

2. Tipuri de coroziune

Există mai multe criterii de clasificare a tipurilor de coroziune:

- după aspectul distribuției atacului
- după mediul în care are loc atacul

2.1. Clasificarea tipurilor de coroziune după aspectul distribuției atacului

Pentru aprecierea rezistenței la coroziune a metalelor și aliajelor, pe lângă viteza de coroziune este importantă și distribuția zonelor de atac pe suprafața sau în masa metalului. Astfel, dacă o cantitate mică de metal este distrusă pe o porțiune mică, poate scoate din funcțiune o piesă sau un utilaj. Dacă aceeași cantitate de metal distrus este uniform repartizată pe suprafața piesei, aceasta nu va fi afectată timp îndelungat.

În funcție de distribuția atacului există câteva zeci de tipuri de coroziune care pot fi grupate în două categorii: coroziunea uniformă și coroziunea localizată.

2.1.1. Coroziunea uniformă

Acest tip de coroziune cuprinde cazul în care distrugerea metalului este repartizată pe toată suprafața piesei sau utilajului. Viteza cu care metalul este corodat, numită în acest caz viteză de pătrundere, depinde de natura metalului, de mediul în care se găsește, de natura și aderența produșilor de coroziune.

Coroziunea uniformă este cel mai puțin periculos tip de coroziune, întrucât prin măsurători făcute pe probe se poate prevedea comportarea utilajului respectiv.

Viteza coroziunii uniforme se exprimă prin viteza de penetrație (mm/an) sau prin pierderea de metal pe unitatea de suprafață și în unitatea de timp ($\text{g}/\text{m}^2\text{h}$). Pentru oțelul obișnuit, de exemplu, în apă de mare, viteza de coroziune este de 0,125 mm/an, ceea ce înseamnă 25 mg/dm^2 zi. La specificarea vitezelor de coroziune trebuie dat și timpul la care se referă, deoarece, cu mici excepții, viteza de coroziune este mare la început, scăzând apoi în timp. Scăderea în timp a vitezei de coroziune se datorează formării produșilor de coroziune pe suprafața metalului.

Cazuri tipice de coroziune uniformă sunt coroziunea oțelului în atmosferă sau coroziunea metalelor în medii puternic agresive (fier în HCl, Al în baze tari, Cu în HNO_3).

Fiind tipul de coroziune cel mai puțin periculos, de multe ori se iau măsuri pentru a transforma alte tipuri de coroziune în coroziune uniformă. Una dintre aceste măsuri este repartizarea uniformă a incluziunilor catodice în aliaje.

2.1.2. Coroziunea localizată

Coroziunea localizată se caracterizează prin marea varietate a formelor în care se manifestă. Aceste forme de manifestare pot fi împărțite în două categorii: (i) coroziune localizată concentrată și (ii) coroziune localizată intercristalină.

Coroziunea localizată concentrată poate fi prezentă pe suprafețe foarte mici (coroziune în puncte), pe suprafețe de ordinul mm^2 (coroziune în pete) și pe suprafețe mai mari (coroziune în zone).

Coroziunea în puncte (pitting) și pete este caracteristică metalelor și aliajelor care se pot pasiva. Din diferite motive stratul protector de pe suprafața metalului poate fi străpuns, astfel încât în locurile de străpungere se produce coroziunea. Străpungerea stratului pasivator se poate datora unor cauze fizice sau prezenței în mediul înconjurător a unor ioni, cum ar fi Cl⁻. Un astfel de tip de coroziune este întâlnit la fier, crom sau oțel inox în prezența ionilor de Cl⁻. În punctele în care pelicula protectoare este străpunsă apar mici cratere profunde. Extinderea acestor cratere și adâncimea de pătrundere sunt determinate de natura metalului și a soluției cu care este în contact.

Exemple:

- coroziunea oțelurilor obișnuite în sol se face în puncte și pete nu prea profunde.
- coroziunea oțelurilor inoxidabile în apa de mare se face în puncte foarte profunde.

Acest tip de coroziune este foarte periculos deoarece cantități mici de metal distrus duc la scoaterea din funcțiune a unor utilaje întregi. În plus, acoperirea adânciturilor în metal cu produși de coroziune face dificilă aprecierea gradului de corodare a metalului.

Coroziunea în zone se referă în special la cazurile în care sunt create condiții pentru funcționarea unor macroelemente, de exemplu în cazurile în care părți ale unei instalații sunt confecționate din metale diferite. Metalul mai puțin nobil va fi corodat în vecinătatea contactului cu metalul nobil. Acest tip de coroziune este mai puțin periculos deoarece poate fi ușor prevăzut și evitat.

Coroziunea localizată intercristalină cuprinde cazurile de distrugere localizate în masa metalului sau aliajului. După modul de propagare a coroziunii intercristaline se disting două tipuri: (i) coroziune intercristalină selectivă și (ii) coroziune intercristalină sub tensiune sau fisurare corozivă.

Coroziunea intercristalină selectivă se referă la cazurile în care în aliaje se pot separa componente diferite sau structuri diferite. În funcție de coroziunea preferențială a unui component sau a unei structuri, vorbim de coroziune selectivă de component, respectiv coroziune selectivă de structură.

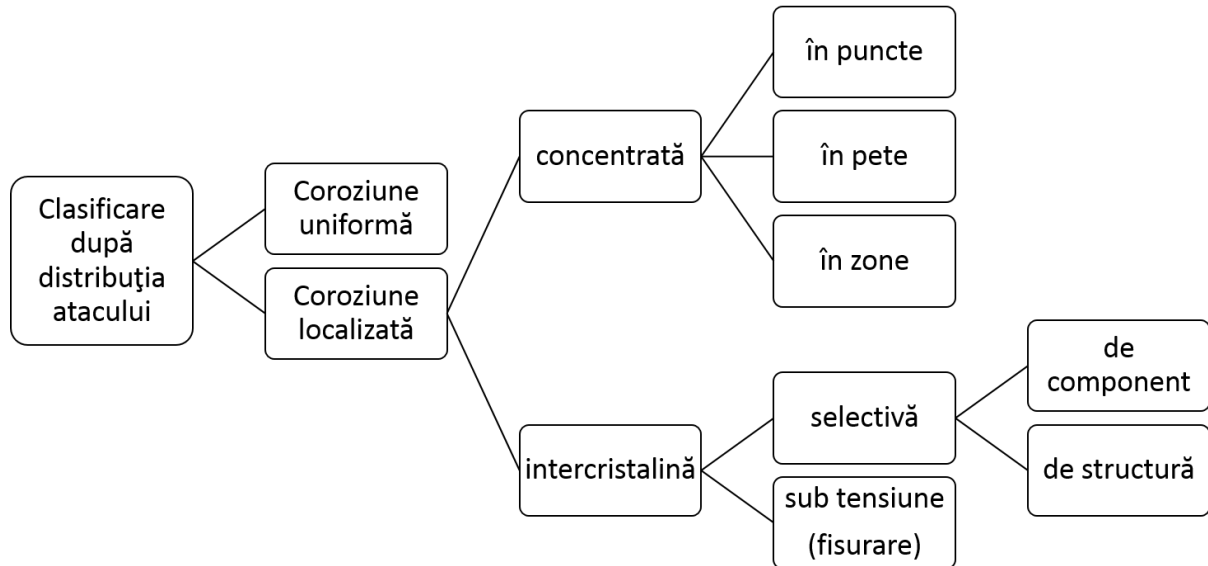
Coroziunea selectivă de component este întâlnită în cazul alamei (aliaj Cu-Zn) (dezincarea alamei). Rezultatul dezincării alamei este obținerea unei mase spongioase de cupru, prin dizolvarea selectivă a zincului. Acest tip de coroziune este asemănător coroziunii în puncte (pitting) dar care se repartizează uniform în masa alamei. Alamele cu un conținut de cupru mai mare (de exemplu 85%) sunt mai rezistente la coroziune dar sunt mai scumpe.

Elementele de aliere influențează în mod diferit viteza procesului de dezincare. Astfel, alierea cu Al, Fe, Mn accelerează procesul de dezincare, iar alierea cu As, Sn micșorează viteza procesului de dezincare. Viteza procesului de dezincare este mai rapidă în medii puternic acide sau în medii puternic alcaline.

