

ΚΕΦΑΛΑΙΟ 12

ΔΙΑΒΡΩΣΗ

Εισαγωγή

Η διάβρωση προκαλεί αλλοιώσεις και φθορές σε μεταλλικά κρύβια είδη. Η πιο κοινή περίπτωση διάβρωσης είναι το σκόρπωμα του χάλυβα. Η διεργασία της διάβρωσης των μετάλλων είναι ηλεκτροχημικής φύσεως. Τα μετάλλα διαβρώνονται σε ξηρό περιβάλλον αλλά η διάβρωση είναι εντονότερη σε υγρό περιβάλλον. Το διαβρωτικό περιβάλλον παίζει σημαντικό ρόλο και διαφοροποιείται όχι μόνο σε υγρό και ξηρό αλλά και ως προς άλλα χαρακτηριστικά όπως π.χ. συγκέντρωση διαφόρων ιόντων ή άλλων ουσιών.

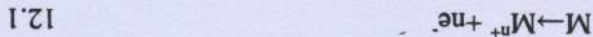
Τα μετάλλα έχουν τάση να οξειδώνονται. Η σχετική τάση για οξείδωση αντιστοιχεί στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων όπου τα πιο δραστικά (ανοδικότερα) εμπανίζουν μεγαλύτερη τάση και τα ολιγότερο ανοδικά (πιο ευγενή) παρουσιάζουν μικρότερη τάση.

Η διεργασία της διάβρωσης (ανοδική αντίδραση—αντίδραση οξείδωσης) οδηγεί στη παραγωγή ιόντων του μετάλλου και ηλεκτρονίων. Τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν καταναλώνονται σε αναγωγικές αντιδράσεις οι οποίες λαμβάνουν χώρα παράλληλα σε περιοχές του διαβρωτικού περιβάλλοντος.

12.1 Ηλεκτροχημικές αντιδράσεις κατά τη διάβρωση

Οι αντιδράσεις διάβρωσης των μετάλλων είναι ηλεκτροχημικής φύσεως που σημαίνει ότι πρόκειται για χημικές αντιδράσεις κατά τις οποίες συμβαίνει μεταφορά ηλεκτρονίων από ένα χημικό σύστημα σε ένα άλλο. Έτσι για παραδειγμα ένα υποθετικό μέταλλο Μ, το οποίο έχει σθένος η, μπορεί να οξειδωθεί σύμφωνα με την αντίδραση:

Σς παραδείγματα οξειδωσης μεταλλων αναφερεται η οξειδωση του σιδηρου και η οξειδωση του αργιλου:



Τα ηλεκτρόνια που προκύπτουν από την οξειδωση του μετάλλου πρέπει να μεταφερθούν και να προσληφθούν από κάποιο άλλο χημικό είδος το οποίο μεταφέρει τον ρόπο θα αναχθεί. Για παράδειγμα μερικά μετάλλα υφίστανται οξειδωση σε όζινο περιβάλλον και τότε μπορεί να γίνεται αναγωγή υδρογονοϊόντων σύμφωνα με την αντίδραση 12.4.



Επίσης είναι πιθανές και άλλες αντιδράσεις αναγωγής. Έτσι όταν η οξειδωση γίνεται σε όζινο διάλυμα το οποίο περιέχει και διαλυμένο οζυγόνο μπορεί να γίνεται αναγωγή σύμφωνα με την εξίσωση 12.5.



Όταν η οξειδωση γίνεται σε ουδέτερο ή βασικό υγρό περιβάλλον με παρουσία διαλυμένου οζυγόνου τότε η αναγωγή μπορεί να γίνεται σύμφωνα με την αντίδραση 12.6.



Ακόμη μεταλλικά ιόντα που βρίσκονται στο διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να αναχθούν (αντίδραση 12.7). Σημειώνεται ότι για μετάλλα που μπορεί να βρίσκονται σε περισσότερες από μια οξειδωτικές βαθμίδες είναι δυνατόν να γίνεται αναγωγή από το μεταλλικό ιόν με υψηλότερη οξειδωτική βαθμίδα προς μεταλλικό ιόν με χαμηλότερη οξειδωτική βαθμίδα (αντίδραση 12.8).



