

# COROZIUNE ȘI METODE DE PROTECȚIE ÎMPOTRIVA COROZIUNII

## INTRODUCERE

Materialele utilizate în societate sunt supuse unui proces continuu de degradare a structurii, ca urmare a interacțiunilor cu mediul înconjurător, proces cunoscut sub numele generic de “coroziune”. Consecința coroziunii materialelor este scoaterea din uz a obiectelor sau utilajelor construite sau confecționate din aceste material. Termenul de coroziune este folosit nu numai în cazul aliajelor sau metalelor dar și al altor materiale cum sunt betoanele, masele plastice, sticla, ceramica, etc.

Obiectul cursului se referă doar la coroziunea metalelor și aliajelor metalice, atât în ceea ce privește explicarea mecanismului proceselor de coroziune, cât și elaborarea unor metode de protecție împotriva coroziunii.

Pierderile provocate de coroziune sunt imense. La nivelul anului 1985, producția mondială de oțel a atins 2200 milioane tone, din care se apreciază că s-au pierdut prin coroziune aproape 700 milioane tone, atât prin coroziune directă, dar mai ales prin scoaterea din funcțiune a obiectelor și a utilajelor confecționate din oțel. Pierderile anuale provocate de coroziune în SUA se ridică la 20 miliarde \$, în Anglia la 840 milioane \$, iar în Franța la 44 milioane \$.

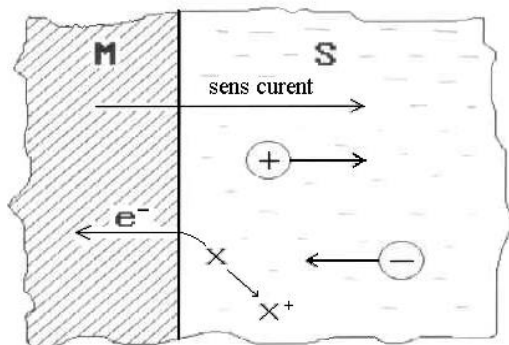
Aceste pagube enorme demonstrează necesitatea cercetării sistematice a cauzelor coroziunii și a elaborării unor mijloace eficiente de combatere a acesteia.

Efectele economice ale protecției împotriva coroziunii sunt importante. Astfel, datele referitoare la Anglia arată că aplicarea mijloacelor de protecție anticorozivă duce la economii de 40 milioane \$ în domeniul construcțiilor navale, 36 milioane \$ în construcții, și 11 milioane \$ în industria chimică.

Coroziunea este un proces electrochimic, fiind rezultatul global al unei reacții anodice de ionizare a metalului și al unei reacții catodice de reducere a ionilor de hidrogen, a oxigenului molecular sau a altui oxidant.

## Electrod

Electrodul reprezintă interfața (zona de contact) dintre un conductor de ordinul I și un conductor de ordinul II.



Reprezentarea unui electrod pe care are loc un proces de oxidare.

Considerăm o interfață metal-soluție de electrolit M/S, traversată de un curent al cărui sens convențional este de la metal la soluția de electrolit. Corespunzător acestui sens al curentului, în metal electronii se vor deplasa de la interfață spre interiorul metalului. Prin soluția de electrolit curentul electric va fi transportat de cationi, care se vor deplasa de la interfață spre interiorul soluției și de anioni, care se vor deplasa în sens invers. Pentru a asigura continuitatea trecerii curentului electric prin interfața M/S, este necesar ca ionii care ajung la interfață să cedeze electroni metalului oxidându-se.

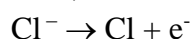
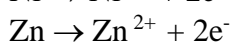
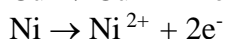
**Electrodul pe care are loc un proces de oxidare se numește ANOD.**

La fel, trecerea prin interfața M/S a unui curent cu sensul de la soluție la metal este însoțită de un proces de **reducere** (acceptare de electroni).

**Electrodul pe care are loc un proces de reducere se numește CATOD.**

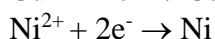
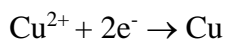
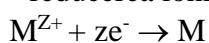
Procesele care au loc la electrozi se numesc **reacții de electrod**. Acestea pot fi reacții de **oxidare** sau de **reducere**.

