

**TÜRKMENISTANYŇ BILIM MINISTRIGI  
TÜRKMEN POLITEHNIKI INSTITUTY**

**H. Bekmämmadow  
S. Babajanow  
N. Hojyýewa**

**“Materiallaryň himiki garşylygy  
we korroziýadan goramak”**

**Hünäri: “Himiýa önümçiliginiň we gurluşyk  
materiallary kärhanalaryň maşynlary we apparatlary”.**

**Aşgabat 2010**

## SÖZBAŞY

Garassyz, baky Bitarap Watanymyz häzirki wagtda Hormatly Prezidentimiz Gurbanguly Berdimuhammedowyň parasatly syýasaty we ýadawsyz tagallalary netijesinde ylym-bilim ulgamynda we beýleki ähli ugurlarda täze galkynyş döwrüni başdan geçirýär. Hormatly Prezidentimiziň Watanyň gülläp ösmeginiň hatyrasyna jan aýaman zähmet çekmäge, ýurduň maddy baýlyklaryny halkyň eşretine gulluk etdirmäge gönükdirilen parasatly we öňden görüjilikli syýasaty netijesinde halk hojalygynyň ähli pudaklarynda ägirt uly üstünlikler gazanylýar. Bu babatda has hem ýurdumyzyň ýer asty we ýer üsti mineral baýlyklarynyň rejeli we netijeli peýdalanylyşyny , ösüşini , önümçilikde täze tehnologiýa maşynlaryň ullanylyşyny görkezmek bolar.

Önümçilik munuň özi ösüş çeşmesi bolup, ol çig maly gaýtadan işläp taýýar önüm görnüşine getirmek hadysasyny öz içine alýar. Şol tehnologiýa maşynlaryň dolandyryş hadysasynyň , olardaky herekete niýetlenen ugur boýunça amala aşyrmakda hyzmat edýän üleşleri öwrenmek. Olarda, ykdysady tygşytlýlygy gazanmak wajyp ähmiýetli meseledir.

Hormatly Prezidentimiziň parasatly ýolbaşçylygynda, ýadawsyz tagallalarynyň Tnetijesinde Türkmenistan gysga wagtyň içinde täze ösüşiniň ýoluna düşdi. Ata Watanymyzyň ähli raýatlary, jemgyýetçilik guramalarynyň we birleşikleriniň agzalary «Milli galkynyş» hereketine goşulyp, Türkmenistanyň bütin dünýä ykdysadyýetinde we umumy adamzat medeniýetinde mynasyp ornuny tapmak üçin agzybir hereket edýär. Dünýäniň beýleki ýurtlary bilen deňhukukly, özara bähbitli gatnaşyklara girişilmegi, milli medeniýetimizi dünýäniň ösen ylmy medeniýeti, öndebaryjy tehniki progresi bilen has çuň baglanşdyrmak, adamzat paýhasynyň gazanan in gymmatly miwelerini halkymyza elýeterli etmek, dünýä siwilizasiýasynyň ösüşine halkymyzyň mynasyp goşandyny

goşmak, ösen döwletleriň arasynda Türkmenistanyň esasy orunlaryň birini eýelemegini çaltlandyrmak meseleleri wajyp wezipeler hökmünde gün tertibinde dur.

Türkmenistanda tehniki syýasaty ösdürmek we öňdebaryjy tilsimatlary ornaşdyrmak esasy maksatlaryň biridir. Şu maksat bilen ýurdumyzda 2020-njy ýyla çenli döwür üçin ylmy-tehniki we tilsimat ösüşiniň maksatnamasy işlenilip düzüldi. Ýurdumyzyň Prezidenti bu ugurdaky syýasaty ýokary halkara derejesindäki tilsimatlaryň gazananlarynyň önümçilige ornaşdyrylmagyny we öz tilsimatlarymyzyň ösdürilmegini talap edýär.

## Giriş.

Garassyz, baky Bitarap Türkmenistan döwletimizde gelejeginiz bolan ýaşlaryň dünýäniň iň ösen talaplaryna laýyk gelýän derejede bilim almagy üçin ähli şertler döredilýär.

Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedow döwlet başyna geçen ilkinji gününden bilime, ylyma giň ýol açdy. Türkmenistan ýurdumyzda milli bilim ulgamyny kämilleşdirmek boýunça düýpli özgertmeler geçirilmäge girişdi.

Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň “Türkmenistanda bilim ulgamyny kämilleşdirmek hakynda” 2007-nji ýylyň 15-nji fewralyndaky karary bilim ulgamyndaky düýpli özgertmeleriň başyny başlady.

Häzirki wagtda milli bilim ulgamyndaky döwrebap özgertmeler ýaş nesiliň ýokary derejede bilim almagyna we terbiýelenmegine, giň dünýägarayyşly, edep-terbiýeli, tämiz ahlakly, kämil hünärmenler bolup ýetişmeklerine uly ýardam edýär.

Okuw maksatnamasy Täze Galkynyş we Beýik özgertmeler zamanynda ýokary bilimli hünärmenleri taýýarlamaklyga bildirýän talaplary göz önünde tutup taýýarlanylady.

Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň ýolbaşçylygynda Garassyz Bitarap Türkmenistan döwletimiz gün – günden ösýär, özgerýär. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň ilkinji permanlarynyň biri ýurdumyzda bilim we ylym ulgamyny ösdürmek barada bolupdy. Şonda orta mekdeplerinde okuwyň möhletini 10 ýyla, ýokary okuw mekdeplerinde bolsa 5 ýyla, käbir hünärler boýunça 6 ýyla çenli uzaltmak göz önünde tutulypdy. Bu kararlaryň durmuşa

geçirilmegi ýaşlara berilýän bilimleriň dünýä derejesine laýyk gelmegine mümkinçilik berdi.

Türkmenistan Hökümetiniň “Türkmenistanda durmuş-ykdysady özgertmeleriň 2030-njy ýyla çenli Baş ugry” Milli maksatnamasy ýurdyň ykdysadyýetini çalt depginde ösdürmegiň möhüm çärelerini kesgitlemek bilen, ilatyň maddy durmuşyny ýokarlandyrmak, ykdysady garaşsyzlyk meselelerini ymykly çözmekligi öňde goýdy.

Şol maksatnama laýyklykda Altyn asyrda himiýa senagatynyň maddy-tehniki binýadyny düýpli täzelemek göz önünde tutulýar. Dünýa nusgalaryna laýyk öndürilýän täze önümleriň ýokary öndürilijilikli we tilsimatly tehnikalary we enjamlary ýurdumyzda barha giňden ornaşdyrylýar. Bu tehnikalaryň kömegi bilen Himiýa önümleriniň çykarylyşyny 2030-njy ýyla çenli öňkidenem kän mukdarda öndürmek göz önünde tutulýar.

Türkmenistanyň Prezidentiniň ýurdumyzyň talyplaryna we bilim ulgamynyň işgärlerine, ýokary okuw mekdepleriniň işlerini düýpli kämilleşdirmek boýunça beren görkezmelerine esasanyp, şu maksatnama işlenilip düzüldi.

Dersi okadalmagyň esasy maksady talyplara korroziýa sebäpli hojalyga ýetýän zyýanlary, korroziýa hadysasynyň mehanizmni ylmy tarapdan bilmegi, korroziýa garşy göreşmek usullaryny, himiýa senagatynyň aparatlaryny, enjamlaryny ýasamak üçin korroziýa garşy durnukly konstruksiýa materiallary saýlap almagy öwrenmekden ybaratdyr.

Garaşsyz, Baky Bitarap Türkmenistan döwletimiziň örän ýokary depginde ösmegi üçin: ýiti, tejribeli, iş başaraň, ýokary hünärli hünärmentleri taýýarlamagy zerurdyr.

Talyp tilsimaty-ykdysady hasaplamalarynyň netijesine esasanyp korroziýa garşy göreşmegiň amatly usulyny saýlap almagy bilmeli.

Talyp şu aşakdaky görkezilen zatlary iş ýüzünde amala aşyrmagy başarmaly:

- Korroziýadan gorumak usullaryny iş ýüzünde amala aşyrmagy,
- Apparat, maşyn we enjam ýasamak üçin berlen şertlerde korroziýa çydamly materiallary saýlap almagy,
- Korroziýa degişli ylmy-barlag işlerini geçirmkligi.

Şu dersi öwrenmek üçin we inženeriň korroziýadan gorumak işlerini amala aşyryp bilmek taýynlygyny ýeterlik derejede üpjün etmek üçin talyplara örän wajyp bolan umumy-inžener we ýörite okuwlaryň ähmiýeti örän uly bolup durýar we şol okuwlary doly möçberde öwrenmeklik hökmany.

Şu okuwlaryň birnäçesi şu aşakda görkezilýär:

“Umumy himiýa”, “Organiki himiýa”, “Fiziki himiýa”, has-da onuň elektrohimiýa bölümi, “Materiallary öwrenmek”, “Konstruksion materiallaryň tilsimaty”.

## **§ 1. Korroziýa hadysasy.**

Türkmenistan Döwletiniň içerki we daşarky syýasatlary we maksatnamalary ýurdymyzdaky ähli çig mallary gaýtadan işläp, dünýä standartlaryna laýyk gelýän önüm alyp, olaryň özüme gereginden artygyny dünýä bazarynda satyp, yurdy baýlaşdyryp, halkyň maddy durmuşyny ýokarlandyrmaga gönükdirilendir. Sebäbi çig malyň bahasy arzan. Emma şol çig maldan alynan hili gowy önümiň bahasy bolsa köp esse gymmat. Görünip dur, çig mal satandan hili gowy önüm satsaň örän köp girdeýji gelýär.

Bu mesele ýurdymyzda öň ýok bolan senagat kärhanalaryny gurup çig mallary ýokary hilli önüme öwürüp we olary dünýä bazarynda satmak ýoly bilen çözüp bolýar.

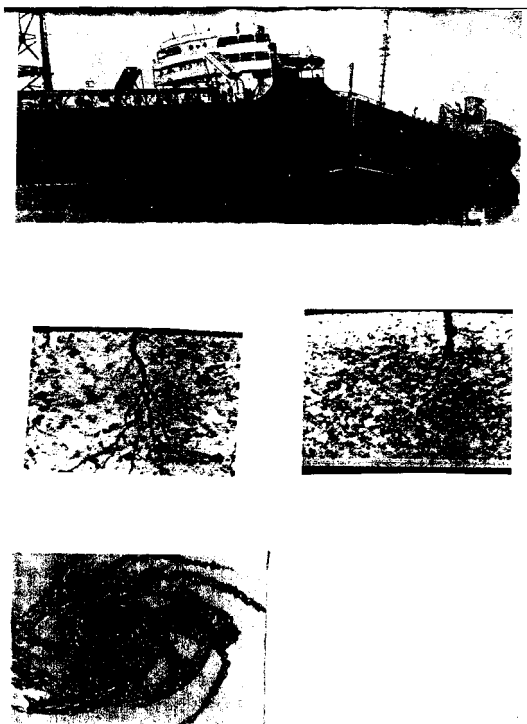
Bu meseläni aýgytly çözmek üçin bir näçe işler geçirildi we ýakyň gelejekde geçirilmegi göz önünde tutulýar.

Mysallar, Türkmenbaşynyň nebiti we gazy gaýtadan işleýän zawodlarynyň desgalary düýpli modernleşdirildi (katalitik dargytma we düzüm üýtgetme desgalary). Türkmenistanda öň bolmadyk çalgý ýag we polipropilen zawodlar toplumy guruldy we işe girizildi. 2004-hji ýylda gidroarassalamak desgasy işe girizildi. Tejen şäherinde kuwwatly karbamid zawody ýakynda işe girizildi. Lebap welaýatynda uly polietilen zawody güýçli depgin bilen alynyp barylýar. Köp sanly ýeňil senagat kärhanalary işe girizildi we täzeleriniň gurulmagy göz önünde tutulýar. Seýdiniň nebiti gaýtadan işleýän zawodyň apparatlaryny we enjamlaryny şu günün talaplaryna laýyk gelýän apparatlar we enjamlar bilen çalyşylmagy maksat edilýär.

Bu ägirt taryhy maksatnamalaryň durmuşda özleşdirilmegi Türkmenistanyň raýatlaryna iş ýerlerini döretdi we döreder. Netijede Türkmenistanyň raýatlarynyň maddy durmuşy ýokarlanýar we gelejekde has hem ýokarlanmagyna mümkinçilik döreder we watanymyz baý hem güýçli ykdysatly

döwlete öwrülip, ösen ýurtlaryň hataryna goşular we olary ozup geçmäge esas dörär.

Türkmenistan Döwletiniň syýatlarynyň netijesinde Türkmenistanda köp senagat desgalary we turbageçirijiler guruldy we gurulmagy göz önünde tutulýar. Bu desgallar dünýäde iň täze tilsimat ulanýan çylşyrymly, gymmat baha apparatlar we enjamlar bilen üpjün edilýär. Şol apparatlaryň we enjamlaryň işe ukyplylygy we ömri uzynlygy olary korroziýadan ygtybarly gorap saklanyşyna bagly bolýar. Sebäbi apparatyň we enjamyň jogäpkärli şaýynyň hatta iňňän az korroziýalaşmagy olary ulanmakdan çykarýar [4, s. 7÷8; 5, s. 3÷7]. (1-nji surat).



Surat 1



Başga tarapdan bolsa dünýäde her ýylda öndürilýän metalyň 10%-den gowyragy  $\approx 20$  mln tonn korroziýa sebäbi gaýdyp gelmesiz ýitýär.

Şu sebäplere görä korroziýadan ygtybarly goranmak iň wajyp mesele bolup durýar. Korroziýadan goranmak üçin sarp edilen maddy we pul serişdeleri köp esse özüni ödeýär [4, s.4÷20; 5].

Korroziýa bu latin sözi - korrosio, korrodere, iýilmek (разъедание), iglenmek, ýumrulmak manylaryny aňladýar. Esasan metallar we olaryň gaty erginleri, (splawlary) daşky gurşaw bilen reaksiýalaşyp, himiki birleşme emele getirip öz metal häsiýetlerini ýitirýärler – ýumrulýarlar. Bu hadysa korroziýa diýilýär. Türkmeniň „zeňleme“, „zeňlemek“ sözi korroziýa söziniň doly manysyny berýär.

Korroziýa hadysasy metallaryň daşky hyjuwly (agressiw) gurşaw bilen öz-ara täsirleşende öz-özinden daşky itergi güýjiň ýoklygynda bolup geçýän himiki – (elektrik akymy gatnaşmaýar), elektrohimiýa – (elektrik güýçler gatnaşýar) we biohimiýa-(aýratyn mikroorganizmler, anaerob bakteriýalar gatnaşýar) reaksiýalaryň netijesinde döreýär.

Mälim bolan ähli maddalar öz erkin energiýasyny (Gibbisiň energiýasyny) azaltmaga ymtylýarlar. Sebäbi metallar (altýndan we platinadan başgalary) degişli magdanlarda himiki birleşme görnüşlerinde erkin energiýalary iň azalan (peselen) ýagdaýlarynda duş gelýärler. Magdandan metallary olaryň erkin energiýalaryny köpeldip alýarlar. Egerde degişli şertler dörän wagty yokarda agzalan haýsam bolsa bir reaksiýanyň netijesinde metall bilen daşky gurşawyň emele getiren birleşmesiniň erkin energiýasy reaksiýa girişen maddalaryň erkin energiýalarynyň jeminden az bolsa şol reaksiýa temperaturanyň we basyşyň hem şeliginde öz-özinden daşky iteriji güýjiň yoklygynda bolup geçýär. Netijede, metall öz fiziki häsiýetlerini we daşky görnüşini ýitirýär, başgaça aýdanda, ýumrulýar [4, s.29÷30; 6].

Metalyň fiziki güýçleriň täsirleri sebäpli ýumrulmak hadysasyna korroziýa diýilmeýär. Oňa eroziýa (sürülmek, zaýalanmak) diýilýär.

Bir näçe ýagdaýlarda himiki täsir fiziki ýumrulmak hadysasy bilen bir wagtyda bolup geçýär – bu hadysa korrozion – eroziýa, ýa-da korroziýa-sürülmek, ýa-da fretting-korroziýa diýilýär.

Metal däl materiallaryň (plastmassa, agaç, granit, portland-sement we ş.m.) himiki ýumrulmagyna “korroziýa” diýen termin ulanylmaýar. Bu termin diňe metallaryň himiki täsirler sebäpli ýumrulmak hadysasyny atlandyrmak üçin ulanylýar [4, s.19÷20].

Polimer we sintetiki materiallaryň (plastmassalaryň, rezinleriň we ş.m.) tutuş göwrümünde öz-özinden ýa-da daşgy gurşawyň (meselem, himiki dyzmaç, agressiw, radiasiýa, ýagtylyk, ýylylyk, sowuklyk we ş.m.) täsiri astynda himiki reaksiýalar geçýär ýa-da pökgerýär (çişýär). Netijede material öz-özinden ýumrulýar, pytraýar. Bu ýagdaýda-da – metal däl materiallar öz-özinden ýumrulanda – olar “korroziýalaşýar” diýilmeýär – diňe “ýumrulýar” ýa-da “GARRAÝAR” diýilýär.

Belläliň, daşky täsir bolmasada plastmassalaryň we sintetiki materiallaryň göwrümünde himiki reaksiýa(lar) öz-özinden, haýal hem bolsa, elmydama dyngysyz geçýär. Şu sebäpden emeli materiallar wagyt geçmegi bilen “garraýar”, ýumrulýar, emma korroziýalaşmaýar.

Demiriň (poladyň) we onuň gatyrginleriniň korroziýalaşyp emele getiren gidratirlenen demiriň oksidine ( $\text{FeO} \cdot n\text{H}_2\text{O}$ ) “pos” hem diýilýär, hadysanyň özüne bolsa “poslamak” diýilip hem aýdylýar. Emma reňkli metallar diňe korroziýalaşýarlar we pos emele getirmeýärler [4, s.19÷20; 5, s.4÷8], başgaça, gidratirlenen birleşme emele getirmeýärler. Şu sebäpden reňkli metallar korroziýalaşanda olara “poslaýar” diýilmeýär – korroziýalaşýar diýilýär.

Dersiň maksady korroziýany (we garramagy) döredýän

sebäpleri we şertleri anyklap, olaryň aňsat we arzan önüni almak, olardan goranmak usullaryny gelejekgi hünärmenlere öwretmek we olaryň bu usullary iş ýüzünde ýerlikli ulanmagy başarmak ukypalaryny ýitileşdirmek bolup durýar.

Gelejekgi inženerler korroziýa ylymyny giň we çuň bilmek üçin olaryň “Fiziki himiýa”, “Inžener himiýa”, “Elektrohimiýa”, “Material öwreniş”, “Metallaryň tehnologiýasy” ylymlary doly möçberde özleşdirmekligi zerurdyr.

### **Korroziýa ylymynyň döreýşi.**

Metallaryň korroziýalaşmagy baradaky ylym iki ylmyň – “Metal öwreniş” we “Elektrohimiýa” – sepgidinde döredi. Korroziýanyň elektrohimiiki tebigatynyň bardygyna XIX-nji asyryň başlarynda düşünilip ugraldy. Meselem, 1830-nji ýyllarda de-lýa-Riw öz lokal elementler nazaryýetini işläp düzdi. Emma, metallaryň korroziýalaşmagy ylym görnüşinde diňe XX-nji asyryň 20...30-nji ýyllarynda kämilleşdi. Bu ylmyň bininýadyny Ewansyň, Akimowyň we başgalaryň düýpli ylmy-barlag işleri düzdiler. Şol wagtlarda korroziýa bilen göni ýa-da gytaklaýyn baglanyşyklary bolan nazary elektrohimiýanyň, fiziki himiýanyň, metallografiýanyň, gaty jisimleriň fizikasynyň we başga inžener ylymlaryň gazanan üstünlikleri korroziýa baradaky ylmyň kämilleşmegine öz goşantlaryny goşdylar. Netijede korroziýa nazaryýetiniň üstünlikleri korroziýa garşy göreşmegiň dürli usullaryny işläp düzmäge ylmy esas döretmäge mümkinçilik berdi.

### **Korroziýadan goranmagyň esasy ugurlary.**

Häzirki wagtyda metaly korroziýadan ygtybarly goramagyň baş sany esasy ugurlary işlenip düzüldi. Ol ugurlar:

1. Durnukly elektrik akymy bilen metaly

polýarlaşdyrmak – korroziýadan metallary katod, gurban edilýän anod (protektor) we anod goramak usullary.

2. Katod, anod ýa-da ikisi hem bilelikde korroziýa reaksiýasyny döredýän daşky gurşawyň agressiwligini (dyzmaçlygyny) basyp ýatyrmak – daşky gurşawy ingibirmek – daşky gurşawa korroziýanyň tizligini örän ýuwaşadýan ýa-da düýbinden korroziýa reaksiýasyny basyp ýatyrýan jisimler goşulýar.

3. Goraýjy örtgileri ulanmak – korroziýalaşýan metalyň üsti metal ýa-da metal däl örtgiler bilen örtülýär (sink, nikel, alýuminiý, gurşun, hrom, kadmiý, lak-reňk, bitum, polimer materiallary we ş.m.).

4. Metallary legirmek – gurşawyň tebigatyna baglylykda metallaryň düzümine belli bir möçberde hrom, nikel, alýuminiý, molibden, titan, ittiriý, kremniý we başgalar goşulýar.

5. Amatly (rasional) gurnamak (konstruirlemek) – kontakt korroziýasyny azaltmak üçin maşynlaryň, enjamlaryň we apparatlaryň aýratyň özara galtaşýan şaýlary mümkin boldygyça bir meňzeş, bir kysym metaldan ýasalmagyna ýykgyň edilýär.

### **Korroziýanyň toparlara bölünişi.**

Korroziýa hadysasy – bu öz-özinden bolup geçýän hadysa. Ol metallaryň erkin energiýasynyň peselmegine getirýär. Başgaça aýdanda, ol başky metalyň has termodinamiki durnukly birleşmesini emele getirmegine eltýär.

Metallaryň we gatyrginleriň (gatygaryndylaryň, splawlaryň) korroziýalaşmagy şu toparlara bölünýarler:

1. Korroziýa hadysasynyň emele gelmeginiň mehanizmi boýunça – himiki korroziýa, elektrohimiiki korroziýa we biohimiiki korroziýa.

2. Korrozion gurşawyň görnüşini boýunça – gaz korroziýasy, atmosfer korroziýasy, toprak korroziýasy we suwuk gurşawlarda (kislotalarda, aşgarlarda, duzlarda, deňiz we derýa suwlarynda) geçýän korroziýalar.

3. Ýumrulmagyň häsiýeti boýunça – sydyrgyn, sydyrgyndäl, saýlama, üst meýdanyň astynda, korrozion jaýrylma (jaýryklar ownuk), korrozion ýadamak (uly jaýryklaryň emele gelmegi), kristallitara, transkristallit, ýerli korroziýa (tegmilleriň döremegi, nokat görnüşli ýa-da pitting korroziýa, „ýara“ görnüşli we parran deşik emele getiren korroziýa).

Himiki korroziýa aýry-aýry tapgyrlara bölünmeýän (bir tapgyrda geçýän) geterogen himiki reaksiýanyň hasabyna bolup geçýär. Korroziýanyň önümleri korroziýanyň geçen ýerinde emele gelýär.

Gaz korroziýasy diýip atlandyrylan ýokary temperatura gyzdrylan metallaryň (gaz turbinalaryň we reaktiv hereketlendirijileriň pilçeleriniň) korroziýalaşmagy we dielektrik (elektrik akymyny geçirmeýän) gurşawda – nebit önümleri, benzol, toluol,  $\text{CCl}_4$ , suwuk brom, eredilen kükürt, suwuk fluorwodorod we ş.m. – geçýän korroziýa arassa himiki korroziýanyň mysallary bolup durýar. Bu ýagdaýda metal bilen dielektrik madda himiki reaksiýaşýar.

Elektrohimiki korroziýa hadysasy elektrohimiki kinetikasynyň kanunlaryna tabyn. Himiki korroziýadan aýratynlygy elektrohimiki korroziýada hemişe iki topar reaksiýa bir wagtyň özünde bolup geçýär – anod we katod reaksiýalary. Ol reaksiýalaryň korroziýalaşýan metalyň üstünde bir ýerde (bir nokatda) geçmegi hökman däl. Metalyň üstünde ol reaksiýalar hersi bir aýry nokatlarda geçip bilýärler. Bu reaksiýalarda elektrik akymynyň döremegi sebäpli korroziýanyň emele getirýän önümleri metalyň ýumrulýan yerinden uzaga eltilip biliner.

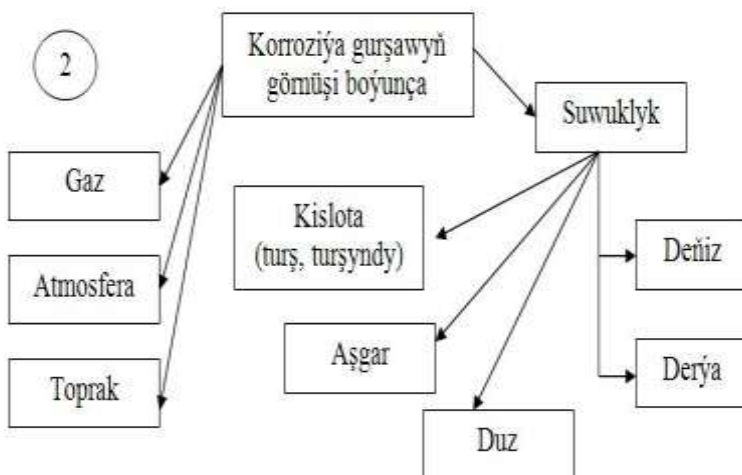
Görnüşimiz ýaly, elektrohimiki korroziýa hökman

elektrik akymynyň gatnaşmagynda bolup geçýär. Elektrohimiiki korroziýanyň birnäçe görnüşleri bar:

1. Çyg gaz gurşawynda geçýän atmosfer korroziýasy. Bu korroziýa köpülenç howa gurşawynda bolup geçýär.

2. Suwuklykdaky korroziýa, ýa-da elektrolitlerdäki korroziýa, şu sanda gyzdyrylyp eredilen düz gurşawyndaky korroziýa.

3. Toprak, ýa-da ýerasty korroziýa – ýere gömülen metal desgalaryň korroziýalaşmagy.



4. Elektrokorroziýa – daşky çeşmäniň elektrik akymynyň täsiri astynda döreýär. Meselem, „adaşyp“, ygyp ýören elektrik akymynyň täsiri astynda, ýa-da işleýän elektrolizýoriň eremeýän anodynyň korroziýasy sebäpli döreýän ygyp ýören elektrik akymynyň täsiri.

Biohimiki korroziýa – bu hadysa mikroorganizmleriň we bakteriýalaryň metallara täsir etmegi bilen baglanşykly. Bu ýagdaýda ýumrulýan metal mikroorganizmlere we bakteriýalara iýmit bolýar, ýa-da metal olaryň bölüp çykarýan maddalarynyň (ekskrementleriniň) täsiri astynda korroziýalaşýar. Arassa biohimiki korroziýa seýrek duş gelýär, sebäbi çyglylyk örän az bolanda-da elektrohimiiki korroziýanyň paralell geçmegini döredýär (meselem, toprak korroziýasy).

Korroziýanyň toparlara bölünişi shema görnüşinde surat 2-de getirilen.

### **Korroziýa sebäpli metallaryň ýumrulmasynyň görnüşleri.**

Metallaryň korroziýa sebäpli ýumrulmak häsiýeti sydyrgyn, ýa-da umumy, ýa-da tutuş we ýerli (lokal) görnüşlere bölünýär.

Korroziýa sebäpli metallaryň ýumrulmagynyň häsiýetleriniň aýratynlyklary şu aşakda getirilen suratlardan has aýadyn görünýär (3 sur.).

Eger korroziýa sebäpli ýumrulmak hadysasynyň fronty metalyň üst tekizligine paralell ýaýraýan bolsa, onda umumy korroziýa sydyrgyn geçýär diýilýär (3,a sur.).

Eger metalyň dürli ýerlerinde korroziýanyň tizligi deň bolmasa, onda korroziýa sydyrgyn däl diýilýär (3,b sur.).

Saýlama korroziýa (3,ç sur.) umumy korroziýanyň mysaly bolup durýar. Korroziýanyň bu görnüşli gatyerginlere (splawlara) mahsus – gatyerginiň düzümindäki bir komponent korroziýalaşýar (biziň mysalymyzda Zn), beýleki komponent Cu bolsa ýumrulmaýar. Bu ýagdaýda mis gatyerginiň küprisi

(içi öýjük –öýjük) suduryny (sekletini) saklaýar we gatyergin korroziýalaşmadyk ýaly bolup görünýär, iş ýüzinde bolsa metalyň berkligi peselýär. Saýlama korroziýa asylyly metallaryň gatyerginlerine hem mahsus, mysal üçin,  $\text{Au} + \text{Cu}$  ýa-da  $\text{Au} + \text{Ag}$  we altyny raffinirmekde (arassalamakda) bu korroziýanyň görnüşi ulanylýar. Meselem,  $\leq 65\%$   $\text{Au} + \text{Ag}$  konsentirlenen  $\text{HNO}_3$  täsirine edil altynyň özi ýaly durnukly. Emma  $\approx 25\%$   $\text{Au} + 75\%$   $\text{Ag}$  konsentirlenen azot kislotasy bilen reaksiýalaşyp  $\text{AgNO}_3$  birleşme we arassa altynyň küprisi galyndysyny ýa-da poroşogyny emele getirýär [4, s.28].

Ýerli korroziýanyň bir näçe görnüşleri bar. Eger korroziýa deňşdirme uly meýdanda geçen bolsa, emma çuňlygy az bolsa, onda oňa tegmil görnüşli korroziýa diýilýär, korroziýanyň çuňlygy ulyrak bolsa – oňa ýara (ýazwa) görnüşli korroziýa diýilýär (2,d sur.). Korroziýa iňňän az meýdanda, emma çuňlygy örän uly bolsa, bu hili korroziýa nokat ýa-da pitting görnüşli korroziýa diýilýär (2,e sur.). Pitting korroziýanyň çuňlygy metalyň beýleki üstüne ýeten bolsa onda bu korroziýa parran korroziýa diýilýär.

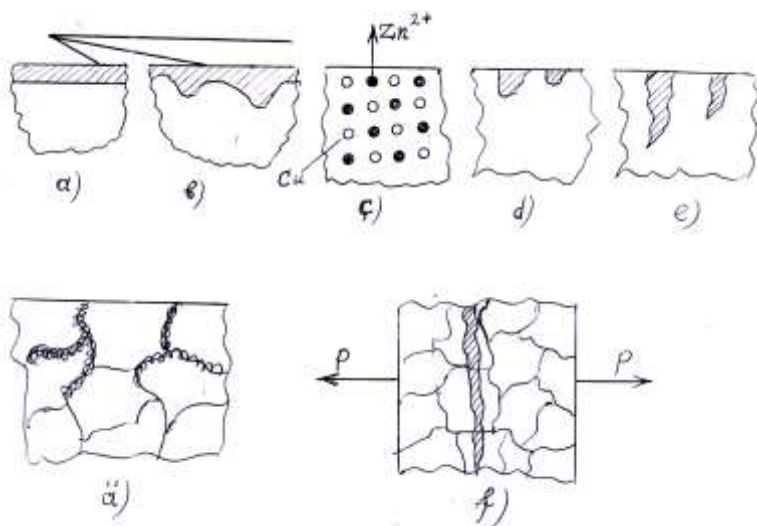
---

\*) Konsentrasiýa – birlik göwrümdäki haýsam bolsa bir jisimiň (maddanyň) mukdary, ölçegi  $\text{gr}/\text{sm}^3$ ,  $\text{gr}/\text{litr}$ , massa ýa-da mol, ýa-da göwrüm paýy ýa-da göterimi (%).

Eger korroziýa kristallaryň çäklerinde geçen bolsa, oňa kristallitara korroziýa diýilýär (2,ä sur.). Bu korroziýa daşyndan seredeniňde görünmeýär. Bu korroziýa metalyň berkligini we plastiçnylygyny (hamyr, palçyk häsiýetini) peseldýär. Kristallaryň çäginde ýerleşen madda anod elektrodyň rolyny oýnaýar, onuň bilen galtaşýan kristallaryň uly meýdany katod elektrodyň rolyny oýnaýar. Korroziýa çalt we çuň geçýär we netijede katastrofiki ýumrulşa eltýär.



## Korroziýa önümi



3-nji surat. Korroziýa sebäpli metallaryň ýumrulmasynyň görnüşleri.

a – sydyrgyň; b – sydyrgyn däl; ç – saýlama; d – ýara, tegmil;  
 e – nokat (pitting); ä – kristallitara; f - transkristallit

Poslamaýan polatlar (18 - 8 kysymly) ýa-da dýural (4 % Cu + 96 % Al) dogry termotaplama sezewar edilmedik bolsalar, onda olar kristallitara korroziýanyň geçmegine meýilli bolýarlar.

Arassa himiki (elektrohimiki däl) kristallitara korroziýasynyň mysaly ýokary temperaturada kükürtli atmosferada nikeliň kristallara korroziýalaşmagy bolup durýar – kükürt kristallaryň araçäğine siňip, nikeli ýumurýar [4, s.28].

Eger metal dartýan güýçleriň  $P$  täsiri astynda bolsa, onda metalyň göwrümünde dartyjy dartgynlyk döreýär. Bu ýagdaýda döreýän dartgynlyk ýadawlyk çägi diýip

atlandyrylýan kritiki dartgynlykdan uly bolmasa, onda korrozion gurşawyň ýoklygynda metal näçe köp ýüklenme sikla sezewar edilsede ol ýumrulmaýar. Korrozion gurşawyň barlygynda bolsa hakyky ýadawlyk çäginde köp az dartgynlygyň täsiri astynda, dartgynlyga baglanşyksyz, belli bir ýüklenmek siklyndan soň metal ýumrulýar. Korrozion ýadawlygy döredýän gurşaw dürli, emma olaryň aýratynlyklary ýok – hemmesiniň täsiri bir meňzeş.

Aýratyn gurşawda (NaOH, KOH) hemişelik dartyjy dartgynlygyň täsiri astynda metal ýüklenen badyna ýa-da belli bir wagyt geçenden soň jaýrylýar. Bu ýumrulma dartgynlygyň täsiri astynda metalyň korrozion jaýrylmasy diýilýär ýa-da, gysgaça, dartgynlykda korrozion jaýrylma (DKJ). Jaýryklar, metalyň häsiýetine we gurşawa baglylykda, kristallitara ýa-da transkristallit (kristallyň göni üstünden) bolup bilýär (3,f sur.). Ýumrulmanyň bu görnüşi kristallitara (3,ä sur.) korroziýadan düýbinden üýtgeşik. Kristallitara korroziýa metala dartgynlyk täsir edip ýa-da edmänligine bagly däl.

Konstruksion materiallaryň ählisi diýen ýaly (uglerodly we peslegirlenen polatlar, latun, poslamaýan polat, dýural, magniniň, titanyň we nikeliň gatyrginleri, ene-de köp metallar) belli bir şertlerde korrozion jaýrylma meýilli. Emma bu görnüşli korroziýany (ýumrulmany) döredýän gurşaw çäklenen, jaýrylmany emele getirmek üçin gerek bolan dartgynlygyň çägi bolsa ýeterlikli ýokary. Iş ýüzinde bu çäge seýrek ýetilýär [4].

## **§ 2. Korroziýa baha bermek usullary.**

### **Korroziýa baha bermegiň usullarynyň görnüşleri.**

Korroziýa baha bermek usuly iki uly topara bölünýär:

1. Korroziýa hil tarapdan baha bermek we

## 2. Korroziýa san tarapdan baha bermek.

Korroziýa hil tarapdan baha bermek korroziýalaşan şaýa ýa-da nusga we korroziýa gurşawyna ýöne seredip şahsy çykarylan netijä esaslanýar.

Meselem:

- a) korroziýalaşan metalyň üstüniň ýagdaýyna syn edilýär – korroziýa sydyrgynmy (deňölçeklimi) ýa dälmi, korroziýanyň önümi nähili bolyşly, ol metala näçe berk ýapyşan we ş.m.;
- b) korroziýalaşan nusganyň metalynyň sesiniň we onuň üst meýdanynyň şöhläni gaýtarmak ukybynyň üýtgemekleri nazara alynýar;
- c) korroziýalaşýan nusganyň metalynyň çümdirilen korroziýa gurşawyň boluşyna syn edilýär – korroziýanyň önümi çökindi görnüşindemi ýa bulançakmy, gurşawyň häsiýeti, reňki üýtgäpdirmi ýa ýok we ş.m.;
- d) korroziýany emele getirenden soň gurşaw indikator erginiň ýa kagyz indikatoryň reňkini üýtgedýärmikä ýa ýok.

Indikator erginleri korroziýalaşýan metalyň üstünde anod we katod meýdanlaryny kesgitlemek üçin ulanylýar. Meselem, korroziýalaşýan metalyň üsti „gyzyl gan duzy“ bilen fenolftaleini özünde saklaýan ergin bilen örtülende, onda anod meýdany mawy reňke öwrülýär we "turnbull mawyny“ emele getirýär, katod meýdany bolsa gyzylmytl reňkde bolýar – sebäbi korroziýa kislorod depolýarlaşmak (zarýadsyzlanmak) bilen geçende katodyň aşgarlanmagy emele gelýär [6].

Korroziýa hil tarapdan baha berilende korroziýalaşan şaýlar ýa-da nusgalar mikroskop astynda hem barlanýar. Eger mikroskopyň ulaldyşy ýeterlikli uly bolsa, onda, eger bolan bolsa, kristallitara korroziýany görüp bolýar.

Korroziýa san tarapdan baha bermek şu usullardan ybarat:

- a) massa usuly;
- b) göwrüm usuly;
- c) korroziýalaşan metalyň (nusganyň) mehaniki we fiziki häsiýetleriniň üýtgeşini kesgitlemek, usullary;
- d) elektrohimiýa ölçemek usullary – potensiostatiki we galwanostatiki polýarlaşmak (garşydurmak) egrilerini, çyzgytlaryny almak usullary.

### **Korroziýa baha bermegiň massa usuly.**

Massa usuly, şu nazaryýete esaslanýar: eger korroziýa umumy we sydyrdyn bolsa, onda korroziýanyň çuňlygy barlanýan nusganyň massasynyň üýtgemegine göni proporsionaldyr.

Bu ýagdaýda, eger korroziýanyň önümi metala gowşak ýapyşan bolsa we gopyp aýrylýan bolsa, ýa-da başga bir usul bilen ony ýeňil, aňsat aýryp bolýan bolsa, onda korroziýanyň tizligini nusganyň ýitiren, azalan massasy esasynda kesgitlenýär.

Korroziýanyň önümi metalyň üstünden şetkanyň kömegi bilen aýyrýarlar, ýa-da haýsam bolsa bir himiki eredijiniň kömegi bilen eredip aýyrýarlar.

Eger korroziýanyň önümi nusganyň metalyň üstüne berk ýapyşan bolsa we ony hiç bir usul bilen metalyň üstüni zaýalaman aýryp bolmaýan bolsa, onda nusganyň köpelen massasyndan ugur alyp, degişli hasaplamalar geçirilýär. Korroziýa önüminiň himiki düzümi mälim bolsa, onda korroziýalaşan metalyň mukdaryny hasaplap tapyp bolýar. Metalyň üstüne berk ýapyşan korroziýa önümi pyçak bilen gyrap, igeläp, ýönp, şeýlede zubilo bilen çapyp aýyrmaly däl, sebäbi bu tejribäniň netijesine uly nätakyklyk goşar.

Korroziýanyň tizligi korroziýalaşan nusganyň ýitiren (azalan)  $\Delta m^-$  ýa-da

köpelen  $\Delta m^+$  massa görkezijisi  $K_m^\pm$  boýunça aňladylýar:

Metalyň azalan massasy boýunça

$$K_m^- = \frac{m_1 - m_2}{S \cdot \tau} = \frac{\Delta m^-}{S \cdot \tau}, \quad g/(m^2 \cdot \text{sag}),$$

Metalyň köpelen massasy boýunça

$$K_m^+ = \frac{m_2 - m_1}{S \cdot \tau} = \frac{\Delta m^+}{S \cdot \tau}, \quad g/(m^2 \cdot \text{sag}),$$

bu ýerde:

$K_m^\pm$  - korroziýanyň tizligi,  $g/(m^2 \cdot \text{sag})$ ;

$m_1$  we  $m_2$  – korroziýalaşan nusganyň ilki we soňky massalary, g;

$\Delta m^-$  we  $\Delta m^+$  - korroziýadan soň nusganyň azalan we köpelen massalary, g;

$S$  - korroziýalaşan nusganyň üst meýdany,  $m^2$ ;

$\tau$  – nusganyň korroziýa sezewar bolan wagty, sag.

Korroziýanyň tizliginiň azalan massasy  $\Delta m^-$  bilen köpelen massasynyň  $\Delta m^+$  görkezijileriniň öz ara baglanşygy:

$$K_m^- = \frac{K_m^+ \cdot A}{8n},$$

bu ýerde:

$A$  – metalyň atom massasy, g, Fe üçin  $A = 55,85$  g;

$n$  – metalyň walentligi, Fe üçin  $n = 2$ .

Massa görkeziji düşünjäniň kemçiligi şundan ybarat. Bu düşünjäniň çäginde dyklyzlygy dürli bolan iki metaly öz ara deňeşdirip bolmaýar. Dogrydanda, gurşunyň we magniniň korroziýalaşmaklarynyň tizligi deň

$$K_{mPb} = K_{mMg}, \quad g/(m^2 \cdot \text{sag}),$$

bolanda magniniň korroziýalaşmagynyň çuňlygy 6,5 esse gurşunyňkydan köp bolar.

Eger-de korroziýanyň çuňlyk görkezijisi, başgaça korroziýanyň çuňlygy (pronisayemost) düşünje ulanylsa, onda bu kemçiligi aýryp, ýok edip bolýar.

Korroziýanyň çuňlygy  $\Pi$  şu aňlatma boýunça hasaplanýar [6,7]:

$$\Pi = \frac{K_m^-}{\rho_{Me}} = \frac{K_m^+ \cdot A}{8n \cdot \rho_{Me}}, \quad \frac{g/(m^2 \cdot sag)}{g/sm^3}, \quad (3)$$

bu ýerde  $\rho_{Me}$  metalyň dyklyzlygy,  $g/sm^3$ .

Eger 1 ýyl dowamyndaky korroziýanyň çuňlygyny göz önünde tutsak, onda aňlatma (3) şu görnüşe eýe bolar:

$$\Pi = 8,76 \frac{K_m^-}{\rho_{Me}} = 8,76 \frac{K_m^+ \cdot A}{8n \cdot \rho_{Me}}, \quad mm / ýyl \quad (4)$$

Metallaryň (materiallaryň) massalaryny ýitirmek boýunça korroziýa garşy durnuklygy başballyk şkala boýunça, korroziýanyň çuňlygy boýunça bolsa onballyk şkala boýunça baha berilýär (1 jedwel).

Köpülenç bizde we daşary ýurtlarda başballyk şkala ulanylýar, sebäbi korroziýanyň tizligi 3 mm/ýyl-dan köp bolsa metal durnuksyz diýip hasaplanýar [8]. Hatda az jogapkärli şaý ýasamak üçin-de durnuklygy 7 balldan ýokary bolmadyk metallar ulanylýarlar [6]. Durnuklyk topary metallara gödegräk baha bermek üçin ulanylýar, takyk baha ball boýunça berilýär.

