

ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ & ΧΗΜΕΙΑ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ

Εισαγωγή στη Χημεία Υλικών Διάβρωση


Introduction to Materials Chemistry
Corrosion

Μπαδογιάννης Ε.

19

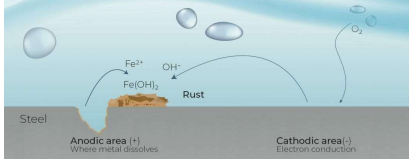
ΔΙΑΒΡΩΣΗ
 Τι είναι;

Η αλληλεπίδραση ενός μετάλλου με το περιβάλλον του, που προκαλεί αλλαγή :



- των ιδιοτήτων του,
- του περιβάλλοντός ή του τεχνικού συστήματός του

Η διάβρωση αφορά και σε μη-μεταλλικά υλικά.



Hydraulic Action

Air in cracks are released and waves run back, causing rock to further fracture and rock fall to the beach.

Abrasion

1. Loose material separates and chips the cliff.
2. This further cracks the cliff.

Attrition

2. Rocks also scratch into each other, breaking up and getting smaller.
3. Waves force rocks to roll up and down the beach, getting smaller.

Corrosion

The seawater reacts with certain rocks and through chemical reaction creates a solution.

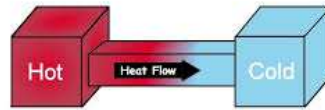
Google Drive Ασκήσεις - 1

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

20

ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Γιατί συμβαίνει;



- Τα μεταλλικά υλικά είναι ενεργειακά αναβαθμισμένα υλικά
- Τείνουν να υποβαθμιστούν ενεργειακά

(2^{ος} θερμοδυναμικός νόμος)Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

21

ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Συνέπειες

- Στην ασφάλεια των κατασκευών
- Στην οικονομία
- Στο περιβάλλον - ενέργεια



Google Drive Ασκήσεις - 2

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

22

ΔΙΑΒΡΩΣΗ
 Πως συμβαίνει;

Ηλεκτροχημικές διεργασίες - ηλεκτροχημικές αντιδράσεις

- **Υγρή διάβρωση:**
 - παρουσία υδατικού διαλύματος
 - είναι η πιο συνηθής & σε αυτή εντάσσονται τα περισσότερα ήδη διάβρωσης
- **Ξηρή διάβρωση ή οξείδωση:**
 - απουσία υδατικού διαλύματος (ευνοείται με την παρουσία του)
 - ατμοί και αέρια τα οξειδωτικά μέσα

Google Drive Ασκήσεις - 3

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

23

ΔΙΑΒΡΩΣΗ
 Παράγοντες

- Θερμοκρασία (αύξηση => αύξηση)
- pH (+/- απόκλιση από το 7=>αύξηση)
- Παρουσία οξυγόνου (αύξηση => αύξηση)
- Συγκέντρωση διαβρωτικού μέσου (αύξηση => αύξηση)
- **Εναλλαγή (κύκλοι) συνθηκών διάβρωσης (αύξηση => αύξηση)**
- Ταχύτητα κίνησης διαβρωτικού περιβάλλοντος (αύξηση => αύξηση)
- Παράλληλες αντιδράσεις (αύξηση ή/και ελάττωση)
- Διασύνδεση διαφορετικών μετάλλων (αύξηση)
- Παρουσία τρι-επιφάνειας (αύξηση)
- Εντατική κατάσταση (αύξηση)

Google Drive Ασκήσεις - 4

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

24

ΟΞΕΙΔΟΑΝΑΓΩΓΗ

Ορισμοί

ΟΞΕΙΔΩΣΗ	ΑΝΑΓΩΓΗ
Η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μία ένωση	Η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μία ένωση
Η αποβολή ηλεκτρονίων	Η πρόσληψη ηλεκτρονίων
Η αύξηση του αριθμού οξείδωσης	Η μείωση του αριθμού οξείδωσης

ΟΞΕΙΔΩΤΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ	ΑΝΑΓΩΓΙΚΟΣ ΠΑΡΑΓΟΝΤΑΣ
Προκαλεί οξείδωση	Προκαλεί αναγωγή
Ο ίδιος ανάγεται	Ο ίδιος οξειδώνεται
Ο αριθμός οξείδωσης ελαττώνεται	Ο αριθμός οξείδωσης αυξάνεται
Προσλαμβάνει ηλεκτρόνια	Αποβάλλει ηλεκτρόνια

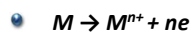
Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

28

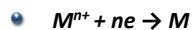
ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Ορισμοί

- **ΑΝΟΔΟΣ (+) : Ανοδική αντίδραση:** Οξείδωση συνδεδεμένου μετάλλου



- **ΚΑΘΟΔΟΣ (-) : Καθοδική αντίδραση:** Αναγωγή συνδεδεμένου μετάλλου



Google Drive Ασκήσεις – 5, 6

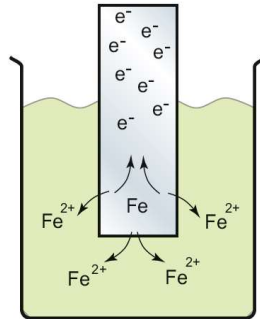
Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

29

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ - Ηλεκτρολυτική διάβρωση

Ανοδική διάβρωση μονού ηλεκτροδίου

Όταν ένα μέταλλο βρεθεί στο νερό ή σε διάλυμα ηλεκτρολύτη όπως το αλμυρό νερό, διασπάται σε ιόντα και απελευθερώνει ηλεκτρόνια. Η ανοδική αντίδραση που διέπει αυτή τη συμπεριφορά είναι:



- Τα ηλεκτρόνια συσσωρεύονται στο Fe και το φορτίζουν αρνητικά
- Η δράση σταματά όταν αναπτυχθεί ικανή στοιβάδα e^{-} που δεν αφήνει άλλα κατιόντα Fe^{2+} να διαφεύγουν προς το διάλυμα – επέρχεται ισορροπία.
- Για να συνεχίσει η δράση, απαιτείται ενέργεια (ηλεκτρική ή χημική) που θα «διασπάσει» τη στοιβάδα e^{-}

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. – ΟΧΜ

30

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Δυναμικό Οξειδοαναγωγής (διάβρωσης)

Standard reduction potentials (E_0)	
Noble metals	
$\text{Au}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Au}$	+1.5
$\text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pt}$	+1.2
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Hg}$	+0.95
$\text{Ag}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Ag}$	+0.8
$2\text{OH}^{-} \rightarrow \text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + 2\text{e}^{-}$	+0.4
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}$	+0.34
$2\text{H}^{+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2$	0.0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Pb}$	-0.13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Sn}$	-0.14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Ni}$	-0.25
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Fe}$	-0.44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cr}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Zn}$	-0.76
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mn}$	-1.63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^{-} \rightarrow \text{Al}$	-1.63
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Mg}$	-1.66
$\text{Na}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Na}$	-2.37
$\text{Li}^{+} + \text{e}^{-} \rightarrow \text{Li}$	-3.05
Reactive metals	

- Κάθε μέταλλο έχει το δικό του χαρακτηριστικό δυναμικό διάβρωσης (standard reduction potential)
- Η τιμή είναι σχετική σε μια πρότυπη τιμή αναφοράς, το πρότυπο δυναμικού υδρογόνου (hydrogen standard potential)
- Το δυναμικό οξειδοαναγωγής του H_2 θεωρείται μηδέν (0)
- Όσο πιο ψηλά είναι ένα μέταλλο στη λίστα τόσο δυσκολότερα οξειδώνεται (ευγενές)
- Μέταλλα που βρίσκονται χαμηλότερα στη λίστα από άλλα διαβρώνονται ευκολότερα (αγενές).

