

ΟΙΚΟΛΟΓΙΑ & ΧΗΜΕΙΑ ΓΙΑ ΜΗΧΑΝΙΚΟΥΣ

Εισαγωγή στη Χημεία Υλικών Διάβρωση


Introduction to Materials Chemistry
Corrosion

Μπαδογιάννης Ε.

19

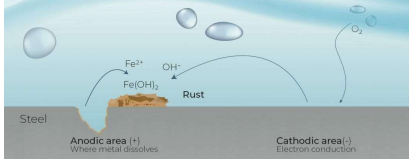
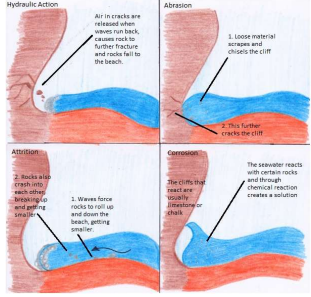
ΔΙΑΒΡΩΣΗ
 Τι είναι;

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



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

Η διάβρωση αφορά και σε μη-μεταλλικά υλικά.

Google Drive Ασκήσεις - 1


Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

20

ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Γιατί συμβαίνει;

(2^{ος} θερμοδυναμικός νόμος)



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


Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

21

ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Συνέπειες

- Στην ασφάλεια των κατασκευών
- Στην οικονομία
- Στο περιβάλλον



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
<i>Η ένωση ενός στοιχείου με το οξυγόνο ή η αφαίρεση υδρογόνου από μία ένωση</i> Η αποβολή ηλεκτρονίων Η αύξηση του αριθμού οξείδωσης	<i>Η ένωση ενός στοιχείου με το υδρογόνο ή η αφαίρεση οξυγόνου από μία ένωση</i> Η πρόσληψη ηλεκτρονίων 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 του μετάλλου
 - $M \rightarrow M^{n+} + ne$

- **ΚΑΘΟΔΟΣ:** Καθοδική αντίδραση: Αναγωγή του μετάλλου
 - $M^{n+} + ne \rightarrow M$

Google Drive Ασκήσεις – 5, 6

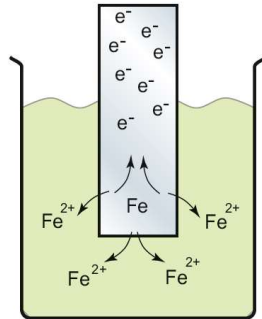
Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. – ΟΧΜ

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

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

Fe²⁺ 2(OH)⁻

2e⁻

ΡΑΒΔΟΣ ΧΑΛΥΒΑ

ΣΚΥΡΟΔΕΜΑ

ΑΝΟΔΙΚΗ ΔΡΑΣΗ: Μετατροπή Fe σε κατιόντα
 $Fe \rightarrow Fe^{++} + 2e$

ΚΑΘΟΔΙΚΗ ΔΡΑΣΗ: Αναγωγή O₂
 $2e^- + H_2O + 1/2 O_2 \rightarrow 2(OH)^-$

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

Καθοδική αντίδραση $H_2O + O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

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

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

Current (electrons go the other way)

Anode Zinc Copper Cathode

H₂ hydrogen bubbles

Zn²⁺ e⁻

Standard reduction potentials (E ₀)	
Noble metals	
Au ³⁺ + e ⁻ → Au	+1.5
Pt ²⁺ + 2e ⁻ → Pt	+1.2
Hg ₂ ²⁺ + 2e ⁻ → Hg	+0.99
Ag ⁺ + e ⁻ → Ag	+0.8
2 OH ⁻ + H ₂ O + 1/2 O ₂ + 2e ⁻ → O ₂ + 2H ₂ O	+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

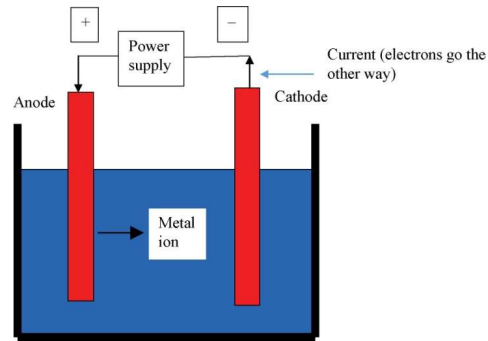
Μπαδογιάννης Ε. - 1^ο Εξαμ. - ΟΧΜ

35

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΕ ΥΔΑΤΙΚΟ ΔΙΑΛΥΜΑ

Διάβρωση λόγω εφαρμογής τάσης

- Εφαρμόζοντας τάση σε ένα κύκλωμα, καθίσταται άνοδος το μέταλλο που συνδέεται με τον θετικό (+) πόλο.
- Τα ηλεκτρόνια e^- που ανεβαίνουν προς την άνοδο δεσμεύονται και έτσι το μέταλλο της ανόδου τροφοδοτεί συνεχώς με κατιόντα το διάλυμα.



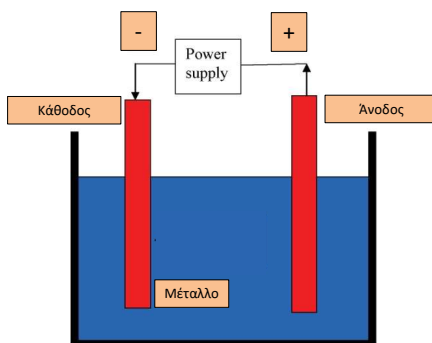
Google Drive Ασκήσεις - 11

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

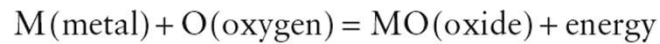
Απλοποιημένο διάγραμμα Pourbaix για τον Fe

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

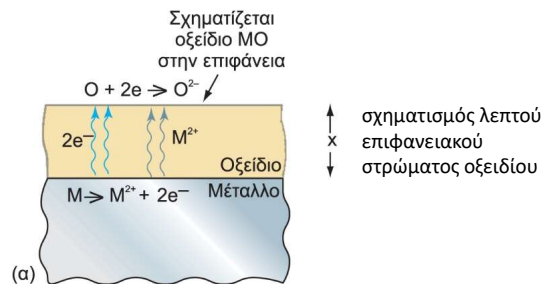
41

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

42

ΟΞΕΙΔΩΣΗ ΣΤΟΝ ΑΕΡΑ

Συνέχιση οξείδωσης

Σχηματίζεται οξείδιο MO στην επιφάνεια

$$O + 2e^- \Rightarrow O^{2-}$$

(α)

Σχηματίζεται οξείδιο MO στη διεπιφάνεια

$$O + 2e^- \Rightarrow O^{2-}$$

(β)

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

43

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

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

44

44