**5 we 10 ballyk şkala boýunça materiallaryň  
korroziýa garşy durnuklylyk bahalary [8]\*.**

Bäşballyk şkala			Onballyk şkala		
Ball	Durnuklyk topary	$K_m, \text{g}/(\text{m}^2 \cdot \text{sa g})$	Ball	Durnuklyk topary	Korroziýanyň çuňlygy, $\Pi, \text{mm}/\text{ýyl}$
1	Örän durnukly	$< 0,1$	1	Örän artyk durnukly	$< 0,001$
2	Durnukly	$0,1 \div 1,0$	2	Örän durnukly	$0,001 \div 0,005$
3	Deňşdirm e durnukly	$1,0 \div 3,0$	3	- „ -	$0,005 \div 0,010$
4	Az durnukly	$3,0 \div 10,0$	4	Durnukly	$0,010 \div 0,050$
5	Durnuksyz	$> 10,0$	5	- „ -	$0,050 \div 0,100$
* - Edebiýatda [8] köp sanly materialyň berilen korroziýa gurşawynda durnuklylygyň baha topary görkezilen.			6	Pes durnukly	$0,100 \div 0,500$
			7	- „ -	$0,500 \div 1,000$
			8	Az durnukly	$1,000 \div 5,000$
			9	- „ -	$5,000 \div 10,000$
			10	Durnuksyz	$> 10,000$

Eger korroziýa sydyrgyn bolmasa, onda korroziýa durnuklyk şkalasy boýunça baha berip bolmaýar. Sebäbi ýitirilen massa  $\Delta m$  ýa-da korroziýanyň tizligi  $K_m^\pm$  örän az bolmagy mümkin, emma metalyň iňňän kiçi üstünde dörän korroziýa onuň galyňlygyna örän çuň ornaşyp, aparatyň diwarynyň berkligini duýarlykly peseldip, onuň ýumrulmak howpyny döredip biler – ylýatada içki basyş astynda işleýän

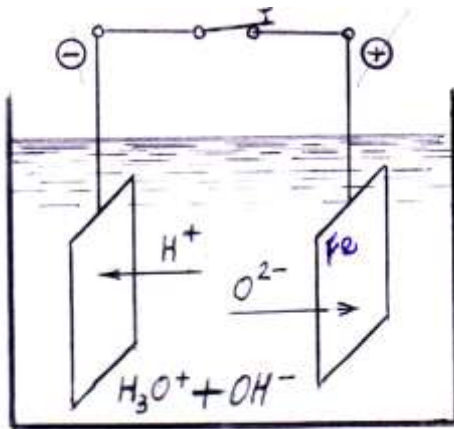
apparatlar howup astyna düşýärler (2,e sur.).

Apparaty ýasamak üçin saýlanyp alynýan metalyň ol ýa beýleki tizlik bilen korroziýalaşmagyny kabul etmek apparatyň iş şertlerine we ulanyşyna bagly bolýar.

Massa usuly bilen korroziýa baha bermegiň uly kemçiligi – köp sanly nusgalary barlandan soň berilen gurşawda metalyň korroziýa durnuklygyna baha berip bolýar. Bu bolsa, öz nobatynda, köp wagyt talap edýär.

### **Korroziýa baha bermegiň göwrüm usuly.**

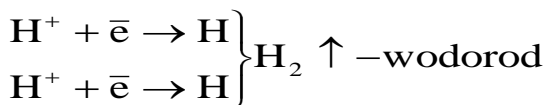
Wodorod depolýarlaşýan elektrohimiiki korroziýada wodorod bölünip çykýar, kislorod depolýarlaşmagynda bolsa kislorod harçlanýar (ýuwdulýar). Surat 3-de elektrolit hökmünde, meselem, suw ulanylýar diýeliň. Onda suw şu görnüşde dissosirlenýär:



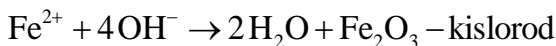
4-nji surat. Elektrohimiiki korroziýanyň shemasy (elektrolit – suw).



Bu ýazgyny ýönekeýleşdirip ýazsak:



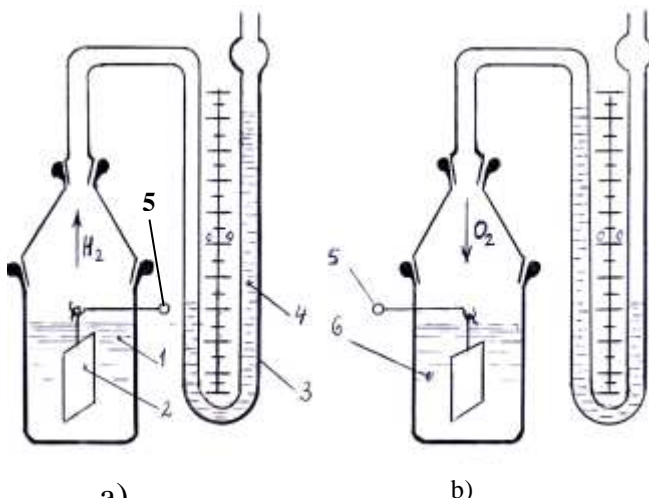
bölünip çykýar – dikeldi.



demir bilen ýudylý – okislendi.

Korroziýa baha bermegiň göwrüm usulynyň manysy – korroziýa hadysasynda (elektrohimiki reaksiýada) bölünip çykýan wodorodyň we ýudylýan kislorodyň mukdarlaryny kesgitlemek bolup durýar.

Belläliň, elektrohimiki korroziýa köpülenç wodorod depolýarlaşmasy arkaly geçýär we wodorod bölünip çykýar.



5-nji surat. Wodorod (a) we kislorod (b) korroziometrleri.

1 – elektrolit; 2 – korroziýalaşýan nusga; 3 – göwrüm ölçýän abzal;

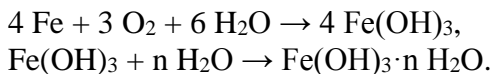
4 – duzy aýrylan (distillirlenen) suw; 5 – elektrik klemma; 6 – elektrolit.

Elektrohimiki korroziýanyň netijesinde bölünip çykan wodorodyň we okisleşýän (ýudylýan) kislorodyň göwrümleri şeýle atlandyrylan "Wodorod" we „Kislorod“ korroziometrleri arkaly ölçelip tapylýar (4 sur.).

Korroziýa hadysasynda  $\tau$  wagt dowamynda nusganyň bir birlik meýdanyndan bölünip çykan ýa-da ýudylan (wodorod ýa-da kislorod) gazyň göwrümüne,  $V_{\text{gaz}}$ , korroziýanyň göwrüm görkezijisi  $K_v$  diýilýär we şu aňlatmadan hasaplanýar:

$$K_v = \frac{V_{\text{gaz}}}{S \cdot \tau}, \quad \text{ml}/(\text{sm}^2 \cdot \text{sag}), \quad (5)$$

Eger bölünip çykan ýa-da ýudylan gazyn göwrümi mälim bolsa, onda korroziýanyň reaksiýasy arkaly korroziýalaşan metalyň mukdaryny islendik wagyt üçin hasaplap bolar. Meselem:



Bu reaksiýada suwda erän kislorod ( $3\text{O}_2$ )  $4(\text{OH})_3$  görnüşinde ýudulýar we netijede, korroziýanyň önümi bolan gidratirlenen demir  $\text{Fe(OH)}_3 \cdot n \text{ H}_2\text{O}$ , başgaça pos emele gelýär.

Eger metalyň korroziýasy gurşawda himiki ereman geçýän bolsa, onda korroziýanyň tizligini Faradeiň kanuny boýunça elektrik akymynyň dykzylygyna görä,  $\text{mA}/\text{sm}^2$  kesgitläp bolar:

$$\Delta m = k \cdot J_{\text{kor}} \cdot \tau = \frac{m_{\text{ekw}} \cdot J_{\text{kor}} \cdot \tau}{F}, \quad \text{gramm}, \quad (6)$$

bu ýerde:

$k = m_{\text{ekw}}/F$  – elektrohimiki ekwiwalent (hümmeti deň);

$m_{\text{ekw}} = M/B$ , Zn üçin  $m_{\text{ekwZn}} = 65,38/2$ ;

$M$  – korroziýalaşýan metalyň atom massasy, Zn üçin

$M = 65,38$ ;

B - korroziýalaşýan metalyň walentliligi, Zn üçin  $B = 2$ ;

F – Faradeiň sany, hasaplamalarda  $F \approx 96500$   
kl/(gr·ekw) takygy  $F = 96485$  kl/(gr·ekw), sink  
üçin

$$k_{Zn} = \frac{65,38 / 2}{96485} = 3,39 \cdot 10^{-4} \text{ gr / kl.}$$

$J_{kor}$  – korroziýalaşdyrýan elektrik akymynyň (togyň)  
güýji, Amper;

$\tau$  – korroziýanyň dowamy (wagty), sek.

Bir näçe metallar üçin elektrohimiýa ekwiwalentiň  $k$   
bahalary edebiýatda [9] berilen.

Korroziýa göwrüm usuly bilen baha bermekligiň  
artykmaçlygy şundan ybarat – aýratyn nusgada korroziýa  
hadysasynyň kinetikasyna syn etmäge mümkinçilik berýär. Bu  
bolsa, öz nobatynda, korroziýa barlagyny çaltlaşdyrýar we  
ýönekeýleşdirýär. Göwrüm usulynyň kemçiligi bolsa şulardan  
ybarat: abzallar çylşyrymly we, eger korroziýa garyşyk  
kislirod-wodorod depolýarlaşmak arkaly geçýän bolsa,  
netijäniň takyklygy ýeterlikli bolmaýar.

### **Korroziýalaşan metalyň mehaniki we fiziki häsiýetleriniň üýtgemegi esasynda korroziýa baha bermek usuly.**

Korroziýalaşan metalyň mehaniki we fiziki  
häsiýetleriniň üýtgemegi esasynda korroziýa baha bermek  
usulyny korroziýa sydyrgyn we sydyrgyn däl bolandada ulanyp  
bolýar.

Meselem, korroziýanyň tizligi barada metalyň berklik  
çägininiň üýtgemegi esasynda baha berip bolýar. Bu ýagdaýda  
korroziýanyň tizligi şu aňlatmadan hasaplanýar:

$$K_{\sigma} = \frac{\sigma_0 - \sigma_1}{\sigma_0} \cdot 100\% = \frac{\Delta\sigma}{\sigma_0} \cdot 100\%, \quad (7)$$

bu ýerde:

$\sigma_0$  – metalyň nusgasynyň korroziýalaşmagyndan öňki berklik çägi;

$\sigma_1$  – şol nusganyň korroziýalaşandan soň ilki kese kesegine görä berklik çägi.

Bu usul deňeşdirme netijelerini berýär, netijäniň takyklygy bolsa nusganyň ilki kese keseginiň ululygyna bagly bolýar.

Nusganyň ilki kese keseginiň meýdany näçe kiçi bolsa, şonçada dartgynlygyň deňeşdirme üýtgemeginiň  $\Delta\sigma$  ululygy ýokary bolýar we netijäniň takyklygy ulalýar. Şu sebäpden bu usul simleriň, ýuwka tekiz metallaryň we turbalaryň korroziýasynyň tizligine, şeýlede kristallitara korroziýa baha bermek üçin ulanylýar.

Kä wagytlar korroziýanyň tizligine metalyň elektrik garşylygynyň üýtgemegi esasynda baha berilýär. Bu ýagdaýda korroziýanyň tizligi  $K_R$  şu aňlatmadan kesgitlenýär:

$$K_R = \frac{R_1 - R_0}{R_0} \cdot 100 \%,$$

bu ýerde:

$R_0$  – nusganyň ilki elektrik garşylygy, Om;

$R_1$  – nusganyň korroziýalaşandan soň elektrik garşylygy, Om.

Bu usul köpülenç simleriň korroziýalaşmagyna baha berilende giňden ulanylýar [5,6].

### **§ 3. Korroziýany öwrenmek üçin ylmy barlag usullary.**

#### **Korroziýa barada barlag geçirmäge çemeleşmek.**

Ol ýa-da başga metal şaý şol ýa-da beýleki korroziýa gursawynyň şertlerinde näçe çalt ýumrulýanlygyny bilmek korroziýanyň garşysyna amatly (effektiw) göreş alyp barmak üçin ýeterlikli bolmaýar. Materiallaryň korroziýalaşmagynyň

mehanizmini, korroziýalaşmak hadysanyň tizligini kesgitleýän tapgyrlaryny (stadiýalaryny), şeýlede konstruksion metallaryň korrozion gurşawynda özlerini alyp barylaryna aýgtyly täsir edýän faktorlary (temperatura, çyglylyk we ş.m) bilmek zerur bolup durýar. Gysgaça aýdanda, korroziýany döredýän şertleri, çeşmeleriniň gözbaşysyny we özenini anyklap, şolary aýryp, ýok edip ýa-da olaryň täsirlerini basyp ýatyryp, korroziýanyň garşysyna düýpli we aýgtyly göreşip bolýar.

Bu meseläni korroziýa hadysasy barada diňe düýpli we çuň ylmy-barlag işlerini geçirip, gerek maglumatlary toplam çözüp bolýar.

### **Korroziýa barada barlaglary geçirmegiň usullary.**

Häzirki wagtyda korroziýanyň kinetikasyny – korroziýanyň tizliginiň  $K$  wagty  $\tau$  bilen baglanyşygyny – barlap öwrenmek üçin şu aşakda ady tutylan usullar ulanylýarlar:

- a) tejribe; b) tebigy; ç) ulanyş we d) elektrohimiýa usullary.

Bu usullaryň hemmesi barlanýan metalyň nusgalarynyň gyzyklandyrylan gurşawda korroziýalaşmak baglanyşygyna  $K = f(\tau)$  san tarapdan baha bermeklige esaslanýarlar.

Tejribe barlagy – gyzyklandyrylan metaldan ölçegleri uly bolmadyk önümden taýynlanan nusgalary gyzyklandyrylan korroziýa gurşawyna ýerleşdirip, belli bir möhlet (sagat) geçenden soň korroziýanyň tizligine,  $K$ , san taýdan baha berýärler. Korroziýanyň tizligine ýokarda getirilen haýsam bolsa bir usuly ulanyp baha berilýär. Her metaldan ýasalan nusgalaryň sany 3-den az bolmaly däl. Olar ölçegleri 50x25 mm bolan ýasy (tekiz) dörtburçlyk (plastinka), ýa-da diametri 10÷20 mm we boýy  $h=30\div50$  mm silindr görnüşlerinde ýasalýarlar we nomerlanýarlar. Nusgalaryň üst meýdanlary we

massalary hasaplanyp, ýörite depderde bellenýär. Nusgalaryň biri korroziýa sezewar edilmän saklanýar. Bu nusga korroziýalaşan nusgalary onuň bilen deňeşdirmek üçin gerek bolýar.

Barlagyň şertleri (gurşawyň temperaturasy, konsentrasiýasy we onuň metalyň üstüni “ýuwyň” hereketiniň tizligi) önünden bellenýär we barlagyň dowamynda gyşarynyksyz takyk saklanýar. Eger gerek bolsa korroziýalaşmak şertlerini ýowuzlaşdyryp, meselem, gurşawyň temperaturasyny, ýa-da konsentrasiýasyny, ýa-da ikisini hem bilelikde ýokarlandyryp barlagyň möhletini emeli gysgaldyp bolýar.

Tebigi barlag – gyzyklandyryň metalyň nusgalary ýa-da şol metaldan ýasalan şaýyň hut özüni tebigi şertlerde belli bir wagyt dowamynda korroziýa sezewar edilýär. Bu usulda metalyň nusgasy ýa-da şaýyň özi tebigi gurşawda ýerleşdirilýär – topraga gömülýär, deňiz we derýa suwlaryna çümdürilýär, atmosferada ýerleşdirilýär. Bu ýagdaýda barlag şertleri tebigi şertlere bagly bolýar. Tebigi şertler (temperatura, konsentrasiýa we başgalar) hemişe üýtgäp durýar, ony önünden bilip we ol şertlere gözekçilik edip bolmaýar.

Metalyň tebigi şertlerde korroziýalaşmagyny barlamak köp wagyt talap edýär – barlagyň dowamy hatda 10 ýyldan hem köp bolup biler, - bu tebigi usulyň ýetmezçiligi bolyp durýar.

Emma belli (konkret) ýagdaýda tebigi barlagyň netijeleri ýeterlikli ygtybarly we iş ýüzinde ulanmaklykda wajyp, ýöne korroziýanyň mehanizmini öwrenmek manyda ol netijeleriň ylmy bahasy örän deňeşdirme. Meselem, topragyň düzümi şol bir sebitde örän dürli bolup biler, deňiz suwynyň temperaturasy demirgazykda we ekwatorda bir birine deň däl, we ş.m.

Ulanýş usulda maşyndaky, apparatdaky hakyky işläp duran şaýyň kärhananyň iş şertinde korrozalaşmagyna syn edip

barlag geçirilýär we netije çykarylýar. Bu usulda ýa sistemada hakyky işleýän şaý, ýa-da işleýän sistema emeli ýerleşdirilen nusgalar korroziýa sewar edilýär. Meselem, barlanýan metaldan ýasalan turbany hakyky işläp duran nebit – ýa gazgeçiriji turba liniýasyna sapýarlar.

Bu usul bilen alynan netije örän ygtybarly, ýöne barlagyň özüni amala aşyrmak köpülenç uly kynçylyklara duş gelýär. Meselem, başga metaldan ýasalan barlanýan turbany işläp duran turbageçirijä sapmak üçin ol turbageçirijini belli bir wagyt dowamynda baglap goýmaga rugsat almak aňsat bolmaýar. Şeýlede nebiti we gazy işleýän zawodyň apparatynyň içinde metall nusgalaryny emeli ýerleşdirmek üçin ol appaty duruzyp bolmaýar – sebäbi ol apparat bütin zawodyň apparatlary bilen arabaglanşykly, desgany saklamak we täzeden işe girizmek azyndan 2÷3 gije – gündiz wagyt talap edýär.

Elektrohimiki usul korroziýa hadysasynyň kinetikasyna we mehanizmne degişli soraglara ýeterlikli çalt, bir-iki günň dowamynda, jogap bermäge mümkinçilik döredýär.

Barlanýan metalyň korroziýalaşmak hadysasynyň potensial  $E$  diagramalaryny (çyzgytlaryny, egrilerini) almak usuly elektrohimiki usulyň giňden ýaýran usuly bolup durýar. Korroziýa hadysasynda döreýän potensialy ölçemek belli bolan usullaryň islendigini ulanyp amala aşyryp bolýar, meselem, katod woltmetrini ýa, has amatlysy, öziýazýan elektron potensiometrini ulanyp koroziýlaşma potensialy ölçäp bolýar. Koroziýaşma potensialy  $E_{kor}$  koroziýanyň tizligine takyk baha berýär. Şeýlede, koroziýanyň tizligini elektrik akymynyň (akuwyň) güýjiniň  $I$ , ýa onuň dykzylygynyň  $j$ , ýa-da onuň dykzylygynyň logarifminiň ululygy esasynda baha berilýär.

Hakyky real şertlere – gurşawyň düzümi, onuň konsentrasiýasy we temperaturasy, nusganyň üstüniň görnüşi we ş.m – laýyk gelýän anod we katod potensiostatiki ýa galwanostatiki polýarlaşan diagrammalar (egriler, çyzgytlar)

islendik metalyň koroziýalaşmagyny doly suratlandyrýarlar. Bu diagrammalar koroziýadan ygtybarly goranmagyň katod, gurban edilýän anod (protektor) we anod usullaryň nazaryýetlerini işläp düzmäge we ol usullary iş ýüzinde amala aşyrmaga mümkinçilik dörettdi.

Potensiostatiki polýarlaşan diagramma galwanostatiki polýarlaşan diagramma bilen deňeşdirende ol has takygrak maglumat berýär. Galwanostatiki polýarlaşan diagramma korroziýalaşma hadysasynyň suratlanmasyny az kem ýoýýar.

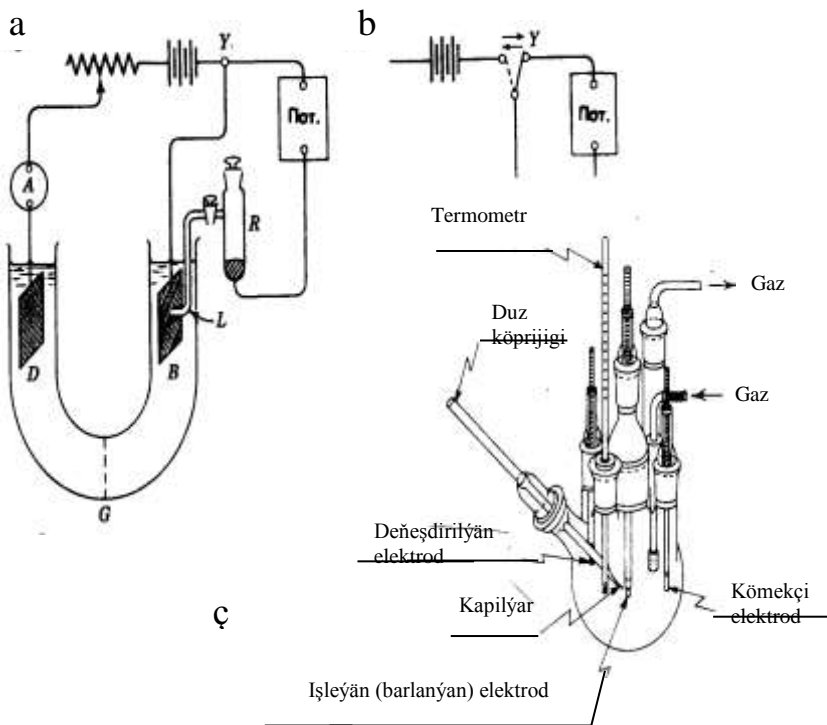
### **Polýarlaşmagyň potensialyny ölçemek.**

Polýarlaşmagyň potensialyny ölçeýän abzalyň shemasy sur. 5,a, abzalaryň hakyky görnüşi bolsa 5,ç sur. görkezilen.

Gyzyklandyryňan metaldan ýasalan elektrodyň „B“ nusgasy „D“ elektroddan gelýän elektrik akymy (akuw) arkaly polýarlaşan. Deňeşdirme „R“ elektrodyň (ýa-da „R“ we „B“ elektrodlaryň arasyndaky duz köprisiniň) „L“ kapilýarynyň ujy „B“ elektrodyň üstüniň golaýynda ýerleşdirilýar. Bu „L“ kapilýar kä wagyt Lugginiň kapilýary diýip hem atlandyrylýar. Kapilýary bu hili ýerleşdirmek elektrolitde güýjenmäniň omiki peselmegi sebäpli potensial ölçelen wagty bolaýjak ýalňyşlygy azaltmaga mümkinçilik berýär. Deňeşdirme elektrody „R“ köpülenç platynadan ýasalýar.

A – ampermetr; D, B, R – degişlilikde kömekçi,  
barlanýan we deňeşdirilýän elektrodlar; G – küpürsi aýna disk;  
L – kapilýar; Пот – potensiostat.





6-nji surat. Korroziýalaşmagyň potensiýalyny ölçeýän abzalyň shemasy (a), ölçemegiň gytaklaýyn usuly üçin yrgyldaýan kontakt (b) we abzalyň doly görnüşi (ç).

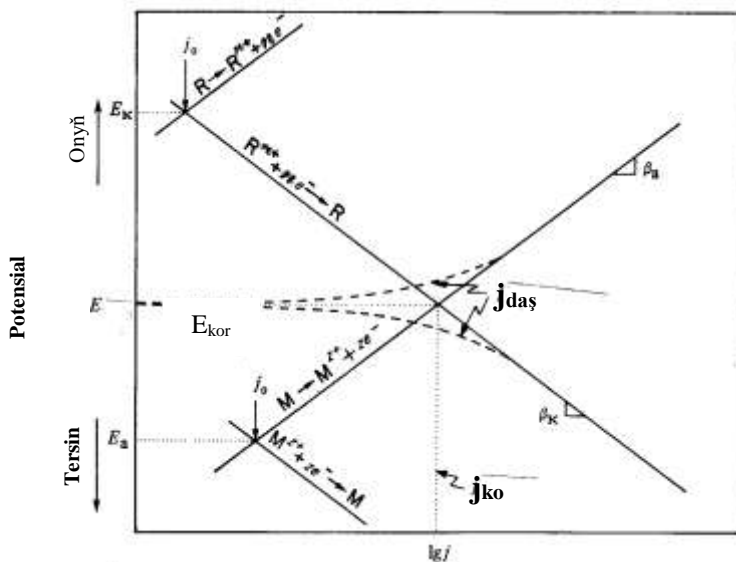
„B“ we „R“ elektrodларыň düzýän elementiniň arasyndaky elektrik iteriji güýji (EIG) elektrik akymynyň (akuwyň) her bir durnukly bolan ulylygyna laýyklykda ampermetr „A“ bilen ölçeýär. Katod ýa anod roluny oýnaýan „B“ elektrodyň polýarlaşmagyny, Woltda, deňşdirmе „R“ elektroda görä akuwyň dürli dykzlygynda ölçelýär. Potensialyň ululyklary, adat bolyşyna laýyklykda, standart wodorod şkala boýunça görkezilýär. Korrozion barlakda bu

usula „polýarlaşmagy ölçemegini göni usuly“ diýilýär. Barlanýan „B“ elektrodyň üsti bilen kapilýaryň „L“ ujynyň aralygynyň ulylygy elektrolitde güýjenmäniň omiki peselmegi sebäpli ölçemelere nätakyklyk getirip bilýär. Bu nätakyklygyň önüni almak üçin abzalyň „Y“ nokadynda yrgyldaýan kontakt goýylýar. Bu kontakt ölçeg geçirilen wagty elektrik akymyny kesýär.

### Passiwlaşmaýan metallaryň potensiostatiki polýarlaşan diagrammasyny gurmak.

Passiwlaşmaýan metallar üçin potensiostatiki polýarlaşan diagrammasy şu görnüşde bolýar (6 sur.).

Bu diagramma birinji gezek Kembrij uniwersitetiniň (Angliýa) alymy U.R.Ewans tarapyndan hödürlendi we onuň adyny göterýär. Berilen korroziýa gurşawynda metallaryň özüni nähili alyp barjaklygyny önünden bilmek üçin bu diagrammanyň gerekligini ol ilkinji bolup subut etdi.



7-nji surat. Passiwlaşmaýan metallaryň potensiostatiki  
polýarlaşan diagrammasynyň görnüşi.

Bu diagrammany gurmak üçin korroziýanyň potensialyny ölçeýän abzal ulanylýar (5,a,ç sur.).

Ilki bilen daşky çeşmeden gelýän elektrik akymy ýok wagty tejribe arkaly korroziýalaşmagyň potensialy  $E_{kor}$  kesgitlenýär. Soň barlanýan metaldan ýasalan iş elektrody „B“ ýa anod ýa-da katod polýarlaşdyrylýar we diagrammanyň 6-nji suratda punktir bilen görkezilen çyzgytyň biri alynýar. Soň bolsa daşky çeşmeden gelýän elektrik akymynyň göbeklerini (polýuslaryny) çalyşyp polýarlaşmagy täzedan gaýtalaýarlar we, netijede, punktir bilen görkezilen beýleki ikinji çyzgyt alynýar.

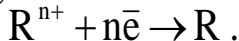
Potensiostatyň kömegi bilen polýarlaşmagy başgaçaýly (potensiostatiki) ýa-da arakesmesiz, dyngysyz (potensiodinamiki) ýerine ýetirmek mümkin.

Korroziýa potensialynyň  $E_{kor}$  oňyn we tersin meýdanlarynda (taraplarynda) potensialyň  $E$  daşky çeşmeden gelýän elektrik akymynyň logarifmasynyň baglanşygyny  $E = f(\lg j_{daş})$  alyp, polýarlaşmak diagrammasy metal  $M$  üçin doly gurulýar.

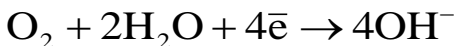
Bu sistemada okisleşýän reaksiýa hökmünde metalyň (elektrod B) eremeği



bolup biler, dikelmek reaksiýasyny bolsa (meselem, D elektroda degişli) simwoliki şeýle ýazmak bolar:

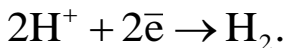


ýelejendirilýän (aerirlenýän) bitarap we aşgaryň suw erginlerinde dikelmek hadysasy



bolýar, emma ýelejendirilmeyän turş (kislota) gurşawlarynda

wodorodyň dikelmegi bolup geçýär:



Islendik korroziýalaşýan metal üçin onuň anod meýdanynda ergine geçýän (okisleşýän) mukdary, katod meýdanynda dikelýän önümleriň mukdaryna ekwiwalentdir (hümmeti deňdir), başgaça aýdanda, metalyň üstüniň islendik meýdanynda anod elektrik akymy  $I_a$  katod elektrik akymyna  $I_k$  deňdir:  $I_a = I_k$ .

Anod meýdanynda elektrik akymynyň dykzlygy  $j_a$  metalyň anod meýdanyň ululygyna  $F_a$  bagly:

$$I_a/F_a = j_a \quad \text{we} \quad I_k/F_k = j_k.$$

Emma  $F_a = F_k$  bolanda  $j_a = j_k$  bolar. Diňe şu şertde anod-katod gatnaşygyň umumy deňlemesini  $I_{daş} = I_a - I_k$  elektrik akymynyň dykzlygynyň arasyndaky gatnaşygyna  $j_{daş} = j_a - j_k$  getirip bolýar.

Eger elektrod elektrik akymynyň ýeterlikli ýokary dykzlygy bilen polýarlaşdyrylan bolsa we ol korroziýanyň potensialyny  $E_{kor}$  bir tarapa  $\approx 100$  mV we köp süşirýän bolsa, onda ters geçýän reaksiýalar ujypsyz bolýar, we, elektrik akymynyň ugryna görä, metalyň üsti doly anod ýa-da katod ýaly işleýär /4,5/. Bu ýagdaýda degişlilikde anod polýarlaşmagy üçin  $j_{daş} = j_a$  we katod polýarlaşmagy üçin  $j_{daş} = j_k$ .

Şoň Tafeliň ýapgytlary  $T_a$  aňlatma

$$\eta = \beta \cdot \lg \frac{j_{daş}}{j_o} \quad (9)$$

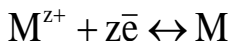
boýunça kesgitlenýär we diagramma geçirilýär. Bu aňlatmada

$\eta = E - E_o$  – wodorodyň zarýadsyzlanmagy /4, jed.4.1, s. 54/;

$\beta$  we  $j_o$  – barlanýan metalyň we korroziýa gurşawyň hemişelikleri.

Soň bolsa tafel ýapgydyň anod učástogyny anodyň deňagramly (çalyşýan) potensialyna  $E_a$  ekstrapolirläp, anod

reaksiýasy



üçin elektrik akymynyň dykzlygyny  $j_{oa}$  tapýarlar.  $j_{oa}$  akuwyň ululygy okisleşmek we dikelmek reaksiýalaryň akuwyň dykzlygy ölçeğinde aňladylan tizligine deňdir. Şu mysalda, tafeliň katod uçastogyny katodyň deňagramly potensialyna  $E_k$  ekstrapolirläp, katod reaksiýasynyň çalyşma elektrik akuwynyň dykzlygy  $j_{ok}$  tapylýar. Tafel ýapgydyň anod ýa-da katod uçastogyny korroziýanyň  $j_k = j_a$  bolandaky potensialyna  $E_{kor}$  ekstrapolirläp,  $F_a = F_k$  şertine laýyk bolan korroziýanyň tizligi  $j_{kor}$  kesgitlenýär.

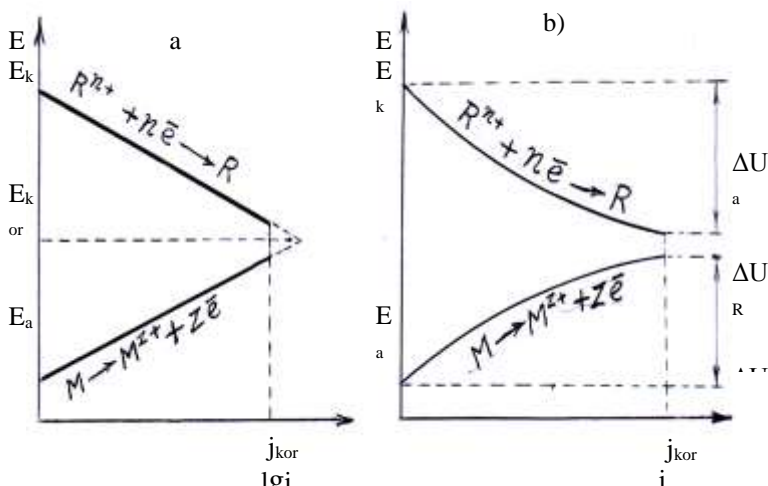
6-nji suratda görkezilen polýarlaşma diagrammasyny şol görnüşinde okamak (ulanmak) biamadrak bolýar. Şu sebäpli ol diagramma 7-nji suratda görkezilen halyna getirilýär we passiwlaşmaýan metallaryň bular ýaly potensiostatiki polýarlaşma diagrammalaryna Ewansyň diagrammalary diýilýär.

Ewansyň diagrammalaryny, amatly ýagdaýlarda, elektrik akymynyň dykzlygynyň  $j$ ,  $A/sm^2$ , derejine elektrik akymynyň güýjini  $I$ , Amper, ulanyp hem gurup bolýar. Bu ýagdaýda baglanşyklar şu görnüşde  $E = f(\lg I)$  we  $E = f(I)$  bolarlar.

$E = f(\lg j)$  we  $E = f(\lg I)$  baglanşyklaryň çyzgytlary (grafikleri) göni bolýar (7,a sur). Olary okamak (analizlemek) aňsat bolýar.  $E=f(j)$  we  $E = f(I)$  baglanşyklaryň çyzgytlary egri bolýar (7,b sur.) olary okamak kynrak bolýar.

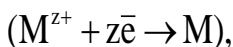
a – potensialyň elektrik akymynyň dykzlygy bilen baglanşygy  
 $E = f(\lg j)$  bolanda;

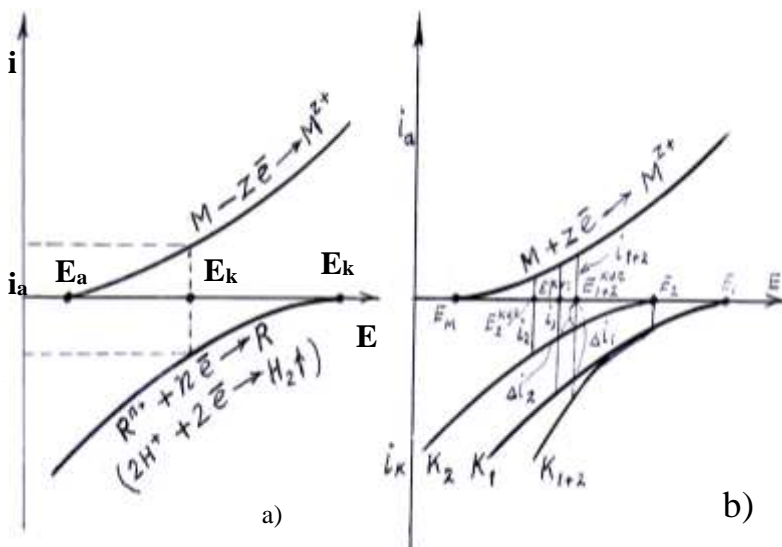
b - potensialyň elektrik akymynyň dykzlygy bilen baglanşygy  
 $E = f(j)$  bolanda.



8-nji surat. Ewansyň diagrammalary.

Ewansyň diagrammasynda (7 sur.) çyzgytyň aşakgy ganaty anod elektrodynyň rolyny oýnaýan metalyň (gysgaça anodyň) korroziýalaşýanyny (ýumrulýanyny) görkezýär. Korroziýalaşmagyň tizligi elektrik akymynyň dykzlygyna  $j_{kor}$  bagly –  $j_{kor}$  uly boldygyça şonçada korroziýanyň tizligi  $K$  uly bolýar. Çyzgytyň ýokarky ganaty bolsa, katod elektrodyň rolyny oýnaýan metalyň üstünde metalyň ionynyň  $M^{z+}$  ýa-da wodorodyň ionynyň  $H^+$  (eger korroziýa wodorod depolýarlaşma astynda geçýän bolsa) dikelmegini görkezýär. Eger katodyň metalynyň üstünde anodyň metalynyň iony  $M^{z+}$  dikelýän bolsa onda ol metal  $M$  katod elektrodyň üstüne çökýär (ýapysýar).





9-nji surat. Şultiniň potentsiostatiki polýarlaşan diagrammalary.

5-nji suratda görkezilen abzalyň kömegi bilen metallaryň korroziýalaşmagynyň potentsiostatiki polýarlaşan diagrammasyny Ewansyň diagrammasyndan üýtgeşik görnüşde hem guryp bolýar (8 sur.). Bu diagrammalar Şultiniň adyny göterýär.

8,a suratda Şultiniň polýarlaşan diagrammasy anod we katod elektrodларыň üstünde geçýän galtaşýan (bir wagtyň özünde geçýän) anod we katod reaksiýalaryň mehanizmini düşündirýär. 8,b suratda bolsa diagramma bir wagtyň özünde iki okslendirijiniň barlygynda metalyň korroziýalaşmagyny suratlandyrýar – korroziýa hadysasyna okslendirijileriň ikisi hem gatnaşýar.

Görnüş i ýaly, Şultiniň diagrammalary korroziýanyň mehanizmi barada köp maglumat berýär, ýöne Ewansyň diagrammalary sada we aýdyn.

## Passiwleşýän metallaryň polýarlaşma diagrammasy.

Güýjenmäniň standart elektrohimiiki hatarynda ýerleşişine görä korroziýalaşmaga örän meýilli (aktiw) bolan, emma iş ýüzinde örän pes tizlik bilen korroziýalaşýan metallara passiw metallar diýilýär.

Bir näçe konstruksiýa metallaryň passiwligi olaryň korroziýa durnuklygynyň tebigi häsiýetiniň esasynda ýatýar. Meselem, Al, Ni, Cr, Ti, poslamaýan polat, molibden, sirkoniý, monel (70 % Ni + 30 % Cu) we başg. passiw metal hasaplanýarlar. Passiwligiň esasynda belli bir gurşawda belli bir metalyň üstünde ilki korroziýanyň önüminden örän ýuwka, dykz we çyýe perde, örtgi emele gelýär. Ol örtgi şol gurşawda korroziýa örän durnukly bolany sebäpli ýumrulmaýar we eremeýär, şeýlelikde metalyň üstüne gurşawyň gelmegini duruzýar (tohtadýar) we metalyň korroziýalaşmagyna ýol bermeýär.

Mysal, alýuminiýiň üstüni pyçak bilen gyrap ýalpyldatsaň ol howada derrew korroziýalaşar. Emele gelen korroziýanyň önümi  $\text{Al}_2\text{O}_3$  alýuminiýiň arassalanan üstüne berk ýapyşyp, örtgi emele getirýär. Ol örtgi howadaky kislorody alýuminiýiň üstüne goýbermeýär we şeýlelikde korroziýany duruzýar. Şeýlede konsentirlenen azot kislotasy ( $\text{HNO}_3$ ) demiriň üstünde örtgi emele getirip ony passiwleşdirýär.

Emma belli bir şertlerde – gurşawyň düzümine, daşky çeşmeden gelýän elektrik akymynyň ululygynyň täsirine we ş.m. – metalyň üstünde emele gelen goraýjy örtgi eräp ýa-da ýumrulyň hem biler. Meselem, aşgar gurşawynda alýuminiýiň üstündäki goraýjy örtgi ereýär.

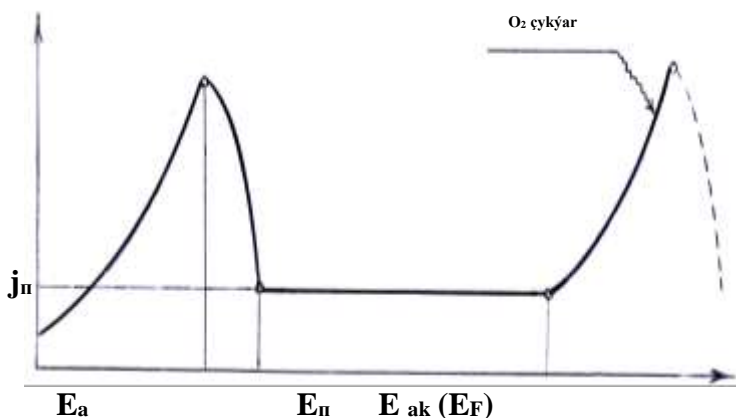
5-nji suratda görkezilen abzal passiwlaşýan metallaryň anod potensiostatiki polýarlaşan diagrammasyny şu görnüşde çyzýar (9 sur.).

Potensial saga, oňyn tarapa süýşende  $E_a - E_n$



aralygynda metalyň anod eremegi – korroziýalaşmagy – ýokarlanýar. Passiwleşmegiň başlaýan potensialyna  $E_n$  ýetende korroziýalaşmak çürt-kesik azalýar – anod reaksiýasynyň tizligi  $j_n$  çenli peselýär we metalyň passiwleşmegi başlanýar. Şu sebäpden elektrik akymyna  $j_n$  doly passiwleşmegiň dykzlylygy diýilýär.  $E_{ak}$  potensiala başgaça Flade – potensial,  $E_F$  ýa-da aktiwleşmegiň potensialy diýilýär.  $E_F$ -dan sähäl çep (katod meýdanyna) süýsseň passiwlik ýagdaýy bozulýar we metalyň anod eremesi ((korroziýalaşmagy) çalt güýçlenýär.  $E_F - E_{dn}$  aralygynda metal özüni passiw alyp barýar – iňňän az ( $j_n$  ulylygyna laýyklykda) korroziýalaşýar.

Eger  $E_{dn}$  ýetilende bolsa, onda artykpassiwlaşmak (transpassiwlaşmak) başlanýar – metal örän ýokary tizlik bilen korroziýalaşyp başlaýar.



10-nji surat. Adaty anod potenciostatiki polýarlaşan diagramma.

$E_a$  – aktiw anodyň potensialy;  $E_n$  – passiwleşmegiň başlamagynyň potensialy;  
 $E_{ak}$  – aktiwleşmegiň potensialy (Flade – potensial);  $E_{dn}$  – artyk passiwleşmek potensialy;  $j_n$  – doly passiwlaşdyrýan elektrik akymynyň dykzlylygy.

Transpassiw ýagdaýyndaky elektord reaksiýalary  $E_a - E_n$  aralygynda geçýän anod reaksiýalaryndan düýp göter üýtgeşik. Transpassiw ýagdaýynda metal (anod) korroziýalaşanda emele gelýän ionlaryň walentligi ýokary we  $O_2$  çykyp başlaýar. Kä bir ýagdaýlarda ikinji gezek passiwleşmek başlanýar ýa-da kislorodyň anoddan çykmagy başlanýar.

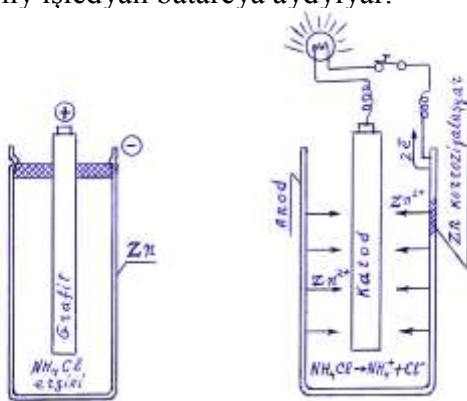
9-nji suratda görkezilen diagramma metalyň diňe aktiw (metalyň korroziýalaşýan) we passiw (metalyň iňňän az korroziýalaşýan) ýagdaýlaryny tapmaga mümkinçilik bermek bilen çäklenmän, eýsem korroziýadan anod goranmagyň amatly parametrlerini kesgitlemäge esas döredýär.