Coroziunea selectivă de structură este întâlnită la oțelurile slab aliate sau la fontele sulfuroase. Astfel, în cazul oțelurilor care conțin Cr și Ni, se formează carburi de Cr și Ni care se separă sub forma unor granule care sunt mai nobile decât restul metalului. Coroziunea se produce pe lângă aceste granule și se propagă în toată masa metalului. Carburile de Cr și Ni rămân neatacate sub forma unui schelet poros. În cazul fontelor sulfuroase se corodează selectiv ferita și în cele mai multe cazuri fonta nu își mai păstrează forma inițială, dezagregându-se.

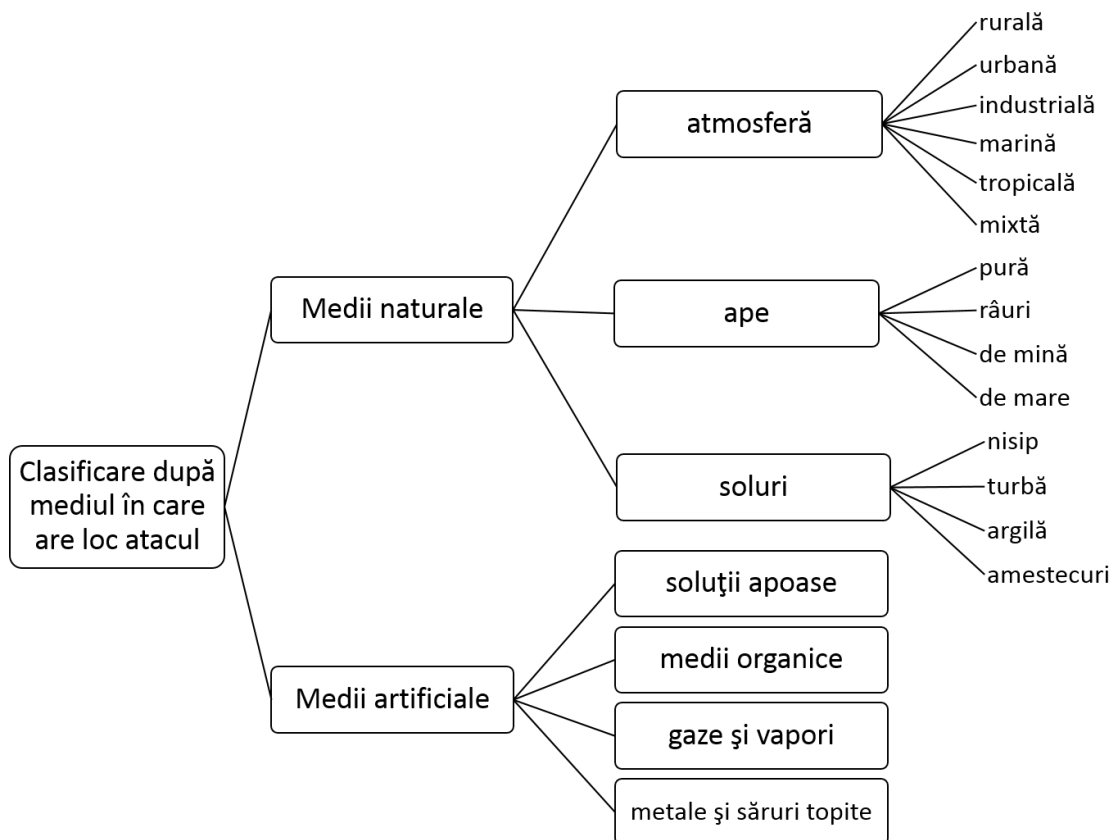
Coroziunea intercristalină sub tensiune (fisurare corozivă) este întâlnită în cazul pieselor de mașini sau a construcțiilor care lucrează în mediu agresiv și sunt supuse unor solicitări

mecanice variabile. Distrugerea se propagă sub forma unor fisuri în jurul cristalitelor componentelor. Acest tip de coroziune este deosebit de periculos întrucât nu se poate prevedea timpul după care se distruge piesa. Mecanismul probabil al coroziunii sub tensiune se bazează pe existența unor mici defecțiuni în structura metalului, care sunt suficiente pentru declanșarea procesului de coroziune, care este apoi amplificat rapid datorită solicitărilor mecanice. Metalele pure nu sunt susceptibile la acest tip de coroziune.



Schema clasificării tipurilor de coroziune după distribuția atacului.

2.2. Clasificarea tipurilor de coroziune după mediul în care are loc atacul



Schema clasificării tipurilor de coroziune după mediul în care are loc atacul.

2.2.1. Coroziunea în medii naturale

Coroziunea atmosferică

Principalii componenți ai atmosferei care prezintă interes din punct de vedere al coroziunii sunt: vaporii de apă (umiditatea), oxigenul și dioxidul de carbon. La acești componenți se pot adăuga și alții, funcție de tipurile de atmosferă, de exemplu dioxid de sulf în atmosferă industrială sau urbană.

Umiditatea este componentul principal ce provoacă procesul de coroziune a metalelor și aliajelor. În atmosferă umiditatea variază în limite foarte largi, funcție de poziția geografică, anotimp și perioada zilei. Vara, umiditatea fiind mai scăzută și viteza de coroziune este mai redusă. Comparativ cu vara, toamna viteza de coroziune a oțelului este de 4 ori mai mare, primăvara de 3 ori mai mare, iar iarna de 2 ori mai mare.

Prezența oxigenului în atmosferă favorizează procesul de coroziune, oxigenul acționând ca depolarizant. Fiind prezent în atmosferă în procent aproximativ constant, oxigenul are acces bun pe suprafața metalului, mai ales datorită faptului că pelicula de umiditate este subțire. Prezența în proporție constantă a oxigenului în atmosferă și rezistența electrică relativ ridicată a peliculei de umiditate, face ca în general, coroziunea atmosferică să fie uniformă.

Conținutul de CO₂ în atmosferă variază foarte mult, fiind principalul component care conductibilizează pelicula de umiditate care condensează pe suprafața metalului.

Prezența altor compuși în atmosferă, pe lângă cei trei mai importanți (H_2O , O_2 și CO_2), duce la modificarea în limite foarte largi a vitezei de coroziune. Din acest motiv trebuie făcută deosebirea între diferitele tipuri de atmosferă: industrială, marină sau urbană.

Atmosfera industrială este poluată cu compuși ai sulfului, care accelerează procesul de coroziune. Dioxidul de sulf de exemplu, acționează ca depolarizant catodic. În plus, dizolvarea SO_2 duce la mărirea acidității. Rezultatul este mărirea vitezei de coroziune.

Atmosfera marină este caracterizată prin umiditate ridicată și prin prezența clorurilor. Clorurile provin din evaporarea picăturilor de apă, formate mai ales prin spragerea valurilor la mal și răspândite de vânt. Sărurile care rămân pe suprafața metalului conțin ioni Cl^- care străpung stratul pasivator superficial. Viteza de coroziune scade destul de repede cu îndepărtarea de malul mării. La 250 m de malul mării viteza de coroziune a unei probe de oțel carbon este de 10 ori mai mică decât viteza de coroziune la 25 m de malul mării, în primii ani de expunere. După 3-4 ani, la proba situată la 250 m se formează un strat relativ protector care micșorează viteza de coroziune.

Atmosfera rurală este practic lipsită de compuși străini și în consecință viteza de coroziune va fi cea mai mică.

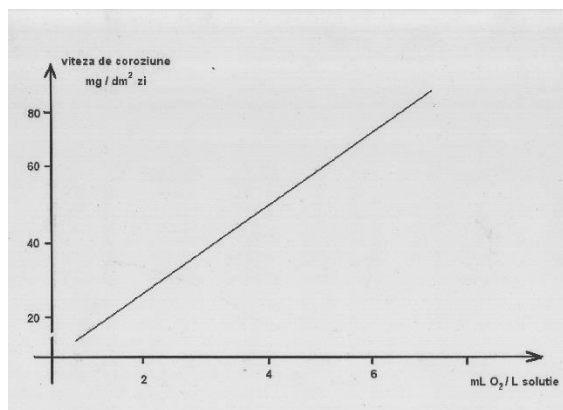
Coroziune în ape

În ape pure (apă distilată) problema principală din punct de vedere al coroziunii o constituie prezența oxigenului și a dioxidului de carbon. În cazul apelor distilate cu care se lucrează în utilaje deschise nu se poate limita cantitatea de oxigen dizolvat. În sisteme închise se poate limita conținutul de oxigen dizolvat, cât și cel de CO_2 . În asemenea condiții agresivitatea apei distilate dispare aproape complet.

