ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

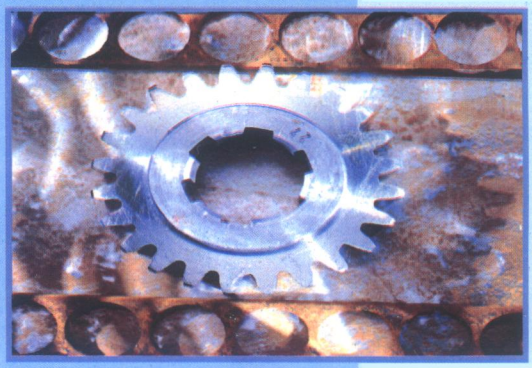
МИНИСТЕРСТВО ОБРАЗОВАНИЯ И НАУКИ
РЕСПУБЛИКИ КАЗАХСТАН

Қ.И.СӘТБАЕВ АТЫНДАҒЫ ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ
КАЗАХСКИЙ НАЦИОНАЛЬНЫЙ ТЕХНИЧЕСКИЙ УНИВЕРСИТЕТ
ИМЕНИ К.И.САТПАЕВА

ҚАЗ ҰТУ

Ұ.А. Мурзахметова

КОРРОЗИЯ ЖӘНЕ МАТЕРИАЛДАРДЫ ҚОРҒАУ



ҚАЗАҚСТАН РЕСПУБЛИКАСЫ
БІЛІМ ЖӘНЕ ҒЫЛЫМ МИНИСТРЛІГІ

Қ.И.СӘТБАЕВ атындағы
ҚАЗАҚ ҰЛТТЫҚ ТЕХНИКАЛЫҚ УНИВЕРСИТЕТІ

Ұ.А. Мурзахметова

КОРРОЗИЯ ЖӘНЕ МАТЕРИАЛДАРДЫ ҚОРҒАУ

Университеттің Ғылыми-әдістемелік кеңесі
оқу құралы ретінде ұсынған

Алматы 2011

ЖОК 620.1 (075.8)
ББК-34.66я73
М 79

М 79 **Мурзахметова Ұ.А.** Коррозия және материалдарды қорғау. Оқу құралы. – Алматы: ҚазҰТУ, 2011. 154 б.
Сурет-19. Кесте-12. Әдебиеттер тізімі – 17 атау.

ISBN 978-601-228-278-8

Материалдар - металды материалдардың сыртқы орталармен өзара әсерлесуінің салдарынан әр түрлі бұзылыстарға ұшырайды. Демек, металды материалдарда химиялық және электрохимиялық коррозия жүреді. Осы коррозиялық процестердің салдарынан пайда болатын бұзылу түрлерін, яғни механикалық бұзылу, механикалық тозу (үйкелу) салдарынан болатын материалдардың эрозиясы мен коррозиясын қарастырады. Сонымен қатар, химиялық және электрохимиялық коррозияның теориялық негіздерін, электродты процестердің кинетикасы мен термодинамикасын, коррозиялық процестердің классификациясын, коррозия процесінің жүруіне әсер ететін әр түрлі факторлардың әсерлерін де береді. Мұнда түрлі жағдайлардағы коррозияны және металл материалдарын коррозия түрінен қорғау әдістерін толық қарастырады.

Оқу құралы жоғары оқу орындарындағы материалтану және жаңа материалдардың технологиясы, металлургия және машинажасау мамандықтары студенттеріне арналған.

ББК-34.66я73

Рецензенттер: *Ә.Ө. Байқоңырова*, техн., ғыл., док-ры, профессор;
М.М. Молдабаев, техн., ғыл.,канд., аға ғылыми қызметкер;
Қ.К. Елемесов, техн., ғыл., канд., доцент.

Қазақстан Республикасы Білім және ғылым министрлігінің 2011 жылғы жоспары бойынша басылды.

© Мурзахметова, 2011
© ҚазҰТУ, 2011

ISBN 978-601-228-278-8

КІРІСПЕ

Металл коррозиясы – металл немесе қорытпаның қоршаған ортамен физика-химиялық және химиялық өзара әсер ету салдарынан, әрекеттескен металл (қорытпа) мен ортаның немесе оның техникалық жүйесінің функционалдық қасиеттерінің төмен болуына әкеледі.

Коррозия – латынның «corrodo» – «жемірілу» немесе «corrosio» – бұзылу не мүжілу деген сөзінен шыққан. Өзара әсерлесу негізі – химиялық және электрохимиялық реакциялардың жүруі болып табылады. Кейде ол механикалық әсердің де салдарынан болады. Сондықтан, материалдың түрлі ортаның әсеріне қарсылық көрсету қабілеттілігі, коррозияға төзімділік немесе материалдың химиялық кедергісі деп аталады. Коррозияға ұшырайтын металды – *коррозияланатын металл*, ал коррозиялық процесс жүретін ортаны – *коррозиялық орта* деп атайды.

Коррозиялық процесс салдарынан металл толығымен немесе жартылай бұзылуы мүмкін. Металл мен коррозиялық ортаның өзара әсерлесуі нәтижесінде пайда болған химиялық қосылыс – *коррозия өнімі* болып табылады. Коррозия өнімі – металдың беткі қабатында тотықты қабыршық, кеуекті қабаттар немесе тат түрінде кездеседі. Металл бетінің адгезиялық дәрежесіне байланысты әр түрлі жағдайлар байқалады. Мысалы, темір қорытпаларының беткі қабатындағы таты металға тереңірек еніп, кеуектелуіне әкеледі. Ал оның әрі қарай дамуы салдарынан, тесікті бұзылыс береді. Керісінше, алюминийдің тотықтануы, оның беткі қабатында тығыз, әрі бірқалыпты тотықты қабыршық пайда болуын металды бұзылудан қорғайды.

Сонымен, ***корррозия*** – физика-химиялық процесс, ал оның коррозиялық жүру заңдылығы, гетерогендік жүйедегі термодинамика мен кинетиканың жалпы заңдылықтарымен

анықталады. Ол сыртқы (температура, қысым, т.б.) және ішкі (құрамы, құрылымы, т.б.) коррозиялық себептерге байланысты.

Еліміздің кәсіптік потенциалының дамуына және қайсыбір белсенді орталарда металды құрылғыларды қолданатын салаларда металдың қажеттілігінің өсуіне, металл қорын сақтауға, сонымен қатар құрылғылық материалдарға қойылатын талаптар, тек механикалық және технологиялық қасиеттеріне ғана емес, бұйымның коррозиялық төзімділігіне, сенімділігіне және ұзақ уақыт жұмыс жасауына да байланысты. Осы мәселелерге жауап беру үшін, коррозиялық процестердің жүру механизмдерін қарастырамыз.

Көптеген металдар (алтын, күміс, платина, мыстан басқа) табиғатта иондық күйде: оксидтер, сульфидтер, карбонаттар түрінде кездеседі. Бұл күйдегі кендер өте тиімді, өйткені олар ішкі энергиясының аздығымен сипатталады. Оны металды кеннен бөліп алуда және оның коррозия кезінде байқауға болады. Қосылыстан металл алуда жұтылған энергия мен еркін металдың энергиясы, металды қосылыстың энергиясына қарағанда жоғары екенін көруге болады. Осының салдарынан коррозиялық белсенді ортамен байланыста болатын металл, энергияның аз мәнімен тиімді энергетикалық күйге өтуге тырысады. Демек, коррозияның пайда болуының ең негізгі себебі – берілген ортада металдың термодинамикалық тұрақсыздығы.

Металл коррозиясының себебі – сыртқы ортамен химиялық немесе электрохимиялық өзара әрекеттесуі, ол металдар мен қорытпалардың радиоактивті ыдырау процесі мен эрозиядан (металдардың үйкелу, шлифтелу салдарынан механикалық бұзылу), коррозиялық процестерді шектейді.

Коррозиялық процесс – металл мен қоршаған орта сияқты екі фазалардың шекараларында жүреді. Яғни, сұйық немесе газды ортаның металмен өзара әрекеттесуінің гетерогендік процесі болып есептеледі.

Металдар коррозиясы көп не аз дәрежеде болса да, барлық жерде кездессе, демек металдарды өңдегенде не металл бұйымдар

мен конструкцияларды қолдану кезінде де коррозиялық процесс жүреді.

Арнаулы коррозияға, қызуға төзімді және қызуға берік болаттар мен қорытпаларды, материалтану және жаңа материалдар технологиясы бойынша даярланатын мамандар «Өндірістік түсті металдардың қорытпалары», «Материалдарды термиялық өңдеу» және «Арнаулы болаттар мен қорытпалар» пәндерінде оқып үйренеді. Студенттер арнаулы қызметтік қасиеттері бар болаттар мен қорытпаларды қызуға төзімді элементтермен легірлеу принципін, легірлеуші элементтердің құрылымы мен қасиеттерін қарастыруда, «Коррозия және металдарды қорғау» пәнінен алған білімін қолданады.

I ТАРАУ

МЕТАЛЛ КОРРОЗИЯСЫНА ЖАЛПЫ СИПАТТАМА

Техникада қолданылатын материалдар жұмыс жасау кезінде түрлі коррозиялық бұзылыстарға ұшырайды. Осының салдарынан осы материалдардың механикалық қасиеттері төмендеп, жұмыс жасау мерзімі әлдеқайда кемиді. Ал өндірістің өнімі ластанып, сапасы төмендеп, материалдың сыртқы түрі мен пішіні нашарлайды. Көптеген құрылғылық материалдар түрлі бұзылу түрлеріне ұшырайды, олар: *механикалық тозу, үйкеліп тозу* салдарынан болатын *материал эрозиясы, биологиялық бұзылу*. Механикалық үйкелумен тозуға қарағанда, коррозиялық процесс – химиялық реакциялардың жүруі салдарынан металл атомдары металдық күйден, химиялық күйге өту арқылы жүреді.

Металды коррозиядан қорғау мәселесі, металдарды қолданудың бастапқы кезінен-ақ басталған. Адамдар металдарды атмосфералық коррозиядан әр түрлі майлардың көмегімен, кейінірек басқа металдармен қаптау, сонан кейін жеңіл балқитын қалайыға батырумен сақтаған. Ежелгі грек тарихшысы Геродоттың (б. д. дейінгі V ғ.) және ежелгі Рим ғалымы Үлкен Плиний (б. д. дейінгі I ғ.) еңбектерінен темірді тот басудан сақтау үшін қалайыны қолданғанын білеміз. Қазіргі кезде коррозиямен күрес жан-жақты жүргізілуде, яғни материалдың коррозиялық тұрақтылығына әсер ететін металды, бұйым жұмыс жасайтын ортаны өзгертеді.

1.1. Коррозиялық процестің термодинамикалық жағдайы

Өндірісте қолданылатын техникалық металдар үшін атмосфералық жағдайда, металдық күй термодинамикалық жағынан тұрақсыз болады. Металдардың металдық күйден – иондық күйге өтуі, металдар үшін әр түрлі. Бұл берілген ортада сәйкес реакциялардың жүруі кезінде еркін энергияның кемуімен анық сипатталуы мүмкін.

Изобарлы-изотермиялық потенциал немесе Гиббс энергиясы – коррозиялық процестің жүру мүмкіншілігінің критерийі болып, ол мына формуламен беріледі:

$$\Delta G = \Delta H - T\Delta S.$$

мұндағы ΔH – коррозиялық процестің жылулық әсерін анықтайтын, энтальпия;

ΔS – жүйенің энтропиясының өзгерісі.

Коррозиялық процестің өзіндік жүру шарты $\Delta G_T < 0$ болып табылады.

ΔG_T мәні оң мәнді болса, металл коррозиясының өнімі түзіледі де, өзіндік процесс қорғаушы бола алады. Егер G_1 заттың бастапқы Гиббс энергиясы, ал G_2 – реакция өнімінің Гиббс энергиясы болса, онда энергия өзгерісі мынанған тең: $\Delta G = G_2 - G_1$.

Өзіндік процестер тек Гиббс энергиясы кем болған жағдайда ғана жүреді, демек $G_1 > G_2$ немесе $\Delta G_T < 0$ болады.

Көптеген жағдайда металды қосылыстар үшін ΔG_T мәні теріс болады. Онымен сәйкес қосылыстардың түзілуімен, металдың тотығу реакциялары өзіндік процесс болып жүретіндігін көреміз. Мысалы: ΔG^0_{298} = –318,19 кДж/моль мәні $Zn + 1/2O_2 \rightarrow ZnO$ реакциясына тиісті, мырыш өзіндік тотығады. ΔG_T мәні аз болған сайын, солғырлым металл коррозиясына ұмтылады. Сонымен, сілтілі ортада алюминий (ΔG^0_{298} = –1141,3 кДж/моль) тұзды ортадағы темірге қарағанда (ΔG^0_{298} = –304,2 кДж/моль) белсенді коррозияланады.

Н.Д. Томашов барлық металдардың термодинамикалық тұрақсыздығын дәрежесіне байланысты бес топқа бөледі.

1. Өте тұрақсыз металдар (асыл емес металдар): Li, Rb, Cs, Ba, Sr, Ca, Na, Mg, Al, Ti, Zr, Mn, Cr, Zn, Fe. Бұл элементтер тіпті бейтарап сулы орталарда да коррозиялануы мүмкін.

2. Термодинамикалық тұрақсыз металдар (асыл емес металдар): Cd, In, Co, Ni, Mo, Pb, W. Оттегісі жоқ кезінде бейтарап орталарда тұрақты болады.

3. Жартылай термодинамикалық тұрақты металдар (жартылай асыл металдар): Bi, Sb, Re, Cu, Tc, Ag, Rh. Тұзды және бейтарап орталарда оттегісі жоқ кезінде тұрақты.

4. Термодинамикалық тұрақтылығы жоғары металдар (асыл металдар): Hg, Pd, Ir, Pt.

5. Өте тұрақты металдар: Au.

Төртінші және бесінші топтың кейбір металдарын ылғалды атмосферада тұрақты деп қарастыруға болады. Мұндай болатын болса, онда біз неге темір мен оның қорытпаларын, тіптен алюминий, магний, титан және олардың қорытпаларын техникада кеңінен қолданамыз? Оның себебі мынанда: термодинамика коррозиялық процестің принципиальды жүру ықтималдылығын бақылағанмен, нақты жағдайдағы оның жылдамдығы туралы ешқандай мәлімет бермейді.

Коррозияның нақты жүру жылдамдығын көптеген себептермен анықтауға болады. Мысалы, металдың беткі қабатының күйі және оның құрылымының ерекшелігімен, температурамен, коррозиялық ортаның құрамы және жүру жылдамдығымен, механикалық кернеулігі, т.б. анықталады.

1-кестеде әр түрлі жағдайдағы біршама техникалық маңызды металдар үшін еркін энергияның өзгеру шамалары келтірілген. Онда «минус» белгісі, еркін энергияның кемуіне сәйкес. Демек, иондық күйге өтудің термодинамикалық мүмкін екендігін көрсетеді. Осындай коррозиялық процестің мүмкіншілігі артқан сайын, еркін энергия ерекше кеми бастайды. «Плюс» белгісі, еркін энергияның артуына сәйкес, осы реакцияның өзіндік жүру мүмкіншілігінің жоқтығын көрсетеді.

1-кесте

Тұрақты қысым мен температурада металдың иондық күйге өту реакциясы кезіндегі еркін энергияның (изобаралық потенциалдың) өзгерісі

Реакция	1 г – эквивалент металдың иондық күйге өтуіндегі еркін энергияның өзгерісі, ккал	
	Сутегі бөліну жағдайында, pH = 0 болғанда	Оттегі сіңірілу жағдайында, pH = 7 болғанда
$K \rightarrow K^{+}$	– 67,4	– 86,2
$Ca \rightarrow Ca^{++}$	– 63,3	– 85,1
$Na \rightarrow Na^{+}$	– 62,5	– 81,3
$Mg \rightarrow Mg^{++}$	– 54,6	– 73,4
$Al \rightarrow Al^{+++}$	– 38,4	– 57,2
$Mn \rightarrow Mn^{++}$	– 27,1	– 45,9
$Zn \rightarrow Zn^{++}$	– 17,9	– 36,7
$Cr \rightarrow Cr^{+++}$	– 17,1	– 35,9
$Fe \rightarrow Fe^{++}$	– 11,6	– 30,4
$Cd \rightarrow Cd^{++}$	– 9,2	– 28,0
$Co \rightarrow Co^{++}$	– 6,4	– 25,2
$Ni \rightarrow Ni^{++}$	– 5,7	– 24,5
$Sn \rightarrow Sn^{++}$	– 3,13	– 21,93
$Pb \rightarrow Pb^{++}$	– 2,90	– 21,7
$H \rightarrow H^{+}$	± 0,00	– 18,8
$Cu \rightarrow Cu^{++}$	+ 7,78	– 11,02
$Hg \rightarrow ½Hg^{++}$	+ 16,65	– 2,25
$Ag \rightarrow Ag+$	+ 16,76	– 2,04
$Pd \rightarrow Pd^{++}$	+ 22,75	+ 3,95
$Ir \rightarrow Ir^{+++}$	+ 23,06	+ 4,26
$Pt \rightarrow Pt^{++}$	+ 27,4	+ 8,6
$Au \rightarrow Au^{+++}$	+ 34,5	+ 15,7

Еркін энергияның шамасы оң мәнді болатын материалдар, оттегіні сіңірумен (Au, Pt, Ir, Pd) иондық күйге өту реакциясы жүреді. Олар табиғатта таза металдың сом тумасы күйінде кездеседі. Мұндай металдар – *асыл металдар* деп аталады. Оттектің иондалуынсыз реакцияның жүруі кезінде, еркін

энергияның мәні оң болатын металдар, яғни сутегі ионының разрядталуы жағдайында (Cu, Hg, Ag), *жартылай асыл металдар* деп аталатын металдың табиғаттық кенінің бір бөлігі, сом тумасы түрінде болады. Ал барлық қалған асыл емес металдардың иондалу реакциясының мәні – теріс, табиғатта кендер мен тұздар түрінде кездеседі.

Металдардың термодинамикалық тұрақтылығын сипаттайтын металдар, осы металдардың коррозиялық сипаттамасын да береді. 1-кестенің жоғарғы жағында орналасқан металдардың (K, Na) коррозияға төзімділігі өте нашар, ал төменгі бөлігіндегі металдардың (Pt, Au) коррозияға тұрақтылығы керісінше, өте жоғары. Бірақ, кестеде көрсетілген металдардың коррозиялық тұрақтылығының мәні, жуық шамамен берілген. Ол коррозия процесінің нақты жылдамдығымен, берілген коррозиялық реакцияның еркін энергиясының кемуімен анықталмайтындығымен түсіндіріледі. Мысалы, мырышқа қарағанда, алюминийдің коррозияға ұшырау ықтималдылығы жоғары, ал хромның термодинамикалық тұрақтылығы темірге қарағанда жоғарырақ. Демек, атмосфералық ортада оның коррозияға төзімділігі жоғары болады.

Термодинамика есебі – коррозияның жүруі ықтимал ма, әлде коррозиялық процестің жүруі мүмкін бе, соны анықтауға мүмкіндік береді. Бірақ, ол коррозия жылдамдығы туралы нақты мәліметтер бермейді. Демек, коррозияның тек қауіпті екенін ғана бағалайды. Металдың термодинамикалық потенциалының мәнін, процестің қозғаушы күшін бағалау үшін қолданады. Сонымен, ΔG_T мәнін біле отырып, коррозиялық процестің жүру ықтималдылығын анықтауға болады.

Коррозиялық процестің жылдамдығы, әр түрлі себептердің әсеріне байланысты. Атап айтқанда, металл табиғатына, оны алу технологиясына, қорытпаның құрамына, құрылымының түріне, ішкі кернеуге, белсенді ортаның құрамын сипаттайтын ішкі және беткі күйлерге, процестің жүру шартына (температураға, қысымға, гидродинамикалық шартқа) байланысты. Осы коррозиялық процестің жылдамдығы туралы ақпараттарды,

термодинамикалық бағалау және процесс жүрісіне қорытынды беретін түрлі себептердің әсерін зерттейтін кинетикалық аймағын бағалаумен алуға болады.

Коррозиялық процесс, қатты заттың газ немесе сұйықтармен өзара әсерлесуі кезінде фазаларды бөлетін шекараларда жүреді. Мұндай механизмді – *гетерогендік механизм* деп атайды. Ол мына сатылардан тұрады:

- әсер ететін заттарды, фазаларды бөлетін беткі қабатқа тасымалдаудан;
- химиялық өзара әрекеттесуден;
- реакциялық аймақтан реакция өнімін әкетуден.

Бұл сатылардың әрқайсысы жеке жүре алатын сатылар, олар бірінен соң бірі немесе бір-біріне параллель жүреді. Коррозия жылдамдығы, сол процестердің жүрісімен анықталады.

1.2. Коррозиялық процестің классификациясы

Коррозия процесі – металдың беткі қабатынан басталып, тереңірек еніп таралады. Осы жағдайда металдың түрі бұзылады. Бұл бұзылыстар төмендегі топтарға бөлінеді:

- *механикалық бұзылыс* – ол әр түрлі сырттан түсірілген динамикалық күштердің салдарынан болады. Мысалы, біліктердің істен шығуы, қалың сымдардың үзілуі, т.б. Бұзылудың бұл түрі – қайтымды процесс. Өйткені, механикалық бұзылуларды қайта жөндеп немесе құрылымдық бөлшектерді қайта балқытып, жаңа бөлшектер алады.
- *металл эрозиясы* – материалдардың бірте-бірте механикалық жолмен тозуы. Бұзылыстың бұл түрі қайтарылмайтын процесс. Бұл жағдайда үйкеліп тозған бөлшектерді (мысалы, электрлік жүргіштердің қос дөңгелектерінің қашалуы, подшипниктердің тозуы, рельстердің мүжіліп үгілуі) қайта жөндеуге келмейді.
- *биологиялық жемірілу* – бактериялар мен насекомдардың салдарынан, бөлшектердің жемірілуі.

- *коррозиялық бүліну* – ең белсенді коррозиялық процесс. Бұл – бүлінудің халық шаруашылығына көп залал келтіретін түрі, әсіресе оның экономикалық қосымша шығындары жоғары.

Жалпы коррозиялық процесс жүру механизмі, жүру шарты және бұзылу сипаты бойынша классификацияланады.

Жүру механизмі бойынша коррозиялық процесті – *химиялық* және *электрхимиялық* деп бөлуге болады.

Химиялық коррозия – гетерогендік реакцияның таза химиялық кинетиканың негізгі заңдылықтарына бағынады және құрғақ ортада жүретін коррозия түріне жатады (электролит емес немесе құрғақ газдардағы коррозия).

Электрхимиялық коррозия – электрхимиялық кинетика заңдылықтарына бағынады және электр тогымен жүретін коррозия жағдайына жатады (мысалы, электролиттегі металдың коррозиясы).

Жүру шарты бойынша коррозиялық процестің мына түрлері болады.

Газ коррозиясы – көбіне жоғарғы температурада, беткі қабатының ылғалдылық конденсациясының толық болмаған жағдайында жүреді.

Электролит еместегі коррозияға – белсенді органикалық заттардың металға әсер ету жағдайларында болатын коррозия жатады. Оның электр өткізгіштігі жоғары емес (мысалы бензиндегі, керосиндегі, мұнайдағы коррозия).

Электролиттегі коррозия – коррозияның кеңінен тараған түрі. Ортаның химиялық сипатына байланысты – қышқылды, сілтілі, тұзды, теңізді, т.б. коррозия болып бөлінеді. Ол, металдың беткі қабатына белсенді ортаның әсер ету шартына байланысты. Коррозияның бұл түрінің тағы да қосымша сипаттамасы бар: толық батыру кезіндегі коррозия, ауыстырмалы батыру немесе су сызығы (ватерлиния) бойынша болатын коррозия, ауыстырмалы

батыру кезіндегі коррозия, тынық электролиттегі коррозия, араластыру кезіндегі коррозия, т.с.с.

Топырақты, жер бетіндегі немесе жер астындағы коррозияға – металға жердің немесе топырақтың әсері кезінде пайда болатын коррозияны жатқызады (мысалы, жер астында жатқан құбыр немесе жоғарғы вольтты электр тогының өту сымының бұзылуы).

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

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

Әр түрлі токтың салдарынан болатын коррозия – түрлі (адасу) токтардың әсерінен болатын металдың коррозиясы. *Әртекті ток* деп –электрлік тізбектен немесе кез келген токтан шығып, оның жерге өтуін айтады. Металды құрылғыларға түйісіп, металдан жерге немесе суға шығатын жерінде коррозияны тудырады (жер астындағы құбырдың коррозиясын тудырады).

***Контактылы* (түйісу) коррозия** – берілген электролитте әр түрлі стационарлы потенциалы бар металдың байланысымен туатын электрхимиялық коррозия (мысалы, мыста бөлшектермен байланыста болатын алюминийден дайындалған бөлшектердің теңіз суындағы коррозиясы);

Кернеу салдарынан болатын коррозия – коррозиялық орта мен механикалық кернеудің бір уақытта әсер етуінен болатын коррозия. Түсірілген күш периодты өзгере ме, әлде көбірек немесе азырақ тұрақты ма – бұл ендірілген күшке немесе ішкі кернеудің әсерінен туатын кернеулер, мына жағдайлар бойынша бөлінеді: күштің периодты өзгеруінен немесе коррозиялық қажудан болатын коррозия, сыртқы созылған кернеуден коррозиялық жарылу және ішкі созылған кернеуден коррозиялық жарылу. Көптеген инженерлік құрылғылар – көпірлер, шахталы арқандар, біліктер, үлкен қысымды қазандар – осы типті коррозиядан жиі бұзылады.

Биокоррозия – мұны кейбір жағдайларда, жерасты коррозиясы немесе микроорганизмдер бөлінгенде, өнімнің қатысымен коррозия процесін жылдамдататын электролиттегі коррозиялардан байқауға болады.

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

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

Саңылаулы коррозия – бөлек-бөлек бұйымдар арасында тесіктер мен саңылауларда болатын коррозия (мысалы судағы, болатты құрылғылардың бұрандамалы және фланецті қосылыстары.

Фреттинг коррозиясы – коррозиялық ортада екі беттің бір-бірімен тербелісті араласуы кезінде металдың бұзылуын көрсететін коррозия (мысалы серіппенің, болт басының, подшипник қондырғысы бөлшегінің коррозиясы).

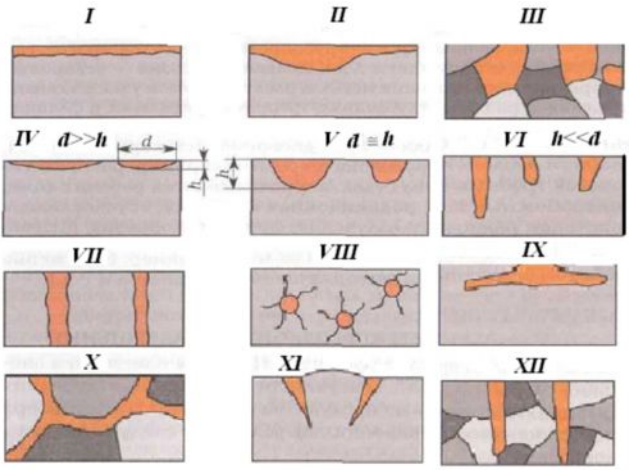
Коррозиялық бұзылу ***сипаты бойынша*** – *тұтас* немесе *жалпы* және *жергілікті* коррозия болып бөлінеді.

Жалпы коррозия – металдың барлық беті бойынша біртегіс және біртегіс емес болып бұзылудың таралуы (1 – I, II-сурет).

Жергілікті коррозия кезінде металдың бөлек беткі қабаттары бұзылады. Жергілікті коррозияның бұзылу дәрежесі біркелкі емес (1, III – XII сурет).

Дақ түріндегі коррозия – металдың беткі қабатының бөлек бөлімшелерінің азырақ тереңділікке бұзылуын көрсететін коррозия (мысалы, теңіз суындағы жездің коррозиясы).

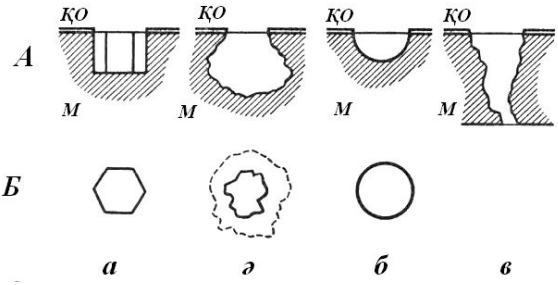
Эрозия түрінде коррозия – дақ түріндегі коррозиядан, металл қабатына үлкен тереңділікке өтуімен ерекшеленеді (мысалы, топырақтағы болаттың коррозиясы).



1-сурет. Коррозиялық бұзылу сипаты: *біртегіс – I; біртегіс емес – II; жинақты – III; дақты – IV; жаралы – V; питтингілі – VI; тесікті – VII; жіп тәрізді – VIII; беткі қабаттың астындағы – IX; кристаларалық – X; үшкір – XI; жарылысты –XII; d және h – коррозиялық бұзылыстың диаметрі мен тереңдігі*

Питтингілік коррозия (питтинг, ағылшынның pitting – шұңқырлы тесіктермен қапталу деген сөзінен шыққан) металдың беткі қабатында нүкте түрінде бұзылуы. Ол көбіне тесікке айналады (мысалы, теңіз суындағы тоттанбайтын болаттың коррозиясы). Питтингі көбіне қорғаушы қабатта, яғни ішкі кернеу салдарынан болатын жарықтан, кеуектен, ұсақ қосылыстардан түзіледі. Питтингі өте жұқа бөлшектен (мембраннан) және ықшам сызбалы сымдардан бастап, қалың қабатты қондырғыларды, ыдыстар мен құбырларды да бұзады. Коррозияның осы түрінен бұзылған химиялық және энергетикалық жабдықтар 15 – 50% құрайды. Питтингілі коррозиядан коррозиялық жарықтар дамиды да, оның қауіптілігін арыттырады (2-сурет). Питтингілі коррозияда анодты реакция жүреді $M = M^{z+} + ze$ (z – ионның заряд саны).

Металдың $E_{пк}$-сының шамасы – оның табиғатына, құрамына, ерітіндінің *құрамына* c_A концентрациясына және анион активаторлардың табиғатына байланысты. Кәдімгі температурада сулы ерітіндіде галогенид-ионының $E_{пк}$ шамамен 0,1В-ке c_A концентрациясының өсуімен төмендейді. Ал Cl^-, Br^-, I^- қатарында Fe, Zr, Al және басқаларында өседі, ал кейбір металдарда Ti, Nb, Ta олар төмендейді.



2-сурет. А және В жобасындағы қимасы мен питтингілі пішінді коррозия:
а – кристаллографиялық қимасымен; ә – жара типтес; б – ішкі жылтыр бетімен жарты сфера; в – металды қабырғаның тесілуі; М – металл, ЗС – қорғаушы қабат

Кристаллитаралық коррозия (КАК), 1, Х – суретте көрсетілгендей, жергілікті коррозияның ең қауіпті коррозиясы. Ол металл түйіршігін бұзбай, төзімділігі азырақ шекаралары арқылы тереңірек енеді. Металдар мен қорытпаларға сырттан күш түсіруде, металл мен қорытпалардың механикалық қасиеттері (беріктігі мен пластикалылығы) айрықша бұзылады. Әсіресе, осындай коррозиялық бұзылудан кейін материал ұнтаққа айналуы да мүмкін. Кристаллитаралық коррозияға көптеген темір негізіндегі қорытпалар (соның ішінде, ферритті, аустенитті, аустенитті-ферритті, т.б. болаттар), никель, алюминий, т.б. материалдар ұшырайды. Коррозияның бұл түрі электрхимиялық процесс болып табылады. Осы жағдайда қатты ерітінді фазалық түйіршіктерінің шекаралары материалдың

легірлеуші компоненттерінің карбидтерімен байытылып (артық фазалармен), ал түйіршік шекараларын жанайтын бөлімшелер осы компоненттерден кедейленген аймақтар түзілуімен, ыдырау арқылы жүреді. Сол немесе басқа белсенді орталардың әсерінен артық фазалар не көрші аз фазалы аймақтар анодта ериді. Мысалы, коррозияға төзімді болаттарда кристаллитаралық коррозия хроммен байытылған. Атап айтқанда, фазалық түйіршік шекаралырының бойымен хром карбидінің бөлінуі жүреді. Хромы кеміген көрші аймақтар, бәсең күйге өтеді.

Беткі қабат астындағы коррозия – бөлек бөлімшелерде қорғаушы қаптамалардың (қабыршақтар, бояулар, т.б.) бұзылуы кезінде болатын коррозия. Соңдықтан металл беткі қабаттың астында бұзылады. Ал оның өнімі, металл ішінде қалып қояды. Беткі қабат астындағы коррозия көбіне металдың қатпарлануы мен кебуіне әкеледі. Мысал ретінде, металдың беткі қабатында көпіршіктердің пайда болуын келтіруге болады.

Жарылумен жүретін коррозияны – жергілікті коррозияның бір түрі деп қарастыруға болады. Оның коррозиялық бұзылуын, созылған кернеудің үлкен бағытымен анықтауға болады. Бұл жағдайда коррозиялық жырық тек түйіршік шекараларымен таралып қоймай, кристаллит денесін кесіп бөлуі де мүмкін. Коррозиялық қажудан бұзылу – тұрақты созылған кернеуден болатын коррозияда осы типі бойынша жүреді.

Жинақты коррозия – бірнеше құрылымдық құраушылардан тұратын қорытпалар мен қатты ерітінді түрдегі қорытпаларда кездеседі. Бірінші жағдайда, коррозия құрылымдық – таңдаулы, ал екінші жағдайда, компонентті – таңдаулы деп аталады. Құрылымдық – таңдаулы коррозияға мысал ретінде – олеум әсерінен сұр шойынның графиттелуін алады. Онда еру салдарынан, ферритті-перлитті құраушылардан, салыстырмалы жұмсақ графит скелеті пайда болады. Компонентті – таңдаулы коррозияға мысал ретінде – күкірт қышқылының ерітіндісіндегі жездің мырышсыздану процесі жатады. Ол – қорытпаның мырышсыздануы мен беткі қабатта кеуекті тұнбаның пайда болуына әкеледі.

Жергілікті коррозияның ерекшелігі – оның металды құрылғылардың аз аймағын эрозиялауы. Бұл жағдайда металдың еру жылдамдығы, негізгі беткі қабаттың еру жылдамдығынан айрықша жоғары болады. Жергілікті коррозияның металға ену жылдамдығы бірнеше мм/жылына жетеді.

Жергілікті коррозиялық процесс келесі үш сатымен жүреді:

- коррозиялық процестің бастапқы даму сатысы бірқалыпты және біртекті жүрумен сипатталып, ол ошақты локальды коррозияның дамуына өтеді; процестің бұл сатысы өте ұзақ жүреді де, оны индукциялық период деп атайды;
- эрозияның металға ену жылдамдығы, жергілікті коррозияның тұрақты дамуының негізгі сатысы болып табылады, ал осы кезде металдың бұзылу бөлімі белсенді жүреді;
- процесс дамуының соңғы сатысы – металдың бұзылуына әкеледі.

Металдың жергілікті бұзылуы кезінде осы коррозиялық бұзылу түрінен басқа түріне де өтіп кетуі мүмкін. Мысалы, питтингілі коррозия эрозиялы, кристаларалық немесе саңылаулы коррозияның бастапқы сатысына өтуі мүмкін. Сонымен қатар, коррозиялық питтингілігі коррозиясы сияқты, коррозия түрі біртексіз орындарда және әр түрлі қатпарланған жабуларда көбірек дамиды.

1.3. Коррозия жылдамдығын анықтау тәсілдері

Металда жүретін коррозия жылдамдығын әр түрлі теңдеулермен жазып беруге болады. Егер металдың жалпы шығыны қауіпті болса, онда ол бірлік бетке және бірлік уақытқа қатысты металл массасы шығынының массалық көрсеткішімен бағаланады. Мысалы, г/(см^2·сағ) немесе г/(м^2·жыл). Егер металл тесіліп, коррозияға ұшырайтын болса, онда ол тереңділік көрсеткішімен, яғни мм/жылына коррозиялық бұзылудың ену тереңділігімен бағаланады.

Массалық (гравиметрлік) өлшеу тәсілдерінен басқа, коррозия жылдамдығы мен металл шығынын, көлемдік

(волюметрлік) тәсілмен де бағалауға болады. Бұл тәсіл металдың тотығуы кезіндегі газ шығынымен немесе бөлінуімен жүруі мүмкін. Сонымен, атмосфералық коррозия кезінде оттегі шығыны көп, өйткені оттегі шығындалуы кезінде сутегі де бөлінеді. Шығындалған оттегінің немесе бөлінген сутегінің көлемі тотықталған металдың массасына пропорционал. Осы кезде 1 моль шығындалған оттегіге 4 моль металл тотығатындығын, ал сутегі бөлінуде 1 моль сутегі шығынына 2 моль металл тотығатындығын ескерген жөн. Массасын өлшеу мен сынау, көлемін өлшеу мен бағалауға қарағанда дәлірек анықтауға мүмкіндік береді. Коррозия жылдамдығын массалық анықтауда, сынауды тоқтатып, коррозия өнімін тазалап алып тастап, тек содан кейін ғана үлгінің массасын өлшеу керек. Сондықтан, анықталған коррозия жылдамдығының мәні – сыналған периодтың орташа шамасымен беріледі. Ал сынаудың барлық уақыт аралығында, процесс жылдамдығы өзгеріссіз болады деп есептеуге болады. Қайсыбір тұйық жүйедегі газ көлемінің өзгерісін сынауды тоқтатпай-ақ қадағалауға болады. Онымен коррозиялық процестің кинетикасына ақпарат аламыз.

Атмосфералық және қышқылдық коррозия кезіндегі металдың массалық шығынын (г) мына формуламен есептеуге болады:

$$m = \frac{aVA}{V_\mu z}\ ; \qquad (1)$$

мұндағы m – металдың массалық шығыны, г;

V – шығындалған оттегінің немесе бөлінген сутегінің көлемі;

a – тұрақты коэффициент, атмосфералық коррозияда 4-ке және қышқылда 2-ге тең;

A – металдың атомдық массасы;

V_μ – тәжірибе жүргізу кезіндегі оттегі мен сутегінің молярлы көлемі;

z – коррозия өніміндегі металдың валенттілігі.

Осы жағдайдағы коррозия жылдамдығының массалық көрсеткішін былай есептейді:

$$\nu_m = \frac{m}{S\tau};$$

мұндағы S – коррозияланатын металдың беткі қабатының ауданы;

τ – коррозия процесінің ұзақтылығы.

Металл массасының шығынын коррозиялық процестің алдындағы және соңындағы үлгі массасының айырымымен анықтауға болады, демек $m = m_1 - m_2$, мұндағы m_1, m_2 – үлгінің коррозиялық бұзылуға және коррозия өнімін жоюға дейінгі және кейінгі сәйкесті массалары.