12.2 Παράγοντες που επηρεάζουν το ρυθμό διάβρωσης

Δύο είναι οι κυριότεροι παράγοντες που επηρεάζουν τη διάβρωση των μετάλλων. Ο ένας είναι το είδος του μετάλλου και ο άλλος είναι το διαβρωτικό περιβάλλον. Το δυναμικό αναγωγής είναι το πιο σημαντικό από τα χαρακτηριστικά του μετάλλου που σχετίζεται με τη δυνατότητα διάβρωσης του.

Πίνακας 12.1 Γαβανική σειρά ενός αριθμού μετάλλων και κραμάτων

Μέταλλο	-V (volts)
Mg	1.6±0.02
Zn	-1.00±0.02
Be	0.99±0.01
Al	0.89±0.11
Cd	0.71±0.01
Μαλακός χάλυβας	0.65±0.05
Χυτοσίδηρος	0.63±0.05
Μπρόντζος	0.36±0.05
Ορείχαλκος	0.35±0.05
Cu	0.34±0.04
Sn	0.32±0.02
Κόλλαση Pd-Sn	0.31±0.13
Ορείχαλκος Al	0.31±0.03
Μπρόντζος Mn	0.31±0.02
Ανοξείδωτος χάλυβας 410	0.31±0.03
Pd	0.23±0.03
Ag	0.13±0.03
Pt	-0.13±0.1
Γραφίτης	-0.14±0.1
6	

Η κατάταξη των μετάλλων σύμφωνα με τα πρότυπα δυναμικά αναγωγής τους αντιστοιχεί στην ηλεκτροχημική σειρά των μετάλλων (Πίνακας 8.1). Το πρότυπο όπως δυναμικό αναγωγής ενός μετάλλου είναι το δυναμικό που μετρείται σχετικά με το ηλεκτρόδιο υδρογόνου κάτω από πρότυπες συνθήκες (συγκεντρώσεις όλων των ιόντων που ενδιάμεσων ίσες με 1 M, πίεση 1 atm, θερμοκρασία 25 °C).

Στον Πίνακα 12.1 δίνεται η γαβανική σειρά των μετάλλων. Τα δυναμικά που αναφέρονται στον Πίνακα 12.1 είναι τα αρνητικά δυναμικά αναγωγής για τα αναφερόμενα μετάλλα επιβαρτισμένα σε θαλάσσιο νερό θερμοκρασίας 25 °C σχετικά με το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (πρότυπο ηλεκτρόδιο).

Το κορεσμένο ηλεκτρόδιο καλομέλανος (Saturated Calomel Electrode, SCE) είναι ένα ημιστοιχείο το οποίο αποτελείται από ένα μικρό εσωτερικό σωλήνα (μήκους 5-15 cm και διαμέτρου 0,5-1,0 cm) που περιέχει πάστα Hg και Hg₂Cl₂ σε κορεσμένο διάλυμα KCl. Ο μικρός εσωτερικός σωλήνας επικοινωνεί μέσω πορώδους περιοχής με έναν εξωτερικό σωλήνα που είναι πλήρωμένος με κορεσμένο διάλυμα KCl. Στην πάστα του εσωτερικού μικρού σωλήνα είναι τοποθετημένο λεπτό σύρμα αδρανούς μετάλλου. Το σύρμα αυτό είναι ο αγώγος μεταφοράς ηλεκτρονίων του ημιστοιχείου. Το δυναμικό του κορεσμένου ηλεκτροδίου καλομέλανος σχετικά με το πρότυπο ηλεκτρόδιο υδρογόνου (θερμοκρασία 25 °C) είναι 0,244V.