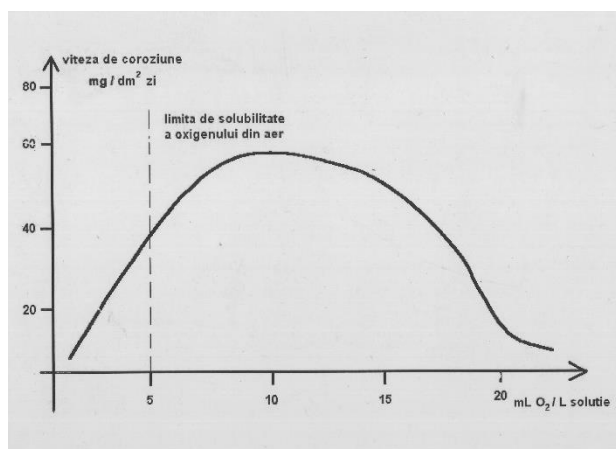
Apa de condens, care rezultă în instalațiile chimice, din punct de vedere al purității este foarte apropiată de apa distilată. Din cauza CO_2 și O_2 poate deveni corozivă. Oxigenul poate proveni datorită unei degazări necorespunzătoare a apei de alimentare a cazanelor de aburi, iar CO_2 provine din descompunerea carbonaților și bicarbonaților neîndepărtați la timp.

Apele râurilor și izvoarelor diferă prin conținutul de oxigen dizolvat în limite largi. În apele de șes, care au și temperatura mai ridicată cantitatea de oxigen dizolvată va fi mai mică. În apele de munte reci, cantitatea de oxigen dizolvată este mai mare, ceea ce mărește agresivitatea.

Solubilitatea oxigenului în ape este destul de mare pentru a provoca o coroziune cu viteză apreciabilă. Pentru oțelul carbon viteza de coroziune ajunge la $100 \text{ mg/dm}^2 \text{ zi}$ în perioada imediat următoare imersiunii. După câteva zile viteza de coroziune scade până la valori de 5 - 10 ori mai mici. Într-o soluție de $CaCl_2$ diluată (165 ppm $CaCl_2$) viteza de coroziune depinde liniar de concentrația O_2 dizolvat.



Dacă se lucrează în sisteme închise, iar presiunea parțială a oxigenului este mai mare, atunci viteza de coroziune crește. Se ajunge în situația în care datorită atingerii curentului critic oțelul devine pasiv. Astfel se explică scăderea pronunțată a vitezei de coroziune a oțelului în apă distilată la concentrații ridicate de O_2 .



Trecerea oțelului în stare pasivă nu poate fi utilizată practic deoarece în apele care se folosesc uzual există diverse impurități (de exemplu Cl^-) care străpung stratul pasivator. În apa de mare, oricât ar crește conținutul de oxigen, oțelul nu se va pasiva.

În sisteme închise, dacă se menține constantă concentrația O_2 dizolvat, viteza de coroziune crește cu creșterea temperaturii, deoarece crește viteza de difuziune a oxigenului. În sisteme deschise creșterea temperaturii duce la creșterea vitezei de difuziune a oxigenului dar și la scăderea concentrației oxigenului dizolvat.

Creșterea concentrației sărurilor din ape duce la creșterea vitezei de coroziune până la o anumită concentrație (pentru $NaCl$ este de $\sim 3\%$), după care începe să scadă. S-a constatat că un rezervor de apă caldă cu duritate ridicată ($34 \cdot 10^{-6} g/L Ca^{2+}$) rezistă 10-20 de ani fără a prezenta urme de coroziune în puncte, în timp ce un rezervor de apă mai puțin dură rezistă 1-2 ani după care apare coroziunea în puncte. Principalul motiv pentru care în apa dură oțelul carbon rezistă mai bine este stratul de săruri de calciu care se formează la suprafață, care împiedică difuziunea oxigenului.

Prezența dioxidului de carbon în ape duce la mărirea vitezei de coroziune. La concentrații de peste $10^{-3} mg/L$ pH-ul scade suficient de mult încât are loc coroziunea cu depolarizare de hidrogen. Scăderea pH-ului duce de asemenea la deplasarea potențialului de reducere a oxigenului spre valori mai pozitive, ceea ce înseamnă depolarizarea procesului catodic și creșterea vitezei de coroziune.

Apa de mare este cea mai agresivă apă naturală din punctul de vedere al coroziunii. Principalii factori care îi măresc agresivitatea sunt: salinitatea, conținutul în oxigen, mișcarea față de suprafețele imersate, existența microorganismelor.

Întrucât aceste caracteristici variază puțin de la o zonă la alta, nici viteza de coroziune în apa de mare nu variază prea mult. Diferențele care apar se pot datora faptului că la temperaturi diferite solubilitatea oxigenului nu mai este aceeași.

Pentru oțelul obișnuit viteza de coroziune este $0,125 mm/an$ ($25 mg/dm^2 \cdot zi$).

Construcțiile parțial imersate în apa de mare pot fi corodate și datorită aerației diferențiate. Partea apropiată de suprafață, care va fi în permanență scaldată de valuri va avea pe suprafață tot timpul o peliculă bogată în O_2 care va constitui zona catodică pe care va avea loc reducerea

oxigenului, iar partea metalică din adâncime, unde accesul O_2 este anevoios, va constitui zona anodică pe care va avea loc dizolvarea metalului.

Apa de mină cu compoziția variabilă funcție de solurile pe care le străbate, astfel încât și procesul de coroziune se va desfășura cu viteze diferite.

Coroziunea în soluri

Coroziunea în soluri este deosebit de importantă datorită implicațiilor economice pe care le are. De exemplu, coroziunea unei conducte pentru transportul țițeiului atrage după sine importante cheltuieli pentru înlocuirea ei, daune instalațiilor pe care le deservește prin oprirea producției, contaminarea mediului înconjurător cu produse care s-au scurs din conductă. În orașe, înlocuirea conductelor de apă datorită coroziunii necesită de asemenea cheltuieli importante, atât pentru înlocuirea lor cât și pentru refacerea pavajului. Asemenea probleme de coroziune apar și la construcțiile metalice îngropate și la rezervoare subterane.

Factorii cei mai importanți care determină viteza de coroziune a instalațiilor îngropate în sol sunt: (i) permeabilitatea solului la apă și la aer, (ii) rezistența electrică a solului, (iii) compoziția solului.

Permeabilitatea solului față de apă influențează atât conductibilitatea electrică cât și accesul oxigenului. Un sol cu porii umpluți cu apă face mai dificil accesul oxigenului decât un sol afânat. Din această cauză viteza de coroziune a instalațiilor îngropate crește cu creșterea umidității numai până la 10 – 15% apă.

Accesul diferențiat al oxigenului pe suprafața metalului îngropat în sol duce la creșterea vitezei de coroziune. Acest lucru se întâmplă la conductele care trec sub o porțiune de teren betonată (stradă, aeroport, autostradă). Sub beton accesul oxigenului este neglijabil față de porțiunea care se află în solul afânat. Zona de sub beton va deveni anod, iar restul catod.

Se va coroda preferențial porțiunea de conductă situată sub stratul de beton.

Situații asemănătoare se întâlnesc și la instalațiile semi-îngropate, la care părțile îngropate adânc devin zone anodice.

Viteza de coroziune poate fi accelerată în prezența microorganismelor sulfato-reducătoare „*Sporovibrio desulfuricans*”.

Pe baza experienței practice acumulate în decursul anilor se poate afirma că în soluri viteza de coroziune nu este prea mare. Pentru un număr de 44 de tipuri de soluri viteza de coroziune a oțelului carbon este de 4,5 mg / dm² zi pentru o perioadă de expunere de 12 ani.

