

Дәріс №5

Химиялық коррозияның кинетикасы.

Мақсаты: алдыңғы қатарлы әдебиет көздерін қолдана отыра металдардың коррозиясы мен олардан қорғау әдістері бойынша үздік білім мен түсінік қалыптастыру.

Химиялық коррозия - сыртқы ортаның әсерінен жүретін металдардың ыдырау үрдісі, яғни металл ортамен химиялық өзара әрекеттеседі. Мұндай әрекеттесу барысында электрлік тоқ пайда болмайды. Химиялық коррозияға:

а) сұйықтық – бейэлектродиттердегі коррозияны

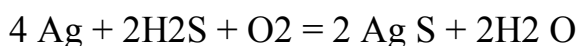
б) газдық коррозияны жатқызады

Газдық коррозия кезінде металдың беті жоғары температурада құрғақ газдармен жанасады. Мысалы, ішкі жану двигетельдерінің, жану шамаларының, реактивтік соплалардың жанар газ әсерінен коррозияға ұшырады.

Сұйықтар – бейэлектродиттерге, яғни электр тогын өткізбейтін сұйықтықтарға негізінен органикалық ерітінділер жатқызылады. Мысалы, спирттер, бензол, фенол, хлороформ, көміртегінің тетрахлориді, мұнай, керосин, бензин және т.б. Сонымен қатар, бейорганикалық заттар – балқыған күкірт, сұйықталған бром және т.б. Органикалық еріткіштер таза күйінде (сонымен бірге мұнайдың және сұйық отындардың құрамындағы көмірсутектер) металдармен әрекеттесуі өте төмен, алайда шамалы ғана бөтен қоспалар бұл әрекеттесуді жылдамдатады. Коррозиялық үрдістерді мұнайдағы құрамында күкірті бар қосылыстар үдетеді (мысалы, H_2S , меркаптандар, күкірттің өзі). Меркаптандар ($R - S H$) мыстың, никельдің, күмістің, қорғасынның, қалайының және т.б металдың коррозиясын үдетуге себепті. Нәтижесінде типтес меркаптандар түзіледі.

Мұнайдың құрамындағы H_2S пен Fe-мен, Pb-мен, Cu-пен, Ag-пен

әрекеттесіп, сульфидтерді түзеді:



Судың әсерінен құрамында тиоспирттер және H_2S бар гелий мұнайдың коррозиялық белсенділігі жоғары болады. Су болмаған жағдайда тура қайнату арқылы алынған бензин қара металдардың балқымаларына коррозиялық әсер көрсетпейді. Крекинг – бензиндер металдармен әрекеттескенде (Fe, Cu, Mg, Pb, Zn) шайырланып, ортаның қышқылдығы өседі, нәтижеде коррозия пайда болады.

2. Газдық коррозия – химиялық коррозияның анағұрлым көп таралған түрі. Газдық коррозияда металдардың және балқымалардың құрғақ газдармен химиялық әрекеттесуі жүреді. Газдық коррозия жанасу аппараттарының, қозғалтқыштардың жұмысы кезінде байқалады. Газдық коррозияның жүруінің себебі – металдар газдық ортада (жоғары Р мен Т, °С) термодинамикалық тұрақсыз болады.

Газдық коррозияға қарапайым мысал: металдың оттегімен әрекеттесуі:



Осы реакцияның негізгі заңдылықтарын қарастырып өтейік. Металдың тотығуының химиялық реакциясының бағыты газдық қоспадағы оттегінің порциялдық қысымымен (PO₂) және осы температурадағы тотықтың диссоциациялану қысымымен (PMeO) анықталады.

Нәтижесінде металдың беткі қабатында тотыққан қабат пайда болады. Осы қабат металдың ары қарай коррозияға ұшырауынан қорғауы мүмкін. Ол қабат алдымен мономолекулярлық, соңынан полимолекулярлық болып түзілуі мүмкін. Соңынан бұл қабат біртіндеп қалыңдай бастайды. Қабаттың қалыңдығы артқан сайын оттегінің (газдың) металдың жаңа қабатына өтуі қиындайды. Кез-келген түзілген оксидтік қабат металды коррозиядан қорғай бермейді. Оның қасиеттерін білу керек:

- қабаттың түзілуі және өсуі
- қабаттың температураға және қысымға әсері
- қабаттың рН-ң мәніне қатысы

Түзілген қабаттың қалыңдығы:

- металдың түріне
- рН-ң мәніне
- температураға және қысымның мәніне әсері

Түзілген оксидтік қабат металды қорғау үшін келесі талаптар орындалуы керек:

Тегіс, қуыссыз металмен жақұсы қабысуы керек;

Термиялық ұлғаю (кеңею) коэффициенті (металдың осы сипаттамасына жақын) болуы керек;

Химиялық инертті: қатты және мүжілуге, соққыға төзімді болуы керек. Ол егер бұл талаптарға жауап бeомесе, онда мұндай қабат қаншама инертті болсада металды коррозиядан қорғай алмайды.