Электрхимиялық коррозия кезінде коррозия жылдамдығы массаның өзгерісі және коррозиялық токтың күшімен анықталады. Ол Фарадей заңымен былай жазылады:

$$\nu_m = \frac{A}{zF} j = \frac{IA}{zFS};$$

мұндағы $j = I/S$ – ток тығыздығы;

F – 96487 Кл/моль – Фарадей тұрақтысы;

A – металдың атомдық массасы.

Коррозияның көлемдік көрсеткіші ν_0 – коррозиялық процестің жүрісі кезіндегі металдың бірлік беті мен бірлік уақытына қатысты сіңірілген (бөлінген) газдың көлеміне – V байланысты, оны былай есептеуге болады:

$$\nu_0 = \frac{V}{S\tau};$$

Коррозияның тереңділік көрсеткішін $\nu_г$ – бірлік уақытқа қатысты τ питтингінің максимальды тереңдігімен (мм/жылына) бағалайды. Коррозияның массалық көрсеткішінен тереңділікке көшуін, коррозияның мына тепе-теңдік формуласымен өрнектейді:

$$\nu_{Ã} = \frac{8{,}76\nu_m}{\rho_m};$$

мұндағы ρ_m – металл тығыздығы.

Коррозияның тереңділік көрсеткішімен, әр түрлі металдардың коррозияға төзімділігін салыстырған ыңғайлы. Көптеген салаларда, әсіресе мұнай, мұнай-химиялық және газ өндірістерінде осылай металдың коррозияға төзімділігін салыстыруға он балдық шкаланы қолданады (2-кесте).

2-кесте

Металдың коррозияға төзімділігінің он балдық шкаласы

Металдың төзімділік тобы	***Коррозия жылдамдығы, мм/жылына***	***Балл***
Төзімділігі өте жоғары	< 0,001	1
Аса төзімді	0,001 ÷ 0,005	2
Төзімді	0,005 ÷ 0,01	3
	0,01 ÷ 0,05	4
	0,05 ÷ 0,1	5
Төзімділігі төмендетілген	0,1 ÷ 0,5	6
	0,5 ÷ 1,0	7
Төзімділігі аз	1,0 ÷ 5,0	8
	5,0 ÷ 10,0	9
Төзімсіз	> 10,0	10

Коррозия жылдамдығының механикалық көрсеткіші $\nu_м$ (Па/жылына) – коррозиялық процесс уақытында τ, металдың механикалық қасиетінің негізгі көрсеткішінің біреуінің өзгерісі (мысалы, беріктігінің өзегерісі), оны төмендігі формуламен есептейді:

$$\nu_M = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\tau};$$

мұндағы σ_0, σ – коррозиялық процестің басы мен соңына сәйкесті металдың беріктік шегі.

Осы көрсеткішті көбіне, бастапқы материалдың беріктігіне байланысты пайызбен береді:

$$k_\sigma = \frac{\sigma_0 - \sigma}{\sigma\tau} 100.$$

Егер сынаудан кейін өзінің 20%-дан артық беріктік қасиетін жоғалтатын болса, онда оны құрылғылық материал ретінде қолдануға болмайды.

Коррозияның электрлік көрсеткіші $\nu_э$ (Ом/жылына) – коррозиялық процесс уақытында метал құрылысындағы электрлік кедергінің өзгерісімен $k_э$ есептейді:

$$\nu_{ý} = \frac{R_0 - R}{\tau} \quad \text{немесе} \quad k_{ý} = 100\frac{R_0 - R}{R_0\tau};$$

мұндағы R_0, R – металдың коррозияға дейінгі және кейінгі электрлік кедергісі.

Электрлік кедергісінің өзгерісі бойынша коррозия жылдамдығын анықтау – металл коррозиясы өнімінің электрлік өткізгіштігі, металдың электр өткізгіштігіне қарағанда бірнеше есе кем болады. Демек, коррозия зерттелетін үлгінің электрлік кедергісінің өсуіне әкеледі.

II ТАРАУ
МЕТАЛДЫҢ ХИМИЯЛЫҚ КОРРОЗИЯСЫ

Химиялық коррозия – құрғақ атмосферада электр тогы жоқ жерде, металдың беткі қабатынының фазалар шекараларының сыртқы ортамен өзара әрекеттесуі арқылы жүретін процесс. Демек, ***химиялық коррозия*** деп –металдың беткі қабатының сыртқы ортамен химиялық өзара әрекеттесуімен жүретін өзіндік бұзылуды айтады. Ол металл мен белсенді реагенттер арасындағы реакцияларға негізделген. Химиялық коррозия металдың беткі қабатында біркелкі жүретіндіктен, коррозияның түрі электрхимиялық коррозияға қарағанда қауіпсіз болып келеді. Мысалы, темірдің тот басуы және қоланың беткі қабатының қоңыр қара түске боялуы.

Химиялық коррозия – химиялық реакциялар заңдылықтары бойынша металдың құрғақ газдар немесе сұйық электролит еместермен өзара әрекеттесуімен жүреді. Мұндай процестер электр тогынсыз жүреді. Жоғарғы температурада құрғақ газдармен (ауамен, отынның газ тәрізді жану өнімімен) металдың әрекеттесуі салдарынан болатын коррозия – ***газ коррозиясы*** деп аталады. Мысалы, іштен жану – қозғалтқыштың, жану камерасының, жану отынының газ өнімінің әсерінен болған реактивті тілке материалдарының коррозиясы. Коррозияның бұл түрі төменгі температурада, электрлік токқа әкелмейтін металл бетінде сұйық конденсацияланбаса да жүруі мүмкін. Көптеген технологиялық процестер жүргізу кезінде жоғары температурада металды өңдеудің (соғу, прокаттау, штампталу алдында қыздыру, термиялық өңдеуге – шынықтыруда, қыздырып өңдеуде, пісіруде) металлургиялық және құбырды прокаттау зауыттарында да газ коррозиясы болуы мүмкін. Металдың ауада оттегімен немесе басқа да газдары бар оттегімен өзара әсерлесуі кезінде коррозия – тотық қабыршығының пайда болуымен жүреді. Кейбір жағдайда, мысалы металл буына күкірт немесе

оның қосылыстары әрекеттесетін болса, металл бетінде күкіртті қосылыстар пайда болады.

Электр тогы жүрмейтін ортада металдың сұйықпен өзара әрекеттесуі кезінде (мұнай, мұнай өнімі, ерітілген күкірт, т.б.), электролит еместерде химиялық коррозия жүреді. Коррозияның бұл түрі мұнай және газ тасымалдайтын көліктер мен оның шикізаттарын сақтайтын орындарда өте жиі кездеседі. Әсіресе, оның құрамында күкірті болса, осы коррозия түріне ұшырайды. Күкірт темірде FeS сульфидтер, т.б. түрде кездеседі. Коррозиялық процесте сульфидтер H_2S күкірт сутегі бөліп ыдырайды. Ол темірдің катализаторы болып есептелінеді. Химиялық коррозияның механизмі, металл атомдары мен оның иондары, оттегінің атомдары мен иондарының реактивті диффузиялануына әкеледі. Онымен коррозия салдарынан пайда болатын қабыршақ біртіндеп қалыңдайды. Қазіргі көзқараспен қарағанда, бұл механизм – *иондық-электрондық механизм* болып есептеледі.

2.1. Металдың газ коррозиясының термодинамикасы

Энергия қорының табиғатта ең көп кездесетін жері – заттағы орбита бойынша, атомдар мен молекулалардың қозғалысымен берілетін химиялық энергия. Бұл энергия белгілі бір жағдайларда бөлініп шығуы мүмкін. Ол атомдардың күштірек байланысының салдарынан пайда болады. Егер химиялық энергияның шамасын химиялық реакцияның жүру бағытымен байланыстыратын болсақ, онда заттың тұрақты күйі, энергияның аз мәнді екенін көрсетеді. Ол еркін энергияның өзгеруімен жүреді. Осы кезде жүйе сыртқы жұмыстың орындалуымен жүрсе, онда еркін энергияның өзгеруі –оның кемуімен жүреді. Сонымен, өзіндік химиялық процестің өзгеруі, еркін энергияның немесе заттың химиялық энергиясының кемуімен жүреді.

Химиялық коррозияның кеңірек тараған түрі – *газ коррозиясы*. Металдар мен қорытпалардың жоғарғы температурада

газдармен химиялық өзара әсерлесуінің нәтижесінен бұзылатын процесті – *газ коррозиясы* деп атайды. Бұл жағдайда, металдың беткі қабатында ылғалдық конденсация болуы мүмкін емес. Газ коррозиясы – металл конструкциясына байланысты басқа да қондырғылардың, қыздырғыш пештердің іштен жану қозғалтқыштары бөлшектерінің жұмысы кезінде, термиялық өңдеу, ыстықтай прокаттау, соғу, т.б. кездерде байқалады.

Коррозиялық процестің жүру реакциясы, термодинамикалық ықтималды ма, әлде жоқ па, оны коррозиялық реакцияның жүруі кезіндегі жүйенің еркін энергиясының өзгеру шамасы бойынша, демек ΔG_T изобарлы-изотермиялық потенциалының өзгеруімен анықтайды.

Металл мен оттегі иондарының өзара әсерлесуі салдарынан, газ коррозиясы процесі жүреді. P, T = const болғанда, металдың тотығу реакциясының түрі мынадай болады:

$$mMe(\hat{e}) + \frac{mn}{4} O_2(\tilde{a}) = \grave{I}\mathring{a}\ {}_mO_{mn/2}(\hat{e}).$$

Потенциалдар өзгерісінің изобарлы-изотермиялық теңдеуін мына өрнекпен жазуға болады:

$$\Delta G_T = RT \cdot 2{,}303 lg \frac{1}{P_{o2}^{mn/4}} - RT \cdot 2{,}303 lg \frac{1}{\left(P_{o2}\right)_{m-m}^{mn/4}} =$$

$$RT \cdot 2{,}303 lg \frac{1}{P_{o2}^{mn/4}} - RT \cdot 2{,}303 lg K_p = RT \cdot 2{,}303 lg \frac{1}{P_{o2}^{mn/4}} + \Delta G_T^o \quad (2)$$

мұндағы р – жүйенің бастапқы күйіне сәйкес келетін, оттегінің парциалдық қысымы, МПа;

$(P_{o2})_{m-m}$ – жүйенің тепе-тең күйіне сәйкес келетін оттегінің парциалдық қысымы (тотықтың диссоциациялық қысымы), МПа;

m – тотық молекуласындағы металдың атомдар саны;

n – металдың валенттілігі;

K_p – химиялық тепе-теңдік тұрақтысы.

$\Delta G_T^o = -RT \cdot 2{,}303 lg\, K_P$ – стандартты изобарлы-изотер-миялық потенциалдың өзгеруі (P_{O_2} = 1 атм болғандағы ΔG_T), кал/моль.

Изотерма теңдеуі көрсеткендей, металдың оттегімен тотығу реакциясының өз бетінше жүруі ($\Delta G_T < 0$), егер $P_{O_2} > (P_{O_2})_{m\text{-}m}$ шарты орындалса мүмкін болады. Ал егер $(P_{O_2})_{m\text{-}m} < P_{O_2}$ шарты орындалса, онда мүмкін емес.

P, T = const болғанда жүретін металдың оттегімен тотығу реакциясы үшін ΔG_T шекті мәні немесе оған сәйкес келетін (р) мәнін, Н.П. Жуктың берген мәнімен алуға болады. Мысалы, келтіріліп алынған шекті оттегінің парциалды қысымының өзгерісі P_{O_2} техникалық 10^{-10} – нан 10^4 атм дейін болуы мүмкін.

Егер $(P_{O_2})_{m\text{-}m} \le 10^{-10}$ атм

немесе

$\Delta G_T^0 \le -11{,}4T$ кал/г–экв Ме болса,

іс жүзінде металдың тотығу процесі жүруі мүмкін. Ал егер, $(P_{O_2})_{m\text{-}m} \ge 10^4$ атм

немесе

$\Delta G_T^0 \ge 4{,}58T$ кал/г–экв Ме болса, жүруі мүмкін емес.

Егер $(P_{O_2})_{m\text{-}m}$ тотықтың диссоциация қысымының мәні немесе ΔG_T^0 стандартты изобарлы-изотермиялық потенциалының өзгерісі көрсетілген шекті мәннің ішінде жатса, яғни:

$$10^{-10} < (P_{O_2})_{m\text{-}m} < 10^4$$

немесе

$$-11{,}4T < \Delta G_T^0 < 4{,}58T$$

болса, онда процестің жүруі мүмкіндігі немесе мүмкін еместігі туралы қорытынды үшін міндетті түрде ΔG_T^0 стандартты

изобарлы-изотермиялық потенциалы өзгерісінің мәнін анықтау қажет.

2.2. Металдың газ коррозиясының кинетикасы

Көптеген металдар ауа оттегісімен өзара әсерлесуінен, тотық қабыршағымен қапталады. Алдымен металға жеткен оттегі молекулалары адсорбцияланады, яғни *мономолекулярлы қабыршық* пайда болып, оның беткі қабатына жабысады:

$$Me\ (т) + O_2\ (г) = Me\ (т) / 2O_{адс}.$$

Осы кезде металдың таза бетінде оттегі молекуласындағы атомдар арасындағы байланыстың әлсіреуіне әкелетін физикалық адсорбция жүреді. Оттегі молекулалары диссоциацияланады да, оның атомдары металл атомдарынан электрондарын тартып алады. Осыдан кейін химиялық адсорбциялану сатысы жүреді. Мұнда электрондардың оттегіге қарай O^{-2} ионының пайда болуымен жүреді. Ол металл – оттегі қосылысының туындысының пайда болуына тең (тотықтың):

$$mMe(\hat{e}) + \frac{mn}{2}O(\grave{a}\ddot{a}\tilde{n}) = mMe^{n+} + \frac{mn}{2}O^{2-} = Me_mO_{mn/2}(\hat{e}).$$

Әрі қарай оттегі атомдары, пайда болған тотықтың қабаты арқылы диффузияланады. Ал осымен бір уақытта қарама-қарсы бағытта металл иондары диффузияланады. Металл иондары оттегімен әсерлесіп, тотық құрады. Ол қабыршықтың жаңа қабаттарының пайда болуына әкеледі, яғни қалыңдайды. Қабыршық қалыңдаған сайын, диффузия процесінің жүруі қиындай түседі. Пайда болған қабыршық, коррозиялық процестің әрі қарай дамуын, тек оның қорғаушы қасиеті болған жағдайда ғана тежейді. Осыған байланысты қабыршықтың пайда болу механизмін, қасиеттері мен олардың өсу заңдылықтарын, қабыршыққа әр түрлі сыртқы және ішкі факторлардың (температураның, pH ортаның, қысымның, т.б.) әсерін білу өте

маңызды. Пайда болған қабыршықтың қалыңдығы металдың түріне, орта параметрлеріне,т.б. факторлар әсеріне байланысты.

Металдағы қабыршықты қалыңдығына байланысты былай бөледі:

- ***жұқа (көрінбейтін) қалыңдық*** – мономолекулярлы қабаттан **40 нм-ге дейін;**
- ***орташа (көрінер-көрінбес түсті),*** оның қалыңдығы – **40 – 500 нм**;
- ***қалың (көрінетін қабат)*** қалыңдығы **500 нм-ден артық**.

Тотық қабыршығының қорғаушы қабаты болу үшін, олар келесі шартты қанағаттандыруы қажет: тұтас, кеуексіз болуы; металмен жабысып ұсталуы жақсы болуы; оның термиялық ұлғаю коэффициенті осы металл үшін берілген шамаға жақын болуы; берілген белсенді (агрессивті) ортаға қарағанда, химиялық инертті болуы; қаттылығы және тозуға төзімділігі жоғары болуы керек. Егер пайда болған тотық қабыршағы кеуек, бос және металмен жабысуы нашар болса, онда берілген ортада оның инерттілігіне қарай, ол қорғаушы бола алмайды.

Металдың әрі қарай тотығуын тежейтін, коррозия өнімінің пайда болған алғашқы қабатының қабілеттілігін сипаттайтын ең негізгі шарты – алынған қабыршықтың тегістік шарты. Оны Пиллинг пен Бедвордс ұсынған. Тегістік шарты мәнінің, тотықтың молекулярлы көлемі мен металдың көлемінен артық болуы керектігінде. Әйтпесе, тотық молекуласының пайда болуына жұмсалған көлем, металды тұтас қабатпен жабуға жетпейді. Тотықтың молекулярлы көлемін $V_т$ деп, ал осыдан тотық молекуласы пайда болған металл көлемін V_{Me} деп белгілеп, былай жазуға болады:

$\mathbf{V_т / V_{Me} > 1}$ болғанда, ***тұтас қабыршық*** пайда болады.

$\mathbf{V_т / V_{Me} < 1}$ болғанда, ***тұтас емес (кеуекті) қабыршық*** пайда болады.

Пайда болған тотық көлемі мен бастапқы металл қатынасын оңай есептеуге болады. 1г – атомдық металдың көлемі мынаған тең:

$$V_{Me} = \frac{A}{\rho_{Me}};$$

мұндағы А – металдың атомдық массасы;

ρ_{Me} – металдың тығыздығы.

Алынған тотықтың грамм-молекула көлемі мына теңдеумен анықталады:

$$V_T = \frac{M}{n \cdot \rho_m};$$

мұндағы М – тотықтың грамм-молекулалық массасы;

n – тотықтағы металл атомдарының саны;

ρ_m – тотықтың тығыздығы.

Тотық пен металл көлемі арасындағы қатынас былай жазылады:

$$\frac{V_m}{V_{Me}} = \frac{M \cdot \rho_{Me}}{n \cdot \rho_m \cdot A} = z. \qquad (3)$$

3-кестеде бірқатар металдар үшін $V_т$ / V_{Me} көлемі қатынасының мәндері келтірілген.

Сілтілі және сілтілі жер металдар, олардың оттегімен тотығуы кезінде тұтастық шартты орындамайды. Олар нашар қорғаушы қабаты бар кеуек қабыршық құрады да, үлкен тотығу жылдамдығымен сипатталады. Бірақ, $V_т/V_{Me}>>1$ қатынастың жеткілікті үлкен мәнінде, алынған тотық қабыршықтары жеткілікті морт болады және олардың тұтастылығы тек ішкі кернеудің әсерінен ғана бұзылады. Осыған байланысты, И.Н. Францевич көлем қатынасының жоғарғы шегінің шамасын мынандай болуын ұсынған:

$$V_т/V_{Me} < 2{,}5.$$

Сонымен, жеткілікті жақсы қорғаушы қасиеті бар металдардағы қабыршық мына шартты қанағаттандырады: $1 < V_т / V_{Me} < 2{,}5$

3-кесте

Тотықтар мен металдың бастапқы күйдегі көлемінің қатынасы

Металл	*Тотық*	V_m / V_{Me}	*Металл*	*Тотық*	V_m / V_{Me}
K	K_2O	0,48	Ag	Ag_2O	1,58
Li	Li_2O	0,57	Zn	ZnO	1,58
Na	Na_2O	0,59	Ti	TiO_2	1,76
Ca	CaO	0,63	Fe	FeO	1,77
Mg	MgO	0,79	Fe	Fe_3O_4	2,09
Ba	BaO	0,73	Fe	Fe_2O_3	2,14
Cd	CdO	1,27	W	WO_2	1,86
Pb	PbO	1,15	W	WO_3	3,36
Al	Al_2O_3	1,31	Mo	MoO_2	2,18
Sn	SnO_2	1,33	Mo	MoO_3	3,45
Co	CoO Co_3O_4	1,75 2,00	Cu	Cu_2O CuO	1,64 1,72
Co	Co_2O_3	2,42	Be	BeO	1,67
U	UO_2	1,96	Zr	ZrO_2	1,60
U	U_2O_8	3,12	Nb	NbO	1,57
Ta	Ta_2O_5	2,32	Nb	Nb_2O_5	2,81
Cr	Cr_2O_3	2,02	Ni	NiO	1,52
Sr	SrO	0,66	Pt	PtO	1,56

Жоғарыда айтылғандай, нақты металдың жүрісін тотықтану шартымен бағалау үшін, термодинамикалық берілгендер жеткіліксіз. Ол үшін процестің жылдамдығы мен оған әсер ететін әр түрлі ішкі және сыртқы факторлар туралы нақты берілгендері болуы қажет.

2.3. Металдардағы қабышықтың өсу заңдылықтары

Пиллинг пен Бедвордс ұсынған металл қабыршығының тұтастық шартымен, коррозиялық процестің тежелуіне

сипаттама беруге болады. Тұтастық шарты $V_т / V_{Me} > 1$ мәнімен беріледі, бірақ бұл шарт барлық уақытта орындала бермейді. Демек, $V_т / V_{Me} < 1$ болғанда, тұтас емес қабыршық пайда болатынын да айта кетуге болады.

Жалпы, газды коррозиялық процесс – көп сатылы гетерогенді процесс деуге болады. Олар металл фазалары мен газда, орта бөлімінің шекараларында жүреді. Газ коррозиясының жылдамдығын көбіне тотық қабыршығының өсу жылдамдығымен жазып беруге болады, яғни $\upsilon_{газ}=dh/d\tau$. Енді кинетикалық және диффузиялық бақылау кезіндегі қабыршықтың өсу шартын қарастырайық.

3 а-суретте металл мен газ тәрізді заттың өзара әсерлесуі кезінде металдың беткі қабатында, кеуек тотық қабыршығының пайда болу процесінің сызбасы көрсетілген. Осы процестің жүруі кезінде бірінен соң бірі жүретін сатыларды былай көрсетуге болады:

- ✓ фаза бөлімінің бетіне газды (оттегіні) тасымалдау;
- ✓ металдың беткі қабатында газдың адсорбциясы:

$$Me\ (к) + O_2\ (г) = Me\ (т) / 2O\ (адс).$$

- ✓ тотықтың пайда болуымен химиялық өзара әсерлесу:

$$mMe(\hat{e}) + \frac{mn}{2}O(\grave{a}\ddot{a}\tilde{n}) = mMe^{n+} + \frac{mn}{2}O^{2-} = Me_mO_{mn/2}(\hat{e})$$

- ✓ реакция өнімін әкету.

1. Тесік қабыршықтың өсу заңдылығы

Қорғаушы қасиеті жоқ (кеуекті) қабыршақ пайда болғанда, процестің өте баяу жүретін (шектеуші) сатысы, реагенттердің химиялық өзара әсерлесуі болады. Бұл жағдайда коррозия жылдамдығы массаның әсер ету заңына сәйкес, оттегі концентрациясына пропорционал болады:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_C \cdot C_O; \qquad (4)$$

мұндағы h – металдың коррозия өнімінің пайда болған қабыршығының қалыңдығы;

τ – металдың коррозия уақыты;

k_C – химиялық реакция жылдамдығының константасы;

C_O – металл бетіндегі тотықтың концентрациясы.

Өзгертушілер бөлінгеннен және интегралдан кейін мына теңдеуді аламыз:

$$h = k_C \cdot C \cdot \tau + const = k_1 \cdot \tau + A.$$

мұндағы $k_1 = tg\alpha$; $\tau = 0$ болғанда, $A = h$ болады.

Көптеген жағдайларда А-ның тұрақты мәні аз немесе нөлге тең болады, яғни:

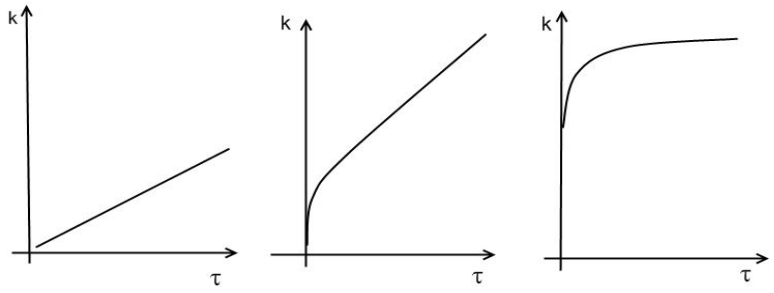
$$h = k_1 \cdot \tau. \qquad (5)$$

Тотық қабыршықтың көрсетілген сызықтық өсу заңдылығы (4 а-сурет) ауада және металдың оттегіде жоғары температуралы тотықтану кезінде байқалғанымен, оның тотықтары тұтастық шартын орындамайды (сілтілі, сілтілі – жер, сонымен қатар вольфрам, молибден, 2-кесте).



а *ə*

3-сурет. Металл бетінде кеуек (а) және тұтас (ə) тотық қабыршығының пайда болу процесінің сызбасы



а *ә* *б*

4-сурет. Тотық қабыршығының өсу заңдылықтарының қисығы:
а – сызықтық өсу заңдылығы; ә – параболалық өсу заңдылығы;
б – логарифмдік өсу заңдылығы

2. Тұтас қабыршықтың өсу заңдылығы

Металдың бетінде қорғаушы қабыршығы (тұтас, кеуексіз) пайда болғанда (3 ә-сурет), процестерді мына сатыларға бөлуге болады:

✓ металды фазадан тотыққа, металдардың иондар және электрондар түрінде ауысуы:

$$Me\ (к) \rightarrow Me^{n+} + ne$$

✓ металл ионы мен электрондарды тотық қабатында ауыстыру;

✓ оттегіні тотық қабыршығының беткі қабатына тасымалдау;

✓ тотық қабыршығы – газ бөлігінің беткі қабатына оттегіні адсорбциялау:

$$Me_mO_{mn/2}\ (к) + O_2\ (г) = Me_mO_{mn/2}\ (т) / 2O_{адс};$$

✓ адсорбцияланған оттегінің иондалуы:

$$O_{адс} + 2e \rightarrow O^{2-}$$

✓ тотық қабатындағы оттегі иондарын ауыстыру;

✓ тотықтың пайда болуымен химиялық өзара әсерлесу

$$m\,Me^{n+} + \frac{mn}{2}O^{2-} = Me_mO_{mn/2}.$$

Сыртқы шартқа, қалыңдығына және пайда болған тотық қабыршығының сапасына, процестің жылдамдығына байланысты осы сатылардың біреуінің жылдамдығын анықтайды. Жәй температурада тотықтану реакциясы химиялық кинетика заңдылығына байланысты жүреді. Демек, температура артқан сайын, химиялық реакцияның жылдамдығы тез өседі, ал диффузия жылдамдығы өте баяу жүреді. Соның нәтижесіде жоғарғы температурада коррозия жылдамдығы, диффузия заңдылығына бағынады:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_D \cdot S \cdot \frac{dc}{dh} = k_D \cdot \frac{C_o - C_X}{h}; \qquad (6)$$

мұндағы k_D – диффузия коэффициенті;

S – диффузия жүретін аудан, S = 1 тең;

$\frac{dc}{dh}$ – концентрация градиенті;

C_X – металл бетіндегі оттегі концентрациясы.

Егер шектеуші диффузия себепші болған жағдайда, металл бетіне жеткен барлық оттегі реакцияға түсіп үлгереді де, $C_X \to 0$ болады. Осы жағдайда диффузияның шекті шарты орындалады:

$$\frac{dh}{d\tau} = k_D \cdot \frac{C_o}{h}.$$

Өзгертушілерді бөліп, интегралдағаннан кейін тотық қабыршығының параболалық өсу заңдылығының теңдеуін аламыз (4 ә-сурет):

$$h^2 = k_2 \cdot \tau. \qquad (7)$$

Мұндай теңдеуді металл ионымен, тотық қабыршығымен диффиузияланатын қорытпаларда байқауға болады.

3. Тотықтырғыш пен металл иондарының бірдей диффузия жылдамдығында пайда болатын қабыршықтардың өсу заңдылығы

$C_X \neq 0$ болған жағдайда, тотықтану процесінің бастапқы периодында кинетикалық та, диффузиялық та тежелу болатыны жиі байқалады. Осы кезде газ коррозиясының жылдамдығы, химиялық реакцияның жылдамдығы мен диффузия жылдамдығына тең болуы қажет, ол былай өрнектеледі:

$$v_{äàç} = \frac{dh}{d\tau} = k_C \cdot C_X = k_D \cdot \frac{C_o - C_X}{h}.$$

Бұл теңдеуде C_X шамасын анықтауға күрделірек мәндерін алып тастау қажет:

$$k_C \cdot C_X \cdot h = k_D \cdot C_o - k_D \cdot C_X.$$

C_X мәнін орнына қоя отырып, массасының әсері заңдылығының теңдеуінен мынаны аламыз:

$$\tilde{N}_{ô} = \frac{k_D}{k_C \cdot h + k_D} C_o.$$

Егер теңдеудің оң жақ бөлігін $k_D \cdot k_C$ бөлетін болсақ, онда мынандай өрнек аламыз:

$$\frac{dh}{d\tau} = \frac{C_o}{\frac{h}{k_D} + \frac{1}{k_C}}.$$

Айнымалы шамаларды бөліп, интегралдағаннан кейін теңдеу мынадай болады:

$$\frac{h^2}{2k_D} + \frac{h}{k_C} = C_o \cdot \tau + const.$$

const = 0 болғанда және $k_C \cdot C_O = k_1$, $2k_D \cdot C_O = k_2$ белгілерін ендіргенде мынаны аламыз:

$$k_1 \cdot h^2 + k_2 \cdot h = k_1 \cdot k_2 \cdot \tau.$$

Бұл күрделі тотығудың параболалық заңдылығы – Эванс теңдеуі (1924 ж.) деп аталады.

Уақыт бойынша тотық қабыршығының өсуі, металл тотығуының химиялық реакциясы мен тотық қабыршығындағы диффузиялық процестің тежелуінің теңесуі, мынандай дәрежелік заңдылықпен орындалуы мүмкін:

$$h^n = k_n \cdot \tau. \qquad (8)$$

мұндағы n – дәрежелік заңдылықтың көрсеткіші, $1 < n < 2$;

k_n – тұрақты.

Көбіне қабыршықтың өсуі жәй жүреді (4б-сурет), ол параболалық заңдылыққа байланысты. Мұндай жағдайда коррозия процесінің тежелуі, қабыршықтың қалыңданылуымен көпіршікті немесе қатпарлы түрдегі ақаудың пайда болуымен түсіндіріліп, диффузия тежеледі. Ал қабыршықтың өсуі, логарифмдік заңдылыққа сәйкес орындалады:

$$h = \ln (k\tau). \qquad (9)$$

Әр түрлі температуралық аралықта металдар әр түрлі тотықтанады. Тотығудың сызықтық заңы – натрий, кальций, магний үшін; параболалық – мыс, темір, никель үшін; логарифмдік – алюминий, мырыш, хром үшін дұрыс болады.

Мыс 100°С температураға дейін логарифмдік заңдылық бойынша, ал 300-ден 1000°С-ға дейін – параболалық бойынша тотығады. Темір 400°С-қа дейін логарифмдік заңдылығы бойынша, ал 500–1100°С аралықта-параболалық заңдылығы бойынша тотығады.

2.4. Газ коррозиясына әсер ететін факторлар

Металдар мен қорытпалардың газ коррозиясының жылдамдығы мен сипаты бірқатар факторларға байланысты.

Сырттан әсер ететін факторларға – коррозиялық ортаның құрамы мен коррозия жағдайларына байланысты факторлар жатады. Демек, газды ортаның құрамы, температура, ортаның қозғалыс жылдамдығы, қысым, т.б.

Газды ортаның құрамы

Жоғары температурада металдар оттегімен, су буларымен, көміртегі оксидтері және күкірт оксидтерімен өзара әрекеттеседі:

$2Me + O_2 = 2MeO$

$Me + CO_2 = MeO + CO$

$Me + H_2O = MeO + H_2$

$3Me + SO_2 = 2MeO + MeS$

Осы химиялық реакциялар жылдамдығының константасы және пайда болған қабыршықтарының қорғаушы қасиеттері әр түрлі. Сондықтан, берілген ортада металдардың тотығу жылдамдықтары да әр түрлі болады. Мысалы, алюминий мен оның қорытпалары, хром және құрамында хром мөлшері жоғары болаттар негізгі белсенді компоненті көміртегі болатын атмосферада жеткілікті тұрақты. Егер атмосферада хлордың азғана мөлшері болса, онда ол мүлдем тұрақсыз болады. Никель, күкіртті газ атмосферасында, тіпті ауада өте аз мөлшерде SO_2 болғаны, ол мүлдем тұрақсыз. Ал мыс керісінше, күкіртті газ атмосферасында тіпті 700 – 900°С температурада да тұрақты болады (4-кесте).

4-кестеден, 900°С кезінде темірдің, кобальт пен никелдің тотығу жылдамдығы мына қатармен өседі:

$$H_2O \rightarrow CO_2 \rightarrow O_2 \rightarrow SO_2.$$

4-кесте

Бірқатар металдардың түрлі атмосферадағы газ коррозиясы (Гатфильд бойынша) (24 сағатта мг/см^2 салмағының қосылуымен берілген)

Температура, °С	Материал	Атмосфера			
		O_2	H_2O	CO_2	SO_2
700	Fe	51,10	62,20	58,70	35,40
	Cr	0,47	0,05	,027	0,16
	Ni	0,96	0,03	0,39	92,30
	Co	3,70	0,80	2,70	59,80
	Cu	12,00	3,30	6,50	0,13
	W	41,20	2,10	13,90	47,00
900	Fe	124,30	57,50	113,30	>500
	Cr	2,20	1,20	1,30	3,20
	Ni	2,80	1,40	3,60	83,70
	Co	93,10	25,90	44,30	163,30
	Cu	43,90	15,30	12,30	0,20
	W	376,20	179,20	13,90	29,00

Ауаға қоспаның азғана мөлшерін ендіргенде, жоғары температуралы газ коррозиясы кезінде, оның белсенділігі керемет жоғары болады (5-кесте).

5-кесте

900°С температурада, құрамында 0,17 % - тен бастап көміртек бар көміртекті болаттардың газ коррозиясына, әр түрлі құрамды техникалық газды ортаның әсері

Атмосфера	Коррозияның салыстырмалы жылдамдығы, %
Таза ауа	100
Ауа + 2 % SO_2	118
Ауа + 5% H_2O	135
Ауа + 5% H_2O + 5 % SO_2	176

Жоғарыда берілгендерден, ауаның күкірт оксиді және су буымен ластануы, аз көміртекті болаттардың газ коррозиясының жылдамдығының жоғары болуын тудыратынын көріп отырмыз. Бұл – қабыршықтағы ақау санының көбеюіне байланысты. Мұнан басқа, болатта күкірт оксиді кристаллитаралық коррозияға әкелуі мүмкін.

Болаттар мен қорытпалардың коррозиясына құрамында су буы, көміртегі оксидтері мен күкірт оксидтерінен басқа, жану отынының өнімдері де айрықша әсер етуі мүмкін. Кейбір жағдайларда, мысалы сұйық отынның жануы кезінде (мазут, мұнай) күлдің мөлшерінің көп болуы – V_2O_5. Күл металға жабысып, ванадийлі коррозияны тудыра отырып, оның тотығу жылдамдығын арттырады. Оның себебі – V_2O_5 жеңіл балқуы, оның темірдегі тотық қабыршығын флюстеу қабілеттілігі (сұйық күйге өтуі). Ал темірдің тотығу процесіне мына реакциямен қатысады:

$$Fe_2O_3 + V_2O_5 = 2FeVO_4$$
$$4Fe + 3\ V_2O_5 = 2Fe_2O_3 + 3\ V_2O_3$$
$$V_2O_3 + O_2 = V_2O_5$$

Температура

Температураның газ коррозиясына әсері үлкен және күрделі. Бір жағынан, барлық металдар үшін температура жоғарылаған сайын, изобарлы-изотермиялық потенциал өзгерісінің, ΔG_T тотығу реакциясының өсуі байқалады. Ол металдың газды ортамен өзара әсерлесуінің, термодинамикалық мүмкіншілігін төмендететінін көрсетеді. Ал басқа жағынан, температураның жоғарылауы, химиялық реакция жылдамдығының тұрақтылығының артуын тудырады. Ол коррозия өнімінің қабыршығындағы реагенттердегі диффузия жылдамдығының өсуіне әкеледі. Коррозия жылдамдығының температураға байланыстылығы, экспоненттік заңына жақын, ол Аррениус теңдеуімен былай жазылады:

$$k = A \cdot e^{-\frac{Q}{2{,}303 \cdot RT}} \qquad (10)$$

мұндағы k – химиялық реакция жылдамдығының константасы немесе диффузия коэффициенті;

A – тұрақты, 1/T = 0 болғанда k-ға тең;

Q – химиялық реакцияның активтелу энергиясы немесе диффузия;

R – газ тұрақтысы, 1,987 кал/моль немесе 8,314 Дж/К·мольге тең;

T – абсолюттік температура.

Берілген теңдеуді логарифмдеу арқылы мынаны аламыз:

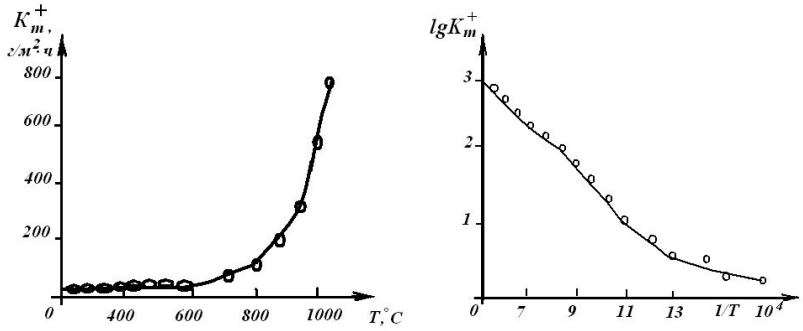
$$lg\, k = lg\, A - \frac{Q}{2{,}303RT}.$$

Осыдан, химиялық коррозия жылдамдығының логарифмі, абсолют температурасына кері шамамен сызықты өзгеретінін көреміз.

Егер температураның өзгерісі мен металдың құрылымы немесе онда пайда болған коррозия өнімінің қабыршығы өзгеретін болса, онда берілген металдың газ коррозиясы мен температура арасындағы қатынасы бұзылуы мүмкін. Мұндай жағдайларда *lg k = f (1/T)* түзуде сынықтар пайда болады. Ол процестің жүру механизмдерінде, коррозия өнімі пайда болған қабыршықтарда, металдағы сапалы өзгерістермен берілген. Оның әр бөлек бөлімдерінде Q активация энергиясының мәні әр түрлі. 5-суретте металда болатын (аллотропиялық, магнитті) өзгерістерге сәйкес, температуралардағы *1/T– lg* k_m координаттарында сынған түзу сызықты сызықтың сынықтарымен берілген темірдің, ауада тотығу жылдамдығының температуралық байланысы мен онда болатын қабыршық қабаттары (жаңа фазаның – вюститтің пайда болуы) берілген.

Сонымен қатар, температура пайда болған қабыршықтың құрамы мен оның өсу заңына да әсер етеді. 400°С-дан төмен температурада темірдің тотығуы кезінде Fe_2O_3 оксиді пайда болады (логарифмдік заңдылығымен). 400–575°С температуралық аралықта қабыршық Fe_2O_3, Fe_3O_4 оксидтерінен (дәрежелік заңдыллығыменен), ал 575–730°С температуралық аралықта

FeO, Fe_3O_4, Fe_2O_3 оксидтерінен тұратын қабыршық қабаттарын (дәрежелік заңдылығы бойынша) құрады.