3. Protecția împotriva coroziunii

Pe baza modului de acțiune metodele de protecție împotriva coroziunii se clasifică în următoarele categorii:

- Protecția prin tratarea mediului pentru a-i micșora agresivitatea
- Protecția prin mărirea rezistenței la coroziune a metalelor și aliajelor
- Protecția prin metode electrochimice
- Protecția prin acoperirea suprafețelor

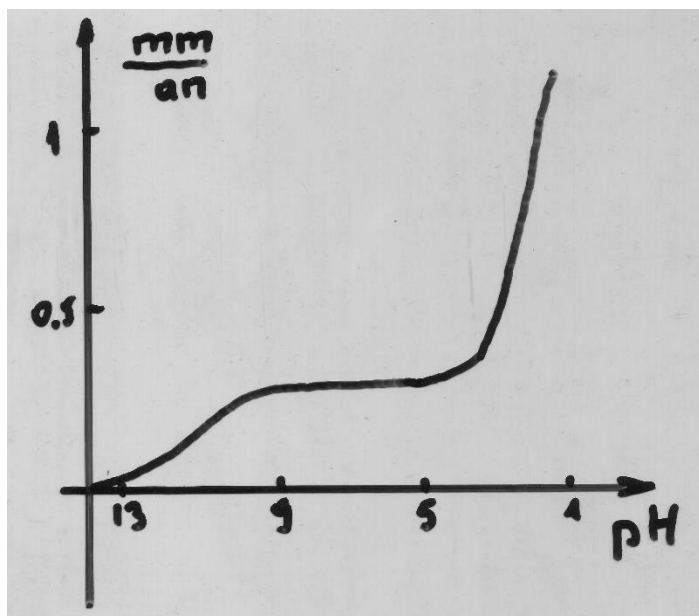
3.1. Protecția împotriva coroziunii prin tratarea mediului

Procedeele de tratare a mediului se referă la: îndepărtarea O_2 și CO_2 și modificarea pH-ului și la folosirea inhibitorilor de coroziune

3.1.1. Îndepărtarea O_2 și CO_2 și modificarea pH-ului

Influența pH-ului asupra vitezei de coroziune este specifică pentru fiecare metal sau aliaj în parte. În practică nu este ușor de modificat pH-ul soluțiilor deoarece se poate modifica stabilitatea unor substanțe în mediul respectiv.

În cazul Fe și al aliajelor sale viteza de coroziune scade la creșterea pH-ului. Astfel, la $pH < 4$ viteza de coroziune este mare deoarece concomitent cu reducerea O_2 dizolvat are loc și degajarea hidrogenului. La $pH > 10$ viteza de coroziune scade foarte mult deoarece pe suprafața Fe se formează un strat protector de $Fe(OH)_2$. Se spune că în mediu bazic fierul se pasivează.



Întrucât modificarea pH-ului este dificil de realizat, pentru reducerea agresivității mediului se aplică practic îndepărtarea O_2 și CO_2 . Această metodă este folosită la apele de alimentare a cazanelor generatoare de abur și a sistemelor de încălzire a apei.

Cazanele pentru producerea aburului sunt folosite des în industria chimică, alimentară, textilă. Întrucât de multe ori nu se recuperează apa, volumul de apă care trebuie tratat este mare.

Îndepărtarea O₂ este principala problemă a tratării apelor de alimentare a cazanelor, datorită agresivității apelor cu oxigen. Concomitent cu eliminarea O₂ se elimină și CO₂.

Limitele admise pentru O₂ dizolvat sunt:

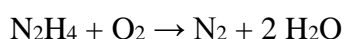
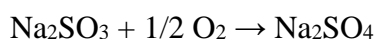
0,02 – 0,03 ppm pentru cazane de presiune joasă și medie

0,007 ppm pentru cazane la presiune înaltă (sute de at)

Eliminarea O₂ și CO₂ se realizează prin 2 etape numite dezaerare și dezactivare.

Dezaerarea se face prin pulverizarea apei încălzite în spații de presiune redusă. Cea mai mare parte a oxigenului se elimină prin dezaerare și apa dezaerată este admisă pentru alimentarea cazanelor de presiune medie și joasă.

Dezactivarea este obligatorie doar pentru apele folosite la generatoarele de abur de înaltă presiune. În această etapă conținutul de oxigen scade sub 0,007 ppm. Dezactivarea se face cu substanțe reducătoare, de exemplu sulfat de sodiu Na₂SO₃ sau hidrazină N₂H₄. Reacțiile care stau la baza îndepărtării O₂ dizolvat sunt:



Dacă se folosește sulfat de sodiu, în urma reacției se obține sulfat de sodiu, mărindu-se astfel conținutul în săruri.

În urma reacției cu hidrazina produșii rezultați nu sunt agresivi.

Singurul avantaj al Na₂SO₃ față de hidrazină e faptul că e ieftin. Dezavantajul e că în urma reacției de mărește conținutul de săruri al apei.

Avantaje hidrazină: produșii rezultați în urma reacției nu sunt agresivi, descompunerea hidrazinei duce la produși care nu sunt agresivi: $3 \text{N}_2\text{H}_4 \rightarrow \text{N}_2 + 4 \text{NH}_3$. Amoniacul care rezultă e chiar util pentru corecția pH-ului.

Dezavantaje: preț ridicat, toxicitate.

Îndepărtarea CO₂ dizolvat se face concomitent cu eliminarea O₂. Cantități mari de CO₂ se pot forma prin descompunerea termică a carbonaților și bicarbonaților neîndepărtați la timp. În aceste condiții condensul care rezultă va avea un pH suficient de mic pentru ca viteza de coroziune să fie apreciabilă. Spre exemplu, conductele de condens plasate orizontal nu rezistă decât circa 10 luni. Din acest motiv apele de alimentare a cazanelor de abur trebuie tratate cu schimbători de ioni.

3.1.2. Folosirea inhibitorilor de coroziune

Inhibitorii de coroziune sunt substanțe care adăugate în cantități mici în mediul coroziv în care se găsește metalul sau aliajul reduc viteza de coroziune uneori chiar până la zero. Folosirea inhibitorilor de coroziune se face în cazul mediilor lichide. Cantitățile de inhibitor care se adaugă sunt de ordinul ppm până la sute de ppm în mediile cu agresivitate pronunțată.

Eficacitatea inhibitorilor de coroziune este dată de relația:

$$E = (K - K_i) / K \cdot 100$$

unde: E = eficacitatea inhibitorului, %

K = viteza de coroziune în absența inhibitorilor

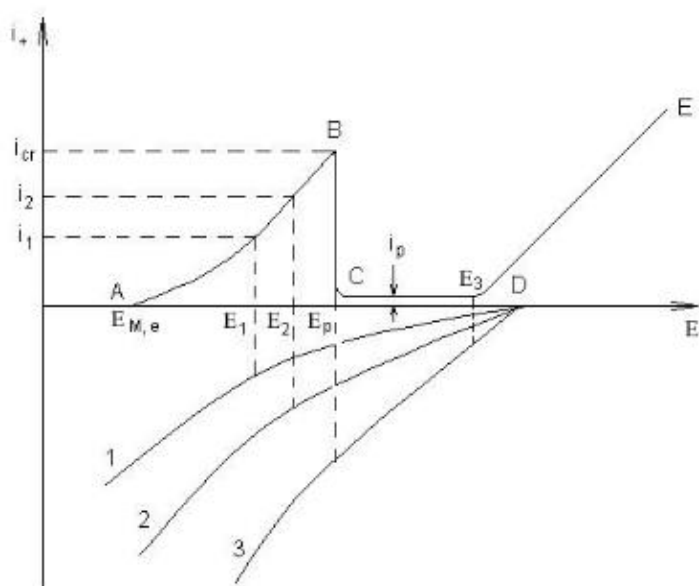
K_i = viteza de coroziune în prezența inhibitorilor

După modul de acțiune inhibitorii se clasifică în trei categorii:

- inhibitori anodici
- inhibitori catodici
- inhibitori de adsorbție

Inhibitorii anodici cuprind substanțe care acționează asupra procesului anodic de ionizare a metalului reducându-i viteza. Aceștia pot fi substanțe oxidante care se pot reduce cu o viteză suficient de mare astfel încât, pentru moment, curentul de coroziune să ajungă la curentul critic de pasivare, la care se instalează starea pasivă a metalului.

În principiu, în anumite condiții de temperatură, densitate de curent, pH, orice metal se poate pasiva. Curba de pasivare a fierului în mediu acid.



Dacă potențialul se deplasează spre valori mai pozitive decât potențialul reversibil E_{rev} viteza de ionizare a fierului va crește până la atingerea unei valori numită curent critic (densitate de curent critic) i_{cr} , când viteza de coroziune scade brusc cu câteva ordine de mărime (3-6 ordine de mărime). Acest fenomen este denumit pasivare. Potențialul la care se instalează această stare se numește potențial de pasivare E_p . Dacă potențialul se deplasează în continuare spre valori mai pozitive, curentul va crește din nou datorită desfășurării unui alt proces de oxidare, de exemplu degajarea O_2 .