Σημειώνεται ότι όπως η ηλεκτροχημική σειρά έτσι και η γαβανική σειρά αναφέρεται στη κατάταξη των διαφόρων μετάλλων και κραμάτων ως προς το δυναμικό των αντιστοιχών ηλεκτροδίων όταν αυτά είναι σε περιβάλλοντα καθορισμένων συνθηκών. Όπως στην πράξη τα διάφορα μετάλλικα είδη μπορεί να βρεθούν σε ποιά διάφορα περιβάλλοντα και έτσι να παρατηρηθεί μια σειρά ως προς τη διάβρωση από την οποία προβάλλεται από την ηλεκτροχημική σειρά η από την αντίστοιχη γαβανική σειρά. Το δυναμικό του στοιχείου διάβρωσης που διαμορφώνεται σε ένα διαβρωτικό περιβάλλον θα πρέπει να μετρηθεί ή υπολογιστεί από ληφθέν υψόμετρο της εξίσωσης που περιγράφει το δυναμικό του στοιχείου (βλέπε εξίσωση 8.12 για την περίπτωση υδρολογισμοί του δυναμικού ενός στοιχείου που αποτελείται από ένα ημιστοιχείο σιδήρου και το ημιστοιχείο υδρογόνου).

12.3 Τύποι διάβρωσης

Οι διάφοροι τύποι διάβρωσης μπορεί να ταξινομηθούν σύμφωνα με τα αitia που τους προκαλούν, έτσι διακρίνονται:

Ομοιόμορφη διάβρωση (Uniform corrosion)

Διμεταλλική ή γαβανική διάβρωση (Bimetallic corrosion)

Διάβρωση εσχάρης (Crevice corrosion)

Διάβρωση με βελόνισμο (Pitting corrosion)

Περικυρτωτάλληλη διάβρωση (Grain boundary corrosion)

Διάβρωση υπό μηχανική τάση (Stress corrosion)

12.3.1 Ομοιόμορφη διάβρωση

Πρόκειται για μια μορφή ηλεκτροχημικής προσβολής που εκδηλώνεται με ισοδύναμη ένταση σε όλη την επιφάνεια του μετάλλου. Μερικά παραδείγματα είναι το γενικό σκόρπασμα γαβανίων ή σιδηρών αντικειμένων καθώς και η διάβρωση των ασημικών.

12.3.2 Διμεταλλική ή γαβανική διάβρωση

Η διάβρωση αυτού του τύπου παρατηρείται όταν δύο διαφορετικά μέταλλα ή κράματα συνδέονται ηλεκτρικά ενώ είναι εκτεθειμένα στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον. Το λιγότερο ευγενές μέταλλο υφίσταται διάβρωση.

12.3.3 Διάβρωση εσχάρης

Πρόκειται για ηλεκτροχημική προσβολή που οφείλεται σε διαφορά συγκεντρώσεων σε περιοχές του διαβρωτικού περιβάλλοντος οι οποίες

αντιστοιχούν σε γειτονικά τμήματα της μεταλλικής επιφάνειας. Συνήθως η διάβρωση προκαλείται στις θέσεις (εσοχές) όπου παρτηρείται η μικρότερη συγκέντρωση. Τέτοιες θέσεις είναι οι σχητικά στάσιμες περιοχές όπου συνήθως παρτηρείται μείωση της συγκέντρωσης σε κάποιο ουστακό του διαβρωτικού περιβάλλοντος (π.χ. στο διαλυμένο οξυγόνο).

12.3.4 Διάβρωση με βελόνισμο

Ο τύπος αυτός διάβρωσης χαρακτηρίζεται από πολυάριθμες προσβολές που προκαλούν πολύ μικρές μακρόστενες τρύπες οι οποίες προσαυατολίζονται συνήθως κάθετα προς τη μεταλλική επιφάνεια.

12.3.5 Περικυρτωτάλλική διάβρωση

Η περικυρτωτάλλική διάβρωση συμβαίνει επιλεκτικά στα όρια των κόκκων για μικρά κρύματα στα οποία συμβαίνει μεταλλική διάβρωση εκδηλώνεται σε χρωμιοχάλυβες). Συνήθως η περικυρτωτάλλική διάβρωση εκδηλώνεται σε περιβάλλοντα όπου επικρατούν ανυψωμένες θημοκρασίες (π.χ. >500 °C).