5-сурет. Темірдің ауада тотығу жылдамдығының температуралық байланысы

Металдың тотығу жылдамдығына қыздыру режимі де үлкен әсер етеді. Қыздыру кезінде температураның тербелмелі өзгерісі, әсіресе өзгермелі қыздыру және суыту үлкен ішкі кернеуді тудырумен, қабыршықтың бұзылуына әкеледі. Ол тотығудың жылдамдығын айрықша жоғарылатады.

Ішкі факторларға – металдың өзімен тікелей байланысты, газ коррозиясына әсер ететін факторлар жатады. Мысалы қорытпаның табиғаты, химиялық және фазалық құрамы, оның құрылымы, беткі қабатының өңделуі, механикалық кернеулердің болуы, т.б.

Қорытпаның құрамы мен құрылымы

Қорытпаның құрамына әсері туралы сұрақтарды қарастыруда, мысал ретінде болатты алуға болады. Жоғары температурада болаттың тотығу жылдамдығы мен оның көміртексізденуі, көміртегі мөлшері көбейген сайын төмендейді. Бұл көміртегі оксидінің пайда болу процесінің қарқын алуымен байланысты. Ол темірдің тотығуының тежелуі мен көміртегі

оксидінің өзіндік тежелуіне әкеледі. Көбіне қоспалар (Mn, Si, P, S) болаттардың тотығу жылдамдығына іс жүзінде әсер етпейді.

Легірленген болаттардың тұрақтылығының айрықша жоғары болуы – хроммен, алюминиймен және кремниймен (іс жүзінде, хром 30 %-ға дейін. Ал алюминий 10 %-ға дейін және кремний 5 %-ға дейін максимальды легірленеді) жоғары мөлшерге дейін легірленуімен түсіндіріледі. Алюминий мен кремнийдің үлкен мөлшері, морттық пен кейбір технологиялық қасиеттерінің (түйіршіктерінің жиі шектен тыс өсуіне байланысты, жоғары морттығы және қысыммен өңделуінің мүмкінсіздігі) тенделуіне әкеледі. Алюминий мөлшері 10 %-тен жоғары болса, онда болаттың көпіршіктенуін тудырады. Қызуға төзімді қорытпалардың негізі, көбіне қосымша алюминий және кремниймен легірленген Fe – Cr жүйесі болып табылады. Болатты титанмен, мыспен, кобальтпен және бериллиймен легірлеу, қызуға төзімділіктің артуын әлдеқайда аз тудырады. Жеңіл балқитын, ұшқыш тотықтар құратын элементтер, мысалы ванадий, молибдан, вольфрам болаттың тотығу процесін жылдамдатады.

Қорытпаның құрамы, сонымен қатар тотығу жылдамдығына да әсер етуі мүмкін. Қызуға өте төзімді болат – бұл аустенитті құрылымды болаттар. Екі фазалы аустенитті-ферритті құрылымды хром-никельді болаттардың тотығуға тұрақтылығы азырақ. Ферритті құраушылардың мөлшері артқан сайын, болаттардың тотығу жылдамдығы артады. Мысалы, 12Х18Н9Т (Х18Н9Т) хромникельді-аустенитті болаттың қызуға төзімділігі, екі фазалы құрамында хромы көбірек Х12Н5Т болатқа қарағанда жоғарырақ. Оны екі фазалы болаттардың үлкен біртексіз қорғаушы тотық қабыршығының құрамы және ондағы ішкі кернеудің таралуымен байланыстырады.

Шойындардың қызуға төзімділігіне, графитті қосылыстары пішіндерінің әсері үлкен. Шар тәрізді графитте шойынның қызуға төзімділігі жоғары болады.

Металдың беткі қабатының өңделуі

Беткі қабатының алдын ала өңделуі, тотығудың бастапқы сатысына негізгі әсерін тигізеді: беткі қабаты тегіс болғанда, тотығу жылдамдығы бірнеше есе аз болады.

Металдың деформациясы

Металдың деформациялануының газ коррозиясына кедергісі – қайту температурасы немесе қайта кристалдану температурасынан жоғары емес температурада сынау кезінде байқалуы мүмкін. Қыздырылып өңделген металдың тотығуға реакциялық қабілеттілігі, сол материалдың алдын ала қыздырылып өңделген күйімен салыстырғанда бірнеше есе жоғары. Бірақ, мұндай әсер ету, металдағы деформация энергиясының жиналуымен немесе деформацияланған құрылым мен тотығудың тек бастапқы сатысына жататын тотық арасындағы сәйкестік бағытының болмауымен анықталынады. Металдың құрылымына қатысы бойынша тотық қабыршық өзінің бағытын жоғалтқан кезде, тотығу процесі қайта кристалданған тотық қабыршығында, диффузияның тежелуін бақылай бастайды. Оның құрылымы осы кезде металдың алдын ала деформациясына байланысты емес. Демек, бұл жағдайда коррозия жылдамдығы металдың жасытылған және деформацияланған күйінен ерекшелінбейді. Металда созылған кернеудің болуы, кристаллитаралық коррозияның дамуына мүмкіншілігі бар.

2.5. Темір мен оның қорытпаларының газ коррозиясы

Темір және көміртекті болаттардың газ коррозиясының өнімі 600°С-тан жоғары температурада, қыздыру кезінде пайда болады және олар құрылысы қиын қабыршықпен өте жылдам жабылады. Әр түрлі оксид қабаттарының қалыңдығы коррозия жағдайына, әсіресе алдымен температураға, коррозия уақытына және газды ортаның құрамына байланысты. Темірге өте жақын қабаттың тотығу дәрежесі өте төмен (FeO), ал өте алыстаған

қабаты – өте жоғары (Fe_2O_3). Түрлі қабаттары бір-бірінен қатты шектелгендіктен, қабыршық қабатындағы оттегі мөлшері секірмелі түрде өзгеріп отырады.

1) *Темірдің шала тотығы – FeO* тасты тұз типтес кубтық тордан тұрады. Бұл оксидтің кристаллографиялық атауы – **вюстит**. Элементарлы кристаллографиялық ұяшығында төрт Fe^{++} ионынан және төрт O^{--} ионынан тұрады. Бұл оксид тек 570–575°С-тан жоғары температурада, тіптен 1377°С балқу температурасына дейін тұрақты.

2) *Темірдің аралас тотығы – Fe_3O_4* (кристаллографиялық атауы **магнетит**) $MeO \cdot Me_2O_3$ жалпы формуласымен берілген «шпинель» типтес жүйенің кубтық торынан тұрады. Оның қарапайым ұяшығы оксидтің сегіз молекуласынан тұрады. Магнетиттің кристаллографиялық торы, әрбір екі валентті темірдің ионына (Fe^{++}) екі үш валентті (Fe^{+++}) ионы сәйкес келетін кристаллографиялық дұрыс алмасудан тұрады. Бұл оксид – ферромагнитті. Магнетит бөлме температурасынан бастап, темірдің балқу нүктесіне дейінгі барлық температуралық аралықта тұрақты.

3) α–*Fe_2O_3 – темір тотығы* немесе ***гематит*** ромбоэдралы жүйенің құрылымынан тұрады. Корунд типтес элементарлық кристаллографиялық ұяшығы *Fe_2O_3* екі молекуладан, демек төрт Fe^{+++} ионы және алты O^{--} ионынан тұрады. Гематит кең температуралық аралықта болады. Бірақ, 1100°С-тан жоғары температурада гематит жартылай, ал темірдің балқу температурасында толық диссоциацияланады.

Сонымен, темірді ауада немесе оттегіде жәйлап қыздыру кезінде тотығу процесі мына сатылар бойынша жүреді:

- 200°С-қа дейін қыздыру кезінде *Fe_3O_4* тотық қабыршығының өсуі, қатты тежелумен (логарифмдік заңдылығы бойынша) жүреді де, салыстырмалы жіңішке қалыңдықты қабыршыққа жеткенде тотығу процесі тоқталады.
- 250 – 275°С температурада сыртқы қабаттарында *Fe_3O_4* тотығының α – *Fe_2O_3* түрленуі жүреді. Ол қабыршықтың әрі қарай қалыңдалуына әкеледі.

- 575°С-тан жоғары температурада үш қабат $FeO - Fe_3O_4 - \alpha - Fe_2O_3$ пайда болады. Тотығу процесі айрықша жылдамдап, ол параболалық заңдылыққа сүйенеді.

Темірдің тотығу процесін тек таза оксидтің Fe_3O_4 пайда болуымен жүргізуге болатынын да айта кетелік. Ол үшін тотығу процесін тек 570°С-тан төмен температурада (*FeO* оксид пайда болмайтындай етіп) және оттегінің өте төмен парциалды қысымында ғана орындау қажет. Мысалы, сулы бу атмосферасында. Ол реакция ыстықтай қыздырып булаумен жағылған жұқпа процеске негізделген. Соның салдарынан, болатты бұйымның беткі қабатында магнетиттен көгілдір түсті қорғаушы қабыршық пайда болады. Ол сілтілі оксидтеумен алынған жабудың қорғаушы қасиетінен кем емес.

Болаттың газ коррозиясы процесінде темірдің тотығуымен қатар, *көміртексіздену* процесі де орындалады, яғни цементиттің тотықсыздану процесі (Fe_3C) жүреді:

$$Fe_3C + ½\ O_2 \rightarrow 3Fe + CO$$
$$Fe_3C + CO_2 \rightarrow 3Fe + 2CO$$
$$Fe_3C + H_2O \rightarrow 3Fe + CO + H_2$$
$$Fe_3C + 2H_2 \rightarrow 3Fe + CH_4$$

Бұл *құбылыс,* қабыршық қабатының пайда болуынан басқа, қабыршық қабатына тотықтанбаған болат жабысып, көп немесе азырақ тереңдікке көміртексіздендіруден тұрады. Оның механизмі мынандай: металы әлі өзгермеген, жабысқан қабаттан қозғалысы көміртегі атомдарын көбірек реакция аймағына диффузиялайды. Яғни металл – оксид шекарасына металл атомдарына қарағанда, үлкен жылдамдықпен диффузияланады. Осының салдарынан, процестің жүру ұзақтығы мен басқа тотықтану жағдайларына байланысты, металдың қабыршық қабатына жабысу тереңдігі шамасының өзгеруінен, сыртқы қабаттың көміртегіден кедейленуі (көміртексізденуі) жүреді. Ұзақ уақыт болатты қыздыру кезінде айрықша тереңдіке дейін көміртексізденеді (бірнеше мм-ге дейін), осы кезде көміртексіз-денген аймақта перлит толығымен таза ферритке өзгереді.

Көміртексізденумен, бұйымның беткі қабатының беріктігі мен қаттылығы төмендейді. Өйткені, ферриттен тұратын қабаттың шынығуы мүмкін емес. Осы себептен, көміртексіздену құбылысы жауапты бұйымдар үшін тиімсіз. Мысалы, шынықтырылған аспаптың кесу бөлігінің жоғары қаттылығы көміртексізденген қабат пайда болғаннан кейін жойылады да, бұйымның тозуға төзімділігін төмендетеді. Ол әсіресе біліктердің қажу шегін қатты төмендетеді.

Шойындардың газ коррозиясының ішінде көміртегінің ерекше бөлінуі, жоғары температурада жүреді. Бұл аймақтағы іштен тотығу процесі – «*шойынның өсуі*» болады. Осы кезде қабыршық – негізі болат болатын кристаллит түйіршіктері мен графитті қосылыстың беткі қабатының шекарасында пайда болады. Шойын компоненттерінен пайда болған оксидтер көлемінің үлкендігінен бұйымның өлшемі өсіп, оның беріктігі төмендейді. Шойынның «*өсу*» процесіне жылулық соққылар көбірек көмектеседі. Шойын құрамында кремнийдің болуы, олардың «*өсуге*» бейімділігін көбірек арттырады. Ал хром және никельмен легірленген шойындар коррозияның мұндай бұзылу түріне төтеп бере алады. Шойындардың қызуға төзімділігін болжау кезінде оның графитті қосылысы пішінінің мәні айрықша. Шар тәрізді графитті қосылысы бар хромды шойындардың, газ коррозиясына қарсылығы – пластиналы графитті қосылысы бар шойындарға қарағанда жоғарырақ.

2.6. Металдар мен қорытпаларды газ коррозиясынан қорғау

Металдарды газ коррозиясынан қорғаудың бірнеше маңызды әдістері бар. Соның ішінде кеңінен қолданылатындары: қызуға төзімді етіп легірлеу әдісі, қорғаушы атмосфераларды қолдану, арнайы қызуға төзімді қаптамалармен металдың беткі қабатын қаптау.

Қызуға төзімді етіп легірлеуді орындауда қорғаушы, материалды балқыту процесі кезінде арнайы легірлеуші элементтермен легірлеу қажет.

Қазіргі кезде қызуға төзімді қорытпалар алудың көптеген теориялық негіздері бар. Соның ішіндегі ең маңызды үш жағдайды атап кетуге болады:

✓ Легірлеуші элементтердің иондары негізгі металл оксидінің торына енуде оның ақаулығын кемітіп, оның масса алмасу жылдамдығын да азайтады;

✓ Қорғалатын материалдың беткі қабатында легірлеуші элементтер арнаулы қорғаушы оксидтер түзіп, ол негізгі металдың тотығуына кедергі бола алады;

✓ Негізгі металл мен легірлеуші элемент, шпинель типті қос оксидті қабаттар түзеді, де оның қорғаушы қасиеті өте жоғары болады.

Қызуға төзімді етіп легірлеу әдісі газ коррозиясымен күресудің өте маңызды және радикалды әдісі болып есептелінеді. Қызуға төзімді қорытпаларды алуда, легірлеуші элементтерді таңдау маңыздылығын анықтайтын әр түрлі теориялар бар. Атап айтқанда, неміс ғалымдары ***Вагнер мен Хауффе*** теориясы. Легірлеу кезінде негізгі металл атомдарымен пайда болған тотық қабыршығында ақаулар (вакансия, түйінаралық қоспа) концентрациясы аз болуына ұмтылу қажет. Өйткені, тотықтағы диффузия –ақауы бар орындармен жүреді. Ақаудың санын, негізгі металл атомдарына қарағанда, легірлеуші элементтер атомдарының валенттілігі басқа болған жағдайда кемітуге болады. Бірақ, металл атомдарының артықтығымен оксидтер пайда болса (мысалы, ZnO), легірлеуді жоғары валенттілігі бар металдармен іске асырған жөн; металл атомдарының жетіспеушілігімен оксидтер (NiO) түзілетін жағдайда – металдың валенттілігі кемиді. Легірлеуші элементтің оксидтері негізгі металдың оксидтерінде еритін болуы керек.

Келесі маңызды теориялардың авторлары – ***А.А Смирнов пен Н.Д. Томашов***. Олар негізгі металды тотығудан сақтандыру мүмкіншілігі мен материалдың беткі қабатында легірлеуші элементтердің – оксидті алу қажеттілігін ұсынған. Соған қарамастан, легірлеуші элементтердің оксиді – тұтастық шартын қанағаттандырып, металл иондары мен оттегі иондарының кездесу диффузиясына кедергі бола алатындай, жоғары электр

кедергісі болуы керек. Бұдан басқа, легірлеуші элемент, берілген пайыздық легірленуде негізгі металмен қатты ерітінді түзуі керек. Ол легірленудің металда біртегіс таралуы мен қорытпаның барлық беткі қабатында тотық қабыршығының пайда болуы үшін қажет. Сонымен, Cu – Zn жүйесінде қорытпа құрамында мырыш 14%-ға дейін болғанда, тотығу кезінде қорғаушы қасиеттері жоқ аралас тотықтар CuO · ZnO пайда болады. Ал жездерде мырыштың мөлшері 14%-дан артық болғанда, тек ZnO тұратын тотықтар пайда болады және оның қорғаушы қасиеттері өте жоғары.

Үшінші теория – ***В.И. Архаров, П.Д. Данков, И.И. Корниловтардың*** теориясы. Темір негізіндегі қорытпалар үшін қызуға төзімділіктің жоғары болуын тек мына жағдайда, яғни легірлеуші элемент негізгі металмен шпинель типтес қос оксидтер $Me'O\cdot Me_2''O_3$ $(Me' Me_2''O_4)$ түзгенде ғана алуға болатынын айтқан. Бұл оксидтердің қорғаушы қабілеттіліктері, әрбір металл оксидтерін бөлек алғанға қарағанда, айрықша жоғары. Бұл теория бойынша, темір иондарының диффузиясы кезінде темірдің өткізгіштігі жоғары болғандықтан, легірлеуші элементтер негізі темір болатын қорытпалардың беткі қабатында вюститті фазаның (FeO) пайда болуын тудырмайтындай болуы тиіс. Жоғары қорғаушы қасиеттері бар оксидтер мыналар: $FeCr_2O_4$, $NiFe_2O_4$, $NiCr_2O_4$, $FeAl_2O_4$.

Легірлеуші элементтерді таңдауға берілген әр түрлі теориялық негіздемелер, қызуға төзімді қорытпаларды алу бойынша тәжірибелік шараларды кешенді негіздеуге мүмкіндік береді.

Қызуға төзімді қорытпалар – ол көбінесе темірдің хроммен қорытпалары. Қызуға төзімділігін артыру үшін оларды алюминий және кремниймен қосымша легірлейді. Бірақ, олардың мөлшері аз, әрі оны кремниймен қосымша легірлейді (4%-дан аз). Хром және кремниймен легірленген болаттарды – ***сильхромдар***, хроммен және алюминиймен легірленген қорытпалар – ***хромальдар***, ал хром-кремнийдің алюминиймен легірленген қорытпалар – ***сильхромальдар*** деп аталады. Кремнийдің қызуға төзімділікке қатысы тигізетін

қолайлы әсері, негізінен тотықтырғыш атмосферада байқалады. Құрамында су буының көп мөлшері болатын газдар қатысқанда, жоғары температурада мұндай болаттарда, хромды және хром-никельді болаттардағыдан гөрі, өте күштірек бұзылу байқалады. Кейбір қызуға төзімді болаттардың пайдаланылуы мүмкін, ал температуралары төмендегі 6-кестеде келтірілген.

6-кесте

Қызуға төзімді болат маркалары, олардың жұмыс жасау температуралары

Болат маркасы	Х6М	40Х9С2	10Х13 С10	08Х17Т	12Х18 Н9Т	36Х18 Н25С2
Жұмыс температурасы, °С	650	850	850	900	800	1100

Қызуға берік болаттар мен қорытпалар

Қызуға беріктік деп – жоғары температурада материалдық деформацияға және бұзылуға қарсылық көрсету қабілеттілігін айтады. Қызуға беріктіктің материалдарға қажеттілігі өте зор. Қазіргі заманғы машиналардың көптеген бөлшектері үлкен кернеуге ұшырайды да, жоғары температураға дейін қызады. Бұл – іштен жанатын қозғалтқыштардың, реактивтік қозғалтқыштардың, бу мен газ құбырларының, бу қазандарының, металлургия пештерінің т.с.с. бөлшектері. Жоғары температурада жұмыс атқаратын бөлшектерге қойылатын талаптар – температуралық режим мен жұмыс атқаратын уақыты бойынша ерекше ажыратылады. Егер бу күші қондырғысының бөлшектері жүз, мың сағат, ал турбореактивтік қозғалтқыштарының бөлшектері жүздеген сағат жұмыс атқаруға тиісті болса, онда ракета бөлшектері бірнеше минут-ақ жұмыс атқарады. Сондықтан тек оның пайдаланылу температурасының тигізетін әсерін қарастырып қана қоймай, оның металл қасиеттеріне түсетін күш ұзақтығының тигізетін әсерін де қарастырған дұрыс.

Қызуға берік қорытпалардың механикалық қасиеттерін бағалау үшін, температура мен уақыт факторларын еске алатын сынақтардың арнаулы түрлері жетілдірілген. Әдетте қызуға берік қорытпаларды сынағанда, олардың пластикалық деформация мен бұзылуға ұзақ беріктік шегі қарсылық жасайтын қабілеттілігі анықталады.

Көптеген қызуға берік қорытпаларда Mo, W, Nb, Ni, Ti, т.б. элементтер болады. Олар қатты ерітіндінің қайта кристалдану температурасын күшейте жоғарылап, карбидтік немесе аралық металдық бекемдеуші фазаларды түзеді. Түйіршік шекараларының қасиеттерін өзгерту үшін, қызуға төзімді қорытпаларға олардың бетіне әсер ететін активті элементтердің (B, Y) шамалы мөлшері енгізіледі. Ал олар түйір шекаралары бойындағы диффузияны едәуір баяулатады.

Аустениттік класс болаттарында әрқашан никель немесе марганец болады. Өйткені бұл элементтер өте жоғары қызуға берік, тұрақты аустениттік құрылым шығарып алуға мүмкіндік туғызады.

Қызуға берік болаттар легірлеуші элементтердің (аз, орташа, жоғары легірленген) сандық мөлшеріне байланысты классификациялануы мүмкін. Легірлеу дәрежесі мен сипаттамасы – болаттың құрылымы бойынша оның (перлиттік, мартенситтік, аустениттік) кластарына сөзсіз әсер етеді. Болаттар сонымен бірге, атқаратын міндеті бойынша да классификацияланады.

Қызуға берік болаттардың жұмыс температурасы 500–750°С. 600°С-ға дейін жұмыс жасайтын болаттарда α–қатты ерітінді негізіндегі болаттарды қолданады. Ал жоғары температурада жұмыс жасайтын болаттарда – аустенитті құрылымды қызуға берік болаттарды қолданады.

Перлитті болаттар. 500–580°С-тан жоғары емес температурада жұмыс жасайтын энергетикалық қондығылардың түйіндері мен бөлшектерін дайындауда, перлитті кластағы төменгі көміртекті болаттарды қолданады. Олардың құрамында әрбірі ≥1,0% хром, молибден және ванадийден тұрады. Бұл элементтер, ферриттің қайта кристалдану температурасын жоғарылатумен, диффузиялық процестерді қиындата түсіп,

болаттардың қызуға беріктігін арттырады. Төменгі көміртекті болаттарды нормальдаудан кейін, оның құрылымы – легірленген ферриттен және перлиттен (16М, 15ХМ) немесе феррит пен бейниттен, ал шынықтырудан кейін, мартенсит не бейниті бар мартенситтен тұрады. Перлитті болаттар көбіне 950–1050°С нормальдауға және 600–750°С-та жоғары температуралы жұмсартуға ұшыратады. Мұнан кейін оның құрылымы жұқа пластиналы перлиттен (сорбиттен) тұрады және оның қызуға беріктігі жоғары болады.

Мартенситті қызуға берік қорытпалар

Газ құбырларын және бу қондырғыларының түйіндері мен бөлшектерін дайындауда күрделі легірленген мартенситті болаттар 15Х11МФ және 151Х12ВНМФ қолданады. Бұл болаттардың құрамында W, V, Nb, Mo, Ті сияқты элементтер бар, олар қайта кристалдану температурасын жоғарылатып, $M_{23}C$, M_6C, M_2C, МС карбидтер мен Fe_2W (Fe_2Mo) фазаларын түзеді, ол қызуға беріктігін арттырады. Әсіресе, қызуға беріктікті вольфрам элементтерінің молибденмен үйлесімі береді. Бормен, цирконимен, цериймен және азотпен қосымша легірлеумен, қызуға беріктікті жоғарылатуға болады.

Оптимальдық қызуға беріктікті алу мақсатымен жоғары хромды болаттарды мартенситке шынықтырады. Мысалы, 15Х11МФ болатын шынықтыру температурасы 1030–1060°С, ал 15Х12ВНМФ- 1000–1020°С шынықтырылып, майда суытылады.

Аустенитті қызуға берік болаттар

Аустениттік құрылымды алу үшін болаттың құрамында көп мөлшерде хром, никель және марганец болуы керек. Жоғары қызуға беріктікті алу үшін қосымша молибден, вольфрам, ванадий, ниобий және бормен легірлейді. Бұл болаттарды 500–750°С-та жұмыс жасайтын бөлшектер үшін қолданады. Аустенитті болаттардың қызуға беріктігі – перлитті, мартенситті, мартенситті-ферритті және ферритті құрылымдыларға қарағанда жоғары.

Аустенитті болаттарды беріктену тәсілін үш топқа бөледі:

1) құрамында легірлеуші элементтері аз қатты ерітінділер;

2) карбидті беріктенумен қатты ерітінділер. Бұл жағдайда беріктенуші фазалар бірінші реттік (TiC, VC, ZrC, NbC, т.б.) және қатты ерітінділерден бөлінетін екінші реттік карбидтер де ($M_{23}C$, M_6C, M_7C_3) болады;

3) интерметаллидті беріктенумен қатты ерітінділер. Көбіне, бұл болаттарда беріктендіруші фазалар γ' – типті фазалар Ni_3Ti, Ni_3Al, Ni_3 (Ti, Al), Ni_3Nb, т.б.

Интерметаллидті беріктенген болаттар, карбидті беріктенген болаттарға қарағанда сапасы жоғарырақ.

Аустенитті болаттарды карбидті және интерметаллидті беріктендірумен қызуға беріктігін арттыру үшін термиялық өңдеуге ұшыратады. Ол бірінен соң бірі жүретін екі операциядан тұрады:

1) суда, майда немесе ауада 1050–1200°С шынықтыру.

2) 600–850°С температурада қатты ерітіндіден, дисперсті фазаларды бөлуге арналған ескіру процесін орындайды.

Диффузия процесін тежейтін элементтермен қорытпалардың легірленуі жоғары болған сайын, ескіру температурасы да артады.

Никель негізіндегі қызуға берік қорытпалар

Мұндай қорытпаларды көбіне *нимоник* деп атайды. Оны – жұмыс күректерін, турбиналы дискілер, сақиналар, ұзақ уақыт жұмыс жасайтын қыстырмалар мен 650–850°С температурада жұмыс жасайтын газ құбырларының бөлшектерін дайындауда қолданады.

Жоғары тотыққа төзімділігін алу үшін никельді хроммен (~ 20%), ал қызуға беріктігін жоғарылату үшін – титанмен (1,0–2,8 %) және алюминиймен (0,55–5,5 %) легірлейді. Бұл жағдайда шынықтырылған қорытпаларды ескірту үшін γ' – типті интерметаллидті фазалар (Ni_3, Ti, Al типті) түзіледі. Бұл фазалар γ – ерітінділермен, сонымен қатар TiC карбидтері және TiN нитридтермен когерентті байланысты. Әрі қарай қызуға беріктігін 2,0–11 % Mo және 2,0–11 % W легірлеу арқылы алуға болады. Күрделі легірленген қорытпаларды кобальтпен (4–16 %) легірлеу

арқылы қызуға беріктігін жоғарылатып, қорытпалардың технологиялық пластикалылығын арыттырады.

Кеңінен қолданылатын никельді қорытпа – ХН77ТЮР. Шынықтыру мен ескіруден кейін оның қызуға беріктігі жоғары болады. Негізгі фазалық беріктендіргіш фаза Ni_3 (Ti, Al) болады.

Қорғаушы атмосфералар

Термиялық өңдеу, соғу, ыстықтай прокаттау, созу, т.б. түрлі технологиялық операцияларда газ коррозиясына қарсы күресуде тиімді шаралар ретінде, қорғаушы атмосфераларды қолданады.

Термиялық пештерде қорғаушы атмосфералар айрықша сапалы өнімді алуға мүмкіндік береді. Ол металдың көміртексізденуі мен тотығуын минимумға әкеледі. Тотық қабыршығы, беткі қабаттың сапасын нашарлатудан басқа, бұйымдардың біртексіз шынықтырылуының себебі де болады. Өйткені, қабыршақ – жабысқан бөлімдерінде металл шынықтырушы ортадан айырады да, суыту жылдамдығын төмендетеді. Содан басқа, қорғаушы атмосфераларды қолдану – сақталу ұзақтылығын арыттырады. Металды жанудан 2–3%-ға дейін қорғап, бұйымдарды дайындаудың өндірістік циклін қысқартады.

Болатты бұйымдарды дайындауда тек оның тотығуын ғана емес, оның көміртексізденуін де есте сақтау қажет. Демек, пеш атмосферасын тотықтырмайтындай, көміртексіздендірмейтіндей және болат бұйымдардың беткі қабатында көміртегісі артпайтындай етіп таңдау қажет. Яғни, коррозиялық процестің термодинамикалық жүру мүмкіншілігін тудырмайтын жағдайлар жасау қажет. Болатты жартылай фабрикаттар мен бұйымдарды термиялық өңдеу үшін, қорғаушы атмосфералары бар қондырғылар бар, олар электр пештерде болады. Өйткені, олар қорғаушы газдарды алуға және газды атмосфера құрамын автоматты бақылау үшін арнайы жабдықтармен қамтылған.

Әр түрлі металдар мен болаттардың түрлі сорттары үшін инертті газдардың оптимальды құрамдары әр түрлі. Мысалы, көміртегі мөлшері жоғары болаттар үшін, декарбюризациялау өте қауіпті. Демек, олар үшін салыстырмалы жоғары пайызда

кабюризациялайтын компоненттері бар қорғаушы атмосфераларды алу қажет. Керісінше, аз көміртекті болаттар үшін, мұндай құрамды компоненттер зиян, себебі ол көміртегінің артуын тудырады.

Болаттар үшін жәй қорғаушы атмосфералар мыналар:

1) $H_2 + N_2 + H_2O$

2) $CO + CO_2 + N_2$

3) $CO + CO_2 + H_2 + H_2O + N_2$

4) $CO + CO_2 + H_2 + CH_4 + N_2$

Қорғаушы атмосфералардың технологиясын алу, тәжірибеде төмендегі процестерге негізделеді:

- баллондардан дайын газдарды қолдану (яғни, N_2, H_2, CH_4);
- аммиак, т.б. газдарды крекингтеу жолымен атмосферадағы газды алу;
- газдарды жартылай жандыру.

Баллондардағы сығылған газды қолдану – бұл өте қарапайым әдіс, бірақ оның бірқатар кемшіліктері бар. Мысалы, баллондарды тасымалдаудағы ыңғайсыздық, газды ылғал мен қоспалардан, әсіресе оттегіден тазалау қажеттілігі; сондықтан қорғаушы атмосфераларды алудың мұндай технологиясын шағын қондырғылар үшін қолдануға болады.

Крекингілеу тәсілімен, қорғаушы атмосферада газ алудың ыңғайлы тәсілі – аммиакты термиялық ыдырату. Ол мына реакция бойынша жүреді: $2\ NH_3 \rightarrow N_2 + 3H_2$.

Көптеген жағдайларда жарылыс болуы мүмкін. Бұл жағдайларды болдырмау үшін, алынған қоспаға ауа қоса отырып, оны қатты қыздырылған жұқа дисперсті катализатордан (темір, никель, палладий немесе платина) өткізеді, ол сутегінің толық жанып кетуіне әкеледі. Содан соң суды буынан ажырату процесін жүргізеді. Мысалы, газдарды арнайы су қоспаларын жұтатын қондырғылар арқылы өткізеді. Оның нәтижесінен алынған газ 85 – 95% азот пен сутегінің аз мөлшерін (15 – 5%) құрайды.

Кейде, аммиакты крекингілеу арқылы алынған газдарды ауа немесе техникалық азотпен араластырып, жартылай

жандырады. Ол газдағы азот мөлшерін (90 – 96% N_2) арттырып, сутегі мөлшерін (4 – 10% H_2) кемітеді.

Тәжірибелік мақсаттар үшін инертті атмосфераны қолданған дұрыс. Оны осы әдіспен алынған газдарды (көбіне, азотты) әрі қарай өңдеумен, яғни ерітілген металды литий арқылы өткізіп дайындауға болады. Бұл өңдеуден кейін газ толық сусызданады. Содан басқа, металды литий буының аз мөлшері газбен бірігіп, үздіксіз пеште ылғалды және оттегілі қосымша атмосфераны тудырады. Оны «*литийлі атмосфера*» деп атайды.

Көптеген тәжірибелік жағдайларда, жеткілікті жақсы нәтижелерімен жарықтық газ негізінде, инертті газдарды алуға болады. Жарылыс қауіпсіздігін жою үшін алдын ала ауаның біраз мөлшерімен араластырылған жарықтық газдарды катализаторларда жартылай жануға ұшыратады. Содан кейін газды ылғалдан, күкіртті газдан және CO_2 артықшылығынан ажырату керек. Мұндай қорғаушы атмосфералардың негізгі компоненті – азот. Бірақ, бұдан басқа айрықша мөлшерде CO, CO_2, H_2 және метан болады.

Газды ортаның болатқа әсері металл құрамына, температурасына және газдың құрамына байланысты. Сондықтан әрбір сорт үшін газды ортаның құрамы, жартылай жану кезіндегі ауаның газға қатынасы, сәйкес жолмен нақты таңдалады.

Қызуға төзімді қаптамалар

Қазіргі кезде көптеген қорғаушы қаптама түрлері бар. Олар – *металды* және *металл емес* қаптамалар болып бөлінеді. Осы мақсатта металды қаптамалардың ішінде қызуға төзімді металдар мен термодиффузиялық қаптамалар: алюминий (термоалюминдеу), хром (термохромдау), кремний (термосилицилеу), т.б. қорытпалары бар қаптамаларды қолданады. Болаттар мен қорытпалардың беткі қабатын хром, алюминий тағы басқа да металдармен, сондай-ақ кремниймен, бормен аса қанықтыруды – *беттік диффузиялық легірлеу* деп атайды. Металдармен диффузиялық қанықтыруды, кейде диффузиялық *металдандыру* деп те атайды. Хром, алюминий, кремниймен

диффузияланған қорғаныш қабаттар, көбіне болаттардың және жаңа техникада пайдаланылатын, қиын балқитын металдар негізінде қорытылатын қорытпалардың ыстыққа төзімділігін арттыру үшін пайдаланылады. Сонымен қатар, хромдалған қабат коррозияға және тозуға төзімді келеді. Кремниймен қанықкан қабат, қышқыл ерітінділері коррозияға едәуір қарсылық көрсетеді. Ал борланған қабат – төзімділікке ие.

Диффузиялық қанықтыруды жоғары температурада (900-1100°С) жүргізеді. Қорытпалардың бетін диффузиялық қанықтырудың барлық тәсілін екі топқа бөлуге болады (бұлар бір-бірінен қанықтырылатын бетке диффузиялаушы элементті көшіру әдістерімен ажыратылады):

1) диффузиялаушы элементті вакуумға немесе бейтарап газдардың ортасына буландыру арқылы көшіру;

2) алмасу немесе қайтымды химиялық реакциялар нәтижесінде көшіру, осы жағдайда диффузиялаушы элемент – қанықтырылатын бетке өте белсенді түрде келіп түседі де, оған сіңіп кетеді.

Металл емес қаптамалар ретінде қызуға төзімді эмальдарды қолданады.

Қорғаушы қаптамалары бар бұйымдар, тұтасымен жоғары легірленген қорытпалардан дайындалған бұйымдарға қарағанда, әлдеқайда арзан. Бұдан басқа, қолданылатын қаптамаларды, легірлеуші элементтер мөлшерінің жоғарылығынан, барлық бұйымдарды жақсы механикалық қасиеттері бар жабуларда, газ коррозиясына төзімділігі жоғары бұйымдар үшін үйлестіруге болады. Сапалы қаптамалар алу үшін бұйымдардың беткі қабатын мұқият дайындап, майдан, оксидті, т.б. қорғайтын металдың бетімен қаптаманың жабысу беріктігін нашарлататын ластардан тазалау керек. Оны механикалық, майсыздандыру және химиялық өңдеумен іске асырады.

Қорғаушы қаптамаларды ендіру технологиясына байланысты әдістер мыналар: термодиффузиялық, плакірлеу (қаптау) немесе дәнекерлеу, ерітілген металға батыру (ыстық әдіс).

Термодиффузиялық қаптаманы негізгі металға қатты немесе газ тәрізді фазадан, металды қаптаманы (Al, Cr, Si) диффузиялау жолымен алады. Процесс жоғары температурада вакуумда, бейтарап немесе тотықсызданған ортада, газ тәрізді хлорлы атмосферада жүреді. Бұйымды ендірілетін элементтің ұнтағына, не диффузия температурасында термиялық ыдырайтын, осы металдың ұнтақ тәрізді қосылысына не ерітіндіге салады.

Қажетті диффузиялау шарты – негізгі металл құрылымының металдық торының бұзылуы. Балқу температурасына жақын жоғары температурада металдық иондардың қозғалысы өте жоғары болғандықтан, металдардың алмасуы жүреді. Қаптама қалыңдығы температура мен процестің жүру уақытымен анықталады.

Диффузия салдарынан, болаттың беткі қабатында қорытпалардың тотықтары Al_2O_3, Cr_2O_3, SiO_2 немесе қорғаушы қасиеттері жоғары және айрықша қызуға төзімділікпен берілетін қос қорытпа $FeAl_2O_4$, $FeCr_2O_4$, Fe_2SiO_4 – термодиффузиялық қаптамалар пайда болады.

Алюминдеу (алитирлеу) – қорғаушы қабаты морт келетін болатты бұйымдарда жинақы түрде жүргізіліп және оны механикалық тұрғыда өңдемейді (пісіруден басқа).

Бұл – болаттың беткі қабатын алюминиймен қанықтыру процесін айтады. Алитирлеуде көбіне ұнтақ тәрізді қоспаларды қолданады. Бұйымдарды жәшікке толтырып салып, керекті қоспамен толтырады. Оның құрамына: алюминий ұнтағы (25–50%) немесе ферроалюминий (50–75%), алюминий тотығы (25–75%) және хлорлы аммоний (~ 1,0%) кіреді. Процесс 900–1050°С температурада 3–12 сағат аралығында жүреді. Кейбір кезде алитирлеуді, ерітілген алюминий ваннасына салып орындайды. Оның құрамында 6–8% Fe (темірді өңделетін бұйымдардың алюминийде еруін болдырмау үшін қосады) бар, оны 700–800°С температурада 45–90 минуттай ұстайды. Кейде алюминдеуді металдау әдісі (өңделетін беткі қабатқа алюминийді тозаңдатумен) үздіксіз 900–1100°С диффузиялық күйдірумен орындалады. Күйдірер алдында оны майлағышпен

бұйымның беткі қабатына жағады. Оның құрамында: 48% күмісті графит + 30% кварц құмы, 20% сары топырақ + 20% хлорлы аммоний бар. Оны сұйық шыныда араластырады. Осының салдарынан, оның қабыршыққа төзімділігі жоғары (850-900°С), өйткені алитирленген бұйымның беткі қабатында тығыз алюминий тотығының қабыршығы Al_2O_3 металды тотықтанудан қорғайды. Оның белсеңді ортадағы коррозияға қарсылығы да жақсарады.

Алюминий тотықтары металды ұнтақтарының жабысуы мен беттесуін болдырмау үшін қажет. Мүсәтір, реакторда қорғаушы тотықпайтын атмосфераны құрады: ол қыздыру кезінде реактордан ауаны бөліп шығаратын аммиакқа және хлорлы сутегіге бөлінеді. Алюминийлі ұнтақ өте жұқа болуы керек, өйткені ол өңделетін бұйымның барлық беткі бөлігінен өтеді.

