

Elektrolüüs ja korrosioon- olemus ja erinevused

Liis Siinor

13.03.12

Ph.D. Liis Siinor

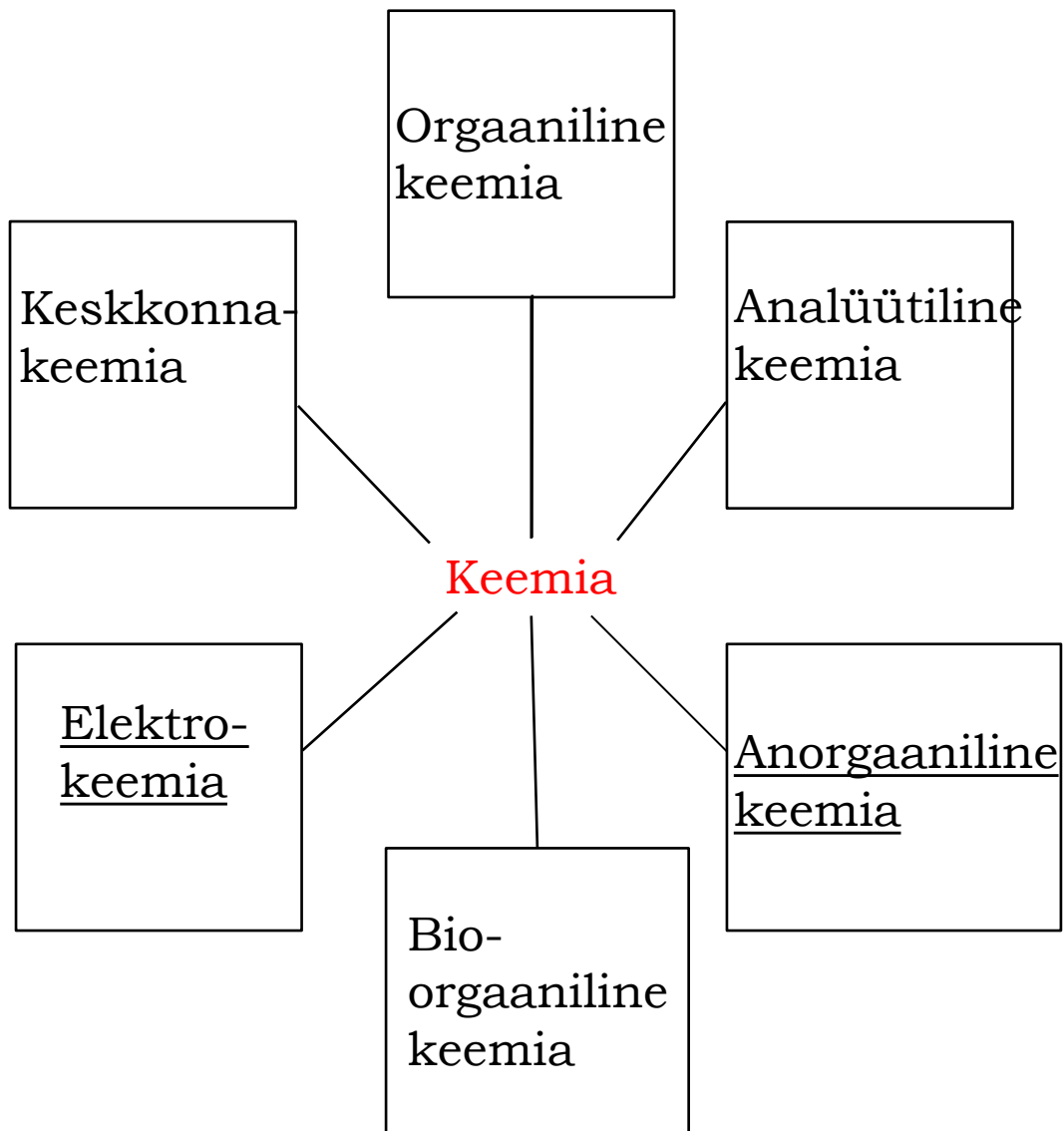
2010 Tartu Ülikool, *Ph.D.* (füüsikalise ja elektrokeemia erialal)
2006 Tartu Ülikool, *M.Sc.* (füüsikalise ja elektrokeemia erialal)
2004 Tartu Ülikool, *B.Sc.* (keemia erialal)

Doktoritöö:

Adsorption kinetics of ions at Bi single crystal planes from aqueous electrolyte solutions and room-temperature ionic liquids.