Ýokarda getirilen potensiostatiki polýarlaşan diagrammalarynyň okalyşyny we ulanylyşyny öz ýerlerinde jikme-jik serederis.

## § 4. Elektrohimiiki hadysalar.

### Gury elemente meňzeşlik.

Gury element diýip jübi çraýjygy ýakýan, magnitofony we radiony işledýän batareýa aýdylýar.



11-njy surat. Gury element.

**Bellik.** Entäk elektrik akymynyň tebigaty anyklanmadyk döwri, elektrik akymynyň ugry, oňyndan tersin göbege (polýusa) tarp diýip şertli kabul edilen. Bu düşünje häzir hem öz güýjini saklamagyny dowam edýär. Emma hadysany aýdin düşündirmek maksady bilen surat 10, 11, 12, 13, 14 we 15-de elektronlaryň  $\bar{e}$  akymy bilgeşleýin tebigi ýagdaýyna laýyk ugra görkezildi.

Korroziýa hadysasy köpülenç elektrohimiiki hadysalary bolup durýar. Suw ýa-da beýleki elektrik akymyny (akuwy) geçirýän gurluşlarda – elektrolitlerde – elektrohimiiki hadysalar edil gury elementlerdäki hadysalar ýaly bolup geçýär.

**Gury elementiň gurluşy.** Sinkden ýasalan silindrik gabyň merkezinde grafit taýajygy ýerleşdirilen. Sink gabyň içine hlorid ammoniň  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ergini gululan. Bu sistemada grafit taýajygy bir elektrodyň, sink gabyň özi beýleki elektrodyň, hlorid ammoniý bolsa elektrik akymyny geçirýän elektrolitiň rollaryny oýnaýarlar (10-njy sur.).

Üst meýdany köpeltmek üçin hlorid ammoniýa doldyryjy grafit ownuklary we depolýarlaşdyryjy gaty dioksid margans  $\text{MnO}_2$  hem goşulýar. Emma olaryň hadysa bolan täsirlerine bu ýerde seredilmeýär.

Bu ýagdaýda iki elektrody bir biri bilen akuwy geçirýän sim we oňa goşulan elektrik çyrajygy (daşky zyhjyr) arkaly birleşdirseň, onda daşky zynjyrdan elektrik akymy akyp başlaýar. Çyrajygyň ýanmagy muňa şaýatlyk edýär.

Bu elektrik akymy nä sebäpden emele geldi we nädip döredi? Bu elektrik akymynyň metallaryň korroziýalaşmagyna nähili degişli ýeri, näme dahly bar? Bu soraglara gury elementiň elektrodларыny daşky zynjyr bilen elektriki birleşdirilende ol elektrodларыň üstünde bolup geçýän himiki takygy, elektrohimiiki reaksiýalar jogap berýär.

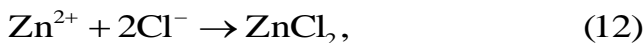
Hlorid ammoniý gury elementde şu görnüşde dissosirlenýär:



Elektrodlar daşky zynjyr arkaly elektriki öz ara birleşdirilende Zn öz iki sany elektronyny metalda eýesiz, „ýetim“ galdyryp, ion görnüşinde elektrolite geçýär:

$$\text{Zn} - 2\bar{e} \rightarrow \text{Zn}^{2+} \quad (11)$$

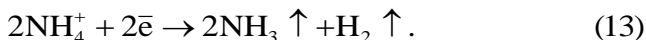
Elektrohimiýada bu reaksiýa (11) sinkiň okislenmesi, ýa-da eremegi, ýa-da korroziýalaşmagy diýilýär. Soň bolsa şu reaksiýa geçýär:



bu ýerde  $\text{ZnCl}_2$  – sinkiň korroziýasynyň önümi.

Sinkiň metalda eýesiz galdyran iki elektrony daşky zynjyr boýunça grafit elektrodyna barýar. Şeýlelikde hut şol eýesiz galan elektronlaryň daşky zynjyr boýunça hereketi elektrik akymyny döredýär. Görünip dur, metalyň (biziň mysalymyzda, sinkiň) ionlaşyp eräp, başgaça korroziýalaşyp, ýumrulmagy elektrik akymyny döredýär. Diýmek, elektrohimiki korroziýa hadysasynda metalyň korroziýalaşmagy we elektrik akymynyň döremegi öz ara aýrylmasyz baglanşykly.

Grafit elektrodyň üstünde bolsa şu dikelmek reaksiýasy geçýär:



Bu reaksiýada wodorod we ammiak  $\text{NH}_3$  dikeldiler.

Korroziýalaşýan metalyň berýän (eýesiz galdyran) elektronlaryna eýelik edýän bölejige (biziň mysalymyzda, wodorodyň ionyna  $\text{H}^+$ ) depolýarlaşdyryjy (zarýadsyzlandyryjy, zarýadsyzlanmak) diýilýär – wodorod depolýarlaşdyryjy, wodorod depolýarlaşmak. Depolýarlaşdyryjy hökman  $\text{H}^+$  bolmaly däl. Oňyn zarýadly iony (meselem,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{Fe}^{2+}$  we ş.m.) zarýadsyzlandyryýan tersin zarýadly ion (meselem,

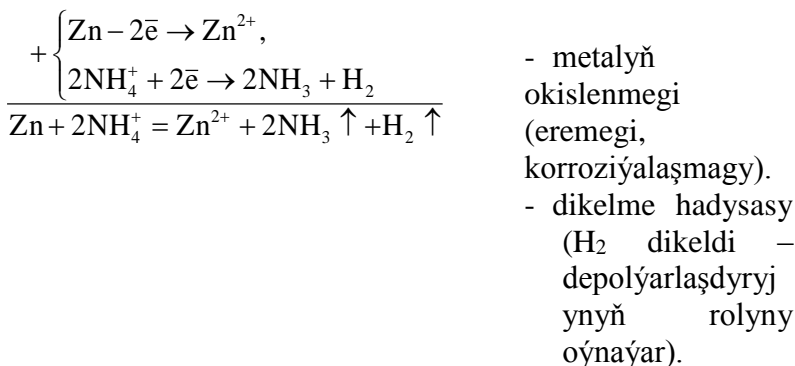
$O^{2-}, Cl^{-}, OH^{-}$  we ş.m.) hem depolýarlaşdyryjy bolup bilýär – kislorod depolýarlaşdyryjy, kislorod depolýarlaşmak.

Katod (biziň mysalymyzda, 10-nji suratda – grafit) elektrodyň üstünde geçýän reaksiýa (13) katod reaksiýasy diýilýär. Anod (10 suratda – Zn) elektrodyň üstünde geçýän reaksiýa (11) anod reaksiýasy diýilýär.

Oňyn zarýadlanan iona ( $H^{+}, Zn^{2+}, Fe^{2+}, Cu^{2+}$  we ş.m.) kation diýilýär – olar katod elektrodyna tarap hereket edýärler.

Tersin zarýadlanan iona ( $O^{2-}, Cl^{-}, OH^{-}$  we ş.m.) anion diýilýär – olar anod elektrodyna tarap hereket edýärler.

Okisleşmek (11) we dikeltmek (13) reaksiýalary bir wagtyň özünde bolup geçýärler. Ol reaksiýalary goşup okislenme – dikelme reaksiýasyny tutuşlygyna ýazyp bolar:



(14)

Şu ýerde bir meseläni takyklalyň. Ýokarda metal Zn eräp elektrolite geçende ol ýöne  $Zn^{2+}$  ion görnüşinde bolýar diýip aýdyldy. Emma bu beýle däl – erän Zn elektrolitiň suw erginine geçende ol gidratirlenen ion  $Zn^{2+} \cdot nH_2O$  görnüşine öwrülýär – sinkiň ionlary suwyň molekulalaryny özüne dartýar. Bu ergindäki metallaryň ionlarynyň onuň gazdaky ionlary bilen

deňeşdireniňde aýratynlygy bolup durýar. Gazlarda metalyň ionlary gidratirlenmeýärler. Gidratlaşan suwuň mukdary näbelli we ol suw bolup geçýän himiki reaksiýalara gatnaşmaýar. Şu sebäpden gidratlaşan suw hasaba alynmaýar we  $Zn^{2+} \cdot nH_2O$  deregine ýöne  $Zn^{2+}$  ýazylaýýar.

Elementde elektrik akymy näçe köp bolsa, şonçada Zn köp korroziýalaşýar. Bu baglansyk Faradeiň kanuny (6) boýunça hasaplanýar.

Eger elementiň elektrodлары gysga birleşdirilse, onda Zn elektrodyň eremegi we onuň köp ýeriniň deşilmegi bir näçe sagatyň dowamynda bolup geçýär. Başgaça aýtsak, eger gury elementiň daşky zynjyrynyň elektrik garşylygy R nula deň ýada örän ýakyn bolsa ( $R \rightarrow 0$ ), onda Omyň kanuny boýunça elektrik akymynyň güýji I örän uly bolar ( $I \rightarrow \infty$ ). Bu ýagdaýda Omyň kanunyndan:

$$I = \frac{U}{R} \quad (15)$$

görnüşü ýaly elektrik akymyň güýji I örän uly bolar:  $I \rightarrow \infty$ . Bu ýagdaýda Faradeiň kanunyndan (6) görnüşi ýaly korroziýalaşan metalyň massasy  $\Delta m$  örän köp bolar – korroziýanyň tizligi örän ýokary bolýar.

Eger gury elementiň daşky zynjyry öz ara elektriki birleşdirilmedik (açyk) bolsa, onda  $R \rightarrow \infty$  we  $I \rightarrow 0$  bolarlar we metal korroziýalaşmaýar – Zn ýyllar dowamynda zaýalanman (korroziýalaşman) durýar.

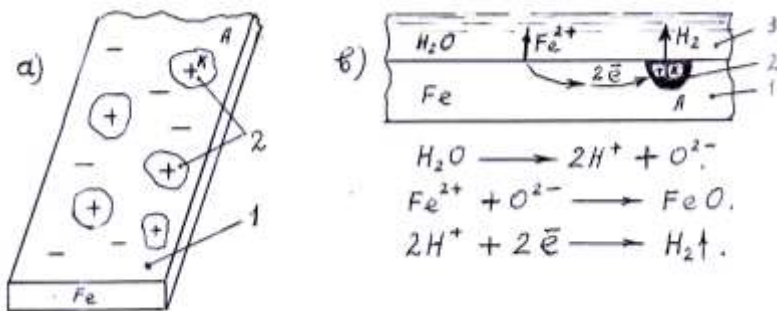
Şu ýerde iş ýüzinde örän köp duş gelinýän bir wajyp meselä seredeliň.

Gury elementiň daşky zynjyry açyk bolanda-da sinkiň korroziýalaşmagy iňňän az tizlik bilen dowam edýär. Bu näme üçin şeýle bolýar? Ýüzleý seretsek bu hadysa ýokarda getirilen nazaryýete ters gelýän ýaly – elektrik akymy ýok bolsa Zn eräp ionlaşyp korroziýalaşmaly däl ahryn. Emma nazaryýete ters gelýän zat ýok. Sebäbi iş ýüzinde 100 % arassa metal ulanmak mümkin däl. Arassa metaly öndürmek – bu gymmatbaha

tehnologiýa. Arassa metal çykgynsyz ýagdaýlarda gerek bolanda öndürilýär.

Tehnikada ulanylýan metallaryň, şol sanda gury elementde ulanylýan sinkiň düzüminde elmydama del goşundylar, meselem, başga bir metalyň kristallary, ýa-da ownujyklary, grafitiň ownuk bölejikleri we ş.m. bolýarlar.

Bular ýaly arassa däl metalda esasy metalyň üsti bir elektrodyň A, goşundynyň üsti bolsa beýleki elektrodyň K rollaryny oýnaýarlar (11 sur.). Bular ýaly metalyň üsti gury bolsa (11,a sur.) onda ýerli elektrik akymy  $\bar{e}$  we onuň bilen baglanşykly korroziýa döremeýär. Emma bu metal elektrolite (suwa ýa-da suw erginine) çümdürilse (11,b sur.), onda onuň üst meýdanyna köp sanly mikrogalwaniki elementler döreyär we mikroelektrodlaryň A we K arasynda elektronlaryň akymy esasy metalyň göwrümünde akyp başlaýar. Şeýlelikde tersin alamatly elektrodyň A (anod) metalyňyň eräp ýumrulmagy (korroziýalaşmagy) başlanýar. Ýatlalyň, gury elementde Zn elektrody daşky zynjyryň açyklygyna garamazdan elmydama elektrolit (hlorid ammoniý) bilen „öllenip“ dur. Şu sebäpden daşky zynjyr açyk bolandada arassa däl Zn elektrodyň üstünde mikroelementleriň işläp durmagy zerarly Zn korroziýa sezewar bolýar. Bu ýagdaýda döreyän elektrik akymyna „ýerli (lokal) elektrik akymy“ diýilýär, bu akymy döredýän mikroelementlere bolsa „ýerli (lokal) elementler“ diýilýär.



12-njy surat. Metalyň üstünde mikroelektrodlaryň

ýerleşişleriniň shemasy.

1 – esasy metal; 2 – ownuk goşundylar; 3 – elektrolit (suw);  
A – anod; K – katod.

Ýokarda aýdylanyndan dürli örtgileri ulanyp metallary elektrohimi korroziýadan goramagyň esasynda ýatan şeýle nazaryýet gelip çykýar: arassa däl metallaryň üstünde ýerli mikrogalwaniki elementler döremez (emele gelmez) ýaly we olar bilen baglanşykly korroziýanyň önüni almak üçin metallaryň üsti gury bolmaly. Başgaça aýdanda, metallaryň üstüne elektrolitiň barmazlygyny üpjün etmeli.

Häzirki wagtda metalyň üstüne elektroliti ygtybarly goýbermeýän örtgiler (lak – kraska we metal örtgileri, silikat we polimer örtgileri we baş.) bilen metalyň üstüni örtmek elektrohimi korroziýadan granmagyň giňden ýaýran usullarynyň biri bolup durýar.

Emma ýokarda getirilen delilleriň esasynda ideal arassa metallar elektrolit gurşawynda korroziýalaşmaz diýip çykarylan netije hem ýalňyş bolar [4].

Dogry, ýokary arassalanan Al we Mg tehniki Al we Mg bilen deňşdireniňde deňiz suwynda we kislotada has durnukly. Tehniki Zn bilen deňşdirelende ýörite arassalanan Zn duz kislotasynda HCl örän az korroziýalaşýar. Emma arassa metallar düýbinden korroziýalaşmaýar diýmek düýbinden ýalňyş. Sebäbi ýerli elementler gurşawyň we metalyň üstüniň temperaturalarynyň we beýleki parametrleriniň üýtgemegi zerarly metalyň üstünde ýerli galwaniki elementler döreýärler [4].

Meselem, küpürsi pos demiriň gidratlaşan oksid gatlagy bilen örtilen demiriň ýa-da poladyň üsti ýelejidirilen (aerirlenen, kislorod bilen doýrylan) suwda posyň öýjükleriniň astyndaky demiriň ýa-da poladyň üsti tersin elektrodlar bolup durýar (bu ýerde  $O_2$  ýok ýa-da örän az), posyň açyk, kislorod bilen galtaşýan meýdanlary bolsa oňyn elektrodlar bolup



durýar. Bular ýerli mikroelementleri düzýär we ol ýerlerde korroziýalaşmak hadysasy döreýär. Elektrodларыň oňyn we tersin meýdanlary (uçastoklary) korroziýa hadysasynyň dowamynda ýerlerini çalyşýarlar we metalyň üsti boýunça süýşýärler [4, 5] (15-iň surat düşündirişine hem seret).

Şeýlelikde, ýokary arassa demiriň kislorod bilen doýan suwda korroziýalaşmagynyň tizligi iş ýüzinde tehniki demiriň korroziýalaşmagynyň tizligine deň. Emma kislota gurşawynda korroziýalaşmagyň tizligi tapawutlanýar. Sebabi bu ýagdaýda tehniki metaldaky goşantlar ýerli elementleriň elektrodларыnyň rolyny oýnaýarlar.

Galwaniki elementde şol elementi düzýän elektrodларыň metallarynyň we elektrolitiň tebigatlaryna baglylykda şol gury elementde geçýän reaksiýalara (10), (11), (12) we (13) hut meňzeş reaksiýalar geçýär. Başgaça, gury we galwaniki elementlerde geçýän korroziýa hadysalary öz ara meňzeş.

Ýokarde seredilen gury elementiň özi hem galwaniki elementiň bir görnüşi bolup durýar.

## **§ 5. Anody we katody kesgitlemek.**

Elektrolite çümdirilen iki sany elektrik geçiriji simlerden ýa-da plastinkalardan (elektrodlardan) ybarat bolan sistema galwaniki element diýilýär (12 sur.).

Bu sistema 1791-nji ýylda elektrohimiýa ugrundan öz geçiren ylmy barlagларыnyň netijeleini edebiýatda çap edip ýaýradan Bolonýa şäherinde (Italiýa) dogylan dünýa belli meşhur alym Luiji Galwaniniň hormatyna onuň ady dakylan.

Galwaniki element himiki energiýany elektrik energiýasyna öwürýär. Eger elementiň elektrodларыny pes elektrik garşylygy bolan sim bilen birleşdirseň, onda ol simde elektrik akymy döreýär. Dörän elektrik akymynyň ugry barada

10-nji surat üçin berilen bellige serediň.

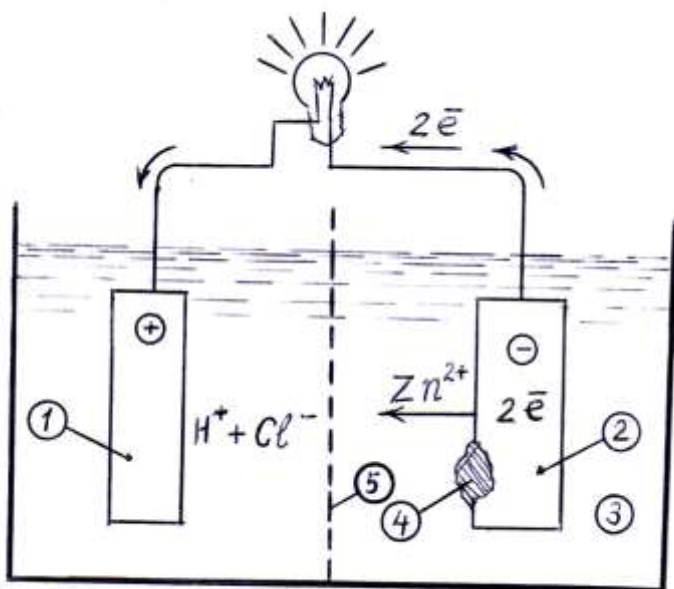
Metalda elektrik akymyny tersin zaryadlanan elektrodларыň belli bir ugra hereketlenmesi döredýär, elektrolitlerde elektrik akymyny diňe oňyn we tersin zaryadlanan ionларыň (meselem,  $\text{Fe}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{O}^{2-}$ ,  $\text{Cl}^-$ ,  $\text{OH}^-$  we ş.m.) belli bir ugra hereketlenmesi döredýär, gazlarda bolsa elektrik akymyny şol oňyn we tersin zaryadlanan ionlar we, has hem gazyň plazma halynda, elektronларыň belli bir ugra hereketlenmeleri döredýärler. Ionyň emele getirýän elektrik akymynyň ululygy onuň elektrolitde hereketlenmek ukybyna we onuň elektrik zaryadyna bagly.

Elementiň elektrolitinde hereketlenýän oňyn we tersin ionларыň döredýän elektrik akymларыnyň jemi hemişe elektronларыň metaldaky (daşky zynjyrdaky) elektrik akymynyň jemine deňdir. Metalda we elektrolitde akýan elektrik akymларыnyň güýjiniň  $I$ , güýjenmesiniň  $U$  we garşylyklарыnyň  $R$  öz ara baglanşyklary Omyň kanunyna (14) tabyndyrlar.

Galwaniki elementiň elektrodларыnyň üstünde bir wagtyň özünde şeýle atlandyrylan anod we katod reaksiýalary bolup geçýär.

Anod hadysasy ýa-da reaksiýasy diýip metalyň hümmetiden (höziriden, gymmatyden, ekwiwalent) mukdarda öz elektronyny metalda galdyryp, gidratirlenen ion görnüşinde ergine (elektrolite) geçmegine aýdylýar. 12-nji suratda mysal hökmünde Zn elektrodynyň metaly ionlaşyp  $\text{Zn}^{2+}$  elektrolite geçýär we öz iki elektronyny  $2e^-$  metalda eýesiz galdyrýar.

1 – katod elektrody – anod elektrodyň metalyna görä asylyrak metal, meselem, eger anod elektrody Zn bolsa, onda Fe, Cu katod bolup bilerler; 2 – anod elektrody, meselem Zn; 3 – elektrolit, meselem HCl; 4 – anod elektrodynyň metalynyň (Zn) korroziýa önümi; 5 – küpürsi aýna gözenek köpürisi (gözenekler örän kiçi, ergini öz üstünden geçirmeýär, emma ionlary geçirýär).



13-nji surat. Galwaniki element.

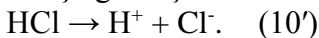
Katod hadysasy ýa-da reaksiýasy diýip metalda galan artyk elektronlary (12 sur. ionlaşan  $\text{Zn}^{2+}$  sinkiň taşlap giden  $2\bar{e}$  elektronlaryny) nähili hem bolsa bir atomlaryň, molekulalaryň ionlarynyň (depolýarlaşdyryjynyň) kabul edip katod elektrodynyň üstünde dikelip bilmegine aýdylýar.

Bitarap (neýtral) gurşawlarda geçýän korroziýada köpülenç elektrolitde erän kislorod – takygy onuň iony  $\text{O}^{2-}$  – depolýarlaşdyryjy bolup hyzmat edýär. Kislota (turş, turşydy) gurşawynda geçýän korroziýada depolýarlaşdyryjy hökmünde, adadta, wodorodyň iony  $\text{H}^+$  hyzmat edýär.

Indi, galwaniki elementde geçýän hadysalary gury elementde geçýän hadysalar bilen deňeşdirip göreliliň.

12-nji suratda görkezilen galwaniki elementde

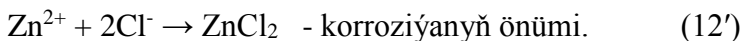
elektrolit HCl şu görnüşde dissosirlenýär:



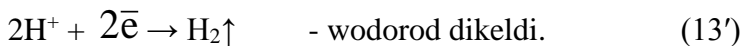
Sink elektrodyň metaly ionlaşyp  $\text{Zn}^{2+}$  öz iki elektronyny  $2\bar{e}$  taşlap (galdyryp), elektrolite geçýär:



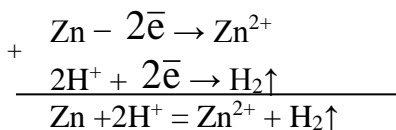
Soň bolsa şu reaksiýa geçýär:



Beýleki elektrodyň 1 (12-nji sur.) üstünde dikelme reaksiýasy geçýär:



(11') we (13') reaksiýalary jemläp, alarys:



Görüşimiz ýaly degişli reaksiýalar (10, 10'); (11, 11'); (12, 12'); (13, 13') we (14, 14') bir birine meňzeş.

Netije, galwaniki we gury elementlerdäki korroziýanyň mehanizmi we kinetikasy bir meňzeş.

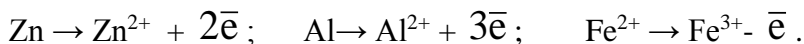
Indi galwaniki elementiň haýsy elektrody katod we haýsy elektrody anod bolýanlygyny kesgitläliň.

Haýsy elektrodda dikelme reaksiýasy geçýän bolsa, başgaça, elektronlar metaldan ergine geçýän (barýan) bolsa, ol elektroda k a t o d diýilýär. Katod reaksiýalaryň mysallary:



Bularyň her biri himiki manyda dikelmek reaksiýasy bolup durýar.

Haýsy elektrodda okislenme reaksiýasy geçýän bolsa, başgaça, elektronlar erginden metala geçýän (barýan) bolsa, ol elektroda a n o d diýilýär. Anod reaksiýalaryň mysallary:



Bularyň her biri himiki manyda okislenmek reaksiýasy bolup durýar. Metallaryň korroziýalaşmagy adadta hut anodda bolup geçýär, başgaça, anod elektrodyň rolyny oýnaýan metal korroziýalaşýar [4].

Katoda golaý gatlak az-owlak aşgarlansa, onda bu kä wagd amfoter metallaryň (Al, Zn, Pb, Sn) ikilenç korroziýalaşmagynyň sebäbi bolup biler. Bu metallar kislotalarda we aşgarlarda çalt korroziýalaşýarlar.

Galwaniki elementde katod oňyn polýus (göbek) hasaplanýar, anod bolsa – tersin.

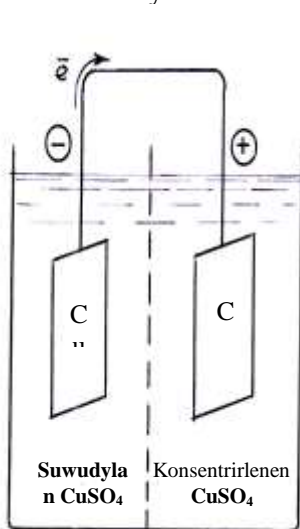
Eger elementde elektrik akymy daşky çeşmeden (generatordan ýa bataryýden) getirilýän bolsa, onda dikelmek hadysasy daşky elektrik çeşmäniň tersin polýusyna birleşdirilen elektrodyň üstünde geçýär – bu elektrod katod bolup hyzmat edýär. Generatoryň oňyn polýusyna birleşdirilen elektrod bolsa anod bolup hyzmat edýär. Bu kesgitleme galwaniki elementiň özi elektrik akymyny döredende-de ýa-da oňa daşky çeşmeden elektrik akymy berilende-de öz güýjini saklaýar.

### **Galwaniki elementleriň görnüşleri.**

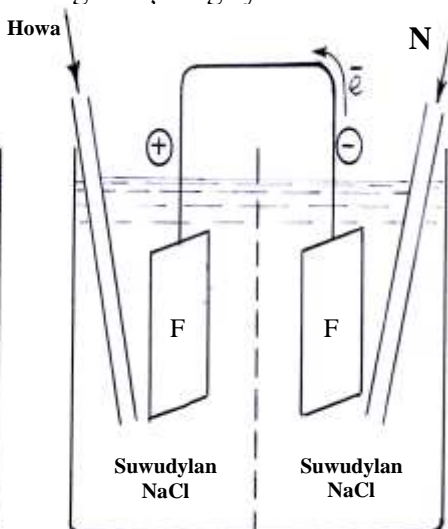
Korroziýa hadysasyna gatnaşýan galwaniki elementleriň üç sany esasy görnüşleri bar: 1) Elektrodлары dürli bolan element; 2) Konsentrasiýa element we 3)

Termogalwaniki element.

1) Elektrodлары dürli elemente ýokarda seredilen (10 we 12 sur.) galwaniki elementler girýär. Iş ýüzinde elementiň bu görnüşine üstünde elektrik akymyny geçirýän goşundylary bolan metal (11 sur.), mis truba birleşdirilen demir truba, gäminiň tutuş polat korpusy bilen kontaktlaşýan dartyjy bürünç wint we ş.m. girýärler. Üsti galdylyan metalyň ýakyp ýumuşadylan metal bilen kontaktlaşýan ýerinde, metalyň dänejiğiniň (zerno metala) çägi şol dänejige kontaktlaşan ýerinde, metalyň bir tarapa ugrygan monokristally onuň başga tarapa ugrygan monokristally bilen kontaktlaşan ýerinde mikrogalwaniki elementler döreyärler. Bular ýaly elementler hem elektrodлары dürli elementiň görnüşine girýärler.



14-ni surat. Duzly konsentrasion



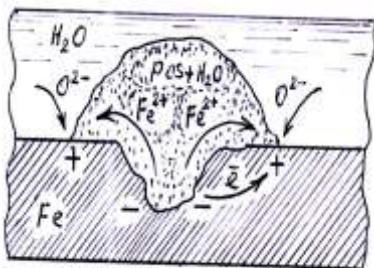
15-nji surat. Aýry aýrylykda ýelejendirilýän

2) Konsentrasion elementriň iki elektrody hem şol bir metaldan bolýar, emma elektrodларыň her biri düzümi dürli bolan elektrolite (ergine) çümdirilen bolýar, başgaça, düzümi

dürli ergin bilen kontaktlaşýarlar. Öz nobatynda, konsentrasion elementiň iki görnüşi bar: a) duzly konsentrasion element (14 sur.) we b) aýry aýrylykda (differensial) ýelejendirilýän (aerasiýa, aerirlenýän) element (15 sur.).

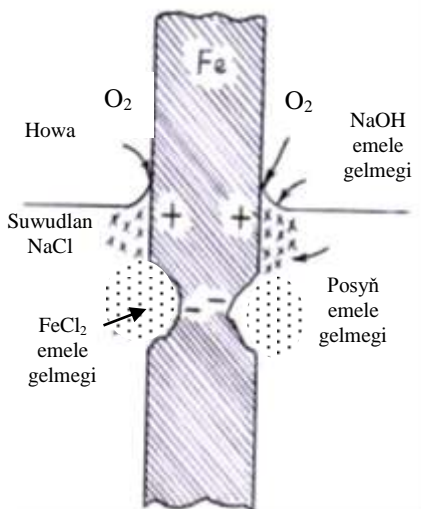
Duzly konsentrasion elementde (14 sur.) bir mis elektrod misiň sulfatynyň  $\text{CuSO}_4$  konsentrlenen erginine çümdirilen, beýleki mis elektrod bolsa şol misiň sulfatynyň suwudylan erginine çümdirilen. Şu iki mis elektrody daşky elektrik zynjyr bilen birikdirseň, onda suwudylan ergine çümdirilen mis elektrod (anod) eräp (korroziýalaşyp) başlar we daşky zynjyrdan elektrik akymy akyp başlar. Anodda eräp ionlaşan  $\text{Cu}^{2+}$  mis konsentrlenen ergine çümdirilen beýleki mis elektrodyň (katod) üstünde çöker. Elektrodларыň üstünde geçýän reaksiýalaryň ikisi hem ahyr soňy elementiň erginleriniň konsentrasiýalarynyň deňleşmesine alyp gelýär.

Differensial ýelejendirilýän elementiň iş ýüzinde uly ähmiýeti bar. Bu elementiň mysaly hökmünde natriýhloryň  $\text{NaCl}$  suwudylan erginine (elektrolite) çümdirilen iki demir  $\text{Fe}$  elektroddan ybarat elementi görkezseň bolar (15-nji sur.). Bu elementiň bir elektrodynyň (katod) çümen erginini howa bilen ýelejendirip, ol ergin howanyň kislorody  $\text{O}_2$  bilen doýrulýar, beýleki elektrodyň (anod) çümen erginini azot  $\text{N}_2$  bilen ýelejendirip, ol erginde bar bolan, erän kislorod kowulýar, aýrylýar. Elektrolitdaky kislorodyň konsentrasiýalarynyň dürli bolmagy potensiallaryň tapawudynyň emele gelmegini döredýär, netijede elektrik akymy döreýär. İş ýüzinde bular ýaly galwaniki elementiň döremegi ýşlarda (в щелях) metalyň ýumrulmasyny döredýär (yş korroziýasy). Yş korroziýa turbalary birleşdirýän hyrly seplerde, ýylylykçalşyjlaryň truba desseleriniň truba gözenegine birleşen ýerlerinde we başga suňa meňzeş ýerlerde döreýär. Sebäbi kislorodyň konsentrasiýasy yşda az, yşyň daşynda bolsa köp.



16-nji surat. Demiriň  
üstünde pos bolan ýagdaýda  
differensial ýelejendirilýän

Posyň  
astyndaky  
metalyň ýara  
görnüşinde  
ýumrulmagy,  
korroziýalaşma  
gy (16 sur.) we  
ergin bilen  
howanyň  
bölünýän  
çägindäki  
korroziýa (17  
sur.) hem  
kislorodyň  
konsentrasiýasy  
nyň bir meňzeş  
däldigi bilen  
düşündirilýär.



17-njy surat. Ergin bilen  
howanyň çägindäki korroziýa –  
differensial ýelejendirilýän  
elementiň mysaly.

Metalyň pos ýa-da başga korroziýanyň gaty önümi bilen  
örtülen ýerleriniň üstüne kislorodyň gelmegi ýuwka perde bilen  
örtülen ýa-da ol perdeler ýok ýerleri bilen deňşdireniňde kyn.



Differensial ýelejendirilýän elementler köpülenç poslamaýan polatlaryň, alýuminiýiň, nikeliň we başga passiw metallaryň suw gurşawynda, meselem, deňiz suwunda ýara (ýazwa) ýa-da yş korroziýalaşmalarynyň sebäbi bolýarlar.

3) Termogalwaniki elementlerde şol bir metaldan, emma temperaturalary öz ara deň bolmadyk elektrodlar düzümi bir meňzeş bolan ergine çümdirilen. Bu elementler entäk doly öwrenilmedik [4]. Bular ýaly galwaniki element ýylylykçalyşyjylarda, bug kotýollarynda, çümdirilen gyzdyryjylarda we şulara meňzeş enjamlarda döreýär.

Misiň sulfat ergininde  $\text{CuSO}_4$  mis elektrod has ýokary temperaturada katod elektrodynyň rolyny oýnaýar, pes temperaturada bolsa – anod elektrodynyň rolyny oýnaýar [4]. Eger element gysga birleşdirilse, onda mis gyzgyn elektrodyň üstünde çökýär, sowuk elektrod bolsa ereýär (korroziýalaşýar). Gurşun Pb hem özüni şular ýaly alyp barýar, emma kümüş Ag elementiň polýuslary tersine bolýar: kümüş sowuk elektrodyň üstünde çökýär, gyzgyn elektrod bolsa ereýär (korroziýalaşýar, ýumrulýar). Suwudylan we ýelejendirilen NaCl ergininde gyzgyn demir elektrod anod bolup durýar (korroziýalaşýar), emma bir näçe sagatdan soň – erginiň ýelejendirilişine, garyşdyrmanyň tizligine we elektrodларыň gysga birleşdirilmesine baglylykda – öz polýusyny üýtgetmegi mümkin [4].

Iş ýüzinde korroziýa hadysasy bir wagtyň özünde elementleriň üç görnüşi bilen baglanşykly bolmagy hem mümkin. Bu çaklamany gelejekgi ylmy barlaglar anyklar.

Biz elektrohimiiki korroziýany emeli ýasalan galwaniki elementleriň kömegi bilen öwrenýäris. Emma galwaniki elementler iş ýüzinde maşynlaryň, apparatlaryň şaýlarynyň arasynda özi döreýär. Sebäbi öz ara galtaşýan şaýlar dürli metaldan ýasalan, aýratyň şaýlar arassa däl we ş.m. Ýöne emeli galwaniki elementlerde korroziýanyň mehanizmne we kinetikasyňa düşünp, korroziýanyň garşysyna aýgytly

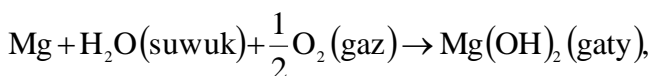
göreş alyp barmagyň usullaryny işläp düzmek mümkin.

## **§ 6. Korroziýanyň geçmeginiň termodinamiki mümkinçiligi we elektrodларыň potensiallary.**

### **Gibbisiň energiýasynyň üýtgemegi.**

Islendik himiki reaksiýasynyň, şu sanda metalyň daşky gurşaw bilen reaksiýasynyň, geçmek mümkinçiligi Gibbisiň energiýasynyň  $\Delta G$  üýtgemegi bilen kesgitlenýär.

$\Delta G$  tersin ululygy näçe köp bolsa reaksiýanyň geçmeginiň termodinamiki mümkinçiligi şonça-da köpeliýär. Mysal üçin  $25^{\circ}\text{C}$  geçýän şu reaksiýa seredeliň:

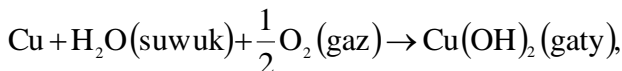


$$\Delta G^0 = -142600 \text{ kal} = -597037,68 \text{ J} \approx -0,597 \text{ MJ}.$$

Bu ýerde  $\Delta G^0$  – reaksiýa gatnaşýan maddalaryň standart ýagdaýlaryny (hallaryny) aňladýar.

Bu reaksiýada Gibbisiň energiýasynyň  $\Delta G^0$  tersin bahasynyň (ulylygynyň) örän uly bolmagy magnynyň suw we kislorod bilen reaksiýasynyň geçmeginiň ähtimallygynyň ýokarydygyna şaýatlyk edýär (görkezýär).

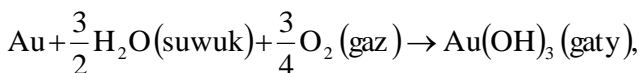
Başga tarapdan, Mg deregine Cu bolsa onda:



$$\Delta G^0 = -28600 \text{ kal} = -119742,48 \text{ J} \approx -0,120 \text{ MJ}.$$

Reaksiýanyň geçmeginiň mümkinçiligi pes (az). Diýmek, kislorod bilen doýgunlaşdyrylan (aýrirlenen) suwda musň korroziýalaşmagy magniý bilen deňeşdirilende az.

Beýleki reaksiýa üçin:



$$\Delta G^0 = +15700 \text{ kal} = +65732,76 \text{ J} \approx +0,066 \text{ MJ}.$$

Gibbisiň energiýasynyň üýtgemegi oňyn - bu reaksiýanyň geçmekliginiň mümkin dälidigini görkezýär, başgaça aýdanda, altyn suw gurşawynda korroziýalaşyp,  $\text{Au}(\text{OH})_3$  birleşmäni emele getirip bilmeýär.

Bellemek wajyp, korroziýanyň termodinamiki mümkinçiligi korroziýa hadysasynyň tizliginiň ölçegi bolup bilmeýär.  $\Delta G$  ýokary tersin bahasyna hemişe korroziýanyň ýokary tizligi laýyk gelmeýär, emma eger  $\Delta G$  energiýasy oňyn bolsa, onda berilen şertlerde reaksiýanyň geçmeýigini tassyklap bolar.  $\Delta G$  tersin bolanda dürli faktorlaryň täsirlerine baglylykda korroziýa (reaksiýa) ýokary ýa-da pes tizlik bilen hökmän geçip biler. Başgaça  $\Delta G$  tersin bolsa korroziýa hökmän geçýär.

Korroziýanyň elektrohimiiki mehanizminiň nuktaý nazaryndan korroziýa hadysasynyň termodinamiki mümkinçiligini korroziýalaşýan elementleriň metallarynyň elektroitereji güýjiniň (E.I.G.) üstünden aňladyp bolar. Sebäbi elektroitereji güýçleriň täsirleriniň jemi korroziýa hadysasy bolup durýar, başgaça korroziýa hadysasyny aňladýar.

### **Gibbisiň energiýasynyň elektrik iteriji güýç bilen baglansygy.**

Gibbisiň energiýasynyň  $\Delta G$  (Joul)da we E.I.G. (Woltda) bilen özara baglansygy şu deňleme arkaly aňladylýar

$$\Delta G = - E n F, \quad (16)$$

bu ýerde

E - E.I.G., Wolt;

n – reaksiýa gatnaşan elektronlaryň ýa-da himiki

ekwiwalentleriň sany;

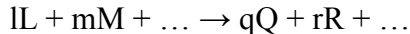
F – Faradeiň sany,  $F = 96485 \text{ KJ/mol}$ .

Şeýlelikde, islendik galwaniki elementiň E.I.G.-i näçe köp bolsa şonçada onda geçýän reaksiýalaryň termodinamiki mümkinçiligi köp.

### **Nernstiň deňlemesiniň manysy.**

Reaksiýalaşýan we emele gelýän jisimleriň konsentراسiýalaryna baglylykda elementiň E.I.G.-i üçin aňlatmany çykarmak termodinamiki nuktaý nazardan mümkin.

Galwaniki elementde geçýän reaksiýany umuman şu görnüşinde ýazyp bolar:



Bu ýerde L jisimiň l moly goşmak M jisimiň m moly we başgalar (beýlekiler) (w.b.) reaksiýalaşyp Q jisimiň q molyny, R jisimiň r molyny w.b. emele getirýär.

Bu reaksiýa üçin Gibbisiň energiýasynyň  $\Delta G$  degişli üýtgemesi reaksiýadan soň emele gelen we reaksiýalaşýan jisimleriň molýar energiýalarynyň jemleriniň tapawudyna deňdir:

$$\Delta G = (qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots), \quad (17)$$

bu ýerde:

$G_Q$  – Q jisimiň we degişlilikde başgalaryň Gibbisiň molýar energiýasy;

$(qG_Q + rG_R + \dots)$  – reaksiýanyň önümleriniň molýar energiýalarynyň jemi;

$(lG_L + mG_M + \dots)$  – reaksiýalaşýan jisimleriň molýar energiýalarynyň jemi;

q, r, l, m – jisimleriň mol sany.

Aňlatma (17) meňzeş aňlatmany reaksiýalaşýan jisimleriň başga, tötänleýin alynan ýa-da standart ýagdaýlary (belli, bir  $t$  we  $P$ ) üçin hem ýazyp bolar. Standart ýagdaý üçin  $\Delta G^0$  ulylyk Gibbisiň standart molýar energiýasynyň üýtgemegi bolar. Başgaça aýdanda, her bir jisimiň standart ýagdaýynda ýokarda görkezilen deňlemä (17) meňzeş aňlatmasy bar, ýöne bu ýagdaýda Gibbisiň standart molýar energiýasy şu  $G^0$  belgi bilen belgilenýär:

$$\Delta G^0 = (qG_Q^0 + rG_R^0 + \dots) - (lG_L^0 + mG_M^0 + \dots), \quad (18)$$

$L$  jisimiň islendik berlen we standart ýagdaýlaryndaky Gibbisiň energiýalarynyň tapawudy şu aňlatma arkaly tapylýar:

$$l \cdot (G_L - G_L^0) = l \cdot RT \cdot \ln a_L = R \cdot T \cdot \ln a_L^l,$$

bu ýerde:

$R$  - gaz hemişeligi,  $R = 8,413 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ;

$T$  - Kelwin boýunça, başgaça absolýut temperatura,  $K$ ,

$T = 273 + t^{\circ}\text{C}$ ;

$a_L$  -  $L$  jisimiň şeýle atlandyrylýan (at goýulan)

aktiwililigi –  $L$  jisimiň “düzediş girizilen” (“korrektirlenen”)

konsentrasiýasy ýa-da parsial basyşy bolup durýar.

Deňleme (17) -den deňleme (18) – zi aýryp we degişli aktiwligi ýerlerine goýup, şu aňlatmany alarys:

$$\Delta G - \Delta G^0 = [(qG_Q + rG_R + \dots) - (lG_L + mG_M + \dots)] - [(qG_Q^0 + rG_R^0 + \dots) - (lG_L^0 + mG_M^0 + \dots)],$$

$$\begin{aligned} \Delta G - \Delta G^0 &= qG_Q + rG_R + \dots - lG_L - mG_M - \dots - qG_Q^0 \\ &- rG_R^0 - \dots + \\ &+ lG_L^0 + mG_M^0 + \dots, \end{aligned}$$

$$\begin{aligned} \Delta G - \Delta G^0 &= q(G_Q - G_Q^0) + r(G_R - G_R^0) + \dots - l(G_L - G_L^0) \\ &- m(G_M - G_M^0) - \end{aligned}$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = (RT \cdot \ln a_Q^q + RT \cdot \ln a_R^r + \dots) - (RT \cdot \ln a_L^l + RT \cdot \ln a_M^m + \dots),$$

$$\Delta G - \Delta G^0 = R \cdot T \cdot [\ln a_Q^q \cdot a_R^r \dots - \ln a_L^l \cdot a_M^m \dots].$$

ýa-da

$$\Delta G - \Delta G^0 = RT \cdot \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}. \quad (19)$$

Haçan reaksiýa deňagramly bolanda  $\Delta G = 0$  we

$$\frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots} = K,$$

bu ýerde  $K$  – reaksiýanyň deňagramlylyk durnuklygy (konstantasy).