Exemple de **reacții de oxidare** (cedare de electroni):

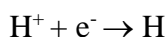


Exemple de **reacții de reducere** (acceptare de electroni):

- reducerea ionilor de metal:



- reducerea ionilor de hidrogen:



Reacțiile electrochimice de transfer de electroni, care au loc la interfața M/S, poartă numele de **reacții primare de electrod**, iar compușii rezultați - **produși primari ai reacțiilor de electrod**. De cele mai multe ori produșii primari suferă în continuare transformări chimice, fie la electrozi, fie în soluția de electrolit, numite **reacții secundare**, în urma cărora rezultă **produși secundari** ai reacțiilor de electrod.

Exemple de reacții secundare:

- includerea atomilor de metal într-o rețea cristalină,

- dimerizarea atomilor de gaz, de exemplu formarea hidrogenului gazos:  $H + H \rightarrow H_2$

**Celula electrochimică**: reprezintă sistemul format prin cuplarea a 2 electrozi, contactul între ei realizându-se prin intermediul conductorilor de ordinul II (soluțiilor).

În funcție de cauza care determină trecerea curentului electric se clasifică în două categorii:

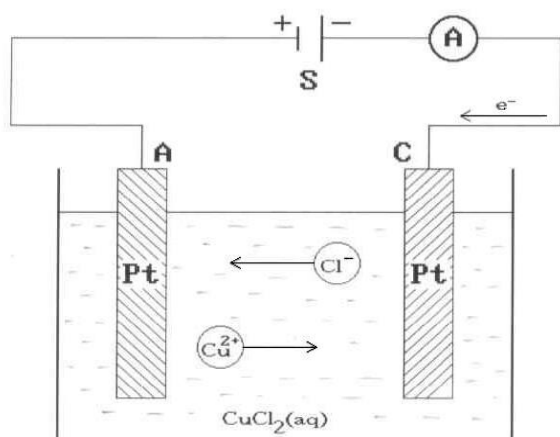
- **Celula de electroliză**
- **Elementul galvanic**

a) **Celula de electroliză:** este formată prin asocierea a doi electrozi, iar trecerea curentului electric se datorează aplicării unei tensiuni electrice exterioare. Celula de electroliză transformă energia electrică în energie chimică.

**Exemplu:**

Două plăcuțe de platină introduse într-o soluție apoasă de clorură de cupru CuCl<sub>2</sub>.

Celula de electroliză se reprezintă printr-un lanț electrochimic, în care se indică toate fazele aflate în contact: Pt / CuCl<sub>2</sub>(aq) / Pt



Celula de electroliză.

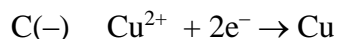
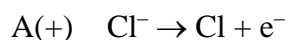
La aplicarea între cei doi electrozi a unei tensiuni continue de la sursa S, prin ampermetrul A se va observa trecerea unui curent cu sensul de la polul pozitiv la cel negativ.

Prin soluția de CuCl<sub>2</sub> curentul va fi transportat de ionii de Cu<sup>2+</sup> și Cl<sup>-</sup>.

Ionii Cu<sup>2+</sup> se deplasează spre electrodul legat la borna (-) a sursei de tensiune unde acceptă electroni, reducându-se. Electrodul legat la borna (-) a sursei este catodul, pe el are loc o reacție de reducere.

Ionii Cl<sup>-</sup> se deplasează spre electrodul legat la borna (+) a sursei de tensiune unde cedează electroni, oxidându-se. Electrodul legat la borna (+) a sursei este anodul, pe el are loc o reacție de oxidare.

**Reacțiile primare** care au loc la electrozi sunt :

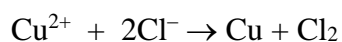


**Reacțiile secundare:**

- dimerizarea atomilor de clor (formarea moleculei de Cl<sub>2</sub>): Cl + Cl → Cl<sub>2</sub>

- includerea atomilor de cupru în rețeaua cristalină a catodului.

