



Τμήμα Μηχανολόγων
Μηχανικών

Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Τεχνολογία Υλικών Ι

Τμήμα Μηχανολόγων Μηχανικών
Ελληνικό Μεσογειακό Πανεπιστήμιο

Δρ. Σκλήρη Ευαγγελία

- Η διάβρωση είναι **ανεπιθύμητη καταστροφή μετάλλου** μέσω **ηλεκτροχημικών αντιδράσεων**
- Συμβαίνει κυρίως: στην **επιφάνεια** παρουσία **ηλεκτρολύτη (νερό, υγρασία)**

Σκουριά σιδήρου στον αέρα

- Fe οξειδώνεται
- O₂ ανάγεται
- το νερό (υγρασία) είναι ο ηλεκτρολύτης

Γιατί μελετάμε τη διάβρωση;

- Η διάβρωση οδηγεί σε **υποβάθμιση μηχανικών ιδιοτήτων** (αντοχή, ολκιμότητα).
- Επηρεάζει και **εμφάνιση & λειτουργικότητα** υλικών.
- Έχει **μεγάλο οικονομικό κόστος** (συντήρηση/αντικατάσταση).

Με κατανόηση των μηχανισμών:

- επιλέγουμε κατάλληλα υλικά
- εφαρμόζουμε προστασία (coatings)

Οξείδωση – Αναγωγή

Οξείδωση – Αναγωγή

• Η διάβρωση βασίζεται σε **μεταφορά ηλεκτρονίων**

Οξείδωση:

• απώλεια ηλεκτρονίων



M : μέταλλο (ουδέτερο άτομο)

Mⁿ⁺ : το μεταλλικό ιόν που δημιουργείται (έχει **θετικό φορτίο** γιατί έχασε ηλεκτρόνια)

n : ο αριθμός των ηλεκτρονίων

Αναγωγή:

• πρόσληψη ηλεκτρονίων

Οξείδωση – Αναγωγή

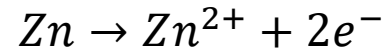
Παράδειγμα οξείδωσης μετάλλου

Το μέταλλο μετατρέπεται σε ιόν:

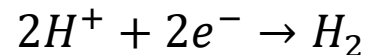
- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$
- $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$

➤ Τα ηλεκτρόνια **δεν χάνονται**, αλλά μεταφέρονται σε άλλη αντίδραση → **αναγωγή**

Οξείδωση:



Αναγωγή ιόντων υδρογόνου σε όξινο διάλυμα:

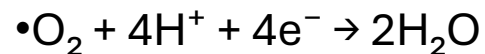


Αντιδράσεις αναγωγής στο περιβάλλον

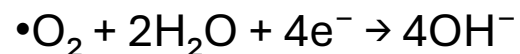
Σε όξινο περιβάλλον:



Με παρουσία οξυγόνου:



ή σε ουδέτερο/βασικό:



Οξείδωση – Αναγωγή

Άνοδος:

- σημείο όπου γίνεται οξείδωση
- το μέταλλο **διαβρώνεται**

Κάθοδος:

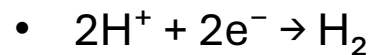
- σημείο αναγωγής
- **δεν διαβρώνεται**

Παράδειγμα διάβρωσης Zn

•Οξείδωση:



•Αναγωγή:



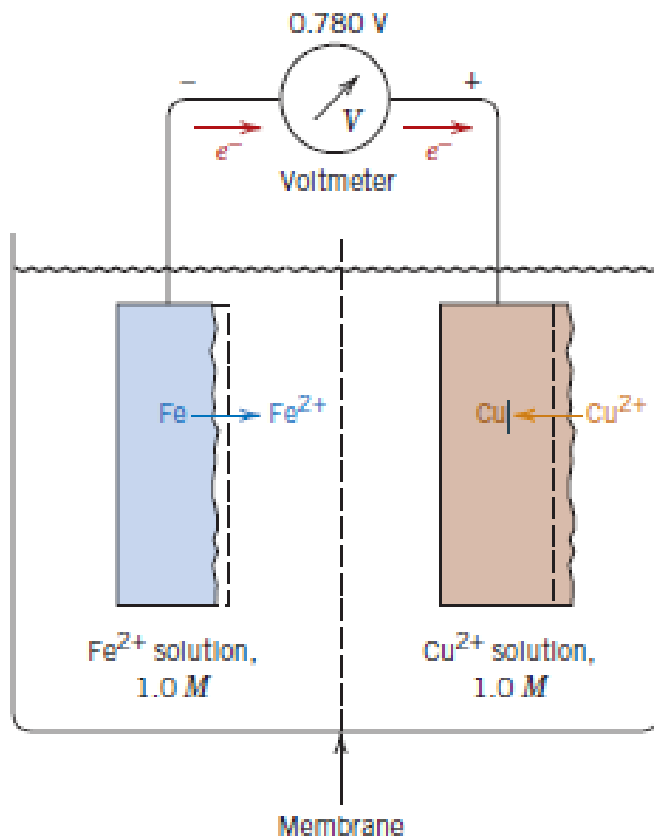
Συνολική ηλεκτροχημική αντίδραση:



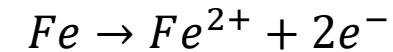
Ηλεκτροχημικό Στοιχείο (galvanic cell)

Ηλεκτροχημικό στοιχείο (galvanic cell) με:

- **Fe (σίδηρο)** αριστερά
- **Cu (χαλκό)** δεξιά
- διάλυμα 1 M των ιόντων τους
- σύνδεση με **βολτόμετρο**



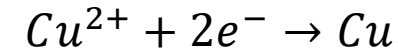
▪ **Στον σίδηρο (Fe)** γίνεται **οξείδωση**



ο σίδηρος **διαβρώνεται**

είναι η **άνοδος**- το ηλεκτρόδιο όπου γίνεται οξείδωση

▪ **Στον χαλκό (Cu)** γίνεται **αναγωγή**



είναι η **κάθοδος**-το ηλεκτρόδιο όπου γίνεται αναγωγή

Τα ηλεκτρόνια:

φεύγουν από το Fe και πάνε προς το Cu μέσω του κυκλώματος

Τάση (Voltage)

• Το βολτόμετρο δείχνει **0.780 V**

• Αυτή είναι η **διαφορά δυναμικού** του στοιχείου

Μεμβράνη

• Επιτρέπει τη μετακίνηση ιόντων

• Εμποδίζει την πλήρη ανάμιξη των διαλυμάτων

Πρότυπο ηλεκτρόδιο Υδρογόνου

□ Πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου

Χρησιμοποιείται ως **σημείο αναφοράς**

Συνθήκες:

1 M H⁺

1 atm H₂

Pt ηλεκτρόδιο

Pt είναι **αδρανές ηλεκτρόδιο**

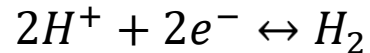
•δεν οξειδώνεται

•δεν ανάγεται

•δεν αλλάζει χημικά

απλά δίνει επιφάνεια για να γίνει η αντίδραση του H⁺

Αντίδραση:



μπορεί να πάει και προς τις 2 κατευθύνσεις

→ αυτό είναι σημαντικό (ισορροπία)

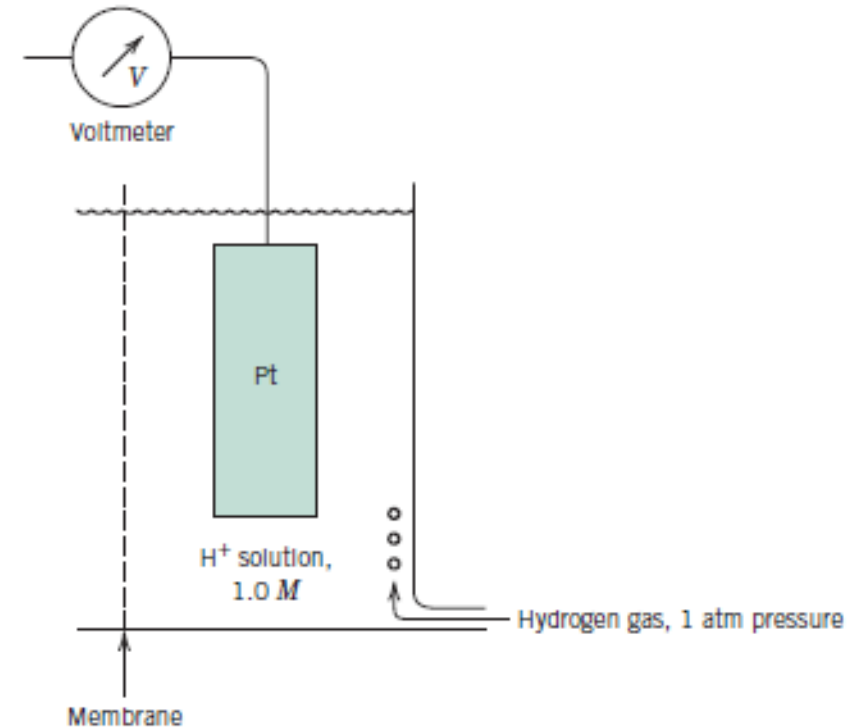


Figure 17.4 The standard hydrogen reference half-cell.

Είναι το **σημείο αναφοράς (reference)** ορίζουμε:

$$E^0 = 0 V$$

και μετά μετράμε όλα τα άλλα μέταλλα **σε σχέση με αυτό**

Πρότυπο ηλεκτρόδιο Υδρογόνου

+V → δεν δίνει e^- → δεν διαβρώνεται εύκολα

-V → δίνει e^- → διαβρώνεται εύκολα

Όσο πιο αρνητικό το δυναμικό, τόσο πιο εύκολα το μέταλλο διαβρώνεται

Πάνω:

• ευγενή (Au, Pt) → **δεν διαβρώνονται εύκολα**

Κάτω:

• δραστικά (Na, K) → **διαβρώνονται εύκολα**

Ποιο μέταλλο διαβρώνεται;

Όταν συνδέονται δύο μέταλλα:

- αυτό με **χαμηλότερο δυναμικό** → οξειδώνεται (διάβρωση)

Το άλλο:

- προστατεύεται

	<i>Electrode Reaction</i>	<i>Standard Electrode Potential, V^0 (V)</i>
	$Au^{3+} + 3e^- \rightarrow Au$	+1.420
	$O_2 + 4H^+ + 4e^- \rightarrow 2H_2O$	+1.229
	$Pt^{2+} + 2e^- \rightarrow Pt$	~+1.2
	$Ag^+ + e^- \rightarrow Ag$	+0.800
	$Fe^{3+} + e^- \rightarrow Fe^{2+}$	+0.771
	$O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4(OH^-)$	+0.401
	$Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$	+0.340
	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	0.000
	$Pb^{2+} + 2e^- \rightarrow Pb$	-0.126
	$Sn^{2+} + 2e^- \rightarrow Sn$	-0.136
	$Ni^{2+} + 2e^- \rightarrow Ni$	-0.250
	$Co^{2+} + 2e^- \rightarrow Co$	-0.277
	$Cd^{2+} + 2e^- \rightarrow Cd$	-0.403
	$Fe^{2+} + 2e^- \rightarrow Fe$	-0.440
	$Cr^{3+} + 3e^- \rightarrow Cr$	-0.744
	$Zn^{2+} + 2e^- \rightarrow Zn$	-0.763
	$Al^{3+} + 3e^- \rightarrow Al$	-1.662
	$Mg^{2+} + 2e^- \rightarrow Mg$	-2.363
	$Na^+ + e^- \rightarrow Na$	-2.714
	$K^+ + e^- \rightarrow K$	-2.924