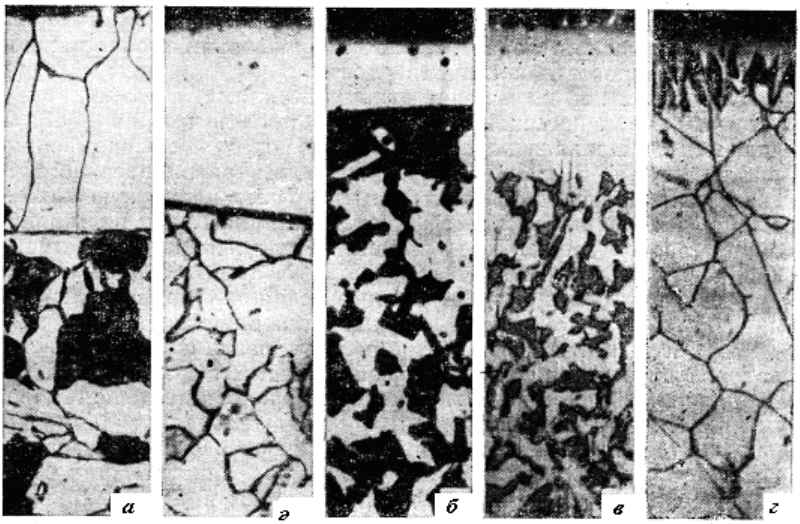
Алюминийленген қабаттың құрылымы α – темірдегі алюминийдің қатты ерітіндісі түрінде болады (6 а-сурет). Беткі бөліктегі алюминий концентрациясы ~ 30% болады.

Болатта көміртегі мен легірлеуші элементтердің мөлшерін көбейтумен, алюминийдің диффузиясын тежеуге болады. Алюминденген қабаттың тереңдігі 0,2 – 1,0 мм құрады. Алюминденген темір күкірт буында, күкіртті газда тұрақты және оны қазанды қондырғылардың тотығуынан, газды генераторлардың бұйымдарын, муфельдерді, т.б. қорғау үшін қолданады. Алюминиймен болаттарды диффузиялық қанықтыру – жоғары температурада ауаның оттегіге тотықтырушы әсерінен қондырғыларды қорғау үшін, өте тиімді әдістің бірі болып табылады.

Термохромдау процесін 1000–1150°С температурада ұнтақты хромның, каолиннің (жабысумен күресу үшін) және мүсәтірдің (тотықпайтын атмосфераны алу үшін) қоспасында жүргізеді. Сонымен қатар, хромдауды ұнтақты қоспалармен де, мысалы 50% феррохром, 49% алюминий тотығы және 1% хлорлы алюминиймен де орындайды. Хромды газды және вакуумда жүргізеді. Вакуумда хромдау кезінде хром ұнтағын болатты немесе керамикалық тигельді ыдыс пен вакуумдық камераға салады (қысымы 10^{-2}–10^{-3} мм сынап құб.) Жоғары

температурада хром буланып, темірге диффузияланады. Хромдауды 1000–1050°С-та бірнеше сағат жүргізеді.

Диффузия нәтижесінен пайда болған болаттың беткі қабаты Fe – Cr қатты ерітіндісінен тұрады. Термохромдауды газды фазада – хромның хлорлы тұз буында жүргізуге болады. Осы процестің көмегімен болатты бұйымдардың беткі қабатын хроммен қанықтырады. Онымен 800°С-қа дейін болатты бұйымның газ коррозиясына қарсы тұрақтылығын жоғарылатып, ащы суда, теңіз суы мен азотты қышқылдарда коррозияға төзімділігін арттырады. Хромдалатын болат құрамында > 0,3 – 0,4 % С болады. Ол болаттың қаттылығы мен тозуға төзімділігін арттырады.



6-сурет. Диффузияланған қабаттың микрокұрылымы:
а–темірдегі алюминденген қабат (α – темір фазасы); ә – темірдегі хромданған қабат (α – темір фазасы); б – болаттағы хромданған қабат (0,45 % С) – $(CrFe)_7C_3$ карбидті қабат; в – болаттағы силицирленген қабат, (0,4%С), (α – темір фазасы); г – темірдегі борланған қабат (FeB және Fe_2B). х250

Техникалық темірді хромдауда диффузиялық қабат α – темірдегі хромның қатты ерітіндісінен тұрады (6 ә-сурет). Болатты хромдауда алынған қабат көміртегіден басқа, хром карбидтерінен тұрады $(Cr, Fe)_7C_3$ немесе $(Cr, Fe)_{23}C_6$. Оның құрылымы 6 б-суретте көрсетілген. Мұндай пайда болған қабаттар ішкі қабаттан беткі бөлікке қарай хромның бағытына қарсы жүріп, диффузиялану салдарынан болады. Хромға қарағанда көміртегінің диффузиялану жылдамдығы жоғары болғандықтан, карбидтің түзілуіне барлық көміртегі атомдары қатыспайды. Карбидті қабаттың қаттылығы жоғары, темірмен хромдауда алынған қаттылық шамамен HV250–300, ал болаттың хромдалуы кезінде HV 1200–1300. Хромдалу қабаты 0,15–0,20 мм болады. Хромдауды белсенді орталарда жұмыс жасайтын бұйымдар үшін қолданады.

Силицийлеу – термохромдау ұнтақ тәрізді (ұсақталған кремний немесе хлорлы аммониймен ферросилиций қоспасы) және газды (төрт хлорлы кремний буында) ортада 1000–1200°С температурада орындалады. Диффузияланған силицийлеу – көміртекті болатты газ коррозиясынан жақсы қорғайды.

Силицийлеу – болаттың беткі қабатын кремниймен қанықтыру. Бұл әдіспен теңіз суында азотты, күкіртті және тұзды қышқылдарда жұмыс жасайтын болаттардың, коррозияға төзімділігі мен тозуға қарсы тұрақтылығын бірнеше есеге арттырады. Силицийлеуді ұнтақты қоспада (мысалы, 75% ферросилиций + 20% шамот + 5%H_4Cl) немесе жиі газды ортада ($SiCl_4$), реакциялық кеңістікте өңделетін бұйымға хлорды жіберу және ферросилиций немесе кремний карбидімен жүргізеді. Процесті 950–1000°С-та жүргізеді.

Силицийлеу қабаты (6 в-сурет) α – темірдегі кремнийдің қатты ерітіндісі болып табылады. Диффузиялық қабаттың астында көбіне перлиттік құрылым болады. Силицийлеу қабаты жоғары кеуектілігімен ерекшелінетіндіктен, оның тереңділігі 0,3–1,0 мм. Өзінің төменгі қаттылығына (HV 200–300) қарамастан, силицийлеу қабаты 170–200°С температурада маймен алдын ала жағылғандықтан, тозуға төзімділігі жоғары.

Силицийлеу – химиялық, қағаз және мұнай өндірісі жабдықтарында пайдаланылады.

Борлау – бұйымның беткі қабатын бормен қанықтыру, оның қаттылығы өте жоғары (HV 1800–2000), қажалуға төзімділігі және әр түрлі ортада коррозияға қарсылық көрсетуі жоғары. Болатты бұйымды борлау – құрамында боры бар ерітілген тұздардың электролизінде жүргізіледі. Оның ерітілген бурасымен ($Na_2B_4O_7$) ваннадағы бұйым катод рөлін атқарады. Қанықтыру температурасы 930–950°С-та 2–6 сағат ұстаумен орындалады. Сонымен қатар, борлауды ерітілген хлорлы тұздармен (NaCl, $BaCl_2$) электролизсіз ваннада да жүргізуге болады.

Борлаудың газбен өңделуі тиімді болып есептеледі. Бұл жағдайда диборан ортасында (B_2H_6) немесе үш хлорлы бордың (BCl_3) сумен қоспасында 850–900°С температурада жүреді. Оның беткі қабатында темір бориді FeB, ал төменгі бетінде – Fe_2B борид пен α – қатты ерітіндісінен тұрады (6 г-сурет). Көміртегі мен легірлеуші элемент борлау қабатының тереңдігін кемітеді, ол 0,1–0,2 мм болады. Борлауды кез келген болаттар үшін қолдануға болады.

Ыстықтай өңдеумен жабу – бұл металды қорғаушы қабатты алатын термомеханикалық әдіс. Қаптаманы былай даярлайды. Екі металды алады, оның біреуі – қорғаушы қаптаманың рөлін атқарады. Ал қаптаманы жұптастырып прокаттаумен, ыстықтай престеумен, қысыммен қыздырумен алады. Екі металды жұптастырып, прокаттау тәсілін бейметалды табақшаларды, ленталарды, сымдарды дайындауда көбірек қолданылады. Ыстықтай өңдеумен жабу үшін жақсы пісірілгіштік қасиеті бар металдар мен қорытпаларды қолданады. Оларға – көміртекті болаттар, дюралюминий мен мыс қорытпалары жатады. Жабушы материал ретінде тоттанбайтын болаттар, алюминий, никель, титан, тантал, т.б. қолданылады. Негізгі материалды қаптаумен жұптастырып қосу үшін, жарылыс күші де қолданылады. Онда тек жарылыс арқылы металдарды жұптастыруға болатын металдарды қолданады. Плакірленген қабаттың қалыңдығы, негізгі металл қалыңдығының 3-тен 60%

құрады. Алынған екі қабатты материал, өңдеудің барлық түріне ұшырайды. Фасонды бұйымдарды, табақшаларды, автоклавтарды, сымдарды, әр түрлі шыны ыдыстарын, т.б. плакірлейді. Дюралюминийді көбіне алюминиймен, көміртекті болаттарды тоттанбайтын болаттармен плакірлейді. Плакірлеуді, машинажасау өндірісінде кеңінен қолданады.

Металдарды ыстықпен өңдеп жабу әдісінің негізі – ***металды пластты*** материал алу болып отыр. Оны металды табақшаның бір немесе екі полимер табақшаларын прокаттап немесе желімдеу арқылы (клеймен) алады. Металды – пластты болаттардан, алюминийлі және магнийлі қорытпалардан дайындайды. Ал оның коррозиядан қорғаушы қабаты ретінде, термопластикалы полимерлерді қолданады: полихлорвинил, полиизобутилен, полиэтилен, полипропилен, т.б. Металпласттар тоттанбайтын металдарға қарағанда арзан, әрі ұзақ қолданылады, ал оның белсенді ортаға химиялық төзімділігі жоғары. Металпластты-химиялық өндірісте, кеме, автомобиль және аспап жасау өндірістерінде әр түрлі бұйымдар дайындауға қолданады.

Жеңіл металдарды балқытумен ***ыстықтай қаптамаларды*** ендіру, көне әрі, өте қарапайым әдіс, оны өте жеңіл балқитын металдар үшін қолданады. Темір мен болатта мұндай қызуға төзімді қаптамаларды алюминийді – мысқа, мырышқа ендіруде қолданады.

Бұйымдарға металды қаптамаларды ендіру технологиясының негізіне, ерітілген күйдегі жоғарғы химиялық белсенділігі бар металл қасиеттері жатады. Көптеген жағдайларда, ерітілген металда жоғары реакциялық қабілеттілігі, қапталатын метал үшін жақсы қаптасу негізі болатын, бұйым металымен қорытпа түзеді.

Ыстықтай әдіспен металды қаптаманы ендіру үшін бұйымды ерітілген металы бар ваннаға дайындаманың беткі қабатына дейін батырып, бірнеше сек. ұстайды. Ол үшін, қапталатын металға қарағанда, балқу температурасы төменірек металды (мысалы, мырыш, қорғасын, қалайы, алюминий) қолданады, Металдың еруін флюстің көмегімен қорғайды, мысалы 55,4% NH_4Cl, 6% глицерин, 38,4% $ZnCl_2$. Мұндай флюс, қорытпаны тотығудан қорғайды. Сонымен қатар, қапталатын

металдың беткі қабатындағы оксид пен басқа да қабыршықтарды ерітеді. Бұйымнан қабыршықтарды жою – металды металмен қаптау кезіндегі адгезиядан қорғайды. Ендірілген қаптаманың қалыңдығы, қолданылатын металдың табиғатына, температураға және ерітілген металда бұйымды ұстау уақытына байланысты. Ал ол бірнеше мк-нан мм-ге дейін өзгеріп отырады.

Алюминийді темірден, болаттан және шойыннан дайындалған бұйымдарға, олардың атмосфералық және газ коррозиясына тұрақтылығын арттыру үшін ендіреді. Қаптаманы алдымен бұйымды флюсі бар ваннаға салып, содан соң ерітілген (800°С-қа дейін қыздырылған) алюминийге батырып ендіреді. Алюминийлі қаптаманың жоғары қорғаушылық қасиеттері, оның беткі қабатында біртегіс тығыз ауа оттегісінің әсерінен пайда болған алюминийлі-оксидті қабыршықпен байланысты. Алюминийді автомобиль қозғалтқыштарының газын шығаратын және ауаны кіргізетін клапандар мен басқа да бұйымдарға ендіреді.

Қаптаманы ыстықтай ендіру әдісі – тұндырылған қабаттың қалыңдығы бойынша біртегіс алу және жіңішке тесігі бар бұрандалы бұйымдарды сақтау мүмкін емес. Ыстықтай өңдеу кезінде түсті металдардың шығыны өте көп. Өйткені алынған тұнба өте қалың. Содан басқа, бұл әдіс тек өлшемі үлкен емес бұйымдарға, металдық тұнбаны ендіру үшін қолданады.

Газ коррозиясынан қорғаушы ретінде қазіргі кезде ***органикалық емес қаптамалар*** да кеңінен қолданылуда. Шыны тәрізді эмальдар, шынылы футерлеулер, фарфорлы эмальдар – олардың барлығы өзінің түрі бойынша силикатты қаптамаларға жатады. Бұл қаптамаларды металдың беткі қабатына ерітіп, дәнекерлейді. Шихтаны ұнтақ түрінде химиялық жолмен немесе басқа да әдіспен беті тазаланған металға ендіреді. Содан соң ол жұмсарып, беткі қабатпен бірігетін температураға дейін пеште қыздырылады. Қаптамаларды бірнеше қабатқа дейін ендіруге болады. Эмальды қаптамаларды көбіне болаттарға ендіреді, бірақ олардың кейбіреулері шойын, мыс, жез бен алюминий үшін де жарамды.

Эмаль көбіне шыны тәрізді массадан тұрады. Оны шихтаны (құм, саз балшық, дала шпаты, т.б.) қорыту арқылы және ерітіндімен (бура, сода, поташ, фторлы тұз, т.б.) алады. Шыны түзетін заттардан басқа шихтаға – хромның, титанның, мырыштың оксидтерін, қызуға төзімділігін арттырушылар, металмен біріктіргіштер және эмальға нәзік түс беретін заттар қосады.

Шыны эмальдар – заттың сыртқы түрін жақсартудан басқа, металды коррозиядан қорғайды. Сонымен қоса, қатты қышқылдарда, нашар сілтілерде немесе екі ортада да тұрақты болатын, негізінде боросиликатты сілтілерден тұратын эмальдың құрамын таңдап алуға болады. Эмальдың жоғары қорғаушылық қасиеттері олардың су және ауа үшін, тіпті ұзақ уақыт бойы олармен байланыста болса да бүлінбейтінін көрсетеді.

Қызуға төзімділігі жоғары эмальдар (керамикалық) 1100°С-та, ал кейбір жағдайларда 1400°С-қа дейінгі температураға төзімді.

2.7. Металдың сұйық электролит емес химиялық коррозиясы

Металдардың электролит еместердегі коррозиясының механизмі – химиялық болып табылады. Яғни, металдардың тотығуы мен коррозиялық ортада тотығатын компоненттің тотықсыздануы, бір актіде жүреді. Сұйық еместердегі металдар коррозиясымен көптеген жұмыстарды Мәскеудің Болат және қорытпалар институтының «Металдар коррозиясы» кафедрасының қызметкерлері жасады. Р.Л.Бару Pb – Zn және Pb –Cu қорытпаларымен тәжірибе жүргізгенде, онда гальваникалық микроскопиялық булардың жұмысын байқаған. Онымен қорғасынның еруі, электрхимиялық механизм бойынша орындалады деп ойлаған. Бірақ, электрхимиялық механизмнің қатысуын сапалық бағалау кезінде, электролит еместердегі металл коррозиясында оның аталған механизмнің жоқ екендігін анықтаған.

Сонымен, химиялық коррозия – тек жоғары температурада газда ғана емес, сұйық электролит еместерде де, металл ерітінділерінде де жүретіндігі дәлелденді.

Электрлік ток өткізбейтін сұйықтарға, демек сұйық электролит еместерге – көптеген органикалық заттардан пайда болған сұйықтардан: спирттен – бензол, фенол, хлороформ, көміртегі тетрахлоридінен – сұйық отындар (мұнай, бензин, керосин), сонымен қатар бірқатар органикалық емес сұйықтардан – ерітілген күкірт, сұйық бром, т.б. жатады. Таза күйінде органикалық еріткіштер және мұнай мен сұйық отын құрамына кіретін көмір сутектер, металмен нашар әсерлеседі. Бірақ, онда аз мөлшерде қоспалар болғандықтан, өзара әсерлесу өте тез жүре бастайды.

Жалпы электролит еместердегі химиялық коррозия процесі, әрбір процестің жылдамдығын анықтайтын мына сатылардан тұрады:

- металдардың беткі қабатына реагенттерді диффузиялау;
- металдағы әрекеттесетін бөлшектердің хемосорбциясы;
- металдың реагентпен химиялық реакциясы;
- металдың беткі бөлігінен реакция өнімін десорбциялау;
- металдан электролит еместер көлеміне реакция өнімін диффузиялау.

Егер үшінші саты, металдың коррозия өнімі – қабыршақтың түзілуіне әкелсе, онда соңғы екі саты орындалмауы да мүмкін, өйткені процесс өзіндігінен тежеледі. Оны кинетикалық, диффузиялық немесе аралас диффузиялық-кинетикалық түрде бақылаулармен анықтайды.

Процестің жылдамдығына температураның әсерін, (10) формуламен анықтауға болады. Бірақ, температура өзгергенде ол еріткіш реагентінің – тотығушының және электролит еместердегі металл коррозиясының өнімі, қабыршақтың өзгерісімен күрделенген.

Сұйық бром, кәдімгі температурада көптеген металдармен өзара әрекеттесе алады. Ол көміртекті болаттар мен титанды айрықша, никельді азырақ, ал темірді, қорғасынды, платинаны және алтынды аздап бұзады.

Ерітілген күкірт, химиялық өте белсенді, әрі барлық металдармен әрекеттеседі. Ол мысты, қалайыны және қорғасынды күштірек, көміртекті болатты азырақ, ал титанды азғана жеміріп мүжіледі.

Сұйық отынның құрамына кіретін көміртекті сутегі мен органикалық еріткіштер, таза күйінде және суы жоқ кезінде металмен әрекеттеспейді, оларды бұзбайды. Олардың коррозияға белсенділігін металдармен химиялық әрекеттесетін әр түрлі кірмелер тудырып, оларды бұзады. Мысалы, иод хлороформда ерітіліп, күміске хлороформда ерімейтін күмістің иодидті қабыршағын түзе отырып әсер етеді, ол мына реакциямен орындалады:

$$Ag + I \text{ (хлороформда)} = Ag^{+} + I^{-}$$

қабыршақ параболалық заңдылығына байланысты өседі де, диффизияланумен бақыланады.

Мұнайдың жоғары коррозиялық белсенділігі, оның негізінде күкіртті қосылыстардың (күкіртті сутектер, меркаптандар және элементарлы күкірт) болуымен анықталады. Күкіртті қосылыстар: меркаптандар – тиоспирттер (R – SH) мыстың, никельдің, қорғасынның, қалайының, кадмийдің мына типті меркаптидтерін түзе отырып, коррозияны тудырады.

Мұнай құрамындағы күкіртті сутектер темірдің, қорғасынның, мыстың, күмістің сульфидтерін түзумен коррозия тудырады. Тағы да, күкіртті сутектердің күміспен өзара әрекеттесуі, тек оттегінің қатысуымен жүретінін еске сала кетелік:

$$4\ Ag + 2H_2S + O_2 = 2Ag_2S + 2H_2O.$$

Мұнай құрамындағы элементарлық күкірт мыс пен күмістің сульфидін түзе отырып, коррозия тудырады. Құрамында судың болуы, тиоспирттерден және күкіртті сутектерден тұратын ылғалды мұнайдың коррозиялық белсеңділігін тудырады. Суы жоқ кезде түзу айырумен алынған бензин іс жүзінде қара металдар қорытпаларына коррозиялық әсер етпейді.

Металдармен крекинг – бензиндердің өзара әсерлесуі кезінде (Fe, Cu, Mg, Pb, Zn) смолаға айналады да, ортаның қышқылдығы артады. Ол коррозияны тудырады.

Орта температурасын жоғарылату, ерітілген сұйықта оттегінің болуы – коррозиялық процестің жылдамдауына әкеледі. Сұйық электролит еместерде ылғалдың болуы, коррозияның электрхимиялық механизм бойынша қарқынды жүруін қамтамасыз етеді. Мысалы, көміртегі тетрахлоридінде сутегі іздерінің болуының өзі, болаттың коррозия жылдамдығын өте қатты өсіреді:

$$CCl_4 + H_2O \rightarrow CCl_3OH + HCl$$

немесе

$$CCl_4 + H_2O \rightarrow CO_2 + 4HCl$$

Ол гидролиз кезінде белсенді өнімнің (электролиттердің) пайда болуымен байланысты. Алюминий тіпті сусыз, құрамында хлоры бар органикалық еріткіштерді де бұзады.

Сұйық электролит орталарында жұмыс жасайтын металды материалдарды қорғау үшін, не берілген ортада металды құрылғылық материалдарды (мысалы, катализдік және термиялық крекинг мұнай процестерін жабдықтау үшін жоғары хромды болаттарды қолданады) дұрыс таңдау керек, не арнайы қорғаушы жабуларды ендіру (көбіне, құрамында күкірті бар электролит емес ортадағы жұмыс үшін бұйымдарды алюминиймен жабады) керек.

III ТАРАУ

МЕТАЛДАРДЫҢ ЭЛЕКТРХИМИЯЛЫҚ КОРРОЗИЯСЫ

3.1. Электрхимиялық коррозияның механизмі

М.В. Ломоносов 1750 жылы металдардың қышқылдарда еруі бойынша зерттеулері негізінде мынандай ой айтты: «... *Біздің ойымызша, металдар қышқылды спирттерде тұздың суда еруіне қарағанда өзгеше ериді*». Демек, металдың еру механизмі (электрхимиялық коррозия) тұздардың еру механизмінен принципиальды түрде өзгеше болады.

Металдардың электрхимиялық коррозиясы деп – металдардың электр өткізгіштігі ерітінді – электролиттердің сыртқы ортамен өзара әсерлесуі кезінде өзіндік бұзылуын айтады. Мұндай электролит ретінде – су, тұзды сулы ерітінділер, қышқылдар мен сілтілер, ерітілген тұздар, сілтілер бола алады. Электрхимиялық коррозия – кеңінен тараған коррозия, оның түрлері өте көп. Электрхимиялық коррозияның пайда болу себебі, металдар мен қорытпалардың қолданылған электролитте термодинамикалық тұрақсыздығы және олардың ионды күйге өтуге ұмтылуы. Электрхимиялық коррозияға мысал ретінде, жерасты құбырларды, т.б. атмосферада кездесетін жабдықтарды, кеме тұрақтарындағы металдардың бұзылуын, сонымен қатар, магистральда топырақ астынан өтетін құбырларды, т.б. келтіруге болады.

XIX ғасырда электрхимиялық коррозияның жүру механизмі туралы ойды алғаш айтқан швейцария химигі ля Рив болатын. Ол күкірт қышқылы ерітіндісінде салыстырмалы таза мырыш пен әр түрлі қоспалармен ластанған (қалайы, қорғасын, мыс, темір) мырыштың бұзылуын бақылаған.

Темірмен ылғалды атмосфераның әрекеттесуі салдарынан, темірдің таттануы жүреді, оны төмендегі реакция түрінде жазып көрсетеді:

$$4Fe + 3O_2 + 6H_2O \rightarrow 4FeO(OH)\bullet H_2O$$

Ал мырыш пен электролиттің өзара әрекеттесуі жалпы реакциясы былай жазылады:

$$Zn + H_2SO_4 = Zn\,SO_4 + H_2\uparrow$$

Мырыш, мырыштың сульфатын түзіп, күкірт қышқылынан эквивалентті сутегі санын бөліп, ерітіндіге өтеді. *Де ля Рив* күкірт қышқылындағы мырыштың коррозия жылдамдығын, түрлі қоспалардың, әр түрлі дәрежеде металдың еруін өте тез жылдамдататын сандық мәнін анықтады. Сутегінің әр түрлі көлемін бөлу үшін, мұнша уақыт қажет екен: таза мырыштар және 10 % қалайы, қорғасын, мыс және темір қоспасы бар мырыштар үшін 217 с, 24 с, 12 с, және 4 с. Бұл металдың беткі қабаты гетерогенді (біртексіз) екенін түсінуге мүмкіндік береді және ол микрогальваникалық элементтер жүйесін құратын, көптеген анодты (мырыш) және катодты (қоспалар) бөліктерден тұрады. Электролит ерітіндісімен микрокоррозиялық элементтер жүйесі байланысқан кезде олар функциялана бастайды да, металдың беткі қабатының бұзылуына әкеледі.

Г.В. Акимов пен оның қызметкерлері, микрогальваникалық элементтер теориясын кеңінен қарастырған. Олардың зерттеулері бойынша, нақты қорытпаның беткі қабаты барлық уақытта электрхимиялық гетерогенді, яғни электрхимиялық потенциалдың шамасы бойынша айрықша ерекшелінеді. Гетерогендікті тудыратын себептер әр түрлі. Оны металл – электролит жүйесінде кездестіреміз. Соның ішінен мына үш негізгі себептерді айта кетуге болады:

1) металды фазаның біртексіздігі;

2) сұйық фазаның біртексіздігі;

3) сыртқы жағдайлардың әсерінің біртексіздігі.

Қатты фазаның біртексіздігі, электр өзкізгіштік қосылыстардың (қорытпалардың компоненттері не қоспалары) болуына, қорытпа ликвациясына, беттік ақаудың болуына, металдық кристалдың анизотроптылығына, металдың беткі қабатындағы қорғаушы тотық қабыршығының біртексіздігіне байланысты.

Электролиттегі сұйық фазаның біртексіздігі (электролиттің) – берілген металл иондарының әр түрлі концентрацияларының бөлек бөлімдердегі фазалар байланысымен, электролитте

ерітілген оттегінің концентрациясына, электролит көлемінің бөлек аймақтары pH көрсеткіштерінің ерекшелігіне байланысты.

Түрлі факторлардың салдарынан болатын тепе-теңсіз бұзылулар, металдың беткі қабатының электролитпен байланысы кезінде бөлек бөлімдерінің қалыпсыз температурасынан немесе сыртқы электрлік өрістің біртексіз әсерінен туады.

Жоғарыда айтылғандарды ескере отырып, электрхимиялық коррозиялық механизмнің таза химиялықтан, бірінші және негізгі айырмашылығы – электрхимиялық коррозия кезінде реагенттердің металмен өзара әсерлесуінің жалпы реакциясын, өзінше бөлек жүретін екі процеске бөледі. Ол процестер төменде берілген:

1. Металдан ерітіндіге, осы иондардың тұздалған (сулы ерітіндіде–гидратталған) иондарының түзумен алмасуы (анодтық процесс немесе тотығушы):

$$Me + mH_2O \rightarrow Me^{n+} \cdot mH_2O + ne$$

мұндай процестің жылдамдығы, бірлік уақыт ішінде бір фазадан басқа фазаға алмасуы кезіндегі ток тығыздығына ($\vec{i}$) сәйкес келеді;

Мұндай процеске мысал ретінде тотығу реакциясын қарастыруға болады:

$$Zn + mH_2O \rightarrow Zn^{2+} \cdot mH_2O + 2e$$
$$Al + mH_2O \rightarrow Al^{3+} \cdot mH_2O + 3e$$
$$Fe + mH_2O \rightarrow Fe^{3+} \cdot mH_2O + 3e$$

2. Металдың кристалдық торының құрамына кіретін бейтарап атомдар түрінде ерітіндіден, осы иондардың разрядының металл бетінде бөлінуі (катодтық процесс немесе тотықсыздану):

$$Me^{n+} mH_2O + ne \rightarrow Me + mH_2O$$

бұл процестің де жылдамдығы сәйкес ток тығыздығымен $\overleftarrow{i}$ анықталады.

Катодтық процестердің мысалы ретінде мына тотықсыздандырушы реакцияларды қарастыруға болады:

$$H^+ \cdot mH_2O + e \rightarrow ½\ H_2 + H_2O;$$

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

$Fe^{3+} \cdot mH_2O + e \rightarrow Fe^{2+} \cdot mH_2O$.

Электрхимиялық коррозиялық процестің жүру мүмкіншілігі, металл иондарының ерітіндіде және еркін электрондардың металда болу салдарына байланысты. Металдың электрон өткізгіштігі мен ерітіндіде ион өткізгіштігінің болуы, анодтық және катодтық процестердің территориялы бөлек – металл мен ерітіндінің беткі бөлігінің бөлек бөлімшелерінде жүруіне мүмкіндік береді. Бұл – электрхимиялық процестің жүруіне қойылатын негізгі шарт болмайды. Өйткені, кейбір коррозиялық жағдайларда катодтық және анодтық процестер уақыт бойынша алмасып, бір жағында ғана жүруі мүмкін. Бірақ, анодтық және катодтық процестердің кеңістіктік бөлінулері, энергетика тұрғысынан тиімді. Өйткені катодтық және анодтық реакциялар, олардың жеңіл жүретін бөлімшелерінде болуы мүмкін. Сондықтан, көптеген тәжірибелік жағдайларда электрхимиялық коррозияның жүруі, әр түрлі бөлімшелерде анодтық және катодтық процестердің локализациялануымен сипатталады. Сол себепті, электрхимиялық коррозиялық процестің жүру механизмі, химиялық коррозияның жүру механизмінен ерекшеленеді.

3.2. Электрхимиялық коррозияның термодинамикасы

Металдың электрхимиялық процесінің өзіндік жүру ықтималдылығының болуы не болмауы, еркін энергияның өзгеру белгісімен анықталады. Коррозиялық процестің өзіндік жүруі, оның изобарлы-изотермиялық потенциалының кемуімен жүреді. Демек, $\Delta G_T < 0$ болады. Металдың электрхимиялық коррозиясын есептеу үшін электрхимиялық берілгендерді, яғни электродты потенциалдарды қолданған өте қолайлы. Термодинамикалық электрхимиялық коррозия процесінің жүруі үшін төмендегі шарт орындалуы тиіс:

$$\Delta G_T = - nFE_T \qquad (11)$$

мұндағы ΔG_T – берілген коррозиялық процестің изобарлы-изотермиялық потенциалының өзгерісі, кал/г-атом;

n – электрон саны;

F – Фарадей саны (F=96500 Кл/моль-эв).

$E_T = (\varphi_к)_к - (\varphi_а)_к$ – берілген қайтымды коррозиялық процесс жүретін, ЭҚК гальваникалық элементі, В; $(\varphi_к)_к$ – берілген жағдайдағы катодтық реакцияның қайтымды потенциалы, В; $(\varphi_а)_к = (\varphi_{Me})_к$ – берілген жағдайдағы металдың қайтымды потенциалы.

Металдың электрхимиялық процесінің жүру мүмкіншілігі, металдың қайтымды потенциалы мен берілген жағдайдағы катодтық процестің қатынасымен анықталады. Егер $(\varphi_а)_к = (\varphi_{Me})_к < (\varphi_к)_к$ болса, реакция өзінше жүреді. Демек, металдың электрхимиялық еруі үшін электролитте тотығу – деполяризаторы берілген жағдайда, металдың қайтымды потенциалына қайтымды тотығу-тотықсыздандыру потенциалы қатысуы тиіс. Бұл шарт орындалуы үшін $E_T > 0$, ал $\Delta G_T < 0$ болуы керек.

Сонымен, *металдың электрхимиялық еруі – электролитте деполяризатордың (тотықтандырғыштың) қатысуымен, оның қайтымды потенциалы, сол шарттағы металдың қайтымды потециалынан да көбірек, оң мәнді болған жағдайда ғана мүмкін болады.*

3.3. Электрхимиялық коррозия процесінің сызбалары

Егер металл немесе металл конструкциясы электролит қабатының астыңғы бөлігінде болса, онда электрхимиялық көзқараспен коррозиялық процесті – коррозиялық гальвани элементі жұмысының нәтижесі деп қарастыруға болады. Металдың электрхимиялық еруі – күрделі процесс. Ол үш негізгі процестерден тұрады және коррозиялық гальвани элементі жұмысының негізгі сатылары, сызба түрінде төмендегі суретте көрсетілген (8-сурет).

1) ***Анодтық процесс*** – электролитте гидратталған металл ионы мен анодтық бөлікте орны толтырылмаған электронның пайда болуы, мына реакция бойынша жүреді:

$$n\text{e} \leftarrow n\text{e}\ \text{Me}^{n+} \xrightarrow{+mH2o} \text{Me}^{n+} \cdot m\text{H}_2\text{O}$$

Егер жүйеде басқа ешқандай электродты процестер жүрмесе, онда анодты процесс жуық арада тежелуі қажет.

2) ***Катодтық процесс*** – ерітіндідегі қайсыбір ионмен немесе молекуламен (деполяризатормен) катодтық бөліктен тотықсыздандыруға әкелу мүмкіншілігімен, электронның ассимиляциясы жүреді. Ол мына реакция:

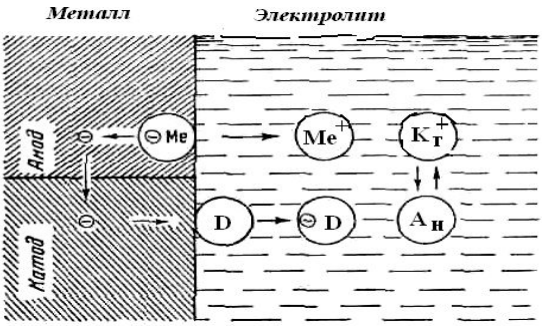
$$D + ne = [Dne].$$

Катодтық процесс пен анодты процестің параллель жүруі кезінде деполяризациялық процесс шексіз, ұзақ жүре береді.

3) ***Электрлік процестің жүруі***. Электронның металл бойынша анодтық бөліктен – катодтыққа және ерітіндідегі катион мен анионның араласуына сәйкес, процесс жүреді. Анод көберік – теріс аймақта, ал катод керісінше көбірек – оң аймақта жүреді. Бұл жағдайда, металдың беткі қабатының біртексіздігі көбірек болады. Сонымен, металдың біртексіз (гетерогендік) беткі қабатындағы электрхимиялық коррозия, қысқа тұйықталған гальваникалық элемент жұмысына ұқсас орындалады.

Екі қайтымды электрод электролиттерінің тұйықталуы кезінде әр түрлі потенциалдармен көбірек теріс электродтан (анодтан), азырақ электродқа (катодқа) қарай жүреді. Электрондардың бұл жүруі, тұйықталған электрод потенциалының мәнін теңестіреді. Егер осы кезде электродты процестер жүрмесе (анодты – анодтық бөлікте, катодты – катодтық бөлікте), онда электродтардың потенциалдары теңесіп, толық поляризация болар еді.

Потенциалдың электр шабысы, шартты мән екенін білеміз. Потенциалдардың шабысы әрқашан бір-біріне қарама-қарсы зарядталған екі қоршаған қабаттың арасында болады. Потенциалдардың қабылданған деңгейі бойынша, егер металл ерітіндіде екі қоршаған қабатқа қатысты оң зарядталған болса – оң және теріс зарядты болса – теріс деп есептеледі.



8-сурет. Электрхимиялық коррозиялық процестің сызбасы

Шындығында, анодтық және катодтық электродтық процестер электрондардың анодтан катодтқа жүруі кезінде толық поляризацияның пайда болуына кедергі болмай-ақ жүре береді. Яғни, деполяризаторлар әсер етеді. Деполяризаторлар – электролиз процесінде электрод поляризацияланбау үшін, электролитке қосылатын химиялық зат. Демек, катодты процестің жүруіне мүмкіндік жасайтын ион мен молекула ерітіндісі – *деполяризаторлар* болады. Бірақ, гальваникалық элементтегі электронның қайта тежелуінен, электродтық процесс нәтижесінде электродтық потенциалдары өзгеріп, толық поляризацияланады.

Металдың электрохимиялық коррозиясы кезіндегі келесі *катодтық процестер* жүреді де, катодтық реакцияның нәтижесінде ион зарядтары өзгеріп, бұл процестер былай жазылады:

- оттегіде жарты валентті ионның түзілуі

$$O_2 + \bar{e} \rightarrow O_2^-$$

- су тотығының түзілуі

$$O_2^- + H^+ \rightarrow HO_2$$

- су тотығының иондалуы

$$HO_2 + \bar{e} \rightarrow HO_2^-$$

- сутек асқын тотығының түзілуі

$$HO_2^- + H^+ \rightarrow H_2O_2$$

- сутек асқын тотығының (гидроксил) иондалуы

$$H_2O_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$$

Металдың электрхимиялық катодтық деполяризациялық процесі былай орындалуы мүмкін:

- иондармен:

$$H^+H_2O + \bar{e} = H + H_2O = \frac{1}{2} i_2 + H_2O$$

$$Ag^+m\,H_2O + \bar{e} = Ag + m\,H_2O$$

$$Cu^{2+}m\,H_2O + \bar{e} = Cu^+ m\,H_2O$$

$$Cu^+m\,H_2O + \bar{e} = Cu + m\,H_2O$$

$$Fe^{3+}m\,H_2O + \bar{e} = Fe^{2+} m\,H_2O$$

$$S_2O_8^{2-} + 2\bar{e} = SO_2O_8^4 = 2SO_4^{2-}$$

- бейтарап молекуламен:

$$O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O = 4OH^-$$

$$H_2O_2 + 2\bar{e} \rightarrow 2OH^-$$

$$Cl_2 + 2\bar{e} = 2\,Cl$$

- ерімейтін қабыршықпен:

$$Fe_3O_4 + 2\bar{e} + H_2O = 3FeO + 2OH^-$$

$$Fe(OH)_3 + \bar{e} = Fe(OH)_2 + OH^-$$

$$CuO + 2e + H_2O = Cu + 2OH^-$$

- органикалық қосылыстармен:

$$RO + 2\bar{e} + 4H^+ = RH_2 + H_2O$$

$$R + \bar{e} + 2H^+ = RH_2$$

мұндағы R – органикалық молекула немесе радикал.