Onda

$$\Delta G^0 = - R \cdot T \cdot \ln K.$$

Başga tarapdan, haçan ähli reagirleşýän jisimleriň we reaksiýanyň önümleriniň aktiwlikleri “a” bire deň bolanda, aktiwlikleriň köpeltmek hasyllarynyň gatnaşygynyň logarifmasy nola deň bolýar ( $\ln 1/1 = \ln 1 = 0$ ) we  $\Delta G = \Delta G^0$ .

Deňleme (16)  $\Delta G = - E \cdot n \cdot F$  hasyl bolanda aňlatma

$$\Delta G^0 = - E^0 \cdot n \cdot F \quad \text{hem hasyl bolýar.}$$

Bu ýerde  $E^0$  – reaksiýalaşýan jisimler we reaksiýanyň önümleri standart (olaryň aktiwlikleri bire deň) ýagdaýyndaky elementiň elektrik iteriji güýji ( $E.I.G.$ ), Wolt.

Aňlatma (19)-za  $\Delta G$  we  $\Delta G^0$  bahalaryny goýup, taparys:

$$- E \cdot n \cdot F - (- E^0 \cdot n \cdot F) = n \cdot F \cdot (E^0 - E) = R \cdot T \cdot \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}.$$

ýa-da

ernstiň

deňlemesi (20)

$$E = E^0 - \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \cdot \ln \frac{a_Q^q \cdot a_R^r \cdot \dots}{a_L^l \cdot a_M^m \cdot \dots}.$$

Reagirleşýän jisimleriň we onuň emele getirýän önümleriniň aktiwliklerine baglylykda elementiň E.I.G. ululygyny aňladýan bu deňlemä Nerstiň deňlemesi diýilýär.

### Ýarym elementiň potensialyny hasaplamak.

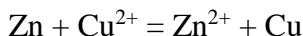
L jisimiň aktiwligi  $a_L$  şol jisimiň 1000 gr suwda eredilen molynyň konsentrasiýasyny (molýallygyny  $m_L$ ) düzediş koeffisiýentine  $\gamma_L$  köpeldilmegine deňdir:

$$a_L = m_L \cdot \gamma_L$$

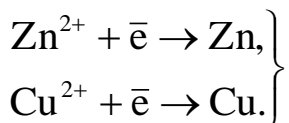
Koeffisient  $\gamma$  - aktiwlylyk koeffisienti diýilýär. Eger ergin örän suwudylan bolmasa  $\gamma$ -nyň ulylygy temperatura we jisimiň konsentrasiýasyna bagly we tejribe arkaly kesgitläp bolýar. Eger jisim L gaz bolsa, onda onuň aktiwligi onuň „uçmagyna“ deň – jisim suwuk halyndan bug (gaz) halyna näçe aşak temperaturada geçse şonçada onuň “uçmaklygy” ýokary – we adaty basyşda ol san taýdan takmynan şol basyşa (at) deň. Arassa gaty jisimiň aktiwligi bire deň diýip kabul edilen. Reaksiýanyň dowamynda iş ýüzünde konsentrasiýasy durnukly bolan (meselem, suw we şoňa meňzeş) jisimleriň aktiwligi hem bire deň diýip kabul edilýär.

Elementiň E.I.G. iki elektrod potensiallaryň, başgaça, iki sany ýarym elementleriň potensiallarynyň algebraik jemi bolup durýar. Onda her elektrodyň potensialyny hasaplamak aňsat.

Mysal hökmünde Zn - Cu elementiň reaksiýasyna seredeliň:



Bu reaksiýa iki sany ýarym elektrod reaksiýasyna bölünýär:



Zn elektrodyň potensialy Nernstiň deňlemesi esasynda şu aňlatmadan tapylar:

$$E_{\text{Zn}} = E_{\text{Zn}}^0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{a_{\text{Zn}}}{a_{\text{Zn}}^{2+}},$$

bu ýerde:

$a_{\text{Zn}}^{2+}$  - sinkiň ionlarynyň aktiwligi,

$$a_{\text{Zn}}^{2+} = m_{\text{Zn}} \cdot \gamma_{\text{Zn}},$$

$a_{\text{Zn}}$  - metal sinkiň aktiwligi, metal Zn arassa gaty madda bolany sebäpli  $a_{\text{Zn}}=1$ ;

$E_{\text{Zn}}^0$  - sinkiň şeýle atlandyrylan standart potensialy ( $a_{\text{Zn}}^{2+} = 1$  bolanda sinkiň öz iony  $\text{Zn}^{2+}$  bilen kontaktlaşan ýagdaýyndaky deňagramly potensialy), metallaryň standart potensiallary Beketowyň güýjenme hatarynda getirilen (60 sahypadaky 3 jedwele seret).

Mis elektrodyň potensialy hem ýokarda getirilen (22) aňlatmadan hasaplanýar.

Hasaplamany ýeňilleşdirmek maksady bilen  $RT/F$  koeffisiýentiň önünden 2,303 köpeldijini ýazyp natural logarifmadan onlyk logarifmã geçeliň. Onda,  $R=8,314 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ ,  $T=298,2\text{K}$  ( $25^\circ\text{C}$ ) we  $F=96500 \text{ Kl/ekw}$  bolanlarynda koeffisiýent

$$2,303 \frac{RT}{F} = 0,0592 \text{ V}$$



bolar we elektrodyň (ýa-da ýarym elementiň) potensialyny hasaplamak üçin ulanylýan aňlatma ( 22) şu umumy görnüşe eýe bolar:

$$E_{\text{Me}} = E_{\text{Me}}^0 - \frac{0,0592}{n} \cdot \lg \frac{a_{\text{Me}}}{a_{\text{Me}}^{n+}}. \quad (23)$$

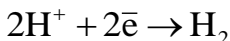
Bu aňlatma (23) potensiallar ýa-da E.I.G. hasaplananda giňden ulanylýar.

Ähli ölçelen ýa-da hasaplanan standart potensiallaryň ululyklary 3 jedwelde (sah. 60) we şeýlede edebiýatlarda, meselem, [4, sah. 39 we sah. 416 goşmaça 12] berilen. Dürli elektrolitler üçin aktiwlik koeffisiýentleri, şeýlede bu koeffisiýentleri kesgitlemegiň we ulanmagyň düzgünleri edebiýatda [4, sah. 395÷398] getirilen.

## § 7. Wodorod elektrody we standart wodorod şkalasy.

### Wodorod elektrody.

Elektrodlaryň potensiallarynyň hakyky (absolýut) ululyklaryny ölçäp bilmek mümkin däl bolany sebäpli tötänleýin (çemgelişine, произвольно) şu reaksiýanyň



standart potensialy  $E_{\text{H}_2}^0$  ähli temperaturalarda nula deň diýip kabul edilen. Onda aňlatma (22) wodorod üçin şu görnüşde ýazylar:

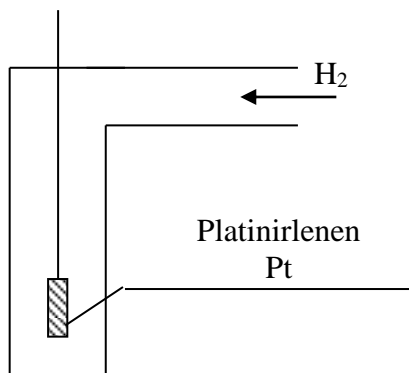
$$E_{H_2} = 0 - \frac{RT}{2F} \cdot \ln \frac{P_{H_2}}{a_{H^+}^2}, \quad (24)$$

bu ýerde:

$P_{H_2}$  - wodorodyň uçmagy (bugarmagy, летучесть), at;

$a_{H^+}$  - wodorodyň ionlarynyň aktiwligi.

Şeýlelikde, ähli metallaryň elektrod potensiallarynyň bahalary wodorod elektrodynyň potensialyna görä kesgitlenýär. Meselem, sinkiň duzynyň erginine çümdürilen sink we wodorod elektrodlardan ybarat bolan we olaryň ionlarynyň ( $Zn^{2+}$  we  $H^+$ ) aktiwlikleri belli bolan elementiň E.I.G-ni ölçäp, sinkiň standart potensialyny  $E_{Zn}^0$  hasaplap bolar: ol deňdir (– 0,763) V.



18-nji surat.  
Wodorod elektrody.

Potensialy ölçemek üçin wodorod elektrody hökmünde 1 at basyş astynda wodorod bilen doýrylan ergine çümdürilen platinirlenen platina<sup>\*)</sup> plastinkasy (18 sur.) ýa-da, has

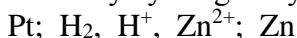
amatly, aýna (çüýşe) elektrody ulanylýar. Belläliň, haçan wodorodyň ionlarynyň aktiwligi  $a_{\text{H}^+}^2$ , hem gaz halyndaky

wodorodyň basyşy  $P_{\text{H}_2}$  (at) birlige deň bolanda  $\ln \frac{P_{\text{H}_2}}{a_{\text{H}^+}^2} = 0$

bolar we wodorod elektrodyň potensialy  $E_{\text{H}_2}$  aňlatma (24)-e laýyklykda nula deň bolýar. Bu hut wodorodyň standart potensialy bolup durýar. Şeýlelikde, ýarym elementiň potensialy islendik elektrod (metal) üçin ikinji elektrod hökmünde standart elektrody ulanylan elementiň E.I.G-ne deňdir. Bu hili kesgitlenen ýarym elementiň potensialyna islendik elektrod üçin normal (standart) wodorod elektrodyna görä wodorod (elektrody boýunça) potensialy ýa-da wodorod şkalasyna görä wodorod (şkalasy boýunça) potensialy diýilýär we  $E_{\text{H}}$  ýa-da  $E_{\text{s.w.e.}}$  belgiler bilen belgilenýär. Gelejekde ähli potenciallar wodorod şkalasy boýunça getirilen, emma ony görkezýän indeksler ulanylmaýarlar.

### **Alamatlaryň düzgüni we E.I.G-i hasaplamak.**

Ýokarda aýdylanyň laýyklykda, sinkiň standart potensialyny aýratynlykda ölçemek mümkin däl. Ol potensial ikinji elektrod hökmünde wodorodyň standart elektrody ulanylýan elementiň E.I.G-i ýaly kesgitlenýär:

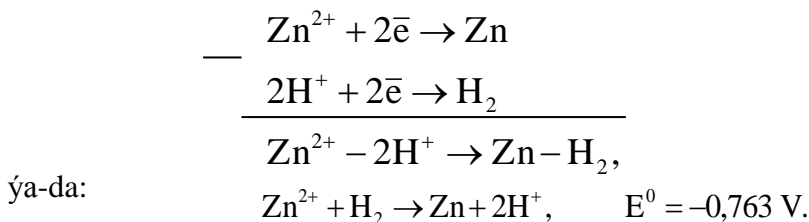



---

\*) - Platina plastinkasynyň üsti şeýle atlandyrylýan „platinanyň gurumy“ (sazasy) bilen ýörite tehnologiýa arkaly örtülen. Bu gurum küpürsi, öýjik-öýjik gubka meňzeş platina. Şonuň bilen örtülen platina plastinkasynyň küpürsi üstünde adsorbirlenen wodorodyň molekulalarynyň bir näçe gatlagy döreýär we plastinkanyň üstüni doly yapýar. Platinanyň özi

bolup geçýän hadysa gatnaşmaýar – ol diňe wodorod gatlagyny saklaýar.

Bu elementde geçýän belli derejede ýönekeýleşdirilen deňlemäni dikeltmek reaksiýasynyň birinji deňlemesinden (21) okislenmek reaksiýasynyň deňlemesini (24) aýryp alarys:



Bu reaksiýanyň erkin energiýasynyň üýtgemegi:

$$\Delta G^0 = -E^0 nF = -(-0,763) \cdot 2F = 0,763 \cdot 2F \text{ Joul.}$$

Bu ulylygyň oňyn alamatly bolmagy reagirleşýän maddalalaryň we reaksiýanyň önümleriniň standart ýagdaýynda geçmeginiň termodinamiki mümkinçiliginiň ýoklygyna şaýatlyk edýär.

Başga tarapdan, Zn;  $\text{Zn}^{2+}$ ,  $\text{H}^+$ ,  $\text{H}_2$ ; Pt element üçin degişli reaksiýa şu görnüşde bolýar:



Bu reaksiýanyň standart E.I.G oňyn, erkin energiýasynyň üýtgemegi  $\Delta G^0$  bolsa tersin:

$$\Delta G^0 = -E^0 nF = -0,763 \cdot 2F \text{ Joul,}$$

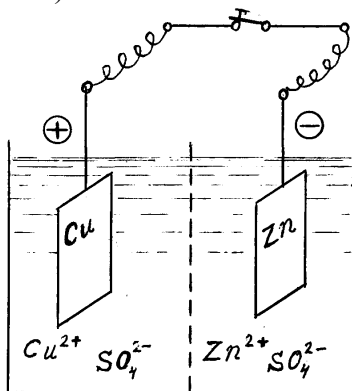
diýmek, bu reaksiýanyň geçmegi termodinamiki mümkin.

Görünip dur, sinkiň dikelmek potensialynyň alamaty okislenmek potensialynyň alamatyna ters. Bu ähli elektrod reaksiýalary üçin adalatly.

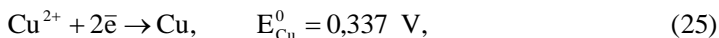
Arassa we amaly himiýa barada Halkara Birleşiginiň (IUPAC) 1953-nji ýylda kabul eden karary boýunça elektrod reaksiýasy dikelmek tarapyna geçýän şertindäki potensial şol elektrodyň potensialy diýip hasap edilýär. Bu kesgitleme fiziki kesgitleme (konsepsiýa) bilen hem ylalaşýar: potensial birlik oňyn zaryady potensialy kesgitlenýän nokada äkitmek üçin sarp edilen işe barabardyr. Bu kesgitlemäniň ýene bir artykmaçlygy bar: elektrody woltmetre ýa potensiometre birleşdirmeli bolanda olaryň polýarlygynyň alamatyna gabat gelýär. Şeýlelikde, sink dikelmek reaksiýanyň tersin potensialyna eýe we ikinji elektrod hökmünde standart wodorod elektrody ulanýan galwaniki elementiň tersin göbegi (polýusy) bolup durýar.

Elementiň E.I.G-iň alamaty kesgitlenende daşky elektrik zynjyry ýapyk (birleşdirilen) wagtyndaky elektrik akymyň ugry hasaba alynýar. Eger oňyn elektrik akymy elektrolitiň içinden (üstünden) çepden saga tarap akýan bolsa, onda diýmek E.I.G. oňyn we, deňşililikde, çep elektrod anod bolýar, sag elektrod bolsa – katod. Eger elementde elektrik akymy sagdan çepa akýan bolsa, onda E.I.G. tersin.

Eger biz 19 suratda şekillendirilen elementiň Cu;  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Zn}^{2+}$ ; Zn E.I.G-ni hasaplamakçy bolsak, onda ilki bilen çep elektrodyň dikelmek reaksiýasyny ýazyp bolar, başgaça aýdanda, hamala Cu katodmyşyn (bu şeýlemi ýa dälmi, soň mälum bolar):

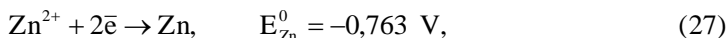


19-nji surat. Mis-sink elementi.



$$\text{we} \quad E_{\text{Cu}} = 0,337 - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{1}{a_{\text{Cu}^{2+}}}. \quad (26)$$

Sag elektrod üçin dikelmek reaksiýasy:



$$\text{we} \quad E_{\text{Zn}} = -0,763 - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{1}{a_{\text{Zn}^{2+}}}. \quad (28)$$

Soň ähli elektronlary gysgaltmak üçin (gerek bolsa, san koeffisiýentine köpeldip) reaksiýa (24)-den reaksiýa (25)-i aýryp, element üçin hyýaly reaksiýany alarys:



Deňleme (29) reaksiýanyň ýönekeýleşdirilen görnüşi bolup durýar. Şu sebäpden ol reaksiýa hyýaly diýilýär. Reaksiýanyň hakyky görnüşine has takyk golaýlaşmak üçin  $\text{CuSO}_4$  we  $\text{ZnSO}_4$  erginleriň arasyndaky diffuziýa potensialyny hasaba almaly we ionlaryň kesgitlep bolmaýan aktiwliklerini bolsa hasapdan çykarmaly.

Ýarym elementleriň aňlatma (26) we (28) görkezilen degişli potensiallaryny algebraik jemläp bütin elementiň E.I.G-ni taparys. Belläliň, elbet-de (29)-nji reaksiýanyň ters ugruna ýazylmagy E.I.G-iň almatyny üýtgetýär, emma ony islendik sana köpeltmek ne E.I.G-iň, ne-de  $E^0$ -yň ululyklaryna täsir etmeýär, sebäbi reaksiýanyň geçmeginiň mümkinçiligi reaksiýalaşýan maddalaryň mukdarlaryna bagly däl (bu ýagdaý erkin energiýanyň umumy üýtgemeginiň  $\Delta G$  tersine, sebäbi  $\Delta G$ -iň ululygy reaksiýalaşýan maddalaryň mukdarlaryna bagly):

$$E.I.G. = E = E_{Zn} - E_{Cu} = E_{Zn}^0 - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{1}{a_{Zn^{2+}}} - \left( E_{Cu}^0 - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{1}{a_{Cu^{2+}}} \right).$$

$$E = E_{Zn}^0 - E_{Cu}^0 - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}.$$

$$E = -0,763 - (+0,337) - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}.$$

$$E = -1,100 - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{a_{Cu^{2+}}}{a_{Zn^{2+}}}.$$

Eger  $Cu^{2+}$  we  $Zn^{2+}$  aktiwlikleri deň bolsa, onda olaryň gatnaşygynyň logarifmy nul bolar we E.I.G.  $E = -1,100$  V bolar. E.I.G. tersin bolany sebäpli elementiň elektrik akymy öz-özinden sagdan çep ugra akýar. Bu elementiň hakyky polýarlygyny (garşydaşlygyny) kesgitleýär: çep elektrod – Cu – oňyn (katod), sagdaky bolsa – Zn – tersin (anod) elektrodlar bolup durýarlar.  $\Delta G = -nF$  baglanyşykdan görünip dur:  $\Delta G = -(-1,100) \cdot nF = +1,100nF$ , ýagny (29)-njy reaksiýanyň erkin energiýasynyň üýtgemegi  $\Delta G$  oňyn. Bu reaksiýanyň önüminiň erkin energiýasynyň köpeliýändigini aňladýar, bu bolsa, öz nobatynda, reaksiýanyň geçmeginiň termodinamiki mümkinçiliginiň ýoklygyny aňladýar. Diýmek, bu reaksiýa öz-özinden (29)-njy reaksiýa boýunça geçmeýär, eýsem onuň ters ugruna geçýär. Başga sözler bilen aýdanda, elementden elektrik akymy alynanda  $Cu^{2+}$  ionlar mis elektrodyň üstünde dikeliýärler (zarýadsyzlanýarlar), sink elektrody bolsa korroziýalaşýar.

Reaksiýalaşýan maddalaryň aktiwlikleri  $a_{Cu^{2+}}$  we  $a_{Zn^{2+}}$  bir birine deň däl bolanda, onda olaryň gatnaşygynyň logarifmy nul bolmaz we aňlatmanyň sag agzasy özüniň ululygyna görä E.I.G. bahasyna öz goşandyny goşar.

Eger reaksiýa (29) şu görnüşde



ýazylan bolanda, onda ýokarda geçirilen hasaplamalara meňzeş hasaplamalary geçirip, şu netijä geleris:

$$\text{E.I.G.} = E = E_{\text{Cu}} - E_{\text{Zn}} = E_{\text{Cu}}^0 - E_{\text{Zn}}^0 - 0 = 0,337 - (-0,763) = +1,100 \text{ V}$$

bolar we  $\Delta G = -EnF = -(+1,100) \cdot nF = -1,100nF$  bolar. Bu bolsa, öz nobatynda, reaksiýa aňlatma (29') boýunça öz-özünden geçmeginiň termodinamiki mümkinçiliginiň bardygyny aňladýar: elektik akymynyň öz-özünden sagdan çepä akýanlygyny görkezýär we çep elektrod – Cu – oňyn (katod), sag elektrod bolsa – Zn – tersin (anod) elektrodlar bolup durýandyklary belli bolýar. Şeýlelikde, şol öňki netijä geldik. Diýmek, reaksiýa nähili ýazylsada netije üýtgemeyär.

Elektrod reaksiýalary we standart potensiyallary belli bolan islendik elementleriň E.I.G-niň alamaty (polýarlygy) we öz-özünden geçýän reaksiýalary ýokarda getirilen mysalyň çäginde kesgitlenip bilinerler.

### **pH–y ölçemek.**

Wodorodyň ionlarynyň aktiwligini amatly aňlatmak üçin adatda pH birliginde görkezilýär:

$$\text{pH} = -\lg a_{\text{H}^+}.$$

Muňa gurşawyň wodorod görkezijisi hem diýilýär.

Şeýlelikde, wodorodyň basyşy 1 at bolan ýarymelementiň  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2$  reaksiýasy üçin

$$E_{\text{H}_2} = -0,0592 \cdot \text{pH}.$$

Arassa suw dürli konsentrasiýada  $\text{H}^+$  we  $\text{OH}^-$  ionlary saklaýar. Ol ionlar dissosirlenmedik (ionlaşmadyk) suw bilen hemişe deňagramly ýagdaýynda bolup durýar:





Şu sebäpden, dissosirlenmegiň (ionlaşmagyň) hemişeliginiň (konstantasynyň) ulylygyndan ugur alyp ýa wodorod ionynyň, ýa-da gidroksid-ionynyň aktiwligini hasaplap bolýar. Arassa suw üçin 25<sup>0</sup>C-da dissosirlenmek (ionlaşmak) hemişeligi:  $K_w = 1,008 \cdot 10^{-14}$ . Onda, 25<sup>0</sup>C-da arassa suwyň wodorod görkezijisi şu aňlatmadan tapylar:

$$pH = -\lg \sqrt{1,008 \cdot 10^{-14}} = 7.$$

Eger kislotalardaky ýaly  $a_{H^+} > a_{OH^-}$  bolsa, onda  $pH < 7$ , eger  $a_{H^+} < a_{OH^-}$  bolsa, onda  $pH > 7$ , başgaça aýdanda, erginiň aşgar reaksiýasy bar. Güýçli (konsentritlenen) kislotalar üçin pH tersin bolup biler, güýçli aşgarlar üçin bolsa pH 14-den hem köp bolup biler.

Suwyň ionlaşmak hemişeligi  $K_w$  temperatura 25<sup>0</sup>C-dan uly boldygyça köpelyär. Şu sebäpden bu temperaturalarda arassa suwyň pH görkezijisi 7-den az bolýar (2 tablisa seret).

2 tablisa

Dürli temperaturalarda arassa suwyň ionlaşmak hemişeligi  $K_w$  we pH-y.

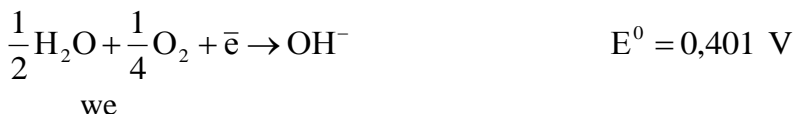
t, <sup>0</sup> C	$K_w \cdot 10^{14}$	pH
0	0,115	7,47
10	0,293	7,27
25	1,008	7,00
40	2,916	6,77
60	9,614	6,51

### Kislород электроды we deň ýeleje dirilmeyän element.

Kislород электроды hökmünde kislород bilen doýrylan elektrolite çümdirilen platinirlenen platina plastinkasy hyzmat

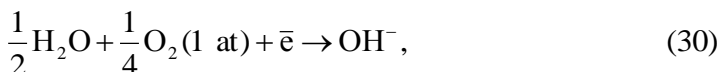
edip biler. Yş we nokat korroziýalary öwrenilende olaryň mehanizminiň esasynda ýatan deň ýelejedirilmeyän (differensial aerasiýalanýan) elementlerde bu elektrod aýratyn wajyp.

Nazary tarapdan elektrodларыň deňagramlygyny şu reaksiýa üpjün edýär:



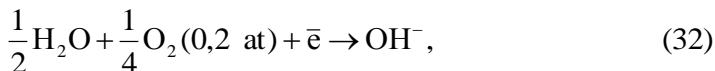
$$E_{\text{O}_2} = 0,401 - 0,0592 \cdot \lg \frac{a_{\text{OH}^-}}{p_{\text{O}_2}^{1/4}}.$$

Emma, wodorod elektrody bilen deňeşdirilende bu reaksiýa gyşarnyksyz öwrülşikli (gaýdymly, обратимый) däl – ölçelýän potensial wagta baglylykda üýtgäp bilýär we gaýtalanmagy (воспроизводимость) gowy däl. Kislород elektrodynyň ölçeleň potensialy onuň deňagramly ýagdaýynda hasaplanan potensialyndan köp az. Bulara garamazdan potensialyň üýtgeýän ugryny bilmek peýdaly, meselem kislородyň basyşy üýtgän ýagdaýynda. Aýdylany suratlandyrmak üçin suw erginine çümdirilen iki kislород elektrodyny alalyň: çep elektrod kislород bilen 1 at basyşda galtaşýar (kontaktlaşýar), sag elektrod bolsa – 0,2 at basyşda galtaşýar diýeliň. Çep elektrodyň potensialy:



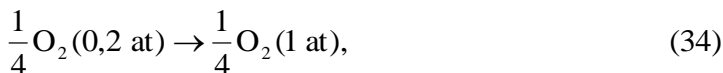
$$E_1 = 0,401 - 0,0592 \cdot \lg \frac{a_{\text{OH}^-}}{1^{1/4}}. \quad (31)$$

Sag elektrodyň potensialy:



$$E_2 = 0,401 - 0,0592 \cdot \lg \frac{a_{\text{OH}^-}}{0,2^{1/4}}. \quad (33)$$

(32) we (30) deňlemelerden



we (33) we (31) aňlatmalardan

$$E_2 - E_1 = -0,0592 \cdot \lg \frac{1^{1/4}}{0,2^{1/4}} = \frac{0,0592}{4} \cdot \lg 0,2 = -0,0103 \text{ V}.$$

E.I.G-ıň tersin alamaty sereden reaksiýamyz (34) üçin Gibbisiň erkin energiýasynyň üýtgemegi  $\Delta G$  oňyn alamatlydygyny görkezýär [ $\Delta G = -E \cdot n \cdot F = -(-0,0103) \cdot n \cdot F$ ]. Diýmek, reaksiýa (34) öz-özinden geçmeýär. Tersine, reaksiýa öz-özinden ters tarapa geçýär: elementde elektronlar çepden saga akýar. Şeýlelikde, çep elektrod (30) oňyn (katod), sag elektrod (32) bolsa tersin (anod). Bu öň aýdylan düzgüni tassyklaýar: islendik aýry-aýry (bölekleyin, differensial) ýelejendirilýän (aýrirlenýän) elementde pes basyşly kislorod bilen galtaşýan (kontaktlaşýan) elektrod anod bolmaga ymtylýar (çalyşýar), deňeşdirme ýokary basyşly kislorod bilen galtaşýan elektrod bolsa katod bolmaga ymtylýar.

Platina elektrodларыň deregine elementde demir elektrodlar goýulsa onda katodyň üstünde elektrik akymyny geçirýän demiriň oksidi emele gelýär. Bu elektrod ýelejendirilen

( $P_{O_2} = 1$  at) ergin bilen galtaşanda (kontaktlaşanda) özini kislorod elektrody ýaly alyp barýar. Anod elektrodyň üstünde ( $P_{O_2} = 0,2$  at) bolsa demiriň ionlary  $Fe^{2+}$  emele gelýär we özini demir elektrod ýaly alyp barýar ( $E^0 = -0,440$  V). Bular ýaly elementiň E.I.G-i elektrodлары platinadan bolan elementiň E.I.G-den köp uly:

$$E = -0,440 - 0,401 - \frac{0,0592}{2} \cdot \lg \frac{p_{0,2}^{1/2} \cdot p_{1,0}^{1/2}}{a_{Fe^{2+}} \cdot a_{OH^-}^2}.$$

Eger demiriň ionlarynyň aktiwligini 0,1 deň, katodyň golaýynda suwyň wodorod görkezijisi  $pH = 7$  we katodyň üstünde kislorodyň parsial basyşy howadaky ýaly 0,2 at diýip kabul edilenlerinde, onda bu elementiň E.I.G-i 1,27 V deň bolar. E.I.G-iň bu ululygyny katodda kislorodyň dikelmegi we anotda örän az elektrik akymynda demiriň korroziýalaşmagy üpjün edýär. Iş ýüzinde E.I.G. bu ulylyga ýetmeyär. Sebäbi sistemada elektrik akymynyň güýji uly, şeýlede kislorod elektrodynyň öwrülişikli däl (öwrülşiksiz, gaýdymсыз, необратимый) häsiýeti we demiriň üstünde oksid perdesiniň emele gelmgi E.I.G-iň peselmegine getirýär. Emma her haldada elementiň E.I.G-i iki platina elektrodлары üçin hasaplanan E.I.G-den köp bolar.

## § 8. Korroziýanyň tizligine täsir edýän faktorlar.

Korroziýanyň tizligine onuň görnüşine we hadysanyň ýaýbaňlamagyna (giňelmegine we çuňlaşmagyna) täsir edýän faktorlar (şertler) iki topara bölünýärler: daşky we içki faktorlar.

**Daşky faktorlar** esasan şulardan ybarat: a) korroziýa gurşawyň wodorod görkezijisi  $pH$ ; b) bitarap erginleriň düzümi we konsentrasiýasy; ç) erän kislorodyň konsentrasiýasy; d)

korroziýalaşýan metalyň gurşawa görä hereketiniň tizligi (metalyň gurşawa görä tizligi ýa-da gurşawyň metala görä tizligi – tapawudy ýok, ikisi hem bir manyny berýär); e) gurşawyň temperaturasy.

**Içki faktorlar** esasan şulardan ybarat: a) metalyň termodinamiki durnuklygy; b) Mendeleyewiň gaýtalanýan (periodiki) jedwelinde tutýan orny; c) gatyerginiň (splawyň) düzülişi (strukturasy) we kysymy; d) mehaniki faktor.

Indi şu faktorlaryň korroziýa hadysasyna edýän täsirlerine aýratynlykda seredeliň.

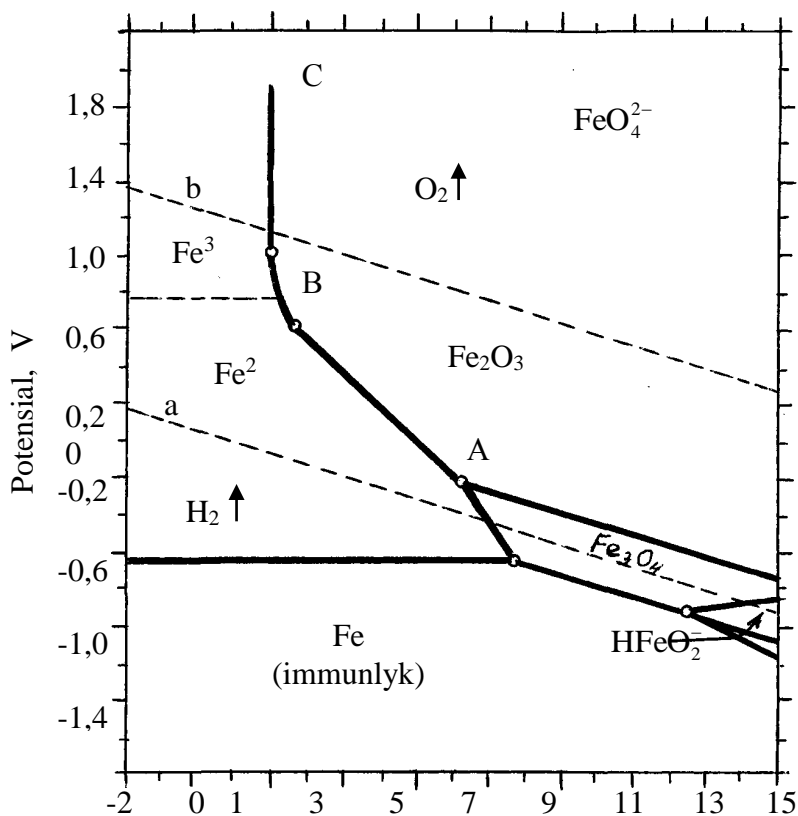
### **Korroziýanyň tizligine daşky faktorlaryň täsiri.**

**Gurşawyň pH görkezijisiniň täsiri we Purbäniň diagrammalary.** Dürli metallaryň suw ergininde korroziýalaşmagynyň tizligi şol erginiň **pH**-nyň ululygyna baglydygyny köp sanly geçirilen ylmy-barlag işleri subut etdi.

Professor M.Purbe metallaryň suw ergininde elektrohimiýa we korroziýalaşmak nuktaý nazaryndan özlerini alyp barylarynyň termodinamiki görkezijilerini „Deňagramly potensial – pH“ diagrammalar arkaly aňlatmaklygy teklip etdi.

Ol metallaryň köpüsi üçin öz işläp düzen diagrammalaryny 1966-njy ýylda atlas görnüşinde çap etdi „Purbäniň diagrammalary“ [4].

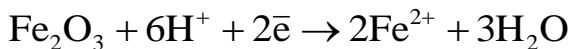
Purbäniň diagrammalary otag temperaturasynda ( $20^{\circ}\text{C}$ ) metallaryň ionlarynyň aktiwliginiň bir näçe ululyklary ( $1$ ,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ , we  $10^{-6}$  mol/l) üçin gurulýar. Diagrammada potensialyň gerimi (bahalarynyň çägi) okislenme-dikelmeye we gidratemelegelmeye hadysalarynda (reaksiýalarynda) ähli ion deňagramlyklary ýa-da metalyň gatnaşmagynda emele geläýjek birleşmelerini, şu sanda metalyň  $\text{H}^{+}$  we  $\text{OH}^{-}$  ionlar bilen özara täsirleşip, emele geläýjek birleşmelerini ýerleşdirmek üçin ýeterlikli giň alynýar [6].



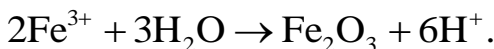
20-njy surat. Demir üçin Purbäniň diagrammasy.

Mysal hökmünde demir üçin Purbäniň diagrammasy (20 sur.). Diagrammadaky her bir çyzyk haýsam bolsa bir reaksiýanyň termodinamiki deňagramly şertlerine jogap berýär. Kese çyzyklar  $H^+$  ýa  $OH^-$  ionlaryň gatnaşmazlygynda bolup geçýän deňagramly reaksiýalara degişli. Dik çyzyk deňagramlylyga  $H^+$  ýa  $OH^-$  ionlaryň gatnaşýan, emma elektronlaryň gatnaşmaýan reaksiýalaryna jogap berýär. Ýapgyt çyzyklar hem  $H^+$  ýa  $OH^-$  ionlaryň, hem elektronlaryň gatnaşmagynda geçýän reaksiýalara degişli.

Meselem,  $\text{Fe}^{2+}$  we  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  „ýaşayan“ meýdanlaryny bölýän ýapgyt  $\overline{\text{AB}}$  çyzyga şu reaksiýa jogap berýär:

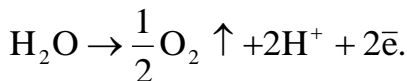


$\text{Fe}^{3+}$  we  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  „ýaşayan“ meýdanlaryny bölýän çyzygyň dik  $\overline{\text{BC}}$  bölegine şu reaksiýa degişli:

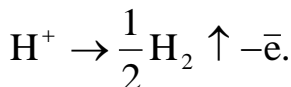


Bellemek gerek, diagrammada **pH**-yň bahalary metalyň hut üsti bilen galtaşýan (kontaktlaşýan) erginleriň **pH**-y bolup durýar. Kā bir ýagdaýlarda, meselem, suwda ýelejendirilýän demiriň üstündäki **pH** erginiň galyňlygyndaky **pH**-dan tapawutlanýar.

Kislorodyň bölünip çykýan meýdany „b“ çyzykdan ýokarda ýerleşýär. Bu ýagdaýa şu reaksiýa jogap berýär:



Wodorod „a“ çyzygyň aşagyndaky meýdanda şu reaksiýa boýunça emele gelýär:



Örän güýçli aşgar ( $\text{pH} > 13,8$ ) erginlerde tersin potensiallaryň dar,  $E = - (0,85 \dots 1,15) \text{ V}$ , aralygynda ereýän gipoferritler  $\text{HFeO}_2^-$  emele gelip bilýärler, ereýän ferratlar  $\text{FeO}_2^{2-}$  bolsa aşgar gurşawda potensialyň örän oňyn ululyklarynsa emele gelip bilýärler. Emma ferratlaryň durnukly (stabil) meýdany ýeterlikli takyk kesgitlenmedik.

Haçan reaksiýada  $H^+$  we  $OH^-$  ionlardan başgada beýleki ionlar gatnaşanda olaryň aktiwligi umuman  $10^{-6}$  deň diýip kabul edilen. Şeýlelikde,  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  reaksiýanyň potensialy deňdir:

$$E = E_{Fe}^0 + \frac{0,0592}{2} \lg 10^{-6} = -0,44 + \frac{0,0592}{2} \lg 10^{-6} = -0,62 \text{ V}$$

Bu hasaplamadan  $E = -0,62 \text{ V}$  potensialyň üstünden geçýän kese çyzygyň aşagyndaky meýdanda iş ýüzinde demir korroziýalaşmaýar (erginde  $Fe^{2+}$  ionlarynyň mukdary  $10^{-6}$  mol/kg-dan köp däl). Bu meýdanda demir korroziýa durnuklygy (immunlygy) gazanýar.

Diagrammanyň  $Fe_2O_3$  we  $Fe_3O_4$  durnukly „ýaşaýan“ meýdanlary kä wagyt passiwleşmek meýdany diýip atlandyrylýar. Sebäbi bu meýdanlarda degişli potensialyň  $E$  we **pH**-yň bahalarynda (ululyklarynda) demiriň üstünde goraýjy oksid perdesi emele gelýär diýip çaklanýar [4]. Emma bu çaklamanyň dogrylygy oksid perdäniň nä derejede diffuzion päsgeli – gurşawyň korroziýalaşdyrýan ionlarynyň goraýjy perdäniň gatlagyndan geçip demiriň üstüne gelmezligini üpjün edýän päsgeli – döredip bilýän ukybyna bagly [4]. Hakyky şertlerde  $H_2SO_4$  ýa  $HNO_3$  kysymly ergin gurşawlarda Flade-potensiallara<sup>\*)</sup> laýyk gelýän çyzygyň ýokarysynda demiriň passiwleşmegi duş gelýän çyzygy „a“ we „b“ çyzyklara parallel bolup, **pH** = 0 we  $E = 0,6 \text{ V}$  nokady kesip geçýär. Bu ýagdaý passiwleşdirýän örtginiň (perdäniň) demiriň oksidiniň stehiometrik deňagramly dældiginiň ähtimaldygyny görkezýär [4].

Purbäniň diagrammalarynyň artykmaçlygy şulardan ybarat. Olar metallaryň termodinamiki okisleşip bilmeýän, başgaça aýdanda, korroziýa durnukly (immunly) bolýan ýa korroziýalaşyp, ionlary, oksidleri ýa-da kompleks (köp düzümlü) birleşmeleri emele getirýän şertlerini aýdyn



görkezýär. Şeýlelikde, potensialyň we **pH**-yň bahalaryna baglylykda metallaryň passiwleşýän we korroziýa meýilli (aktiw) bolýan meýdanlaryny bir ýüzli önünden kesgitlemäge mümkinçilik berýär [4, 5, 6].

Purbäniň diagrammalarynyň ýetmezçiligi şulardan ybarat. Diagrammalar özünde diňe termodinamiki maglumatlary saklaýar. Şu sebäpden olarda reaksiýalaryň tizligi barada maglumat ýok [4]. Diagrammalar elektrodyň (bizi gyzyklandyrýan metalyň nusgasynyň) üstünde diffuzion – päsgel perdäniň emele gelýän şertlerini görkezýär, emme olar  $\text{SO}_4^{2-}$  ýa  $\text{Cl}^-$  we şulara meňzeş aýratyn anionlaryň barlygynda ol perdäniň goraýjy häsiýetleri barada maglumatlary bermeyärler. Şeýlede, ol diagrammalar stehiometriki däl düzümlü perdeleriň emele gelmek mümkinçilikleri barada maglumatlary özünde saklamaýarlar. Bular ýaly perdeleriň bir näçesi korroziýanyň tizligine duýarlykly täsir edýär. Emme ol diagrammalar stehiometriki birleşmeleriň tebigatyny aýdyn görkezýär. Bu birleşmeler deňagramly ýagdaýyna ýetende islendik az durnukly birleşmelere öwürlip bilýärler [4].

Purbäniň diagrammalary sistemanyň deňagramly ýagdaýyny häsiýetlendirýänligi üçin metalyň korroziýa hadysasynda özüni alyp baryşy barada hemişe bir ýüzli anyk jogap berip bilmeýär. Sebäbi korroziýa hadysasy – hemişe deňagramly däl hadysa we oňa köp kinetiki faktorlar täsir edýär [6].

Umuman korroziýa wodorod depolýarlaşmak arkaly geçende wodorodyň ionynyň  $\text{H}^+$  konsentrasiýasynyň ýokarlanmagy katod potensialyny oňyn tarapa süýşürýär. Bu bolsa, öz nobatynda, korroziýanyň tizliginiň köpelmegine getirmeli. Emma güýçli turs erginlerde köp zat kislotanyň (turşyndynyň) tebigatyna bagly.

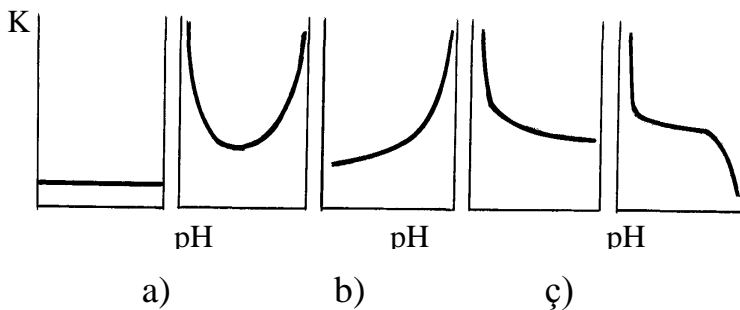
---

\*) -njy suratdaky diagrammanyň düşündirişine serediň.

Kislota oksidlendirijiniň rolyny oýnap, metalyň passiwleşmegine (korroziýalaşmazlygyna) getirip biler. Meselem, demir konsentirlenen  $\text{HNO}_3$  we kükürt kislotalarynda passiwleşýär, netijede Fe ol gurşawda korroziýalaşmagyny bes edýär. Başga ýagdaýlarda kislota metal bilen täsirleşip, onuň üstünde kyn ereýän goraýjy duz perdesini emele getirýär. Meselem,  $\text{MgF}_2$  perdäniň emele gelmegi sebäpli magniý HF kislotasynyda durnukly;  $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2$  perdäniň emele gelmegi sebäpli demir fosfor kislotasynyda korroziýalaşmaýar [6].