Increasingly inert (cathodic) ↑

Increasingly active (anodic) ↓

Ηλεκτροχημικό Δυναμικό

□ Δυναμικό στοιχείου

Το συνολικό δυναμικό δίνεται από:

$$\Delta V^0 = V_{cathode}^0 - V_{anode}^0$$

Κάθοδος → το πιο θετικό E^0

Άνοδος → το πιο αρνητικό E^0

$\Delta V > 0$ → αντίδραση αυθόρμητη

□ Επίδραση συγκέντρωσης (Nernst)

• Το δυναμικό εξαρτάται από:

- συγκέντρωση ιόντων
- θερμοκρασία

➤ Άρα η διάβρωση **εξαρτάται από το περιβάλλον**

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{RT}{nF} \ln \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

F : σταθερά Faraday (96500 C/mol)

R: παγκόσμια σταθερά αερίων (8.314 J/mol K)

Παράδειγμα (Fe-Cu)

Cu: +0.34 V

Fe: -0.44 V

κάθοδος = Cu

άνοδος = Fe

$$\Delta V = 0.34 - (-0.44) = 0.78 V$$

Για T = 25 °C

$$\Delta V = (V_2^0 - V_1^0) - \frac{0.0592}{n} \log \frac{[M_1^{n+}]}{[M_2^{n+}]}$$

! $V \equiv E$ (ηλεκτροχημικό δυναμικό / τάση) είναι το ίδιο απλώς αλλάζει ο συμβολισμός

Γαλβανική Σειρά

Η γαλβανική σειρά ισχύει σε πραγματικές συνθήκες, ενώ τα E° σε ιδανικές συνθήκες

Πραγματική κατάταξη σε **θαλασσινό νερό**

Περιλαμβάνει και κράματα (όχι μόνο καθαρά μέταλλα)

Δείχνει ποιο μέταλλο λειτουργεί ως άνοδος/κάθοδος

Η διάβρωση είναι:

- **ηλεκτροχημική διαδικασία**

Απαιτεί:

- άνοδο + κάθοδο + ηλεκτρολύτη

Μπορούμε να την ελέγξουμε με:

- επιλογή υλικού
- προστατευτικές μεθόδους

Table 17.2
The Galvanic Series
[Seawater at 25°C
(77°F)]

	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	Nickel alloys (Incoloy 825, Inconel 625, Hastelloy C, Chlorimet 3)
	Stainless steels (410, 304, 316) (passive)
	Monel 400
	Inconel 600 (passive)
	Nickel 200 (passive)
	Copper alloys (C27000, C44300, C44400, C44500, C60800, C61400, C23000, C11000, C61500, C65500, C71500, C92300, C92200)
	Nickel alloys (Hastelloy B, Chlorimet 2)
	Inconel 600 (active)
	Nickel 200 (active)
	Copper alloys (C28000, C67500, C46400, C46500, C46600, C46700)
	Tin
	Lead
	Stainless steels (410, 304, 316) (active)
	Cast iron
	Wrought iron
	Low-carbon steel
	Aluminum alloys (2117, 2017, 2024)
	Cadmium
	Aluminum alloys (5052, 3004, 3003, 1100, 6053)
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys

Increasingly inert (cathodic)

Increasingly active (anodic)

Ρυθμός Διάβρωσης

❑ Ρυθμός Διάβρωσης (Corrosion rate)

Τα δυναμικά (E°) δείχνουν αν η αντίδραση είναι θερμοδυναμικά δυνατή (αυθόρμητη)
Δεν δείχνουν πόσο γρήγορα γίνεται → ρυθμό διάβρωσης (corrosion rate)

❑ Ρυθμός Διεισδυτικής Διείσδυσης - Corrosion Penetration Rate (CPR)

Ορίζεται ως απώλεια πάχους ανά χρόνο δηλαδή πόσο γρήγορα χάνεται υλικό (πάχος) λόγω διάβρωσης

$$CPR = \frac{KW}{\rho At}$$

W → απώλεια μάζας

ρ → πυκνότητα

A → επιφάνεια

t → χρόνος

K → σταθερά μονάδων

Μονάδες: mm/year

mpy (mils per year)

Μεγάλο CPR → γρήγορη διάβρωση

Μικρό CPR → καλή αντοχή

<i>CPR Units</i>	<i>K Value</i>	<i>Units</i>			
		<i>W</i>	<i>ρ</i>	<i>A</i>	<i>t</i>
mpy	534	mg	g/cm ³	in. ²	h
mm/yr	87.6	mg	g/cm ³	cm ²	h

Ρυθμός Διάβρωσης

Ο ρυθμός διάβρωσης εξαρτάται :

- ρεύμα στο σύστημα
- μεταφορά ηλεκτρονίων
- περιβάλλον (pH, συγκέντρωση)
- μεταφορά μάζας (διάχυση)