Катодтық реакцияның қайтымды тотығу-тотықсыздану потенциалдары $(\varphi_к)_к = (\varphi_т)_к$ болуы, оның жүру ықтималдылығы, мына теңдеумен беріледі:

$$(\varphi_{\text{ё}})_{\text{ё}} = (\varphi_{\text{ё}})^0_{\text{ё}} + \frac{RT}{nF} \cdot 2{,}303 lg \frac{a_T^P}{a_b^q}; \qquad (12)$$

мұндағы n – реакцияға қатысатын электрон саны;

$(\varphi_{\text{к}})^o_{\text{к}} = (\varphi_{\text{т}})^o_{\text{к}}$ – стандартты тотығу-тотықсыздандыру ($\frac{a_T^P}{a_b^q} = 1$ болған кездегі қайтымды тотығу-тотықсыздандыру потенциалы);

a_T және a_b – сәйкесті тотығу және тотықсыздандыру белсенділігі;

p және q – тотығу-тотықсыздандыру реакциясындағы соған сәйкес тотығу-тотықсыздандырушының стехиометриялық коэффициенті.

Металдардың электрхимиялық коррозиясының катодты деполяризациялық процесі иондармен, бейтарап молекулалармен, ерімейтін қабыршықтармен және органикалық қосылыстармен жүруі мүмкін. Оны төменде келтірілген кестеден көруге болады (7-кесте).

Металдың электрхимиялық коррозиясының ерекшеліктері:

- оның бір уақытта жүретін, бірақ айрықша дәрежеде байланысты емес екі электродтық процеске бөлінуі: анодтық және катодтық;
- осы екі электрхимиялық процестің кинетикасы мен металдың электродтық потенциалы, коррозия жылдамдығына байланысты; металдың потенциалын оң жаққа ығыстыру (мысалы, сыртқы ток көзінен поляризациялану нәтижесінен), анодтық процестің жүруін жеңілдетіп, катодтық процестің жүруін қиындатады; ал потенциалды теріс жаққа қарай ығыстыру керісінше, катодтық процестің жүруін жылдамдатып, анодтық процесті тежейді;
- олардың жүруін жеңілдететін, коррозияланатын металл бетінің әр түрлі бөлігіндегі электродтық процестің ықтималдылығын жояды;
- электродтық процесті жою кезінде металдың еруі, коррозияланатын металдың бетінде анодтық бөлікте жүреді.

7-кесте

25°С температурадағы сулы ерітіндідегі катодты реакциялардың стандартты тотығу-тотықсыздану потенциалдары

Электродты реакциялар	$(\varphi_{\text{òîòûê}})^{\text{í}}_{\hat{e}}, \hat{A}$
Иондардың қатысуымен:	
$H^+H_2O + e = H + H_2O = \frac{1}{2}\acute{I}_2 + H_2O$	0
$Ag^+m\ H_2O + e = Ag + m\ H_2O$	+ 0,799
$Cu^{2+}m\ H_2O + e = Cu^+ m\ H_2O$	+ 0,153
$Cu^+m\ H_2O + e = Cu + m\ H_2O$	+0,521
$Fe^{3+}m\ H_2O + e = Fe^{2+} m\ H_2O$	+0,771
$S_2O_8^{2-} + 2e = SO_2O_8^4 = 2SO_4^{2-}$	+2,01
бейтарап молекуланың қатысуымен:	
$O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-$	+0,815
$H_2O_2 + 2e \rightarrow 2OH^-$	+1,356
$Cl_2 + 2e = 2\ Cl$	+1,360
$I_2 + 2e = 2I^-$	+0,536
ерімейтін қабыршық қатысуымен:	
$Fe(OH)_3 + e = Fe(OH)_2 + OH^-$	– 0,146
$Fe(OH)_2 + 2e = Fe + 2OH^-$	– 0,463
$Fe_3O_4 + 2e + H_2O = 3FeO + 2OH^-$	– 0,315
$CuO + 2e + H_2O = Cu + 2OH^-$	+ 0,156
$Zn(OH)_2 + 2e = Zn + 2OH^-$	– 0,83

3.4. Электродтық потенциалдар

Коррозиялық процестің әрбір екі үйлесімінің (анодты, катодты) реакциялары әр түрлі кинетикалық заңдылықтарға байланысты жүреді.

Анодты реакцияның кинетикасын қарастыруда тура алмасатын металл иондарының активтендіру энергиясы W_a

$\left(\grave{I} \rightarrow \grave{I}^{z+} + z\bar{e}\right)$ мен кері алмасатын энергиясын $\left(\grave{I}^{z+} + z\bar{e}\right) \rightarrow M$ былай жазып беруге болады:

$$W_a = W_a^o - \beta zF\varphi \quad W_k = W_k^o + \alpha zF\varphi$$

Теңдеудегі W_a^o және $W_{\grave{e}}^o$ – потенциалдар өзгерісіне байланысты емес активтендіру энергияларының бөлімі болып табылады. Ал α, β – анодты және катодты реакцияларға сәйкес потенциалдар әсерін ескеретін алмастыру коэффициентінің мәні, екеуінің қосындысы α + β = 1 тең.

Металды электролит ерітіндісіне батыруда, металл мен электролит беттерінің арасында потенциалдардың белгілі бір айырымы пайда болады. Ол қос электрлік қабаттың болуына байланысты, яғни фазаларды бөлетін шекараларда зарядталған бөлшектер симметриясыз таралады.

Коррозиялық процестің жүру сипаттамасы, электродтық потенциалдың шамасына күшті әсер етеді. Сондықтан, осы потенциалдардың мәнін және металдар мен электролит ерітінділерінің арасындағы потенциалдардың нақты айырымын білу қажет. Қазіргі кезде абсолютті электродтық потенциалдардың есебінің, теориялық әдісі мен тәжірибелік өлшеу тәсілдері жоқ. Сондықтан электродтық теңестіргіштерді қолданып, потенциалдардың салыстырмалы мәндерін өлшейді.

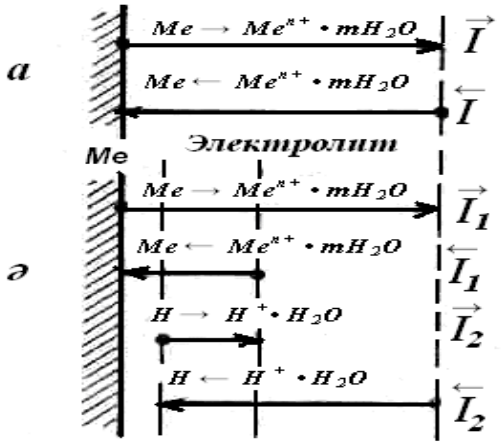
Физика-химиядан, екі фазаның арасындағы потенциалдар шабысын өлшеу мүмкін емес, бірақ элементтердің эқк өлшеуге болатындығы белгілі. Зерттелген электродтардан (мысалы, электролиттегі металдың) электродтық потенциалды «нөл» деп алуға болады. Мұндай электрод – стандартты сутектік электрод бола алады. Ал гальвани элементінің эқк – стандартты сутектік электродпен зерттелетін электродтан құралған. Оны – *металдың электродтық потенциалы* деп атайды.

Сонымен, электродтық потенциалдың барлық мәнін, сутекті электродты потенциалымен сәйкестендіруге болады. Мысалы, активтілігінің мәні анық Zn^{2+} және H^+ элементтерін ерітілген

мырыш тұзына батырып, мырышты және сутекті электродтан тұратын элементтің эқк өлшеп алып, мырыш үшін стандартты потенциалды есептеуге болады, ол $V_{Zn}0 = -0{,}763$ В тең.

Металдар тепе-тең (қайтымды), тепе-теңсіз стационарлық және стационарсыз электродтық потенциалдар болып бөлінеді.

Егер металды, электродты берілген металл ионының ерітіндісіне салсақ, онда осы жағдайда тепе-тең немесе қайтымды потенциал болады. Ол төмендегі бірінен соң бірі жүретін екі процестен тұрады (7-сурет).



7-сурет. Тепе-тең (а) және стационарлық (ə) потенциалдардың сызбасы

✓ Металл ионының ерітіндіге гидратталған иондарының пайда болуы мен өзгеруі (тотығу немесе анодтық процесс);

$$Me + mH_2O \rightarrow Me^{n+} \cdot \ mH_2O \ + ne$$

Бұл процестің жылдамдығы, бірлік уақытта фазалық шекараларының бірлік беті арқылы өтетін иондар санымен өлшенеді де, сәйкес келетін ток жылдамдығымен $\vec{I}$ беріледі.

✓ Осы иондардың ерітіндіден – олардың металл бетіне, металдың кристалдық торының құрамына кіретін; бейтарап атомдар түрінде бөлінумен айырылады (тотықсыздану немесе катодтық процесс):

$$Me^{n+} \cdot mH_2O + ne \rightarrow Me + mH_2O$$

Бұл процестің жылдамдығы сәйкес келетін ток тығыздығы $\overleftarrow{I}$ арқылы беріледі. Осы процестің қайсысы, металдың кристалдық торы түйініндегі $П_{Me}$ катионның потенциалды шегі және ерітіндідегі гидратталған катионмен $П_е$ анықталады?

Егер $П_{Me} > П_е$ болса, онда $\vec{I} > \overleftarrow{I}$ болады, демек анодтық процесс жүреді де, оның қосынды жылдамдығы төмендегі формуламен есептеледі:

$$I_a = \vec{I} - \overleftarrow{I} \qquad (13)$$

Ал егер $П_е > П_{Me}$ болса, онда $\overleftarrow{I} > \overrightarrow{I}$, демек катодтық процесс жүреді де, оның қосынды жылдамдығы былай есептеледі:

$$I_k = \overleftarrow{I} - \vec{I} \qquad (14)$$

$П_{Me} = П_е$ болғанда, динамикалық тепе-теңдік орнап ол анодтық және катодтық процестердің жылдамдығын көрсетеді:

$$\vec{I} = \overleftarrow{I} = I_0 \qquad (15)$$

мұндағы I_0 – алмасу тогы, металл мен ерітінді арасындағы ионның тұрақты алмасуымен жүреді.

$$\vec{I} = \overleftarrow{I} = I_0 = 10^{-8} \div 10^{-5} \text{ А/см}^2$$

Сонымен, сол не басқа концентрацияларымен металдық электродтар, сол металдың иондары арасындағы тепе-теңдік потенциалы, металдың тепе-тең немесе *қайтымды электродтық потенциалы* деп аталады.

Металдың тепе-тең потенциалдары металл иондарының ерітіндіге және олардың металда қайта бөліну мен ауысуын тепе-теңдік процесімен анықталып, процестің еркін энергиясының өзгеруін сипаттайды.

Металл иондарының тепе-теңдік потенциалының ерітіндімен белсенділігінің байланысы, Нернстің теңдеуімен анықталады:

$$(\varphi_{Me})_k = (\varphi_{Me})_k^0 + \frac{RT}{nF} \cdot ln\, a_{Me}^{n+}; \qquad (16)$$

мұндағы $(V_{Me})_к$ – металдың өз иондарының ерітіндідегі активтілігі кезіндегі оның қайтымды потенциалы, ол $à_{Mt}^{n+}$ тең;

$(\varphi_{ìå}^{\circ})_{ê}$ – өз ионының ерітіндісіндегі активтілігі кезіндегі металдардың стандартты қайтымды потенциалы, ол a_{Mt}^{n+}=1.

F – Фарадей саны (F=96500 Кл/моль-эв);

n – берілген реакциядағы металл ионының валенттілігі;

T – абсолюттік температура.

250°С-та барлық тұрақтылардың мәндерін берілген теңдеуге қоя отырып, натуралды логарифмнен ондыққа өтіп, төменде келтірілген өрнекті аламыз:

$$(\varphi_{Me})_k = (\varphi_{Me})_k^0 + \frac{0{,}059}{n} lg\, a_{Me}^{n+};$$

Теңдеуден, металл потенциалы ионның, ерітіндідегі белсенділігінің логарифміне пропорционалды өзгеретіндігін көреміз. Яғни, өз ионының ерітіндегі концентрациясы өскенде, металды электродтың потенциалы жоғарылайды, ал ерітіндіні қосқанда – металл потенциалы төмендейді (8-кесте).

Кейбір металдардың потенциалы су ерітіндісінде (Hg, Ag, Cu, Cd, т.б.) өз ионында концентрациясын өзіне қайтымды жүргізеді. Демек, бұл металдар коррозияға ұшырамайды.

Металл коррозиясы тәжірибесінде потенциалы немесе қайтымсыз электродтардың мәні үлкен. Егер алмасу процесінде тек берілген металдың ионы ғана емес, сонымен қатар басқа иондар немесе атомдар қатысатын болса, онда анодтық процесс – металдың ионымен ($\vec{I}_1 > \overleftarrow{I}_1$), ал катодтық процесс – басқа иондармен ($\vec{I}_2 < \overleftarrow{I}_2$) жүзеге асырады (7 ә-сурет). Бұл потенциал Нернст теңдеуіне жатпайды, оны тек тәжірибе жолымен ғана анықтауға болады.

Металдың қайтымсыз электродтық потенциалының уақыт бойынша мәнінің тұрақтысы, анодтық және катодтық процестері жылдамдығының тең болуына сай, оны – *металдың стационарлы потенциалы* деп атайды. Осы жағдайда потенциалдардың мәні, А.Н.Фрумкиннің теориясы бойынша мына теңдікпен беріледі:

$$\vec{I}_1 + \vec{I}_2 = \overleftarrow{I}_1 + \overleftarrow{I}_2 \qquad (17)$$

$$\vec{I}_1 - \overleftarrow{I}_1 = \overleftarrow{I}_2 - \vec{I}_2 \quad \text{немесе} \quad I_а = I_к \qquad (18)$$

Бірақ, анықталған теңдіктің айырымы қайтымды электродтық потенциалға сәйкес, металл массасының өзгерісі $\Delta m \neq 0$, демек металдың өзіндік электрхимиялық коррозиясы жүреді. Өйткені $\vec{I}_1 > \overleftarrow{I}_1$. Анодтық ($\vec{I}$) және катодтық ($\overleftarrow{I}$) процестерінің жылдамдығы, стационарлы қайтымсыз электродтық потенциалдар шамасы мен металдардың электрхимиялық коррозиясының жылдамдығына әсер етеді.

8-кесте

25°С температурадағы сулы ерітіндідегі металдардың стандартты потенциалдары

Электродты реакция	*25°С-дағы стандартты потенциал E^0, В*	*Электродты реакция*	*25°С-дағы стандартты потенциал E^0, В*
$Au^{3+} + 3e = Au$	1,50	$Ga^{3+} + 3e =$	– 0,53
$Pt^{2+} + 2e = Pt$	~1,2	Ga	– 0,74
$Pd^{2+} + 2e = Pd$	0,987	$Cr^{3+} + 3e =$	– 0,91
$Hg^{2+} + 2e = Hg$	0,854	Cr	– 0,763
$Ag^{+} + e = Ag$	0,800	$Cr^{2+} + 2e =$	~ – 1,1
$Hg_2^{2+} + 2e = 2Hg$	0,789	Cr	– 1,18
$Cu^{+} + e = Cu$	0,521	$Zn^{2+} + 2e =$	– 1,53
$Cu^{2+} + 2e = Cu$	0,337	Zn	– 1,63
$2H^{+} + 2e = H_2$	0,000	$Nb^{3+} + 3e =$	– 1,66
$Pb^{2+} + 2e = Pb$	– 0,126	Nb	– 1,70
$Sn^{2+} + 2e = Sn$	– 0,136	$Mn^{2+} + 2e =$	– 1,80
$Mo^{3+} + 3e = Mo$	~ – 0,2	Mn	– 1,85
$Ni^{2+} + 2e = Ni$	– 0,250	$Zr^{4+} + 4e = Zr$	– 2,37
$Co^{2+} + 2e = Co$	– 0,277	$Ti^{2+} + 2e = Ti$	– 2,71
$Tl^{+} + e = Tl$	– 0,336	$Al^{3+} + 3e =$	– 2,87
$In^{3+} + 3e = In$	– 0,342	Al	– 2,93
$Cd^{2+} + 2e = Cd$	– 0,403	$Hf^{4+} + 4e =$	– 3,05
$Fe^{2+} + 2e = Fe$	– 0,440	Hf	
		$U^{3+} + 3e = U$	
		$Be^{2+} + 2e =$	
		Be	
		$Mg^{2+} + 2e =$	
		Mg	
		$Na^{+} + e = Na$	
		$Ca^{2+} + 2e =$	
		Ca	
		$K^{+} + e = K$	
		$Li^{+} + e = Li$	

Сонымен, металдың тепе-теңдік потенциалын анықтағанда, металдан ерітіндіге зарядын ауыстырғанда және кері бағытта – ерітіндіден металға қайсыбір зарядты таратумен орындалады. Мысалы, металл катионымен. Нақты жағдайда (металл коррозиясы кезінде) металл ионының электролит ерітіндісіне ауысуы бір заттардың қатысымен, ал кері процесте (электрондардың ассимиляциясы) – басқа заттардың қатысуымен орындалады. Бұл жағдайда потенциал электродтағы берілген реакцияның тепе-теңдігін сипаттайды. Мұндай электродтардың потенциалын тепе-теңсіз немесе *қайтымсыз* деп атайды.

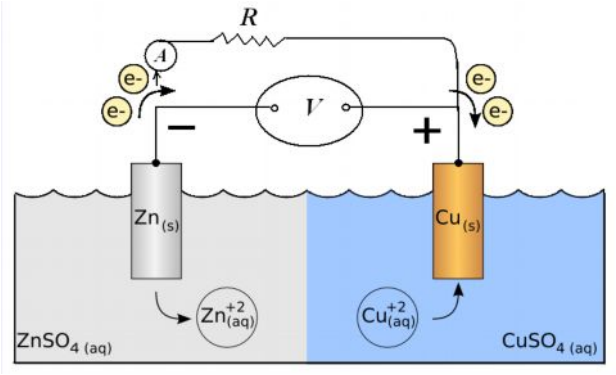
3.5. Электродтық процестердің поляризациясы

Электрхимиялық коррозияның пайда болу себебі, металдардың термодинамикалық тұрақсыздығына байланысты. Демек, металдың электролиттермен өзара әрекеттесуі салдарынан, өзіндік еру процесі жүреді. Бұл процестің өнімі – фазалар шекараларында пайда болған қос электрлік қабаттар мен металдың тұрақты оксидті күйі болып табылады. Тепе-тең күйдегі металдың коррозиялық процесінің термодинамикалық мүмкіншілігін қарастыруда, алдымен коррозиялық процестің жүру жылдамдығын білу қажет. Кейбір металдар, мысалы алюминий, магнийдің реакциялық жүру ықтималдылығы жоғары болғанымен, реакцияға түсуі өте баяу. Бұл конструкциялық материалдарға қойылатын талаптарды қанағаттандырып, кейбір орталарда тұрақты болады.

Әрбір электродтың потенциалы, демек олардың айырымы, электродтан тұрақты ток өткенде өзгереді. Сонымен, электролиттен ток өту кезінде электродтық реакцияның жүру шарты өзгеруінің салдарынан, коррозия жылдамдығы өзгерісіне әкелетіндігін түсіндіруге болады. Коррозия жылдамдығының түрлі себептерден өзгеруін дұрыс бағалау үшін, жүйенің тепе-тең күйі мен электрод арқылы өту кезіндегі оның тепе-тең күйі бұзылуы туралы толық мәліметтер қажет. Коррозиялық микроэлементтердің жұмысы кезінде электрлік токтың өтуі,

анодтық және катодтық потенциалдардың бастапқы айырымымен беріледі. Бұл – электродтардың потенциалдары шама мен сыртқы ток бағытының байланысымен өзгереді.

Электрхимиялық процестің жүруін бақылау үшін $ZnSO_4$ және $CuSO_4$ ерітінділеріне батырылған мырыш пен мысты электродтардан тұратын элементтерді қарастырамыз. R өтпелі кедергіден, V вольтметрден, A амперметрден тұратын сыртқы тізбек (9-сурет) берілген. Мырыштың электродты потенциалы – 1,0 В шамалас, ал мыстың электродты потенциалы + 0,1 В шамалас екенін ескере отырып, мырыш пен мысты электродтар арасындағы потенциалдар айырмашылығы (Е) ток жоқ кезінде 1В жақын.



9-сурет. Поляризацияланатын мысты – мырышты электрод

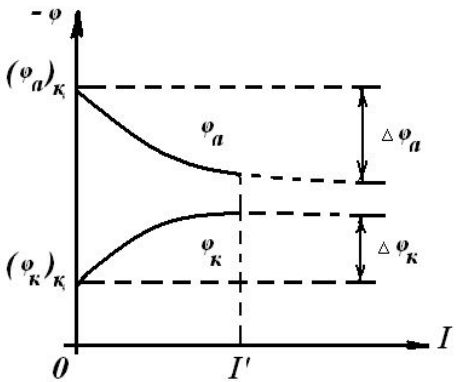
Қосақтың тұйықталу кезінде коррозиялық токтың бастапқы мәнін Ом формуласы бойынша анықтайды:

$$I_{б} = \frac{(\varphi_k)_k - (\varphi_a)_k}{R}. \qquad (19)$$

Бірақ, қосақтың омдық кедергісі (R) аз болса, онда қосақтың тұйықталуынан кейін, ток күшінің ($I_б$) бастапқы мәнінің үлкен шамасы өте жылдам түсіп, белгілі бір уақыттан

кейін бастапқыдан бірнеше есе аз, қайсыбір тұрақты шамаға (I') тең болады.

Омдық кедергі айрықша өзгермейтіндіктен (R = const), бақыланып отырған ток күшінің кемуін тек электродтар потенциалдарының өзгерісімен, демек потенциалдар айырымымен түсіндіруге болады. Потенциалдардың өзгерісі былай орындалады: катод – көбірек теріс, ал анод – көбірек оң болады. Ал электродтардың потенциалдары бір-біріне жақын болады да, олардың арасындағы айырымы көбірек кемиді. Тізбектегі элементтердің кернеуіне күштің әсерін, поляризациялық диаграмманың көмегімен мынандай сызба түрінде беруге болады (10-сурет).



10-сурет. Элементтің поляризациялық диаграммасы

Суретте, ординат осі бойынша жоғарыға қарай потенциалдардың теріс мәндерін салатынын ескеріп кетелік. $(\varphi_к)_к$ және $(\varphi_а)_к$ символдары, тізбекте токтың болмауын көрсететін, элементтердің тұйықталмаған потенциалдарын білдіреді. $\Delta\varphi_к$ және $\Delta\varphi_а$ – катод және анодтық потенциалдардың ығысуы, ал $\varphi_к$ және $\varphi_а$ – анықталмаған коррозиялық токтың I' мәніндегі катодтық, анодтық тиімді потенциалдары былай беріледі: $\varphi_к=(\varphi_к)_к-\Delta\varphi_к$ және $\varphi_а=(\varphi_а)_к+\Delta\varphi_а$.

Мұндай потенциалдардың өзгерісі (бір-біріне жақындауы), демек ток күшінің кемуіне әкелетін олардың айырымы – *поляризация* деп аталады.

Сонымен, (19) формуламен берілген анықталған ток күшінің (I') мәні, бастапқы ток күшінің ($I_б$) мәнінен кем және оны Ом формуласы бойынша былай есептеуге болады:

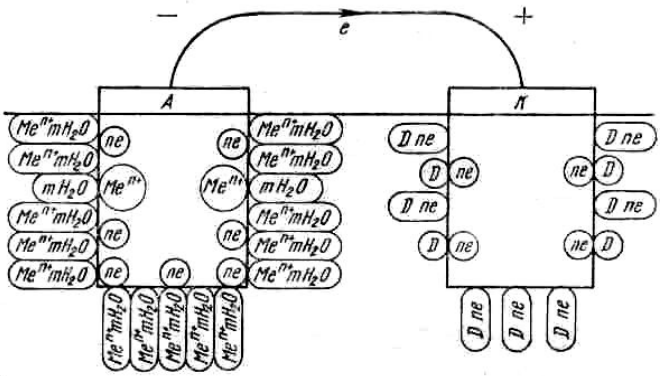
$$I' = \frac{\varphi_k - \varphi_a}{R} < I_б = \frac{(\varphi_k)_k - (\varphi_a)_k}{R}.$$

Металдың гальвани элементінің электродты потенциалының бастапқы айырымының кемуі – оның тұйықталуынан кейін, ток шамасының кемуіне әкелетін токтың, одан өтуі салдарынан болады. Оны – коррозиялық ***элементтің поляризациясы*** деп атайды.

Анодтық поляризация – анодтық токтың өтуі кезінде анодтық потенциалдың оң жаққа қарай ығысуымен, ал *катодтық поляризация* – катодтық токтың өтуі кезінде катодтық потенциалдың теріс жаққа қарай ығысуымен орындалады.

Поляризация құбылысының мәні – электродтардың ауысуы (анодтық поляризация кезінде электродтан токты әкету және катодтық поляризация кезінде электродқа токтың шоғырлануы), электродтық реакцияларға қарағанда жылдам жүреді.

Егер анодтық процесте металл иондарының ерітіндіге өту жылдамдығы, сыртқы тізбектегі анодтан электродқа әкету процесінен қалып қойса, онда электродта оң зарядтар артығымен жиналады. Демек, анодтық потенциалдың мәні артып, оң жаққа қарай жылжиды. Катодтық поляризацияда керісінше, электродқа катодтық потенциалын теріс жаққа қарай ығыстыратын қосымша электрондар (егер олар деполяризатормен қосылып үлгермесе) қосылады (11-сурет).



11-сурет. Коррозиялық гальваникалық элемент поляризациясының сызбасы

Поляризациялық процеспен, элементтің коррозияға ұшырауын тежеп, электрхимиялық коррозия жылдамдығын кемітеді. Егер поляризация құбылысы болмаса, онда қысқа тұйықталған элементтердің жәй жұмысының нәтижесінен болатын электрохимиялық коррозиялық процестер, өте жоғары жылдамдықпен жүрер еді. Ол біз бақылаған жылдамдықтан жүз не мың есе үлкен.

Электродтық процестердің жылдамдығы мен табиғатын зерттеу үшін электрод потенциалын, одан өтетін ток тығыздығының байланысымен өлшейді. Осыдан, анодтық және катодтық поляризация қисықтарын алады. Мұндай сызбаларды, электрхимиялық коррозия процесін оқытуда кеңінен қолданады.

3.6. Металдың электрхимиялық коррозиясының анодтық процесі

Анодты поляризациялық процестің себебі, анодты бөліктен катодқа электрондарды тасымалдауда, ионның металдан электролитке алмасу процесінің тежелумен жүруі. Жалпы,

металдың электрхимиялық коррозиясы күрделі процесс, бірақ өзіндік коррозия – металдың иондалуының анодтық процесімен жүреді. Нернст теңдеуі бойынша (1890 ж.) электролиттегі металдың иондалу реакциясы немесе металл коррозиясының анодты реакцияның тежелуі былай өрнектеледі:

$$ne \leftarrow neMe^{n+} + \underrightarrow{mH_2O} Me^{n+} mH_2O$$

Ол осы реакцияның активация энергиясымен анықталынады. Сөйтіп ол, электрхимиялық поляризацияның қайта кернелуіне әкеледі.

Металдың электродтық потенциалы, металл мен ерітінді арасындағы иондардың алмасу нәтижесінен болады. Металл ионының ерітіндіге ауысының себебі, металл атомының иондары мен электрондарына диссоциясы және пайда болған иондардың тұздалуына ұмтылуы. Демек, ол ерітіндімен қосылады. Осыдан кейін екі теңсіздікті ескеру қажет: 1) металл атомы мен оның ыдырайтын өнімінің арасындағы (иондар мен электрондар) және 2) тұздалу кезінде (сулы ерітіндіде).

Сулы ерітіндіде қолданатын электролиттегі металдың иондалу реакциясы былай жүреді:

$$Me + m\,H_2O = Me^{n+} \cdot m\,H_2O\ [\text{немесе } Me^{n+}_{(су)}] + ne$$

Металдың қайтымсыз (стационарлы) электродтық потенциалының теориясы бойынша, *металдың электрхимиялық өзіндік еруі* (коррозиясы) деп – металл мен ерітінді арасындағы катиондардың тепе-тең алмасуы нәтижесінен оның бұзылуын айтады:

$$Me + m\,H_2O \underset{\overleftarrow{i}}{\overset{\overrightarrow{i}}{\leftrightarrow}} Me^{n+} \cdot m\,H_2O + ne$$

$\overrightarrow{i} \gg \overleftarrow{i}$ болғанда, анодты реакция жылдамдығының теңдігіне жақын $i_a = \overrightarrow{i} - \overleftarrow{i}$ жылдамдығымен жүреді, демек $i_a \approx \overrightarrow{i}$.

Металл және сулы ерітінді қатысуымен жүретін анодтық реакция

Металмен сулы ерітінді қатысуымен жүретін барлық анодты реакцияларды мына жалпы теңдеулер түрінде жазуға болады:

$$Me \rightarrow Me^{n+}_{(су)} + ne$$

$$Me + n\,H_2O = Me\,(OH)_n\,(т)\downarrow + nH^+ + ne$$

$$Me + n\,OH^- = Me\,(OH)_n\,(т)\downarrow + ne$$

$$Me + nH_2O = MeO^{n-}_{(сулы)} + 2\,nH^+ + ne$$

$$Me + n\,OH^- = MeO_n{}^{n-}_{(сулы)} + 2\,nH^+ + ne$$

мұндағы $Me^{n+}_{(су)}$ және $MeO_n{}^{n-}_{(сулы)}$ – суда ерітілген катиондар және судың сәйкес келетін молекула санымен ассоциацияланған оксиондар;

$Me(OH)_n\,(т)$ – аз ерітілген қатты су тотығы;

Ассоциация – заттың химиялық табиғатын өзгертпейтін жәй молекула немесе иондардың бірігу қиындылығы.

Металдардың электрхимиялық коррозиясы өнімдері

Металдың иондалуының анодтық реакциясы:

$$Me + m\,H_2O = Me^{n+} \cdot m\,H_2O + ne$$

және электрондардың ассимиляциясы болатын катодтық реакция, мысалы оттекті деполяризация реакциясы:

$$O_2 + 4e + 2H_2O = 4OH^-;$$

металдың электрхимиялық коррозиясының бірінші реттік процестері, ал олардың өнімі ($Me^{n+} \cdot m\,H_2O$ және OH^-) – коррозияның ***бірінші реттік өнімдері*** болады.

Электрхимиялық процесте бірінші процестермен қатар, екінші реттік процестер де жүруі мүмкін. Ол бірінші реттік коррозия өнімінің бір-бірімен немесе электролиттер және онда

еритін газдармен өзара әрекеттесіп, қиын еритін екінші реттік коррозия өнімі пайда болады.

Көптеген металдардың иондары (Al, Fe, Mg, Ni, т.б.) ерітіндінің pH ортасының белгілі мәнінде қиын еритін су тотықтарын түзеді:

$$Me^{n+} \cdot m\,H_2O + n\,OH^- = m\,H_2O + Me(OH)_n\downarrow$$

Мысалы темір, фосфор қышқылды ортада қиын еритін фосфат түзеді:

$$3Fe^{2+} + 2PO_4^{3-} = Fe_3(PO_4)_2\downarrow$$

Қорғасын H_2SO_4 ерітіндісінде, оның тұздары ерімейтін сульфат түзеді:

$$Pb^{2+} + SO_4^{2-} = PbSO_4\downarrow$$

Темір қатты (70%) H_2SO_4 онда ерімейтін сульфат түзеді:

$$Fe^{2+} + SO_4^{2-} = FeSO_4\downarrow$$

Темір мен магний HF қатты ерітінділерінде HF-те ерімейтін фторидтер түзеді:

$$Fe^{2+} + 2F^- = FeF_2\downarrow$$
$$Mg^{2+} + 2F^- = MgF_2\downarrow$$

Металл коррозиясының ***екінші реттік өнімі,*** әрі қарай да өзгеріске ұшырауы мүмкін. Мысалы, темір ерітіндісінің pH>5,5 ортадағы көрсеткішімен, суда қиын еритін *екінші реттік коррозия өнімін* – ақ түсті темірдің шала су тотығын түзеді:

$$Fe^{2+} \cdot mH_2O + 2OH^- = m\,H_2O + Fe(OH)_2\downarrow$$

Ол еріген оттегі электролитінде өзара әрекеттесіп, онан да қиын еритін қоңыр түсті темірдің су тотығын түзеді:

$$2Fe(OH)_2 + \frac{1}{2}O_2 + H_2O = 2Fe(OH)_3\downarrow$$

Бұл екінші реттік темірдің коррозия өнімі [Fe (OH) $_2$ және Fe (OH) $_3$] әрі қарай өзгерістерге ұшырап, $FeO \cdot Fe_2O_3 \cdot nH_2O$ қиын гидратталған тотықтың пайда болуына әкеледі, демек тот басады.

Алюминийдің коррозиясы кезінде екінші реттік өнімі былай жазылады:

$Al^{3+} \cdot mH_2O + 3OH^- = m\,H_2O + Al\,(OH)_3\downarrow$, (pH ≥ 4 болғанда).

Ал кейбір жағдайда әрі қарай өзгеріспен алюминийдің су тотығын алады:

$$2Al(OH)_3 = 3H_2O + Al_2O_3.$$

Екінші қиын еритін металдың коррозия өнімі қабыршықтарының қорғаушы қасиеттері, жоғары немесе аз болады. Бұл көбіне металға жоғары коррозиялық төзімділік береді. Болат бетіндегі тоттың да кейбір қорғаушы қасиеттері бар.

3.7. Пурбе диаграммасы

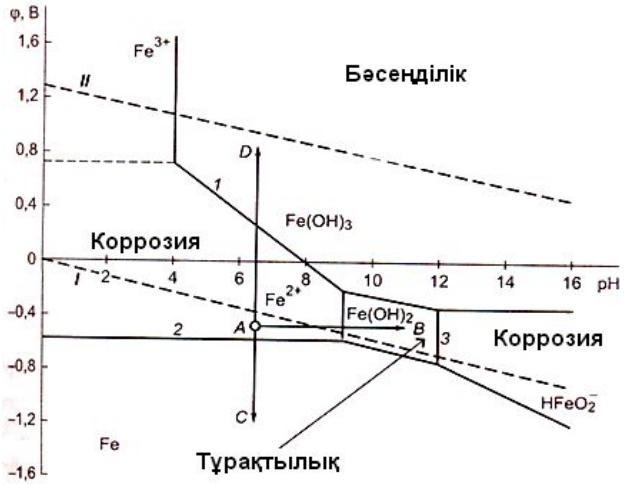
Металл – су жүйесінен тұратын диаграмма, оны электрхимиялық коррозияның термодинамикалық жүру ықтималдылығы мен басқа да сұрақтарға жауап беру үшін қолданады. Бұл диаграммалар, қайтымды электродты потенциалдары мен ерітінді pH көрсеткіштерінің мәндерін қолдану арқылы, график түрінде салынады. Мұндай диаграмманы Пурбе диаграммалары (1938) деп атайды. Соның ішінде жиі кездесетіндері: темір – су және алюминий – су жүйелері үшін Пурбе диаграммалары. Олар 12, 13-суреттерде келтірілген сызбалармен түсіндіріледі.

Диаграмма – шекарамен шектелген бірнеше тепе-тең қисықтармен берілген аймақтардан тұрады. Бұл тепе-теңдіктер тек сутегінің белсенділігіне ғана емес, ол ерітіндідегі басқа иондарға да байланысты.

Темір үшін Пурбе диаграммасы

Темір – су диаграммасын 12-сурет бойынша қарастырамыз. Диаграмманы салуда, алдын ала темір 25°С-тағы сулы электролиттің ерітіндісіне батырылады және оның металл иондары концентрациясы 10^{-6} моль/л тең. Көлденең иілген I сызығы – ерітіндінің pH көрсеткішіне тәуелді сутекті электродтың біртекті потенциалын, II сызығы – оттекті электродтың біртекті потенциалын береді. Ерітідінің pH көрсеткішін бір бірлікке көбейткенде, осы екі потенциал 0,059В-қа кемиді.

I мен II сызықтар аралығында, судың термодинамикалық тұрақтылығының аймағы орналасқан. I сызығынан – төмен сутегінің бөлінуімен, суды қалпына келтіру процесі жүреді. Ал II сызығынан – жоғары аймақта оттегінің бөлінуімен, судың тотығу процесі жүреді. Үздіксіз сызықтар φ және ерітіндінің pH көрсеткіші потенциалдардың әр түрлі мәндеріндегі темір коррозиясының бәсендігі мен тұрақтылығының аймақтық шекараларын анықтайды.



12-сурет. Темір – су жүйесі үшін Пурбе диаграммасы

Барлық иілген сызықтар ерітіндінің pH көрсеткішіне тәуелді тотығуы, тотықсыздану процестерінің тепе-теңдігіне сәйкес келеді:

$$Fe^{2+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + \bar{e} \text{ (1 сызық).}$$
$$(V_{Fe})_к = 1{,}057 - 0{,}1773\ pH - 0{,}0591 lga_{Fe^{2+}}, \text{ В}$$

Көлденең сызықтар pH ерітіндінің көрсеткішіне тәуелді емес тепе-теңдіктерге сәйкес келеді:

$$Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2\bar{e} \text{ (2 сызық). } (V_{Fe})_к = -0{,}440 + 0{,}295 lga_{Fe^{2+}}, \text{ В}$$

Тік орналасқан сызықтар потенциалға тәуелді емес тепе-теңдіктерге сәйкес келеді:

$Fe^{3+} + 3H_2O \leftrightarrow Fe(OH)_3 + 3H^+ + \bar{a}$ (1 сызықтың тік орналасқан аймағы). $lga_{Fe^{3+}} = 4{,}84 - 3pH$

$Fe(OH)_2 \leftrightarrow İFeO_2^- + H^+$ (3 сызық). $lga_{HFeO2^-} = -18{,}30 + pH$

Диаграммадағы А нүктесі Fe^{2+} ионымен тепе-теңдік күйде болатын темір электродының потенциалына сәйкес екенін ескере кетелік. Осы диаграмманың көмегімен темір коррозиясының тежелу әдістерін анықтауға болады:

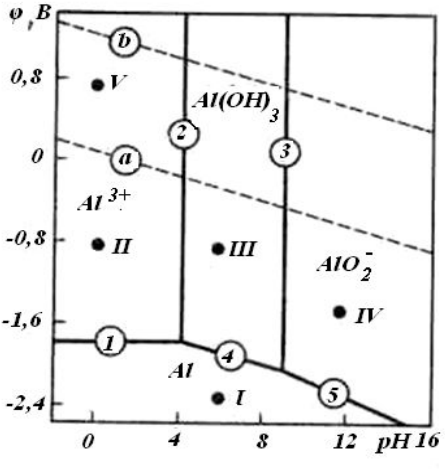
- ✓ ерітіндінің pH көрсеткішін жоғарылатумен (12-суреттегі В нүктесі);
- ✓ катодтық поляризация жолымен және металдың термодинамикалық тұрақты күйінде болатын темірдің электродтық потенциалының мәнін, С нүктесіндегі тұрақты аймағына сәйкес келетін мәнге дейін кемітумен;
- ✓ анодтық поляризация жолымен және металды коррозиядан қорғайтын, темір оксидінің беткі қабытында қорғаушы қасиетімен жабысып өсетін жұқа, тұтас қабыршықты түзуде пайда болатын, бәсеңділік аймағының мәніне сәйкес (D нүктесі) келетін мәнге дейін, темірдің электродтық потенциалының мәнін жоғарылатумен.

