....	129

Оқулық басылым

Шоқобаева Гүлнар Төлеуқызы
Мурзахметова Ұлбала Асқарбекқызы
Шалахметова Сәуле Абдрахманқызы

МАТЕРИАЛДАР КОРРОЗИЯСЫМЕН КҮРЕСУ

Оқу құралы

РБ бастығы	<i>З.А. Ғұбайдулина</i>
Редакторы	<i>Т.С. Жақсыбаева</i>
Компьютерде беттеген	<i>Л.П. Өмірбекова</i>

Басуға қол қойылды 26. 06. 2013 ж.
Пішімі 60x84 1/16. №1 баспаханалық қағаз.
Көлемі 8,3 есепті баспа табақ. Шартты баспа табағы 7,7.
Таралымы 300 дана. Тапсырыс № 131.
Бағасы келісімді.

Қ.И. Сәтбаев атындағы
Қазақ ұлттық техникалық университетінің басылымы,
Ақпараттық-баспа орталығы.
Алматы қ., Сәтбаев көшесі, 22

ISBN 978-601-228-524-6



9

7 8 6 0 1 2 2 8 5 2 4 6