

Әл-Фараби атындағы ҚазҰУ  
Химия және химиялық технология факультеті

Электрохимияның қолданбалы аспектілері

Дәріс 10

# Коррозия және металдарды қорғау тәсілдері



Коррозия — тотықтырғыш агенттерден тұратын қоршаған орта мен металл арасында өтетін тотығу-тотықсыздану реакциясы.

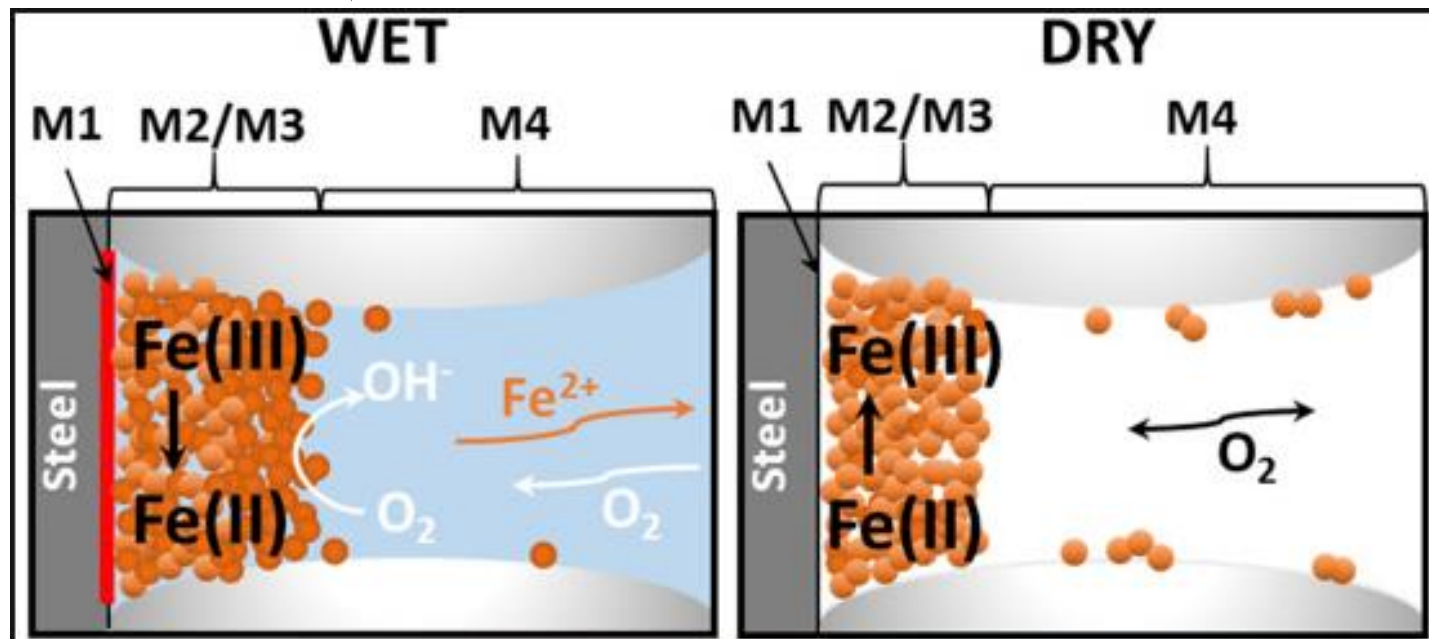
Мұндай реакция нәтижесінде металл  $M$  ерігіш күйге дейін тотығады  $M^{z+}$ :



# Коррозия

Ылғалды (егер  
ТОТЫҚТЫРҒЫШТАР сулы  
ортада болса)

Құрғақ  
(егер тотықтарғыш  
реагент ауа болса)



# Ылғалды коррозия түрлері



# Электрoхимиялық коррозия жылдамдығы

Коррозия жылдамдығы бірлік уақытта бірлік ауданда металлдың тотыққан күйге өтуіне сәйкес келетін моль санына сәйкес келеді.

Бірқалыпты ылғалды коррозия кезіндегі процесстің орташа жылдамдығы келесідей өрнектеледі:

$$v(\text{corr}) = N/At$$

- $N$  – металлдың тотыққан күйіне өткен моль саны;
- $A$  – металл беттігінің ауданы;
- $t$  – уақыт.