12.3.6 Διάβρωση υπό μηχανική τάση

Ο τύπος αυτός διάβρωσης προκαλείται από συνδυασμένη δράση επακρωτικών συνήθως τάσεων και διαβρωτικού περιβάλλοντος. Έτσι ενώ ένα συκεκρημένο διαβρωτικό περιβάλλον από μόνο του δεν μπορεί να προσβάλλει το μέταλλο όταν το μέταλλο υφίσταται παράλληλα και την επίδραση των τάσεων γίνεται πιο ευάλωτο στο ίδιο διαβρωτικό περιβάλλον.

12.3.7 Διάβρωση φθοράς

Προέρχεται από συνδυασμένη δράση χημικής επίδρασης και μηχανικής προσβολής (απόξωση, τριβή). Η μηχανική προσβολή προκαλείται συνήθως από την κίνηση ενός βευστου. Διάβρωση φθοράς απαντάται συνήθως σε περιοχές σωληνώσεων όπου γίνεται αλλαγή διατομής ή διεύθυνσης καθώς και σε περιοχές ταχώς περιτριφεόμενων μερών (π.χ. σπηλαίωση σε φερωτές αντλίων).

12.4 Διαβρωτικό περιβάλλον

Το διαβρωτικό περιβάλλον μπορεί να είναι η ατμόσφαιρα, υδατικές φάσεις, το έδαφος αλλά και σε ειδικότερες περιπτώσεις διάφορα διαλύματα ή χημικά. Το ατμοσφαιρικό περιβάλλον δρά διαβρωτικά κυρίως όταν είναι υγρό λόγω του διαλυμένου οξυγόνου που περιεχεται στην υγρασία. Επίσης σε παραθαλάσσιες περιοχές υπαρχουν στη ατμόσφαιρα σταγονίδια θαλασσινού νερού και σε υνασμένες περιοχές υπαρχουν στη ατμόσφαιρα διάφορα διαβρωτικά αέρια (π.χ. οξείδια του θείου ή οξείδια του αζώτου).

Το υδατικό περιβάλλον μπορεί να είναι φυσικό νερό που προορίζεται για πόσιμο, αλμυρό νερό, θαλασσινό νερό ή ακόμη και αστικά λύματα ή άλλου τύπου υγρά απόβλητα. Κάθε ένα από τα παραπάνω περιβάλλοντα αντιμετωπίζεται διαφορετικά και απαιτείται προσεκτική επεξεργασία τόσο των μεταλλικών ειδών που διαφοποιούνται όσο και του τρέπου προσσταίας από τη διάβρωση.

Τα χημικακτηριστικά του εδάφους (υγρασία, οξύνο, οζόνια, ακαλικότητα, περιεκτικότητα σε διάφορα ιόντα, μικροοργανισμοί) επηρεάζουν τη διάβρωση των μεταλλικών κατασκευών.

12.5 Πρόληψη της διάβρωσης

Οι αερολυθιένες μεθόδοι διακρίνονται σε χημικές και σε φυσικές. Στις χημικές μεθόδους γίνεται επικάλυψη της επιφάνειας του προστατευόμενου μετάλλου ώστε να παρεμποδίζεται η επαφή και δράση του διαβρωτικού περιβάλλοντος και στις φυσικές διαμορφώνεται το δυναμικό οξείδωσης του προστατευόμενου μετάλλου ώστε να μην είναι δυνατή η προσβολή από το διαβρωτικό περιβάλλον.

12.5.1 Εμπέδες μεθόδοι

Συνήθως εφαρμόζονται επιφανειακές επικαλύψεις ώστε να προστατευτεί το μέταλλο από το διαβρωτικό περιβάλλον. Το δυναμικό διαβρωσης των επικαλύσεων είναι μικρότερο από το δυναμικό διαβρωσης του μετάλλου και έτσι επιτυγχάνεται προσστασία του μετάλλου από τη διάβρωση.

12.5.1.1 Επιφανειακή κραματοποίηση

Η επιφανειακή κραματοποίηση επιτυγχάνεται με δημιουργία ατιμόσφαιρας με ατμούς του μετάλλου κραματοποίησης πάνω από τη μεταλλική επιφάνεια. Έτσι δημιουργείται μια επιφανειακή στιβάδα προστατευτικού κράματος.