Ettekanne:

- Teema püstitus
- Elektrolüüs
- Korrosioon
- Ennetamine
- Näited
- Kokkuvõte



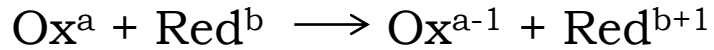
Elektrokeemia on tehnika- ja teadusharu, mis käsitleb keemiliste reaktsioonide ja elektriliste nähtuste vahelisi seoseid.

- Ioone sisaldavate lahuste omaduste kirjeldamine
- Erinevatel piirpindadel toimuvate reaktsioonide kirjeldamine:
 - Lahus-metall piirpind
 - Õhk-metall piirpind
 - Lahus-õhk piirpind

Reaktsiooni käigus toimub laenguülekanne protsess (redoksreaktsioon):

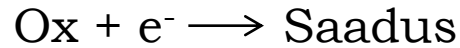
- Ioonilt ioonile
- Metallilt või mõnelt teiselt elektrijuhilt lahusesse
- Lahusest metallile

Redoksreaktsioon:



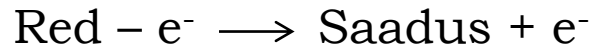
➤ Redutseerumisprotsess

Reaktsiooni käigus liidab oksüdeerija elektrone:



➤ Oksüdeerumisprotsess

Reaktsiooni käigus loovutab redutseerija elektrone:



Kui...

... keemiline reaktsioon kulgeb tänu välise vooluallika poolt tekitatud pingele, on tegemist **elektrolüüsiga**.

... keemilise reaktsiooni tulemusena tekib elektrivool iseeneslikult on tegemist **korrosiooniga**.

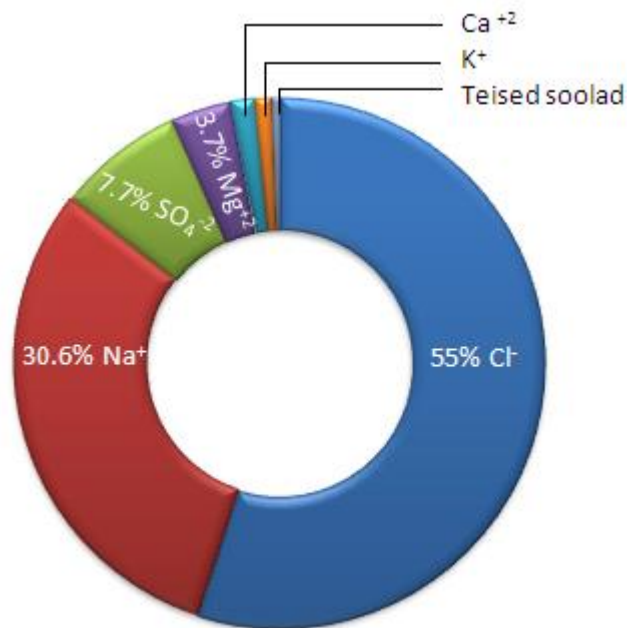
Teema aktuaalsus:

alates 2011. aasta algusest senimaani on ilmunud üle 47000 korrosiooni ja üle 11000 elektrolüüsi käsitlevat teaduslikku artiklit.

Merevesi- erinevate soolade ja vee segu.

Soolad on tekkinud erinevate kivimite lagunemise, murenemise jne käigus ning on kantud merre jõgede poolt.

- Dissotseerunud ioonideks → elektrolüüdilahus
- Merevee soolsus sõltub puhta vee hulgast



Elektrolüüdilahus:

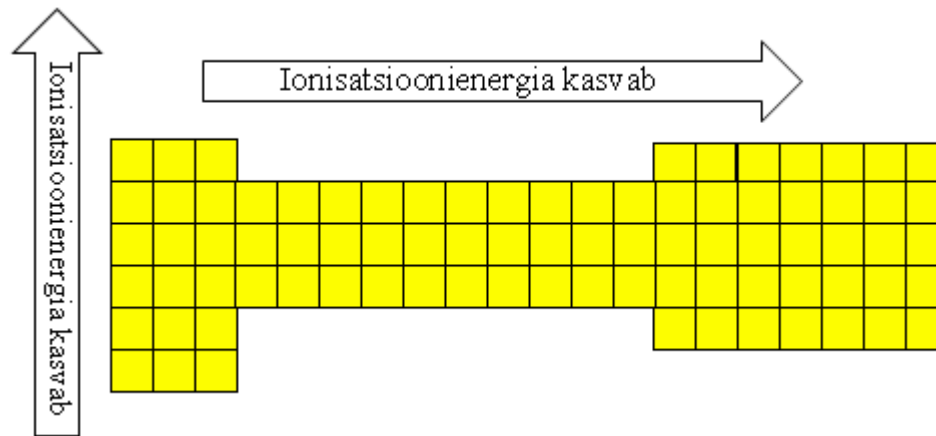
- tekib elektrolüüdi lagunemisel lahustis ionideks