Фарадей заңын қолданып келесі формуланы аламыз:

$$\frac{N}{At} = \frac{i \text{ corr}}{nFA} = \frac{j \text{ corr}}{nF}$$

- Сонымен қатар, коррозия жылдамдығын уақыт бірлігіне сәйкес массаның жоғалуы (мысалы: мг/см<sup>2</sup>\*с) мен металл қалыңдығының азаюымен (мм/жыл) өрнектеуге болады:

$$\frac{m}{At} = \frac{M i \text{ corr}}{nFA} = \frac{M j \text{ corr}}{nF} ; \quad \frac{l}{t} = \frac{M i \text{ corr}}{nFA\rho}$$

$M$  - металлдың молярлы массасы;

$\rho$  - металлдың тығыздығы

# Пурбэ диаграммлары

Пурбэ немесе потенциал – рН диаграммалары Нернст теңдеуіне сүйене отырып есептелінген термодинамикалық потенциалдың рН мәніне тәуелді өзгерісі.

Негізгі жұптың стандартты потенциалдарын анықтау үшін келесі шарттар орындалуы қажет:

- 1) Берілген заттың еріген күйдегі концентрациясы анықталынған және  $C_0$ -ге тең. Оны жұмыс концентрациясы деп атайды.
- 2) Барлық газдар 1 бар қысымда деп саналады.
- 3) Еріген заттар екі облыс шекарасында тұрақты және бірқалыпты орналады. Егер тотыққан, тотықсызданған заттардың стехиометриялық коэффициенттері тең болса, олардың концентрациясы тең болып есептелінеді.
- 4) Еріген зат немесе қатты күйдегі заттың концентрациясына сәйкес келетін екі тұрақтылық облысы шекарасы қатты заттың пайда болу шегіне, ал еріген зат концентрациясы  $C_0$ -ге сәйкес келеді.
- 5) Еріген зат немесе газ күйдегі заттың концентрациясына сәйкес келетін екі тұрақтылық облысы шекарасында газ қысымы 1 барға, ал еріген зат концентрациясы  $C_0$ -ге сәйкес келеді.



Рис. 12.4. Упрощенная диаграмма потенциал-pH железа.  $C_{\text{Fe}} = 10^{-6}$  моль/л



# Біркелкі емес немесе гальваникалық коррозия

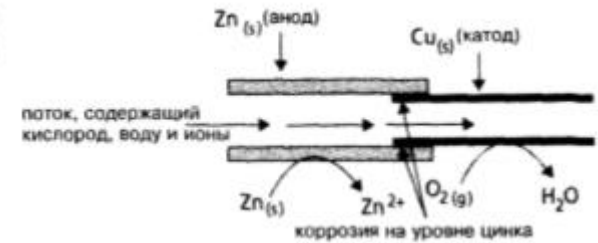
Біркелкісіздіктің барлық түрі металлдың екі нүктесінің арасында потенциал айырмашылығының туындауына алып келеді де, нәтижесінде гальваникалық жұп түзіледі.

Коррозияны туындататын біркелкісіздіктің немесе градиенттің бірнеше түрі бар:

- ✓ Температура градиенті;
- ✓ Әртүрлі металлдардың бір-бірімен жанасуы;
- ✓ Ерітінді құрамы, әсіресе еріген оттегі концентрациясы;
- ✓ Металдың механикалық өңделуі ( тегіс емес болып өңделуі)

# Гальваникалық коррозия

Теріс полюсты металл (анод) коррозияға ұшырайды да, ал оң полюсті металлда (катод) оттегі тотықсызданады ( $O_2 \rightarrow H_2$ ).