Bu ýokarda aýdylan ýetmezçiliklere garamazdan turş we aşgar gurşawlarda daşky elektrik çeşmesinden polýarlaşdyrmak bar we ýok ýgdaýlarda metal-suwuklyk sistemalarynyň deňagramly halyny öwrenmekde Purbäniň diagrammalary örän peýdaly [4].

Gurşawyň pH görkezijisiniň korroziýanyň tizligine K edýän täsiri metalyň tebigatyna hem bagly. Otag temperaturasynda bu baglanşygyň kinematysynyň umumy görnüşini we meňzeşligine görä Purbäniň diagrammalarynda metallary 5 topara bölmek bolar (20 sur.).



21-nji surat. Birnäçe metallaryň korroziýalaşmagynyň tizligine gurşawyň **pH**-nyň täsiri.

a – Au, Pt, Ag, Ti; b – Zn, Al, Sn, Pb; c – Mo, W, Ta; d – Ni, Ko, Cd;

e – Mg, Mn, Cr, Cu, Fe.

1-nji topara asylyly metallar (Au, Pt, Ag we başg.) we belli bir derejede titan girýärler. Bu toparyň metallarynyň korroziýalaşmagyna **pH** täsir etmeýär (21 sur.,a).

2-nji topara amfoter metallar (Zn, Al, Sn, Pb) girýärler. Bu toparyň metallary suwuk gurşawyň bitarap çäkleriniň içinde ýeterlikli durnukly. Emma turş (kislyý – kislota sözi şundan gelip çykan) we aşgar gurşawlarda durnuksyz (21 sur.,b).

3-nji topary molibden, wolfram we tantal düzýärler. Bu toparyň metallary **pH**-yň turş we bitarap meýdanlarynda (çäklerinde) doly durnukly. Emma aşgar gurşawda olar duýarlykly korroziýalaşýarlar (21 sur.,ç).

4-nji topara nikel, kobalt we kadmiý girýärler. Bu toparyň metallarynyň korroziýalaşmagynyň tizligi aşgar we bitarap gurşawlarda örän pes we **pH**-yň ulylygyna bagly däl. Emma **pH**-yň bahasynyň barha kiçelmegi bilen baglylykda gurşawyň turşylygy başlanyp we ol güýçlendigiçe korroziýanyň tizligi barha ýokarlanýar (21 sur.,d).

5-nji topara magniý, marganes, hrom, mis we demir girýärler. Bu toparyň metallary turş gurşawda korroziýa durnuksyz, bitarap gurşawda bolsa oňýarlykly durnukly. Gurşawyň bitarap çäklerinde korroziýanyň tizligine **pH** täsir etmeýär, emma gurşawyň aşgarlygy başlanyp ol güýçlendigiçe, başgaça **pH** ulaldygyça korroziýanyň tizligi peselýär we **pH** = 12...13,8 bolanda korroziýanyň tizligi iň pes derejesine ýetýär (21 sur.,e). Bu ýerde demiriň aýratynlygyny bellemek gerek.

Haçan **pH**>13,8 bolanda ereýän gipoferritiň  $\text{HFeO}_2^-$  emele gelmegi sebäpli demiriň korroziýa garşy durnuklygy üzil-kesil peselýär, başgaça aýdanda, demiriň korroziýalaşmagynyň tizligi üzil-kesil ýokarlanýar [6].

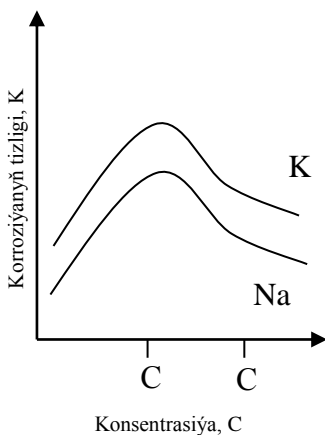
**Orta (bitarap) duzlaryň düzüminiň we konsentrasiýasynyň täsiri.** Köpülenç bitarap gurşawda korroziýa kislorod depolýarlaşmasy arkaly geçýär. Orta

duzlaryň korroziýanyň tizligine edýän täsiri emele gelýän korroziýanyň önümleriniň häsiýetleriniň üstünden mälim bolýar. Eger kyn ereýän birleşmeler eleme gelýän bolsa, onda metalyň üsti ol birleşmeler bilen belli bir derejede ýa-da doly ýapylýar (örtülýär, ekranlanýar) we şuna baglylykda korroziýanyň tizligi peselýär. Meselem, kaliýnyň ýa-da natriýnyň kömürturş (karbonturş) duzlary sinkiň we demiriň üstünde degişlilikde  $\text{ZnCO}_3$  we  $\text{FeCO}_3$  duzlaryň çökündilerini emele getirýärler; sulfat (köneçe kükürtturş, сернокислый) duzyň ergininde gurşunyň üsti gurşunyň sulfatynyň ( $\text{PbSO}_4$ ) dykyz gatlagy bilen örtülýär. Duzlar metalyň üstüni passiwlaşdyrýan (korroziýanyň geçmegine ýol bermeýän) oksid gatlaklaryny emele getirip bilýärler. Mysal üçin metalyň üstüni passiwlaşdyrýan örtgiler hökmünde  $\text{KCrO}_4$ ,  $\text{K}_2\text{Cr}_2\text{O}_7$ ,  $\text{KMnO}_4$  we başg. duzlary görkezip bolar [6].

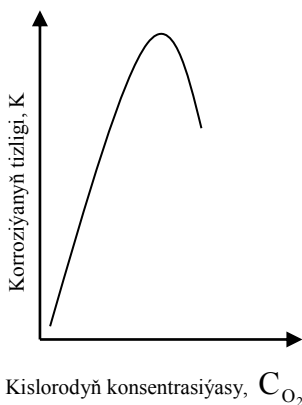
$\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$  we, köpülenç,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  kislotalaryň duzlary (başgaça aýdanda, metallaryň nitrat, hlорly we sulfat duzlary), tersine, adatda ereýän, korroziýanyň tizligini ýuwaşadyp bilmeýän duzlary emele getirýärler. Mundan başgada, hlорly duzlar beýleki galogenwodород kislotalarynyň duzlary bilen bir hatarda metalyň üstüni doly aktiwleşdirmäge ukyply, netijede korroziýanyň tizligini ýokarlandyrýarlar.

$\text{I}^- - \text{Br}^- - \text{Cl}^- - \text{F}^-$  hatarynda galogenleriň duzlarynyň metalyň üstüni aktiwleşdirmek ukyby ýokarlanýar [6].

Gidrolizleşmäge meýilli duzlaryň (meselem,  $\text{AlCl}_3$   $\text{CH}_3\text{COONa}$  – natriý asetaty, ýa-da uksus kislotanyň natriý duzy) korroziýanyň tizligine edýän täsiri gidrolizleşmegiň netijesinde gurşawyň **pH**-y haýsy tarapa üýtgeýänligi bilen kesgitlenýär. Mysal üçin 21,е suratda **pH** çep (turş) tarapa üýtгесе onda  $\text{Mg}$ ,  $\text{Mn}$ ,  $\text{Cr}$ ,  $\text{Cu}$  we  $\text{Fe}$  üçin korroziýalaşmak güýçlener we, tersine, **pH** sag (aşgar) tarapa üýtгесе – peseler.



22-nji surat. Orta duzlaryň konsentrasiýasynyň poladyň korroziýalaşmagynyň tizligine edýän täsiri.



23-nji surat. Kislorodyň konsentrasiýasynyň demiriň duzy aýrylan suwda korroziýalaşmagynyň tizligine edýän täsiri.

**Orta duzlaryň konsentrasiýasy hem korroziýanyň tizligine täsir edýär.** Konsentrasiýanyň belli bir ululyga  $C_1$  çenli ýokarlanmagy korroziýa hadysasynyň geçmegini güýçlendirýär (22 sur.). Umumy ýagdaýda bu erginiň elektrik akymyny geçirijiligi bilen baglanşykly; bu mysalda hlor-ionyň aktiwirlemek ukybynyň hem roly bar. Konsentrasiýanyň barha köpelmegi korroziýanyň haýallamagyna getirýär – sebäbi katod reaksiýasyna gatnaşýan howadan gelyän kislorodyň gurşawda eremegi barha kynlaşýar.

**Kislorodyň täsiri.** Bitarap gurşawda metallaryň korroziýalaşmagynyň tizligi esasan korroziýa gurşawda erän, katod reaksiýasynyň geçmegini üpjün edýän kislorodyň konsentrasiýasyna bagly. Kislorodyň gelyän çeşmesi esasan howa bolup durýar. Kislorodyň korroziýa hadysasyna edýän täsiri gytaklaýyn 22 sur. görünýär. Emma bu täsir has aýdyn 23

suratda görünyär. Ol suratda duzy aýrylan (distillirlenen) suwda poladyň korroziýalaşmagynyň tizligi kislorodyň suwdaky mukdaryna baglydygy görünyär. Korroziýanyň tizligi suwdaky (ergindäki) kislorodyň konsentrasiýasyna göni proporsional bagly. Bu baglanşyk elektrohimiýa hadysanyň mehanizmi diffuzion hadysanyň kinetikasyna laýyk gelýändigini aňladýar. Bu göni baglanşyk kislorodyň çenden aşa ýokary konsentrasiýasy metalyň üstüni tä passiwleşdirip başlaýança dowam edýär. Korroziýa gurşawynda kislorodyň mukdary, öz nobatynda, duzlaryň düzümine we konsentrasiýasyna, gurşawyň temperaturasyna we onuň garylşyna (bulandyrylşyna), şeýlede kislorodyň gurşawda ereýjiligin (eremegini) kesgitleýän beýleki faktorlara bagly.

Metalyň üstüne kislorodyň deňölçegli (gradeň, sydyrgyn) däl mukdarda gelmegi – meselem, gurşawyň gradeň däl, bölekleyin ýelejendirilýänligi (differensial aerasiýa) sebäpli – ýerli korroziýanyň ýokary depginde geçmegine getirip biler. Bu ýerli korroziýanyň tizligini kislorodyň gelmeginiň sydyrgyn dälliginiň derejesi kesgitleýär. Gurşaw bölekleyin ýelejendirilende ýüze çykýan hadysany (effekti) Ewansyň meşhur tejribesi görkezýär. Bir birine hut meňzeş iki sany öz ara milliampermetr biln birleşdirilen polat elektrodlar gabyň içindäki 3 % NaCl erginine çümdürilýär. Erginde elektrodlar bir birinden küpürsi diwarjyk (diafragma) arkaly bölünen. Indi, eger barbotýoryň <sup>\*)</sup> kömegi bilen howa berip (üfläp), haýsam bolsa elektrodyň biriniň üstünde kislorodyň konsentrasiýasyny köpeltsek, onda onuň potensialy oňyn tarapa süýşüp ugrar, elektrodларыň daşky zynjyrynda bolsa korroziýalaşdyrýan elektrik akymynyň döreýänligini milliampermetr görkezip başlar. Berilýän howanyň tizligi näçe köp bolsa, şonçada

---

<sup>\*)</sup> Barbotýor – howa akymyny iňňän inçe çüwdürimlere

bölyän gural. Bu çüwdürimler suwuklygyň (meselem, NaCl suw erginiň) içinde döredilende howa inňän kiçi, mikroskopiki düwmejiklere bölünýärler, netijede, ondaky kislorodyň suwuklykda eremegi tizleşýär. Akwariýumyň suwyny kislorod bilen baýlaşdyrmak üçin barbotýoryň ulanyşyny görensiňiz.

beýleki, üstüne howa berilmeyän (üsti ýelejendirilmeyän) elektrod güýçli korroziýalaşýar. Şunyň ýaly korroziýa elementine „ýelejendirilýän (aeration) element“ diýilýär we ol durmuşda köp duşýan atmosfer, toprakasty, deňiz suwy, yş – umuman poladyň üstünde kislorodyň konsentrasiýasy bir ýerinde köp, beýleki ýerinde bolsa az bolan şertlerde geçýän korroziýa hadysasyny suratlandyrýar (modelleşdirýär) [6]. Bu ýerde 14-nji suratyň düşündirişi ýatlansa (okalsa) ýerlikli bolar.

**Temperaturanyň täsiri.** Eger korroziýa wodorod depolýarlaşmak (zaryadsyzlanmak) arkaly geçýän bolsa, başgaça aýdanda, metallaryň korroziýalaşmagy wodorodyň dikelmegi (bölünip çykmagy) bilen baglanşykly bolsa, onda temperaturanyň ýokarlanmagy korroziýanyň tizligini ulaldýar. Munyň sebabi – wodorodyň bölünip çykmak hadysasynyň ýokary tizlikde geçýänligi (başgaça, kabul edilen adalgany ulanyp aýytsak „wodorod artykdartgynlygyň“ peselmegi), şunyň bilen bir hatarda – diffuziýanyň tizlenmesi we gurşawyň elektrik garşylygynyň azalmagy bolup durýarlar [4, s. 56; 6, s. 68]. Bir näçe metallaryň, hususan poladyň azot ýa duz kislotalarynda korroziýalaşmagynyň tizligi temperatura bilen baglanşykly. Bu baglanşyk fiziki himiýadan belli bolan Arreniusyň deňlemesi arkaly suratlandyrylýar [6]:

$$\ln K = A - B/T, \quad (35)$$

bu ýerde:

K – korroziýanyň tizligi;

A we B – hemişelikler;

T – absolýut ýa-da, ikisi hem bir zat, Kelvin boýunça temperatura, K.

Eger korroziýa kislorodyň konsentrasiýasyna güýçli

bagly bolan kislorod depolýarlaşmagy arkaly geçýän bolsa, onda temperaturanyň ýokarlanmagy korroziýanyň tizliginiň haýallanmagyna getirip biler. Sebäbi temperaturanyň ýokarlanmagy kislorodyň elektrolitlerde eremegini örän peseldýär. Bu ýagdaý, öz nobatynda, korroziýanyň tizligine aýgtyly tersin täsir edýär [6].

Aýratyň ýagdaýlarda temperaturanyň ýokarlanmagy metallaryň passiwleşmegine getirip bilýär. Meselem, duzy aýrylan suwda 50 °C-a çenli temperaturada sinkiň üstünde emele gelen gidrooksid,  $\text{Zn(OH)}_2$ , perdesi ony ýeterlikli gowy korroziýadan goraýar. Emma 60 °C töwereginde sinkiň passiwslanmagy (depassiwlaşmagy) bolup geçýär, ýöne soň, 90÷100 °C aralykda, ýañadan (täzeden) durnukly passiwlaşmak bolup geçýär we korroziýanyň geçmegi durankyrlanýar – korroziýa iňňän az geçýär [6].

#### **Gurşawyň hereketiniň tizliginiň korroziýa täsiri.**

Belläliň, korroziýa gurşawy metala görä hereketlenýärmä (elektroliti turbanyň içinden akdyrmak) ýa metal gurşawa görä hereketlenýärmä (suwda hereketlenýän gämi), tapawudy ýok.

Korroziýa gurşawyň hereketiniň tizliginiň metalyň ýumrulmak tizligine edýän täsiri korroziýa kislorod depolýarlaşmak arkaly geçende has anyk ýüze çykýar. Erginiň hereketi metalyň üstüniň golaýyndaky gatlakda kislorodyň konsentrasiýasynyň ýokarlanmagyna getirýär, şeýlede metalyň üstüni passiwläp biläýjek korroziýanyň önümlerini „ýuwyp“ aýyrýar. Netijede bularyň hemmesi korroziýanyň tizliginiň ýokarlanmagyna getirýär. Gurşaw bilen metalyň özara hereketleriniň tizligi aram bolanda metalyň üstüne golaýgatlakda kislorodyň konsentrasiýasynyň örän köpelmegi sebäpli metalyň üstüniň passiwlaşmagy mümkin. Emma gurşawyň hereketiniň tizligi çenden aşa uly bolsa, onda elektrohimiýa we mehaniki ýumrulmak hadysalaryň bilelikdäki täsirleri astynda korrozion – eroziýa „ojaklary“ döreýär – netijede metal çalt ýumrulýar [6].



## § 9. Korroziýanyň tizligine içki faktorlaryň edýän täsiri.

Korroziýanyň tizligine täsir edýän esasy içki faktorlar şulardan ybarat: metalyň termodinamiki durnuklygy, D.I.Mendeleyewiň gaýtalanýan (periodiki) jedwelinde metalyň ýerleşen orny, gatyrginiň gurluşy, düzümi we kysymy, mehaniki faktorlar.

**Metalyň termodinamiki durnuklygy.** Şol ýa beýleki metalyň termodinamiki durnuklygy onuň standart potensialynyň  $E^0$ , Woltda (V), ulylygyna bagly (3-nji jedwele seret). Muňa garamazdan, bu tassyklama laýyk gelmezlikler hem bar. Meselem, alýuminiý ( $E_{Al}^0 = -1,66 \text{ V}$ ) suwudylyan kükürt kislotasynda durnukly, demir ( $E_{Fe}^0 = -0,644 \text{ V}$ ) bolsa durnuksyz; magniý ( $E_{Mg}^0 = -2,37 \text{ V}$ ) HF kislotasynda korroziýalaşmaýar; galaýy ( $E_{Sn}^0 = -0,136 \text{ V}$ ) bolsa korroziýalaşýar. Emma standart potensialyň ululygyndan ugur alsak demir alýuminiýe görä asyllyrak (onuň standart potensialy alýuminiňkä görä oňynrak), galaýy bolsa magniýa görä asyllyrak ( $E_{Sn}^0, E_{Mg}^0$  görä oňynrak). Metallaryň standart potensiallarynyň hataryna laýyklykda şol degişli gurşawlarda Fe korroziýalaşmaly däl, tersine, Al korroziýalaşmaly we Sn korroziýalaşmaly däl – Mg korroziýalaşmaly. Emma iş ýüzinde, görüşimiz ýaly, hadysalar tersine geçýärler. (Şu ýerde „Kontakt korroziýasy“ mowzугy okamaklygy tekliپ edýäris). Diýmek, metallaryň standart potensiallarynyň ululyklary olaryň korroziýalaşmak häsiýetlerine gürrünsiz bir ýüzli baha bermäge rugsat bermeýär.

Munuň sebäbi, birinjiden, hadysanyň hakygy geçýän şertleri hemişe standart şertlerden üýtgeşik bolýar. Şu sebäpden ol ýa başga korroziýa hadysasynyň geçmeginiň termodinamiki mümkinçiligine berilen şertlerdäki deňagramly potensiallary

deňeşdirip netije çykarmaly. Bu ýagdaýda gurşawyň berilen **pH**-da we konsentrasiýasynda metallaryň özlerini alyp barylarynyň termodinamikasyny suratlandyrýan Purbäniň diagrammalaryna ýüzlenilse korroziýa hadysasyny has takygrak häsiýetlendirip bolýar. Ikinji sebäp, korroziýanyň tizligine aýgytly täsir edýän köp kinetiki faktorlaryň barlygy metallaryň korroziýa durnuklyk derejesini öňünden anyk aýytmaga mümkinçilik bermeýär. Üçünji sebäp, tehnikada örän seýrek himiki arassa metallar ulanylýar [6]. Ulanylýan metallar çenden aşa arassa däl. Ol ýa beýleki mehaniki häsiýet bermek üçin metallara köpülenç goşant goşulýar. „Arassa bolmazlygyň“ dürli derejesi beýleki faktorlaryň durnukly halyna metalyň korroziýalaşmagynyň tizligine dürli täsir edýär. Şu sebäpden metalyň arassalygynyň derejesini bilmän onuň korroziýa durnuklygyna degişli ylmy-barlag işlerini geçirmän baha berip bolmaýar.

**Metalyň Mendeleýewiň gaýtalanýan (periodiki) tablisasynda ýerleşen ornunyň täsiri.** Termodinamiki durnuklyk ýaly Mendeleýewiň jedwelinde elementiň tutýan orny hem metalyň korroziýa durnuklygyny ähli ýagdaýlarda häsiýetlendirmäge mümkinçilik bermeýär. Şeýlede bolsa, metallaryň korroziýa görä özlerini alyp barylary barada ýeterlikli bir ýüzli, himiki häsiýetleriniň kanunnamasyna (zakonomernost) meňzeş, kanunnamasynyň bardygyny görüp bolýar.

Korroziýa has durnuksyz metallar I-nji we II-nji toparlaryň çep toparçalarynda ýerleşýärler, şol toparlaryň sag toparçalarynda bolsa, beýleki toparlarda hem boluşy ýaly, ýerleşýän metallaryň atom nomeri ulaldygyça olaryň korroziýa durnuklygy ýokarlanýar (Cu – Ag – Au, Zn – Cd – Hg, Ni – Pd – Pt).

IV-nji we VI-nji toparlaryň çep toparçalarynda we VIII-nji toparda aňsat (ýeňil) passiwlaşýan metallar ýerleşýärler we atom nomerleri ýokarlandygyça olaryň passiwlaşmak meýilleri

birinji ýakynlaşmada peselýär (Ti – Zr – Hf, Cr – Mo – W).

**Gatyerginiň kysymynyň täsiri.** Gatyergin – mehaniki garyndy kysymly köp fazaly gatyerginlerde korroziýanyň tizligi hem massalaryň gatnaşygy, hem katod we anod rollaryny oýnaýan fazalaryň öz ara ýerleşişleri bilen kesgitlenýär. Eger fazalar gradeň (sydyrgyn, deňölçegli) bölünen bolsalar we anod düzüjiniň (sostawlyayuşyý) paýy köp bolmasa, onda korroziýa gradeň bolýar, emma gysga wagytlaýyn geçýär. Anod faza gradeň bölünmedik bolanda – korroziýa ýerli (lokal) we uzak wagytlaýyn geçýär. Bu ýagdaýda korroziýanyň „ojaklary“ çuňlyga, metalyň içine tarap ýaýbaňlaşýar – bu ýagdaý örän howuply. Ewtektiki ýa ewtektoidiki garyndylaryň dänejikleri ownuk (kiçi) boldygyça şonçada korroziýanyň tizligi peselýär.

Gatyergin – gatygaryndy kysymly bir fazaly gatyerginlerde korroziýanyň tizligi gatyerginiň düzümine göni bagly däl. Ol Tammanyň işläp düzen „durnuklygyň bosaga düzgüni“ boýunça başgançakly (bököp, towsup, skaçkoobrazno) üýtgeýär. Kä wagyt „n/8 düzgün“ diýip atlandyrylýan Tammanyň bu düzgüni şeýle tassyklamany öňe sürýär: pesrāk elektrooňyn metal ýokary elektrooňyn, başgaça asyllyrak (3-nji tablisa seret) metal bilen legirlenende (içinegoşulanda) onuň korroziýalaşmagynyň tizligi legirleýji asyllyrak metalyň n/8 atom paýyna barabar esse (kratno) mukdarda goşuldygyça başgançakly peselýär. Bu ýagdaýda gatyerginiň deňagramly potensialy hem başgançakly ýokarlanýar we arassa asyllayrak metalyň potensialyna barha golaýlaşýar.

Islendik bir fazaly gatyerginiň düzümi üýtgände ol 8 durnuklyk bosaganyň (çägiň) hemmesini geçmeli diýmek Tammanyň düzgüninden gelip çykmaýar. Bosagalaryň sany, şeýlede olaryň ululyklary metallaryň tebigatyna we gurşawyň dyzmaçlygynyň (agressiwliginiň) derejesine bagly. Mysal, Cu-Au gatyergin üçin  $\text{AgNO}_3$  ergininde  $n = 1$ ,  $\text{HgCl}_2$  ergininde  $n =$

2, emma 50 %-li  $\text{HNO}_3$  ergininde  $n = 4$ . Fe-Cr gatyerginiň gurşawa baglylykda  $1/8$ ,  $2/8$  we  $3/8$  durnuklyk bosagalary bar.

Durnuklyk bosagalaryň mehanizmini korroziýalaşýan metalyň atomlaryny has asyllyrak metalyň atomlarynyň gabamak (gabowda saklamak, blokirmek) hadysasy bilen baglanyşdyrylýar [6]. Bular ýaly gabamagyň netijesinde korroziýadan goralýan metalyň atomlary diffuziýa arkaly korroziýalaşdyryjy gurşawa baryp bilmeýärler. Meselem, goralýan metal gyzdyrylanda onuň atomlary diffuziýalaşyp korroziýalaşdyryjy gurşawa geçýärler we netijede, korroziýa önümini emele getirip, metal häsiýetlerini ýitirýärler. Emma ol metalyň düzüminde has asyllyrak metal bolsa, onda şol gabalan (blokirlenen) atomlaryň diffuziýalaşmagy galýar.

**Mehaniki faktorlaryň täsiri.** Mehaniki faktor diýip hemişelik (durnukly) ýa gaýtalanýan güýçleriň, şeýlede daşky ýa içki dartgynlyklaryň metala edýän täsirleri düşünilýär. Mehaniki faktor metalyň termodinamiki deňagramsyzygyny ýokarlandyrýar we korroziýadan goraýjy perdeleriň we örtgileriň бүтewiligini bozmak (ýumurmak) howupyny döredýär. Bu täsirler korroziýa hadysasynyň güýçlenmegine getirýär.

Metalyň korrozion-mehaniki ýumrulmasy, ýa şeýle atlandyrylýan „dartgynlyk astyndaky korroziýa“ (DAK) – bu, düzgün bolyşy ýaly, ýerli (lokal) korroziýa we metalyň köpüräk dartgynlyk dörän ýerlerini ýumurýar. Eger metal durnukly dartyjy dartgynlygyň täsiri astynda bolsa, onda bu ýagdaý korroziýa gurşawyň täsiri bilen bilelikde „korrozion jaýrylmanyň“ döremegine getirýär. Meselem, aýdylan şertlerde ýokary hromly poslamaýan polat we alýuminiýiň gatyergini deňiz suwynda, şeýlede az uglerodly polat we nikel  $\text{Na}(\text{OH})$  ergininde korrozion jaýrylma sezewar bolýarlar [6]. Metalda dartyjy güýç diňe bir daşky ýüküň täsiriniň hasabyna döremeýär, eýsem içki dartgynlygyň döremeginiň netijesinde hem emele gelip bilýär, meselem, kebsirlenen tikiinde ýa

şamplanyp ýasalan şaýda.

Kebşirlenen tikiniň, şamplanyp ýasalan şaýyň we ş.m. metallaryň içinde dörän galyndy dargynlyklary aýyrmak, netijede, korrozion jaýrylmanyň önüni almak üçin ol metallar degişli termotaplama hadysalaryna sezewar edilýär.

Gaýtalanýan ýa alamatyny üýtgedýän ýükleriň we korroziýa gurşawyň bilelikdäki täsirleri astynda şeýle atlandyrylýan „metalyň korrozion ýadamagy“ (MKÝ) döreýär. Korrozion ýadawlyk (ýadamak) metalyň mehaniki berkligini peseldýär. Meselem az uglerodly polata howada, süýji we şor suwda  $10^7$  dartmak-gysmak ýüki minutda 1500 ýyglyk bilen täsir edilende onuň berklik çägi degişlilikde 2500, 1400 we 500 kgg/sm<sup>2</sup> çenli peselýär. Bu şertde hlornikel poladyň berklik çägi, başgaça korrozion ýadamak çägi şor suwda süýji suwdaky bilen deňeşdireniňde 2 esse az bolýar (degişlilikde 1760 we 3520 kgg/sm<sup>2</sup>) [6].

Korrozion jaýrylmanyň we ýadamagyň garşylaryna göreşmek (metala durnuklyk bermek) tehnologiýa (tilsimata) we gurnamak faktorlaryna bagly – metalyň alynyşy, şaýlaryň ýasalyşy, termotaplama işleriniň geçirilşiniň derejesi, korroziýa gurşawyň temperaturasy, onyň garyşdyrylýşy we ýelejendirilmesi, şaýlary we toplumlary gurnamak aýratynlyklary [6].

## **§ 10. Polýarlaşmak we polýarlaşan element.**

### **Polýarlaşmak.**

Bir näçe metallar, meselem Al, Mg ýeterlikli ýokary reaksiýalaşmak ukybyna eýedirler. Emma olar iş ýüzinde örän haýal reaksiýalaşýarlar – korroziýa sezewar bolýarlar. Kä bir gurşawda olar başda inert hasaplanýan metallar bilen deňeşdiriniňde ýeterlikli durnukly. Näme sebäpden şeýle bolýar? Bu soraga jogap bermek üçin sistemanyň deňagramly

ýagdaýyny bilip, sistemanyň näme sebäpden deňagramly ýagdaýyna, başgaça, korroziýalaşmaga ymtylýanlygyny we oňa iterýän güýçleriň (faktorlaryň) onuň tizligine edýän täsirlerine baha bermegi başarmaly. Netijede nähili usullar bilen korroziýanyň garşysyna göreşip (öňüni alyp) boljagy anyklanýar.

Tebigatda metallar magdan känlerinde gurşawdaky jisimler (maddalar) bilen himiki deňagramly birleşmeler görnüşinde bolýarlar. Arassa metallar şol himiki deňagramly birleşmeleriň deňagramlylygyny bozup alynýar. Şu sebäpden arassa metallar we olaryň gatyrginleri (arassa metalyň beýleki arassa metallar bilen emeli usullar bilen suwuk ýagdaýlarynda garyşdyryp ýa-da diffuziýa usully arkaly alynan garyndylary) degişli şertler dörän wagty daşky gurşaw bilen reaksiýalaşyp (korroziýalaşyp) ýene şol öňki deňagramly ýagdaýyna gelmäge ymtylýarlar. Sebäbi tebigatda arassa jisimler öz erkin energiýasyny azaltmaga çalyşýarlar. Himiki birleşmäniň energiýasy ol birleşmäni düzýän maddalaryň aýry-aýrylykdaky her biriniň erkin energiýasyndan az bolýar („Gibbisiň energiýasynyň üýtgemegi“ mowzuga seret).

Elektrodyň üst meýdanyndan elektrik akymy (akuwy) geçende onuň deňagramly ýagdaýy bozulýar. Bular ýaly elektrodyň potensialy daşky elektrik akymynyň güýjine we akýan ugryna baglylykda üýtgeýär. Potensialyň ugrynyň üýtgemegi bolsa deňagramlylygyň süýşmegene hemişe päsgel döredýär. Diýmek, bu ýagdaý hem daşky, hem galwaniki elementde döreýän elektrik akymyna garşylyk (päsgel) döredýär. Meselem, haçan galwaniki elementde elektrik akymy akanda hemişe anodyň oňynlygy (položiteligi) ýokarlanýar, katodyň bolsa tersinligi (otrisateligi) köpeliýär. Netijede potensialaryň tapawudy azalýar.

Elektrodyň üstünden elektrik akymynyň akmagy sebäpli potensialyň üýtgemegine polýarlaşmak (garşy durmak, garşylaşmak) diýilýär [4, 5].

Elektrod we oňa galtaşýan ysnyşýan suwuklygyň araçäginde bolup geçýän reaksiýanyň tizligini öwrenýän ylyma elektrohimiiki kinetika diýilýär.

Korroziýa hadysalaryna şahsy (aýratyn) elektrod reaksiýalarynyň jemi hökmünde garamak düşünjani K. Wagner (nemes alymy) we Traud işläp düzdiler.

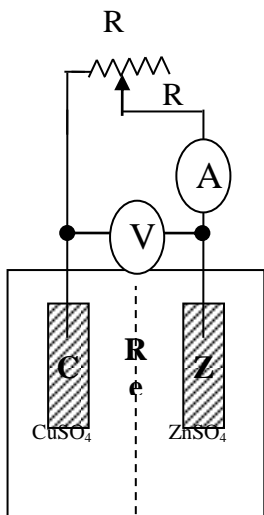
### **Polýarlaşan element.**

$ZnSO_4$  we  $CuSO_4$  erginlere çümdirilen degişlikde sink Zn we mis Cu elektrodlardan ybarat bolan Danieliň elementine seredeliň (24-nji sur.).

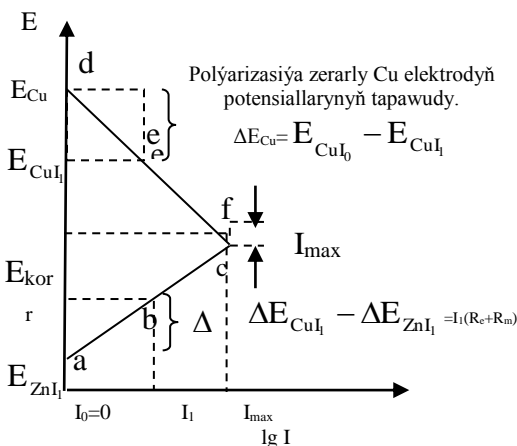
Goý daşky zynjyr üýtgeýän garşylyk  $R$ , woltmetr  $V$  we ampermetr  $A$  bilen üpjün edilen bolsun.  $I=0$  bolanda elektrodларыň potensialy  $E_{Cu}$  we  $E_{Zn}$ . Zn we Cu elektrodларыň arasynda potensiallaryň tapawudy ( $E.I.G.$ ) ýa-da güýjenme elektrik akymy ýok wagty 1 wolta ýakyn. Indi, eger degişli garşylygy  $R$  tapyp, daşky zynjyrdan azyrak elektrik akymynyň akmagyny üpjün etsek onda elektrodларыň ikisiniň hem polýarlaşmagy sebäpli ölçenýän potensiallaryň tapawudy 1 woltdan az bolar. Daşky zynjyrdaky elektrik akymy köpeldigiçe şonça-da güýjenme azalýar. Ahyry gysga birleşmede ( $R=0$  bolanda) Cu we Zn elektrodларыň arasyndaky potensiallaryň tapawudy (güýjenme) nola ýakynlaşýar.

Zynjyrdaky akýan elektrik akymynyň güýjiniň  $I$  Danieliň elementiniň güýjenmesine edýän täsirini polýarlaşma diagrammasy arkaly grafiki suratlandyryp bolar (25 sur.). Bu diagramma Cu we Zn elektrodларыnyň potensiallarynyň  $E$  doly elektrik akymy  $I$  bilen baglansygyny aňladýar:  $E = f(I)$ .

Bu potensiallaryň ulylyklaryny kesgitlemek usulyny öň seretdik,  $E_{Cu}$  we  $E_{Zn}$  belgiler elementiň daşky zynjyry üzülen  $I=0$  ýagdaýynda elektrodларыň potensiallaryny aňladýar.



24-nji surat. Polýarlaşýan  
Cu – Zn element.



25-nji surat. Cu-Zn elementiniň  
korroziýon diagrammasy.

Zn elektrodyň polýarlaşmagyny diagrammada (25 sur.) „abc“ grafik, Cu elektrodyňkyny – „def“ grafik suratlandyrýar (görkezýär). Akuwyň güýji  $I_1$  bolanda sinkiň polýarlaşmagy  $P_{ZnI_1}$  (V) deňdir:

$$P_{ZnI_1} = E_{ZnI_1} - E_{Zn}$$

missiň polýarlaşmagy, bolsa  $(V)_{Cu}$  bolar:

$$P_{CuI_1} = E_{CuI_1} - E_{Cu}$$

Polýarlaşan elektrodларыň potensialларыnyň  $E_{ZnI_1}$  we  $E_{CuI_1}$  tapawudy  $U_1$  (V) bolar:

$$E_{ZnI_1} - E_{CuI_1} = U_1 = I_1 \cdot (R_e + R_m),$$

bu ýerde:



$U_1$  – elektrodlar  $I=I_1$  bolan wagty polýarlaşan ýagdaýyndaky elementiň güýjenmesi, V;

$R_e$  – içki elektrolitleriň garşylygy, Om;

$R_m$  – daşky elektrik zynjyryň garşylygy, Om.

Elementiň daşky garşylygy gysga birleşme bolanda  $R_m \rightarrow 0$  we  $I=I_{\max}$  bolar. Onda elektrodларыň ikisiniň hem potentsiallarynyň tapawudy iň az (minimal) bolar:

$$U_{\min} = I_{\max} \cdot (R_e + 0).$$

$I=I_{\max}$  ýagdaýynda sinkiň bir sekunda korroziýalaşýan massasy Faradeiň kanuny boýunça tapylar:

$$m_{Zn} = k_{Zn} \cdot I_{\max} \cdot t = \frac{m_{Zn}/n}{F} \cdot I_{\max} \cdot 1, \text{ gramm,}$$

bu ýerde:

$I_{\max}$  – gysga birleşme ýagdaýynyň akuwy, A;

$t$  – reaksiýanyň dowamy, sek,  $t=1$  sek;

$k$  – hemişelik we elektrohimiýa ekwiwalent diýip atlandyrylýar, Zn üçin  $k_{Zn}=3,39 \cdot 10^{-4}$  gr/Kl;

$F$  – Faradeiň sany,  $F = 96500$ , Kl/ekw, (takygy,  $F = 96485$  Kl/ekw);

$n$  – sinkiň reaksiýa gatnaşýan ionlarynyň sany,  $n=2$  (sinkiň 2 iony reaksiýa gatnaşýar);

$m_{Zn}$  – sinkiň atom massasy,  $m_{Zn} = 65,39 \pm 2 \approx 65,38$ .

$$k_{Zn} = \frac{m_{Zn}/n}{F} = \frac{65,38/2}{96485} = 0,0003388 = 3,388 \cdot 10^{-4} \approx 3,39 \cdot 10^{-4}, \text{ gr / Kl.}$$

## § 11. Gaz korroziýasy.

### Materiallaryň korroziýalaşmagy.

Howa (takygy onuň kislorodynyň) korroziýasy hususan himiki reaksiýanyň netijesinde bolup geçýär. Bu hili korroziýa metalyň üstünde çyg ýok ýagdaýynda bolup bilýär – metalyň

üsti çyg bilen örtülen ýagdaýynda elektrohimiki reaksiýa (korroziýa) bolup geçýär. Şu sebäpden umuman gaz korroziýasy geçmek üçin metalyň üsti gury bolmaly. Bu şert bolsa temperatura ýokary bolanda we metalyň üstündäki çyg bug, gaz halyna öwürüleninden soň kanagatlandyrylýar.

Gaz korroziýasynyň netijesinde korroziýalaşýan materialyň üstünde oksid peerdesi emele gelýär. Bu perde özüniň fiziki-himiki häsiýetine baglylykda we materialyň hem gaz (bug) gurşawyň tebigatlaryna baglylykda belli bir temperatura çenli şol materialyň üstünde bolup geçýän himiki reaksiýasynyň geçmegini duryzýar. Netijede materialy gelekjekgi korroziýalaşmaktan goraýar. Bu hili perdä “gorabiliji” ýa-da “goraýjy” oksid perdesi diýilýär. Bu perde berk, dykyz bolýar we materiala jebis ýapyşyp onuň üstüne korroziýa hadysyny döredýän gazy goýbermeýär.

Eger emele gelen perde küpürsi (gowşak, öýjik-öýjik, pytrap duran) bolsa onda oňa “gorapbilmeyän” perde diýilýär. Sebäbi bu perdeden materialyň üstüne barýan gaz azdyr-köp päsgelsiz geçip bilýär we perde korroziýa hadysasyny düýbinden togtadyp bilmeýär.

Senagatda gaz korroziýasy örän köp duş gelýär: gyzdyryjy peçleriň metal şaýlarynyň korroziýalaşyp ýumrylmagy, metallary termoişläp bejerilende olaryň korroziýalaşmagy we ş.m. başgalar.

Şeýlelikde, metallaryň howa we gaz korroziýasy diňe ýokary temperaturalarda howanyň we gazyň “gury” hallarynda geçip bilýär.

Gaz korroziýasynyň tizligi metalyň tebigatyna, we onuň üstünde korroziýa zerarly emele gelýän oksid perdesiniň “gorapbilijilik” ukybyna bagly. Meselem, demir (polat) howa korroziýasyna sezewar edilende 575...600°C çenli onuň üstünde emele gelen oksid perdesi “goraýjy” perde bolýar we < 600°C-da demiriň (poladyň) korroziýalaşmagyny kesýär (tohdadýar). Emma 600°C-dan ýokary temperaturada ol perde

küpürsi bolýar we “goramak” ukybyny ýitirýär-demiriň üstüne kislorod gelip başlaýar we korroziýanyň tizligigi birden ýokarlanýar.

Polatlara we reňkli metallara kisloroddan başgada  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ ,  $\text{HCl}$ -yň bugy,  $\text{Cl}_2$ , basyş 10 MPa köp bolanda  $\text{H}_2$  we başga gazlar güýçli täsir edýärler. Bulardan has howplylary  $\text{Cl}_2$  we  $\text{HCl}$ -yň bugy. Bularyň we beýleki agzalan gazlaryň täsirleri metalyň häsiýetlerine (tebigatyna) we temperaturanyň ululygyna bagly. Meselem, gury  $\text{Cl}_2$  temperatura  $200^\circ\text{C}$  –dan ýokary,  $\text{HCl}$   $300^\circ\text{C}$ -dan ýokary,  $\text{SO}_2$ , kükürdiň bugy we  $\text{NO}_2 \approx 500^\circ\text{C}$ –da,  $\text{H}_2\text{S}$   $500^\circ\text{C}$ -dan ýokary bolanda polady korroziýalaşdyryp başlaýarlar. Temperatura  $500^\circ\text{C}$ –dan pes bolanda  $\text{H}_2\text{S}$  adaty polatlary korroziýalaşdyрмаýar [6].

Ýokarda agzalan dyzmaç (agressiw) gurşawlar reňkli metallara başga temperaturalarda täsir edýärler. Meselem,  $\text{Cl}_2$  temperatura  $300^\circ\text{C}$ -dan ýokary bolanda misi ( $\text{Cu}$ ),  $540^\circ\text{C}$ -dan ýokary bolanda nikeli ( $\text{Ni}$ ) korroziýalaşdyrýar. Emma kükürdiň we kükürt birleşmeleriniň buglary, ylaýtada  $\text{H}_2\text{S}$ , nikeli eýýäm  $300^\circ\text{C}$ –da ýumurýar. Kislorodyň barlygynda  $\text{H}_2\text{S}$  mise örän güýçli täsir edýär,  $\text{SO}_2$  bolsa diňe  $700 \div 900^\circ\text{C}$ -da misi ýumuryp başlaýar.

Gurşawyň düzüminde suw bugy bolsa, onda ähli metallaryň gaz korroziýasy üzül-kesil ýokarlanýar. Netijede, olary şol gaz gurşawynda ulanmak temperaturasynyň çäkleri örän peselýär.

Basyşyň we temperaturanyň ýokarlanmagy gaz korroziýasynyň tizligini çaltlaşdyrýar.

Birinji golaýlamada gaz korroziýasynyň tizliginiň temperatura bilen baglylygy fiziki-himiýadan belli bolan Arreniusyň deňlemesi bilen aňlatdylýar:

$$\ln K = A - B/T \quad (24)$$

bu ýerde:

K - reaksiýanyň (korroziýanyň) tizligi;

A we B – hemişelikler;

T – absolýut temperatura, K (Kelwin boýunça).

Bu baglanşyk (24) mis üçin 700...900 °C temperaturalar çäginde (we beýleki bir näçe halatlarda) doly tassyklanýar.

Ýokary temperaturada we ýokary basyşda (10 MPa-dan köp) wodorod has howply, sebäbi polady “wodorod korroziýasyna” sezewar edýär, misde we onuň gaty erginlerinde jaýryjyklaryň emele gelmegine getirýär (wodorod portlylygy). Metalyň üstünde emele gelýän oksid perdesiniň wagt bilen baglylykda galyňlygynyň ösmeginiň kanuny esasan onuň “gorapbilijilik” ukybyna bagly.

“Gorapbilmeyän” perdäniň (meselem, perde küpürsi bolanda) ösmeginiň tizligi durnukly perdäniň galyňlygyna bagly däl bolýar we perdäniň emle gelmek we onuň ösmek hadysasy metal bilen gurşawyň arasynda geçýän “arassa” himiki reaksiýanyň tizligine bagly bolýar (kinetiki gözegçilik).