! όχι μόνο από το δυναμικό

Πόλωση

Όταν ένα ηλεκτροχημικό σύστημα περνά από ισορροπία σε λειτουργία (ροή ρεύματος), το δυναμικό μεταβάλλεται. Η μεταβολή αυτή ονομάζεται **πόλωση**

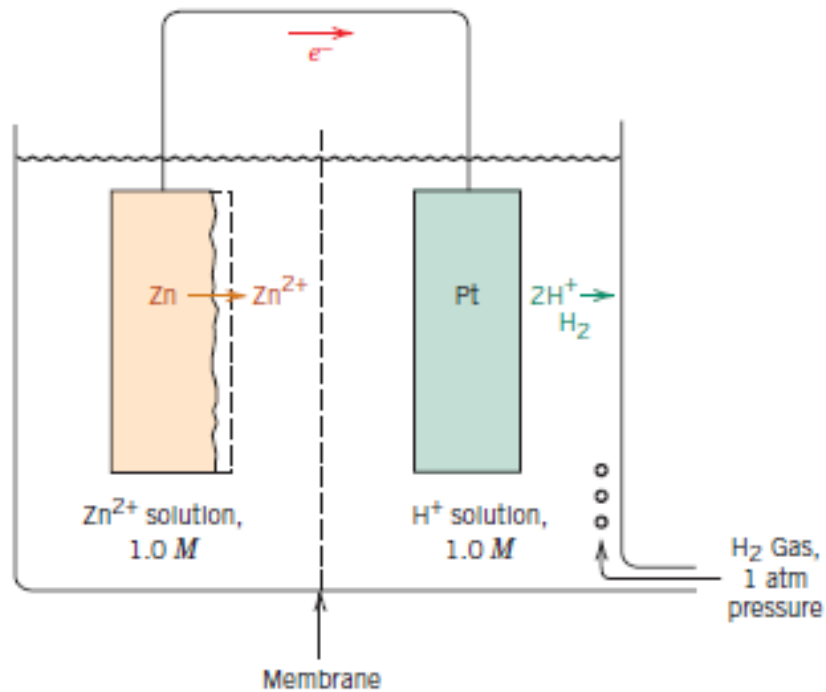
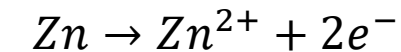
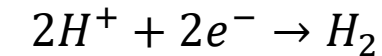


Figure 17.5 Electrochemical cell consisting of standard zinc and hydrogen electrodes that has been short-circuited.

Οξείδωση:



Αναγωγή:



παράγεται H₂ (κάθοδος)

Το σύστημα δεν είναι σε ισορροπία
Το δυναμικό μεταβάλλεται

- Αυτό λέγεται **πόλωση**
Πόλωση = μετατόπιση του δυναμικού όταν περνάει ρεύμα

- **Υπέρταση = το μέγεθος της μετατόπισης**

$$\eta = E - E_{eq}$$

E → όταν ρέει ρεύμα (πολωμένο)

E_{eq} → χωρίς ρεύμα (ισορροπία)

Η πόλωση επηρεάζει:
ταχύτητα αντιδράσεων
ροή ηλεκτρονίων
άρα:
καθορίζει τον ρυθμό διάβρωσης

Η ταχύτητα διάβρωσης προσδιορίζεται από την πυκνότητα του ρεύματος που διαρρέει το σύστημα. Για το λόγο αυτό με εφαρμογή διαφόρων τιμών ρεύματος σε ένα σύστημα διάβρωσης μετριέται το δυναμικό που αναπτύσσεται και η καμπύλη που παράγεται ονομάζεται καμπύλη πόλωσης (polarization curve) της επιφάνειας του μετάλλου της οποίας μελετάμε την ταχύτητα διάβρωσης.

Η μεταβολή του δυναμικού ως συνάρτηση του ρεύματος (καμπύλη πόλωσης) προκύπτει από τους μηχανισμούς πόλωσης ενεργοποίησης και συγκέντρωσης που αναπτύσσονται στην άνοδο και την κάθοδο. Οι μηχανισμοί αυτοί καθορίζουν την ταχύτητα των ηλεκτροχημικών αντιδράσεων και τη μεταφορά ηλεκτρονίων από την άνοδο προς την κάθοδο.

Τύποι Πόλωσης

Πόλωση ενεργοποίησης

Πόλωση συγκέντρωσης

□ Πόλωση ενεργοποίησης

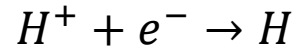
Βήματα αντίδρασης (παραγωγή υδρογόνου)

1. Μετακίνηση ιόντων υδρογόνου (H^+) στο διάλυμα

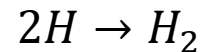
και προσρόφησή τους στην επιφάνεια του ψευδαργύρου

2. Μεταφορά ηλεκτρονίων προς τη διεπιφάνεια (επιφάνεια μετάλλου-διάλυματος)

3. Μεταφορά ηλεκτρονίου από το μέταλλο στο ιόν υδρογόνου, με αποτέλεσμα τον σχηματισμό ατόμου υδρογόνου