Prin însumarea reacțiilor care au loc la trecerea curentului electric se obține **reacția globală de celulă:**

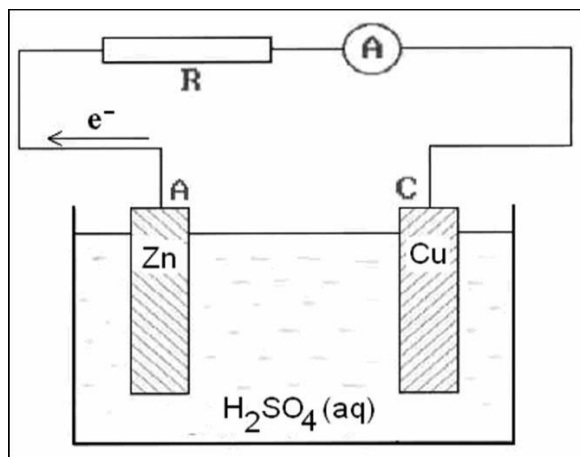


b) **Elementul galvanic** este format din doi electrozi care, atunci când sunt scurtcircuitați printr-o rezistență electrică, permit trecerea unui curent electric prin circuitul exterior, fără acțiunea unei surse exterioare de tensiune.

Generarea curentului are loc ca urmare a desfășurării spontane a reacțiilor la cei 2 electrozi, deci elementul galvanic transformă energia chimică în energie electrică.

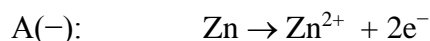
**Exemplu:** pila VOLTA, alcătuită dintr-o plăcuță de Zn și o plăcuță de Cu introduse într-o soluție de  $H_2SO_4$ .

Lanțul electrochimic:  $Zn / H_2SO_4 (aq) / Cu$



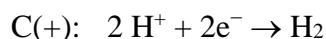
Elementul galvanic (pila Volta).

La scurtcircuitarea celor doi electrozi prin rezistența  $R$ , pe electrodul de zinc va avea loc reacția spontană de dizolvare a zincului metalic:



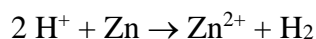
Deci, electrodul de zinc este **anodul** elementului galvanic, iar polaritatea sa va fi negativă întrucât, în urma desfășurării reacției de electrod, metalul rămâne cu un exces de electroni.

Pe electrodul de Cu are loc un proces de reducere, și anume degajarea hidrogenului:

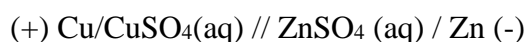


Electrodul de Cu este catodul elementului galvanic, cu polaritate pozitivă.

Reacția globală de celulă se obține prin însumarea reacțiilor de electrod:



Reprezentarea electrozilor a a celulelor electrochimice se face prin intermediul lanțului electrochimic în care sunt înșirate toate fazele aflate în contact. De exemplu elementul Daniell se reprezintă prin lanțul electrochimic:



**Potențialul absolut de electrod, notat cu  $(\Delta\phi)$**  reprezintă diferența dintre potențialul GALVANI al metalului și potențialul GALVANI al soluției:

$$\Delta\phi = \phi_M - \phi_S = \psi_M + \chi_M - \psi_S - \chi_S = \Delta\psi + \Delta\chi$$

Fiind o diferență de potențiale GALVANI, potențialul absolut de electrod  $\Delta\phi$  nu poate fi calculat și nici determinat experimental. Poate fi însă determinat în mod relativ față de un alt electrod, numit electrod de referință, cu care prin asociere formează o celulă electrochimică. Forța electromotoare (FEM) a acestei celule electrochimice reprezintă **potențialul relativ de electrod**, notat cu **E**. Se mai numește **potențial de electrod**.

Ca electrod de referință față de care se raportează potențialele tuturor electrozilor a fost ales **electrodul standard de hidrogen (ESH)**. Prin convenție se consideră că potențialul absolut al acestui electrod este zero.  $\Delta\phi_{ESH} = 0 \text{ V}$ .