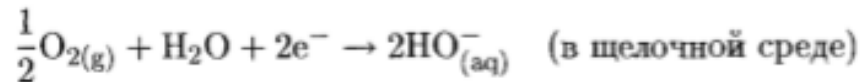


Мысал ретінде мыс пен мырыштың механикалық бірігуін қарастырсақ:

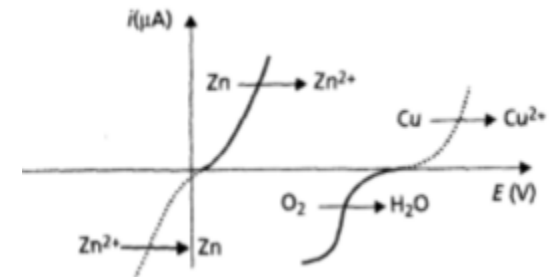
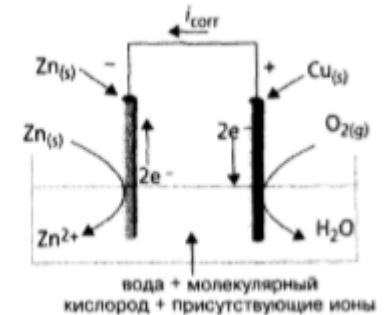
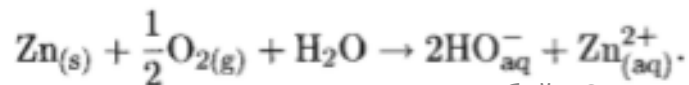
Мырыш анодтың рөлін атқарып, тотығады:



Ал мыс катодтың рөлін атқарады, және мыста еріген оттегінің тотықсыздануы жүреді:



Жалпы реакция келесі түрде жазылады:



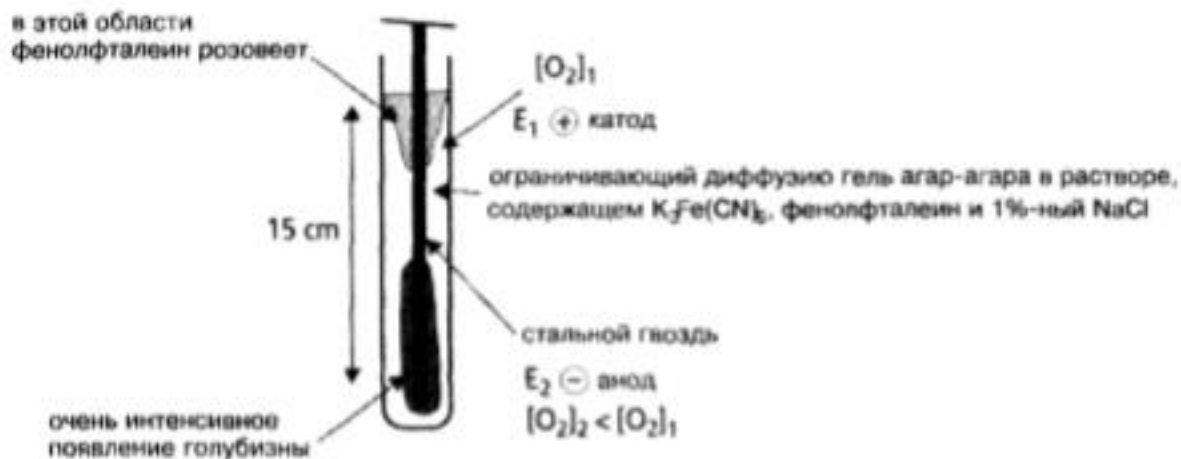
# Дифференциалды аэрация жағдайындағы коррозия

Сулы ерітінді: ( агар-агар гелі, фенолфталеин,  $K_3[Fe(CN)_6]$  )

Ерітіндінің жоғары бөлігінде еріген оттегінің концентрациясы төменгі бөлігіне қарағанда жоғары, мұндай жағдайда дифференциалды аэрация туындайды.

Электролиттің төменгі жағында:  $Fe_{(s)} \rightarrow Fe_{(aq)}^{2+} + 2e^-$ .

Ал электролиттің жоғары жағында:  $\frac{1}{2}O_{2(g)} + H_2O + 2e^- \rightleftharpoons 2HO_{(aq)}^-$



# Металлдарды коррозиядан қорғау әдістері



# Агрессивті ортаға әсер ету

Коррозиядан қорғаудың бірінші стратегиялық бағыты екі бағытта ұсынылған – коррозиялық ортаны өңдеу және ингибирлеу.