- sisaldab erimärgilise laenguga ioone
 - Elektrolüütiline dissotsiatsioon
 - $KA \leftrightarrow K^+ + A^-$
 - Tugevad, nõrgad elektrolüüdid
 - Ekso-, endotermiline protsess

- juhib elektrit
 - ioonid liiguvad lahuses välise elektrivälja toimetel või galvaanipaari tekkimise tõttu

Metallid

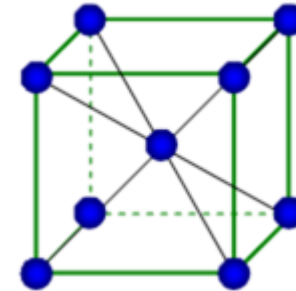
- metallilised omadused sõltuvad aatomi ehitusest
 - loovutavad kergelt väliskihi elektrone, moodustades keemilise sideme mõne teise aatomiga.
 - Ionisatsioonienergia (I), eV, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. Minimaalne energia, mis on vajalik elektroni eemaldamiseks gaasilises olekus ergastamata aatomi kõrgeimalt energiatasemelt.



- moodustavad korrapärase kristallilise ehitusega struktuuri ning elektrongaasi.

Metallid

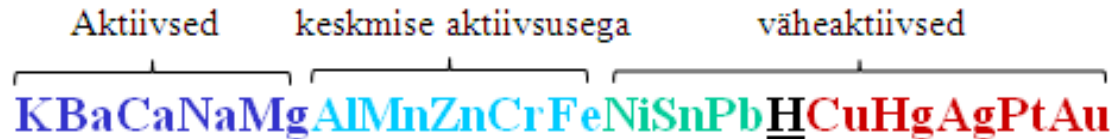
➤ moodustavad korrapärase kristallilise ehitusega struktuuri



Fe, Cr

- head soojusjuhid
- head elektrijuhid
- kõrge sulamistemperatuur
- tugevus, kõvadus jne
- aktiivsed, keskmise aktiivsusega ja väheaktiivsed metallid

Metallide pingerida

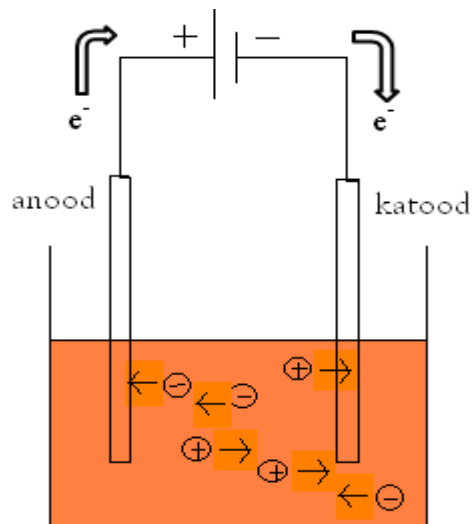


Metalli asetamisel (mere)vette toimub elektrokeemiline reaktsioon, mille tagajärjel kaotab vette asetatud metall suurema või väiksema osa oma massist ja kannatab seeläbi omaduste halvenemise all.

Elektrolüüs- elektrolüütide lahustes **elektrivoolu toime**l kulgev redoksprotsess.

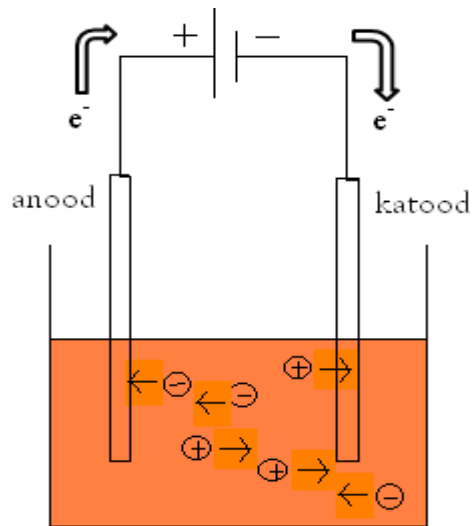
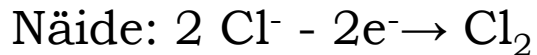
- katood- on ühendatud vooluallika negatiivse poolusega ja sinna on tekitatud elektronide ülejääk, seega elektrood on negatiivse laenguga ning seal toimub redutseerumine.