Google Drive Ασκήσεις - 7

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. – ΟΧΜ

31

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Οξείδωση σε H₂O

$H_2O \leftrightarrow H^+ + OH^-$

Έστω ότι pH = 7, άρα στο νερό θα υπάρχουν 10^{-7} g H⁺

Ανοδική αντίδραση

$$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$$

$$Fe^{2+} + 2(OH)^- \rightarrow Fe(OH)_2$$

(πράσινο χρώμα)

Καθοδική αντίδραση

$$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$$

(παραγωγή H₂)

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

32

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Οξείδωση με O₂

Δεν είναι απαραίτητο να υπάρχουν δύο μέταλλα για να αναπτυχθεί ένα ηλεκτρολυτικό κελί διάβρωσης - οι ανοδικές και οι καθοδικές δράσεις μπορούν να λάβουν χώρα στο ίδιο μέταλλο

- Υπάρχει βάρθρωση της συγκέντρωσης οξυγόνου μεταξύ του μετάλλου στην επιφάνεια του νερού και του μετάλλου που είναι βυθισμένο στο νερό
- Η διαφορά δυναμικού μεταξύ της **καθοδικής αντίδρασης** υδρόλυσης (+0,82 V)
 $O_2 + 2H_2O + 4e^- \leftrightarrow 4OH^-$
 και της **ανοδικής αντίδρασης** των ιόντων Fe²⁺ (-0.44 V)
 $Fe \leftrightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
 οδηγεί στη διάβρωση

οδηγεί στη διάβρωση

Ανοδική αντίδραση $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ (πράσινο χρώμα)

Καθοδική αντίδραση $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$ (παραγωγή H₂)

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

33

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Οξειδωση σε H₂O- Διάβρωση Χάλυβα Οπλισμού Σκυροδέματος

Το νερό των πόρων του σκυροδέματος δρα ως ηλεκτρολύτης

Διάχυση οξυγόνου μέσω των πόρων του σκυροδέματος

O₂

Fe⁺⁺ 2(OH)⁻

2e⁻

ΡΑΒΔΟΣ ΧΑΛΥΒΑ

ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

ΑΝΟΔΙΚΗ ΔΡΑΣΗ: Μετατροπή Fe σε κατιόντα ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΔΡΑΣΗ: Αναγωγή O₂

Fe → Fe⁺⁺ + 2e 2e⁻ + H₂O + 1/2 O₂ → 2(OH)⁻

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

34

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Οξειδωση λόγω διασύνδεσης διαφορετικών μετάλλων

- Το δυναμικό διάβρωσης καθορίζει ποια θα είναι η άνοδος και ποια η κάθοδος
- Το μέταλλο με το χαμηλότερο δυναμικό διάβρωσης, λειτουργεί ως άνοδος

Ανοδική αντίδραση Zn → Zn²⁺ + 2e⁻

Καθοδική αντίδραση H₂O + O + 2e⁻ → 2OH⁻

2H⁺ + 2e⁻ → H₂ ↑ (παραγωγή H₂)

- Ο Zn διαβρώνεται (θυσιάζεται)
- Παράγεται H₂
- Αναπτύσσεται διαφορά δυναμικού.

Current (electrons go the other way)

Standard reduction potentials (E ₀)	
Noble metals	
Au ³⁺ + e ⁻ → Au	+1.5
Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1.2
H ₂ ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	+0.99
Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0.8
2 OH ⁻ → H ₂ O + 1/2 O ₂ + 2e ⁻	+0.4
Cu ²⁺ + 2e ⁻ → Cu	-0.34
2H ⁺ + 2e ⁻ → H ₂	0.0
Pb ²⁺ + 2e ⁻ → Pb	-0.13
Sn ²⁺ + 2e ⁻ → Sn	-0.14
Ni ²⁺ + 2e ⁻ → Ni	-0.25
Fe ²⁺ + 2e ⁻ → Fe	-0.44
Cr ³⁺ + 3e ⁻ → Cr	-0.74
Zn ²⁺ + 2e ⁻ → Zn	-0.76
Mn ²⁺ + 2e ⁻ → Mn	-1.83
Al ³⁺ + 3e ⁻ → Al	-1.83
Mg ²⁺ + 2e ⁻ → Mg	-1.86
Na ⁺ + e ⁻ → Na	-2.37
Li ⁺ + e ⁻ → Li	-3.05
Reactive metals	