Perdäniň ösmeginiň göni baglanyşykly kanuny şu görnüşe eýe bolýar:

$$\Delta m = \kappa_1 \cdot \tau \quad (25)$$

bu ýerde:

$\Delta m$  – nusganyň udel massasynyň köpelmegi, g/m<sup>2</sup>,

$$\Delta m = (m_2 - m_1) / S \quad (26)$$

$m_1, m_2$  – nusganyň degişlilikde tejribeden öňki we soňky massalary, g,

S – nusganyň korroziýalaşýan üstüniň meýdany, m<sup>2</sup>,

$\kappa_1$  – hemişelik koeffisiýenti, g/(m<sup>2</sup>·sagat),

$\tau$  – nusganyň korroziýalaşýan wagty, sagat.

“Gorapbilýän” sydyrgyn perdäniň ösmeginiň tizligi şol perdäniň gatlagyndan korroziýalaşdyrýan gazyň metalyň

üstüne diffuziýa arkaly geçmeginiň tizligine bagly bolýar (diffuzion gözegçilik). Perde galyňlaşdygyça gazyň diffuziýasynyň tizligi peselýär, netijede, korroziýa hadysasynyň tizligi azlaýar. Bu ýagdaýda perde paraboliki kanun boýunça ösýär:

$$\Delta m^2 = \kappa_2 \cdot \tau \quad (27)$$

bu ýerde  $\kappa_2$  – hemişelik koeffisiýenti,  $g^2/(m^4 \cdot \text{sagat})$ .

Eger perdäniň ösmeginiň tizligi bir wagtyň özinde hem himiki reaksiýanyň hem diffuziýanyň tizlikleriniň gözegçiligi astynda bolsa (kinetiki-diffuzion garyşyk gözekçiligi), onda perdäniň ösmek kanuny Ewansyň kwadrat (inedördil) deňlemesi arkaly aňladylýar:

$$\kappa_1 \Delta m^2 + \kappa_2 \Delta m^2 = K_1 \cdot K_2 \cdot \tau \quad (28)$$

ýa-da derejeli baglanyşyk arkaly aňladylýar:

$$\Delta m^n = \kappa_n \cdot \tau \quad (29)$$

bu ýerde:

$n$  – derejeli baglanyşygyň görkezijisi, ýöne  $1 < n < 2$ ;

$\kappa_n$  – hemişelik,  $g^n/(m^{2n} \cdot \text{sagat})$ .

Kä ýagdaýlarda gaz korroziýa hadysasynyň haýallamagy diffuziýanyň 1-nji kanunyndan gelip çykýan derejeden köp esse az bolýar. Bu ýagdaýda perdäniň ösmeginiň tizligi ýa aňlatma (29) arkaly (ýöne  $n > 2$ ) hasaplanýar, ýa-da logarifmik kanuny ulanylýar:

$$\Delta m = K_3 \cdot \lg \tau + K_4 \quad (30)$$

bu ýerde:  $K_3$  we  $K_4$  – hemişelikler.

Iş ýüzinde köpülenç halatlarda metallaryň okislenmeginiň real hadysalaryna ýokarda getiren  $\Delta m = f(\tau)$  baglanyşyklar arkaly düşünmekde näsazlyklar döreýär.

Bu nasazlyklar hadysany çylşyrymlaşdyrýan täsirleri hasaba alyp bolmaýan bir näçe faktorlaryň ýüze çykmagy sebäpli bolýar.

Meselem, perde ösende içki dartgynlyklaryň ýa-da temperaturanyň ýokarlanmagy we ş.m. faktorlaryň perdäniň бүтewiligini bozmak, netijede gazyň diffuziýa tizliginiň ýokarlanmagy we başgalar.

Beýleki tarapdan bolsa perdäniň ösmek hadysasyny düşündirýän aňlatmalaryň çenden aşa çylşyrymly bolmagy gaz korroziýasynyň netijelerini tejribe arkaly öwrenmäge mejbur edýär.

### **Gaz korroziýasy hadysasynda emele gelýän goraýjy oksid perdäniň häsiýetleri.**

Gaz öz çyglylygyny saklamaýan halatlarynda, başgaça aýdanda, gaz gurşawy “gury” bolanda ol gurşap alýan metallary bilen “arassa” himiki reaksiýa girişýar we metalyň üstünde reaksiýanyň önümlerini emele getirýär – metaly korroziýalaşdyrýar.

Gaz düzüminde öz çygyny ýa-da başga gazyň çygyny (meselem, suwyň çygyny) saklaýan bolsa onda metalyň üstünde elektrohimiiki reaksiýalar bolup giçýär. Bu ýagdaýda metalyň korroziýalaşmagy elektrik akymynyň täsiri astynda döreýär.

Himiki reaksiýanyň netijesinde metal gaz gurşaw bilen reaksiýalaşyp okislenýär. Emele gelen oksid perdesiniň galyňlygy we onuň termiki, himiki-mehaniki berklikleri dürli bolýar.

Eger emele gelen oksid perdesi termodurnukly, berk, sydyrgyn bolup metala jebs ýapyşan bolsa, onda ol perde metalyň üstüne korroziýalaşdyrýan gazyň gelmegini kesýär we belli bir temperaturalaryň çäginde metaly gelejekdäki korroziýalaşmagyndan goraýar.

Meselem, adaty temperaturada Al, Pb, Ti, Ta metallaryň üstünde emele gelen oksid perdeleri goraýjy häsiýete eýe.

Berilen gaz gurşawynda her materialyň üstünde emele gelýän goraýjy perdäniň temperatur çäkleri dürli bolýar. Bir näçe metallaryň üstünde goraýjy perdäniň emele gelmezligi hem mümkin. Perde küpürsi, gowşak we pytrap duran bolanda onuň goraýjylyk ukyby bolmaýar, sebäbi gazyň metalyň üstüne geçmegine päsgel berip bilmeýär.

Umuman aýdanda, emele gelýän oksid perdäniň berkligi reaksiýalaşan metalyň we reaksiýanyň önüminiň göwrümleriniň gatnaşygyna bagly bolýar.

Eger

$$V_{MeO} / V_{Me} = M\rho_{Me} / (nmp_p) > 1 \quad (31)$$

bolsa goraýjy perde emele gelýär. Eger bu gatnaşyk birlikden kiçi bolsa – goraýjy perde emele gelmeýär. Sebäbi perdede dartýan dartgynlyk peýda bolýar – perde jaýrylyp, döwülip dökülýär.

Aňlatma (31)-de:

$V_{MeO}$  – metalyň emele getiren oksidiniň göwrümi;

$V_{Me}$  – oksileşme reaksiýasyna gatnaşan (harç bolan) metalyň göwrümi;

$M$  we  $\rho_p$  – oksidiň (perdäniň) degişlilikde molekulýar massasy we onuň dykzyzlylygy;

$m$  we  $\rho_{Me}$  – metalyň degişlilikde atom massasy we dykzyzlygy;

$n$  – oksid perdesindäki (oksid molekulasyndaki) metalyň atom sany (meselem,  $Al_2O_3$  üçin  $n = 2$ ).

Perde goraýjy bolmak üçin aňlatma (4)  $\Pi = 8,76 \cdot K_m^+ \cdot A / (8np)$ , mm/ýyl, berjeý bolmagy hökmany, ýöne ýeterlikli däl. Perde goraýjy bolmak üçin ol maýyşgak (çeýe) bolmaly, metala berk ýapyşmaly, metal bilen perdäniň

temperatur giňelmekleri bir-birine ýakyn bolmaly we başgalar.

Kä bir goraýjy perde belli bir temperaturada öz berkligini ýitirip, pytrap ugraýar we goraýjylyk häsiýetini ýitirýär.

Belli bir  $t_1$  temperaturada goraýjy perde emele gelse, şol temperaturada metalyň (nusganyň) massasy  $m_2$ , tükeniksiz wagt dowamynda köpelmegini togtadýar. Bu korroziýa hadysasynyň geçmeýänligini aňladýar. Emma gurşawyň temperaturasy ýokarlaberse, haýsam bolsa bir  $t_2$  temperaturada nusganyň massasy  $m_2$  köpelip ugramagy mümkin. Bu goraýjy perdäniň  $t_2$  temperatuada öz gorabilijilik ukybyny, perde ýumrylany sebäpli, ýitrendigini aňladýar.

Netijede  $t_1$  temperaturada emele gelen okis perdesi ( $t_1$ ,  $t_2$ ) temperaturalar çäginde goraýjy oksid perdesi bolup durýar.

## **§ 12. Goraýjy oksid perdesi.**

### **Oksid perdäniň gaz gurşawynda goraýjy ukyby.**

Metallar gaz korroziýasyna sezewar bolanlarynda olaryň üsti korroziýalaşmak hadysasynyň önümi bolan gaz gurşawyň tebigatyna baglylykda oksid, sulfid, hlorid we ş.m. perdeler bilen örtulýar.

Bu perdeleriň metaly gelejekdäki korroziýalaşmakdan gorpbilijilik ukyby şol perdäniň berkligine, dykzlygyna, metala jebs ýapyşmagyna, çýeligine (maýyşgaklygyna), perdäniň temperatur giňelmek koeffisiýentiniň metalyň şol görkezijisine deňligine ýa-da örän ýakynlygyna, sydyrgynlygyna, küpürsi dälligine korroziýa gurşawda himiki durnuklygyna we başgalara bagly bolýar.

Perdäniň galyňlygy onuň gorabilijilik ukybyny häsiýetlendirmeyär. Tersine, köpülenç ýuwka oksid perdeleri



goraýjy häsiýete eýe bolýarlar.

Emele gelyän oksid perdäniň sydyrgynlygyna getirilen (31)-nji aňlatma boýunça çen edip bolýar. Eger gatnaşyk

$$V_{\text{MeO}} / V_{\text{Me}} < 1 \quad (31a)$$

bolsa perde sydyrgyn we berk bolup bilmeýär, eger-de gatnaşyk

$$V_{\text{MeO}} / V_{\text{Me}} > 1 \quad (31b)$$

bolsa onda perdäniň sydyrgyn we berk bolmagynyň ahtimallygy örän ýokary bolýar.

Bu ýerde:

$V_{\text{MeO}}$  – metalyň emele getiren oksidiniň göwrümi;

$V_{\text{Me}}$  – okislaşma reaksiýasyna gatnaşan metalyň göwrümi (aňlatma 31-re seret).

Kalsiý we magniý üçin bu gatnaşyk deňşililikde 0,64 we 0,79 – olaryň oksid perdeleriniň gorapbilijilik ukyplary örän az.

Alýuminiý we hrom üçin – deňşililikde 1,3 we 2,0 – olaryň oksid perdeleriniň gorýjy ukyplary örän ýokary.

Wolfram üçin – 3,35...3,60 we edebiýat /6/ aýdylyşyna görä wolframýň oksidiniň ( $\text{WO}_3$ ) gorapbilijilik ukyby örän pes, tersine edebiýat /4/ görkezişine görä  $\text{WO}_3$  goraýjy ukyby  $800^\circ\text{C}$ -sa çenli ýagşy -  $800^\circ\text{C}$ -dan ýokary temperaturalarda  $\text{WO}_3$  gaty halyndan suwuk halyna öwürilmän gaz halyna geçýär (возгоняется).

### **Metallaryň howada okislenmeginiň tizligine temperaturanyň täsiri.**

Metallaryň temperatura baglylykda howada

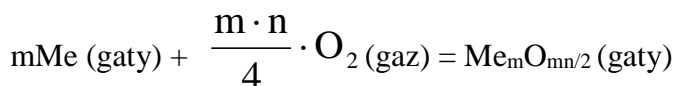
okislenmeginiň tizligi barada metaldan taýynlanan nusganyň berilen 3...4 temperaturalarda peçde saklanandan soň onuň massasynyň köpelmegine baha bermek arkaly netije çykarylýar.

Eger-de metalyň üstünde emele gelýän oksid perdesi ýokary temperaturada suwukluga öwürilmän gaty halyndan bug (gaz) halyna geçýän (wozgonka, sublimasiýa) bolsa (meselem, oksid perdeleri  $\text{MoO}_3$  we  $\text{WO}_3$ ) onda şol metall üçin bu usul ulanylmaýar.

Metallaryň gaz korroziýasynyň tizligine temperatura örän güýçli täsir edýär.

Temperaturanyň ýokarlanmagy metallaryň gaz korroziýa hadysasynyň geçmeginiň termodinamiki mümkinçiligini peseldýär. Emma muňa garamazdan temperatura ýokarladygyça metaldarda gaz korroziýa hadysasynyň geçmegi örän çaltlaşýar.

Giňden ýaýran kislorodyň gatnaşmagynda P we T - üygemeýän (konst.) bolan ýagdaýlarynda metallaryň gaz korroziýasy netijesinde okislenmekleri şu reaksiýa arkaly geçýär:



Bu reaksiýanyň geçjegini ýa-da geçmejegini onuň izobar – izotermiki potensialynyň üýtgemegini,  $\Delta Z_T$ , hasaplap öňünden bilip bolýar. Şol reaksiýa üçin:

$$\Delta Z_T = \Delta Z_T^0 + RT \cdot 2,303 \cdot \lg 1/P_{\text{O}_2}^{mn/4} \quad (32)$$

we

$$\Delta Z_T^0 = - RT \cdot 2,303 \cdot \lg K_{da} = -$$

$$RT \cdot 2,303 \cdot \lg \left( \frac{1}{P_{O_2}^{mn/4}} \right)_{da} \quad (33)$$

bu ýerde:

$\Delta Z_T^\circ$  – izobar-izotermiki potensialynyň standart üýtgemegi ( $P_{O_2} = 1 \text{ atm} = 0,1 \text{ MPa}$  bolandaky  $\Delta Z_T$ );

R – gaz hemişeligi,  $R = 1,99 \text{ kkal}/(\text{mol} \cdot \text{grad}) = 8,3381 \text{ kJ}/(\text{mol} \cdot \text{grad})$ ;

T – absolýut temperatura;

$K_{da}$  – himiki deňagramlygyň hemişeligi;

$(P_{O_2})_{da}$  – sistemanyň deňagramly halyna laýyk gelýän kislorodyň parsial basyşy (oksidin darganyndaky, dissosiasýalaşandaky basyş), atm;

$P_{O_2}$  – sistemanyň başky (ilki) halyna laýyk gelýän kislorodyň parsial basyşy, atm, howa üçin:

$$P_{O_2} = 0,21 \text{ atm};$$

m – oksidin molekulasyndaky metalyň atom sany;

n – metalyň walentligi.

Islendik öz-özinden geçýän (döreýän), izobar-izotermiki hadysa sistemanyň izobar-izotermiki potensialynyň  $Z_T$  azalmagyna alyp barýar, başgaça aýdanda  $\Delta Z_T < 0$ . Şeýlelikde,  $\Delta Z_T$ -in algebraik belgisi hil tarapdan, onuň ( $\Delta Z_T$ -in) ululygy bolsa san tarapdan gaz korroziýa hadysasynyň bolup biljeginiň ýa-da bilmejeginiň termodinamiki mümkinçiligini häsiýetlendirýärler.

Metallaryň okisleşmeginiň tizligine temperaturanyň edýän täsiri şol temperatura baglylykda himiki reaksiýanyň hemişelik koeffisiýenti (metallaryň okisleşmegi kinetiki gözegçilik astynda geçende) ýa-da diffuziýanyň koeffisiýenti (diffuzion gözegçilik) nähili, näderejede üýtgeýşi bilen

kesgitlenýär. Bu iki gözegçilik astynda geçýän korroziýa hadysasy şol bir eksponensial baglanşyk bilen häsiýetlendirilýärler. Şeýlelikde, metallaryň okislenmeginiň tizligine temperaturanyň ýokarlanmagynyň edýän täsiri hem şol eksponensial kanuna meňzeş kanuna tabyn bolmaly.

Eger-de daşky näbelli täsirler hadysany çylşyrymlaşdyrmasa, onda temperatura baglylykda gaz korroziýasynyň tizligini şu deňleme bilen aňladyp bolar:

$$K_m^+ = A \cdot \exp(-Q/RT) = A \cdot e^{-Q/RT}, \quad (34)$$

bu ýerde:

$K_m^+$  - massanyň üýtgemeginiň oňyn (köpelmek) görkezijisi,

gramm/(metr<sup>2</sup>· sagat), aňlatma  $m_2 = M - m_1$  arkaly hasaplap bolar;

$m_2$  – reaksiýalaşan metalyň massasy, başgaça  $m_2 = \Delta m^+$ ;

$M$  – nusganyň soňky massasy, g;

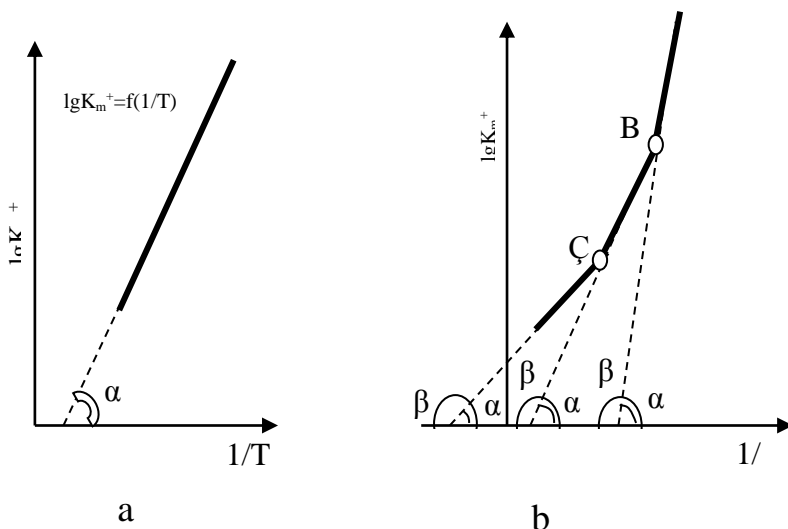
$m_1$  – nusganyň ilki massasy, g;

$A$  – hemişelik,  $1/T = 0$  ýa-da  $T = \infty$  bolanda  $A = K_m^+$ ;

$e$  – natural logarifmanyň esasy,  $e = 2,72$ ;

$Q$  – hadysany aktiwlaşdyrýan effektiv energiýa (ýylylyk), J/mol.

Koordinatlary  $\lg K_m^+ = f(1/T)$  bolan grafik göni çyzygy (25,a sur.), kä ýagdaýlarda bolsa döwür gönini berýär (25,b sur.). Göniniň her bir döwürlen nokady B, Ç (25,b sur.) metalyň özinde ýa-da oňa galtaşýan oksid perdede bolup geçýän özgerişleri görkezýär.



26-nji surat.  $\lg K_m^+ = f(1/T)$  baglanyşygyň grafikleriniň mysallary

Aňlatma (34)-si logarifmirläp, alarys:

$$\lg K_m^+ = \lg A - Q/2,303 \cdot RT \quad (34')$$

Bu baglanyşyk metallaryň gaz korroziýasynyň tizligini islendik temperaturada grafiki kesgirtmek üçin amatly. Mundan başgada, bu baglanyşyk tejribeleriniň netijelerine daýanyp aňlatma (34)-iň A we Q hemişelikleriniň bahalaryny tapmaga mümkinçilik döredýär:

$$1/T = 0 \quad \text{bolanda} \quad \lg A = \lg K_m^+, \quad (35)$$

$$Q = -2,303 \cdot R \cdot \lg \alpha = 2,303 \cdot R \cdot \lg \beta, \quad (36)$$

bu ýerde  $\alpha$  – 19,b suratda  $\lg K_m^+ = f(1/T)$  göniniň  $1/T$

okynyň oňyn ugryna emele getirýän burçy.

Metallaryň gaz korroziýasynyň tizligi bilen temperaturanyň bu ýerde görkezilen özara baglanyşygy çylşyramlaşyp ýa-da bozulyp biler, eger-de temperaturanyň üýtgemegi bilen korroziýalaşýan metalyň ýa-da onuň üstünde emele gelen oksid perdäniň düzümi ýa-da başga häsiýetleri üýtgeýän bolsa.

### **§13. Metallaryň gyzgyna durnuklygy.**

#### **Metallaryň we gatyerginleriň howada gyzgyna durnuklygy.**

Ýokary temperaturada gazlaryň korroziýalaşdyrma täsirine garşylyk görkezmek ukybyna metalyň gyzgyna durnuklygy diýilýär.

Köpülenç ýagdaýlarda metallaryň gyzgyna çydamlygy olaryň termodinamiki durnuklygyna bagly bolýar, eger-de berilen gaz gurşawynda belli bir temperaturada we dyzmaç komponentiň parsial basyşynda aňlatma (32) arkaly hasaplanýan izobar - - izotermiki potensial  $\Delta Z_T$  ulalýan ýa-da hiç bolmanda üýtgemeýän bolsa, başgaça aýdanda

$$\Delta Z_T \geq 0$$

(37)

bolsa.

Metalyň termodinamiki mümkin bolan himiki korroziýalaşmak hadysasynyň durnukly tizligi aýratyn hadysalaryň ýuwaşamagy bilen kesgitlenýär:

- a) Aktiwasiýalaşmak energiýasyna baglylykda metal bilen korroziýalaşdyrýan (korrozion) gurşaw arasyndaky geçýän himiki reaksiýanyň haýallamagy (hadysa kinetiki gözegçilik);
- b) Metal bilen reaksiýalaşýan dyzmaç reagentiň metalyň üstünde korroziýanyň önümlerinden emele gelen perdäniň gatlagyndan diffuziýa arkaly geçip,

metalyň üstüne barlamagynyň haýallamagy (hadysa diffuzion gözegçilik);

- c) Bu iki tapgyryň bir wagtyň özünde haýal geçmegi (hadysa kinetiki - diffuzion gözegçilik).

Kinetiki gözegçilikde (metalyň üstünde emele gelýän perde, küpürsi, gorapbilijilik ukyby ýok bolanda) gaz korroziýasy hadysasynda metalyň gyzgyna durnuklygy onuň öz tebigatyna bagly bolýar.

Hadysa diffuzion gözegçilik astynda geçende (perde sydyrgyn, dykyz we gorapbilijilik ukyby bar bolanda) onda metalyň gyzgyna durnuklygy onuň üstünde emele gelen oksid perdäniň gorapbilijilik ukyby bilen kesgitlenýär, başgaça aýdanda, perdäniň metalyň üstüne gazyň (kislorodyň) geçmegini kynlaşdyrýan ukubyna bagly bolýar.

Metallaryň we gatyrginleriň gyzgyna durnuklygyny olary legirlemek arkaly örän ýokarladyryp bolýar.

Metallaryň fiziki–himiki häsiýetlerini himiki elementleri goşup üýtgetmeklige olary legirlemek diýilýär. Goşulýan maddalar bolsa legirleýji elementler diýilýär.

Mysal üçin, 900°C-da demiriň okisleşmek (korroziýalaşmak) tizligini iki esse azaltmak üçin oňa 3,5% alýuminiý goşmak ýeterlik bolýar, dört esse azaltmak üçin bolsa 5,5 % töweregi Al goşmak ýeterlik. Legirleýji goşandyň mukdary inňän az bolmagy hem uly täsir etmegi mümkin. Meselem, eredilen magniý howada şeýle bir çalt okisleşýär welin öz-özinden ýanaýmaga (otlanaýmaga, ot almaga) ukyply bolýar. Emma magniýa bary – ýogy 0,001% berilliý goşulsa (Be bilen legirlense) onuň okisleşme tizligi üzüň kesil peselýär.

Legirleýji elementleriň täsiri metalyň (gatyrginiň) üstünde goraýjy oksid perdäniň emele gelmegi bilen düşündirilýär. Goraýjy perde ýa legirleýji goşandyň diňe özüniň emele getiren oksid perdesinden, ýa-da legirleýji element goralýan esasy metal bilen bilelikde emele getirýän

garyşyk oksid perdesinden ybarat bolýar. Birinji ýagdaýda legirleýji goşand emele gelýän oksid perdesiniň kristallynyň gözenegindäki boş ýerleri (wakansiýalary) eýeläp kemçilikleri (defektleri) azaldýar ýa-da düýbinden düzedýär. Netijede şol kemçilikleriň üsti bilen korroziýalaşýan ionlaryň diffuziýa arkaly reaksiýa geçýän meýdanyna gelmegini azldýar ýa-da düýbinden kesýär, ýa-da metalyň (gatyerginiň) üstünde goraýjy ukyby ýokary bolan oksid perdesini emele getirýär. Meselem, alýuminiýli poladyň we bronzanyň üstlerinde ýokary goraýjy ukyblary bolan  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , berilliýli bronznyň üstünde  $\text{BeO}$ , latunlaryň üstünde  $\text{ZnO}$  perdeleriň emele gelmegi. Ikinji ýagdaýda legirleýji goşand esasy metall (gatyergin) bilen bilelikde örän ýokary goraýjy ukyply iki gat (gatyşan) şpinel ksymly perdäni emele getirýär. Meselem, hromly polatlaryň üstünde  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{FeCr}_2\text{O}_4$ ), hromnikelli polatlaryň üstünde  $\text{FeO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$ ,  $\text{NiO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3$  ( $\text{NiFe}_2\text{O}_4$ ) we nihromyň üstünde  $\text{NiO} \cdot \text{Cr}_2\text{O}_3$  ( $\text{NiCr}_2\text{O}_4$ ) perdeleriň emele gelmegi.

Şeýlelikde, metallary legirlemek gaz korroziýasyndan goranmagyň birinji esasy usuly bolup durýar.

Gaz korroziýasyna garşy göreşiň 2-nji usuly – goraýjy atmosferany ulanmak. Metalyň tebigatyna baglylykda gaz gurşawy düzüminde okslendirijileri saklamaly däl (polat üçin) ýa-da tersine, dikeldijileri saklamaly däl (mis üçin). Bir näçe ýagdaýlarda inert gazlary (azot, argon) ulanylýar. Bu usul iş ýüzünde diňe ýörite ýagdaýlarda ulanylýar: termotimarlama we kebşirleme işlerinde. Mysal üçin, polady “ýakmak” (otzig) işleri azot, wodorod we oksid uglerod garyndysyndan düzülen atmosferada (gurşawda) geçirilýär. Aluminiýden, magniýdan titandan we olaryň gatyerginlerden ýasalan şaýlaryň kebşirlenmegi argon gurşawynda üstünlikli amala aşyrylýar.

Gaz korroziýasynyň tizligini peseltmegiň 3-nji usuly – goralýan metalyň üstüni ýörite gyzgynadurnukly örtgi bilen örtmek. Mysal üçin, bir ýagdaýlarda polat şaýlaryň üsti termodiffuziýa usulyny ulanyp, demir – alýuminiý ýa-da demir



– hrom gatyergin bilen örtülýär. Bu hadysa degişlilikde alitirlemek we termohromlamak diýilýär. Olaryň örtgileri (perdeleri) ýokary goraýjy häsiýetli. Başga bir ýagdaýlarda metalyň üstüne keramiki – metall (kermet) örtgi örtüp ony gaz korroziýasyndan goraýarlar (hojalyk we senagat peçleriniň, gaz turbinalaryň we ş.m. aýratyn şaýlary). Kermetiň gyzykdyrýan häsiýeti ol keramikanyň (silisiumyň) kynereýjilik, gatylyk we gyzgyna çydamlylyk häsiýetlerini saklap, metalyň ýumuşaklygyny (plastiçnost) we elektrik akymyny geçirmek häsiýetlerini hem özüne kabul edýär. Kermetiň metall däl goşandy hökmünde kynereýän  $\text{Al}_2\text{O}_3$  we  $\text{MgO}$  oksidler, karbidler we nitridler kysymly birleşmeler ulanylýar. Metal goşandy hökmünde bolsa demir toparynyň metallary, şeýlede hrom, wolfram we molibden ulanylýar.

Ulanylýan şertlerine baglylykda metalyň we gatyerginiň gyzgynadurnuklyk derejesi standartlaşdyrylan.

### **Legirlenen metallaryň we gaty erginleriň üýtgeýän temperaturada gyzgyna durnuklylygy.**

Bir näçe maşynlaryň we enjamlaryň şaýlary (gaz turbinanyň rotory we pilçeleri, IOÝ hereketlendirijiniň porşenleri, klapanlary, silindri we ş.m., peçleriniň şaýlary we başg.) ýokary temperatur gaz korroziýasyna sezewar bolýarlar. Bu maşynlar we enjamlar iş şertine baglylykda ýa-da abatlamak işleri geçirilen wagtlarynda işinde arakesme etmeli bolýarlar. Bu ýagdaýda olaryň şaýlarynyň temperaturasy  $1000\div 1200^\circ\text{C}$  gyzgynlykdan  $(-20)^\circ\text{C}$  gyşda  $(-50)^\circ\text{C}$  polýusda sowuklyga üýtgeýär. Bu şertlerde şaýlaryň üstündäki goraýjy oksid perdesi ýowuz (ekstrimal) şertlere sezewar bolýar we onuň goraýjy ukybynyň saklanmagyna howup abanýar. Sebäbi temperaturanyň örän giň çäklerde üýtgemegi oksid perdäniň jaýrylmagyna, metalyň üstünden gopyp aýrylmagyna getirip

biler. Esasy metalyň we perdäniň temperatur giňelmek koeffisiýentleri (TGK) bir-birinden iňňän az tapawutlanaýanda-da olaryň temperatur (temperaturanyň täsiri astynda) uzalyp-gysgalmagynyň arasynda uly tapawut döredýär. Meselem, metall bilen perdäniň TGK bir-birinden tapawudy 0,01 mkm (mikron) bolsa, temperatura 1000°C-dan (-20°C)-sa çenli üýtgeýän bolsa, onda metall bilen perdäniň uzalmaklarynyň (ýa-da gysgalmaklarynyň) ara tapawudy  $0,01 \cdot 1020 = 10,2$  mkm bolýar. Netijede, bu tapawut perdäniň çeyeliginiň (elastiçlygynyň) çäginde uly bolsa, onda perde jaýrylar, metalyň üstünden gopar-başgaça aýdanda, perde ýumrular.

Şu sebäplere görä legirlenen metallaryň we gatyerginleriň gyzgyna durnuklylyk ukybynyň yhtybarlylygyny we ömri uzaklylygyny öňünden bilmek zerur bolýar. Muny tejribe geçirip bilip bolýar.

## **§ 14. Metallaryň üstüni legirmek.**

### **Termodiffuzion örtgirleri almak.**

Haýsy hem bolsa bir metalyň atomlarynyň beýleki esasy metalyň goralýan üstüne diffuziýa arkaly geçip belli bir galyňlykda emele getirýän gatyergin gatlagyna termodiffuzion örtgi diýilýär. Metalyň üst gatlagyny legirmek bu usul ýokary temperaturada geçýär. Şu sebäpden bu hadysa bilen metalyň üst gatlagynyň legirmegine termodiffuzion örtgi diýilýär.

Diffuziýa arkaly bir maddanyň (Al, Cr, Si) atomlary beýleki metalyň–köpülenç poladyň–üst gatlagyna geçip, ol metalyň şol legirlenen gatlagynyň fiziki-himiki häsiýetlerini düýüp-göter üýtgedýär. Emele gelen örtginiň mehaniki berkligi, süýgeşikligi, sürülmezlige (ýonulmazlyga) garşylygy elektrohimiki korroziýa we gyzgyna durnuklylary ýokarlanýar. Netijede polt maşyn şaýlarynyň ulanmak möhleti uzalýar,

sürülmezek (ýonulmazak) we ýük astynda ýadamazak bolýarlar, şeýle-de olaryň elektrolitlerde we gyzgyn gazlarda korroziýa durnuklygy ýokarlanýarlar.

Polat şaýlaryň üstünde gyzgyna durnukly termodiffuzion örtgi almak üçin adaty ýagdaýlarda köpülenç poladyň üsti alýuminiýiň (Al), hromyň (Cr) ýa-da kremniýiň (Si) atomlary bilen “doýrulýar”.

Eger örtgi almak üçin Al ulanylsa-alitirlemek (termodiffuziýa 800...950°C çäklerinde geçirilýär), Cr ulanylsa-termohromlamak (800...1050°C geçirilýär) we Si ulanylsa-termosilisirmek (900...1100 °C geçirilýär) diýip hadysa at dakylan.

Goraýjy örtgiler örtýän (legirleýji) metalyň “uny” (poroşogy) bilen ýokary temperaturada örtülýan metalyň üstüni diffuziýa arkaly doýuryp, ýa-da üsti örtülýän metaly legirleýji maddanyň gyzgyn erginine çümdürüp, ýa-da legirleýji maddanyň gyzgyn erginini goralýan metalyň üstüne sepip, ýa-da gaz görnüşli dikeldiji atmosferada (gurşawda), ýa-da gaz halyndaky hlorda, ýa-da wakuumda alynýar.

Goraýjy örtgiler himiki usullar bilen hem alynýar (sementirmek, azotlaşdyrmak, sianlamak we başgalar). Emma bu örtgiler metaly korroziýadan goramak üçin däl-de onuň üstüniň mehaniki berkligini ýokarlandyrmak üçin ulanylýar.

Goraýjy örtgileri almagyň iň ýönekeý we giň ýaýran usuly legirleýji maddanyň unynyň (poroşogynyň) içinde üsti örtülýan maşyn şaýyny ýerleşdirip termodiffuziýa hadysasyny geçirip almak bolup durýar.

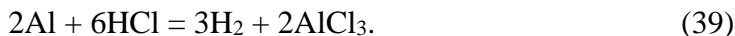
Bu usulda içinde reaksiýalaşýan maddanyň uny ýa-da onuň demir bilen emele getiren gatyginiň (ferrosplawyň) uny bolan reaktorda maşyn şaýlaryny şol unlara gömýärler. Reaksiýalaşýan maddanyň uny gyzanda “bişip” tokglanmagynyň (spekaniýa) we unyň metal şaýyň üstüne ýapyşmagynyň önüni almak üçin maddanyň unyna  $Al_2O_3$ -iň

inert unyny we 2...5% hloridammoniý ( $\text{NH}_4\text{Cl}$  - naşatyr) goşulyp garyşdyrýarlar. Reaktor peçde hadysanyň temperaturasyna gyzydyrylanda  $\text{NH}_4\text{Cl}$  ammiaga we hlorwodoroda dargap



reaktordan termodiffuziýa hadysasyna zyýanly bolan howany gysyp çykarýar. Sebäbi howanyň kislorody reaksiýalaşýan maddany we metalyň üstüni oksislendirýär.

Legirleýji maddanyň uny bilen poladyň ýa-da çouýunyň üsti bir-biri bilen jebs galtaşanlyklary sebäpli diffuziýa arkaly metalyň üsti legirleýji madda bilen doýgunlaşýar. Legirleýji maddanyň (Al, Cr ýa-da Si) atomlaryny metalyň üstüne emele gelýän uçup ýören hloridler hem getirýär, meselem



Bu hloridler poladyň ýa-da çouýunyň üsti bilen galtaşanlarynda çalyşmak reaksiýalary geçýär, meselem



Emele gelen atomar Al (ýa-da Cr, ýa-da Si) poladyň üstüne diffuziýalaşyp, onuň üstünde gatyergin emele getirýär, başgaça aýdanda, poladyň (ýa-da beýleki metalyň) üstünde legirlenen gatlak emele gelýär.

Emele gelen legirlenen gatlagyň galyňlygy h termodiffuziýa hadysasynyň dowamyna  $\tau$  we temperaturasyna t bagly bolýar:

$$h^n = k \cdot \tau \quad (41)$$

$$h = A \cdot \exp(-Q/RT) = A \cdot e^{-Q/RT} \quad (42)$$

bu ýerde:

$n$  – dereje görkeziji, adatda,  $n \approx 2$ ;

$k$  we  $A$  – hemişelikler;

$e$  – natural logarifmyň esasy,  $e = 2,72$ ;

$Q$  – degerli (effektiw) aktiwasiýa energiýasy (ýylylygy  
ýa-da küpürlenmek energiýasy),  $J/(gr \cdot atom)$ ;

$R$  – gaz hemişeligi,  $R=1,99$ ,  $kkal/(grad \cdot gr \cdot atom)$ ,  
 $R=8,3381$   $kJ/(grad \cdot gr \cdot atom)$ ;

$T$  – absolýut temperatura,  $K$ .

Termodiffuzion özgitleri bolan poladyň ýa-da çöýunyň gyzgyna durnuklygynyň örän ýokarlanmagy olaryň üstünde  $Al_2O_3$ ,  $Cr_2O_3$ ,  $SiO_2$  ýa-da iki gat  $FeO \cdot Al_2O_3$ ,  $FeO \cdot Cr_2O_3$ ,  $Fe_2O_3 \cdot SiO$  oksidleriň emele gelmegi bilen düşündirilýär. Bu oksidler ýokary gorajy häsiýetlere eýe.

Reaktoryň reaksiýa göwrümi peçiniň atmosferasy bilen galtaşmazlygy we reaksiýalaşýan maddalaryň okislenmeginiň önüni almak üçin reaktor iki gapakly ýasalýar. Iki gapagyň aralygy çöýün ýa-da demir garyndysy (ýonuşkasy, ownuklary) ýa-da aktiwirlenen kömür bilen doldurylýar. Olar howanyň kislorodyny özlerine birleşdirip, kislorody reaktoryň reaksiýa bölümine goýbermeýärler.

Termodiffuzion örtgitler tejribe şertlerinde bir tarapy kebsirlenip ýapylan polat trubadan ýasalan reaktorda ýa-da reaktorlarda 1 alynýar (26 sur.) reaktor iki-içi 2 we daşky 3 – gapakly ýaslýar we diametri 50...80 mm, beýikligi 60..100 mm bolýar. Reaktoryň diametri kiçi bolsa reagent az harçlanýar.

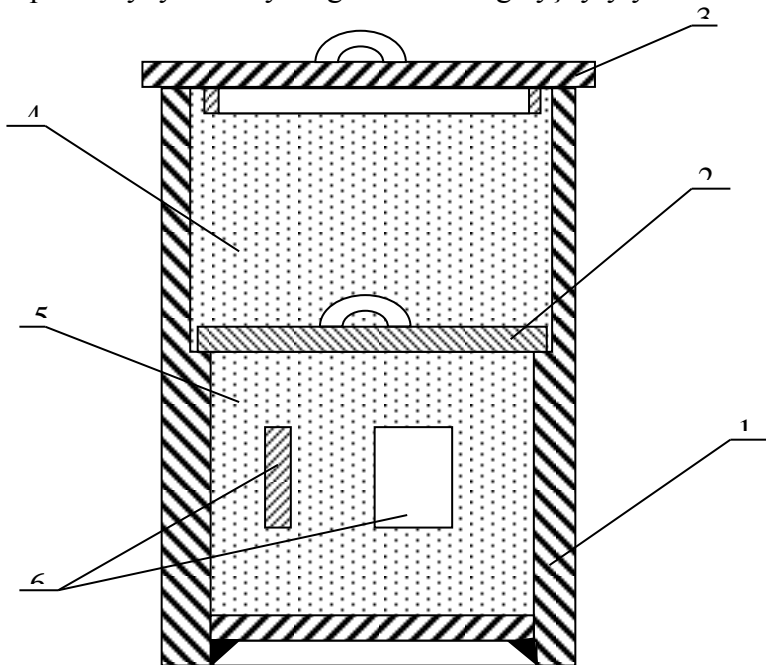
Ölçepleri  $10 \times 10 \times 2,5$  mm bolan polat nusgalar naždak kagyzzar bilen ýalpyldaýança arassalanýar, belgilenýär (ýa-da nomerlenýär), himiki erediji bilen ýagsyzlandyrylýar we süzgüç kagyz bilen süpürilip guradylýar. Soň nusgalary 15%-li  $HCl$ -da 30 sekund dowamynda saklap ýeňil arassalanýar (dekapirlenýär, trawit edilýär) we sowuk akar suwda gowy ýuwp, süzgüç kagyz bilen süpürlip guradylýar.

Reaktorlaryň aşakgy reaksiýa bölümine düzüminde

49% legirleýji elementiň (haýsy örtgi alynýanlygyna baglylykda ýa Al, ýa-da Cr, ýa-da Si), ýa-da 60÷75% onuň ferrosplawynyň, 49÷20% inert  $\text{Al}_2\text{O}_3$  we 2÷5 % hlorig ammoniýiň ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ , naşatýryň) gowy garyşdyrylan unlary (poroşoklary) 5 içki gapagyň deňine çenli doldurylýar.

Taýýarlanan üsti legirlenýän metal nusgalary 6 şol reagentleriň garyndysynyň içinde iki-ikiden ýa-da üç-üçden bir-birine degmez ýaly edip gömülýär we reaktorlaryň içki gapaklaryny 2 ýapýarlar. Soň reaktorlaryň ýokarky bölümleri demir ýa-da çoýun gyryntgylary (ownuklary) ýa-da aktiwirlenen kömür 4 bilen doldurylyp, daşky gapaklaryny 3 ýapýarlar.

Aýry-aýrylykda alitirmek, termohromlamak we termosilisirmek hadysasy geçirilende degişlilikde alýuminiň, hromyň we kremniýiň öz ýa-da degişlilikde olaryň ferrosplawlarynyň unlary reagentler bilen gatşdyrylýar.



27-nji surat. Termodiffuzion reaktor.

1 – reaktoryň daşy; 2 – içki gapak; 3 – daşky gapak; 4 – demir gyryntgysy; 5 – reaksion garyndy; 6 – nusgalar.

Demir ýa-da çöýün gyryntgy ýa-da aktiwirlenen kömür reaktor gyzanda onuň içine girýän kislorod bilen reaksiýalaşyp, onuň reaktoryň reaksion (aşakgy) bölümüne gelmeginiň önüni alýar.

Reaktoryň diwary bilen onuň gapaklarynyň arasynda galan yşlar reaktoryň içinde reaksiýalaşýan gazlaryň basyşynyň çenden aşa ýokary galmagyna mümkinçilik döretmeýär.

Örtginiň galyňlygyna  $h$  hadysynyň temperaturasynyň  $t$  täsirini öwrenende reaktorlalar 3÷4 sany berilen temperatura çenli gyzdyrylan peçlerde ýeke-ýekeden ýerleşdirip peçiniň içinde  $\tau \approx 2\div3$  sagat dowamynda saklanýar. Peçleriň temperaturasy awtomatiki sistemalaryň kömegi bilen tejribaniň dowamyda durnukly saklanýar. Berilen wagt  $\tau$  geçenden soň reaktorlary jüpek bilen peçden çykaryp asbest döşegiň üstünde sowadýarlar.

Peçleriň temperaturasynyň ululyklary hadysa baglylykda aşakda getirilýär:

$\tau =$  durnukly.

Örtgi almak hadysasy	Peçiniň nomeri			
	1	2	3	4
	Peçiniň temperaturasy $t$ , °C			
Alitirlemek	800	850	900	950
Termohromlamak	800	885	965	1050
Termosilisirlemek	900	965	1030	1100

Örtginiň galyňlygyna  $h$  hadysanyň dowamynyň  $\tau$  täsiri öwrenilende onda hemme reaktorlar berilen temperatura  $t$

(meselem alitirlemek hadysasynda  $t = 950^{\circ}\text{C}$ ) çenli gyzan bir peçiň içine salynýar we  $\tau$  wagyt geçenden soň iz-izine ýeke-ýekeden (meselem, her 0,5; 1; 1,5; 2,0; 2,5; 3,0 sagat) peçden çykaryp, asbest döşegiň üstünde sowatmaga goýýarlar.

Reaktorlar sowandan soň daşky gapagy aýryp, içki gapak bilen bilelikde reaktoryň ýokarky bölüminden demir gyryndylaryny çykrýarlar we barlanýan nusgalary çykarýarlar. Nusgalaryň üstüni suw bilen otdan ýasaln ýumuşak şetka biln süpürüp uwyarlar we süzgüç kagyz bilen guradýarlar. Her reaktordan nusgalaryň gowy örtgileriniň galyňlygyny kesgitleýärler.