Näide: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}^0$



Elektrolüüs- elektrolüütide lahustes **elektrivoolu toime**l kulgev redoksprotsess.

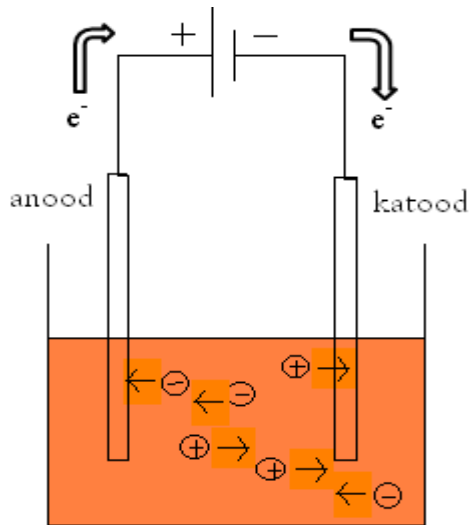
- anood- on ühendatud vooluallika positiivse poolusega ja sinna on tekitatud elektronide puudujääk, seega elektrood on positiivse laenguga ning seal toimub oksüdeerumine.



Elektrolüüs:

Seega kui anoodina kasutatav metall lahustub, siis elektrolüüsi käigus...

- Anood lahustub ja läheb kationidena lahusesse ($+e^-$)
- Metalli ionid liiguvad katoodile
Positiivselt laetud ionid liiguvad negatiivse elektroodi suunas.
- Metalli ionid sadenevad katoodil
Katoodil olevad elektronid seotakse kationidega, mis sadenevad.



Elektrolüüs:

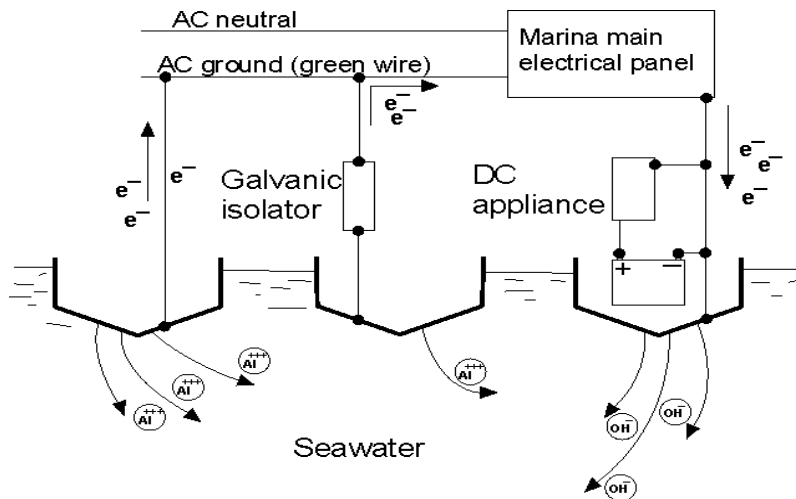
NÄIDE

Elektrolüüs metallkerega laevadel:

- Halvasti/läbimõtlemata paigaldatud vooluring
Laeva kere ei tohi olla ühendatud vooluringi.

- Uitvoolud sadamates

Laeva ühendamisel sadama kaivooluga võivad laevani jõuda uitvoolud, mis hävitavad laevakeret. Uitvoolud levivad kaivoolu maanduse kaudu (positiivse alalisvool). Kui maandus on ühendatud laevakere külge, hävineb kere, kui maandus on mootori küljes, hävib sõukruvi. Et kaitsta laeva uitvoolude eest, peaks olema vooluringis spetsiaalne isolaator.



Elektrolüüsi vältimine:

- Vooluringi lahtiühendamine/kontrollimine.
 - Õigetel alustel paigaldamine
 - Metallide otsese kokkupuute vältimine

- Laeva uitvoolude eest kaitsmisel peaks olema vooluringi paigutatud spetsiaalne isolaator- galvaaniline isolaator.
 - Galvaanilise isolaatori tööpõhimõte:
Eraldab kahte elektrisüsteemi omavahel
Koosneb ränidiodidest ja/või kondensaatorist
Elektrolüüsi pinge on madal
Ei lase läbi väikseid pingeid, mis põhjustavad korrosiooni

Korrosioon:

- Korrosiooni võib kirjeldada kui materjali ja keskkonna pöördumatut reaktsiooni, mis üldjuhul viib materjali või ta omaduste halvenemisele.
- Korrosioon toimub elektroodi(de) (metalliline või pooljuht, tahke või vedel) ning elektrolüüdi (vedel või tahke ioonjuht) piirpinnal.
Metall | lahus
- Korrosiooni käigus toimub laenguülekanne protsess.