Алюминий үшін Пурбе диаграммасы

Әрбір диаграмма аймағына бір термодинамикалық тұрақты күй сәйкес келеді. Мысалы, Al – H_2O күй диаграммасының төменгі бөлігінде металдық күй байқалады. Мұнда металдық күйдегі алюминий термодинамикалық тұрақты болады, ал алюнийдің өзі коррозияға ұшырамайды.

Диаграмманың сол жағындағы аймақта 5-сызығынан жоғары, алюминий ерітіндідегі ион Al^{3+} түрінде, термодинамикалық тұрақты.

Диаграмманың ортаңғы бөлігінде, 2 сызықтан жоғары Al_2O_3 қатты тотығына немесе сулы тотығына Al (OH) $_3$ сәйкес. Осы аймақтағы кез келген нүктелер термодинамикалық тұрақсыз. Бірақ, ол қорғаушы алюминий тотығын түзе отырып, Al_2O_3 немесе $Al(OH)_3$ коррозия процесінің жүруін тежейді.



13-сурет. Алюминий – су жүйесі үшін Пурбе диаграммасы

Диаграмманың оң жағындағы аймақ, 6-нүктенің үстіндегі аймақ AlO_2^- ерітіндегі анион түрінде, алюминийдің термодина-

микалық тұрақты күйіне сәйкес келеді. Кез келген нүктеде Al коррозияланып, сәйкес алюминатқа түрленеді. Бұл диаграмма металл – су жүйесіндегі үш мүмкін тепе-теңдікті көрсетеді:

1) электрлік зарядтардың өзгеруіне байланысты тепе-теңдік былай өрнектеледі:

$$Me \leftrightarrow Me^{n+} + n\bar{e}$$

Бұл тепе-теңдіктер тек потенциалдың шамасымен анықталады және ерітіндінің pH мәніне байланысты емес. Осы тепе-теңдікті сипаттайтын сызықтар pH көрсеткішінің осіне параллель.

2) электрлік зарядтардың өзгеруіне байланысты емес тепе-теңдіктер төмендегідей болып жазылады:

$$Me(OH)_n \leftrightarrow Me^{n+} + nOH^-$$

Бұл тепе-теңдіктер тек pH көрсеткішінің шамасымен анықталады және ол потенциалға байланысты емес. Осы тепе-теңдіктерді сипаттайтын сызықтар, потенциалдар осіне параллель.

3) Потенциалға да, ерітіндінің pH көрсеткішіне де байланысты тепе-теңдіктер, мысалы металл – тотық электродтарында мынаған тең:

$$V_{OH/Me}^{-} = V_{OH/Me}^{-} - 0{,}059\text{pH}.$$

Төменде Al – H_2O жүйедегі мүмкіндік реакциялар және тепе-теңдік потенциалдары мен pH сулы ерітінділерін анықтайтын теңдеулермен берілген, ол төмендегідей:

1. $Al \leftrightarrow Al^{3+} + 3\bar{e}$; $a = -1{,}66\dfrac{0{,}06}{3}\lg a_{Al^{3+}}$;

2. $Al^{3+} + 3\,OH^- \leftrightarrow Al(OH)_3$; $3\text{pH} = \text{const} - \lg a_{Al^{3+}}$;

3. $Al(OH)_3 \leftrightarrow AlO_2^- + H_2O + H^+$; $\text{pH} = \text{const} - \lg a_{AlO_2^-}$;

4. $Al + 3H_2O \leftrightarrow Al(OH)_3 + 3H^+ + 3e$; $V = -1{,}55 - 0{,}06\ pH$

5. $Al + 2H_2O \leftrightarrow AlO_2^- + 4H^+ + 3\bar{e}$; $V = -1{,}262 - \frac{4}{3}0{,}06\ pH + \frac{0{,}06}{3}\lg a_{AlO_2^-}$.

Тепе-теңдік реакцияға сәйкес түзулер нөмірленген. *а* және *б* әріптерімен берілген түзулер, сутегі мен оттегіні тотықсыздандыратын катодты реакция үшін V=f(pH) байланысын сипаттайды. Ол былай орындалады:

$$H^+ + \bar{e} \rightarrow \tfrac{1}{2}H_2\ (а)$$
$$H_2O\ \bar{e} \rightarrow \tfrac{1}{2}O_2 + 2H^+ + 2\bar{e}\ (ә)$$

Потенциалда (V нүктеде) алюминийдің анодтық еруі жүреді. Бірақ катодтық реакция ретінде, тек оттегіні тотықсыздандыру болады. Оң потенциалда барлық катоды реакциялар болмайды, тек анодты реакциялар ғана қалады. Мұнда алюминий анодтық процестер жүретін анод ретінде жұмыс атқарады.

Сонымен, Пурбе диаграммасы коррозияның жүру жылдамдығын (кинетикасын) емес, тек коррозиялық процестің жүру мүмкіншілігін бағалайды.

3.8. Оттекті деполяризациясы бар металдар коррозиясы

Электролитте еріген оттегі, бейтарап ерітіндіде деполяризатор бола алады. Бұл жағдайда, ***оттекті деполяризациясы бар металдар коррозиясының процесі*** $O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O \Rightarrow 4OH^-$ реакциясы бойынша жүреді.

Қышқылдағы коррозия жағдайында тотықсыздандырушы процесіне сутегі ионы қатысады да, сутекті деполяризациялық процесс мына реакциямен жүреді: $2H^+ + 2\bar{e} \Rightarrow H_2\uparrow$. Бұл екі

процес те, ерітіндідегі иондар мен металдағы электрондардың қозғалысымен орындалады.

Ерітіндіде бірінші реттік ракциялардан басқа, екінші реттік процес те жүреді:

$$Me^{+n} + mH_2O + nOH^- \Rightarrow Me(OH)_n + mH_2O$$
$$2Me(OH)_n \Rightarrow Me_2O_n + nH_2O.$$

Металда электрондық өткізгіштік пен ерітіндіде ионды өткізгіштігінің болуы, анодты және катодты процестердің территориялы бөлек және металдың беткі қабатының әр түрлі бөлімшелерінде жүруіне мүмкіндік береді. Электрхимиялық процестің мұндай жүрісі міндетті түрде орындалуы міндетті емес. Өйткені, анодтық және катодтық процестер металл бетінің бір бөлігінде де жүруі мүмкін. Мысалы, амальгамда – металдың сынаппен қорытпасында, уақыттың өтуімен алмасып орындалады. Сонымен қатар, біз анодтық және катодтық процестердің бір бөлімде жүруі, энергетикалық жағынан тиімді екенін ескеруіміз керек. Және мұндай механизмнің материалдық шығыны тек анодты бөліктте байқалатындығын айтқан жөн. Ал катодты бөлікте, металдың айрықша шығыны болмайды. Металдар мен қорытпалардың энергетикалық біртексіздігінің себебі, қорытпаның химиялық және фазалық құрамының біртексізгіне, металда кірмелердің болуына және оның беткі қабаттарында қабыршақтардың түзілуіне, т.б. байланысты.

Оттекті деполяризациямен атмосферада орналасқан металдар (мысалы, зауыттардағы металл жабдықтарының тот басуы), су және тұздардың судағы бейтарап ерітінділерімен (мысалы, теңіз кемелерінің металл қаптамасы, әр түрлі суытқыш жүйелер, т.б.), топырақта болатын металдар (мысалы, түтікті сымдар), т.б. Бұл коррозия біршама кең таралған. Егер $(\varphi_{ìå})_к < (\varphi_{Î_2})_к$ болса, онда оның өзінің жүруі мүмкін, мұндағы:

$$(\varphi_{Î_2})_к = (\varphi_{Î_2})^{o}_{к} + \frac{RT}{4F} \cdot 2{,}303 lg \frac{P_{o2}}{a^4_{OH^-}}; \qquad (20)$$

мұндағы $(\varphi_{o_2})_к^o$ – 25°С-ғы оттекті электродтың стандартты потенциалы (a_{OH^-} =1 және $Ð_{o2}$ =1атм кезіндегі отткті электродтың қайтымды потенциалы);

$Ð_{o2}$ – оттегінің парциалды қысымы;

a_{OH^-} – гидроксил иондарының белсеңділігі.

Оттекті деполяризациялы металдардың коррозиясы, көптеген жағдайларда оттегінің парциалды қысымы P_{O_2} = 0,21 атм-ға тең болатын атмосферамен жанасатын электролиттерде жүреді. Сондықтан, оттекті деполяризациялы коррозиялық процестердің термодинамикалық мүмкіншілігін анықтау үшін, осы электролиттердегі оттегінің ауадағы шынайы парциалды қысымын ескере отырып есептеу керек (9-кесте). Яғни, $(\varphi_{O_2})_к$ мәні оң болса, онда $\Delta G_T = -nE_T \cdot Ғ < 0$; $(\varphi_{іä})_к < (\varphi_{O_2})_к$ шарттары көптеген жағдайларда сақталады. Мысалы, P_{O_2} = 0,21 атм, 25°С-та рН =7 болғанда, мыстың Cu_2O оттекті деполяризациялы коррозиясы изобарлы-изотермиялық потенциалының өзгерісіне ие болып, ΔG^0_{298} = –17,3 ккал/г· экв, ал $Cu(OH)_2$ үшін 14,2; CuO үшін – 14,9 және эқк $(E_{298})_к$ = 0,751; 0,615; 0,648 сәйкес болады.

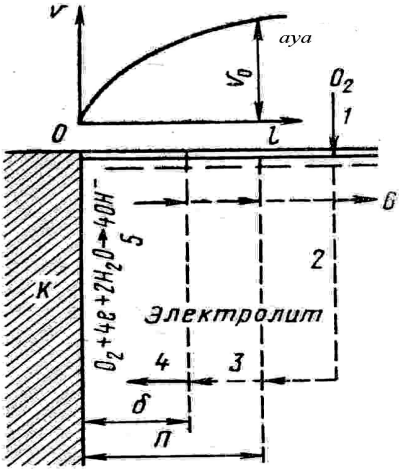
9-кесте

Ерітіндінің рН көрсеткішінің әр түрлі мәні мен P_{O_2} кезіндегі $(\varphi_{O_2})_к$ оттекті электродтардың қайтымды потенциалдары

P_{O_2}, атм.	Ерітіндінің рН көрсеткішіндегі $(\varphi_{O_2})_к$ мәндері, В		
	0	7	14
0,21 1	+ 1,218 + 1,229	+ 0,805 + 0,815	+ 0,381 + 0,400

Оттекті деполяризациясы бар металдар коррозиясының катодтық процесінің сызбасы мына сатылардан тұрады (14-сурет):

1) ауадағы оттегінің электролитте еруі (оттегінің өтуі ауа – электролит беті арқылы);



14-сурет. Оттекті деполяризациясы бар катодтық процестің сызбасы

2) электролит қозғалысынан электролит көлемінде ерітілген оттегінің тасымалдануы, табиғи конвекция немесе қосымша қайта араластырумен жүзеге асырылады;

3) электролит қозғалысынан қалыңдығы П – δ болатын Прандт шекаралық қабатының бөліктеріне оттегінің тасымалдануы, яғни конвекциясы (қалыңдығы П, қозғалыс жылдамдығы 0-ден υ_0-ге дейін біртіндеп өсетін сұйықтық қабатын Прандттің шекаралық қабаты деп атайды);

4) қалыңдығы δ электролиттің диффузиялық қабатындағы не металдағы қабыршықтағы коррозия өнімін, катодты бетке коррозияланатын металды тасымалдау;

5) оттегінің иондалуы:

а) бейтарап және сілті ерітінділерінде.

$O_2 + 4\bar{e} + 2H_2O = 4OH^-$ (сулы)

ә) қышқылды ерітінділерде:

$O_2 + 4\bar{e} + 4H^+$ (сулы) $= 2H_2O$.

6) коррозияланатын металдың катодты беткі қабатынан OH^- иондарын электролиттің түбіне диффузиялау және конвективті тасымалдау.

Катодтық процестің баяулығы, оттекті деполяризациясы бар металдар коррозиясының жылдамдығын баяулатады. Ол катодтық процестің кейбір күрделі сатылары болады:

1) оттегінің иондалуы (кинетикалық жүру аймағын бақылау);

2) оттегінің диффузиясы (диффузиялық жүру аймағын бақылау);

3) оттегінің бір уақытта иондалуы мен диффузиясы (аралас диффузиялы – кинетикалық жүру аймағын бақылау).

Кинетикалық жүру аймағын бақылау – катодтық процестің өтуі, яғни оттегінің иондалу кернеуінің артуын бақылау.

Диффузиялық жүру аймағын бақылау – токтың диффузиялық тығыздығының шегіне жуық токтың, катодтық тығыздығында орын алады.

Аралас диффузиялық – кинетикалық жүру аймағын бақылау, катодтың жүруін, яғни катодтық процестің иондалу кернеуінің артуына және оттегі диффузиясының тежелуіне, коррозия жылдамдығының әсерін бақылайды. Катодтық процесте коррозияның тежелуін, коррозия жылдамдығымен анықтайды.

Оттегі диффузиясы

Оттекті деполяризациясы бар металдар коррозиясының катодтық процестері үшін коррозияланатын металл бетінен, катодтық бөліктерге оттегінің тасымалдануының баяулығы маңызды. Ол электролиттегі оттегінің аз концентрациясының болуы, оның суда және сулы ерітінділерде аз еруінің салдарынан; электролит қабаты арқылы металдың беткі қабатына жататын оттегі диффузиясының баяулығынан; екінші

реттік қиын еритін қабыршақты коррозия өнімінің оттегі диффузиясының қосымша қиындығымен жүзеге асырылады.

Катодтық бетке оттегі диффузиясының баяулығы салдарынан болатын поляризацияны – *концентрациялық* деп атайды және $(\Delta\varphi_к)_{конц}$ деп белгілейді. Оны мына формула бойынша анықтауға болады:

$$(\Delta\varphi_{\hat{e}})_{\ddot{e}\ddot{i}\ddot{o}} = \frac{RT}{nF} \cdot 2{,}303 lg \frac{C'_{o}2}{C_{o}2}; \qquad (21)$$

мұндағы n – оттегінің бір молекуласы иондалуы үшін катодтық процеске қатысатын электрондар саны, n = 4;

$\tilde{N}_{i}2$ – ерітінді көлеміндегі оттегі концентрациясы;

$\tilde{N}'_{i}2$ – катод бетіндегі оттегінің концентрациясы, оны мына түрде жазуға болады:

$$(\Delta\varphi_{\hat{e}})_{\ddot{e}\ddot{i}\ddot{o}} = \frac{RT}{nF} \cdot 2{,}303 lg(1 - \frac{i_k}{i_{D}2}); \qquad (22)$$

мұндағы i_{D_2} – тәжірибелік немесе есептеу арқылы анықталатын оттегі бойынша токтың шекті диффузиялық тығыздығы.

Егер катодтық деполяризациясы бар реакцияның тежелуі, оттегінің иондалуы мен оттегінің катодқа диффузияларуы арқылы жүзеге асырылса, онда катодтық процестің жалпы жылдамдығы, осы екі процеске де байланысты. Катодтық потенциал поляризациясының жалпы шамасы мына теңдеу арқылы анықталады:

$$-\Delta\varphi_к = (a_2 + b_2 \lg i_k) - b_2 \lg(1 - \frac{\tilde{N}_{\hat{e}}}{i_{D}2});$$

$$a_2 = \frac{RT}{\beta nF} \cdot 2{,}303 \cdot lg\, k_2^o - \frac{RT}{\beta nF} \cdot 2{,}303 \cdot lg(C'_{o}2)_o;$$

$$b_2 = \frac{RT}{\beta nF} \cdot 2{,}303;$$

мұндағы β – тасымалдау коэффициенті. Сондықтан, концентрациялық поляризация ($a_2+b_2\lg i_k$) катодтық потенциалдың электрхимиялық поляризациясы салдарынан, $b_2\lg(1-\frac{\tilde{N}_{\acute{e}}}{i_{\text{D}}2})$ шамасына қарай, яғни теріс шамаға қарай араласуын өсіреді.

Диффузияланған қабаттың қалыңдығы 0,001 – 0,1см аралығында болады. Судағы оттегінің диффузиялану коэффициенті 16°С температурада $1{,}86\cdot10^{-5}$ см^2/с тең, ал 22°С температурада $1{,}875\cdot10^{-5}$ см^2/с болады. Демек, температураның өсуімен, диффузия коэффициентінің мәні артады.

3.9. Сутекті деполяризациясы бар металдар коррозиясы

Егер H_30^+ немесе H_2O су молекуласының тотықсыздануы жүретін болса, оны сутекті коррозия немесе сутекті деполяризациямен коррозия деп атайды. Иондардың тотықсыздануы келесі реакция бойынша орындалады:

$$2H_3O^+ + 2\bar{e}^- \rightarrow 2H_2O + H_2$$

немесе

$$2H_2O + 2\bar{e}^- \rightarrow 2OH^- + H_2$$

Ал егер бейтарап немесе күшті сілтілі ортада сутегі бөлінбесе, онда оттегінің тотықсыздану реакциясы жүреді, оның оттекті деполяризациямен коррозия екенін айтып кеттік. Сонымен, H^+ mH_2O + $\bar{e}$ = H + mH_2O реакциясы бойынша катодтық деполяризация және сутегі ионының тотықсызануымен жүретін коррозияны – металдың **сутекті деполяризациясы бар коррозиясы** деп атайды. Металдың сутекті деполяризациясы бар коррозиясы, қышқыл ерітінділермен металдарды бұзады. Мысалы, болатты теміржол

цистерналары, оларда қышқылдарды тасиды; металл бактар мен химиялық зауыттардағы түрлі жабдықтар, прокаттау цехындағы, өңдеу бөліміндегі металл жабдықтар және қабыршықты немесе тотты қышқылмен өңдеу жүргізуге арналған гальваникалық қаптау цехтары.

(φ_{Me})қ < (φ_{H_2})қ болғанда, металдың сутекті деполяризациясы бар коррозия процесі жүруі мүмкін. Берілген жағдайдағы сутекті электродтың қайтымды потенциалы мына формуламен анықталады:

$$(\varphi_{H_2})_{\text{оң}} = \frac{RT}{F} \cdot 2{,}303 lg[a_{H^+} / (P_{H_2})^{1/2}]; \qquad (23)$$

мұндағы a_{H^+} – сутекті ионның белсенділігі;

P_{H_2} – сутегінің парциалды қысымы.

Металдың сутекті деполяризациясы бар коррозиясы, көп жағдайларда атмосфераға тиісті электролиттерде болады. Ондағы сутегінің парциалды қысымы $Ð_{H}2 = 5 \cdot 10^{-7}$ атм. Яғни, сутекті деполяризациясы бар коррозиялық процестің жүруінің термодинамикалық мүмкіншілігін анықтағанда, осы электролиттегі сутекті электродтың қайтымды потенциалын, ауадағы сутегінің нақты парциалды қысымын ескере отырып есептеу қажет (10-кесте).

$(\varphi_{Í\ 2})_{ê}$ мәнінің көбірек теріс болуына байланысты металдың сутекті деполяризациясы бар коррозиясы, металдың оттекті деполяризациясы бар коррозиясына қарағанда, термодинамикалық дұрыстығы азырақ процесс. Сутекті деполяризациясы бар коррозия, металл коррозиясында мына жағдайларды болады:

1) ерітіндідегі сутегі ионының жеткілікті белсенділігінде, (мысалы, темір, мырыш, т.б. күкірт пен тұз қышқылы ерітіндісінде коррозияға ұшырайды).

2) $(\varphi_{H_2})_к^0$ өте теріс мәнінде, металл потенциалының жеткілікті теріс мәнінде (мысалы, магнийдің суда және NaCl ерітіндісіндегі коррозия) немесе электролиттегі a_{Me}^{n+} өте төмен белсеңділігінде (мысалы, қорғасын, қалайы, т.б. металдардың сілтіде және темірдің өте сілтілі ерітіндісіндегі коррозия).

10-кесте

25°С-тағы $(\varphi_{H_2})_к$ мен ерітіндінің pH көрсеткішінің және P_{H_2} түрлі мәндерінің сутекті электродының қайтымды потенциалдары

P_{H_2}, атм	Ерітіндінің pH көрсеткіштеріндегі $(\varphi_{H_2})_к$ мәндері, В		
	0	**7**	**14**
$5 \cdot 10^{-7}$	+ 0,186	– 0,228	– 0,641
1	0	– 0,414	– 0,828

Сутекті деполяризациясы бар коррозиясының ерекшеліктері мынадай:

1) электролитте алмастыру байланыстығы оттекті деполяризациясы бар коррозияға қарағанда бірнеше аз, әсіресе қышқыл ерітінділерінде;

2) pH ерітіндісіне байланысы үлкен, өйткені pH көрсеткішінің кемуімен $(\varphi_{H_2})_к$ мәні оң болады, қышқыл ерітінділерінде кернелуі артады;

3) табиғатына және катодты қоспалардың құрамына да өте байланысты; сутегінің кернелуі төмен болған сайын, қорытпалардың құраушылар саны артып, коррозиялық процестің жылдамдығы да өседі;

4) металда коррозияланатын, металдағы сутегі кернеуінің көбею шамасына және қосақ электрлі қабаттың құрылысына

әсер ететін әр түрлі заттардың, коррозия жылдамдығының адсорбцияға байланыстығы үлкен.

Сутекті деполяризацияның катодтық процесінің сызбасы

Сутекті деполяризацияның катодтық процесі алты сатыдан тұрады (15-сурет):

1) коррозияланатын металл бетіндегі нитратталған сутегі ионының $H^+ \cdot H_2O$ катодтық бөлікке диффузиясы;

2) сутекті иондардың бәсеңдеуі:

$$H^+ \cdot H_2O + e = H_{адс} + H_2O$$

3) металдағы сутегі атом бөлігінің еруімен диффузиясы:

4) сутегі атомының рекомбинациясы (мольденуі):

$$H_{адс} + H_{адс} = H_2$$

немесе электрхимиялық десорбция:

$$H_{адс} + H^+ \cdot H_2O + e = H_2 + H_2O.$$

5) сутегіні катодты бөліктен ерітіндінің түбіне ауыстыру конвекциясы мен диффузиясы, содан кейін оның ауадағы диффузиясы.

6) металдың бетінен сутегі түйіршігінің пайда болуымен үзілуі:

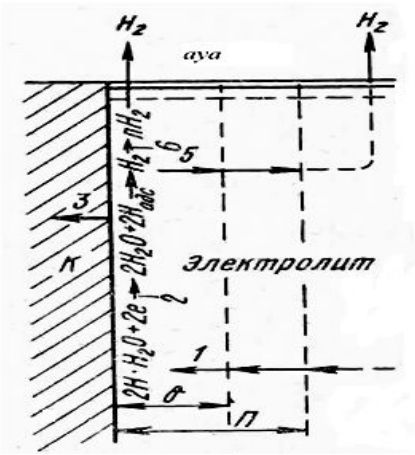
$$H_2 + H_2 + ... + ... = nH_2 \uparrow$$

1–6 катодты процестің сатылары $H^+ \cdot H_2O$ концентрациясы өте аз сілтілі ерітіндіде, сутегіні бөліп шығаратын металл коррозиясы, молекуладан сутегіні тотықсыздандырумен жүреді:

$$H_2O + e = H_{адс} + OH^- .$$

Көптеген жағдайларда сутекті деполяризация мен металл коррозиясы $H^+ \cdot H_2O$ ионының жоғары концентрациясы, катодтық бөлікке ионды сутегінің диффузиясының азаюы нәтижесінен, ерітіндідегі катодты процестің концентрациялы поляризациялануынан өзгеше емес. Бұл сутектік ионының үлкен

қозғалысымен түсіндіріледі. Демек, катодта газ тәрізді сутегінің бөлінуінен, қосымша ерітіндінің араласуы. Бейтарап ерітіндіде немесе коррозияның өте үлкен жылдамдығында, ионды концентрациялы поляризациялану байқалады.



15-сурет. Сутекті деполяризациямен катодтық процестің сызбасы:
П – Прандтля қабаты;
δ – диффузия қабаты;
К – металдың коррозияланатын бетіндегі катодтық бөлігі

Катодтық поляризацияланудың негізгі себебі, электронның ассимиляция процесінің оның катодты бөлігіне түсуінен қалып қоюы, яғни:

а) сутегі кернеуінің көбеюіне;

ә) катодтық реакцияның кемуіне әкеледі.

P_{H_2} =1атм тең болғанда, электрод қабаттарындағы электролитті сутегімен қанықтыруға дейін байқалатын, металл бетінен молекулярлы сутегіні әкететін процестің азаюы нәтижесінен, молекулярлы сутегімен концентрациялық поляризацияланды.

Концентрациялық поляризация

Сутекті иондарды катодты бетке бәсеңделумен ауыстыру салдарынан болатын поляризацияны – ***иондық концентрациялық поляризация*** деп атайды, ол мына формуламен есептеледі:

$$\left(\Delta\varphi_{\text{ê}}\right)_{\text{ëîö}} = \frac{RT}{F}\cdot 2{,}303 lg\frac{a_{H+}}{(a_{H+})_0}; \qquad (23)$$

мұндағы $(a_{H^+})_0$ – ерітінді көлеміндегі сутегі ионының белсеңділігі (немесе концентрациясы);

a_{H^+} – ерітіндідегі катодтық бөліктің белсеңділігі.

Иондық концентрациялық поляризацияның катодтық ток тығыздығына байланысы мына теңдеумен беріледі:

$$\left(\Delta\varphi_{к}\right)_{конц} = \frac{RT}{F}\cdot 2{,}303 lg(1 - i_k / i_{D3});$$

мұндағы i_{D_3} – сутегі ионы бойынша шекті диффузиялық ток тығыздығы.

Молекулярлы сутегіні катодтық бөліктен тереңірек диффузияланудың бәсеңділігінен болатын поляризациялық процесті – *газды концентрациялық поляризация* деп атап, оны мына теңдеумен анықтайды:

$$\left(\Delta\varphi_{\text{ê}}\right)_{\text{ëîö}} = \frac{RT}{F}2{,}303 lg[(C_{H}2)_0 / C_{H}2]^{1/2} = \frac{RT}{F}2{,}303 lg[(P_{H}2)_0 / P_{H}2]; \qquad (24)$$

мұндағы $(C_{H_2})_0$ – катодтық беттегі молекулярлы сутегі концентрациясы;

C_{H_2} – ерітінді көлеміндегі молекулярлық сутегінің концентрациясы;

$(P_{H_2})_0$ – катод бетіндегі сутегінің парциалдық қысымы;

P_{H_2} – атмосферадағы сутегінің парциалдық қысымы.

3.10. Металдарды электрхимиялық коррозиядан қорғау

Техника да, басқа да саларда қолданылатын металды конструкциялардың белсенді орталарда коррозияға төзімділігі

өте нашар. Сондықтан, кейбір металдардың белсенділігін жоғарылатуға болады. Мысалы, металды конструкцияда жиі қолданылатын темір қорытпаларын алсақ, оны оттекті және сутекті деполяризациялық коррозиялық процестерден қорғау үшін, темірді алдымен катиондарға Fe(II), содан соң Fe(III) дейін тотықтырады. Металдың беткі қабатындағы тотық қабыршығы (тот) $nFeO \cdot mFe_2O_3 \cdot pH_2O$ құрамынан тұрады және ол қорғаушы оксидті қабыршақтарға қойылған талаптарға сәйкес келмейді.

Коррозияға төзімді материалдар, сонымен қатар қорғаушы қаптамалар әрқашан коррозиядан қорғаушы бола алмайды. Металды құрылымдарды жиі-жиі бояғышпен бояу – қымбатқа түседі. Кейде оны орындау да мүмкін емес. Мысалы, жер астындағы құбырлар мен кабельдер, теңіз суындағы құрылымдар.

Электрхимиялық қорғауды қолданумен құбырларды, кеме қораптарын, реакциялық аппараттардың, т.б. коррозиядан бұзылуларын ескеруге болады.

Электрхимиялық коррозия кезінде коррозиялық процестің жылдамдығын кемітуді, металды құрылымды поляризациялаумен алуға болады.

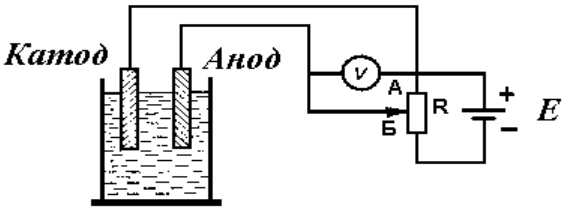
Катодты қорғау

1824 жылы Х.Дэви, тұзды суларда зертханалық зерттеулер жүргізіп, мысты темір немесе мырышпен байланыстырғанда, мыс коррозиядан жақсы қорғаушы бола алатындығын айтқан. Ол катодты қорғауды темір мен мыстың қатынасы 1:100 есе етіп алып, темірлі қораптарға мыспен қаптауды ұсынған. 1840 жылы Р.Маллет арнайы мырышты қорытпаны анод ретінде темірлі бөліктерде қолдануды ұсынған. Ағаш кеме қораптарын болатты қораптарға ауыстырғаннан бастап, мырышты пластиналы қондырғылар барлық кемелерде қолданыла бастаған. Бұл пластиналарды коррозиядан жергілікті қорғаушы ретінде қолданған.

Катодтық қорғаушының мысалы ретінде, болатты табақшаны ерітілген мырыш қорытпасына толық батырумен алынған жабу (ыстықтай мырыштау). Бұл әдісті 1836 жылы

Францияда, ал 1837 жылы Англияда қолдана бастаған. Жерасты құрылыстарына қорғаушы ретінде электр тогын ендіру, Англия мен АҚШ-та 1910 – 1912 жылдары кеңінен қолданыла бастады. Сол уақыттан бастап, қазірге дейін осындай әдісті кеңінен қолдануда. Катодтық қорғауды – суытқыштарда, сулы бактарда, мұнайлы қондырғыларда, химиялық жабдықтарда да кеңінен қолдануда.

Катодтық қорғаудың мәні – қорғайтын металдың катодтық поляризациясында. Қорғалатын конструкцияны тұрақты ток көзінің теріс полюсіне немесе протекторға қосып, ал ток көзінің оң полюсін металды үлгіге не графитке (анодқа) қосады (16-сурет). Ток көзі ретінде электрлік түзеткіштерді қолданады, ол төменгі вольтты бірнеше амперді қамтамасыз етеді. Анодты – белсенді металдан дайындайды. Сыртқы токты катодтық бөліктерге қолданатын элементтермен А анодты бөлікке, Б потенциал мәніне дейін электр тогы ажыратылған тізбекпен поляризациялайды. Катод беті – эквипотенциалдық (катодтық, анодтық потенциалдар тең) болады. Басқаша айтқанда, сыртқы токтың жеткілікті үлкен тығыздығында, жалпы оң ток металдың барлық бетімен жүреді. Демек, металдар ионының ерітіндіге өтуіне мүмкіндік жоқ.



16-сурет. Катодтық қорғаушының эксперименттік қондырғысының сызбасы

Қорғаушы бола алатын токтың ықтималды тығыздығын таңдауда, қорғаушы әсерінің коэффициентін ескереді. Қажетті қорғаушы ток тығыздығын анықтап, қорғаушы жұмыс кернеуін таңдауға болады.

Протекторлық қорғауды, металды конструкцияға пластинаны қосумен орындайды. Бұл жағдайда пластинаның потенциалы теріс болады. Оны теңіз суларында, тұз ерітінділерінде жұмыс жасайтын құрылымдарда қолданады. Қатты белсенді орталарда мұндай қорғауды қолдануға болмайды. Болат пен шойынды құрылымдарды қолдануда магнийден, мырыштан немесе 90% алюминий мен 10% мырыштан тұратын қорытпалардан дайындалған протекторларды қолданады. Протектордың жұмысы кезінде, мысалы мырышты, коррозия өнімі ерімейтін қабаттармен жабылып, оны қоршаған ортадан бөледі де, өзгермелі кедергіні кенет өсіреді. Протектордың онымен күресі үшін тұзды қоспасы бар толтырғышқа салады, ол протектор айналасында белгілі ортаны құрады. Онымен протектордың тиімділігін арттырып, жұмысын тұрақтандырады. Протектордың қорғаушы радиусын арттыру үшін, қорғаушы қаптамаларды қолданады. Құбырларға битумды қаптамаларды ендірумен, қорғаушы токтың таралуын айрықша жақсартуға болады. Егер магнийлі анодпен қорғаушы қаптамамен қапталмаған құбырды 30 м ұзындығымен ғана қорғай алады. Ал битуммен қапталған құбырдың қорғаушы қасиеті 8 км дейінгі қашықтыққа жетеді.

Анодтық қорғау

Қорғаушы әсері бар материалдардың қорғау механизмі тежелу болып табылады. Оны тежелуге әкелетін заттарды ендірумен орындайды. Мысалы, хром, никель, титан, цирконий, темір қорытпалары тотықтырғыш орталарда тұрақты қорғаушы бола алатын бәсең күйге жеңіл өтеді. Демек, металл бетінде жасанды бәсең күйді сыртқы ток көзінен анодтық поляризациямен тудыруға болады. Ток күші өте аз болғандықтан, ол коррозия жылдамдығын кемітеді. Ток көзінің оң полюсті катодтық қорғаушысынан айырмашылығы – оны қорғалатын материалға қосады, ал катодтарды бұйым бетінің жанына орналастырады. Катодтар саны, өлшемі және бұйыммен арасындағы қашықтығы тепе-тең поляризацияны қамтамасыз ететіндей болуы қажет.

Анодтық қорғау әдісі шектеулі қолданылады. Өйткені, бәсенделу тек тотықтырғыш орталарда депассиваторлық белсенді иондары жоқ кезде нәтижелі жүреді. Мысалы, темірлер мен тоттанбайтын болаттар үшін – хлор иондары. Сонымен қатар, анодтық қорғау потенциалды қауіпті: ток беруде үзіліс болса, металдың белсенділігі мен оның қарқынды анодта еруі болуы мүмкін. Сол себепті анодтық қорғауда, бақылау жүйесі айрықша болуы керек.

Катодтық қорғаудың коррозия жылдамдығынан айырмашылығы, анодтық қорғауда ешқашан нөлге дейін төмендемейді. Қорғаушы токтың тығыздығы айрықша төмен, ал электр энергиясы көп қолданылмайды.

Анодтық қорғаушының басқа да артықшылығы – жоғары таралу қабілеттілігі, яғни катодтық қашықтықтан да көбірек қашықтыққа қорғаушы мүмкіншілігінің болуы.

Анодтық қорғаушы әдісін анодтық поляризация кезінде жеңіл бәсеңделетін металдар мен қорытпалар жатады. Химиялық өндірісте аз көміртекті болаттарды құрамында аммиак пен аммоний нитраты бар, күкірт қышқылдар мен ерітінділерінде коррозия жылдамдығын кеміту үшін қолданады. Ол конструкциялық материалдарды қорғау үшін де қолданылады.

Бейтарап электролиттердегі металды коррозиядан қорғау

Бейтарап электролиттерде оттекті деполяризациялы коррозиядан (тұщы және теңіз суынан, тұздардың сулы ерітінділерінен, топырақтан) металды құрылымдарды қорғау үшін мына әдістерді қолданады:

1) жеткілікті тұрақты металдар мен қорытпаларды қолдану: жоғары термодинамикалық тұрақтылығымен – никель, мыс пен мыс қорытпаларын (қолаларды) теңіз суында; бәсендетуге бейім элементтер – алюминий, хромды және хром-никельді болаттарды суда; коррозияның екінші қиын еритін өнімдері – мырышты суда, қорғасынды сульфат ерітінділерінде;

2) электролиттен деполяризаторларды жою – оттегіні, мысалы бу қазандардың ауыз суды немесе суды суытатын жүйелерді оттексіздендіру;

3) суға немесе тұз ерітінділеріне түрлі қосымша, коррозияны тежейтін бәсеңдеткіштерді – K_2CrO_4, $NaNO_2$, т.б. немесе қабыршық түзетін, мысалы фосфаттар, полифосфаттар, аминдер ендіру;

4) металға әр түрлі қорғаушы қаптамалармен: металды (мысалы, болатқа – мырыш, кадмий, никель, қалайы, қорғасын, т.б.) және металл емес бейорганикалық (оксидті, фосфатты жабуларды атмосфералық коррозиядан қорғау үшін), органикалық (лакты бояғыштар, асфальтты – битумды, полиэтиленді, т.б.) қаптау;

5) металды құрылымдарды катодтық поляризациядан электрхимиялық– сыртқы тұрақты ток көзінен немесе белсеңді күйдегі металл коррозиясынан қорғаушылардың көмегімен немесе металдың бәсеңделу мүмкіншілігінде анодтық поляризациямен қорғау.

Металдың электрхимиялық коррозиясының ингибиторлары

Металды аппараттардың коррозиясын кеміту немесе толық жою үшін, коррозиялық процесті тежелуге әкелетін қосылыстарды белсенді ортаға ендіру керек. Коррозия жылдамдығын кемітетін мұндай тәсілдер –ингибиторлар деп аталады. Демек, ***коррозия ингибиторлары немесе баяулатқыштары*** деп – оларды коррозиялық ортаға аз мөлшерде металдар мен қорытпалардың электрхимиялық коррозия процесінің жылдамдығын кеміту үшін ендіретін заттарды айтады.

Ингибиторлар табиғаты бойынша – *иондық* немесе *молекулярлық қосылыстар* түрінде болады. Ингибиторлар коррозияланатын металл бетіне адсорбцияланады. Яғни, электрстатикалық, спецификалық немесе химиялық.

Тежелу механизмі бойынша – анодтық, катодтық, экрандалумен (қабыршық түзумен), кешенді жолымен жүреді.

Катодтық баяулатқыштарға – катодтық процесті тежеу қабілеті бар заттар жатады. Мысалы, оттекті деполяризаторлармен оттегі концентрациясының ерітіндідегі мөлшерін кеміткенде, коррозия жылдамдығы азаяды. Сондықтан, ерітіндідегі оттегіні жұтатындар ретінде (Na_2SO_3) ендірумен, коррозия жылдамдығын азайтады. Катодтық баяулатқыштар ретінде: $ZnSO_4$, $ZnCl_2$, т.б. қолданады.

Анодтық және катодтық баяулатқыштар ретінде, көбіне бейорганикалық қосылыстарды, бейтарап және сілтілі орталарда коррозия жылдамдығын төмендету үшін қолданылады. Олар қышқылды орталарда қорғаушы әсерін тигізбейді. Қышқылды ерітінділерде коррозия сутекті деполяризациямен жүреді. Коррозиядан қорғау үшін, сутегі иондарын тотықсыздандыратын кернеуді көбейткіштер мен металдың иондалу реакциясының жүруін жоғарылататын ингибиторлар қолданылады.