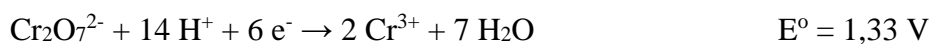
Rolul inhibitorilor anodici este acela de a aduce metalul în stare pasivă, asigurând curentul necesar instalării stării de pasivitate i_{cr} prin reducerea lor. Dacă oxidantul se reduce după curba catodică 1, atunci potențialul de coroziune va fi E_1 iar viteza de coroziune i_1 . Dacă se mărește concentrația oxidantului atunci acesta se va reduce după curba 2. Potențialul de coroziune se va deplasa spre valori mai pozitive E_2 , iar viteza de coroziune i_2 va fi mai mare. La o concentrație suficient de mare a oxidantului, numită concentrație critică, reducerea se va face după curba 3, asigurându-se pentru un scurt timp trecerea unui curent catodic egal cu curentul critic. Metalul se va pasiva, iar potențialul de coroziune se va stabili în E_3 iar curentul de coroziune va fi egal cu curentul de pasivare.

Este evidentă importanța concentrației inhibitorului. Astfel, în cazul în care concentrația este prea mică, inhibitorul se va reduce după curba 1 sau 2, viteza de coroziune a metalului fiind ridicată (i_1 respectiv i_2). Doar în cazul în care concentrația inhibitorului depășește concentrația critică se asigură trecerea metalului în stare pasivă.

Calitatea de inhibitor anodic a unui oxidant nu poate fi apreciată după valoarea potențialului reversibil. Sunt multe substanțe puternic oxidante care nu se pot folosi ca inhibitori deoarece viteza lor de reducere nu este suficient de mare, cum este cazul ClO_4^- și NO_3^- .

Exemple de inhibitori anodici oxidanți: cromați CrO_7^{2-} , bicromați $\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-}$, azotiți NO_2^- , molibdați MoO_4^{2-} și wolframați WO_4^{2-} de sodiu sau potasiu. Cei mai utilizați inhibitori pentru protecția oțelului sunt bicromații (cromații) și azotitul.

Reducerea acestor oxidanți are loc conform reacțiilor:



Inhibitorii din această grupă sunt numiți „inhibitori periculoși” pentru că la concentrații sub cea critică sunt stimulatori de coroziune, acționând ca depolarizanți catodici. În plus, în mediu acid potențialul reversibil se deplasează spre valori foarte pozitive.

Ca urmare reducerea va avea loc după curba 4, iar bicromatul se va reduce cu viteză mare datorită desfășurării celuilalt proces de oxidare și nu datorită ionizării metalului. Ca urmare, se consumă rapid, ajunge sub concentrația critică și devine stimulator de coroziune.

De asemenea, în mediu acid nu este stabil stratul pasivator de pe suprafața metalului.

În alte cazuri inhibitorul nu este stabil în mediu acid. Spre exemplu azotitul se descompune la $\text{pH} < 6$ cu formare de oxizi de azot.

Valorile concentrațiilor critice:

- pentru CrO_4^{2-} , NO_2^- , MoO_4^{2-} și WO_4^{2-} : $10^{-3} - 10^{-4} \text{ mol L}^{-1}$
- pentru CrO_4^{2-} concentrația de $10^{-3} \text{ mol L}^{-1} = 0,016\%$ sau 160 ppm

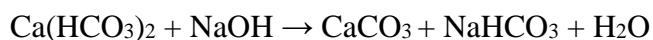
În cazul utilizării molibdaților și wolframaților este necesară și prezența O_2 pentru inhibarea coroziunii oțelului, întrucât, de exemplu la $\text{pH} = 7$, viteza de reducere nu este suficient de mare pentru atingerea curentului critic.

Cromații au efecte de inhibare bune și pentru alte metale cum ar fi: Cu, Zn, Pb, Hg.

Inhibitorii catodici sunt substanțe care, în condițiile desfășurării procesului de coroziune, produc pe suprafața zonelor catodice filme insolubile ce izolează aceste suprafețe și împiedică desfășurarea proceselor catodice.

Pentru oțeluri se folosesc de obicei: ZnSO_4 , BeCl_2 sau bicarbonat de calciu $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$, săruri de As, Bi, Hg.

- Bicarbonatul de calciu solubil, în mediul bazic din zona catodică formează carbonat de calciu insolubil, care formează un strat protector la suprafața metalului



- Sărurile de zinc ZnSO_4 și ZnCl_2 hidrolizează în mediul alcalin de pe zonele catodice cu formare de $\text{Zn}(\text{OH})_2$ insolubil care izolează zona catodică. Asemănător acționează și BeCl_2 .
- Sărurile metalelor mai nobile decât hidrogenul (As, Bi, Hg) duc la formarea unui strat al metalului respectiv pe zonele catodice. Pe aceste metale suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mare, ceea ce duce la scăderea vitezei de coroziune a metalului.

Spre exemplu, prezența în H_2SO_4 a 0,045% As reduce viteza de coroziune a oțelului de 10 ori.

Efectul acestor inhibitori nu este același în cazul coroziunii cu depolarizare de oxigen. În general inhibitorii catodici nu sunt utili în medii puternic acide, datorită dizolvării precipitatelor cu rol protector.

Inhibitorii de adsorbție sunt în general substanțe organice care se adsorb pe suprafața metalului pe zonele anodice și / sau catodice. Se formează astfel o barieră fizică care încetinește transportul particulelor ce intervin în procesul de coroziune.

Se folosesc:

- amine primare R-NH_2 cu 10-20 atomi de carbon,
- amine secundare R-NH-R cu R conținând 10 – 20 atomi de carbon
- săruri cuaternare de amoniu
- amine aromatice
- amino-acizi naturali sau sintetici
- aldehide
- mercaptani R-SH , acizi sulfonici $\text{R-SO}_3\text{H}$, derivați ai tioureei $(\text{R-NH}_2)\text{CS}$

De cele mai multe ori se folosesc amestecuri care rezultă ca subproduși în industria chimică.

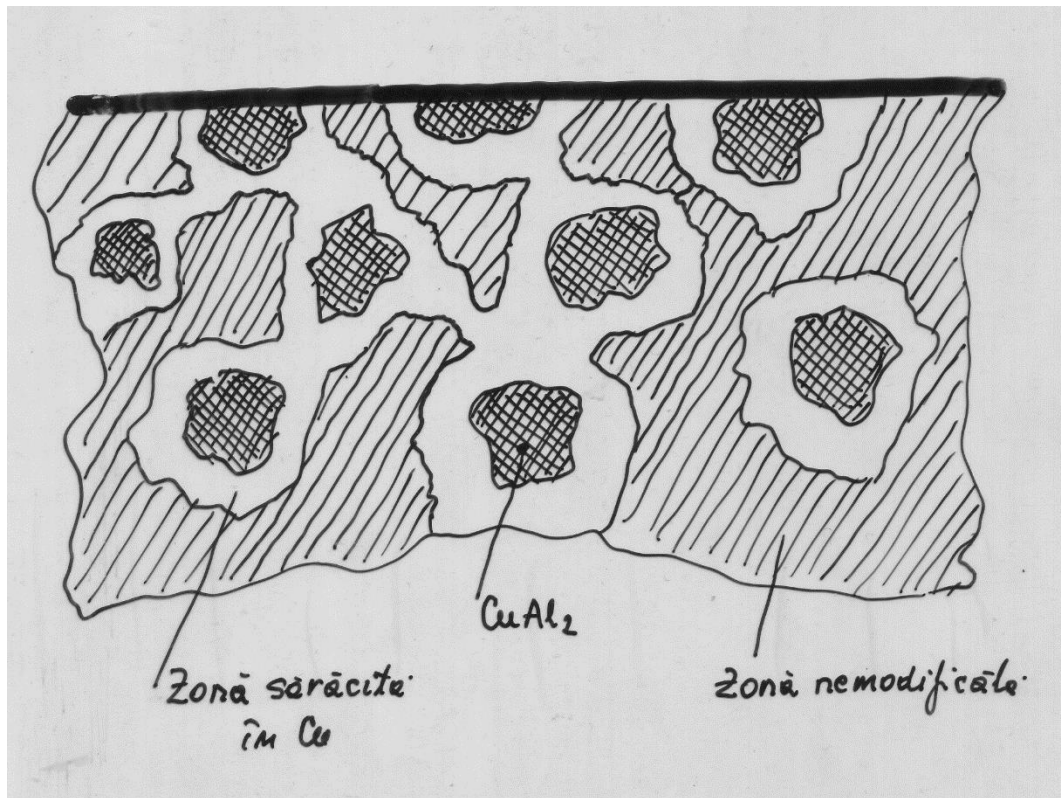
Concentrațiile la care se utilizează acești inhibitori sunt de ordinul $10^{-5} - 10^{-3} \text{ mol L}^{-1}$ și sunt specifice fiecărui caz.