Korrosioon:

➤ Metalli korrosiooni kiirus on tingitud üldjuhul:

- Metalli keemilistest omadustest
- Ümbritseva keskkonna omadustest
- Hapniku kontsentratsioonist
- Erinevate metallide kokkupuutepunktide olemasolust-ühendades kaks metalli omavahel, mis asetsevad soodsas keskkonnas, tekib *patarei* ehk galvaanielemendi. Galvaanielemendis toimuvad isevoolulised laenguülekanne protsessid.

Korrosioon

Ühtlane

Lokaalne

- Nõelkorrosioon (pitting corrosion)
Metalli pinnale tekivad väikese diameetriga augud, õõnsused
- Lõhekorrosioon (crevice corrosion)
Metalli pinnale tekivad lõhed
- Galvaaniline korrosioon (galvanic corrosion)
Korrodeeruma hakkab aktiivsem metall eri metallidest koosnevas süsteemis

Korrosioon:

Ühtlane korrosioon:

- Ühtlase korrosiooni puhul korrodeerub metalli pind ühtlaselt kogu ulatuses
- Üheski ruumipunktis ei ole korrosiooni kiirus suurem kui ülejäänud pinnal
- Metallil on katoode ja anoodseid osi, mis liiguvad teatud ajahetkede järel uude punkti
- Pikema ajavahemiku järel on teatud pinnaosa käitunud nii katoodi kui anoodina
- Kerge avastada, mõõta, kaitsta
- Katoodne kaitse, värvimine, katmine jne



Korrosioon:

Metalli korrosioon teise metalliga kokkupuudet omamata.

➤ **Nõelkorrosioon** (pitting corrosion)

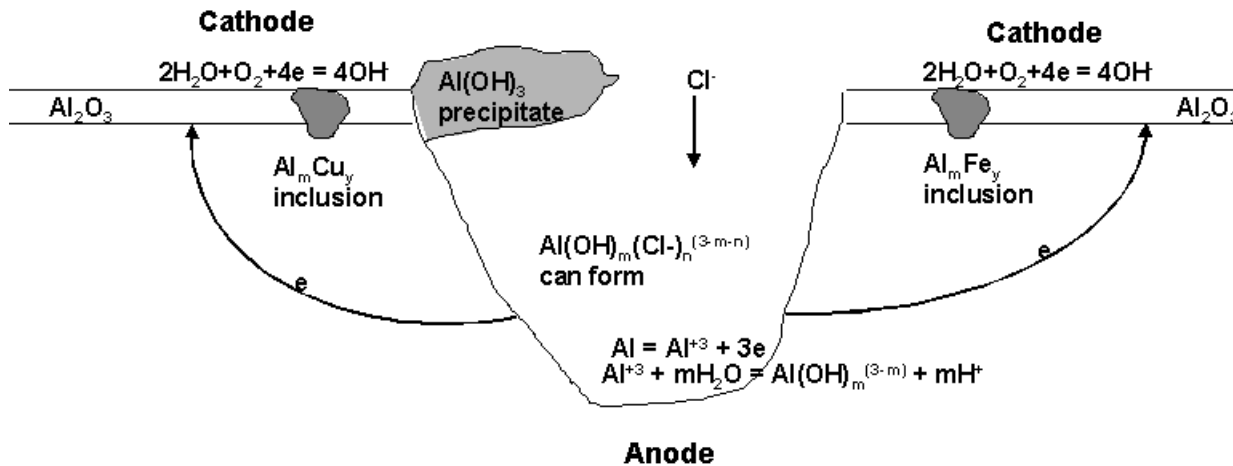
- Defektid pinnal
- Halogeenid
- Anoodi pindala vs. katoodi pindala
- Hüdrolüüs → pH vähenemine

Elektronide voog on suunatud anoodilt katoodile, seega:

- anood on *negatiivselt laetud* pinnaosa.
- katood on *positiivselt laetud* pinnaosa.

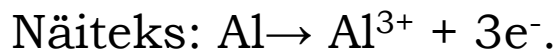
Korrosioon:

➤ Nõelkorrosioon (pitting corrosion)

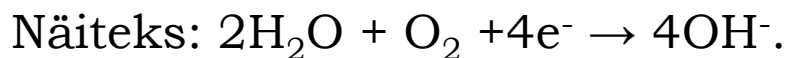


Elektronide voog on suunatud anoodilt katoodile, seega:

- anood on *negatiivselt laetud* pinnaosa.