12.5.1.2 Εναζώωση

Η εναζώωση χαλύβδινων ειδών επιτυγχάνεται με διαβίωση ατιμών αμιωνίας πάνω από τη θερμή μεταλλική επιφάνεια. Η αμιωνία διασπάζεται άζωτο και υδρογόνο και σχηματίζεται ένα επιφανειακό στρώμα νιτρικών το οποίο παρεμποδίζει τη διάβρωση του χάλυβα.

12.5.1.3 Επιμετάλλωσης

Με τις επιμετάλλωσης επιδιώκεται η κάλυψη του υπό προσστασία μετάλλου με άλλο μέταλλο ολιότερο ανωδικό (ευγενέστερο). Έτσι στη επιφάνεια βρισκείται το μέταλλο που διαβρώνεται δυσκολότερα και προστατευτεί το υποκείμενο μέταλλο (για όσο χρονικό διάστημα εξασκολυθεί να διατηρείται χωρίς σκαμμένα ή άλλου τύπου ασυγχέχτες το επιφανειακό στρώμα επιμετάλλωσης).

1
2
3
4
5
6
7
8
9
10
11
12
13
14
15
16
17
18
19
20
21
22
23
24
25

Πρόκειται για δημιουργία ενός γαβανικού ηλεκτροχημικού στοιχείου που (αγνέστερο ή ανοδικότερο) μετάλλο. Το σκαφίφιμα μιας τέτοιας διάταξης φαίνεται στη Σχήμα 12.1. Τα μέταλλα που χρησιμοποιούνται σε θυσιαζόμενες

12.5.2.1 Μέθοδος των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων

Υπάρχουν δύο τρόποι για άμεση προστασία ενός μετάλλου από διάβρωση. Ο ένας τρόπος αναφέρεται στην ηλεκτρική σύνδεση του προς προστασία μετάλλου με ένα άλλο μέταλλο το οποίο είναι ανοδικότερο (ή λιγότερο θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων) και ο άλλος τρόπος αναφέρεται στη διαφθοροποίηση του ηλεκτρικού δυναμικού μεταξύ του μετάλλου και του διαβρωτικού περιβάλλοντος ώστε να μην είναι δυνατή η οξείδωση (καθοδική προστασία με επιβολή εξωτερικής τάσης).

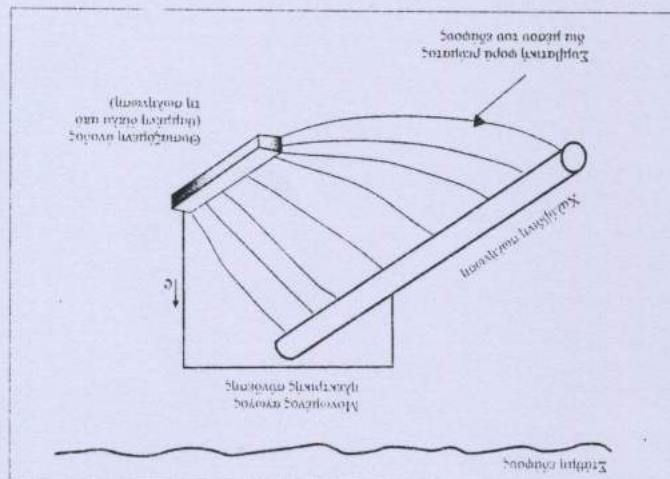
Οι έμπειροι μέθοδοι παρέχουν προστασία για το χρωκίο διάστημα που εξυκολούθει να βρικόται σε καλή λειτουργική κατάσταση η προστατευτική επένδυση-κάλυψη και μετά από το χρωκίο αυτό διάστημα εκδηλώνεται διάβρωση.