– Ортаны өңдеу

Коррозиялық ортаны өңдеу деп ортадан коррозиялық агенттерді алып тастау түсініледі. Көбінесе біз ерітілген оттегін кетіру немесе олардың қышқылдығын азайту үшін сұйық ортаны бейтараптандыру туралы айтамыз. Қоршаған ортаны өңдеудің ерекше түрі-биокоррозия көздерімен күресу.

**Ингибирлеу** – қоршаған ортаға әсер етудің бір түрі, оның құрамына коррозия жүйесінде жеткілікті концентрацияда болатын, металл бетіне адсорбцияланатын және коррозия жылдамдығын төмендететін арнайы химиялық қосылыстар енгізіледі.

Химиялық ингибиторлар әр түрлі класстағы заттардың кең жиынтығымен ұсынылған – құрамында  $\text{Ca}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Ni}^{2+}$ ,  $\text{As}^{3+}$ ,  $\text{Bi}^{3+}$ ,  $\text{Sb}^{3+}$  катиондары немесе  $\text{CrO}_2^{-4}$ ,  $\text{Cr}_2\text{O}_2^{-7}$ ,  $\text{NO}^{-2}$ ,  $\text{SiO}_2^{-3}$ ,  $\text{PO}_3^{-4}$  аниондары бар бейорганикалық тұздар, сонымен қатар көптеген органикалық қосылыстар сыныптары бар. Көбінесе ингибиторлар ретінде азот, күкірт және оттегі атомдары (аминдер, меркаптандар, органикалық қышқылдар) бар алифатты және хош иісті қосылыстар қолданылады.

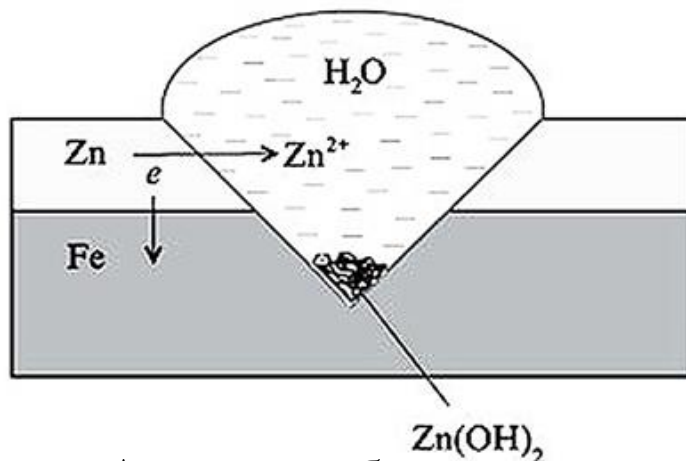
**Легирлеу** – бұл олардың сипаттамаларын жақсартатын арнайы компоненттерді (легирленген қоспаларды) енгізу арқылы металдарға әсер ету түрі. Легирлеу кезінде жақсаратын сипаттамалардың кең спектрі арасында (беріктік, қаттылық, икемділік, ыстыққа төзімділік және т.б.) коррозияға төзімділіктің жоғарылауы ерекше рөл атқарады.

Легирлеу үшін көбінесе азот, ниобий, вольфрам, марганец, селен және т.б. элементтер қолданылады.

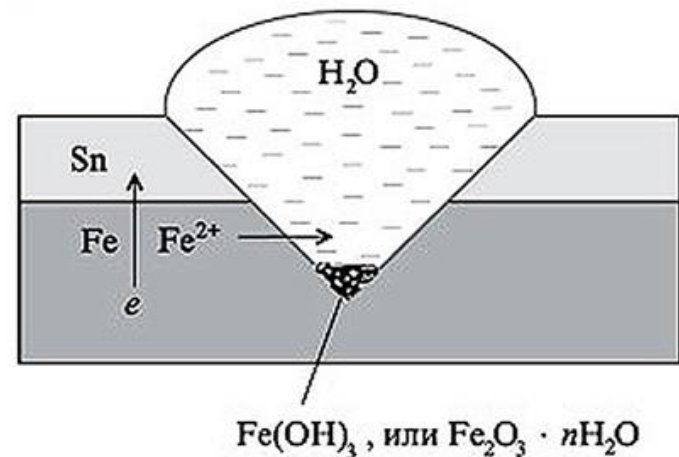
# Металл мен қоршаған орта жанасу шарттарын өзгерту