4. Συνένωση δύο ατόμων υδρογόνου για σχηματισμό μορίου υδρογόνου



5. Συνένωση πολλών μορίων υδρογόνου και δημιουργία φυσαλίδας

➤ Το πιο αργό από αυτά τα βήματα καθορίζει τον συνολικό ρυθμό της αντίδρασης

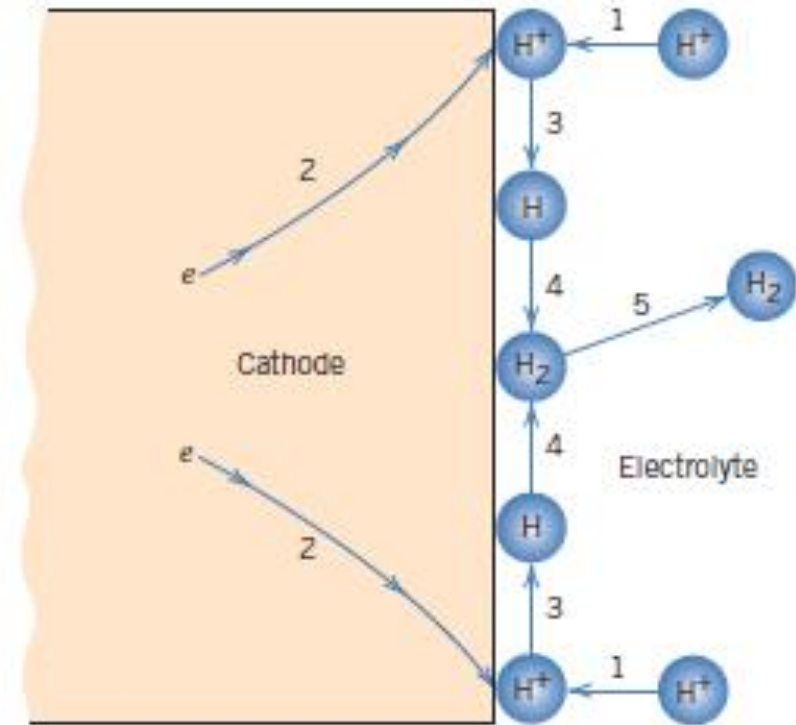


Figure 17.6 Schematic representation of possible steps in the hydrogen reduction reaction, the rate of which is controlled by activation polarization. (From Flinn, Richard A. and Paul K. Trojan, *Engineering Materials and Their Applications*, 4th edition, John Wiley and Sons, Inc., 1990, p. S-18, Figure 18.7.)

Σχέση υπέρτασης – ρεύματος

Η **υπέρταση (η)** είναι το επιπλέον δυναμικό που απαιτείται στην πράξη, πέρα από το θεωρητικό (E_{eq}), για να προχωρήσει η αντίδραση.

η αυξάνεται με το $\log(i)$

Όσο αυξάνεται το ρεύμα, αυξάνεται και η υπέρταση (**πόλωση**)

Το ρεύμα δείχνει πόσο γρήγορα γίνεται η αντίδραση

περισσότερο ρεύμα σημαίνει πιο γρήγορη αντίδραση

πιο γρήγορη αντίδραση σημαίνει περισσότερη διάβρωση

Για να αυξηθεί το ρεύμα, χρειάζεται υπέρταση

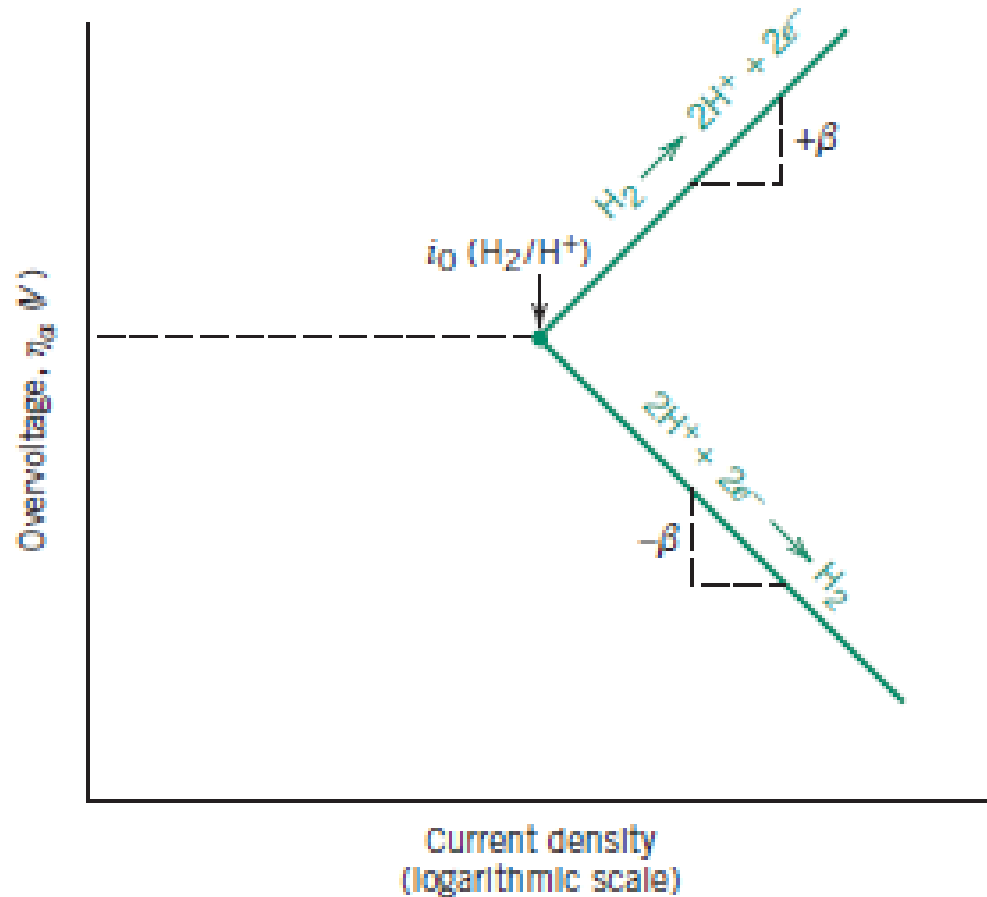
το σύστημα δεν “δουλεύει μόνο του εύκολα” παρουσιάζει αντίσταση (πόλωση)

