**№ 29-ДӘРІС**

**Тақырып**: Электрохимиялық коррозияның термодинамикалық негіздері.

**Мақсаты**: Электрохимиялық коррозияның термодинамикалық негіздерін түсіндіру

Коррозия өзінің механизміне байланысты екі түрге бөлінеді: химиялық коррозия және электрхимиялық коррозия. Бірақ бұл екі түрін бір-бірінен бөліп қарастыру қиын, кейде тіпті мүмкін болмайды.

Химиялық коррозия деп, металлдың қоршаған ортамен араларында электрхимиялық (электродтық) процесс болмай әрекеттесуін айтады. Коррозияның бұл түрі металдың тұтас бетінде біркелкі жүреді. Сондықтан химиялық коррозия электрхимиялық коррозияға қарағанда онша қауіпті емес.

Химиялық коррозияға темірдің тат басуын, қоланың платинамен қапталуын мысалға келтіруге болады. Өндірістік өнеркәсіпте металдар әдетте жоғары температураға дейін қыздырылады. Бұл кезде химиялық коррозия жылдамдайды. Темірді өте қызған кезде соққанда оның бетінде темірдің қағы (окалина) түзіледі. Бұл химиялық коррозия кезінде түзілетін өнім. Темірдің құрамындағы күкірт оның коррозиясын туғызатыны белгілі. Темірден жасалған көне бұйымдардың коррозияға төзімді болуы онда күкірттің аз болуына байланысты. Күкірт темірде әдетте сульфидтер FeS және басқа түрлерде болады. Коррозия кезінде сульфидтер күкіртті сутек H2S бөле ыдырайды, ал бөлінген күкіртті сутек коррозияны жылдамдататын катализатор болып табылады.

Химиялық коррозияның механизмі металл атомдары немесе иондарының коррозия өнімінің (мысалы, окалина) қабыршақтары арқылы диффузиясымен және оттек атомдары немесе иондарының қарсы бағытқа диффузиясымен анықталады. Заманауи көзқарастар бойынша, бұл процесс иондық-электрондық механизммен жүреді. Химиялық коррозия әсіресе өнеркәсіпте кездеседі. Сутек, метан және басқа көмірсутектері атмосферада, көміртек (II) оксидінде, күкіртті сутекте, хлорда, қышқыл орталарда, тұздар балқымасында агрегаттармен, аппараттармен химиялық реакцияға ұшырайды. Реакторларды құрастыру кезінде мамандардың міндеті – химиялық процестің компоненттеріне төзімді болатын металдар мен металл қорытпаларын таңдау.

Химиялық коррозияның ең басты түрі металдардың жоғары температурада оттекпен және басқа газ түріндегі белсенді заттармен (H2S, SO, галогендер, су буы, CO) әрекеттесуі болып табылады. Металдардың жоғары температурадағы осындай коррозиясы газды коррозия деп аталады. Газды коррозияның әсерінен инженерлік конструкциялардың маңызды бөлшектері (газ турбиналардың қалақшалары, зымыран қозғалтқыштары, электрқыздырғыштардың элементтері, пештердің желтартқыштары т.б.) қатты бүлінеді. Газды коррозиядан металлургия өндірістері көп шығынданады (металдың улануы, қалдықтары). Газды коррозияға шыдамдылықты күшейту үшін металл қорытпасына әртүрлі қоспалар (хром, алюминий, кремний) қосады. Мысалы, мысқа алюминий, бериллий және магний қосатын болса тотықтырғыш ортада мыстың газды коррозияға ұшырауы төмендейді. Темірден, болаттан жасалған бұйымдарды газды коррозиядан қорғау үшін бұйым бетін аллюминиймен қаптайды (алюминдеу).

Электрхимиялық коррозия деп металдардың жоғары температурада электролиттердің сулы және сусыз ерітінділерімен кейбір органикалық электрөткізгіш қосылыстарымен, тұздардың сусыз балқыламаларымен әрекеттесуін айтады. Электрхимиялық коррозияны қарастырайық. Процестің күрделілігі металл бетінде бір уақытта бір-біріне қарама-қарсы екі химиялық реакцияның өтуінде, олар: металдың тотығуы және тотықтырғыштың тотықсыздануы. Бұл екі реакция металдан уақыт бірлігінде бөлінетін және тотықтырғышқа қосылатын электрондардың саны тең болуы үшін бір мезгілде бірге жүреді. Осы жағдайда ғана жүйеде стационарлық күй орнайды. Металдың қышқылмен әрекеттесуі осы принципке бағынады:

Zn + 2HCl → Zn2+ + 2Cl- + 2H+

Электрхимиялық коррозия металл құрамында болатын бөгде қоспаларға немесе әдейі қосылған қоспаларға байланысты туындайды.