Металлды қоршаған орта әсерінен изоляциялау үшін:

- Силикатты материалдар;
- Гуммирлеу (полимерлі және композитті қоспалар);
- Металл қаптамалары;
- Лактар;
- Металл бетін пассивтеу жатады (химиялық және электрхимиялық пассивтеу)



Анодтық жабын



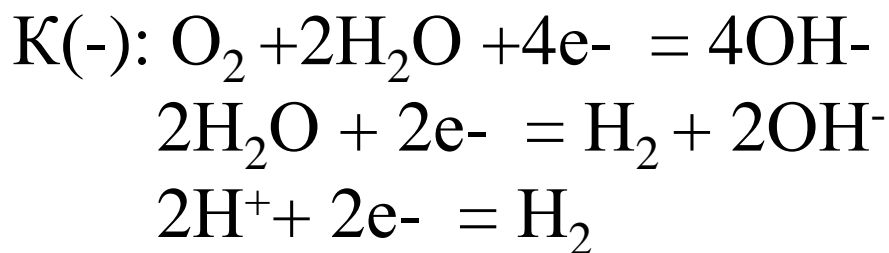
Катодтық жабын



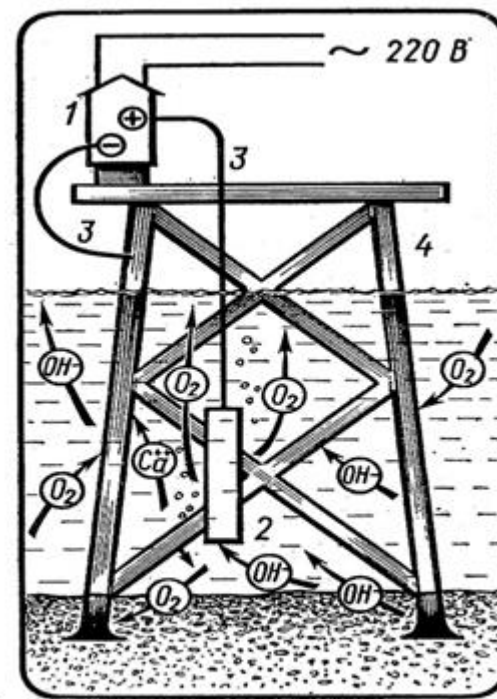
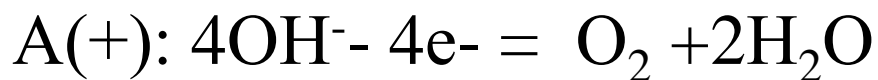
# Коррозиядан қорғаудың электрхимиялық әдістері

## 1) Катодты қорғау

Катодта депполяризатордың тотықсыздануы жүреді (аэрацияланған орталарда оттектің, ал бейтарап және қышқыл орталарда сутегінің):