Құрамы бойынша олар – *органикалық* және *бейорганикалық* ингибиторлар болып бөлінеді.

Органикалық баяулатқыштарға органикалық коллоидтар, беттік белсенді заттар, т.б. қосылыстар жатады. Органикалық ингибиторлар, металл бетіне адсорбцияланумен жүреді. Ол барлық бетімен емес, ал тек катодты активті бөліктерде ғана сутегі иондары ажыратумен орындалады, яғни металл бұзылады.

Органикалық баяулатқыштардың қорғаушы әсері тек заттың табиғатына байланысты емес, сонымен қатар температураға және олардың белсенді орталардағы концентрациясына да байланысты. Температура жоғары болған сайын, олардың бетіндегі адсорбция кенет кемиді де, қорғаушы әсері төмендейді. Ингибитордың концентрациясы нақты, белгілі болуы керек. Көбіне аз мөлшерде (0,01 – 1,5 %) болады, өйткені көптеген органикалық заттар үлкен концентрациясымен нәтижелі болмайды, әрі ол өте қауіпті.

Металдардың электрхимиялық коррозиясын жылдамдатқыштар

Коррозия процесін *жылдамдатқыштар* деп – коррозиялық ортаға аз мөлшерде металдың коррозия жылдамдығын өсіру мақсатында, заттарды ендіруді айтады. Олар – *анодтық* және *катодтық* болып бөлінеді. *Анодтық жылдамдатқыштар* – металдың электрхимиялық коррозиясының анодтық процесінің жылдамдығын жоғарылататын заттар. Олар – белсенді иондар (мысалы, Cl^-, Br^-, I^-), кешенді түзушілер (мысалы, NH_3, CN^-) болады және *катодық жылдамдатқыштар* – металдың электрхимиялық коррозиясының катодтық процесінің жылдамдығын өсіретін заттар. Оларға өзгермелі валенттілігімен металдар ионы (мысалы, $Fe^{3+} \leftrightarrow Fe^{2+}$) жатады.

Коррозиялық ортаны өңдеу

Коррозиялық ортаны өңдеу, оны белсенділігін төмендету мақсатында деполяризатордың құрамын азайту және оған баяулатқыштарды немесе ингибиторларды ендірумен дайындайды.

Деполяризатордың құрамын кемітуді, сутекті деполяризацияны тудыратын қышқылды ерітінділерді бейтараптандыру арқылы жетеді.

Қышқыл ортаны бейтараптандыру, мысалы шахталы суды сөндірілмеген әкпен алады:

$$2H^+ + CaO = Ca^{2+} + H_2O$$

$$H^+ + OH^- = H_2O$$

Судағы оттегі құрамын кеміту – химиялық, термиялық және десорбциялық әдістермен алынады.

Химиялық деаэрацияны, ыстық суды құбыр арқылы өте баяу жіберумен орындайды. Осыдан, болаттың ұзақ уақыт сумен байланысуымен коррозиялық процесс жүреді. Пайда болған тотты сүзгілеумен жояды.

Өндірістік суды химиялық деаэрациясын ерітілген оттегімен өзара әсерлесетін тотықсыздандырулардың көмегімен (натрий сульфаты, натрийдің гидросульфаты) жүргізеді:

$$2Na_2SO_3 + O_2 = 2Na_2SO_4$$
$$2Na_2S_2O_3 + 4NaOH + 3O_2 = 4Na_2SO_4 + 2H_2O$$

Ішуге қолданатын қазандағы суларды химиялық өңдеуді – қазандардың және көмекші жабдықтардың коррозиясын төмендетуге, қазанды құбырларда бейорганикалық заттардың пайда болуынан қорғау үшін өңдейді. Егер буды энергияны алу үшін қолданса, онда ішетін судың құрамында кремний мен силикаттардың мөлшерін кемітуге ұмтылуы қажет. Тұнбаның пайда болуын ескеру үшін, кальций мен магний тұздарын жою қажет. Оны әр түрлі жолдармен, мысалы ион алмастырушы смоланы қолдану арқылы суға арнайы заттарды ендірумен алуға болады.

Жоғары қысымды қазандарда, ішуге қолданатын суда қалдық еріген оттегі қазанды жүйенің металымен, қазандық құбырлардың питтинг және жалпы коррозиясын түзе отырып, толық әрекеттеседі. Оттегіні, судың деаэрациясымен оттегіні байланыстыратын заттарды, яғни натрий сульфидін немесе гидразин ендірумен жояды. Оттегінің соңғы концентрациясы 0,005 мг/л төмен мөлшерде ұстайды.

Бейметалды қаптамалар

Коррозиядан қорғаудың өте көне әдісі – лакпен бояу болып отыр.

Лакпен бояудың негізгі артықшылығы – арзандылығы; ендіру жолының жеңілділігі; бұзылған қаптаманы оңай қалпына келтіру; басқа әдістермен жеңіл үйлесуі, мысалы протекторлық қорғаумен, фосфатты және оксидті қаптамалармен; кез келген қаптама түрін алу мүмкіншілігі болып отыр.

Кемшілігі – термиялық төзімділігінің аздығы, механикалық төмендігі, сулы ортаға төзімсіздігі.

Лактар – кеуіп кетпейтін майлармен, шайырлармен, эфирлермен коллоидты ерітінділер болады. Қатты қаптамалар, майдың полимерленуі немесе қыздырудағы шайыр не оған сай катализаторларды қосу нәтижесінде еріткіштердің буланып ұшу салдарынан болады.

Бояғыштар – органикалық байланыстырғыштар мен минералды пигменттердің суспензиясынан – қабыршық түзгіштерден тұрады. Көбіне, қажетті түсті беретін пигменттер: қорғасынның, мырыштың, темірдің, титанның, мырыш хроматының, қорғасын карбонатының тотықтары, күкірт қышқылды барий, тұнба, мырышты немесе алюминийлі ұнтақтар жиі қолданылады. Байланыстырғыш ретінде өсімдік майларын қолданады, мысалы, конопля майы.

Қабыршақ түзетін май ретінде – олиф кеңінен қолданады. Натуралды олифты 300°С-тан жоғары температурада өңделген кепкіш өсімдік майларынан дайындайды. Жасанды олифты – тотық өнімінен немесе мұнай сутекті көміртегінің крекингісінен, бөлмені бояуға қолданатын бояғыштарды дайындайды.

Ауада олиф қатты күйге дейін тотығып, полимерленеді. Бұл процеске олифке синкативтің аз мөлшері (қорғасынды, марганецті, кобальтты сабын) полимерленудің катализаторы болып табылады.

Бояғыш суспензиясының құрамына көбіне тұтқырлығын төмендету үшін сұйықтандырғыш және қабыршықтың механикалық беріктігін арттыру үшін, толықтырғыштарды ендіреді.

Лакты бояғыштардың қорғаушы әсерінің мәні мынада:

а) металдың беткі қабатын сыртқы ортадан изоляциялайды;

ә) пигменттер ингибиторлар ретінде әсерін тигізеді;

б) иондардың араласуына қабыршықтың жоғары кедергісі.

Эффективті пигмент – ингибиторлар ретінде кеңінен қорғасынды сурик, мырыш хроматы, мырышты және алюминийлі ұнтақтарды қолданады. Бірінші екеуінің ингибиторларының әсері, болат иондарымен (PO_4) және CrO_4^{2-}

бәсенділігімен мырыштың – протекторлық қорғаушысымен (мырыш темірге қатысы бойынша анодта болады) беріледі.

Пигмент – ингибиторлары бар бояғыш қаптамалардың, бұзылудан кейін де қорғаушы әсері болады.

Лакты бояғыштың бірінші қабаты – бояу қабаты болып табылады. Ол жауапты жұмыстарды орындайды: металл негіз және келесі бояу қабатымен берік адгезияны қамтамасыз етеді; сонымен қатар, жоғары дәрәжеде коррозияға қарсы қорғаушы бола алады.

Лакты – бояғыш бұйымның бетіне жақсы жату үшін, алдымен фосфатты өңдеуге ұшыратады. Фосфаттаумен, қаптамалардың қорғаушы қасиетін өсіреді. Сөйтіп, бояғыштың адгезиясы жақсарады да, таттың пайда болуы кезінде бояғыштың ақауы мен жырығы бар орындарындағы қабыршықтың жарылысын ескереді.

Битумды лактарм – асфальт ерітіндісі және бензолдағы, скипидардағы, уайт-спирт пен еріткіштердегі битумдардан тұрады. Олар сулы және ылғалды атмосфераға төзімді, минералды қышқылдарда және аз не орташа концентрациялы сілтілі ерітінділерде бұзылмайды. Негізгі қолдану аймағы: жинақтардың, қоймалардың, құбырлардың, т.б. металл құрылымдардың жәй температурада белсенді орта жағдайларында, сыртқы беттерін бояу болып табылады.

IV ТАРАУ
МЕТАЛДАРДЫҢ БӘСЕҢДІЛІГІ

«Бәсеңділік» – тежелу, коррозиялық процесті тежеу деген сөзді білдіреді. Металл коррозиясының бәсеңділік тобына – жоғары коррозиялық тұрақтылығы бар конструкциялық металдар мен қорытпалар жатады.

1743 жылы М.В.Ломоносов, азот қышқылының концентрациясын көбейткен сайын темірдің еру жылдамдығы өсіп, бірақ азот қышқылының керекті концентрациясына жеткенде, ол азғана шамаға кемитіндігін айтқан. Бәсеңділіктің мысалы ΔG_T мәні, ол жоғары және теріс болғанда, коррозиялық процестің жылдамдығы жоғары болады. Бірақ, металдың коррозия жылдамдығының бәсеңділікке әсері азырақ. Сондықтан титан, алюминий, хром, молибден, магний, никель, кобальт, темір, т.б. металдардың бәсеңділікке әсері көптеген сулы ерітінділерде ерекше коррозиялық тұрақты, ал мырыш – бәсеңделмейтін металл.

Физикалық, физика-химиялық және электрхимиялық зерттеулердің нәтижесіне негізделіп, бәсеңді металдың жоғары коррозиялық тұрақтылығы – оның анодты процесінің тежелуі болып табылады.

Фарадей темірдің бәсеңділігін – оның беткі қабатындағы тотықтың немесе қабыршықтың пайда болуымен түсіндірген. Пайда болған қабыршық, процестің жүруіне оттекті кедергі болады деген. Сонымен, ***бәсеңділік деп*** – металдар мен қорытпалардың жоғары коррозиялық күйінің, анодтық процесінің тежелуге тұрақтылығын айтады. Металдардың бәсеңділік күйі мына шарттармен сипатталады:

- бәсеңділік күйде уақыт бойынша тұрақты болатын, металдардың коррозия жылдамдығының тез кемуі;
- металл потенциалының оң жаққа қарай ерекше ығысуы: темір үшін – (0,5÷0,2) -ден +0,5÷1,0В -қа ; хром үшін – (0,6÷0,4) -ден +0,9В -қа.

Потенциалдың ығысуы бәсеңді күйде болғанда, электрхимиялық коррозияның анодтық процесінің жүруін тежейді. Демек, металдың бәсеңділігі, коррозиялық процестің анодтық жүру жағдайын бақылаудың жоғары дәрежесіне сәйкес.

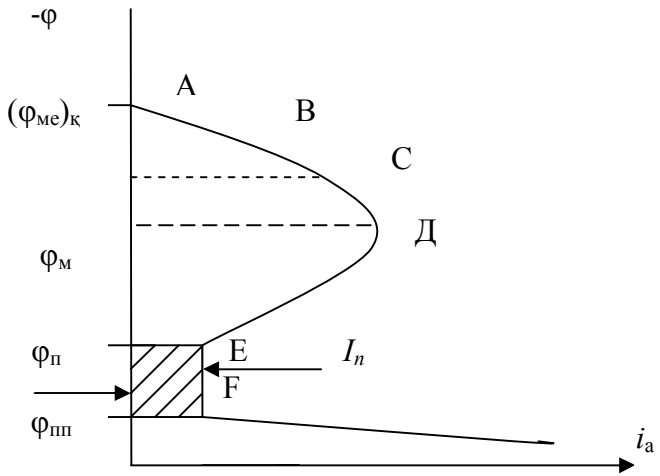
4.1. Бәсеңді металдардың анодты поляризациясының сипаттамасы

Металл – электролит бәсеңдетпейтін жүйенің поляризациялық диаграммасы (17-сурет) мынаны көрсетеді.

Кез келген әсерлер, ішкі анодтық поляризацияны, тотықтырғыштарды ендіру – коррозиялық потенциалды оң жаққа сырғытуға әкелетін металдардың, коррозия жылдамдығын арттырады. Демек, ток пен коррозиялық токтар өседі, ал $\Delta m = kI$. Бәсеңделетін жүйенің негізгі ерекшелігі – оның анодтық поляризациялық сипаттамасы. Бәсеңделмейтін жүйенің анодтық процесінің байланысына қарағанда, бәсеңделетін жүйенің потенциалының сипаттамасы қиын және ол бірнеше бөліктерге бөлінуі мүмкін.

$(\varphi_a)_к$ оң жаққа қарай ығысуы кезінде, металды ерітудегі анодтық реакцияның жылдамдығы – анодтық токтың тығыздығымен сипатталады. Тафельдің теңдеуіне сәйкес ол былай өседі: $\Delta\varphi_a = a + b \lg i_a$

Ол $(\varphi_a)_к$ АВС ауданында, металдың бәсеңделмеуі үшін де бақыланады. Кейбір потенциалдан бастап, В нүктесіндегі қисықта тотық түріндегі қорғаушы термодинамикалық қабаттардың пайда болуы мүмкін. В теріс нүктесінде қорғаушы қабаттың пайда болу жылдамдығы аз. Осы аймақтарда металдың еру процесінде ерекше тежелу болмайды. Әрі қарай, оң жаққа ығысуы кезінде қорғаушы қабаттың пайда болу жылдамдығы, оның еру жылдамдығынан артып отырады.



17-сурет. Металл – электролит жүйесі

Ол қосымша процестің поляризациясы мен поляризациялық қисықтың логарифмдік байланысынан (ВД бөлігі) ауытқуына әкеледі. Д нүктесінде немесе ($\varphi_м$) -да қорғаушы қорғаушы қабыршықтың өсуінен, металдың иондалу реакциясы жылдамдайды. Д оң нүктесінде қорғаушы қабыршықтың өсу жылдамдығы, оның еру жылдамдығынан ерекше жоғары болады. Бұл бөлікте тұтас қорғаушы қабат пайда болады. Оны оң жаққа қарай ығыстырғанда, Е нүктесінде 0-ге тең болады. Осы нүкте бәсеңді потенциал ($\varphi_п$) болады. Осы кезде мынандай анодты реакция жүреді:

$$Me \rightarrow Me^{n+} + ne$$

Сонымен қатар, потенциалдар мәнінің оң жаққа қарай ығысуы, оның қорғаушы қабатының қалыңдығының өсуіне әкеледі. Осы кезде металдың еру жылдамдығы F нүктесіне дейін тұрақты болып қалады. Осы потенциалды (F), бәсеңді металдың

потенциалдық бәсеңділігі деп атайды, оны $\varphi_{пп}$ деп белгілейді (қайта бәсеңдету).

4.2. Бәсеңдеткіштер, металдың бәсеңді күйінің тұрақтылығы және белсеңдеткіштер

Бәсеңдетуге әсер ететін заттарды не процестерді – ***бәсеңдеткіштер*** деп атайды. Оларға мыналар жатады:

- тотықтырғыштар – HNO_3, $NaNO_3$, $NaNO_2$, O_2, K_2CrO_4 – хромат;
- анодты поляризация – ішкі тұрақты электр тогы немесе буда басқа металмен анод ретінде металдың жұмысы кезінде болатын катод – металл потенциалының мәні, анодты токтың (i_a) тығыздығына сәйкес болғанда, металдың бәсеңді күйі туады.

Металдың бәсеңділік күйі ішкі бәсеңдеткіш шартын өзгерткен де, сақталып қалады. Мысалы, HNO_3 бірнеше уақыт өзінің тұрақтылығын сақтайды. Ішкі шартты өзгерткенде, бәсеңді металл белсенді күйге өтуі мүмкін. Бұл процесс – белсендету деп аталады.

Металдың бәсеңділік күйін бұзатын немесе бәсеңділікті тудырмайтын затты – белсендеткіштер, яғни активтендіргіштер немесе депассиваторлар деп аталады.

Белсендеткіштерге мыналар жатады:

- тотықсыздандырғыштар, мысалы, H_2, $Na\ SO_3$ – сульфат, $Na_2S_2O_3$ – тиосульфат;
- катодты поляризация;
- кейбір иондар, мысалы, H^+, галлоидты иондар (Cl^-, Br^-, I^-), SO_4^{2-}, т.б. – белсенді иондар;
- температураның жоғары болуы;
- металдың бәсеңді бетінің механикалық бұзылуы (жырықтар).

4.3. Металдардың бәсеңділік теориясы

Металдың бәсеңділік теориялары өте көп. Соның ішінде екі теория кеңінен қолданылады: *қабыршықты* және *адсорбциялы*.

Металдың қабыршықты теориясын 1876 жылы Фарадей ұсынған. Бұл теория бойынша, металдың бәсеңді күйі, көрінбейтін қорғаушы қабыршықтың пайда болуымен түсіндіріледі. Бұл қабықшықтар тотықтар түрінде болады (мысалы, Fe_3O_4 немесе Fe_8O_{11} – темірде, HNO_3, Fe_3O_2, H_2SO_4 – да, аралас тотықтар – Cr_2O_3 және CrO_2 – хромда, қышқылды ортада).

Томашовтың айтуы бойынша, мұндай қабыршықтар анодтық процестің ерімейтін өнімі ретінде, анодтық бөлікте металдың коррозияланатын бетінде мына реакция бойынша жүреді:

$$mMe + mnOH^- - mne = Me_mO_{mn/2} + \frac{\partial n}{2} H_2O$$

Потенциалда көбірек теріс, анодтық реакцияда – оттегінің бөлінуі, анодтық процестің тез тежелуіне әкеледі. Электр өткізгіштің бәсеңді қабыршығы катод болады да, анодты процесс ток тығыздығының өте үлкен әсерімен жүреді.

Бәсеңді күйдегі коррозиялық тұрақтылық, пайда болған қорғаушы қабыршыққа байланысты. Ал бәсеңді күйдің тұрақтылығын, берілген жағдайдағы қорғаушы қабыршықтың тұрақтылығымен анықтайды. Бәсеңді қабыршықтың өте жақсы электронды өткізгіштігі бар, ол металдың анодтық еру процесін тежейді, бірақ ол анодтық процестің оттегіні бөлуіне әсер етпейді.

Қазіргі заманғы бәсеңділіктің қабыршықты теориясы, бәсеңді күйдегі металдың коррозия жылдамдығы толық бәсеңділік потенциалы мен оның оң жақтағы потенциалына байланысты емес. Өйткені, ол бәсеңді металдың еру жылдамдығымен анықталады, яғни химиялық процесімен, ал анодты ток – тек тотықтың жаңа порциясының пайда болуына жұмсалады.

Бәсеңді қабыршықтар – жақсы электрондық өткізгіштігімен, беттік қосылыстар түріндегі жұқа кеуексіз қорғаушы қабыршық. Олар металдың анодты еруін тежеп, оттегіні бөлумен жүретін анодты процестің жүруіне кедергі болмайды.

Металды бәсеңдетудің адсорбциялық теориясы – металл бетінде оттегінің мономолекулярлық адсорбция қабатын түзуге негізделген.

Адсорбцияланған оттегі барлық немесе металдың белсенділігі жоғары атомымен қанықтырылып, оның химиялық белсеңділігін төмендетеді. Оттегінің қорғаушы әсері, ерекше электрхимиялық тежелуімен байланысты. Оттегі атомының адсорбцияланған қабаты – металл мен ерітінді арасындағы потенциалдардың айырымы оң болады да, металдың еру жылдамдығы аз болады.

Металдың бәсеңділігін түсіндіру үшін, екі негізгі теорияны бір-бірімен қосып, қабыршықты-адсорбциялы металдың бәсеңділігімен түсіндіреді.

4.4. Металдың қайта бәсеңділігі

Коррозиялық ортада не өте күшті анодтық поляризацияда, металдың тотығуы кезінде оның бәсеңділігінің бұзылуы – ***қайта бәсеңдету*** деп аталады.

Оны аз легірленген болаттарда HNO_3-ның жоғары концентрациясында, 50–100°С-қа дейін қыздырылған 30%HNO_3 –на $K_2Cr_2O_7$ ендірілген қоспасындағы тоттанбайтын болаттарда, K_2SO_4 ерітіндісіндегі никельдің анодтық поляризациясында, H_2SO_4 ерітіндісінде хромда, никельде, хромды және хромникельде болаттарда байқаған.

Кейбір зерттеушілер, қайта бәсеңделу құбылысын былай түсіндірген: анодтық немесе тотығу-тотықсыздандыру потенциалының орталарын жеткілікті жоғарылатқанда, анодтық процестің сипаты өзгереді. Олар еритін және ерімейтін қосылыстар беретін жоғары валентті металл иондарын түзеді.

Ол – металдың бәсеңділік күйін бұзып, олардың еру жылдамдығын арттырады. Темір және хром үшін мұндай иондар FeO_4^{2-}, CrO_4^{2-} болады, ал темір мен хром 6 валентті. Ерітіндегі жоғары валентті иондар тотықсыздандырғыштар мен электродтық процестердің металға әсерінен, үш валенттілікке дейін тотықсызданады, яғни тұрақтырақ күйге өтеді. Бәсеңділіктің адсорбциялық күйінде қайта бәсеңделу, оттегінің адсорбциялы қабатының қорғаушы қасиетінің нашарлануымен сипатталады.

Металдар мен қорытпалардың қайта бәсеңделу құбылысы ерекше қатты тотықтар өндірісінде және оның қайта өңделуінде болуы мүмкін. Онымен, металдың катодтық қорғауын қолдану немесе бәсеңді күйге сәйкес мәнге әкелетін, коррозиялық ортаға тотықсыздандырғыштарды ендіру арқылы күресуге болады.

V ТАРАУ

МЕТАЛДЫҢ АТМОСФЕРАЛЫҚ КОРРОЗИЯСЫ

Атмосфералық коррозия – бұл қоршаған орта температурасындағы ылғалды ортадағы металдар коррозиясы. Атмосфералық коррозияда электрхимиялық гетерогенді процесс басымырақ келеді. Өйткені, процесс металл беті мен ылғалдың жұқа қабатын бөліп тұратын, фазалық аймақта жүреді. Өндірістік жағдайдағы атмосферада гетерогенді электрхимиялық процесс тек оттекті деполяризациялық процеспен жүреді. Атмосфералық коррозияның жылдамдығына – атмосфера сипаттамасы, әсер ету ұзақтығы, металл құрамы мен оның беткі қабатының күйі әсер етеді. Коррозиялық шығындардың көбі атмосфералық коррозиядан болатыны анықталған. Егер металдық конструкциялардың 80%-дан астамы ауада болады десек, оның атмосфера жағдайларындағы металдардың бұзылу механизмдерін анықтаудағы маңызы өте зор.

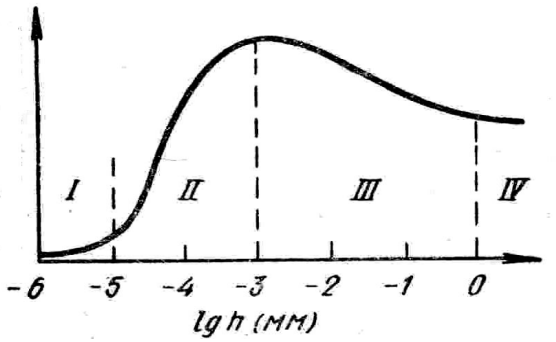
Атмосфералық коррозия механизмі мен оның жылдамдығын анықтайтын негізгі себептер – коррозияланатын металдың беткі қабатының ылғалдылық дәрежесі. Осы белгілері бойынша металдардың атмосфералық коррозиясын мына түрлерге бөледі:

1) *сулы атмосфералық коррозия* – металдың беткі қабатындағы көрінетін қабыршықтың ылғалдылығынан болатын коррозия. Коррозияның бұл түрі ауаның салыстырмалы ылғалдылығы – 100%-ға жуық, яғни металдың беткі қабатында ылғалдылықтың тамшы конденсациясы болғанда, металға ылғалдылықтың үздіксіз түсуімен (жаңбыр, су шашырату, т.б.) болады;

2) *ылғалды атмосфералық коррозия* – металдың беткі қабатында жұқа көрінбейтін ылғалдылық қабыршығынан болатын коррозия. Ол ауаның ылғалдылығы 100%-тан төмен болғанда капиллярлы, адсорбциялық немесе химиялық конденсациясы нәтижесінен болады;

3) *құрғақ атмосфералық коррозия* – металдың беткі қабатында ылғалдылық қабыршығы болмайтын коррозия.

Тәжірибеде коррозия бір түрінен – басқаға өзара жеңіл ауыса беретіндіктен, ұсынылған классификация тек шартты деп қарастыру керек. Атмосфералық коррозияның жылдамдығы – металдың беткі қабатындағы ылғалдылығына байланысты және ол келесі қисықтармен беріледі (18-сурет).



18-сурет. Металдың беткі қабатындағы коррозия жылдамдығының ылғалдылық h қалыңдылығына байланысы: ***I*** *– құрғақ атмосфералық коррозия аймағы (h = 10 ÷ 100 Å);* ***II*** *– ылғалды атмосфералық коррозияның аймағы (h = 100 ÷ 1000 Å);* ***III*** *– сулы атмосфералық коррозия аймағы (h = 1мкм ÷ 1 мм);* ***IV*** *– электролитке толық батырған кездегі коррозия (h > 1мм)*

Өте белсенді орта – газдар, оларға CO_2, SO_2, NO_2, NH_3, HCl жатады. Өндірістік атмосферада қышқылдық жаңбыр деген болады. Ол атмосферада бөлінген (SO_2) газы мен (H_2SO_3) күкірт қышқылын түзеді. Ол ультракүлгін сәулемен өзара әрекеттесіп, күкірт қышқылды бұлт тудырады. Су құрамындағы марганец немесе темірдің иондары катализатор рөлін атқарып, H_2O_2 және озонның тотығу әсерін жеделдетіледі. Соның салдарынан, қышқылды жаңбыр ($pH \leq 4$) алюминий, темір және мырыштың коррозиясын жеңіл тудырады.

Атмосфералық коррозиялық процестің жүру механизміне қарай: электрхимиялық (сулы және ылғалды) және химиялық (құрғақ) болып бөлінеді.

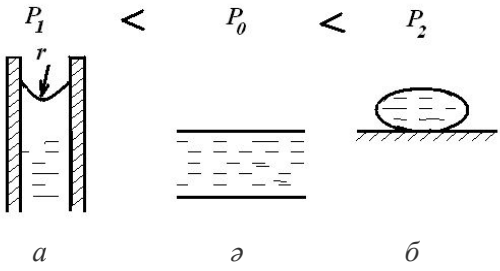
Металдардың құрғақ атмосфералық коррозиясының механизмі, химиялық коррозиядағы сияқты металдағы коррозия өнімі – қабыршықтардың түзілуі мен өсуіне ұқсас. Металдың атмосфералық коррозия процесі алдымен өте жылдам жүреді. Ал уақыт өткен сайын жылдам тежелумен, ол бірнеше уақыттан кейін, ауаның төмен температураға байныстытұрақты жылдамдығына әкеледі. Осыдан, металда оттегіде немесе құрғақ ауада жұқа тотық қабыршықтары пайда болып, металдың беткі қабаты қараяды. Егер ауада басқа газдар, мысалы күкіртті қосылыстар, пайда болатын қорғаушы қабыршықтың сапасын төмендетеді. Ал жылдамдығын бірнеше есе өсіреді. Бірақ, құрғақ атмосфералық коррозия, металдық конструкцияны көлемді бұзылуға әкелмейді.

Металдардың сулы атмосфералық коррозиясы – өзінің механизмі бойынша толық электролитке батырылған кездегі электрхимиялық коррозия процесінің жүруіне ұқсас. Электрхимиялық коррозиядан, ол оттегінің жұқа қабатымен, электролитке диффузиялануының қиындығын және осы электролиттерде жұқа қабаттардың конвекциясынан өзіндік араласуының болуы.

5.1. Коррозиялық металл бетіндегі ылғалдылық конденсациясы

Ылғалдылықтың көрінетін қабыршығы, металдың беткі қабатына электролиттің үздіксіз түсуі нәтижесінен түзіледі (жаңбыр, құрылымның су немесе басқа электролиттермен жуылуы) немесе 100%-ға жуық ауаның салыстырмалы ылғалдылығынан болатын ылғалдылықтың физикалық конденсациясы нәтижесінен пайда болады. Көрінбейтін ылғалдылық қабыршығының пайда болу себептері:

✓ Ылғалдылықтың капиллярлы конденсациясы – кеңістікті қанықтыратын бу қысымының тәуелділігіне, беткі қабаттың пішініне және сұйықтың ойыс қисығының дәрежесіне байланысты. Будың тепе-теңдік қысымы дөңес ойысы үстінде ең үлкен, ал иілген ойыс үстінде – ең кіші шамаға тең болатыны анықталған.



19-сурет. Қаныққан бу қысымына сұйықтың беткі пішінінің әсері:
а – иілген ойыс; ә –жазық ойыс; б – дөңес ойыс

Иілген ойыс үстіндегі қаныққан бу қысымының миниск радиусына (r) тәуелділігі, Томсон теңдеуімен анықталады:

$$P_1 = P_0 \exp\left(-\frac{2\sigma\vartheta_M}{RTr}\right); \qquad (25)$$

мұндағы P_1 және P_0 – иілген және жазық ойысқа сәйкес қаныққан бу қысымы;
σ – сұйықтың беттік керілісі;
$_M$ – сұйықтың молярлық көлемі;
R – газ тұрақтысы;
T – абсолют температурасы;
r – иілген ойыс қисығының радиусы.

Иілген ойыс қисығының радиусын кемітсек, осы ойыстан жоғары қаныққан сулы будың қысымы да азаяды. Суланған қабырғалары бар капиллярлар – сұйықтың жазық ойысына

қарағанда, қанықпаған су буының конденсациясына әкеледі. Коррозияланатын металл бетіндегі капиллярларға: металл бетіндегі микросаңылаулар, қатты бөлшектер, тотығу қабыршығындағы тесіктер, конструкция бөлшектері арасындағы тесіктер жатады.

✓ Адсорбциялы ылғалдылық конденсациясы, металл бетінде адсорбциялық күштің болуы және бірнеше ондық молекулярлық қабаттардың бірнеше ондық қабатына дейін ылғал қабатын түзу мүмкіншілігімен беріледі. Оның ойыс потенциалы $\frac{2\sigma\vartheta_M}{r}$ тең, яғни ойыстың радиус қисығына кері пропорционал. Адсорбциялы күштің потенциалы, кубтың радиусына кері пропорциал екендігін көрсетеді. Егер кең капиллярларда ылғалдылық, капиллярлы конденсация болса, онда жұқа капиллярлар – адсорбциялық конденсация болады.

✓ Ылғалдылықтың химиялық конденсациясы – металдың сумен химиялық әрекеттесуінің нәтижесінен, адсорбциялық конденсацияның одан әрі қарай дамуы. Осы кезде гидратты қосылыс түзілуі мүмкін. Ол қаныққан су буының қысымын едәуір төмендетіп, металл бетінде конденсацияның түзілуіне жағдай жасайды. Төменде, 25°С-та $CuSO_4$ кристаллогидрат-танған тепе-тең күйдегі су буының қысымы (мм, сынап бағанасымен) берілген:

Таза H_2O	23,8
$CuSO_4$ қаныққан ерітіндісі	23,1
$CuSO_4 \cdot 5H_2O + CuSO_4 \cdot 3H_2O$	7,4
$CuSO_4 \cdot 3H_2O + CuSO_4 \cdot H_2O$	5,6
$CuSO_4 \cdot H_2O + CuSO_4$	0,8

Егер металл бетіндегі қабыршықта тұз ерітіндісі болса, ылғалдылық конденсациясын жеңілдетеді де, ол қаныққан су буының қысымын төмендетуге әсер етеді.

5.2. Металдардың атмосфералық коррозиясының бақылаушы факторлары

Атмосфераның коррозиялық ерекшеліктері – коррозияланатын металдың беткі қабатындағы электролиттің аз қалыңдылығына байланысты. Электролит ретінде ылғалдылық пен коррозия өнімінің ылғалдылық қабаты алынады.

1. Металдың беткі қабатындағы ылғалдылықтың аз қалыңдығы және электролиттің салыстырмалы өзіндік араласуы ретінде, коррозияланатын металл бетіндегі оттегінің жеңіл берілуінен байқалады. Атмосфералық коррозия, оттегінің деполяризациясымен жүреді. Сонымен қатар, металл бетіне оттегінің жеңіл өтуі, металдың бәсеңділік күшін жеңілдетеді. Яғни, электролит қабатының қалыңдығы кеміген сайын, катодтық процесс жеңілденіп, анодтық процестің жүруі қиындайды.

2. Ылғалдылық қабыршығы өте жұқа болса (адсорбцияланған қабыршық), катодтық деполяризациялық реакцияның тежелуі және судың жетіспеушілігінен, иондардың гидратталуы анодтық реакциямен жүруі мүмкін.

3. Атмосфералық коррозияда электролиттің жұқа қабаты, коррозиялық булы ортада жұмыс жасайтын электролиттің омдық кедергісінің өсуіне әкеледі.

Металдың атмосфералық коррозиясы темір негізіндегі қорытпаларда аралас катодтық – анодтық – омдық бақылаулар арқылы жүреді. Ол қабыршықтың қалыңдығы, құрамы және электрөткізгіштігі мен коррозияланатын металдың табиғатына байланысты катодтық (сулы атмосфералық коррозия) немесе ерекше анодтық бақылауға (депассиваторларының жоқ болуымен жеңіл бәсеңдейтін металдардағы ылғалды атмосфералық коррозия) немесе ерекше омдық бақылауға (таза судың жұқа қабыршығы астындағы керілген бу жұмысымен) өтеді.

Металдардың атмосфералық коррозиясының жылдамдығына бірқатар факторлар әсер етеді:

✓ Ауаның ылғалдылығы – ауаның салыстырмалы ылғалдылығы артқан сайын, металдағы ылғалдылық

қабыршығының түзілу мүмкіншілігімен, коррозия жылдамдығы да өседі. Тәжірибелік жағдайларда көбіне коррозия жылдамдығы, ауаның салыстырмалы ылғалдылығының белгілі бір мәнінде ғана артады. Осы кезде металдың беткі қабатында жазық ылғалдылық қабыршығы түзіледі. Межелік ылғалдану шамасы, атмосфера құрамы мен беткі күйіне байланысты.

✓ Ауа қоспалары – металдың атмосфералық коррозия жылдамдығына өте күшті әсер етеді:

а) ауа құрамына кірмейтін бөтен газдар, коррозияланатын металл бетіндегі ылғалдылық қабыршығына түсіп, оның электрөткізгіштігі мен коррозия өнімінің гигроскопиялығын (HCl, SO_3) арттырады. Ал депассиваторлар (мысалы, HCl, SO_2) немесе кешенді түзушілер (NH_3) және катодтық деполяризаторлар (мысалы, SO_2, Cl_2) сияқты әсер етеді:

$$2HSO_3^- + 2H^+ + 2\bar{e} = S_2O_4^{2-} + 2H_2O;$$

$$Cl_2 + 2\bar{e} = 2Cl^-;$$

ә) қатты бөлшектер – ауадан коррозияланатын металдың бетіне түсіп, коррозиялық белсендеткіштер болуы мүмкін. Мысалы, $NaCl$, Na_2SO_4, $(NH_4)_2SO_4$ белсендеткіштер ($NaCl$, Na_2SO_4) немесе кешенді түзушілер ретінде [$(NH_4)_2SO_4$] әсер етіп, электролит қабыршығының электрөткізгіштігі мен коррозия өнімділігінің гигроскопиялығын арттырады. Адсорбенттермен (мысалы, көмір бөлшектерімен) әр түрлі газдар мен капиллярлы конденсацияны арттыра отырып, ауадан ылғалдық пен ылғалдылық конденсациясының адсорбциясын жеңілдетеді. Инерттілермен (мысалы, құммен), ылғалдылықтың капиллярлы конденсациясын жеңілдетеді.

✓ Атмосфера қасиеті – коррозия жылдамдығына үлкен әсерін тигізеді. Өте ластанған индустриалды атмосфералар, неғұрлым белсенді болады. Керісінше, таза және құрғақ континентальды атмосфералардың белсенділігі аз. 10 жыл бойы зерттеген Хадсон көрсеткіштері бойынша, кейбір металдардың қала атмосферасындағы жуық жылдамдықтары мынандай:

11-кесте

Коррозия жылдамдығының көрсеткіштері

Металл	**Pb**	**Al**	**Sn**	**Cu**	**Ni**	**Zn**	**Fe**
Коррозия жылдамдығы, мкм / жылына	4	8	12	12	32	50	200

Көміртекті болаттың салыстыстырмалы атмосфералық коррозия жылдамдығына әсері, төменде көрсетілген (Хадсон бойынша):

Құрғақ континентальды	1 – 9
Таза теңізді	38
Индустриалды теңізді	50
Индустриалды	65
Қатты ластанған, индустриалды	100

✓ Атмосфералық коррозияға географиялық факторлардың әсер етуін, арнаулы коррозиялық станцияларда зерттейді. Оның түрлі климаттық шарттары: ылғалды субтропикада, Заполярьеде бар. Осыдан, ластанбаған атмосфералық коррозиялық белсенділіктің негізгі факторы, ауаның ылғалдылығы болып отыр. Ол металл бетіндегі ылғалдылық қабыршығын табудың жалпы (τ) уақытымен сипатталады:

$$\tau = \tau_1 + \tau_2 + \tau_3 + \tau_4 + \tau_5;$$

мұндағы τ_1 – жаңбырдың ұзақтығы;

τ_2 – тұманның ұзақтығы;

τ_3 – шықтың түсу ұзақтығы;

τ_4 – металл бетінің жауын-шашыннан кейінгі кебу ұзақтығы;

τ_5 – қысқы мерзімнен кейін жылыну ұзақтығы.

Берілген теңдеу ауаның ылғалдылығына, желдің жылдамдығына және басқа да метеорологиялық факторларға байланысты болады.

✓ Ауаның тұрақты абсолютті ылғалдылығында температураның көтерілуі, оның салыстырмалы ылғалдылығын төмендетеді. Содан, металл бетіндегі ылғалдылық конденсациясы қиындап немесе ылғалдылықтың буланyы жеңілдейді. Яғни, атмосфералық коррозия жылдамдығы төмендейді. Температураның төмендеуі – ылғалдылық концентрациясын жеңілдетіп, коррозияны жылдамдатады.

Металдарды атмосфералық коррозиядан қорғау әдістері

Металдарды атмосфералық коррозиядан қорғауда, көбіне түрлі бейметалды және металдық қорғаушы қаптамаларды қолданады немесе металл бетін қорғау қасиеті бар химиялық қосылыспен өзгертеді.