Potențialele relative depind de temperatură și de activitatea componentilor, fiind date de relația lui Nernst. De exemplu pentru un electrod de ordinul I  $M/M^{z+}_{(aq)}$

*Lanțul electrochimic:*  $M/M^{z+}_{(aq)}$

*Reacția de echilibru:*  $M \Leftrightarrow M^{z+} + ze^{-}$

*Relația lui Nernst:* 
$$E_e = E^{\circ} + \frac{RT}{zF} \cdot \ln a_{M^{z+}}$$

unde:  $E$  = potențialul relativ de electrod, V

$E^{\circ}$  = potențialul normal sau standard (dacă  $t = 25^{\circ}\text{C}$ )

$R$  = constanta generală a gazelor;  $R = 8,314 \text{ J/mol K}$

$T$  = temperatura termodinamică, K

$z$  = numărul de electroni implicați în reacția de electrod

$F$  = numărul lui Faraday,  $F = 96500 \text{ C/mol}$

$a$  = activitatea ionului metalic în soluție;  $a = f \times c$  ( $f$  = factorul de activitate;  $c$  = concentrația molală, care poate fi aproximată cu concentrația molară pentru soluții diluate).

Pentru un electrod de gaz, de exemplu pentru electrodul de hidrogen

*Lanțul electrochimic:*  $\text{Pt}(\text{H}_2) / \text{H}_2(\text{g}), \text{H}^+_{(\text{aq})}$

*Reacția de echilibru:*  $2\text{H}^+ + 2e^{-} \Leftrightarrow \text{H}_2$

*Relația lui Nernst:* 
$$E_e = E^{\circ}_{\text{H}_2/\text{H}^+} + \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{H}^+}}{(p_{\text{H}_2})^{1/2}}$$

$a_{\text{H}^+}$  = activitatea protonului în soluție

$p_{\text{H}_2}$  = presiunea parțială a hidrogenului gazos

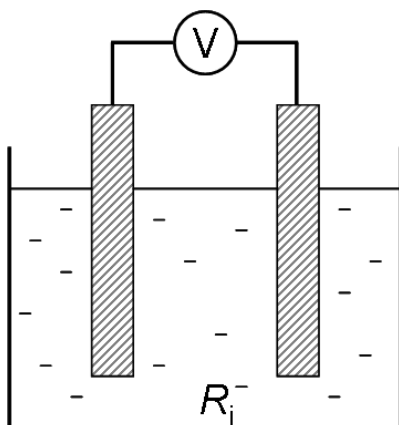
Pentru electrodul de oxigen:

*Lanțul electrochimic:*  $\text{Pt}(\text{O}_2) / \text{O}_2(\text{g}), \text{HO}^-_{(\text{aq})}$

*Reacția de echilibru:*  $\text{HO}^- \Leftrightarrow \frac{1}{2} \text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2e^{-}$

*Relația lui Nernst:* 
$$E_e = E^{\circ}_{\text{O}_2/\text{OH}^-} - \frac{RT}{F} \cdot \ln \frac{a_{\text{OH}^-}}{(p_{\text{O}_2})^{1/2}}$$

Pentru măsurarea tensiunii elementelor galvanice nu pot fi utilizate voltmetrele obișnuite (magneto-electrice) deoarece acestea, având o rezistență internă mică (de ordinul  $10^4 \Omega/\text{V}$ ), permit trecerea unor curenți de până la  $10^{-4}\text{A}$ , suficient de mari pentru a putea deplasa potențialul electrozilor de la valoarea de echilibru.



$$U_V = I \cdot R_V$$

$$I = \frac{U}{R_V + R_i}$$

$$U_V = U \frac{R_V}{R_V + R_i}$$

$R_i$  = rezistența internă a elementului galvanic

Se observă că tensiunea citită la voltmetru ( $U_V$ ) se apropie de valoarea reală  $U$  cu condiția ca  $R_V \gg R_i$ . Această condiție e îndeplinită de milivoltmetrele electronice cu impedanță de intrare mare ( $10^{10} - 10^{12} \Omega/V$ ). În acest caz, curentul ce trece în timpul măsurării forței electromotoare este prea mic pentru a putea modifica valoarea tensiunii de echilibru.