Haýsam bolsa bir metalyň legirlenen örtgisi bolan we şol örtgisi bolmadyk nusgalarynyň gyzgyna çydamlylygyna durnukly we üýtgeýän temperaturalarda degişli usullary ulanyp barlap we nusgalary özara deňeşdirip, örtginiň effektiwligine baha berip bolar.

### **Termodiffuzion örtgileriň galyňlygyny kesgitlemek.**

Termodiffuziýa arkaly metallaryň üstünde alynan goraýjy örtgileriň galyňlygyny bilmek gerek bolýar.

Sebäbi termodiffuziýa hadysasyny senagat möçberinde amala aşyrmak üçin şol hadysanyň tilsimatiki görkezijileriniň (parametrleriniň) özara baglanyşyklaryny bilmek örän zerur. Şol görkezijileriň esasyň biri – alynan goraýjy örtginiň galyňlygy bolup durýar. Sebäbi alynan örtginiň “gorap bilijilik ukyby” başga görkezijiler bilen bir hatarda onuň galyňlygyna bagly bolýar.

Häzirki wagtda örtginiň galyňlygyny ölçemekde 200...500 esse ulaldýan polýarigrafiki mikroskoplar giňden ulanylýar. Örtginiň galyňlygy bu usul bilen ölçenende örtginiň şlifi taýynlanýar.

Mikroskop astynda öwrenmek üçin nusganyň gerek derejä çenli ýylmanan kese kesigine nusganyň şlifi diýilýär.



Şlifi taýynlamak üçin barlanýan metalyň termodiffuziýa hadysasy arkaly üsti öwrenilýän legirleýji madda bilen örtülen nusganyň kese kesigini byçgy (ýa-da başga usul) bilen kesip alýarlar. Soň kese kesigiň üstüni şlifleýji stanokda ýylmaýarlar, gerek bolsa polirowka edilýär. Şlif taýynlananda nusganyň kese kesigini pleksiglasa presläp şlifleýji stanokda ýylmamak amatly bolýar.

Taýynlanan şlif mikroskop astynda ýerleşdirilende we bir näçe ýüz esse ulaldylanda örtginiň kristallarynyň gurulyşynyň, düzüminiň, reňkiniň we ş.m. görkezijileriniň esasy metalyňkydan örän tapawutly bolany sebäpli örtginiň galyňlygyny aýyk görüp we ölçäp bolýar.

Barlamaga taýynlanan nusgalaryň şlifleri himiki erediji bilen ýagsyzlandyrylýarlar. Süzgüç kagyz bilen sürip guradylýar. Soň nusgalaryň şlifleriniň üstlerini nobatlary boýunça jüpdäk bilen tutup ýeke-ýekeden  $\text{HNO}_3$ -iň 2...6 %-li spirt ergini bilen şotgajygyň kömegi arkaly 20...30 sekund dowamynda ölläp “arassalanýar” (trawit edilýär-kislota şlifin ýüzini azajyk eredýär, “iýýär”) we iz ýanyndan akar suw bilen ýuwup, süzgüç kagyz bilen süpürp we guradyp, mikroskopyň astynda ýerleşdirip örtginiň galyňlygy ölçeyär.

Şol reaktiw bilen trawit edilen nusganyň şliflenen kese keseginiň töwereginde:

alitirlenen örtgi kislota täsir etmedik (kislotada eremedik) alýuminiýiň  $\alpha$  – demirdäki ak reňkli gatyrgininiň esasy metalyň orta meýdanyna perpendikulýar bolan sütün görnüşli dänejikleri mikroskop astynda görüner. Bu örtgi esasy metalyň orta meýdanyndaky kristallaryndan diffuziýa temperaturasyna laýyk bolan  $\gamma$ - $\alpha$  fazalaryň çägi boýunça bölünýär (çäklenýär).

termohromlanan örtgi kislotada eremedik ak reňkli hromyň  $\alpha$  – demirdäki gatyrgini hökmünde görüner. Eger şlifi uzak wagyt dowamynda trawit etseň, onda esasy metalyň ortasyna perpendikulýar sütün görünişi uly dänejikleriň öçigsi

gralary görünär.

termosilisirlenen örtgi ak reňkli kislota täsir etmeýän az-kem küpürsiräk kremniýiň  $\alpha$  – demirdäki sütün görünişli kristallaryň gatyrgini hökmünde görünär. Bu örtgi esasy metalyň düzüminden aýdyn çäklenýär.

### **Howpsuzlyk üpjünçiligi.**

Nusgalaryň şlifleri taýynlananda şlifleýji stanogy ulanmagyň deňişli görkezmelerini berjaý etmeli.

Himiki erediji bilen nusgalaryň şliflerini ýagsyzlandyrmak işlerini jüpek we şotgajyk ulanyp sorujy şkafyň astynda geçirmeli.

Şlifler azot kislotasynyň täsirine sezewar edilende goraýjy äýnek, medisina rezin ellik, jüpek we şotgajyk ulanyp deňişli işleri sorujy şkafyň astynda geçirmeli.

### **§ 15. Termodiffuziýa örtginiň korroziýa durnuklylygy.**

#### **Termodiffuziýa örtgili metalyň gyzgyna durnuklyk temperaturasynyň ýokary çägi.**

Arassa metalyň düzümine bir ýa-da bir näçe himiki madda belli bir mukdarda goşulsa onda ol metalyň fiziki-himiki häsiýetleri üzüň – kesil üýtgeýär. Bular ýaly metallara legirlenen metallar ýa-da şol maddalaryň gatyrgini diýilýär. Esasy metala goşulan (köpülenç az mukdarda) goşantlara legirleýji maddalar (ýa-da elementler) diýilýär.

Legirlenen metallaryň adaty we ýokary temperaturalarda mehaniki berkligi we korroziýa garşylygy artýar. Meselem, poladyň düzüminde 3,5% Al bolsa onda onuň 900°C-da korroziýalaşmagynyň tizligi 2 esse, 5,5% Al goşulsa – 4 esse azalýar. Eredilen Mg howada örän çalt okislenýär (korroziýalaşýar), hatda öz-özinden otlanmagynyň howupy

abanýar. Emma magniýyň düzümine bary-ýogy 0,001% Be (berilliý) goşulsa onuň okislenmeginiň tizligi üzü-kesil peselýär. Aşakda Cr-Fe gatyerginiň gaz (howa) korroziýasyna durnuklyk temperaturasynyň ýokary çäkleri  $t_{\max}$  getirilen:

Cr, %	4...6	9	13	17	27
$t_{\max}$ , °C	650	750	750...800	850...900	1050... 11000

Hroma we onuň gatyerginlerine ýerde seýrek duş gelýän metallar goşulsa onda olaryň gyzgyna durnuklaryny ýokarlandyrýarlar. Meselem, 25% Cr - Fe gatyerginine 1% Y (ittiriý) goşulsa onuň gyzgyna durnuklyk temperaturasynyň ýokary çägi 1375 °C-sa ýetýär.

Ittiriý gatyerginiň üstünde emele gelýän goraýjy oksid perdesiniň metalyň üstünden köp gezek gyzyp-sowanda gopmazlygyny (ýumrulmazlygyny) üpjün edýär.

Gatyergin Cr-Al-Fe ýokary gyzgyna durnuklyk häsiýetleri bilen aýratyn tapawutlanýar. Meselem, gatyergin 30 % Cr, 5 % Al, 0,5 % Si we galany Fe (sowda ady “megapir”) howada 1300 °C-sa çenli durnukly. Gatyergin 24 % Cr, 5,5 % Al, 2 % Co we galany Fe (sowda ady “kantall A”) hem şol töwerek temperaturada howada durnukly. Bu gatyerginlerden elektrik peçleriň we abzallaryň gyzdyryjy we beýleki şaýlary ýasalýar. Bu gatyerginleriň ýetmezçiligi (kemçiligi) – gyzgyna berkligi pes we uzak wagyt gyzgynda işläp otag temperaturasyna sowandan soň port bolmaga meýilli.

Gatyergin 80 % Ni – 20 % Cr (sowda ady “nihrom V”) aşak temperaturadan tä 1150°C-sa çenli öz mehaniki berkligini we korroziýa durnuklygyny saklaýar.

Legirleýji maddalar ýer ýüzinde az mukdarda duş gelýär we bahalary köpülenç örän gymmat. Şu sebäpden olary tygşytly sarp etmek üçin maşyn şaýlaryny öz iş temperaturasynda mehaniki berkligini (ýük göterijilik

ukybyny) saklap bilýän bolsa, onda ol şaýlaryň özeni legirlenmedik metaldan ýa-da onuň iş temperaturasynda berkligini üpjün edýän lgirlenen gatyerginden ýasalýar. Ol şaýlary şol iş temperaturada gaz korroziýasyndan goramak üçin bolsa olaryň üsti termodiffuziýa (ýa-da başga) hadysany ulanyp deňişli legirleýji madda (ýa-da maddalar) bilen örtülýär. Mysal üçin, gaz we reaktiw hereketlendirijileriň turbinalarynyň pilçeleriniň, rotorlarynyň we deňişli beýleki şaýlarynyň ýük göreriji özüni 3...6% Al we 0,01...0,05% Y goşulan Ni - Cr ýa-da Co - Cr gatyerginden ýasalýar, korroziýdan yhtybrly goramak üçin bolsa ol şaýlaryň üsti Al ýa-da Al - Cr - Y örtgi bilen örtülýär.

Şu sebäpden legirlenen örtgileriň gyzgyna durnuklygynyň ygtybarlygyny we uzak ömürligini üpjün edýän iş temperaturasynyň ýokary çäginde tapmak zerur bolýar.

Massanyň üýtgemegi  $M_2 - M_1 = 0$  bolsa ýa-da örän az ( $\Delta M \approx 0$ ) üýtgeýän bolsa onda örtginiň şol  $t_x$  temperaturada öz goraýjy ukybyny saklap bilýändigini tassyklanýar.

Eger haýsy hem bolsa bir  $t_i$  temperaturada nusganyň massasy birden “şowhunly” çalt üýtgäp (köpeliş ýa-da azalyp) başlasa onda bu temperaturada örtgi öz gorap bilijilik ukybyny ýitirip başlandygyny görkezýär. Nusganyň massasynyň çalt ösmegi örtginiň jaýrylyp ýa-da küpürsäp ugranlygy sebäpli okislenmek (korroziýalaşmak) reaksiýasynyň güýçlenýänligini görkezýär, massanyň birden ýeňlemegi bolsa örtki jaýrylyp pytrap esasy metalyň üstünden gopyp ugranlygyny görkezýär. Bu ýagdaýda tejribe togtadylýar we nusga peçden çykarylýar. Peç otag temperaturasyna sowandan soň nobatdaky nusganyň örtgisini öňki usulda barlanmaga başlaýarlar.

### **Termodiffuzion örtginiň üýtgeýän temperaturada goraýjy ukyby.**

Termodiffuzion örtginiň goraýjy ukyby diňe onuň

korroziýadan goralýan metalyň üstüne daşky gurşawyň dyzmaç (agressiw) elementleriniň baryp reaksiýalaşmagyna pasgel bermek häsiýetine bagly bolmaýar. Örtginiň goraýjy ukyby onuň goralýan metalyň üstüne jebis we berk ýapyşmak (adgeziýa) derejesine hem aýgytlaýjy bagly.

Durnukly iş temperaturasy bilen deňeşdireniňde halişindi üýtgeýän iş temperaturasy örtginiň esasy metalyň üstüne berk ýapyşmagyna ýowuz täsir edýär.

Ýokary temperaturada işleýän maşyn şaýlarynyň (gaz we reaktiw hereketlendirijileriniň turbinalarynyň pilçeleri, rotorlary we ş.m. başga şaýlary) özeniniň we olary korroziýadan goraýan termodiffuzion örtginiň düzümleri bir-birinden tapawutly bolýarlar. Egerde olaryň temperatur giňelme koeffisiýentleri deň bolmasa, onda iş temperaturasy üýtgände – (uçar gonada we uçanda olaryň şaýlarynyň iş temperaturasy örän giň çäkde üýtgeýär) – şaýyň özeni we onuň örtgesi deň giňelmezler (ýa-da ýygrylmazlar). Bu hadysa örtginiň metala jebis ýapyşmagyny gowşadar. Netijede örtgi jaýrylyp, pytrap metalyň üstünden gopar we öz goraýjy ukybyny ýitirir.

Şeýlelikde örtginiň ygtybarlygyna we uzak ömürligine „bil baglamak“, ynanmak üçin önüň üýtgeýän temperaturada özüni alyp baryşyny bilmek wajyp bolýar.

### **Elektrolit däl gurşawdaky korroziýa.**

Metallaryň elektrolit däl gurşawda korroziýalaşmagy himiki korroziýanyň aýratyň bir görnüşi bolup durýar. Elektrik akymyny geçirmeýän organiki suwuklyklar (benzol, toluol, dörthlorly uglerod, benzin, awia we dizel ýangyçlar, mazut, gudron, çalgý we çalgý däl ýaglar) we organiki däl maddalar (suwuk brom we fluorwodorod, ergin kükürt) elektrohimi korroziýanyň geçmegine mümkinçilik döretmeýärler.

Şu sebäpden elektrolit däl gurşawda grçýan korroziýa

hadysasy gurşawyň tebigatyna garamazdan metall bilen maddanyň arasynda bolup geçýän himiki reaksiýanyň netijesi bolup durýar.

Nebit önümleriniň düzümindäki goşantlaryň iň korrozion aktiw goşandy elementar kükürt we onuň birleşmeleri (kükürtwodorod, kükürtuglerod, tiofenler, merkaptlanlar we ş.m.) bolup durýar.

Kükürtwodorod ( $H_2S$ ) demir, gurşun we onuň gatyerginleri, mis we misiň gatyerginleri bilen sulfidleri emele getirýär. Merkaptlanlar mise we misiň gatyerginine, gurşuna we onuň gatyerginine, nikele, kümüşe täsir edip merkaptidleri emele getirýär. Elementar kükürt mis, simap, kümüş bilen reaksiýalaşyp sulfidleri emele getirýär.

Temperaturanyň ýokarlanmagy metallaryň kükürt we onuň birleşmeleriniň korroziýasynyň tizligini güýçlendirýär. Eger elektrolit däl gurşawda iňňän az suw bolsa korroziýanyň tizligi örän ýokarlanýar – sebäbi elektrohimiiki korroziýa peýda bolýar.

Elektrolit däl gurşawdaky korroziýanyň garşysyna göreşmegiň esasy usullary: a) poslamaýan polat we b) alitirlenen polat ulanmak bolup durýar. Nebit we nebit önümleri gaýtadan işlenende onçakly himiki korroziýa geçmän, eýsem elektrohimiiki korroziýa geçýär – sebäbi nebit we onuň önümleri gaýtadan işlenende suw budy ulanylýar. Bu ýagdaýda korroziýadan gorumak üçin korroziýa durnukly metallary ulanmak bilen bir hatarda ingibitorlar we gurban edilýän anod (protektor) gorumak usuly giňden ulanylýar.

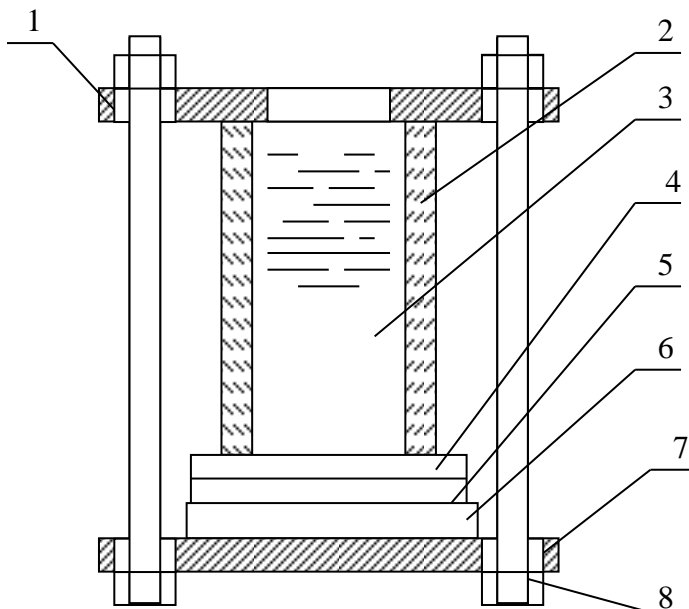
### **Reaksiýalaşýan ionlaryň oksid perdesinden diffuziýalaşýan ugry.**

Okislenme barada K.Wagner şeýle nazaryýeti hödürleýär.

Bir näçe metallar (mis, sink, nikel, kümüş we başg.)

okislenende olaryň ionlary okis perdesiniň içinden geçip perdanyň daş tarapyna geçýärler (çykýarlar) we kislorod bilen reaksiýa girişýärler.

Kislorodyň uly ionlarynyň oksid perdäniň iç ýüzine (metalyň üstüne) diffuziýalaşyp geçeninden şol metallaryň ionlarynyň perdäniň daş ýüzine (gaz tarapa) migrirleşip perdäniň metall bilen galtaşýan üstünden daşky okisleşdirýan gaz tarapa geçmegi ýeňil.



28-nji surat. Reaksiýalaşýan ionlaryň diffuziýalaşyp oksid perdäniň üstünden geçýän ugruny anyklamak

- 1 – gurnawyň gapagy; 2 – çüşe silindr; 3 – korrozion gursaw (kükürt);
- 4 – ýokarky oksid perde ( $\text{Ag}_2\text{S}$ ); 5 – aşakgy oksid perde ( $\text{Ag}_2\text{S}$ );
- 6 – korroziýalaşýan metall (Ag); 7 – gurnawyň aşakgy gapagy;
- 8 – berkidişi boltlar.

Şeýlelikde okislenme hadysasy perdäniň metall bilen galtaşýan iç tarapynda däl-de, tersine, gaz bilen galtaşýan daş

tarapynda geçýär. Bu hadysany ilki 1929-njy ýylda Pfeýl belläp geçdi, K.Wagner bolsa ony tejribe arkaly subut etdi (27 sur.)

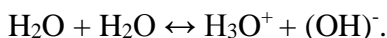
Okisleşme hadysasy paraboliki kanuna tabyn bolan halatlarynda nazary hasaplamalaryň we tejribe üsti bilen alynan netijeleriň bir birine göni laýyk gelmegi Wagneriň hödürlän nazaryýetiniň dogrylygyny tassyklaýar.

## **§ 16. Elektrohimiiki korroziýanyň mehanizmi.**

### **Dürli gurşawlarda metallaryň korroziýalaşmagy.**

Altyndan we platinadan başga metallardan we olaryň gatyerginlerinden ýasalan şaýlar we önümler howanyň, dürli gazlaryň, ýagyşyň, toprakdaky çigýň, duzlaryň, aşgarlaryň, kislotalaryň (turşyndylaryň) we bakteriýalaryň täsirleri asynda bolup geçýän himiki we elektrohimiiki reaksiýalaryň netijesinde belli bir tizlik bilen ýumrulýarlar – korroziýalaşýarlar. Bu korroziýa hadysasy öz-özinden, daşky iteriji güýjiň ýoklygynda bolup geçýär.

Ylaýtada suwda erän kislorodyň (takygy onuň ionynyň  $O^{2-}$ ) metallary ýumurmak täsiri has güýçli. Suwyň molekulasy gidroniýa (muňa käte gidroksoniýa hem diýilýär)  $H_3O^+$  we gidroksil  $OH^-$  ionlaryna dargaýar (dissosirlenýär):



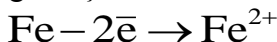
Şular ýaly dissosirleşmek hadysasy kükürtli kislota ( $H_2SO_3$ ), kükürt wodorod ( $H_2S$ ) we başga birleşmeler suwda erän ýagdaýlarynda hem bolup geçýär we korroziýanyň tizligine täsir edýär.

Mysal üçin, suwyň molekulasy, ýokarda görkezişimiz ýaly, şu shema boýunça dargaýar:

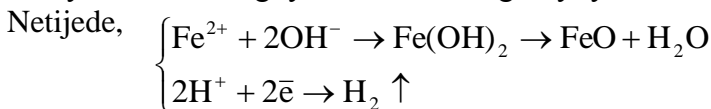




Şol suw bilen galtaşýan demiriň atomy öz iki elektronyny 2 taşlap ion  $\text{Fe}^{2+}$  görnüşinde suwda ereýär:



Muňa metalyň anod eremegi ýa-da okislenmegi diýilýär.



Görünşi ýaly, demir korroziýa önümine (posa) öwrülip  $[\text{Fe}(\text{OH})_2, \text{FeO}]$ , demirligini ýitirdi, wodorod bolsa dikelip gaz halyna geçdi.

Şu timsalda,  $\text{H}_2\text{S}$  suwda ionlara dargaýar:



Soň :  $\text{Fe}^{2+} + \text{S}^{2-} \rightarrow \text{FeS}$  - demir demiriň

sulfidine öwrülýär.  $2\text{H}^+ + 2\bar{e} \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$

- wodorod dikeldi,



Şeýlelikde, metallaryň korroziýalaşmagy – bu okislenme – dikelman hadysalary bolup durýar.

Iş ýüzinde korroziýa hadysasyny döredýän himiki we elektrohimiiki reaksiýalary aglaba köpülenç bir wagtyň özinde şol bir gurşawda we şol bir metalyň gatnaşmagynda bolup geçýärler. Mundan başga-da täsir edýän faktorlary nazara alsaň korroziýa hadysasynyň örän çylşyrymly hadysadygy mälim bolýar.

### **Metallaryň kontakt korroziýasy.**

Her metall elektrolit gurşawynda özüne mahsus bolan tizlikde korroziýalaşýar. Emma elektrolit gurşawynda tebigaty aýry bolan iki metal özara jebis ýa-da elektrik akymyny (togyny) geçirýän daşy aýryjyly (izolirlenen) sim bilen

birikdirilende (kontaktlaşdyrylanda) şol elektrolitde olaryň durnukly (stasionar) elektrod potentsiallary tapawutly bolanlarynda şol metallaryň biriniň korroziýalaşmak tizligi ýokarlanýar, beýleki metalyň korroziýalaşmagynyň tizligi bolsa üzüň-kesil peselýar, hatda nula deň bolýar. Bular ýaly elektrohimi korroziýa kontakt korroziýasy diýilýär.

Ähli metallar N.N.Beketowyň elektrohimi güýjenme (naprýaženie) hatarynda belli bir orun tutýarlar we şol orunlaryna laýyklykda her bir metalyň özüne mahsus standart elektrod potentsialy (SEP),  $E^0$ , V, bolýar (3 jedwel).

3 tablisa  
Metallaryň elektrik güýjenmesiniň hatary.

Element	Li	Cs	K	Rb	Ba	Sr	Ca	Na	Mg	Be	U	Hf	Al	Ti	Zr	Mn
Onuň iony	$Li^+$	$Cs^+$	$K^+$	$Rb^+$	$Ba^{2+}$	$Sr^{2+}$	$Ca^{2+}$	$Na^+$	$Mg^{2+}$	$Be^{2+}$	$U^{3+}$	$Hf^{4+}$	$Al^{3+}$	$Ti^{2+}$	$Zr^{4+}$	$Mn^{2+}$
$E^0$ , Wolt	-3,040	-3,010	-2,920	-2,920	-2,900	-2,890	-2,870	-2,710	-2,370	-1,850	-1,800	-1,700	-1,660	-1,630	-1,530	-1,180

Nb	Zn	Cr		Ga	Fe	Cd	In	Tl	Co	Ni	Mo	Sn	Pb	H <sub>2</sub>	Sb	Bi
Nb <sup>3+</sup>	Zn <sup>2+</sup>	Cr <sup>2+</sup>	Cr <sup>3+</sup>	Ga <sup>3+</sup>	Fe <sup>2+</sup>	Cd <sup>2+</sup>	In <sup>3+</sup>	Tl <sup>+</sup>	Co <sup>2+</sup>	Ni <sup>2+</sup>	Mo <sup>3+</sup>	Sn <sup>2+</sup>	Pb <sup>2+</sup>	2H <sup>+</sup>	Sb <sup>3+</sup>	Bi <sup>3+</sup>
-1,100	-0,763	-0,910	-0,740	-0,530	-0,440	-0,403	-0,342	-0,336	-0,277	-0,250	-0,200	-0,136	-0,126	0,000	+0,200	+0,230

Cu		2Hg	Ag	Hg	Pd	Pt	Au
Cu <sup>2+</sup>	Cu <sup>+</sup>	Hg <sub>2</sub> <sup>2+</sup>	Ag <sup>+</sup>	Hg <sup>2+</sup>	Pd <sup>2+</sup>	Pt <sup>2+</sup>	Au <sup>3+</sup>
+0,337	+0,521	+0,789	+0,800	+0,854	+0,987	+1,200	+1,500

→ elektroonlynlygy (asylllygy) köpeliýär;  
← elektrotersinligi (asylsyzlygy) peseliýär.

Bu güýjenme hatarynda ýerleşen islendik metalyň sagynda ýerleşen metallar onuň özüne garaňda „asyllly“ ýa-da elektroonun hasaplanýar, onuň çepinde ýerleşen metallar bolsa „asylsyz“ ýa-da elektrotersin hasaplanýar. Hatarda iň asyllly metal Au, iň asylsyzy bolsa Li. Altyndan çepe süýişdiginçä

hatarda duran metallaryň asyllygy peselýär, başgaça aýdanda, elektrotersinligi ýokarlanýar. Litiýden saga süýşdigiňçä metallaryň asyllygy ýokarlanýar, başgaça aýdanda, elektrooňunlygy ösýär.

Şu sebäpden iki metal elektrolit gurşawynda kontaktlaşanlarynda (jebisleşende) olar makrogalwaniki element emele getirýärler. Şol jübütiň haýsy metalynyň elektrod potensialy has elektrotersin bolsa şol metal berilen elektrolitde makroelementiň anod elektrodynyň rolyny oýnaýar, beýleki elektrooňynrak potensialy bolan metal bolsa ol makroelementiň katody bolýar. Bular ýaly jübütiň işlemeginiň netijesinde anodyň metalynyň eremegi, başgaça aýdanda, ion halyna geçip okislenmegi (korroziýalaşmagy) güýçlenýär, katodyň metalynyň eremegi bolsa peselýär ýa-da eremegini doly goýýar.

Bular ýaly hadysa anodyň metaly (meselem, Zn) özüni „gurban“ edip katodyň metalyny (meselem, Fe) korroziýadan goraýar diýilýär.

Diýmek, bir metalyň (meselem, Fe,  $E^0_{\text{Fe}} = -0,44 \text{ V}$ ) başga bir – Fe bilen deňeşdirilende – has elektrotersinrak metaly (meselem, sinki,  $E^0_{\text{Zn}} = -0,763 \text{ V}$ ) kontaktlaşdyryp ol metalyň (poladyň) elektrohimi korroziýalaşmagyny köp esse azaldyp ýa-da düýbinden tohdadyp boljaklygyna mümkinçilik döreýär. Bu ýagdaýda Zn anod rolyny oýnap polady korroziýalaşmakdan katodno goraýar – polat üçin özüni gurban edip, goraýjy, howandar (protektor) bolýar.

Egerde şol polady onuň sagynda ýerleşen we oňa görä has elektrooňynrak mis ( $E^0_{\text{Cu}} = +0,337 \text{ V}$ ) bilen kontaktlaşdyrylsa, onda ol poladyň korroziýalaşmagy adatkysyndan köp esse tizlenýär. Bu ýagdaýda Fe anod rolyny oýnap misi korroziýalaşmakdan katodno goraýar – Cu üçin protektor bolýar.

Egerde misi onuň sagynda ýerleşen palladiý ( $E^0_{\text{Pd}} = +0,987 \text{ V}$ ) bilen kontaktlaşdyrsaň, onda Cu korroziýalaşýar, Pd

bolsa korroziýalaşmaýar. Bu ýagdaýda Cu anod rolyny oýnap palladiýni katodno goraýar – Pd üçin protektor bolýar.

Ýokarda beýan eden hadysamyz esasynda gurban edilýän (gurbanlyk, žertwennyý) anod arkaly elektrohimi korroziýadan protektor goramak usuly işlenip düzülen. Bu usul arkaly nebit we gaz turbageçirijiler, gämileriň daşy, deňizde we toprakda gurulan metal desgalar (meselem deňizde gurulan burawlama desgasy) we ş.m. örän arzan we amatly şertlerde korroziýadan goralýar.

Soňky döwürde anyklanşyna görä metallaryň SEP diňe olaryň tebigatyna bagly däl, eýsem metallaryň SEP haýsy gurşawda we temperaturada kesgitlenenligine hem bagly. Şol bir metal deňiziň suwunda bir SEP-y bolsa derýa suwunda başga SEP-la eýe bolýar. Meselem, kisloroddan doýgyn suw gurşawynda Fe-Cr sistema Cr korroziýalaşyp Fe-i katodno goraýar, emma HCl gurşawynda Fe korroziýalaşyp hromy katodno goraýar.

Şeýlelikde, elektrohimi güýjenme hataryna daýanyp berilen gurşawda haýsy metalyň anod ýa-da katod boljagyny öňünden aýytmak mümkinçiligi çäklenenligi ýüze çykýar. Mundan başgada ol hatar gatyrginleri (splawlary) öz içine almaýar (gatyrginleriň elektrolit gurşaw bilen deňagramlylygy häzir ýeterlikli öwrenilmedik).

Şu sebäplere görä häzirki döwürde şeýle atlandyrylýan elektrohimi (ýa-da galwaniki) hatar işlenip düzülýär. Bu hataryň mysaly deňiz suw gurşawy üçin 4 jedwelde getirilen.

Metallaryň elektrik güýjenmesiniň hatary barada giňräk maglumat işleýän okyjylar ony edebiýat [4, sah. 39]-den tapyp bilerler.

4 tablisa

Deňiz suwy bilen kontaktlaşýan metallaryň galwaniki  
hatary.  
(Ýokardan aşak potentsiallaryň elektrik oňunlygy  
köpelyär).

Başlangyjy	Dowamy
Mg	Muns-metal
Magniniň gatyrginleri	Marganysly бүрүнç
Zn	(bronz)
Al 5052 H	Deňiz latuny
Al 3004	Ni (aktiw)
Al 3003	Inkonel 600 (76 % Ni +
Al 1100	16 % Cr + 7 % Fe),
Al 6053 T	(aktiw)
Alkled	Sary latun
Cd	Alýuminli бүрүнç
Al 2017 T	Gyzyl latun
Al 2024 T	Cu
Azuglerodly polat	Kremniýli бүрүнç
Kebşirleýji demir	Ambrak (5 % Zn + 20 %
Çoýun	Ni + galany Cu)
Poslamaýan polat, 13 % Cr,	70 % Cu + 30 % Ni
kysym 410 (aktiw)	Γ – бүрүнç (88 % Cu + 2
50 % Pb + 50 % Sn pripoý	% Zn + 10 % Sn)
Poslamaýan polat 18-8,	M – бүрүнç (88 % Cu + 3
kysym 304 (aktiw)	% Zn + 6,5 % Sn + 1,5 %
Poslamaýan polat 18-8, 3 %	Pb)
Mo,	Ni (passiw)
kysym 316 (aktiw)	Inkonel 600 (76 % Ni +
Pb	16 % Cr + 7 % Fe),
Sn	(passiw)
	Monel (70 % Ni + 30 %
	Cu)
	Ti
	Poslamaýan polat 18-8,
	kysym 304 (passiw)
	Poslamaýan polat 18-8, 3
	% Mo, kysym 316
	(passiw)

Her bir gurşaw üçin düzülen galwaniki hatarda metallar aýry-aýry nobatlarda hatara düzülýärler.

## **§ 17. Elektrohimiiki korroziýadan goranmagyň usullary.**

### **Korroziýadan goranmagyň usullarynyň sanawy.**

Korroziýa hadysasyny ýuwaşadmak we basyp ýatyrmak üçin ýa metalyň özüne, ýa-da korrozion gurşawa täsir etmeli. Goralýan metalyň häsiýetlerini üýtgetmek usula esaslanan korroziýadan goranmak çäreleri has amatly bolýar. Emma ykdysady nuktaý nazardan köpülenç korrozion gurşawyň häsiýetlerini üýtgetmek we kombinirlenen (bir näçe usuly bilelikde ulanmak) usullary amatly bolýar.

Häzirki wagtyda korroziýanyň garşysyna göreşmegiň baş sany esasy ugurlaryny görkezmek bolar [6]:

1. Elektrohimiiki goranmak - anod reaksiýalaryny ýörite goşmaça (kömekçi) elektrodlarda geçmäge mejbur etmek. Eger anod reaksiýalaryň geçmegini daşky çeşmeden getirilýän hemişelik elektrik akymynyň kömegi bilen mejbur edilýän bolsa, onda bu goranmak usula katod goranmak diýilýär. Eger hemişelik elektrik akymy emeli ýasalan galwaniki makroelementden alynýan bolsa, onda bu goranmak usula gurban edýän anod (protektor) arkaly goranmak diýilýär.

Egerde daşky çeşmeden getirilýän hemişelik elektrik akymynyň kömegi bilen korroziýadan goralýan metalyň üstinde passiw örtgi alynýan bolsa, onda bu goranmak usula anod goranmak diýilýär. Metalyň üstünde passiw örtgini protektoryň kömegi bilen hem emele getirip bolýar - bu usula hem katod goranmak diýilýär.

2. Katod, anod ýa-da reaksiýalaryň ikisiniň hem tizligini duýarlykly peseltmek ýa-da basyp ýatyrmak maksady bilen korrozion gurşawyň häsiýetini üýtgetmek. Bu usulda

gurşawyň düzüminden korroziýany emele getirýän jisimler (maddalar ) aýrylýar, ýa-da korroziýany ýuwaşadýan ya-da basyp ýatyrýan jisimler (maddalar) gurşawa goşulýar. Bu jisimlere korroziýanyň ingibitorlary diýilýär.

3. Korroziýa sezewar bolýan metalyň üstüni goraýjy örtgi bilen örtmek. Goraýjy örtgi metaldan we metal däl (organiki ýa-da organiki däl) maddalardan bolup bilýär. Köpülenç metal örtgiler elektrohimiýa usul bilen alynýar. Emma goralýan metaly goraýjy metalyň erginine çümdirip-çykaryp goraýjy örtgini alyp hem bolýar- meselem, sink, gurşun we ş. m. örtgiler.

4. Korroziýadan gorumagyň effektiv (amatly) usullarynyň biri – metallary legirmek bolup durýar. Bu usulda esasy metalyň düzümine bir ýa-da birnäçe legirleýji elementler goşulýar (Al, Ni, Cr, Ti we başg ).

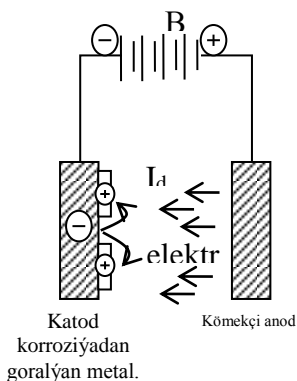
5. Rasional gurnamak (konstruirlmek) usuly. Bu usulda maşyn we desga konstruirlenende korroziýa hadysasyny emele getirýän şertleri aýyrmaklyga, dürli metaldan ýasalan şaýlaryň az bolmagyna çalşylýar. Öz ara galtaşýan (kontaktlaşýan) şaýlary bir görnüşli metaldan ýasamaklyga ýygyn edilýär.

### **Korroziýadan katod gorumagyň nazaryýeti.**

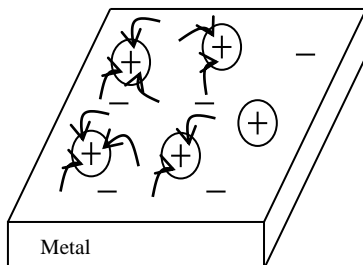
Mis-sink elementiň korroziýa diagrammasyndan (23 we 24 sur.) görnüşine görä, eger daşky polýarlaşmagyň (polýarizasiýanyň) hasabyna – elemente daşky çeşmeden elektrik akymyny (akuwy) berip – sinkiň polýarlaşmagyny zynjyr üzük bolan ýagdaýyndaky anodyň potensialyna çenli süýşirsek, onda iki elektrodyň hem potensiallary deň bolar we Zn korroziýalaşmagyny bes eder – korroziýalaşmaz.

Metallary katod gorumak usuly şu aýdylana esaslanýar – bu iş ýüzinde korroziýanyň tizligini nola getirmegiň in amatly (effektiv) usuly.

Daşky B çeşmeden gelýän elektrik akym (akuw) korroziýadan goralýan, üstünde ýerli (lokal) elementler işleýän (29 sur.) metala birikdirilýär (28 sur.).



29-nji surat. Katod goranmak - daşky akuwy lokal elementniň akuwyna ýüklemek.



30-nji surat.

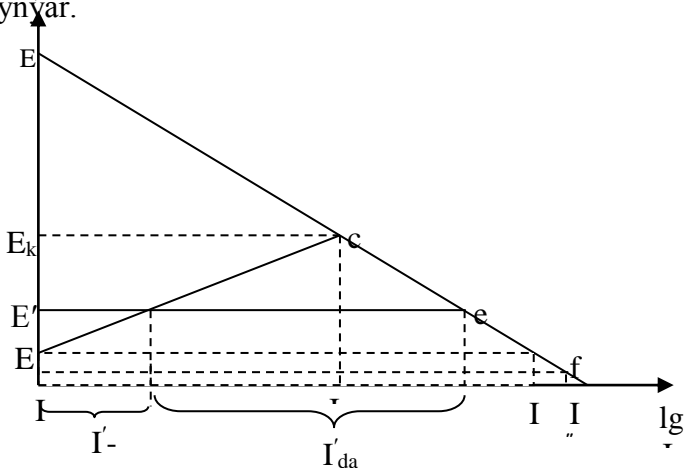
Metallarda mydama azdyr – köp del goşant bolýar. Gaty erginler bolsa bir ýa-da köp elementlerden ybarat. Del goşantlar we elementler metalyň üstüne elektrolit (çyg) düşünde ýerli (lokal) mikrogalwaniki element emele getirýär. Bu ýagdaýda goşantlar we elementler bir elektrod, esasy metal bolsa beýleki elektrod rollaryny oýnaýarlar. Olaryň haýsy biri katod ýa-da anod bolmaklary olaryň standart elektrohimiýa potentsiallarynyň ulylyklaryna bagly (başgaça, standart elektrohimiýa hatarda öz asylylyklarynyň tutýan ornyna bagly).

Akuw  $I_{daş}$  kömekçi anoddan korroziýadan goralýan metalyň katod we anod uçastoklaryna (meýdanlaryna) metal ýa-da metal däl simler arkaly akýar (barýar) we ondan daşky akuw çeşmä B gaýdyp barýar. Daşky akuwyň täsiri astynda metalyň katod (+) uçastoklarynyň polýarlaşmagy anodyň (-) potentsialyna ýeten (deň bolan) wagty metalyň ähli üst



meýdanynda bir meňzeş potensial (ekwipotensial) meýdany emele gelýär we ýerli (lokal) akuw akmagyny (akmasyny) duruzýar. Şeýlelikde, goralýan metala daşky akuw berilen wagty ol korroziýalaşyp bilmeýär. Bu ýagdaýa degişli polýarlaşma diagrammasy 24-nji suratda görkezilen. Ol suratda metaly korroziýadan doly goramak üçin gerek bolan akuw  $I_{daş}$  belgi bilen belgilenen.

Eger metalyň polýarlaşmagy anodyň potensialyndanda  $E_a$  biraz ýokary bolandada korroziýanyň tizligi nol ulylygynda galýar. Anod uçastoklardan çykýan akuwlaryň hemmesi jemlenip elektrolitden ýene metala gaýdyp gelýär, netijede metalyň ionlary elektrolit ergine geçip bilmeýärler, başgaça aýdanda metal korroziýalaşyp bilmeýär. Daşky akuw gereginden köp berilse, başgaça  $I''_{daş}$  we  $E_{Me}$  bolsa oňun peýdasy bolmaýar, tersine, ol amfoter metallara ýa-da korroziýadan gorayán örtgilere zyýan (zeper) ýetirip bilýär – olary ýumuryp bilýär. Şu sebäpden iş ýüzinde ulanylýan akuwyň  $I_{daş}$  ululygyny nazary hasaplanan akuwa ýakyn edilip alynýar.



31-nji surat. Katod goranmanyň prinsipini düşündirýän (suratlandyryýan) polýarlaşmak diagrammasy.

Eger daşky akuw gereginde az bolsa, onda metaly azdyr-kem bolsada korroziýadan goramak amala aşýar. Meselem, eger metala „b-e“ =  $I'_{daş}$  daşky akuw berilýän bolsa, onda korroziýalaşdyrýan potensial  $E_a$  „a“ ulylyga ( $E'_{kor}$ ) süýşer, onda korroziýalaşdyrýan akuw  $I_{kor}$   $a - b = I'_{kor}$  çenli azalar. Umumy korroziýalaşdyrýan katod akuw (korroziýalaşdyrýan + daşky)  $a - e = I'_{kor} + I'_{daş}$  bolar. Daşky akuw  $b - e = I'_{daş}$  köpelende potensial „a“ aktiw meýdana (aşak) süýşer we korroziýalaşdyryjy akuw  $a - b = I'_{kor}$  azalar. Iň soňunda, haçan „a“ ( $E'_{kor}$ ) potensial aşak süýşip anodyň potensialy  $E_a$  bilen deňleşende korroziýalaşdyrýan akuw  $a - b = I'_{kor}$  nola deň bolar, goralýan metala berilýän akuw bolsa  $I_{daş}$  ululyga ýeter.

## § 18. Korroziýadan katod gormanmak.

Ewansyň “potensiýal-elektrik akymyň güýji“ (E - I) we Şultiniň “potensiýal- elektrik akymyň dykzlygy “ (E - j) diagrammalaryndan gelip çykýan nazariýetine esaslanyp, elektrohimiýa korroziýadan gormanmagyň örän amatly katod gormanmak diýip atlasndyrylan usuly işlenip düzüldi.

Katod gormanmak dünýäde birinji gezek Angliýada we ABŞ- da 1910÷1912- nji ýyllarda ýerasty metal desgalary korroziýadan goramak üçin ulanylyp başlandy [4,5]. Häzirki wagtda bolsa bu usul arkaly müňlerçe kilometr ýerasty turbageçirijiler we kabeller korroziýadan effektiv goralýar. Şeýlede katod goramak şlýuzlaryň derwezesini, sowadyjylary, suw rezerwualaryny, deňizdäki we ýalpaklardaky (şelflerdäki) nebit-gaz desgalaryň metal daýançlaryny (swaýlaryny), nebiti-gazy çykarýan we gaýtadan işleýän desgalaryň we beýleki himiki zawodlaryň enjamlaryny korroziýadan gormanmagyň giňden ulanylýan usuly bolup durýar.