πρέπει να δώσεις επιπλέον δυναμικό (η)

άρα:

Για να αυξηθεί το ρεύμα, απαιτείται μεγαλύτερη υπέρταση

Πόλωση



• **y άξονας:** υπέρταση (η)

• **x άξονας:** $\log(i)$ (πυκνότητα ρεύματος)

Δηλαδή:

πώς αλλάζει το δυναμικό όταν περνά ρεύμα

• Πάνω γραμμή: **ανοδική αντίδραση (οξείδωση)**

• Κάτω γραμμή: **καθοδική αντίδραση (αναγωγή)**

▪ Σημείο τομής: $\eta = 0$, καθαρό ρεύμα = 0, το σύστημα είναι σε **ισορροπία**

▪ Εκτός ισορροπίας: επικρατεί μία ημιαντίδραση

Εκτός ισορροπίας, η υπέρταση μεταβάλλει την κινητική και κάνει τη μία ημιαντίδραση ταχύτερη από την άλλη

▪ $\eta > 0 \rightarrow$ ευνοείται οξείδωση (άνοδος)

▪ $\eta < 0 \rightarrow$ ευνοείται αναγωγή (κάθοδος)

▪ \uparrow ρεύμα $\rightarrow \uparrow |\eta|$ (μεγαλύτερη πόλωση)

□ Πόλωση συγκέντρωσης - Concentration polarization

Πόλωση συγκέντρωσης υφίσταται όταν ο ρυθμός αντίδρασης στο διάλυμα περιορίζεται από την διάχυση

Δηλαδή:

η αντίδραση καθυστερεί

ελέγχεται από διάχυση (diffusion)

(a) Χαμηλός ρυθμός αντίδρασης / υψηλή συγκέντρωση H^+

επαρκής παροχή ιόντων

δεν υπάρχει περιορισμός διάχυσης

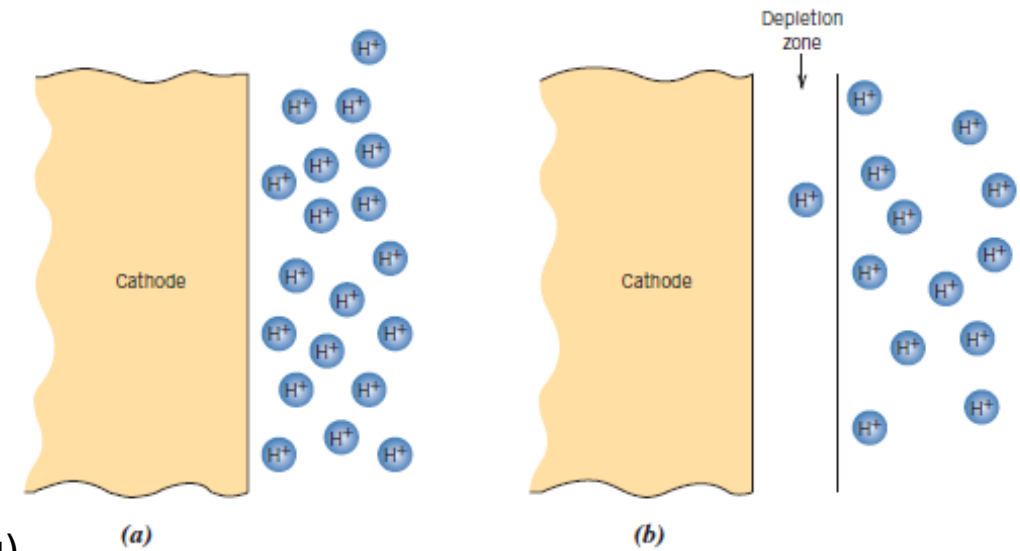
η αντίδραση δεν εμποδίζεται

(b) Υψηλός ρυθμός αντίδρασης / χαμηλή συγκέντρωση H^+

δημιουργείται **depletion zone** (έλλειψη ιόντων κοντά στην επιφάνεια)

τα ιόντα δεν προλαβαίνουν να φτάσουν

Ο ρυθμός περιορίζεται από τη μεταφορά μάζας (διάχυση), όχι από την ίδια την αντίδραση





ακόμα κι αν αυξήσεις την υπέρταση:
το ρεύμα δεν ανεβαίνει
Γιατί δεν υπάρχουν ιόντα να αντιδράσουν

Αυξάνεις το ρεύμα

Η επιφάνεια καταναλώνει όλο και περισσότερα H^+
Τα H^+ έρχονται με διάχυση αλλά πιο αργά

Μεγάλο ρεύμα

Κοντά στην επιφάνεια:
τα H^+ μειώνονται πολύ
→ δημιουργείται ζώνη εξάντλησης (**depletion zone**)

Φτάνεις στο όριο

φτάνεις στο:

$$i_L = \text{limiting current}$$

μέγιστο δυνατό ρεύμα

δεν μπορεί να αυξηθεί άλλο

- δεν μπορείς να αυξάνεις συνεχώς το ρεύμα κάποια στιγμή **τελειώνουν τα ιόντα στην επιφάνεια** η αντίδραση περιορίζεται από τη **διάχυση**