Ылғалды атмосфералық коррозияны бақылаушы процеске әсер ететін әдістер рационалды болып келеді: а) болатты аз бәсеңдететін металдармен (Cr, Al, Ti, Ni) легірлеу арқылы коррозияның анодтық процесін тежеу немесе катодтық қосылыстар (Cu) не бәсеңдеткіш пигменттерді, лакты бояғыш материалдар мен майландырғыштарға (мысалы, мырыш – хроматты пигментті) ендіру;

ә) коррозияланатын металл бетіндегі электролит қабатын ауаның ылғалдылығын төмендетумен, ылғалдылық конденсациясын қиындату (мысалы, бөлмені жылытумен) және ауаның ластығын төмендетумен кеміту.

Соңғы кездерде атмосфералық коррозиямен күресу үшін көбіне коррозияны баяулатқыштарды қолдануда. Яғни, болат бұйымдарға байланысты ендірулер (мысалы, $NaNO_2$) және будың жоғары серпімділігі бар ұшқыштар (мысалы, нитридтер, карбонаттар, дициклогексиламин және моноэтаноламин бензоаттары). Оны металл бұйымдарды контейнерлерде немесе оралатын материалдарды сақтау мен тасымалдауда қолданады.

VI ТАРАУ

МЕТАЛДЫҢ ТЕРМОДИНАМИКАЛЫҚ ТҰРАҚТЫЛЫҒЫ

Металл коррозиясының термодинамикалық тұрақтылығын анықтайтын факторлар, өте маңызды факторлар. Оның критерийі – стандартты электродты потенциалдың шамалары. Бірақ, бұл шамалар коррозиялық процестің жылдамдығын анықтамайды. Мысалы, бір жағдайларда коррозияға тұрақсыз металдардың кейбір жағдайлар тұрақтылығы жоғары болуы да мүмкін. Оны коррозиялық процестің екінші реттік өнімінің термодинамикалық тежеу мүмкіншілігімен түсіндіреді. Мысалы, алюминий мен оның қорытпалары, белсенді орталарда пассивтілігіне байланысты тұрақты болады. Сонымен, металл коррозиясына әсер ететін ішкі факторларға: металл табиғаты, құрылымы, құрылысы, металдағы кернеулерге байланысты факторлар жатады. Термодинамикалық тұрақтылықта металл коррозияланбайды.

Металдың өзіндік бұзылу мүмкіншілігін бағалау үшін, осы процестердің изобарлы-изотермиялық потенциалының өзгеру белгісін анықтау қажет. Яғни, ΔG_T немесе анодты $(\varphi_a)_к$ және катодты $(\varphi_к)_к$ процестердің кері потенциалды мәндерін салыстыру қажет.

Сәйкес есептердің көрсетулері бойынша, ауа атмосферасында және электролиттердің сулы ерітінділерінде, металдардың көбі термодинамикалық тұрақсыз болып келеді. Егер Ag, Cu, Pb, және Hg сутекті деполяризациясы бар коррозияға бейім болмаса, онда оттекті деполяризациясы бар коррозияға да бейім емес.

Металдардың коррозиялық төзімділігі мен олардың термодинамикалық қасиеттерінің арасында $[(\varphi_{Me})_к]$ кейбір сәйкестіктер байқалғанымен, онда қарапайым біртекті тәуелділіктер жоқ. Кейде термодинамикалық тұрақсыз металдардың, басқа жағдайларда тұрақты болуы мүмкін. Бұл құбылыс термодинамикалық процестердің қатты тежелуінен басқа, бәсеңді қабыршықтар, т.б. факторларға әсер етуі мүмкін. Сонымен, Ti, Al, Mg термодинамикалық тұрақсыздығы –

бәсеңділік күйіне байланысты. Бір-біріне ұқсас факторлар қорғаушы күш өзгерісіне әрқалай әсер етеді:

$$I = \frac{(\varphi_k)_k - (\varphi_a)_k}{R + P_a + P_k},$$

мұндағы $[(\varphi_a)_к - (\varphi_к)_к]$ – гальвани элементтері потенциалдарының айырымы;

$P_а + P_к$ – электродты процестер патенциалының ығысуы.

6.1. Д.И. Менделеевтің периодтық жүйесіндегі металдардың орналасуы

Металдардың периодтық жүйедегі орны, оның коррозияға төзімділігіне әсер етпейді. Коррозияға төзімсіз металдар IA және IIA топшаларында орналасқан. Олар – сілтілі және сілтілі жер металдар. А топшасындағы металдар екіншісінен бастағанда, коррозиялық қиын еритін өнім қабыршығын немесе бәсеңді қабыршықтарды түзуге бейім келеді. Олардың қорғаушы қасиеттері, металдардың коррозиялық төзімділігін жиі анықтайды. Бұл металдардағы бәсеңдету қабілеттері әрбір топшада төменнен жоғарыға қарай өседі, яғни олардың атомдық нөмірлері (W, Mo, Cr) кемиді. В топшасындағы металдардың коррозияға төзімділігі, белгілі бір мәнде олардың термодинамикалық тұрақтылығымен анықталады. Яғни, әрбір топшада жоғарыдан төмен қарай өседі. Олардың атомдық нөмірлері де өседі. Кейбір жағдайларда түзілген қорғаушы қабыршықтармен анықталады (Ag, Cu, Au).

Неғұрлым коррозияға төзімді металдар VIII топтардан төмен орналасқан (Os, Ir, Pt) және IB тобындағы Au элементі.

6.2. Металдың беткі қабатының күйі

Металдардың беткі қабатындағы күйі, металдар мен қорытпалардың коррозияға төзімділігіне әсерін тигізеді. Металдардың беткі қабатын жұқа өңдеумен, коррозияға төзімділігін арттырады және ол бәсеңді қорғаушы қабыршықтардың түзілуіне әкеледі.

Г.Г. Тамманның зерттеулері бойынша, тұрақтылығы азырақ металды тұрақтылығы көбірекке өзгерту мақсатымен легірлеу кезінде айрықша диффузияның болмауын, гомогендік қатты ерітінділердің толық коррозияға төзімділігі үздіксіз емес, секірмелі түрде өзгереді. Коррозияға төзімділігінің күрт өзгеруі, легірлеуші элементтің концентрациясы ⅛ атомдық үлесінде немесе осы шамаға атомдық үлесінің еселігіне, яғни $2/8, 3/8, 4/8$; т.с.с. атомдық үлесіне тең – (*n /8 Тамман ережесі)*.

Шекараның тұрақтылығы (n мәні) тек қатты ерітінді жүйесіне ғана емес, сонымен қатар реагентке де байланысты. Яғни, оның сыртқы факторлары мен белсеңділігіне, температурасына байланысты.

n /8 Тамман ережесін басқа ғалымдар да, В.В. Скорчеллетти, А.И. Шултин, Н.Н. Грацианский, т.б. көптеген мысалдармен дәлелдеген. Кейбір қатты ерітінді жүйелері үшін бір реагентте бірнеше тұрақты шекаралар байқалады, тағы да оның біреуінің коррозия жылдамдығының күрт төмендеуіне [14% (ат.)] немесе ⅛ атомдық үлесіне сәйкес.

Тұрақтылық шекарасын түсіндіру үшін, Тамман қатты ерітінділерде ерекше құрылым (атомдардың ретті орналасуы) бар екенін көрсетті.

Қорытпаларға реагенттердің әсері кезінде қорытпалардың бірнеше атомдық қабаттарының бұзылуы, жазықтықта қорғаушы қабыршықтар мен қорытпаның еру жылдамдығының кенет төмендеуі.

Әдістері әр түрлі ретті қатты ерітінділердің бар екендігі дәлелденген бірқатар аса құрылымдар зерттелген. Төмендегі

кестеде, анықталған тұрақты шекаралары бар бірқатар қатты ерітінділерге зерттелген аса құрылымдар сәйкес келеді.

Сонымен, тұрақты шекаралы қатты ерітінділердің пайда болуы, осы жағдайларда берілген құрамдағы реттелген қатты ерітінділермен байланыстыруға болады. Қорытпада айрықша диффузиялау жағдайында күрт тұрақтылық шекаралары байқалмайды, ал оны ретсіздену құбылысымен түсіндіруге болады.

12-кесте

Кейбір қатты ерітінділердегі тұрақтылық шекаралары және зерттелген аса құрылымдар

Қорытпа	Қорғаушы компонент	Тұрақтылық шекарасы, атомдық үлеспен	Зерттелген аса құрылымдар
Cu – Au	Au	1/8, 2/8,4/8	Cu_3Au;
Ag – Au	Au	2/8,4/8	CuAu;$CuAu_3$
Zn – Au	Au	4/8	Ag_3Au; AgAu
Cu – Pd	Pd	2/8,4/8	ZnAu
Ni – Pt	Pt	2/8	Cu_3Pd; CuPd
Mg – Cd	Cd	1/8,2/8	Ni_3Pt; NiPt
Fe – Ni	Ni	1/8,2/8	Mg_3Cd; $MgCd_3$
Fe – Si	Si	2/8,4/8	Fe_3Ni; $FeNi_3$ Fe_3Si

n /8 Тамман ережесі қатты ерітінділерге, қорытпаның коррозияға төзімділігін арттыру үшін ендірілген легірлеуші элементтерінің құрамын рационалды етіп алуға мүмкіндік береді. Осы кезде легірлеуші элемент пен қатты ерітінді, қорытпаны басқа компоненттермен байланыстыру кезінде бірігуі мүмкін екендігін (мысалы, хромның көміртегімен карбидтерге байланыстыруы) ескеру қажет.

6.3. Механикалық факторлар

Металды құрылымдарды эксплуатациялық қолдану кезінде қос әсерлердің салдарынан, яғни коррозиялық орта мен механикалық кернеулерден, бұзылуға ұшырайды. *Механикалық кернеулер* – өзінің табиғаты бойынша *ішкі*, металдардың деформациясы немесе термиялық өңдеу салдарынан пайда болатын кернеуге не сыртқы – сырттан күш түсіруден болатын кернеу, ал өзінің сипаты бойынша – *тұрақты* немесе *ауыспалы* болып бөлінеді; сонымен қатар, металл *үйкеліске* немесе *кавитациялық әсерге* ұшырауы мүмкін.

Механикалық кернеу өзінің таралуы бойынша мына топтарға бөлінеді:

- бірінші реттік кернеу (макроскопиялық);
- екінші реттік кернеу (микроскопиялық);
- үшінші реттік кернеу (субмикроскопиялық).

Ол металл коррозиясының жүрісіне үлкен әсерін тигізеді: а) оған қосымша энергияның бар екендігін ескере отырып, металдың термодинамикалық тұрақтылығын төмендетеді; ә) пластикалық деформацияны және фазалық түрленуді тудыруы мүмкін, мысалы аса қаныққан қатты ерітіндінің ыдырауы; б) металдағы қорғаушы қабыршықтың тұтастылығын бұзады; в) металдың электрхимиялық гетерогендік коррозиясын үдетеді.

Тұрақты кернеулер (коррозиялық жарылыс) – металдың коррозиялық жүрісіне созылған кернеу, зиянды әсерін тигізеді. Тұрақты созылған кернеу, металдың коррозия жылдамдығын олардың шамасына пропорционал өсіреді де, көбіне коррозияның таралуын нашарлатады. Сөйтіп, осы жерде коррозиялық жарылыс пайда болады. Ол бір уақытта белсенді коррозиялық орта мен созылған кернеудің әсерінен болады. Коррозиялық жырықтар тек кристаллит арасында немесе кристалдар шекарасында ғана емес, транскристаллитте, яғни бөлек кристалдарды кесе отырып та пайда болады. Оған – бу қазандары, деформацияланған жездер, хромникельді болаттар ұшырауы мүмкін. Коррозиялық жырықтың әрі қарай дамуы үш

негізгі факторларға байланысты және олар бір-бірін қосымша толықтырып отырады:

1) *электрхимиялық* – металл құрылымының біртексіздігі, қорғаушы қабыршықтардың ақаулары, кернеу концентраторларының түбі, белсенді анодтар болады;

2) *механикалық* – кернеудің біртексіздігі, электрхимиялық біртексіздікке әкеледі, кернеулер концентраторларының түбі – анодты процесті тудырады;

3) *адсорбциялық* – металдың беткі қабатында жырықтың пайда болуын ерітіндіден, үстіртін адсорбцияланатын белсенді заттардың бөлу әсерін жеңілдету.

Өзгермелі кернеудің (коррозиялық қажу) өзгермелі белгілері мен кернеудің әсерінен коррозиялық қажу туады. Егер ауыспалы кернеулер металдың қажу шегінің шамасынан жоғары болса, онда бірнеше циклден кейін кем өзгермелі кернеулер үлкен кернеулерді тудырып, қажулық жырықтар дамып, бұйымдар бұзылады. Көптеген машина бөлшектері бір уақытта коррозиялық орта мен өзгермелі кернеулердің әсеріне ұшырайды. Мұндай бұзылу түріне – кемелердің винттері, прокатты стандардың біліктері, т.б. ұшырайды.

Өзгермелі кернеулер, жалпы коррозияның үдеуіне әсерін тигізбейді. Оның үдеуі, микроскопиялық жырық торларының пайда болуынан болады. Ол коррозиялық қажудан ірі жырықтарға айналады. Коррозиялық қажуға металдың төзімділігін арттыру үшін: а) зиянды өзгермелі кернеулерді жою керек; ә) металдың беткі қабатында сығылған кернеулерді тудыру керек; б) металдың беткі қабатын жақсылап тазалау керек; в) қорғаушы майландырғыштар мен мырышты немесе кадмийлі анодтық металды қаптағыштарды ендірумен; г) болатты азоттау; ғ) катодтық деполяризаторды жою – бейтарап электролиттерден оттегіні әкету немесе электролиттерге коррозияны баяулатқыштарды ендірумен; д) сыртқы ток көзінен немесе протектордың көмегімен катодтық поляризацияны, онымен коррозиялық жарылысты және коррозиялық қажуды азайтуға болады.

Үйкелу әсері (үйкелудегі коррозия) – металға басқа қатты дененің коррозиялық ортаның болуымен немесе сұйық не газ тәрізді коррозиялық ортаның өзінің үздіксіз әсерінен, тотық қорғаушы қабыршығының тозу салдарынан, механикалық үйкеліске ұшырауы. Оның түріне *фреттинг – коррозия* жатады. Ол екі қабаттың микроскопиялық амплитудасымен, вибрациялық қозғалысы кезінде үйкелуден туатын коррозия.

Кавитациялық әсері – белгілі гидродинамикалық жағдайларда сұйық тасқынының қозғалысы салдарынан тұтастылық бұзылып, көпіршіктер пайда болады. Содан кейін олар қысқарып, жойылады. Бұл сұйық тасқынындағы құбылыс – *кавитациялық* (латын тілінен аударғанда, cavitas – бостық) деп аталады. Осы көпіршіктердің тұйықталуы кезінде, сұйықпен түйісетін металл беті гидравликалық соққыға ұшырайды да, қорғаушы қабыршықты бұзады. Осы екрекше коррозия түрін – *коррозиялық кавитация* деп атайды.

Машина бөліктерінің коррозиялық кавитациялық төзімділігін арттыру үшін:

- бөлшек құрылымының дұрыс болуы;
- қорытпаның беріктігі (қаттылығы) мен коррозиялық тұрақтылығы жоғары (алюминийлі қоланы, хромды, хромникельді, хром марганецті болаттарды қолдану) болуы;
- беттік беріктендіру (жоғары жиілікті токпен шынықтыру);
- қорғаушы жабуларды ендіру (хромдау, төзімді төзімді қорытпаларды балқытумен);
- катодты поляризацияны қолдану.

Металдың электрхимиялық коррозиясының сыртқы факторлары

Сыртқы факторларға: коррозиялық орта мен коррозия жағдайларының құрамына байланысты факторлар: температура, қысым, ортаның қозғалыс жылдамдығы, сыртқы поляризация, т.б. жатады.

Еерітіндінің pH сутектік көрсеткіштері, сутекті ионы ерітіндісіндегі белсенділігін сипаттау үшін pH сутекті көрсеткішін қолданады.

Ерітіндінің pH көрсеткіші – металдың электрхимиялық коррозия жылдамдығына катодтық және анодтық деполяризациялық реакциялардың потенциалын өзгерте отырып әсер етеді. Онда коррозияланатын металл бетінде қорғаушы қабыршығының, сонымен қатар электродтық реакция кернеуінің көбеюін тудырады.

Барлық металдар ерітіндінің pH көрсеткіштері, электрхимиялық коррозия жылдамдығына байланысы бойынша А.Я. Шаталовтың берілгендерімен, бес топқа бөлуге бөлінеді:

1) қышқылды және сілтілі ерітінділердегі жеткілікті тұрақты металдар (Ag , Au, Pt), оның коррозия жылдамдығы pH-қа байланысты емес.

2) қышқылда төзімділігі аз, бейтарап және коррозияға төзімді сілтілі ерітінділерде төзімділігі жеткіліксіз (Mg, Mn, Fe) металдар. Қышқылды және аз еритін сілтілі ерітінділерде оның төзімділігі, қорғаушы гидрототықты қабыршықтармен беріледі.

Шындығында, темірде жоғары температурада гидрототық қабыршығының еруімен коррозия өсе бастайды:

$$Fe(OH)_2 + NaOH = Na^+ + HFeO_2^- + H_2O;$$

3) қышқылдарда тұрақсыз, бірақ тотықтарының қорғаушы қасиеті жоғары сілтілі ерітінділерде, коррозиялығы төзімді (Ni, Co, Cd).

4) қышқылда коррозияға төзімді, бірақ сілтілі ерітінділерде тұрақсыз (Ta,Mo,W). Ол – қорғаушы қабыршығының қышқылдығына байланысты.

5) бейтарап ерітінділерде коррозияға төзімді, бірақ қышқылды және сілітілі ерітінділерде (Zn, Al, Sn, Pb, Bi, Be, Cu) тұрақсыз. Ол қышқылдар мен сілтілерде еритін гидрототық қабыршығының амфотерлі қасиеттерімен беріледі, мысалы:

$$Zn(OH)_2 + 2HCl = Zn^{2+} + 2Cl^- + 2H_2O$$

$$H_2ZnO_2 + 2NaOH = 2Na^+ + ZnO_2^{2-} + 2H_2O$$

Қышқылды ерітіндіде бәсенді металдың электрхимиялық коррозия жылдамдығын мына формуламен есептеуге болады:

$$k_m^- = consta_{H^+}^n ;$$

Ал сілтілі ерітінділерде алюминий типті амфотерлі металдардың коррозия жылдамдығын мына теңдеумен есептейді:

$$k_m^- = consta_{OH^-}^n$$, алюминий үшін n ≈ 0,63.

Металдың электрхимиялық коррозия жылдамдығы үшін қышқыл ерітінділерінде тек pH шамасының мәні ғана емес, қышқыл табиғатының мәні де де айрықша әсер етеді.

Бейтарап ерітінділерінің құрамы мен концентрациясы

Бейтарап ерітінділерде металл коррозиясы оттекті деполяризациясымен жүреді және оның жылдамдығы, оттегінің иондалуы мен катодтық реакцияның жүруіне және оттегі коррозияланатын металл бетіне әкелу жылдамдығына өте қатты әсер етеді. Ал pH ерітінді бейтарап аймақта (pH ≈ 4 ÷ 10) әсері айрықша емес немесе мүлде әсер етпейді (мысалы, Fe, Zn, Pb, Cu үшін pH ≈ 4 + 10; 7 + 10; 6 + 8; 5 + 11 сәйкесті).

Металдың электрхимиялық жылдамдығы тұз ерітінділерінде, қышқылды ерітінділерде ерітілген тұз бен оның концентрациясына байланысты, ол әр түрлі болуы мүмкін:

1) гидролизденетін тұздардың сулы ерітінділері коррозиялық процестің жылдамдығына pH ерітінділерін кемітумен (мысалы, $AlCl_3$) немесе оны арттырумен (мысалы, Na_2CO_3) әсер етеді;

2) егер суда ерітілген тұз бірінші реттік анодты немесе катодты коррозия өнімімен өзара әрекеттесіп қиын еритін қосылыстар түзетін болса, онда металдың электрхимиялық коррозия жылдамдығы, оның судағы коррозиясымен салыстырғанда кемиді;

3) тотықтандыратын қасиеттері бар тұз ерітінділері, катодты деполяризаторлар болатын болса, металдың электрхимиялық коррозия жылдамдығын жоғарылатып, үдету әсері, тотықтырғыш тұздардың концентрациясының өсуімен өседі. Бірақ, металл бәсендеткіш болса, онда коррозия бәсендеткіштің концентрациясына жеткенде, қатты төмендейді;

4) металдың беткі қабатында катиондар және аниондармен адсорбцияланса, металдың электрхимиялық коррозияның электродты процесінің жүруіне әсер етеді;

5) коррозияланатын металл ионымен кешенді тұздар түзеді. Ол анодты процестің потенциалын теріс жаққа ығыстырып, анодты процестің жүруін жеңілдетеді. Сөйтіп, металдың коррозия жылдамдығын белгілі бір шекке дейін көтереді.

Электролит қозғалысының жылдамдығы

Металдың электрхимиялық коррозиясына, электролит қозғалысының жылдамдығына әсерін сипаттау өте қиын.

Әсіресе, осы фактор бейтарап электролиттерде металдардың оттекті деполяризациясы бар коррозиясында өте қатты әсер етеді. Ол оттегінің диффузиясын жеңілдетіп, процестің сипатын өзгертеді. Сонымен, темір мен болаттың су жүретін құбырындағы коррозияда, алдымен су қозғалысының жылдамдығын арттырып, оттегіні коррозияланатын бетке жеңіл диффузиялайды. Әрі қарай су қозғалысының жылдамдығын арттыру –коррозия жылдамдығын азайтады, яғни оттегінің көп келуі нәтижесінде бәсенділік туады. Ал өте үлкен судың қозғалысының жылдамдығында механикалық бұзылумен, металдың бұзылу жылдамдығы артады.

Бәсендетуді болдырмайтын немесе қиындататын электролиттерде (мысалы, теңіз суында) металдың коррозия жылдамдығының төмендеуі, электролиттің қозғалыс жылдамдығының өсуімен байқалмайды.

Бейтарап электролиттердің қозғалыс жылдамдығындағы өзгешеліктер, конструкцияның беткі қабатында зиянды гальваникалық аэрациялық булардың пайда болуына әкеледі.

Қышқылды орталарда металдардың коррозиясы, сутекті деполяризациямен жүреді. Электролит қозғалысының жылдамдығы, бейтарап орталарға қарағанда азырақ әсер етеді.

6.4. Коррозиялық зерттеу әдістері

Коррозиялық зерттеулердің тәжірибелік мақсаты – түрлі жағдайда берілген жұмыстың ұзақтылығы. Оның мақсаттары (Г.В. Акимовтың берілгендері бойынша):

- ✓ коррозиялық процестің механизмін, яғни химиялық, электрхимиялық не аралас химиялық-электрхимиялық екенін анықтау;
- ✓ сыртқы орта (O_2, CO_2, H_2O буы, т.б.) компонентерінің белсенділігін анықтау;
- ✓ коррозиялық процестің бақылау жолын анықтау: кинетикалық, диффузиялы не химиялық коррозия жағдайында аралас болатынын;
- ✓ металдардың немесе қорытпалардың коррозия төзімділігіне негізгі ішкі және сырқы факторлардың әсерін анықтау;
- ✓ белгілі пайдалану жағдайында тиімді қолданатын ең жақсы металдарды не қорытпаларды дұрыс таңдау;
- ✓ коррозиялық ортаның белсенділігін, бір немесе бірнеше металды материалдарға қатысы бойынша салыстыру;
- ✓ металдарды коррозиядан қорғау әдістерін тексеру: коррозияға төзімді етіп легірлеудің тиімділігін анықтау; коррозияны тежегіштерді қолдану; қорғаушы жабулардың қорғаушы қасиетін тексеру;
- ✓ металдардың коррозияға төзімділігін, алған бұйымдарда тексеру; мысалы, тоттанбайтын хромникельді болаттардың кристаллитаралық коррозияға бейімділігінің жоқтығын бақылау.

Зерттеудің жалпы сипаты бойынша үш топқа бөлінеді:

а) зертханалық зерттеулер – металды үлгілердің коррозиялық зерттеулерін зертханада бақылау.

ә) зертханадан тыс жағдайда зерттеу – табиғи пайдаланатын жағдайда, металды үлгілердің коррозиялық зерттеулерін жүргізу (соның ішінде, табиғи жағдайда, атмосферада, теңізде, топырақта, т.б.).

б) жұмыс жасау жағдайында зерттеу – машиналарды, құрылыстарды және қорғау материалдарын жұмыс жасау жағдайында сынау.

Сонымен, бірінші екеуін – үлгілерді әр түрлі жағдайларда зерттеу болса, онда үшіншісі – үлгінің өзін зерттеу болып отыр.

Зерттеу жұмысының ұзақтылығына байланысты екіге бөлінеді:

1. Ұзақ – жұмыс жасау жағдайындағы ұзақтылығына байланысты;

2. Үдету – жасанды жағдайда, коррозиялық процестің үдетілген түрінде сынау жүргізу.

Тәжірибеде осы екі тобы қолданылуда, өйткені олар бірін-бірі толықтырып, бақылаушы.

Коррозиялық зерттеудің зертханалық, зертханадан тыс және тәжірибелік әдістері

Зертханалық жағдайларда материалдарды зерттеу әдістері өте жоғары деңгейде орындалады. Осы әдістердің түрлері:

1) Металдағы қабыршықты зерттеу әдісі – ол металдағы қабыршықтың қалыңдығын түрлі жолдармен өлшеуден (механикалық микрометрмен, микроскоппен, окуляр – микрометр көмегімен, микроскоптың микрометрлік саптамасының көмегімен, интерференциялық әдіспен, поляриметрмен, гравиметриялық әдіспен, көлемдік және электрметрлік әдістердің көмегімен) тұрады. Реагенттерде қабыршықтың жұқа немесе орташа екенін оның еруі бойынша анықтауға болады. Қабыршықтың құрамын химиялық және спектральді талдаумен, құрылымы мен оның қосылысының түрін пайда болған қабыршықта электронографиялық әдісті қолданумен анықтайды.

2) Металдардың газ коррозиясын зерттеуге сынаулар жүргізумен, берілген температурада үлгілерді белгілі бір уақытқа электрлік пешке салып, ауадағы газ коррозиясына сынаулар жүргізеді. Онда үлгі тотықтанып, оның массасы өседі не кемиді. Сөйтіп, тотықтану уақыты мен коррозияның орташа жылдамдығын анықтайды. Сонымен, платиналы немесе нихромды сымға ілінген табақшадағы металл массасының, атмосферадағы қыздырылған электрлік пеште, оның массасының периодты өзгерісі мен металдың газ коррозиясының кинетикасын зерттеуге болады.

Температураның коррозия жылдамдығына әсерін зерттеуде, температураны сызықты жоғарылату жағдайында, бір реткі жұмысы кезіндегі процестің активация энергиясын анықтауға болады.

3) Электролиттегі металл коррозиясын зерттеудің жалпы әдістері – электролитте, ашық ыдыста сынау арқылы металдардың коррозияға төзімділігін анықтау жолы. Егер сынауды жоғары температурада орындаса, онда ашық шыныларды орнына, кері суытқыштармен қамтылған колбаларды қолданады. Үлгілерді шынылы немесе фторопластты ілгештерге іліп, шынылы астармен тіреп, колбаның түбіне қояды.

Қарапайым металдарды атмосферада зертханалық сынау – бір немесе бірнеше металдан дайындалған зерттелетін үлгілерді ішіне су құйылған жабық эксикатордың түбіне салумен орындайды. Ылғалдылықтың қарқынды түрде тұнуы үшін оны термоста бір немесе екі тәулікке салады.

Сутекті немесе оттекті деполяризациясымен металл коррозиясының кинетикасын зерттеу үшін, көлемді әдісті қолданады. Онда сутекті деполяризациясы бар металл коррозиясының жылдамдығын, көлем бойынша сутегінің бөліну мөлшерімен анықтайды. Оттекті деполяризациясы бар металл коррозиясының жылдамдығын, көлем бойынша оттегіні жұту мөлшерімен анықтайтын аспаптың сызбасын, Г.В. Акимов пен И.Л. Розенфельд ұсынған. Ал аралас оттекті-сутекті деполяризациясы бар металдың коррозия жылдамдығын, оттекті

және сутекті деполяризацияның жүру жылдамдығының қатынасы анықтайтын аспапты Н.Д. Томашов пен Т.В. Матвеева ұсынған.

4) Электролиттегі металл коррозиясын зерттейтін арнайы әдістер – металл коррозиясына механикалық кернеулердің әсерін зерттеу үшін *кернеулі күйдегі металды үлгілерді зерттеу әдістерін* (иілген кернеулер, статикалық кернеулердің әсері, коррозиялық қажуға сынау, кристаллитаралық коррозияға сынау, саңылаулы металл коррозиясын зерттеуге сынау) қолданады.

5) Электролиттегі металдарды зерттеудің электрхимиялық әдістерін – көбіне процестердің жүру сипаты бойынша (қайтымды және қайтымсыз) металдар мен электролиттердің өзара әсерлесуі мәндерімен, электродты потенциалдарын өлшеу арқылы жүргізеді.

Коррозиялық процестің электродтық реакциясының кинетикасы туралы маңызды мәліметтерді, зерттелетін металдың анодты және катодты поляризациясы кезіндегі электродты потенциалын өлшеумен алатын, поляризациялық қисықтары V = f(i) береді.

Жоғары температурадағы электрхимиялық өлшеулерді арнайы қондырғыларда, жоғары температура мен қысымда ерітілген тұздарда, суда жүргізеді.

Зерттеудің зертханадан тыс және тәжірибелік әдістері белсенді ортада белгілі бір металға коррозия жағдайында зерттеу болып табылады. Оның түрлері:

✓ Атмосферада зерттеу, табиғи атмосфералық ауада қорғалмаған және әр түрлі қорғаушы жабулармен жабылған үлгілерді ұзақ уақыт ұстаудан кейінгі зерттеулерді орындау. Оны орындауды түрлі орталықтардағы арнайы коррозиялық станцияларда қолданады. Осы сынауға арналған қондырғылардың екі түрі бар: атмосфералық отырулардан қорғалмаған үлгілер (ашық қабат) және отырулардан қорғайтын үлгілер (жабық қабаттар).

Ашық қабат болатты үшбұрыш тәрізді тұрақтан дайындалған. Оған үлгілер 30–45° бұрышымен бұрылып жапсырылған. Рамадағы үлгілерді ұстағыштар ретінде, фарфорлы

изоляторларды қолданған. Оны ғимараттардың төбесіне немесе жерге орналастырады.

Жабық қабаттарда зерттелетін үлгіге, ылғалдылық қабаты тікелей түспейтін сынау болып табылады. Оны ашық қабаттың жанына орналастырады. Ол қақпақпен қабырғалары жабылған жәшік немесе қорап түрінде болады. Онда үлгіні тік не иілген түрінде рамаға жабыстырып орналастырады. Алынған коррозиялық мәліметтер климаттық сипаттамамен үйлестірілген күйінде болуы керек.

✓ Теңіздегі зерттеулер, теңіз станцияларында және кемелерде сынаулар жүргізуден тұрады. Оның қондырғысы негізгі болатты рамадан, зерттелетін үлгілер, фарфорлы изоляторлар мен раманы белгілі бір тереңділікке орнататын қажетті қыстырмалардан тұрады. Оны судан жиі-жиі көтеріп, үлгілерді тексеріп отырады.

✓ Топырақтарда зерттеу, зертханадан тыс жағдайларда әр түрлі топырақтарда коррозиялық процестерді зерттеуден тұрады. Ол үшін қорғалмаған және қорғалған үлгілерді жер астына белгілі бір тереңдікке орналастырып зерттейді. Белгілі бір уақыт өткеннен кейін оны топырақтан шығарып, тазалап, коррозия өнімін: сыртқы тексерумен; өлшеумен; эрозия саны мен тереңділік көрсеткіштермен анықтаумен; беріктігінің төмендеуімен зерттейді. Сонымен қатар, олар топырақ құрамына, ылғалдылығына, ылғал сыйымдылығына, ауаның өтуіне, pH және жалпы қышқылдылығына, топырақтағы тұз концентрациясына, электрөткізгіштігі мен жалпы метеорологиялық берілгендерге (температура мен қысымға) көңіл аудару қажет.

✓ Зауыттық қондырғыларда зерттеу – металды үлгілерді жұмыс жасайтын зауыттық қондырғыларға немесе аппараттарға салумен жүргізеді. Сөйтіп, зауыт жағдайындағы металдардың газ коррозиясын зерттейді.

✓ Қолданбалы (жұмыс жасау кезіндегі) зерттеулер, бөлшектердің коррозияға төзімділігін зерттеу. Оның мақсаттары: бөлшекті жұмыс жасауда әрі қарай қолдануға болатындығын немесе жөндеу керектігін анықтау; материалдың және бөлшектерді қорғау әдістерінің дұрыс таңдалуын толық тексеру.

ӘДЕБИЕТТЕР ТІЗІМІ

1. *Жук Н.П.* Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: Металлургия, 1976. 472 с.

2. *Шлугер М.А., Ажогин Ф.Ф., Ефимов Е.А.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1981. 216 с.

3. *Томашов Н.Д.* Теория коррозии и защиты металлов. М.: Изд-во АНСССР, 1959. 591 с.

4. *Улиг Г.Г., Реви Р.У.* Коррозия и борьба с ней. Введение в коррозионную науку и технику. Л.: Химия, 1989. 456 с.

5. *Розенфельд М.Л.* Коррозия и защита металлов. М.: Металлургия, 1970. 448 с.

6. *Жуков А.П., Малахов А.И.* Основы металловедения и теории коррозии. М.: Высшая школа, 1991. 168 с.

7. Структура и коррозия металлов и сплавов: Атлас-справочник. /Под ред. *Е.А.Ульянина.* М.: Металлургия. 1989. 400 с.

8. *Фонтана М., Стойл Р.* Достижение науки о коррозии и технологии защиты от нее. М.: Металлургия, 1980.

9. Коррозия: Справочник / *Чендлер К.А., Хадсон Дж.К., Степнерс Дж.Р.*/ Под ред. *Шрайдер П.Л.* М.: Металлургия, 1981. 632 с.

10. *Лайнер В.И.* Защитные покрытия металлов. М.: Металлургия, 1974. 559 с.

11. *Кудрявцев Н.Т.* Электролитические покрытия металлами. М.: Химия, 1979. 351 с.

12. *Михайловский Ю.Н.* Атмосферная коррозия металлов и методы их защиты. М.: Металлургия, 1989. 103 с.

13. *Долотов Г.Б., Кондоков Е.А.* Оборудование термических цехов и лабораторий испытания металлов. М.: Машиностроение, 1988. 336 с.

14. *Маршаков И.К.* Термодинамика и коррозия сплавов. Воронеж, 1983г.

15. *Рахманкулов Д.Л., Зенцов В.Н.и др.* Ингибиторы коррозии. Т.3. Основы технологии производства отечественных ингибиторов коррозии. М.: Изд-во «Интер», 2005. 346 с.

16. *Шокобаева Г.Т.* Коррозозия и защита металлов. Алматы.: КазНТУ, 2005. 90 с.

17. *Неверов А.С., Родченко Д.А., Цырлин М.И.* Коррозия и защита материалов. Минск.: Высш. шк., 2007. 224 с.

МАЗМҰНЫ

КІРІСПЕ.....3
I ТАРАУ. Металл коррозиясына жалпы сипаттама.....6
1.1. Коррозиялық процестің термодинамикалық жағдайы.....6
1.2. Коррозиялық процестің классификациясы.....11
1.3. Коррозия жылдамдығын анықтау тәсілдері……..…18
II ТАРАУ. Металдың химиялық коррозиясы.....23
2.1. Металдың газ коррозиясының термодинамикасы.....24
2.2. Металдың газ коррозиясының кинетикасы.....27
2.3. Металдардағы қабыршықтың өсу заңдылықтары.....30
2.4. Газ коррозиясына әсер ететін факторлар.....37
2.5. Темір мен оның қорытпаларының газ коррозиясы.....43
2.6. Металдар мен қорытпаларды газ коррозиясынан қорғау.....46
2.7. Металдың сұйық электролит емес химиялық коррозиясы.....64
III ТАРАУ. Металдардың электрхимиялық коррозиясы 68
3.1. Электрхимиялық коррозияның механизмі.....68
3. 2. Электрхимиялық коррозияның термодинамикасы.....71
3.3. Электрхимиялық коррозия процесінің сызбалары.....72
3.4. Электродтық потенциалдар.....77
3.5. Электродтық процестердің поляризациясы.....84
3.6. Металдың электрхимиялық коррозиясының анодтық процесі.....88
3.7. Пурбе диаграммасы.....92
3.8. Оттекті деполяризациясы бар металдар коррозиясы.....97
3.9. Сутекті деполяризациясы бар металдар коррозиясы.....103
3.10. Металдарды электрхимиялық коррозиядан қорғау...108
IV ТАРАУ. Металдардың бәсеңділігі.....119
4.1. Бәсеңді металдардың анодты поляризациясының сипаттамасы..... 120
4.2 .Бәсеңдеткіштер, металдың бәсеңді күйінің тұрақтылығы және белсеңдеткіштер.....122
4.3. Металдардың бәсеңділік теориясы.....123

4.4. Металдың қайта бәсеңділігі.....124
V ТАРАУ. Металдың атмосфералық коррозиясы.....126
5.1. Коррозиялық металл бетіндегі ылғалдылық конденсациясы.....128
5.2. Металдардың атмосфералық коррозиясының бақылаушы факторлары.....131
VI ТАРАУ. Металдың термодинамикалық тұрақтылығы.....135
6.1. Д.И.Менделеевтің периодтық жүйесіндегі металдардың орналасуы.....136
6.2. Металдың беткі қабатының күйі.....137
6.3. Механикалық факторлар.....139
6.4. Коррозиялық зерттеу әдістері.....145
Әдебиеттер тізімі.....150
МАЗМҰНЫ.....152

Оқулық басылым

Мурзахметова Ұлбала Асқарбекқызы

КОРРОЗИЯ ЖӘНЕ МАТЕРИАЛДАРДЫ ҚОРҒАУ

Оқу құралы

Редакторы *К. Мүптекеқызы*
Компьютерде беттеген *Д.Ш. Тажиева*

Басуға қол қойылды 04.07. 2011 ж.
Таралымы 500 дана. Пішіні 60х84 1/16. №1 баспаханалық қағаз.
Көлемі 9,6 оқу-баспа табақ. Шартты баспа табақ 9,0.
Тапсырыс № 194. Бағасы келісімді.

Қ.И.Сәтбаев атындағы Қазақ ұлттық техникалық университетінің басылымы.
Ғылыми-техникалық баспа орталығы,
Алматы, Ладыгин көшесі, 32

ISBN 978-601-228-278-8