Toprakda we has hem dürli suwuk – içilýän süýji

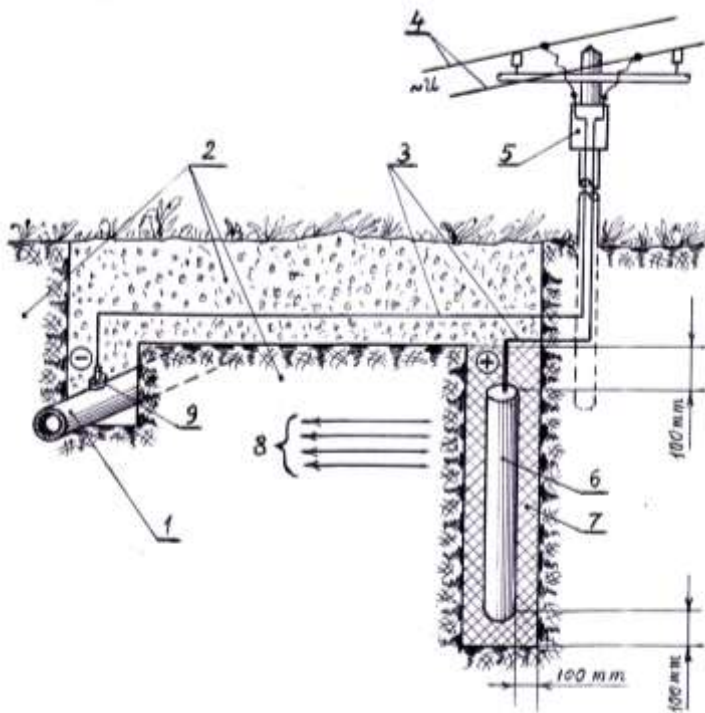
suwdan tä gyzdyryp eredilen düza çenli - gurşawlarda poladyň, misiň, gurşunyň, alýuminiň korroziýalaşmagynyň garşysyna katod gorumak ulanylýar. Bu usul deňiz (suwynyň) korroziýasy şertlerinde giňden ulanylýar. Korroziýadan gorumak üçin gämilerde özbaşdak (awtonom), deňiz portynyň desgalaryny we reýdde duran gämileri gorumak üçin bolsa kenarda stasionar katod goraýjy sistemalar gurulýarlar.

Katod goramagy amala aşyrmak üçin daşky çeşmeden gelýän hemişelik elektrik akymy we anod rolyny oýnaýan kömekçi elektrod 6 (31, 32 sur.) gerek bolýar. Hemişelik elektrik akymyny almak üçin ýa dizel-generator, ýa-da elektrostansiýadan gelýän üýtgeýän elektrik akymyny 4 hemişelik akyma öwürmek üçin göneldiji 5 ulanylýar. Kömekçi elektrod (anod) hökmünde köpülenç ulanmadan galan çöýün, demir (polat), grafit, 1...2 % kümüş bilen legirlenen gurşun we platina (köpülenç platina-titan ýa-da niobiý 12...14 % gatyrgini görnüşinde ) ulanylýar.

Kömekçi elektrod 6 korroziýadan goralýan metalyň 1 golaýynda ýere (topraga) gömülýär. Bu ýagdaýda kömekçi elektrod 6 galwaniki elementiň anod, goralýan metal 1 - katod elektrodларыnyň, toprak (ýer) 2 bolsa elektrolitiň rollaryny oýnaýarlar.

Kömekçi elektrody (anody) gurşap alýan topragyň (ýeriň) elektrik garşylygy anod bilen topragyň çäginde ýygananan we uly bolýar. Topragyň elektrik garşylygyny azaltmak maksady bilen kömekçi anod 6 bilen topragyň 2 arasynda galyňlygy 100 mm az bolmadyk elektrik garşylygy az bolan doldyryjy (zasypka) 7 ýerleşdirilýär. Daşky çeşmeden elektrik akymy bilen imitlendirilýän korroziýadan katod gorumak sistemada zasypka hökmünde 3...4 % gips ( $\text{CaSO}_4 \cdot \text{H}_2\text{O}$ ) we 1 % NaCl goşulan koks ulanylýar. Elektrik akymyny geçirýän koksly zasypka anodyň üst meýdany bir näçe esse ulaldýar we aniodyň eräp (korroziýalaşyp) harçlanmagyny (ýumrulmagyny) duýarlykly azaldýar. Eger kömekçi anod

deňiziň, köliň we derýanyň düýbine ýerleşdirilende doldyryjy gerek däl bolýar.



33-njy surat. Korroziýadan katod gorumagyň shemasy.

- 1- korroziýadan goralýan metal (katod); 2 - toprak (elektrolit);
- 3 - daşy aýyryjyly (izolirlenen) sim; 4 - üýtgeýän elektrik akymy;
- 5 - göneldiji; 6 - kömekçi elektrod (anod); 7 - doldyryjy (zasypka);
- 8 - elektrik akymy; 9 - ýörite şaýba.

Katod goranmak diňe korrozion gurşawyň elektrik geçirijiligi ýeterlikli bolanda effektiv işleýär. Süýji we deňiz suwlaryň elektrik geçirijiligi ýeterlikli. Emma topragyň tebigatyna (düzümine, çyglylygyna we ş.m.) baglylykda bu görkeziji ýeterliksiz hem bolup bilýär.

31 we 32 suratlarda goralýan metal hökmünde ýere gömülen turbageçiriji görkezilen. Bu ýagdaýda turbageçiriji (katod) uzyn bolany sebäpli onuň boýynyň golaýynda köp anod hatarlanyp gömülýär (31 sur.). Anodlaryň aralary “l” we “h” anodlaryň elektrik akymlary turbageçirijiniň üstünde bir-birini “ýapmak” şertinden kesgitlenýär.

Daşky çeşmeden gelýän pes woltly güýji bir näçe amper bolan hemişelik güýjenmäniň elektrik akymynyň goşmak (+) alamatly polýusy (göbegi) anoda, akymyň aýyrmak (-) almatly polýusy bolsa korroziýadan goralýan metala (turbageçirijä) daşy aýyryjyly (izolýasiýaly) simiň 3 kömegi bilen trubageçirijä kebşirlenen ýörite şaýba 9 galaýylyp birikdirilýärler. Şeýlelikde, elektrik akymy 8 anotdan elektrolitiň (topragyň) 2 üsti bilen korroziýadan goralýan metala (katoda) akýar (barýar).

Sistema berilýän elektrik akymyň güýjenmesiniň ululygy takyk kesgitlenen däl. Emma ol goralýan desganyň korroziýa sezewar bolaýjak ähli meýdanyň üstünde elektrik akymynyň dykzlygyny diňe gerekli derejede üpjün etmek üçin ýeterlikli bolmaly. Güýjenmäniň ululygy topragyň elektrik garşylygyna bagly bolýar - garşylygy ýokarrak gurşawda güýjenme garşylygy pesiräk gurşawdakydan ulyrak bolýar. Mundan başgada, bir anodyň kömegi bilen goralýan metalyň (turbageçirijiniň) üst meýdanyň köp bölegini korroziýadan goramaklyk maksat edilse bu ýagdaýda-da berilýän güýjenmäni köpeltmeli bolýar.

Beýleki tarapdan, goraýjy katod elektrik akymynyň dykzlygynyň ululygy korrozion diagrammanyň görnüşine (tipine, kysymyna) hem bagly. Meselem, korroziýalaşmak

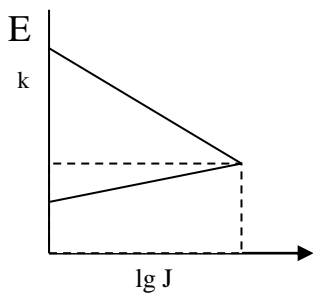
hadysasy “katod gözegçiligi” astynda geçende goraýjy elektrik akymynyň dykzlygy korroziýany döredýän elektrik akymyndan sähelçe köp bolýar (33,a sur.). Eger korroziýalaşmak hadysasy “anod gözegçiligi” astynda geçende, goraýjy elektrik akymynyň dykzlygy iň ýokary (maksimal) derejä ýetýär we korroziýany döredýän elektrik akymyndan köp esse ýokary bolýar (33,b sur.). Iş ýüzinde polat üçin bu ululyklar deňişlilikde takmynan:

$$j = 0,1 \text{ mA/dm}^2 = 10 \text{ mA/m}^2 \text{ (toprak korroziýasy) we}$$

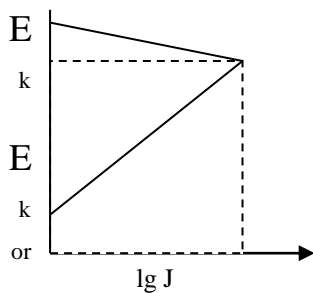
$$j = (15...20) \text{ mA/dm}^2 = 1500...2000 \text{ mA/m}^2 \text{ (hereketdäki deňiz suwundaky korroziýa) /4/}.$$

Goralýan metalyň üst meýdanynda elektrik akymynyň dykzlygy sydyrgyn deň düşmeýär. Şu sebäpden goraýjy elektrik akymynyň amatly (optimal) ululygy nazary hasaplananyndan hemişe köpräk bolýar. Goraýjy elektrik akymynyň amatly ululygyny şular ýaly köpeldip almak goralýan metalyň anoda (anodlara) ýakynrak (golaýrak) duran üst meýdanynda çenden aşa ýokary potensiýalyň emele gelmegine getirer. Bu ýagdaýa artykgoramak diýilýär we ol katodyň üstünde ýeterlik depginde, wodorodyň dikelip, emele gelmegine getirýär (30 sur.  $E_{Me}$ ,  $I'_{daş}$ ). Köp bolmadyk artykgoramak howply däl, emma ol elektrik energiýasynyň we anodyň materialynyň artyk harçlanmasyna getirýär. Eger artykgoramak örän köp bolsa, onda wodorod örän köp emele gelýär we ol metalyň üstünde “wodorod korroziýasyny” emele getirmek hem metalyň üstündäki goraýjy örtgini (lak, kraska, syrça, metal örtgi we ş.m.) ýumurmak howpyny döredýär.

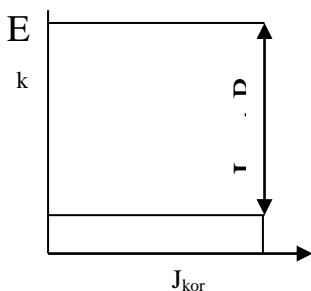
Katod goranmak sistemasynyň zynjyryna getirilýän güýjenmäniň ulylygy korroziýadan goranmak derejesine (effektine) täsir etmeýär. Korroziýadan goranmagyň derejesi (effekti) goraýjy elektrik akymynyň ulylygyna we zynjyryň elektrik garşylygyna bagly. Ýerasty korroziýada zynjyryň garşylygy örän uly bolmagy, deňiz korroziýasynda bolsa örän az bolmagy mümkin.



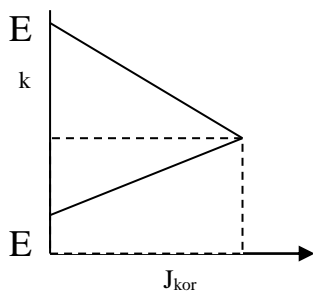
a) Katod gözegçiligi.



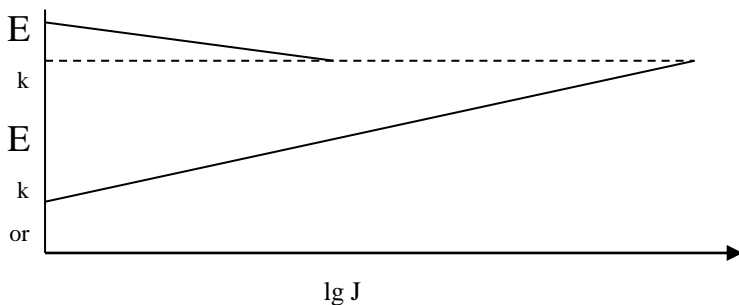
b) Anod gözegçiligi



ç) Omiki gözegçilik



d) Gatyşyk gözegçilik



e) Anodyň meýdany katodyň meýdanynyň ýarsyna deň

33-nji surat. Korroziýa gözegçiligiň  
görnüşleri.

Anod üçin materialy saýlap almak korrozion gursawa we ulanyş şertleriň talabyna (anod/anodlary çalyşmagyň iň az möhletine) bagly. Meselem, iň arzan material çöýuny anod hökmünde alsak ony çalt-çaltan täzelemeli bolýar. Sebäbi onyň anod eremeği (korroziýalaşmagy) zerarly harçlanyşy-6,75...9,00 kg/(A·ýyl). Emma grafit anodyň harçlanyşy 0,9 kg/(A·ýyl) köp däl. Ýöne grafit çöýundan gymmat we daşky çeşmeden getirilýän elektrik energiýasynyň harçlanyşy hem ulanylýan döwrüniň dowamynda köp. Sebäbi çöýün bilen deňeşdirende grafit anodyň potensialy ýokary we kislorod artykdartgynlygy (perenaprýaženiye) uly. Şeýlede grafit port. Şu sebäpden ony emaç bilen montaj etmeli.

Demir + 13 % Si we magnetit anodlaryň artykmaçlyklary we kemçilikleri grafit anodyny ýaly. Egerde anod hökmünde platina ulanylsa, onda onuň iş möhleti çäksiz bolýar we anod elektrik akymynyň örän ýokary –  $100 \text{ A/dm}^2 = 10000 \text{ A/m}^2$  – dykzlygyny geçirmäge mümkinçilik berýär.

Toprak bilen deňeşdirilende deňiz suwy has korroziýa aktiw gursaw. Şu sebäpden deňiz suwynyň täsir edýän (deňiz ýalpaklardaky nebit-gaz platformalary, deňizasty turbageçirijileri we ş.m.) desgalary katod goramak üçin korroziýa durnukly anodlar hökmünde şular hödürlenýär: platina bilen örtülen (plakirlenen) mis; platininlenen titan ýa-da niobiý (12...14 %); kümüş bilen gursunyň gatyergini (98% Ag + 2% Pb) 10 ýyldan köp gulluk edýär; gatyergin 90% Pt + 10% Ir – ondanam has köp gulluk edýär [4, sah.223].

Süýji suwda katod goramakda kä wagt alýuminiý anod ulanylýar.

Katod goranmagyň aýratyn artykmaçlyklary şulardan ybarat: 1) ýokary ygtybarlygy; 2) uzakömürlükligi; 3) ýokary derejede rentabelligi (arzanlygy); 4) katod üst meýdanlarynda emele gelýän aşgar önümleriniň ingibirlemek (korroziýany basyp ýatyrmak, peseltmek) täsiri astynda daşky çeşmeden elektrik akymy kesilen wagtynda belli bir wagyt dowamynda



korroziadan goranmak derejesi saklanýar; 5) ýerasty turbageçirijileriniň korroziýadan goranmak sistemasynyň ygtybarlygy nebiti we gazy ýokary basyş astynda transnortirmäge we ýuwka diwarly turbalary ulanmaga mümkinçilig döredýar.

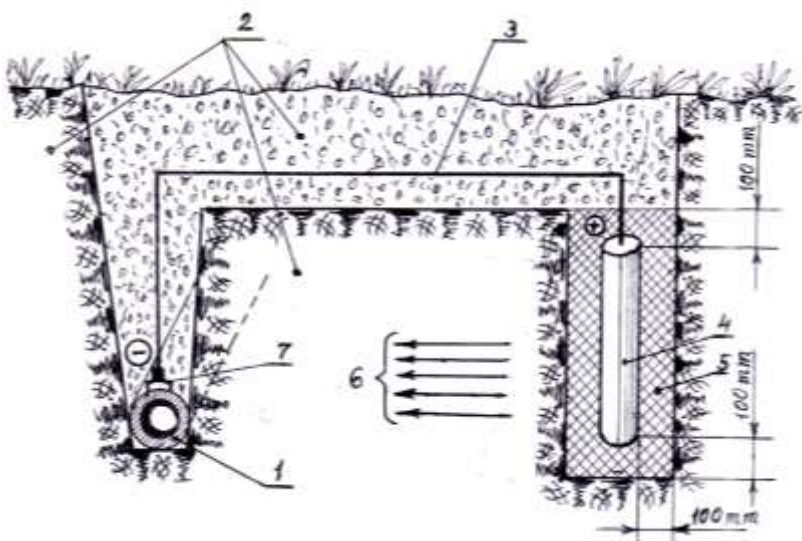
Katod goranmagyň kemçilikleri: 1) iş kadasy awtomatika arkaly dolandyrylanda apparat we abzal gurnamalary çylşyrymlaşýar; 2) hökman awtonom (özbaşdak dizel-generator) ýa-da başga daşky hemişelik elektrik çeşmesiniň gerekligi – çöl ýerlere elektrik akymyny eltmek ýa-da dizel-generator gurnamak çözgiti aňsat däl mesele bolup durýar.

## **§ 19. Korroziýadan gurban edilýän anod (protektor) arkaly goranmak.**

### **Protektor goranmagyň shemasy.**

Protektor (iňlis sözi-goraýjy) goranmak öz täsiriniň prinsipine görä katod goranmanyň başga bir görnüşi (warianty) bolup durýar. Katod goranmadan tapawudy protektor goranmada goralýan metaly katod polýarlaşdyrmak üçin gerek bolan hemişelik elektrik akymy daşky çeşmeden alynmaýar. Protektor goranmada kömekçi elektrody (anody) ulanmadan galan çöýundan, demirden ýa-da grafitden ýasaman, ony metallaryň standart güýjenme hatarynda, has gowusy, elektrohimiýa (galwaniki) hatarda goralýan metaldan çepde ýerleşen (başgaça aýdanda, has elektrotersin, has „asylyzrak“) metaldan ýasalyar. Şol metaldan ýasalan anody 4 (34 sur. seret) goralýan metalyň 1 (suratda goralýan metal hökmünde turbageçiriji görkezilen) golaýynda ýere (topraga) 2 gömüp, olary izolirlenen sim 3 bilen goralýan metala kebşirlenen ýörite şaýba 7 galaýylap birleşdirseň onda ýeriň içi bilen anotdan goralýan metalyň üstüne elektrik akymy 6 akyp başlaýar.

Şeýlelikde, goralýan metal – katod elektrodyň, elektrotersin metal – anod elektrodyň, toprak bolsa – elektrolitiň rollaryny oýnap, makrogalwaniki elementi düzýärler we korroziýadan gorumak sistemasyna gerek bolan hemişelik elektrik akymyny üpjün edýärler. Netijede, korroziýadan gorumak sistemasyna daşky elektrik çeşmesinden hemişelik elektrik akymyny getirmesiz bolýar. Bu ýagdaýda elektrotersin metaldan ýasalan anod elektrody hemişelik elektrik akymyny döredýän çeşme bolup durýar (radio batarei mysalynda) we oňa protektor diýilýär.

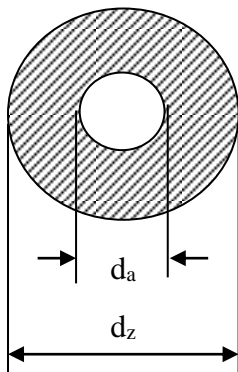


35-nji surat. Korroziýadan gurban edilýän anod (protektor) arkaly gorumagyň shemasy.

- 1 - goralýan metal (katod); 2 - toprak (elektrolit);  
 3 - daşy aýryjyly (izolirlenen) sim; 4 - gurban edilýän anod (protektor); 5 - doldyryjy (zasypka); 6 - elektrik akymy;  
 7 - ýörite şaýba.

Bir ýörite şaýba bir näçe protektory birleşdirip bolýar.

Anody gurşap alýan topragyň elektrik garşylygy onuň anoda galtaşýan çäginde uly bolýar. Sebäbi galtaşýan üst meýdan kiçi bolýar – ol göni anodyň üst meýdanyna  $F_a$  deň bolýar. Topragyň we protektoryň korroziýalaşyp emele getirýän önüminiň gatlagynyň (örtgisiniň) – meselem, magniý protektoryň korroziýa önüminiň  $Mg(OH)_2$  – garşylyklaryny galtaşýan çäkke azaltmak üçin pes garşylygy bolan doldyryjy (zasypka) 5 ulanylýar. Bu ýagdaýda anodyň toprak bilen galtaşýan üst meýdany ulalýar – ol doldyryjynyň daşky üst meýdanyna  $F_z$  deň bolýar (35 sur.):  $d_z > d_a$  bolany üçin  $F_z > F_a$  bolýar.



36-nji surat.

Protektor goranmakda doldyryjy hökmünde Mg üçin köpülenç 20 % bentonit (organiki däl kolloid – çygy özüne gowy ýuwudýar), 75 % gips ( $CaSO_4 \cdot H_2O$ ) we 5 % sulfat natriý ( $Na_2SO_4$ ) garyndysy ulanylýar [4,5]. Emma doldyryjynyň düzümi başga-da bolup biler.

Köpülenç doldyryjy protektoryň (şeýle-de katod goranmakda – grafit anodyň) daşyna gaplanan bolýar we olar bilelikde döwmezlik üçin emay bilen ýere gömülýär.

Eger katod we protektor goranmakda anody deňiziň, kölün ýa-da derýanyň düýbinde ýerleşdirmeli bolsa, onda doldyryjy ulanylmaýar [4].

### Ulanylýan protektorlaryň materialy.

Protektor hökmünde köpülenç magniýiň ýa-da

alýuminiýiň, seýregräk sinkiň gatyerginleri ulanylýar.

Magniý – polat sistemanyň açyk (razomknutaýa) zynjyrynyň potentsiallarynyň tapawudy 1 V (deňiz suwunda magniý potentsialy  $E_{Mg} = -1,3$  V). Şeýlelikde, bir Mg protektor bilen turbageçirijiniň çäklenen uzynlygyny gorap bolýar. Eger topragyň udel garşylygy ýokary bolsa, onda turbageçirijiniň gorlýan uzynlygy ondanam az bolýar. Beýleki tarapdan, potentsiallaryň tapawudynyň şeýle az bolmagy amatly hem bolýar. Bu ýagdaýda daşky çeşmeden getirilýän ýokary güýjenme bilen deňeşdireniňde “artyk goranmak” howpynyň döremegi örän peselýär. Ýene-de, anodyň üstünden geçýän elektrik akymynyň güýjiniň jemi uly bolmaýar, netijede, golaýda ýerleşen ýerasty metal desgalaryň “ygyp ýören” elektrik akymalarynyň täsiri astynda ýumrulmak howpy azalýar.

Sinkiň potentsialy magniýiň potentsiallyndan ýokary (deňiz suwunda  $E_{Zn} = -0,8$  V), netijede sink anodyň berýän elektrik akymy az. Çendeň aşa anod polýarlaşmagy sebäpli sink protektoryň üstünde onuň korroziýalaşýan reaksiýasynyň önümleriniň gatlagy emele gelýär. Bu bolsa, öz nobatynda anod elektrik akymynyň peselmegine getirýär. Bu hadysanyň önüni almak üçin protektor ýasamak üçin arassalygy ýokary bolan sink ulanylýar [4].

Alýuminiýiň potentsialy Mg we Zn potentsiallarynyň aralygynda ýerleşýär. Suwda we toprakda Al passiwleşmäge ýykgyň edýär, netijede onuň potentsialy poladyň potentsialyna tarap süýşýär. Bu ýagdaýda Al protektorlyk ukybyny ýitirýär. Alýuminiý protektoryň passiwleşmeginiň önüni almak üçin doldyryjynyň düzümine hloridlary öz içine alýan ýörite taýýarlanan maddalar goşulýar. Emma bu wagytlaýyn kömek edýär. Deňiz suwunda passiwleşmegiň önüni almak üçin gatyerginler ulanylsa amatly bolýar. Meselem, alýuminiý 0,1 % Sn (galaýy) bilen bilelikde eredilenden soň 16 sagat dowamynda 620 °C–da termotimarlap, galaýyny gatyergin halynda saklamak üçin suwda taplansa, onda bu potektoryň

hlorid erginlerinde anod polýarizlaşmagy (korroziýa sebäpli passiw gatlagyň emele gelmegi) örän güýçli azalýar. Bu protektoryň korroziýa potensialy 0,1 m NaCl ergininde  $E = -1,2$  V deň (deňeşdirmek üçin: bu gurşawda arassa Al protektoryň potensialy  $E_{Al} = -0,5$  V).

Kä bir Al protektorlar öz düzüminde 0,1 % Sn we 5 % Zn saklaýarlar. Deňiz suwunda barlananda düzüminde 0,6 % Zn, 0,04 % Hg we 0,06 % Fe saklaýan Al protektory 254 gije-gündiz dowamynda elektrik akymyny 94 % (2802 A·sag/kg) çykaryp işledi /4,5/.

Pitting (nokat görnüşinde korroziýalaşyp çün köwülme) emele gelmeginiň önüni almak we elektrik akymyny köpeltmek üçin magniý protektorlary köpülenç 6 % Al we 3 % Zn bilen legirleýärler. Düzüminde 1% Mn (marganes, jöwher) saklaýan arassalygy ýokary bolan magniý protektoryň artykmaçlygy has ýokary potensialynyň we has ýokary anod elektrik akymynyň çykmagy bolup durýar. Deňiz suwunda ýokarda görkezilen iki gatyerginiň elektrik akymyny çykaryşy bir-birine ýakyn, emma adaty toprakda düzüminde 1% Mn saklaýan gatyerginiň bu gyrkezijisi az-kem pesiräk. Iş ýüzinde magniý protektorlarynyň elektrik akymyny berijiligi (döredijiligi) ortaça 1100 A·sag/kg töwereginde bolýar. Olaryň nazary elektrik akymyny berijiligi 2200 A·sag/kg bolmaly.

Bu gabat gelmezlik şu aşakdaky çaklamalar bilen düşündirilýär. Protektoryň passiwleşmegi, deň eremezligi sebäpli protektoryň aýry-aýry bölekleriniň arasynda elektrik kontaktynyň kesilmegi, magniýiň öz korroziýalaşmagy we onuň kolloid bölejikleriniň emele gelmegi protektoryň massasynyň ýarsyny işden çykarýar we, netijede, elektrik akymyny bermekden mahrum edýär. Emma hakykata has golaýrak çaklama şundan ybarat. Anod hadysasynyň birinji tapgyrynda bir walentli magniýiň ionynyň  $Mg^{+}$  emede gelmegi.  $Mg^{+}$  durnukly bolmany sebäpli ol suw bilen reaksiýalaşýar:



Diýmek suwudylan hlorid (NaCl) ergininde anod eremekligiň netijesinde magniýiň takmynan ýarsy  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , galan ýarsy bolsa  $\text{MgCl}_2$  görnüşlerine geçýärler. Eremeklik reaksiýadaky möçberde wodorodyň bölünip çykmagy bilen ugurdaş geçýär. Şol bir wagtyň özünde gowşagrak tizlikde beýleki (gapdal) reaksiýalaryň geçmegi mümkin. Degişlilikde magniý protektoryň iki walentli magniý ionynyň  $\text{Mg}^{2+}$  esasynda hasaplanan elektrik akymberijiligi nazary ululygynyň 2200 A·sag/kg ýarsyna deň bolýar.

## § 20. Katod we protektor goranmak usullaryna analiz.

### Protektorlaryň harçlanyşy.

Katod goranmakda kömekçi anodlar harçlanman bilýärler. Emma protektorlar harçlanýarlar. Sebäbi gerek bolan elektrik akymyny üpjün etmek üçin olar ereýärler – ionlaşyp ýumrulýarlar, (korroziýalaşýarlar). Anodyň eräp ýumrulýan hakyky möçberi Faradeiň kanuny boýunça hasaplanan mukdaryndan az däl, hatda köp bolýar /4/.

Anod korroziýalaşyp, özüni gurban edip galwaniki hatarda öz sagynda duran metaly korroziýalaşdyрмаýar, goraýar. Şu sebäpden protektorlara „gurban edilýän (harçlanýan) anodlar“ hem diýilýär [4].

Häzirki wagtyda ABŞ-da protektor taýýarlamak üçin her ýylda 1150 tonna Al we 5500 tonna Mg harçlanýar [4]. Mg protektoryň iş möhleti 2 ýyl, soň ol çalşyrylýar. Köpülenç protektoryň eräp ýumrulmagynyň tizligi nazary hasaplananyndan köp bolýar. Sink (Zn) protektor üçin hakyky we nazary eremekleriniň tapawudy uly däl, emma magniý (Mg) üçin bu tapawud duýarlykly köp bolýar. Bu

gabatgelmezlikler az-owlak protektoryň passiwleşmegi, az-owlak iş wagtynyň soňynda onuň deň eremezligi zerarly aýry-aýry bölekleriniň arasynda elektrik kontaktynyň hatardan çykmagy sebäplere görä ýüze çykýar. Magniýiň hususy öz korroziýalaşmagy hem onuň metalynyň uly böleginiň ýitmegine getirýär. Bu görkezijä protektoryň peýdaly ulanyşynyň koeffisiýenti  $\eta$  arkaly baha berilýär [4]:

$$\eta = \frac{\Delta m_n}{\Delta m_h} \cdot 100\% = 8,76 \cdot \frac{\Theta \cdot I \cdot \tau}{\Delta m_h} \cdot 100\% , \quad (43)$$

bu ýerde:

$\Delta m_n$  – Faradeiň kanuny boýunça protektoryň eräp (korroziýalaşyp) ýitiren nazary massasy, kg;

$\Delta m_h$  – protektoryň eräp hakyky ýitiren massasy, kg, berilen protektoryň metalyna we onuň iş gurşawyna baglylykda tejribeden tapylýar;

$\Theta \cdot I \cdot \tau = \Delta m_n$  – Faradeiň kanuny;

$\Theta$  – protektoryň materialynyň elektrohimiiki ekwiwalenti, kg/(mA·ýyl), sorag kitapdan alynýar /9, sahypa 338÷339), sink üçin  $\Theta_{Zn} = 3.39 \cdot 10^{-4}$ , köplenç:

$$\Theta = \frac{M/B}{F} = \frac{m_{ekw}}{F} ,$$

$M$  – protektoryň atom massasy, gr·atom;

$B$  – protektoryň materialynyň walentligi;

$m_{ekw}$  –  $M/B$  - protektoryň materialynyň ekwiwalent massasy, gr·ekw;

$F$  – Faradeiň sany,  $F = 96485 \approx 96500$  gr/(mA·sek), Kulon/(gr·ekw). Köp elementler bir näçe walentli bolýar, netijede, bir näçe dürli birleşme emele getirýärler. Şu sebäpden elementiň elektrohimiiki ekwiwalenti onuň korroziýalaşyp emele getiren önümindäki walentligine baglylykda hasaplanýar.

$I$  – goralýan metal – protektor zynjyryndaky elektrik

akymynyň ortaça güýji, mA;

$\tau$  – protektoryň iş wagty, ýyl.

Ýerasty korroziýanyň şertlerinde magniýdan ýasalan protektoryň peýdaly ulanyş koeffisiýaenti 60 %, alýuminiýden – 50 % we sinkden – 80 % çenli bolup bilýärler. Deňiz korroziýasy şertlerinde bolsa magniý protektordan başga protektorlaryň ulanmak derejesi, düzgün bolyşy ýaly, ýokary, emma işleýän wagty az [4, 6].

Ýerasty korroziýa sistemasynda protektoryň gradeň anod eremegini doldyryjy üpjün edýär. Doldyryjynyň hususy şertlerdäki düzümi ýokarda görkezildi. Olar esasan gipsden, bentonitden (palçykdan), sulfat natriýdan we başga duzlardan ybarat. Doldyryjynyň esasy wezipesi – daşky toprak gurşawyndan onuň elektrik geçirijiligi ýokary bolmaly.

### **Protektor goranmagyň artykmaçlyklary we kemçilikleri.**

Protektor goranmagyň artykmaçlyklary şulardan ybarat:

1. Protektor goranmagy amala aşyrmak örän ýönekeý.
2. Daşky çeşmeden elektrik energiýasynyň alyp (getirip) bolmaýan çöl ýerlerde protektor goranmak elektrohimi korroziýanyň garşysyna göreşmekde ýeke-täk ygtybarly sistema bolup durýar.
3. Goranmak sistemasyny gurmak örän arzan.
4. Deňiz korroziýasyndan gämileri korroziýadan goramagyň ýeke-täk, (çalyşyp bolmaýan) serişdesi bolup durýar.
5. Potensiallaryň tapawudynyň az bolmagy „artykgoramak“ howupyny döredmeýär.
6. Protektor we, şeýle-de, katod goranmakda turbageçirijiniň daş tarapyndan korroziýanyň geçmezligi doly we ygtybarly üpjün edilýäni sebäpli turbanyň diwaryny galyň etmezlige we onuň içinden akýan gazyň we nebitiň basyşyny ýokarlandyrmaga mümkinçilik döredýär. Şeýlelikde,



turbageçirijini gurmak üçin sarp edilýän metaly tygşytlamaga we şol bir wagtyň özünde turbageçirijiniň geçirijiligini (öndürijiligini) köpeltmäge şert döredýär.

Protektor goranmagyň kemçilikleri.

1. Sistema ulanylanda goraýjy elektrik akymy protektoryň passiwleşmegi sebäpli kän bir durnukly däl.

2. Protektorlaryň iş möhleti islenýäninden az.

3. Katod goramak bilen deňeşdireniňde effektiwliligi pes.

4. Bir näçe ýagdaýlarda konstruktiv nuktaý nazardan ulanmak mümkin däl. Meselem, buz döwiji gämilerde protektor goranmak mümkin däl.

### **Katod we protektor goranmagy antikorroziýa örtgiler bilen bile ulanmagyň bähbitleri.**

Protektoryň goraýan meýdanynyň radiusyny korroziýa gurşawyň elektrik geçirijiligi kesgitleýär. Meselem, sink protektoryň goramak radiusy distilirlenen (duzsyz) suwda 0,1 sm, hlorid natriniň (NaCl) 0,03 % - li ergininde – 15 sm we deňiz suwynda – 400 sm. Adatda, protektoryň üst meýdanynyň  $F_p$  onuň goraýan metalyň üst meýdanynyna  $F_g$  bolan gatnaşygy  $F_p / F_g = 1/200 \div 1/1000$  çäklerde bolýar [4]. Häzirki wagtyda ýerasty we deňiz korroziýalarynda katod we protektor goranmak antikorroziýa (korroziýa garşy ulanylýan) örtgiler bilen bilelikde ulanylýar. Bular ýaly goranmagyň peýdasy çenden artyk uly [4,5,6].

Antikorroziýa örtgi hökmünde adaty temperaturada lak reňkleriniň, ýokary temperaturalarda bolsa emal (syrça) örtgileri ulanylýar. Örtgiler hökman dykyz bolmasada uly zyýany ýok – sebäbi goraýjy elektrik akymy metalyň „ýalaňaç“ galan üstleri niredede bolsa şol ýerlerden akyp, korroziýany basyp ýatyrýar [4,5,6]. Örtgi ulanylanda magniý protektory uzak işleýär, sebäbi örtgi ulanylmaýan ýagdaý bilen

deňeşdireniňde umumy elektrik akymy az harçlanýar, netijede, magniý az ereýär (ýumrulýar).

Eger ýere gömülen turbageçirijiniň üsti örtgisiz bolanda bir magniý protektor onuň 30 metr uzynlygyny korroziýadan goraýar, turbageçirijiniň üsti örtgili bolanda bolsa sol protektor onuň 8 km uzynlygyny goraýar, bu şertde katod goranmak arkaly bir anodyň kömegi bilen turbageçirijiniň 80 km çenli uzynlygy goralýar [4, 6].

Bir anodyň ýa-da protektoryň gorap biläýjek turbageçiriniň aňry baş çäginin uzynlygy topragyň elektrik garşylygy däl-de, eýsem turbageçiriniň metalynyň hususy elektrik garşylygy kesgitleýär.

Tükeniksiz turbageçiriniň boýyna potensialy  $E_A$  bolan daşky çeşmäniň üýtgemeyän elektrik akymy turba birleşdirilen ýerinden  $X$  uzaklykda ölçelýän potensialyň  $E_x$  azalmagy şu aňlatmadan tapylýar [4].

$$E_x = E_A \cdot \exp \left[ - \left( \frac{2\pi r R_L}{kz} \right)^{1/2} \cdot x \right], \quad (44)$$

bu ýerde:

$E_x$  we  $E_A$  – daşky çeşmeden gelýän elektrik akymynyň barlygynda polýarlaşdyryjy potensialyň we akuwyň ýoklygynda korroziýalaşdyrýan potensialyň arasyndaky tapawud bolup durýar;

$R_L$  – turbanyň birlik uzynlygynyň garşylygy;

$r$  – turbanyň radiusy;

$z$  – üsti örtülen (kraska, bitum we ş.m.) turbanyň birlik üst meýdanynyň garşylygy;

$k$  – koeffisiýent.

$R_L$  kiçeldigiçe we  $z$  ulaldygyça bir anodyň ýa-da protektoryň korroziýadan goraýan turbageçirijiniň aralygynyň

(uçastogynyň) uzynlygy  $X$  ulalýar.

Başgaça aýdanda, eger  $Z \rightarrow \infty$  we  $R_L \rightarrow 0$  bolanda, onda  $X \rightarrow \infty$ .

Deňiz korroziýasynda gäminiň daşy örtgisiz bolanda bir magniý protektoryň goraýan meýdany  $1 \text{ m}^2$  çenli, emma gäminiň daşy örtgili bolsa bu meýdan  $10 \text{ m}^2$  çenli ulalýar. Magniý protektoryň deňiz korroziýasynda ýerasty korroziýa bilen deňeşdireniňde täsir edýän radiusynyň örän az bolmagy şeýle düşündirilýär: deňiz suwy, üstesinede mydama garyşyp duran, çygly toprak bilen deňeşdireniňde has beter agressiw (dyzmaç) [4,5,6].

### **Goraýjy elektrik akymynyň gerek bolan dykzlygy.**

Doly goramak üçin gerek bolan elektrik akymynyň dykzlygy  $J_{\text{daş}}$  goralýan metalyň we korroziýalaşdyrýan gurşawyň tebigatlaryna bagly. Berilýän elektrik akymynyň dykzlygy  $J_{\text{daş}}$  gurşawda geçýän korroziýanyň tizligine laýyk (ekwiwalent) elektrik akymynyň dykzlygyndan  $J_{\text{kor}}$  hemişe köp bolmaly (30 we 33,a,b,d sur. seret). Diýmek,  $J_{\text{kor}}$ , başgaça, korroziýanyň tizligi näçe uly bolsa şonçada berilýän elektrik akymynyň dykzlygy  $J_{\text{daş}}$  ýokary bolmaly.

Eger korroziýanyň tizligi katod gözegçiligi astynda bolsa, onda  $J_{\text{daş}}$  sähälçe  $J_{\text{kor}}$ -dan uly bolar (33a sur. seret). Eger korroziýa hadysasy gatyşyk gözegçilik astynda geçýän bolsa, onda  $J_{\text{daş}}$  korroziýa elektrik akymynyň dykzlygyndan  $J_{\text{kor}}$ -dan has uly bolar (33,d sur. seret), eger-de korroziýa anod gözegçiligi astynda geçýän bolsa, onda  $J_{\text{daş}}$  ondanam uly bolmaly bolar (33,b sur. seret) .

Eger goraýjy elektrik akymy goralýan metalyň, başgaça, katod meýdanyň üstünde organiki däl birleşmeleriň çökündisiniň gatlagyny emele getirýän bolsa, onda çöküňdi gatlak galyňlaşdygyça gerek bolan elektrik akymynyň jemi azalýar. Emma metalyň „ýalanaç“ üstünde elektrik akymynyň

dykzlygy şol öňkiligine galýar. Bular ýaly çökündi „ýogyn“ („gaty“) suw we deňiz suw gurşawlarynda emele gelýär [4,5,6]. Bular ýaly ýagdaýda elektrik akymynyň dykzlygy metalyň umumy meýdanyndan ugur alyp hasaplananda azalan ýaly bolup görünýär.

Goralýan desgany doly goramak üçin gerek bolan elektrik akymyny takyk kesgitlemegiň wajyp şerti goralýan obýektiň potensialyny ölçemek bolup durýar.

Bu ölçegler geçirilmese, onda gerek bolan elektrik akymynyň ululygy takmynan kesgitlenýär. Aşakda dürli gurşawlarda işleýan polady goramak üçin gerek bolan goraýjy elektrik akymynyň dykzlygynyň takmynan ululyklary görkezilen (5 jedwel).

5-nji tablisa

Goraýjy elektrik akymynyň dykzlygy

Korroziýa gurşawy		Elektrik akymynyň dykzlygy, J, A/m <sup>2</sup>
Trawleniýe edilýän kükürt kislotasy (gyzgyn)		400
Topraklar		0,01 ÷ 0,50
Hereketde bolan deňiz suwy:	başdaky	0,15
	soňky	0,03
Kislorod bilen doýrylan suw (gyzgyn)		0,15
Hereketde bolan süýji suw		0,05

## Edebiýatlar

1. Türkmenistnyň Konstitusíasy. Aşgabat, 2008.
2. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşiň täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. I tom. Aşgabat, 2008.
3. Gurbanguly Berdimuhamedow. Ösüşiň täze belentliklerine tarap. Saýlanan eserler. II tom. Aşgabat, 2008.
4. Gurbanguly Berdimuhamedow. Garaşsyzlyga guwanmak, Watany, halky söýmek bagtdyr. Aşgabat, 2007.
5. Gurbanguly Berdimuhamedow. Türkmenistan-sagdynlygyň we ruhubelentligiň ýurdy. Aşgabat, 2007.
6. Türkmenistanyň Prezidenti Gurbanguly Berdimuhamedowyň Ministrler Kabinetiniň göçme mejlisinde sözlän sözi. (2009-njy ýylyň 12-nji iýuny). Aşgabat, 2009.
7. Türkmenistanyň Prezidentiniň “Obalaryň, şäherleriň, etrapdaky şäherçeleriň we etrap merkezleriniň ilatynyň durmuş-ýaşayyş şertlerini özgertmek boýunça 2020-nji ýyla çenli döwür üçin” Milli maksatnamasy, Aşgabat, 2007.
8. “Türkmenistany ykdysady, syýasy we medeni taýdan ösdürmegiň 2020-nji ýyla çenli döwür üçin Baş ugry” Milli Maksatnamasy, “Türkmenistan” gazet, 2003-nji ýylyň, 27-nji awgusty.
9. “Türkmenistanyň nebitgaz senagatyny ösdürmegiň 2030-njy ýyla çenli döwür üçin” Maksatnamasy. Aşgabat, 2006.
10. Улиг Г.Г., Реви Р.И. Коррозия и борьба с ней. Перевод с англ., Л., 1989 г.
11. Жук Х.П. Курс коррозии и защиты металлов. М., 1986 г.
12. Варыпаев В.Н. Коррозия металлов - М., 1982.
13. Коррозионная стойкость оборудования химических производств. Справочник. Под. ред. Ю.У. Арчакова и А.М. Сухотина, Л., 1990 г.
14. Воробьева Г.Я. Коррозионная стойкость материалов в

агрессивных средах химических производств.

Справочник . М., 1985 г.

15. Н. Begmämmadow. “Materiallaryň himiki garşylygy we korroziýadan goranmak” dersinden tejribe işleriniň toplумы - Aşgabat, TPI, 2003 ý.
16. Справочник по электрохимии. Под ред. А.М.Сухотина – Л., 1981

## Mazmuny

T/b	Ady	Sah
	Sözbaşy.....	7
	Giriş .....	9
§1	Korroziýa hadysasy.....	12
§2	Korroziýa baha bermek usullary.....	23
§3	Korroziýany öwrenmek üçin ylmy barlag usullary...	33
§4	Elektrohimiki hadysalar.....	47
§5	Anody we katody kesgitlemek.....	54
§6	Korroziýanyň geçmeginiň termodinamiki mümkinçiligi we elektrodalaryň potenciallary.....	63
§7	Wodorod elektrody we standart wodorod şkalasy...	70
§8	Korroziýanyň tizligine täsir edýän faktorlar.....	81
§9	Korroziýanyň tizligine içki faktorlaryň edýän täsiri.	94
§10	Polýarlaşmak we polýarlaşan element.....	98
§11	Goraýjy oksid perdesi.....	102
§12	Goraýjy oksid perdesi.....	109
§13	Metallaryň gyzgyna durnuklygy.....	115
§14	Metallaryň üstüni legirlemek.....	119
§15	Termodiffuziýa örtginiň korroziýa durnuklylygy.....	127
§16	Elektrohimiki korroziýanyň mehanizmi.....	133
§17	Elektrohimiki korroziýadan goranmagyň usullary...	139
§18	Korroziýadan katod goranmak.....	143
§19	Korroziýadan gurban edilýän anod (protektor) arkaly goranmak.....	150
§20	Katod we protektor goranmak usullaryna analiz.....	155
	Edebiýatlar.....	162
	Mazmuny.....	164