3.2. Protecția prin mărirea rezistenței la coroziune a metalelor

Mărirea rezistenței la coroziune a metalelor se poate face prin reducerea intensității de desfășurare a proceselor catodice ce au loc în timpul coroziunii. Aceasta se poate realiza prin reducerea zonelor catodice, ceea ce înseamnă de fapt reducerea gradului de impurificare a metalului. Creșterea gradului de puritate a metalului prezintă însă două dezavantaje: (i) purificarea avansată este costisitoare, (ii) purificarea înrăutățește proprietățile fizico-mecanice. În această situație mărirea rezistenței la coroziune se face prin aliere cu alte metale.

Reducerea intensității de desfășurare a proceselor catodice se poate face prin modificarea mărimii incluziunilor catodice. Cu cât suprafața incluziunilor catodice este mai mică, chiar dacă în aliaj cantitatea de incluziuni rămâne aceeași, cu atât crește densitatea de curent și prin urmare crește suprapotențialul catodic, ceea ce are ca efect scăderea vitezei de coroziune. Un exemplu în acest sens este comportarea duraluminiului, care este un aliaj al Al cu 4% Cu (în general 3,8 – 5,2 % Cu). La temperatură obișnuită solubilitatea cuprului în aluminiu este 0,1%, dar la temperatură ridicată aliajul de Al cu 4 % Cu este omogen. În timp se separă compusul intermetalic CuAl_2 (cu peste 50 % Cu în greutate) și care are un potențial mai pozitiv decât restul aliajului. Separarea compusului intermetalic CuAl_2 face ca în zona învecinată conținutul de Cu să fie mult sub media de 4 %. Ca urmare în masa duraluminiului pot fi localizate 3 zone

de concentrații diferite: (1) o zonă de cristalizare cu peste 50% Cu; (2) o zonă sărăcită în Cu; (3) o zonă nemodificată.



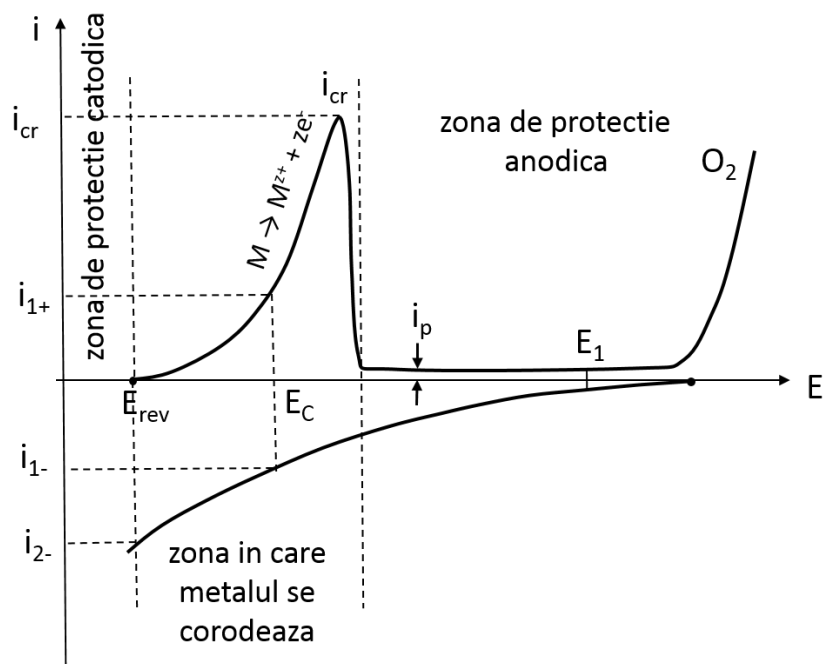
În contact cu o soluție de electrolit zonele nemodificate vor deveni anozii pe care va avea loc procesul de coroziune intercrystalină.

Remediul împotriva coroziunii este menținerea aliajului Al-Cu la temperatură suficient de ridicată pentru formarea unui amestec omogen, urmată de răcire bruscă. Separarea compusului intermetalic $CuAl_2$ va fi întârziată foarte mult, duraluminiul păstrându-și calitățile timp îndelungat.

3.3. Protecția împotriva coroziunii prin metode electrochimice

Metodele electrochimice de protecție împotriva coroziunii se bazează pe deplasarea potențialului metalului ce trebuie protejat prin polarizare anodică sau catodică.

Considerăm curba de pasivare a unui metal oarecare.

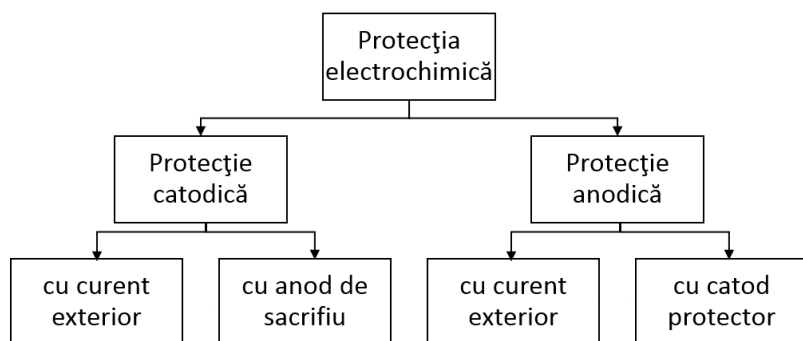


Dacă într-un mediu dat metalul M se va coroda cu viteza i_{1+} înseamnă că în mediul respectiv are loc și un proces de reducere cu viteza i_{1-} , la potențialul de coroziune E_c . Cei doi curenți i_{1+} și i_{1-} sunt egali și de semne contrare, astfel încât curentul exterior care trece prin metal este egal cu zero.

Deplasând potențialul metalului spre valori negative (polarizare catodică) se observă că viteza de coroziune va scădea. Dacă metalul respectiv este menținut la un potențial egal sau mai negativ decât potențialul reversibil, atunci viteza de coroziune va fi zero. Pentru a menține metalul la potențialul reversibil este necesară trecerea unui curent cu valoarea i_{2-} .

Deplasând potențialul metalului spre valori pozitive (polarizare anodică) curentul de coroziune va crește până la atingerea valorii critice i_{cr} , după care se instalează starea de pasivitate, curentul de coroziune devine i_p , care are o valoare foarte mică și potențialul devine E_1 . Trecerea curentului i_{cr} necesar pentru instalarea stării de pasivitate se poate asigura prin reducerea unei substanțe potrivite sau cu ajutorul unei surse exterioare de tensiune.

După direcția în care se face polarizarea se realizează o protecție catodică sau anodică, iar după modul în care se asigură curentul necesar pentru a ține potențialul dorit, se realizează o protecție cu curent exterior anodic sau catodic, respectiv o protecție catodică cu anod de sacrificiu sau o protecție anodică cu catod protector.



3.3.1. Protecția catodică cu curent exterior

Protecția catodică cu curent exterior constă în legarea metalului sau instalației ce trebuie protejată la polul negativ al unei surse exterioare de tensiune. La polul pozitiv al sursei se leagă un anod oarecare introdus în același mediu.

Această metodă de protecție este larg răspândită pentru că poate fi aplicată oricărui metal, indiferent de mediul în care se găsește, viteza de coroziune putând fi redusă până la zero.

Probemele pe care le ridică protecția catodică cu curent exterior se referă la:

- Potențialul până la care trebuie polarizat metalul ce trebuie protejat
- Densitatea de curent necesară atingerii acestui potențial
- Natura materialului anodului introdus în mediul respectiv

Din curba de polarizare se observă că **potențialul până la care trebuie polarizat metalul** pentru a fi protejat este potențialul reversibil. În cazul unui utilaj, de exemplu o conductă îngropată în sol, cu o lungime de zeci de kilometri nu se poate defini o valoare exactă a potențialului reversibil. În această situație potențialul la care trebuie polarizată instalația se determină experimental. În general, pentru construcții din oțel îngropate valoarea determinată experimental este de $-0,85$ V față de Cu/CuSO_4 (aq). Pentru alte metale se folosesc alte valori pentru potențialul de protecție, de exemplu $-0,55$ V pentru plumb, $-1,2$ pentru zinc, $-0,16$ pentru cupru față de Cu/CuSO_4 (aq).