### Cinetica proceselor de electrod

Relația lui Nernst exprimă potențialul de echilibru (reversibil) al unui electrod. Dacă electrodul este traversat de curent electric potențialul acestuia se va deplasa de la valoarea de echilibru. Acest fenomen se numește *polarizare*, iar electrodul traversat de curent se numește *electrod polarizat*.

Diferența dintre potențialul electrodului polarizat și potențialul de echilibru reprezintă *suprapotențialul*  $\eta$ :

$$\eta = E_{(i)} - E_{(ech)}$$

Suprapotențialul este o măsură a vitezei procesului de electrod. Cu cât viteza este mai lentă cu atât suprapotențialul este mai mare. Cauza apariției suprapotențialului se explică prin faptul că una din etapele procesului de electrod este o etapă lentă, și pentru ca această etapă, respectiv întregul proces să se desfășoare cu o anumită viteză este necesară o energie suplimentară (suprapotențialul).

Tipul de suprapotențial depinde de tipul etapei lente. Există:

- Suprapotențial de transfer de sarcină, atunci când etapa lentă este transferul de sarcină la interfața metal / soluție de electrolit;
- Suprapotențial de transport de masă, apare atunci când etapa lentă este transportul ionilor din masa soluției spre electrod;
- Suprapotențial de cristalizare, atunci când etapa lentă este includerea atomilor de metal într-o rețea cristalină;
- Suprapotențial de reacție, atunci când etapa lentă este o reacție chimică.

Dacă procesul global de electrod este controlat din puncte de vedere cinetic de etapa de transfer de sarcină (aceasta este etapa lentă) vorbim despre suprapotențial de transfer de sarcină, iar dependența dintre curentul net care traversează electrodul și potențialul de electrod sau suprapotențial este dat de relația Butler-Volmer

$$i = i_o \left[ e^{\frac{\alpha z F}{RT} \eta} - e^{-\frac{(1-\alpha) z F}{RT} \eta} \right]$$

unde:  $i_o$  = curentul de schimb,  $\alpha$  și  $1 - \alpha$  reprezintă coeficienții de transfer în sens anodic, respectiv catodic.

Dacă procesul global de electrod este controlat de transportul de substanță, vorbim despre suprapotențial de transport de masă, de exemplu la depunerea ionilor de metal, iar curentul net care traversează electrodul are expresia:

$$i = \frac{zFD}{\delta} (c_o - c)$$

în care:  $D$  = coeficientul de difuziune,  $\text{m}^2 \text{s}^{-1}$

$\delta$  = grosimea stratului de difuziune

$c_o$  = concentrația ionilor de metal în soluție

$c$  = concentrația ionilor de metal la interfața metal/soluție

Se observă că valoarea maximă a curentului se obține atunci când concentrația ionilor lângă electrod este zero, adică atunci când toți ionii care ajung la interfață prin difuziune se și descarcă. Valoarea maximă a curentului se numește curent limită de difuziune sau simplu curent de difuziune.

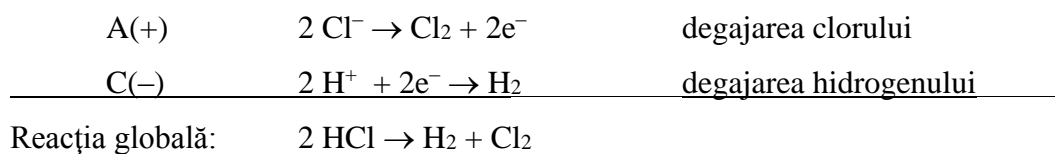
Fenomenele de polarizare se reprezintă grafic cu ajutorul **curbelor de polarizare**, care redau dependența curentului în funcție de potențial sau suprapotențial:  $i = f(E)$  sau  $i = f(\eta)$ .

### Exemplu:

#### a) Fenomene de polarizare în celule de electroliză

Considerăm o celulă de electroliză formată din doi electrozi de platină introduși în soluție de HCl. Lanțul electrochimic este: (+) Pt / HCl<sub>(aq)</sub> / Pt (-).