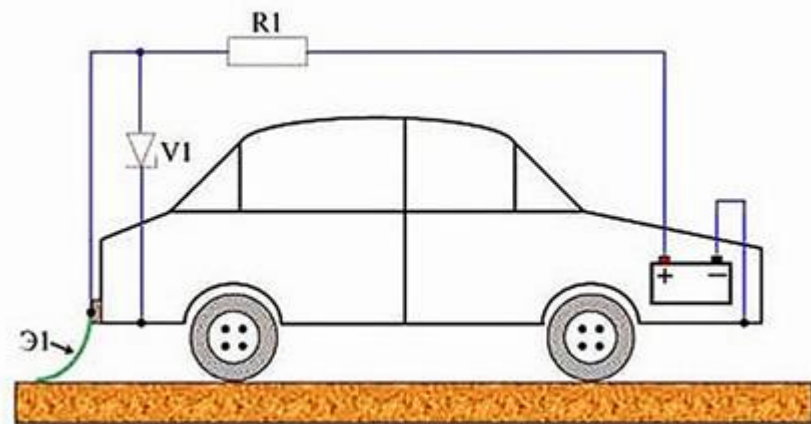
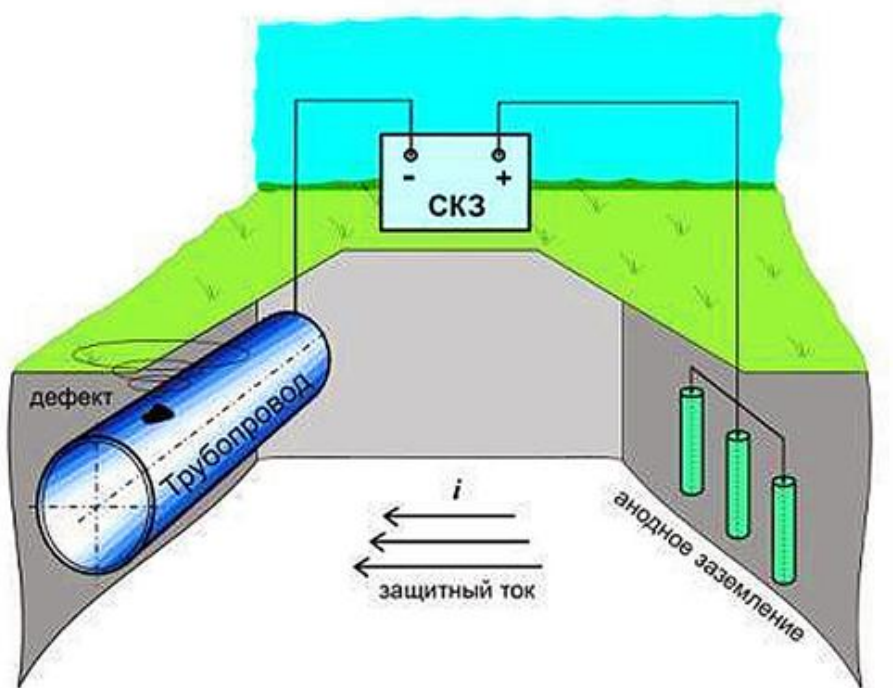
Анодта гидроксид аниондар ...  
тотығады:



.....Катодты қорғау схемасы

Мұндағы, 1- тұрақты ток көзі,  
2-арнайы анод;  
3-қорғалатын конструкция.

Катодтық қорғаныс теңіз кемелерінің корпустарын, қалқымалы платформаларды, тұрақты мұнай-газ кен орындарын, құбырларды қорғау үшін кеңінен қолданылады



# Коррозиядан қорғаудың электрхимиялық әдістері

## 2) Анодтық қорғау;

Анодтық қорғаныс кезінде қорғалған құрылым анодқа қосылады, ал анодтың потенциалы қорғалған өнімнің бетінің пассивациясын тудыратындай етіп таңдалады. Пассивацияға металл бетінде анод тогының тығыздығын және, демек, коррозия процесінің жылдамдығын күрт төмендететін қорғаныш оксиді қабықшасының пайда болуы арқылы қол жеткізіледі.

Анодтық қорғауды 0,3-1,5 В потенциалдар аралығында қолдануға болады.

Катодтық қорғаудан артықшылығы: ток тығыздығының аз мәнін ( $0,6 \text{ A/m}^2$ ) қажет етеді.

Ұсынылатын әдебиеттер:

1. 1 Б.Б. Дамаскин, О.А. Петрий Электрохимия // Москва «Химия» - 2006
2. 2 Лукомский Ю.Я , Гамбург Ю.Д. Физико-химические основы электрохимии// Издательский Дом «Интеллект», 2008. - 424 с.
3. 3 Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Р.А. Нурманова. Электрохимияның таңдамалы тараулары. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 108 б.
4. 4 Сборник задач по электрохимии: Учеб. Пособие для вузов/Н.А. Колпокова. – М.2003
5. 5 А.Баешов, А.К.Баешова, С.А. Баешова. Электрохимия. Алматы, Қазақ университеті, 2013. – 312 б.
6. 6 Allen j. Bard Electrochemical methods. Fundamentals and applications – 2<sup>nd</sup> ed. - 2001
7. 7 Lefrou, Christine, Fabry, Pierre, Poignet, Jean-Claude Electrochemistry The Basics, With Examples Springer -2012, 347 p.
8. R. Compton, G. E. Banks Understanding Voltammetry //3rd edition. | [Hackensack] New Jersey : World Scientific, [2018]