Densitatea de curent necesară atingerii acestui potențial depinde de natura metalului și de mediul în care se găsește metalul. Valorile se determină experimental, de exemplu pentru oțel curenții minimi pentru protecție sunt:

- | | |
|----------------------------|---------------------------------|
| - în pământ uscat, aerat | $5,4 - 16 \text{ mA m}^{-2}$ |
| - pământ umed | $27 - 64 \text{ mA m}^{-2}$ |
| - apă proaspătă staționară | $54 - 64 \text{ mA m}^{-2}$ |
| - apă de mare | $54 - 270 \text{ mA m}^{-2}$ |
| - NaCl 5N, fără agitare | $1000 - 3000 \text{ mA m}^{-2}$ |

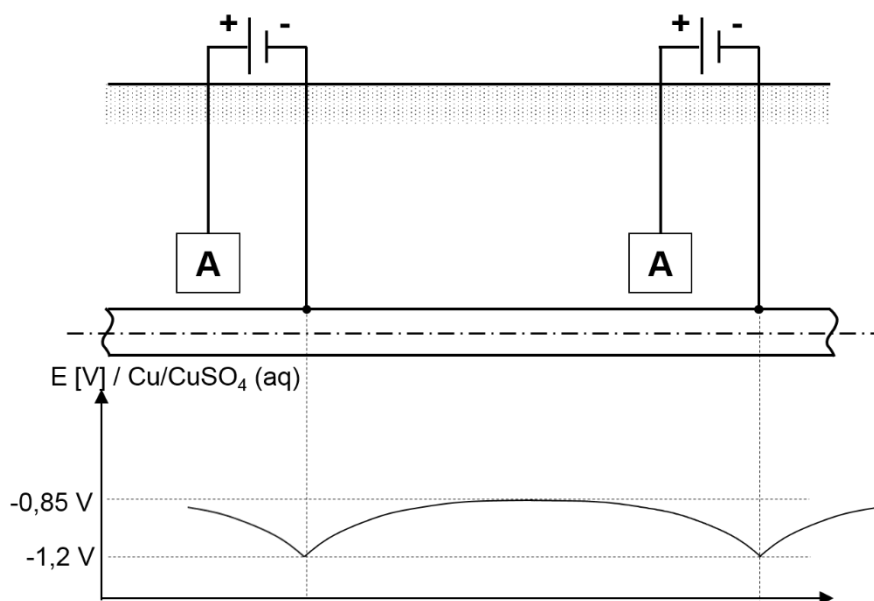
Materialele folosite pentru confecționarea anozilor sunt oțelul și aluminiul, care sunt anozii solubili, iar ca anozii inerti sau insolubili se folosesc grafitul, aliaje Fe-Si, aliaje de Pb.

Realizarea practică a protecției catodice cu curent exterior constă în legarea metalului sau instalației (de ex. o conductă) la borna negativă a unei surse de tensiune și îngroparea lângă conductă a unui anod legat la borna pozitivă a sursei. Se măsoară potențialul conductei față de un electrod de referință de Cu/CuSO_4 (aq) și se aplică de la sursă tensiuni din ce în ce mai mari, până se ajunge la potențialul dorit. Datorită rezistenței electrice a solului și a straturilor care acoperă conductă, potențialul se modifică de-a lungul conductei, devenind tot mai pozitiv pe măsura îndepărtării de anod.

Prin urmare conductă este protejată numai pe lungimea pe care potențialul ei nu depășește $-0,85$ V. Pentru protejarea conductei pe toată lungimea ei se montează din loc în loc anozii, distanța între anozii alegându-se astfel încât potențialul maxim al conductei să nu depășească $-0,85$ V iar potențialul cel mai negativ să nu depășească $-1,2$ V pentru a evita degajarea abundentă a hidrogenului care distruge straturile protectoare de pe suprafața conductei.

Domeniul de utilizare a protecției catodice cu curent exterior este limitat din considerente economice. La instalații mici această metodă este costisitoare și nerentabilă. La instalații și construcții mari metoda devine rentabilă, mai ales pe termen lung. Se poate aplica în cazul

conductelor îngropate în sol, protecția navelor și a altor construcții ce vin în contact cu apa de mare.



3.3.2. Protecția catodică cu anod de sacrificiu

Protecția catodică cu anod de sacrificiu constă în realizarea unui element galvanic format din metalul ce trebuie protejat și un alt metal mai electronegativ. Prin legarea celor două metale se formează un element galvanic în care metalul ce trebuie protejat devine catod, iar metalul mai electronegativ este anodul care se va ioniza. Din acest motiv procedeul este denumit „cu anod de sacrificiu”.

Această metodă de reducere a vitezei de coroziune a fost aplicată pentru prima dată în 1824 de către Humphrey Davy pentru protecția părților exterioare ale navelor. În acea perioadă exteriorul navelor era confecționat din tablă de cupru. Pentru protecția acestuia s-au folosit anodi din Zn și Fe. Mai târziu metoda a fost aplicată și pentru protecția construcțiilor și instalațiilor din oțel care vin în contact cu apa de mare, folosind ca anod zincul. Această metodă se folosește și pentru protecția navelor construite din oțel, combinată cu protecția catodică cu curent exterior.

La alegerea materialului anodului de sacrificiu se urmărește realizarea unei polarizări catodice suficiente a metalului ce trebuie protejat. Materialele care pot fi utilizate ca anodi sunt Zn, Al, Mg.

Zincul are potențialul cu 0,25 V mai negativ decât oțelul și poate fi folosit pentru protecția construcțiilor din oțel care se găsesc în medii conductoare, cum este apa de mare. Faptul că diferența de potențial dintre Zn și oțel nu este mare constituie un avantaj, întrucât potențialul oțelului nu se deplasează la valori la care degajarea hidrogenului este abundentă. Acesta poate duce la degradarea acoperirilor protectoare.

Magneziul are potențial mai negativ decât al zincului și poate asigura protecția oțelului chiar și în soluri cu rezistivitate mare (conductivitate mică). Dacă suprafața conduc

telor de oțel este bine izolată, un anod din Mg poate asigura protecția conductei pe o distanță de 8 km. Pentru conductele neizolate protecția este asigurată doar pe o distanță de 30 m.

Aluminiul are un domeniu de aplicabilitate mai limitat, datorită tendinței pronunțate de pasivare. Se folosește mai ales pentru protecția interioarelor rezervoarelor de apă potabilă. $\text{Al}(\text{OH})_3$ care se formează la dizolvarea aluminiului nu este toxic, dimpotrivă contribuie la limpezirea apei.

3.3.3. Protecția anodică cu curent exterior

Considerând curba de pasivare a unui metal oarecare se constată că este suficient ca metalul să fie polarizat la un potențial mai pozitiv decât potențialul de pasivare pentru ca viteza de ionizare a metalului să devină nesemnificativă.

Practic protecția anodică cu curent exterior se realizează prin legarea metalului la borna pozitivă a unei surse exterioare de tensiune și a unui catod la borna negativă a sursei. Prin aplicarea unei tensiuni suficient de mari se atinge potențialul de pasivare, iar metalul trece în stare pasivă.

Sursa de tensiune folosită trebuie să fie capabilă să furnizeze pentru un timp scurt un curent cel puțin egal cu curentul critic. De asemenea este necesar un potențostat pentru menținerea potențialului metalului în domeniul de pasivitate. În caz contrar potențialul poate scădea sub valoarea E_p , metalul devenind neprotejat.

Această metodă de protecție se aplică cu rezultate bune pentru protecția oțelurilor inoxidabile în medii cu agresivitate ridicată cum ar fi H_2SO_4 50%. Nu se poate aplica pentru metale care nu se pasivează: Mg, Zn, Cu.

Curentul critic de pasivare depinde de natura metalului și de mediul în care se găsește. Dacă în oțeluri se introduc elemente cu tendință mai mare de pasivare atunci curentul critic scade. Ca elemente de aliere se folosesc Cr, Ni, Ti, Ta, Mo.