Google Drive Ασκήσεις 8, 9, 10

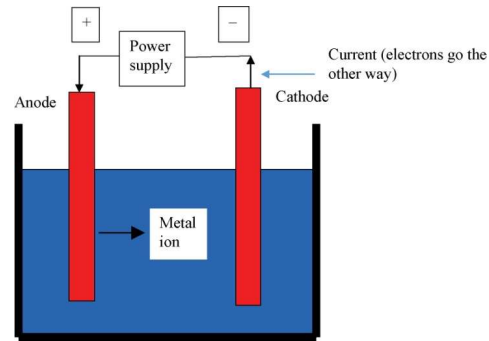
Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

35

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Διάβρωση λόγω εφαρμογής τάσης

- Εφαρμόζοντας τάση σε ένα κύκλωμα, καθίσταται **ΑΝΟΔΟΣ** το μέταλλο που συνδέεται με τον **ΘΕΤΙΚΟ (+)** πόλο.
- Ηλεκτρόνια e^- ανεβαίνουν συνεχώς προς την άνοδο και έτσι το συνδεδεμένο στην άνοδο μέταλλο τροφοδοτεί συνεχώς το διάλυμα με κατιόντα.



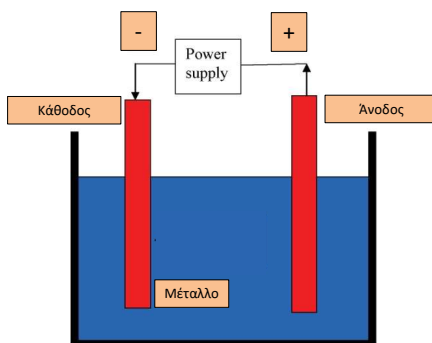
Google Drive Ασκήσεις - 11

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

37

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Διάβρωση λόγω εφαρμογής τάσης # Καθοδική προστασία



- Αν αντιστραφεί η τάση, το μέταλλο μετατρέπεται σε κάθοδο - σταματάει η οξείδωση του - **προστατεύεται** (καθοδική προστασία)
- Η τιμή του δυναμικού που πρέπει να εφαρμοστεί οφείλει να είναι μεγαλύτερη του δυναμικού διάβρωσης του μετάλλου υπό προστασία

Google Drive Ασκήσεις - 11

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

38

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Ο ρόλος του pH

Η διάβρωση από οξέα και αλκάλια είναι μια ηλεκτροχημική αντίδραση

$$\text{pH} = -\log_{10} [\text{H}^+]$$

● Το pH του διαλύματος μπορεί να προκαλέσει διάβρωση καθώς διεγείρει την αντίδραση στην οποία ένα μέταλλο διαχωρίζεται σε ένα μεταλλικό ιόν και απελευθερώνει ηλεκτρόνια τα οποία και δεσμεύουν τα κατιόντα H^+

$[\text{H}^+]$	pH	pOH	$[\text{OH}^-]$
10^0	0	14	10^{-14}
10^{-1}	1	13	10^{-13}
10^{-2}	2	12	10^{-12}
10^{-3}	3	11	10^{-11}
10^{-4}	4	10	10^{-10}
10^{-5}	5	9	10^{-9}
10^{-6}	6	8	10^{-8}
10^{-7}	7	7	10^{-7}
10^{-8}	8	6	10^{-6}
10^{-9}	9	5	10^{-5}
10^{-10}	10	4	10^{-4}
10^{-11}	11	3	10^{-3}
10^{-12}	12	2	10^{-2}
10^{-13}	13	1	10^{-1}
10^{-14}	14	0	10^0