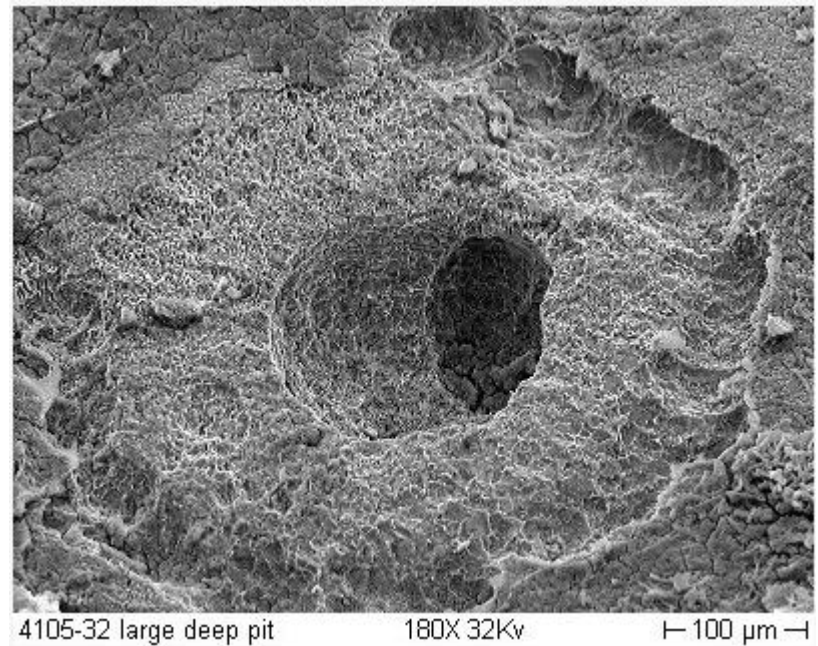
- katood on *positiivselt laetud* pinnaosa.



Korrosioon:

➤ Nõelkorrosiooni ennetamine (pitting corrosion)

- Materjalide valik
- pH, halogeenide ja temperatuuri kontroll
- Katoodne ja anoodne kaitse
- ASTM G48



Korrosioon:

Metalli korrosioon teise metalliga kokkupuudet omamata.

➤ Lõhekorrosioon (crevice corrosion)

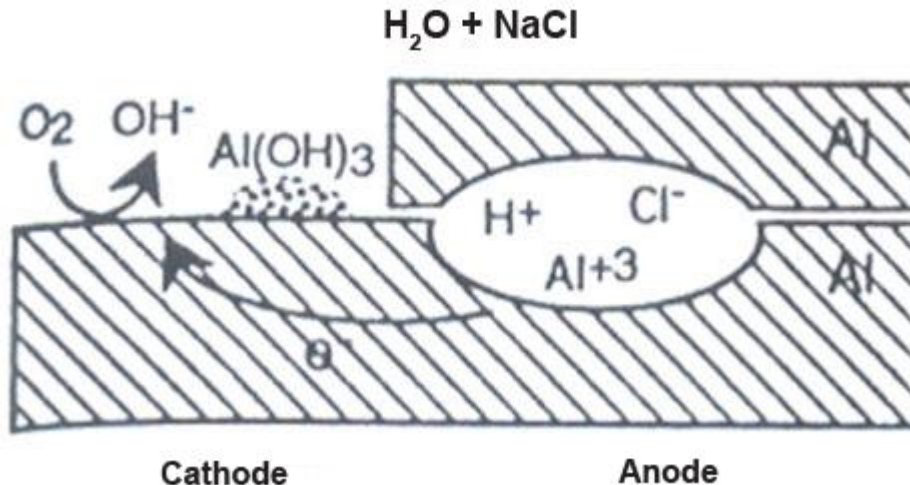
- Piiratud juurdepääs → kontsentratsioonielement
- Anoodi pindala vs. katoodi pindala
- Protsessi kiirus

Elektronide voog on suunatud anoodilt katoodile, seega:

- anood on *negatiivselt laetud* pinnaosa.
- katood on *positiivselt laetud* pinnaosa.