Түзілетін оксидтік қабатқа қойылатын талаптың негізгісі- қабаттың тегістігі. Ол келесі қатынаспен анықталады:

$VMeO / VMe$

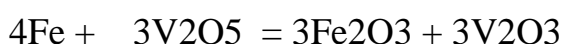
Мұндағы $VMeO$ - түзілген оксидтің көлемі;

VMe - тотығатын металдың көлемі;

Отынның жану өнімдеріндегі күкірттің және ванадийдің қосылыстарының әсерінен газдық коррозияның жылдамдығы артады. Мысал ретінде көміртекті және легирлену дәрежесі төмен болаттардың коррозиялық жылдамдығы отынның жануына жұмсалатын оттегінің жұмсалып кету коэффициентіне тура пропорционал түрде тәуелді. Күкірттің ортада болуы темір көміртек балқымаларын кристал аралық коррозияға соқтырады. Оның себебі- сульфидтердің кристалдық торшаларда саңылаулардың (дефект) санынан болады, ал тотыққанда аз. Ал енді ванадийдің қосылыстарына тоқталсақ, онда оның механизмі келесідей: ванадиймен ластанған арзан сұйық отынды (мазут, мұнай қалдықтары) жаққанда құрамында V_2O_5 бар күл қалады. Күл металдың бетіне жабысып, оның тотығу жылдамдығын жоғарылатады және балқу температурасы шоғырында кристал аралық коррозияның пайда болуына себебін тигізеді. Ванадийлік коррозияның себептері:

А) V_2O_5 жеңіл балқуы және күлдің немесе қақтың химиялық қосылыстарын сұйық қалыпқа өткізуге қабілеттілігі; нәтижесінде металдың беті ашық қалады;

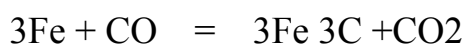
Б) V_2O_5 -нің металдың тотығуына белсенді қатысуы;



Реакция теңдеулерінен ванадийдің пентаоксидінің іс жүзінде темір тотығып жатқанда шығындалмайтынын көреміз. V_2O_5 темірдің, хромның, никельдің әр түрлі тотықтарымен әрекеттесе отырып тотық түріндегі қабатты бұзады.

Осы Қорғаушы бетте поралар пайда болады. Осы поралар арқылы металды тотықтырушысы газдық фазаның оттегісі және V₂O₅ (сұйық) белсенді металдың бетіне оңай өтеді.

Отынның жау өнімдерінде СО-нің мөлшері артқанда көміртектік және легирлену дәрежесі төмен болаттардың газдық коррозиясының жылдамдығы айтарлықтай төмендейді, Алайда газда СО-нің концентрациясы жоғары болғанда болаттың беті көміртектене бастайды . Реакция тендеуі:



Бұл жағдайда болаттың майысу қабілеті нашарлайды

Әдебиеттер:

1. Б.Д. Буркитбаева, А.М. Аргимбаева, Г.С. Рахымбай Коррозия және металдарды қорғау. Оқу құралы. Алматы: Қазақ университеті, 2017 -104 б.
2. Буркитбаева, Б.Д. Методические указания к лабораторным работам курса "Коррозия металлов и защита от коррозии. Алматы: Қазақ ун-ті, 2006.
3. Семенова И.В., Флорианович Г.Н., Хорошилов А.В. Коррозия и защита от коррозии. М., 2002
4. Коррозия и защита от коррозии. Пер. с англ.: Учебное пособие / Р. Ангал – Долгопрудный: Изд. Дом. «Интеллект», 2013, -344 с.
5. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. М.: ООО ТИД "Альянс", 2006
6. 7. Мухин В.А. Окислительно-восстановительные процессы, 2009
8. Тарчигина Н.Ф. и др. Химическое сопротивление материалов и защита от коррозии. 2012.