$\text{M} \rightarrow \text{M}^{n+} + n\text{e}$

$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2 \uparrow$ (παραγωγή H_2)

39 Μπαδογιάννης Ε. - 8^ο Εξαμ. - ΤΕΧΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ II

39

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Ρόλος pH & Δυναμικού Διάβρωσης

Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix για τον Fe

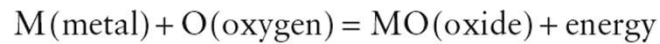
Google Drive Ασκήσεις – 12, 13

Μπαδογιάννης Ε. - 8^ο Εξαμ. - ΤΕΧΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ II

40

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

- Έκθεση στον αέρα => σχηματισμός λεπτού επιφανειακού στρώματος οξειδίου



- Το στρώμα οξειδίου διαχωρίζει - «προστατεύει» το μέταλλο από το οξυγόνο
- Συνέχιση αντίδρασης οξείδωσης:
 - άτομα οξυγόνου πρέπει να διαχυθούν προς τα μέσα
 - άτομα μετάλλων πρέπει να διαχυθούν προς τα έξω

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

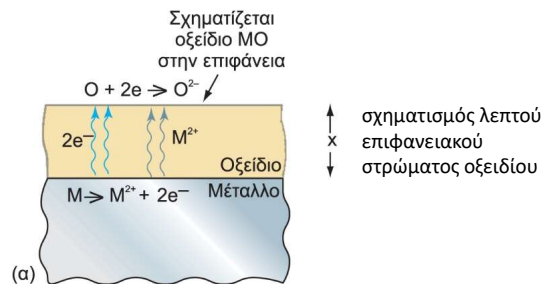
42

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

Αρχική οξείδωση

Αντίδραση οξείδωσης ($M + O = MO$), συμβαίνει στην επιφάνεια του μετάλλου σε δύο στάδια:

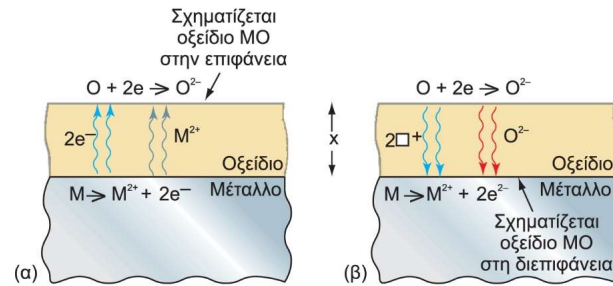
- 1) Το μέταλλο σχηματίζει ιόν και απελευθερώνει ηλεκτρόνια: $M \rightarrow M^{2+} + 2e^{-}$
- 2) Τα ηλεκτρόνια απορροφούνται από άτομα οξυγόνου => ιόντα οξυγόνου: $O + 2e^{-} = O^{2-}$



Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

43

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ Συνέχιση οξείδωσης



Στάδιο 1 (Μέταλλο προς Οξείδιο): τα μεταλλικά ιόντα και τα ηλεκτρόνια πρέπει να διαχυθούν για να συναντήσουν το οξυγόνο.

Στάδιο 2 (Οξείδιο προς Μέταλλο): τα ιόντα οξυγόνου και τα ηλεκτρόνια πρέπει μέσω οπών να διαπεράσουν το στρώμα για να βρουν μέταλλο

Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

44

ΕΙΔΗ ΔΙΑΒΡΩΣΗΣ

Σε αντίθεση με την οξείδωση στον αέρα που είναι ομοιόμορφη, η διάβρωση συχνά συμβαίνει επιλεκτικά αντί για ομοιόμορφα:

- Περικρυσταλλική διάβρωση
- Βελονοειδής διάβρωση
- Γαλβανική διάβρωση σε διαφορετικές φάσεις
- Εντατική διάβρωση
- Διάβρωση κόπωσης

45

Μπαδογιάννης Ε. - 8^ο Εξαμ. - ΤΕΧΝΙΚΑ ΥΛΙΚΑ II

45