Korrosioon:

➤ Lõhekorrosioon (crevice corrosion)

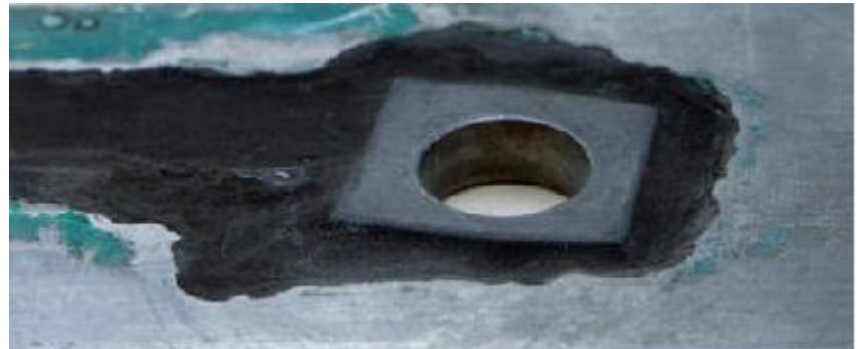


Elektronide voog on suunatud anoodilt katoodile, seega:

- anood on *negatiivselt laetud* pinnaosa.
Näiteks: $Al \rightarrow Al^{3+} + 3e^-$.
- katood on *positiivselt laetud* pinnaosa.
Näiteks: $2H_2O + O_2 + 4e^- \rightarrow 4OH^-$.

Korrosioon:

- **Lõhekorrosiooni** ennetamine (crevice corrosion)
 - Materjali valik
 - Disain
 - ✓ Vee äravool, et ei jääks pinnale seisvat vett
 - ✓ Ei tohi olla kaetud kohti
 - Keevitamine vs. muu ühenduskoht
 - pH, halogeenide ja temperatuuri kontroll
 - Katoodne ja anoodne kaitse



Korrosioon:

➤ **Galvaanielemendi** tööpõhimõte:

erinevatel metallidel on erinevad standardpotentsiaalid (võrdlus-elektroodi suhtes) ning kui metallid asetada elektrolüüdilahusesse, hakkab toimuma iseeneslik laenguülekanne protsess.

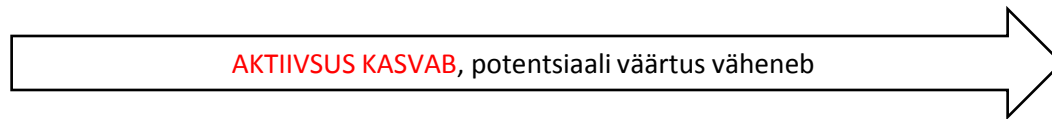
- Kõrgema standardpotentsiaali väärtusega elektrod on positiivne elektrod (korrosioonile vastupidavam). KATOOD
- Madalama standardpotentsiaali väärtusega elektrod on negatiivseks pooleks (lahustub, korrodeerub). ANOOD

Korrosioon:

➤ Galvaanielemendi tööpõhimõte:

erinevatel metallidel on erinevad standardpotentsiaalid (võrdlus-elektroodi suhtes) ning kui metallid asetada elektrolüüdilahusesse, hakkab toimuma iseeneslik laenguülekanne protsess.

Merevees mõõdetud tulemused:



Au Ti Roostevaba teras³⁰⁰ seeria Ag Pb Roostevaba teras⁴⁰⁰ seeria Pronks Cu Sn Teras Fe Al Zn Mg



Korrosioon:

➤ **Galvaanielement:** elektronide voog on suunatud anoodilt katoodile, seega:

- katood on *positiivselt laetud* elektrod.

Anoodilt katoodile liikuvad elektronid seotakse katoodile liikunud lahuses olevate katioonide poolt, mis sadenevad katoodil.

Näiteks: $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{Cu}^0$.

- anood on *negatiivselt laetud* elektrod.

Anoodilt vabanevad elektronid (mis liiguvad mööda tekkinud vooluringi katoodile) ja katioonid (mis liiguvad lahusesse). Toimub anoodi lahustumine.

Näiteks: $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^{-}$.

Korrosioon:

➤ Galvaanielement:

- katood on *positiivselt laetud* elektrood.

Näiteks: $2\text{H}_2\text{O} + \text{O}_2 + 4\text{e}^- \rightarrow 4\text{OH}^-$

- anood on *negatiivselt laetud* elektrood.