12.5.2 Άμεσοι μέθοδοι

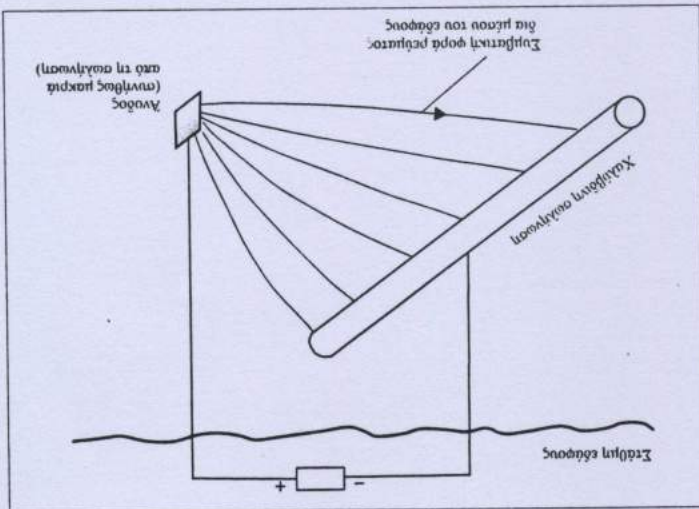
συνολική της επιμετάλλωσης.

15% ώστε να είναι δυνατή η δημιουργία μικτών κρυστάλλων που εξασφαλίζουν τη ένα άλλο μέταλλο Β θα πρέπει οι ατομικές ακτίνες τους να μη διαφέρουν πάνω από Σημειώνεται ότι για να είναι ικανοποιητική η επιμετάλλωση ενός μετάλλου Α από κατεργασίες όπως καθάρισιμος, ατολίστη, ηλεκτρολύτική λείανση κ.λπ. Πριν από την επιμετάλλωση είναι αναγκαία μια σειρά από επιφανειακές

Σχήμα 12.1 Προστασία από διάβρωση με τη μέθοδο των θυσιαζόμενων ηλεκτροδίων



Σχήμα 12.2 Καθodikή προστασία από τη διάβρωση με επιβολή εξωτερικής τάσης



άνοδος είναι κρύως κρήμετα του μαγνησίου ή του αργιλίου καθώς και καθαρός ψευδάργυρος (καθαρότητα τουλάχιστο 99,99%).

12.5.2.2 Καθodikή προστασία με επιβολή εξωτερικής τάσης

Το σκαρίφημα μιας διάταξης καθodikής προστασίας με επιβολή εξωτερικής τάσης φαίνεται στο Σχήμα 12.2. Ο θετικός πόλος μιας πηγής συνεχούς ρεύματος συνδέεται με μια αδρανή άνοδο (π.χ από γρσαφίτη) και ο αρνητικός πόλος της συνδέεται με το προς προστασία μεταλλικό είδος. Παράτηρηση ότι στη μέθοδο αυτή προστασίας η άνοδος είναι θετική ενώ αντίθετως στην περίπτωση προστασίας με θυσιαζόμενα ηλεκτρόδια η άνοδος είναι αρνητική. Πάντως και στις δύο περιπτώσεις συμβαίνει κάτι το κοινό. Το ρεύμα (συμβατική φορά) διέρχεται από την άνοδο και δια μέσου του εδάφους οδώνει προς την κάθοδο.

12.6 Οξείδωση των μετάλλων σε αμιοσφαιρικό περιβάλλον

Η εξέταση της διάβρωσης στις προηγούμενες παραγράφους έγινε με βάση τις ηλεκτροχημικές αντιδράσεις που συμβαίνουν σε υδατικά διαλύματα. Πρέπει να σημειωθεί όμως ότι οξείδωση των μετάλλων και των κραμάτων λαμβάνει επίσης χώρα σε ξηρό αμιοσφαιρικό περιβάλλον. Το αμορθέλημα αυτό του τύπου της διάβρωσης είναι ο σχηματισμός επιφανειακών μεταλλικών οξειδίων. Σε μερικές περιπτώσεις τα οξείδια αυτά προστατεύουν το μέταλλο από παραπέρα διάβρωση. Η εφαρμογή προστατευτικών επικαλύψεων στη μεταλλική επιφάνεια είναι ο κυριότερος τρόπος προστασίας.