Итальян ғалымы Л. Гальваний электрхимиялық құбылысты ашқаннан кейін, 1800 жылы оның отандасы А. Вольта электрлік ток көзі - гальваникалық элементті құрастырып, адамзаттың электрлік эрасын ашты. Ток көзінің алғашқы түрі кеуекті материалмен бөлінген, тұз қышқылы ерітіндісімен сіңірілген мыс және мырыш дискілерінен тұрған. Дискілердің санына байланысты күші әртүрлі ток алынады. Мырыштың бетіне мыстың тұнбаға түсуінен қысқа тұйықталған элемент пайда болады. Мұнда мырыш – анод, мыс – катод рөлін атқарады. Мыс пен мырыш бір-бірімен түйісіп, екеуі де электролит ерітіндісіне батырылған кезде элемент қосылған болып саналады. Мырыш күкірт қышқылы ерітіндісіне ион түрінде өтеді, әрбір атомнан бөлінген екі электрон электртерістігі оң металл – мысқа өтеді:

Zn = Zn 2+ + 2e –

Мыс анодына сутек иондары жақындап электронын қосып алады да сутек атомына содан соң сутек молекуласына айналады:

2H+ + 2e- (Cu) = H2

Сөйтіп иондардың қозғалыс ағыны бөлінеді, қышқыл ерітіндісінің көп мөлшерінде барлық мырыш ерігенше процесс жалғаса береді.

Сонымен электрхимиялық коррозия кинетика заңы бойынша жүреді, жалпы реакция бір-бірінен тәуелсіз жүретін екі электродтық процеске бөлінеді:

1. анодтық процесс – металдың ерітіндіге ион түрінде (сулы ерітіндіде гидратталған ион түрінде) өтуі, бұл кезде металда электрондардың эквивалентті мөлшері қалады;
2. катодық процесс – металда пайда болған электрондардың артық мөлшерінің деполяризатормен ассимиляциясы.

Деполяризация деп процестің ең баяу жүретін (лимиттеуші) сатысының жылдамдығының өсуін айтады.

Коррозиялық деполяризация сутектік, оттектік немесе тотықтырғыштық деполяризация болып бөлінеді. Ерітіндіде газ күйінде оттек болса және сутектік коррозиялық деполяризация мүмкін болмаған кезде деполяризатор рөлін оттек атқарады. Катодтық деполяризациясы электролитте еріген оттекпен іске асатын коррозияны металдың оттектік деполяризациялық коррозиясы деп атайды. Бұл суда, бейтарап және әлсіз қышқыл тұздар ерітіндісінде, теңіз суларында, топырақта, ауада жүретін металл коррозиясының ең көп таралған түрі.

Оттектік деполяризацияның мәні молекулалық оттектің гидроксил ионына дейін тотықсыздануында:

O2 + 4e- +2H2O → 4OH-

Металдардың оттектік деполяризациялық коррозиясы көбінесе атмосферамен жанасқан электролиттерде өтеді, онда оттектің парциалды қысымы 0,21 атм. тең.

Қазіргі уақытта электрхимиялық коррозия теориясы едәуір жетілген, теория көптеген эксперименталдық факторларға негізделген және математикалық түрде өрнектелген.

**Әдебиетттер**

1.Андреев И.Н. Коррозия металлов и их защита. - Казань: Татарское книжное издательство, 1979.

2.Улиг Г.Г., Реви Р.У. Коррозия и борьба с ней. - Л.: Химия, 1989.

3. Миомандр Ф., Садки С., Одебер П., Меаалле-Рено.Электрохимия. – Москва: Техносфера, 2008. – 360 с.

4. Жук Н.П. Курс теории коррозии и защиты металлов. Учебное пособие. — М.: ООО ТИД "Альянс", 2006. - 472 с