Näiteks: $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$



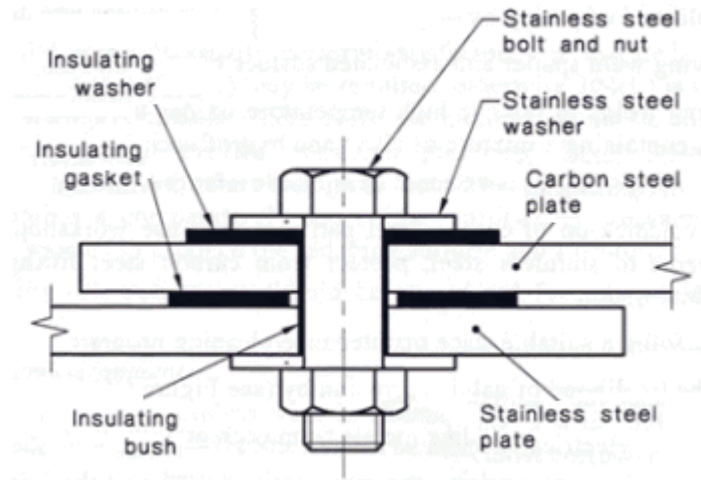
Korrosioon:

➤ **Galvaanielement:**

NÄIDE

Korrosioon:

- **Galvaanielemendil** põhineva korrosiooni ennetamine
 - Materjalide valik
 - Ühenduskohad
 - ✓ Isoleerimine (silikoonkumm või polümeermaterjal)
 - Katoodne ja anoodne kaitse



Korrosioonitõrje

- **Katoodse töötlemise** tulemusena käitub kaitstav metall katoodina
 - Väline vooluallikas
 - Galvaanipaar

Lisatav **anood** lahustub ja põhipind on kaitstud.

Anoodide hulk sõltub:

- Metalli omadustest
- Keskkonnast
- Muud tegurid
- 1% kogupindalast

Kasutatav anood:

- Kroomitud raud jt. metallide sulamid (vooluallikas)
- Zn, Mg, Al (galvaanipaar)



Korrosioonitõrje

➤ **Anoodne töötlemine** ehk anodeerimine

Metalli pinnale tekitatakse kaitsev passiivne (oksiidi-) kiht.

- Vooluallikas
- Kaitstav metall ANOOD
- Lisatav katood
- Pinna passiveerimine

Süsteemide hulk, mille puhul seda meetodit saab kasutada on piiratud.

Oht:

- Korrosiooniprotsessi kiirendamine

Korrosioonitõrje

➤ **Inhibeerimine**

Inhibiitor on aine, mis vähendab korrosiooni kulgemist ja kiirust.

- pinnale moodustub adsorbeerunud inhibiitori kiht → piirpinna inhibeerimine.
- pinnale tekitatakse kaitsev kile, mis mõjutab korrosiooni elektrokeemilisi protsesse → faasisisene inhibeerimine.
- inhibiitor kutsub esile metalli passiveerumise.
- muudab lahuse keemilist koostist (näiteks korrosiooni esile kutsuvate osakeste sidumisega).

Inhibiitorid jagatakse:

- anoodsed
- katoodsed
- Segainhibiitorid

Protsessi efektiivsus sõltub üldjuhul inhibiitori kontsentratsioonist, lahuse pH-st, lahuses olevate agressiivsete osakeste kontsentratsioonist, metalli omadustest ja pinnast jne.

Korrosioonitõrje

➤ **Anorgaanilise kihiga katmine**

Metalli või sulami pinnale moodustub õhuke anorgaaniline kile, mis on spetsiaalse keemilise koostisega.

- Fosfaadil ja kromaadil põhinev katmine.
- Pinna puhastamine, pinna aktiveerimine, katmine, järeltöötlus.

➤ **Orgaanilise kihiga katmine**

Katmise eesmärk ei ole ainult korrosiooni ennetamine, vaid ka metallile ilusa/uue visuaalse väljanägemise andmine.

Kate koosneb kolmest kihist:

- Alumine- adhesioon
- Keskmise- katte paksus
- Pealmine- viimistlus, kaitse

Korrosioonitõrje

➤ Metalliga katmine

Metalliga katmine on üks laialdasemalt kasutatavaid meetodeid- pinna omaduste muutmine (tugevus, kulumiskindlus, joodetavus, erksus, korrosioonikindlus jne).

Meetodid:

- Kastmine sulametalli
- Sadestamine
- Vaakumsadestus
- Metalliga katmine

Hea katte saamise eeldused:

- Juhiste järgimine (katmine aktiivsema või vähemaktiivse metalliga)
- Aluspinna puhtus ja korrapärasus

Kokkuvõte:

- Uurimise aktuaalsus- protsesside keerukus ja edasiarendus
- Elektrolüüs- välise voolu toimel kulgev redoksprotsess
- Korrosioon- iseeneslik elektrokeemiline redoksprotsess
- Korrosiooni inhibeerimine erinevate meetodite abil.

Tänan!