❑ Παθητικοποίηση (Passivity)

Ορισμένα μέταλλα γίνονται **πολύ λιγότερο δραστικά** → λόγω σχηματισμού **λεπτής προστατευτικής στιβάδας (oxide film)**

Τι προκαλεί

- μεγάλη μείωση διάβρωσης
- το μέταλλο γίνεται αδρανές

- Η παθητικοποίηση είναι μια φυσική προστασία του μετάλλου μέσω σχηματισμού επιφανειακού φιλμ.
- Αν καταστραφεί το φιλμ → αυξάνεται απότομα η διάβρωση

Χρώμιο (Cr)

σχηματίζει προστατευτικό οξείδιο

γίνεται πολύ ανθεκτικό στη διάβρωση

Ανοξείδωτος χάλυβας (stainless steel)

περιέχει $\geq 11\%$ Cr

σχηματίζει προστατευτικό φιλμ αντί για σκουριά
ανθεκτικός σε πολλές συνθήκες

Άσκηση:

(α) Να εξηγήσετε συνοπτικά τη διαφορά μεταξύ οξείδωσης και αναγωγής σε ηλεκτροχημικές αντιδράσεις.

(β) Ποια αντίδραση λαμβάνει χώρα στην άνοδο και ποια στην κάθοδο;

Λύση

(α) Η **οξείδωση** είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα άτομο χάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια και μετατρέπεται σε κατιόν.

Η **αναγωγή** είναι η διαδικασία κατά την οποία ένα άτομο προσλαμβάνει ένα ή περισσότερα ηλεκτρόνια.

(β) Η οξείδωση πραγματοποιείται στην **άνοδο**, ενώ η αναγωγή στην **κάθοδο**.

Άσκηση:

(α) Να υπολογιστεί το δυναμικό στους 25°C ενός ηλεκτροχημικού στοιχείου που αποτελείται από καθαρό κάδμιο (Cd) βυθισμένο σε διάλυμα 2×10^{-3} M ιόντων Cd^{2+} και καθαρό σίδηρο (Fe) σε διάλυμα 0.4 M ιόντων Fe^{2+} .

(β) Να γραφεί η αυθόρμητη ηλεκτροχημική αντίδραση.

Δίνεται:



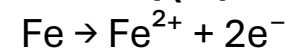
(α)

Κάθοδος → το πιο θετικό E°

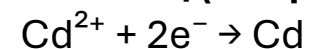
Άνοδος → το πιο αρνητικό E°

Ημιαντιδράσεις

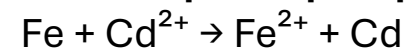
Άνοδος (οξειδωση):



Κάθοδος (αναγωγή):



Συνολική αντίδραση



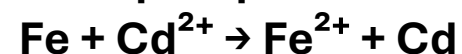
$$\Delta V = (V_{\text{Cd}}^\circ - V_{\text{Fe}}^\circ) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[\text{Fe}^{2+}]}{[\text{Cd}^{2+}]}$$

$$= [-0.403 \text{ V} - (-0.440 \text{ V})] - \frac{0.0592}{2} \log \left[\frac{0.40}{2 \times 10^{-3}} \right]$$

$$= -0.031 \text{ V}$$

(β) Το $E < 0 \Rightarrow$ η αντίδραση **δεν είναι αυθόρμητη σε αυτές τις συγκεντρώσεις**

Αντίδραση:



Άσκηση:

Ένα ηλεκτροχημικό στοιχείο αποτελείται από καθαρό χαλκό (Cu) και καθαρό μόλυβδο (Pb), βυθισμένα σε διαλύματα των αντίστοιχων δισθενών ιόντων τους.

Για συγκέντρωση $\text{Cu}^{2+} = 0.6 \text{ M}$, το ηλεκτρόδιο μολύβδου οξειδώνεται και το δυναμικό του στοιχείου είναι 0.507 V .

Να υπολογιστεί η συγκέντρωση των ιόντων Pb^{2+} στους 25°C .

Δίνονται:

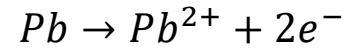
$$E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} = +0.340 \text{ V}$$

$$E^\circ_{\text{Pb}^{2+}/\text{Pb}} = -0.126 \text{ V}$$

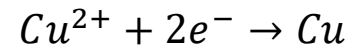
Απάντηση:

Ημιαντιδράσεις

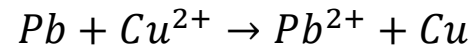
Άνοδος (οξειδωση)



Κάθοδος (αναγωγή)



Συνολική αντίδραση



Εξίσωση Nerst

$$\Delta V = (V_{Cu}^{\circ} - V_{Pb}^{\circ}) - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{[Cu^{2+}]}$$

Υπολογισμός V°

$$V^{\circ} = 0.340 - (-0.126) = 0.466 V$$

άρα:

$$0.507 = 0.466 - \frac{0.0592}{2} \log \frac{[Pb^{2+}]}{0.6}$$

$$0.507 - 0.466 = -0.0296 \log \frac{[Pb^{2+}]}{0.6}$$

$$0.041 = -0.0296 \log \frac{[Pb^{2+}]}{0.6}$$

$$\log \frac{[Pb^{2+}]}{0.6} = -1.386$$

$$[Pb^{2+}] = 0.6 \times 0.041 = 2.5 \times 10^{-2} M$$

Άσκηση:

Για τα παρακάτω ζεύγη κραμάτων που είναι σε επαφή μέσα σε θαλασσινό νερό, να προβλεφθεί αν θα εμφανιστεί διάβρωση.