Prezența ionilor de clor în mediul în care se găsesc oțelurile inoxidabile este periculoasă datorită străpungerii stratului pasivator, ceea ce determină o coroziune în puncte. Prezența ionilor de Cl^- nu deranjează pasivarea unor metale cum sunt Ti, Ta, Mo deoarece pe suprafața acestora se formează pelicule subțiri stabile de cloruri bazice.

3.3.4. Protecția anodică cu catod protector

Protecția anodică cu catod protector se realizează prin polarizarea metalului la un potențial anodic la care nu se mai corodează, fără a fi legat la polul pozitiv al unei surse exterioare de tensiune. Pentru aceasta, metalul ce trebuie protejat se pune în contact cu un alt metal care, în mediul în care se găsește, are un potențial mai pozitiv decât metalul de bază. Astfel, se favorizează desfășurarea cu viteză mare a reacției catodice pe metalul cu potențial mai pozitiv, implicit și a reacției anodice de ionizare a metalului de bază, până când curentul depășește curentul critic la care se instalează starea de pasivitate.

Una din modalitățile de a asigura trecerea metalului ce trebuie protejat în stare pasivă este crearea unor incluziuni catodice potrivite. De exemplu, oțelurile cu conținut mare de carbon sunt pasivate în acid azotic mult mai repede decât cele cu conținut mic de carbon sau fierul pur. În acest caz cementita Fe_3C din structura oțelurilor se comportă drept catod și cu cât cristalele de cementită sunt mai mari și mai multe, cu atât viteza procesului catodic este mai mare și se atinge mai repede curentul critic și implicit starea pasivă. Din acest motiv amestecurile nitrante $\text{HNO}_3 - \text{H}_2\text{SO}_4$ se pot stoca în rezervoare construite din oțel-carbon, cu conținutul maxim de carbon permis de calitățile mecanice.

3.4. Protecția împotriva coroziunii prin acoperirea suprafețelor de protejat

Protecția metalelor și aliajelor prin acoperirea suprafețelor de protejat este un domeniu cu largi aplicații practice, caracterizat printr-o mare diversitate a procedurilor. Acoperirile folosite pentru protecția împotriva coroziunii sunt de două tipuri: (1) acoperiri metalice și (2) acoperiri nemetalice.

3.4.1. Acoperiri metalice

După natura metalului care se folosește pentru protecție, acoperirile metalice pot fi anodice sau catodice față de metalul de bază. În cazul în care metalul acoperitor are un potențial mai negativ decât metalul de bază, el se comportă ca un anod de sacrificiu. Dacă metalul acoperitor are un potențial mai pozitiv decât metalul de bază, el conferă protecție favorizând instalarea stării de pasivitate a metalului de bază.

Principalele metode de realizare a acoperirilor metalice sunt:

- **Metalizarea termică:** se referă la imersarea metalului ce trebuie protejat într-o baie de metal topit. Acest procedeu este aplicat în cazul zincării și cositoririi. Productivitatea este mare, dar consumul de metal este mult mai mare decât în cazul galvanizării
- **Galvanizarea:** este cel mai răspândit procedeu de acoperire cu straturi metalice. Se realizează prin depunerea electrochimică a unui metal sau aliaj pe suprafața metalului ce trebuie protejat. Are avantajul că se poate aplica pentru a depune numeroase metale și aliaje în straturi cu grosime controlată. De asemenea, poate fi controlat și aspectul exterior.
- **Pulverizarea:** unui jet de metal topit cu ajutorul aerului comprimat pe suprafața care urmează a fi protejată se aplică în cazul construcțiilor metalice de dimensiuni mari. Se obțin depozite poroase, dar aceste pot fi umplute cu diferite rășini.
- **Termodifuziunea:** constă în punerea în contact, la o temperatură potrivită, a metalului de protejat cu pulberea metalului acoperitor.

Zincul este metalul cel mai utilizat pentru acoperirea suprafeței oțelului. Prin imersare în zinc topit sunt zincate tablele folosite la acoperișurile caselor, rezervoare, dar procedeu cel mai utilizat pentru zincare este galvanizarea. Zincul protejează oțelul printr-un mecanism catodic cu anod de sacrificiu, zincul va fi anod iar oțelul catod. Prezența unor anioni (ex. carbonat) sau cationi (ex. Ca^{2+}) duce la precipitarea unor compuși greu solubili pe suprafața zincului care acționează ca un strat pasivator pe suprafața zincului.

Staniul se utilizează mai ales pentru protecția tablelor utilizate pentru confecționarea recipientelor în care se păstrează produsele alimentare. Acoperirile cu Sn se realizează atât prin imersarea în metal topit, cât și prin galvanizare. Prin cositorire la cald se obțin straturi de 1,5 – 3,75 μm , iar prin galvanizare de 0,75 – 1,5 μm . Întrucât depunerile de staniu sunt uniforme, pentru protecție sunt necesare depuneri foarte subțiri. Straturi de 1,5 μm sunt necesare doar în medii foarte agresive. Potențialul standard al cuplului Sn/Sn^{2+} este mai pozitiv decât al fierului (-0,136 V față de -0,44 V) și prin urmare staniul nu ar putea proteja fierul în calitate de anod de sacrificiu. Deoarece în majoritatea produselor alimentare Sn^{2+} este complexat, potențialul real este deplasat spre valori mai negative decât -0,44 V, astfel încât protecția este asigurată.

Aluminiul se depune pe oțel prin imersare în baie de aluminiu topit, prin metalizare, prin difuziune termică sau prin galvanizare din soluții neapoase.

Nichelul se depune pe oțel, de obicei prin galvanizare, fie direct, fie pe un strat intermediar de cupru. Straturile depuse nu trebuie să fie poroase și au o grosime de 8 – 15 μm în medii

neagresive și 40 μm în medii agresive. Pentru că în atmosferă industrială nichelul se pătează repede de obicei se acoperă cu un strat subțire de crom.

Plumbul se depune pe oțel în special prin imersare în baie de plumb topit sau prin galvanizare. Plumbuirea se face în special pentru protecția tabelor folosite la construcția rezervoarelor pentru benzina auto.

Cadmiul oferă protecție oțelului chiar și în medii foarte agresive. Aparatura de bord care funcționează în atmosferă marină se protejează prin acoperire cu un strat de cadmiu.

Cromul protejează oțelul datorită tensiunii sale pronunțate de pasivare. Aspectul depunerilor de crom este plăcut și își păstrează calitățile până la 500°C. Depunerea cromului se face prin galvanizare pentru straturile foarte subțiri, dar și prin difuziune, când se realizează straturi mai poroase, cu scop protector.

3.4.2. Acoperiri nemetalice

Acoperirile nemetalice pot fi acoperiri cu oxizi sau alți compuși ai metalului de bază sau acoperiri cu vopsele.

Oxidarea metalelor feroase pe cale chimică se realizează prin reacția dintre aliaj și hidroxid de sodiu în prezența unui oxidant corespunzător. Procedeu este cunoscut sub numele de brunare. Operațiile care se execută la brunarea aliajelor feroase sunt: curățirea pieselor prin polizare, degresare, decapare și tratare cu hidroxid de sodiu în topitură la 300 – 350 °C. Pelicula de oxize ce rezultă este uniformă și aderentă, cu o culoare neagră albăstruie, uneori cu ușoare nuanțe spre brun. Prin impregnare cu unsori sau lacuri se pot îmbunătăți proprietățile protectoare.

Oxidarea superficială a oțelului se poate face și electrochimic, prin tratament anodic.

Oxidarea superficială a aluminiului, numită și eloxare, se realizează în scop protector și decorativ și este cel mai răspândit procedeu de oxidare superficială. În contact cu atmosfera aluminiul se acoperă cu un strat de oxid cu grosime sub 1 μm care în conferă o oarecare stabilitate. Realizarea unui strat gros de oxid pe suprafață oferă o bună protecție și în plus îmbunătățește aderența vopselelor. Oxidarea superficială se poate face chimic când se obțin pelicule de 2 – 10 μm sau electrochimic când grosimea peliculelor poate atinge sute de micrometri. Eloxarea aluminiului se poate face în soluție de H₂SO₄ 10 – 20% la 15 – 30°C.

Alte metode de aplicare a unor acoperiri sunt fosfatarea (realizarea unor acoperiri pe bază de fosfați) și cromatarea (realizarea unor acoperiri pe bază de cromăți).