Αν είναι πιθανή, να αναφερθεί ποιο μέταλλο/κράμα θα διαβρωθεί.

- (a) Αλουμίνιο και μαγνήσιο
- (b) Ψευδάργυρος και χάλυβας χαμηλού άνθρακα
- (c) Inconel 600 και νικέλιο 200
- (d) Τιτάνιο και ανοξείδωτος χάλυβας 304
- (e) Χυτοσίδηρος και ανοξείδωτος χάλυβας 316

Table 17.2
The Galvanic Series
[Seawater at 25°C
(77°F)]

	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	Nickel alloys (Incoloy 825, Inconel 625, Hastelloy C, Chlorimet 3)
	Stainless steels (410, 304, 316) (passive)
	Monel 400
	Inconel 600 (passive)
	Nickel 200 (passive)
	Copper alloys (C27000, C44300, C44400, C44500, C60800, C61400, C23000, C11000, C61500, C65500, C71500, C92300, C92200)
	Nickel alloys (Hastelloy B, Chlorimet 2)
	Inconel 600 (active)
	Nickel 200 (active)
	Copper alloys (C28000, C67500, C46400, C46500, C46600, C46700)
	Tin
	Lead
	Stainless steels (410, 304, 316) (active)
	Cast iron
	Wrought iron
	Low-carbon steel
	Aluminum alloys (2117, 2017, 2024)
	Cadmium
	Aluminum alloys (5052, 3004, 3003, 1100, 6053)
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys

↑
Increasingly inert (cathodic)

↓
Increasingly active (anodic)

Απάντηση:

(α) Al – Mg

Mg πιο ενεργό

Διαβρώνεται: Mg

(β) Zn – low-carbon steel

Zn πιο ενεργό

Διαβρώνεται: Zn (θυσιαζόμενη άνοδος)

(γ) Inconel 600 – Ni 200

πολύ κοντινά δυναμικά

Δεν αναμένεται σημαντική διάβρωση

(δ) Ti – 304 stainless steel

και τα δύο παθητικά

Πολύ μικρή ή καθόλου διάβρωση

(δ) Cast iron – 316 stainless steel

cast iron πιο ενεργό

Διαβρώνεται: cast iron

Table 17.2

The Galvanic Series
[Seawater at 25°C
(77°F)]

	Platinum
	Gold
	Graphite
	Titanium
	Silver
	Nickel alloys (Incoloy 825, Inconel 625, Hastelloy C, Chlorimet 3)
	Stainless steels (410, 304, 316) (passive)
	Monel 400
	Inconel 600 (passive)
	Nickel 200 (passive)
	Copper alloys (C27000, C44300, C44400, C44500, C60800, C61400, C23000, C11000, C61500, C65500, C71500, C92300, C92200)
	Nickel alloys (Hastelloy B, Chlorimet 2)
	Inconel 600 (active)
	Nickel 200 (active)
	Copper alloys (C28000, C67500, C46400, C46500, C46600, C46700)
	Tin
	Lead
	Stainless steels (410, 304, 316) (active)
	Cast iron
	Wrought iron
	Low-carbon steel
	Aluminum alloys (2117, 2017, 2024)
	Cadmium
	Aluminum alloys (5052, 3004, 3003, 1100, 6053)
	Zinc
	Magnesium and magnesium alloys

↑
Increasingly inert (cathodic)

↓
Increasingly active (anodic)

Άσκηση:

(α) Να αναφερθούν οι βασικές διαφορές μεταξύ πόλωσης ενεργοποίησης και πόλωσης συγκέντρωσης.

(β) Υπό ποιες συνθήκες η πόλωση ενεργοποίησης ελέγχει τον ρυθμό;

(γ) Υπό ποιες συνθήκες η πόλωση συγκέντρωσης ελέγχει τον ρυθμό;

(α) Πόλωση ενεργοποίησης:

Ο ρυθμός της αντίδρασης ελέγχεται από το πιο αργό βήμα της αντίδρασης (κινητικός περιορισμός στην επιφάνεια). Μπορεί να συμβεί τόσο στην οξειδωση όσο και στην αναγωγή.

Πόλωση συγκέντρωσης:

Ο ρυθμός περιορίζεται από τη διάχυση των ιόντων στο διάλυμα.

(β) Η πόλωση ενεργοποίησης ελέγχει τον ρυθμό όταν η αντίδραση είναι αργή και η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι υψηλή

(γ) Η πόλωση συγκέντρωσης ελέγχει τον ρυθμό όταν η αντίδραση είναι γρήγορη και η συγκέντρωση των αντιδρώντων είναι χαμηλή

Άσκηση:

Μια παχιά χαλύβδινη πλάκα επιφάνειας 400 cm^2 εκτίθεται στον αέρα κοντά στη θάλασσα. Μετά από ένα έτος, παρατηρείται απώλεια μάζας 375 g λόγω διάβρωσης.

Να υπολογιστεί ο ρυθμός διάβρωσης σε mm/year .

Δίνονται:

Πυκνότητα χάλυβα:

$$\rho = 7.9 \text{ g/cm}^3$$

Σταθερά K (για mm/year):

$$K = 87.6$$

Απάντηση:

Ρυθμός διάβρωσης:

$$CPR = \frac{(87.6)(375)(10^3)}{(7.9)(400)(24)(365)}$$

$$CPR = 1.2 \text{ mm/yr}$$

Figures adapted from:

Materials Science and Engineering: An Introduction (W. D. Callister Jr. & D. Rethwisch),
10th ed., Chapter 17.