Reacțiile care au loc la anod și catod la trecerea curentului electric sunt:







La anod are loc procesul spontan de oxidare a zincului, iar la catod are loc depunerea cuprului metalic:

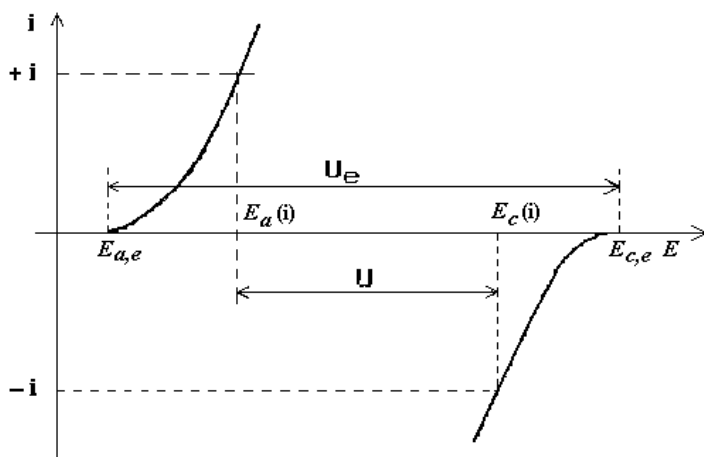
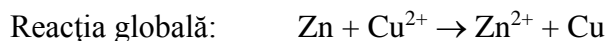


Fig. 2. Curbele de polarizare în elementul galvanic.

Pentru o anumită valoare a densității de curent  $i$ , potențialul anodului va ajunge la valoarea  $E_a$ , iar potențialul catodului va fi  $E_c$ .

$$E_a - E_{a,e} = \eta_a; \quad \eta_a > 0$$

$$E_c - E_{c,e} = \eta_c; \quad \eta_c < 0$$

Tensiunea la bornele elementului galvanic în timpul debitării curentului în circuitul exterior va fi diferența dintre potențialul catodului și potențialul anodului:  $U = E_c - E_a$ . Din grafic se observă că:

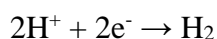
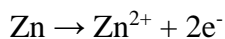
$$U = U_e - \eta_a - |\eta_c|$$

**Concluzie:** în cazul elementelor galvanice, tensiunea în timpul debitării curentului în circuitul exterior este întotdeauna mai mică decât tensiunea de echilibru:  $U < U_e$ .

## 1. Mecanisme de coroziune

### 1.1. Reprezentarea diagramelor Pourbaix

Experimental se poate constata că la introducerea Zn în soluția unui acid are loc trecerea Zn în soluție sub formă de ioni de zinc  $\text{Zn}^{2+}$ , concomitent cu degajarea hidrogenului gazos.





Reacția globală care se obține prin însumarea reacției de oxidare a zincului și a celei de reducere a ionilor de hidroniu reprezintă procesul de coroziune a zincului în mediul considerat. Cu alte cuvinte, se poate spune că s-a produs coroziunea zincului. Prin urmare, procesul de coroziune a unui metal este rezultanta a două procese simultane: un proces anodic de trecere a metalului de la starea elementară la starea oxidată și un proces catodic de reducere a unei specii oxidate, în care se consumă electronii rezultați în reacția de oxidare a metalului.

De asemenea, s-a constatat că viteza celor două procese scade cu creșterea purității zincului, cu toate acestea, oricât de pur ar fi zincul, procesele nu încetează complet. Pe baza acestei constatări s-a elaborat teoria mecanismului de coroziune prin microelemente. Conform acestei teorii, impuritățile metalice care se găsesc în zinc formează pe suprafața lui niște catozi pe care are loc reducerea ionului de hidrogen. În celelalte zone are loc ionizarea zincului și aceste zone devin anodi. Pe suprafața zincului ar funcționa astfel o mulțime de microelemente galvanice.

Deși acest mecanism de coroziune datorită microelementelor este frecvent întâlnit în practică, el reprezintă un caz particular, deoarece zincul este corodat chiar dacă este în stare pură.

În cazul zincului se poate afirma că nu existența microelementelor este cauza primară a coroziunii, ci instabilitatea termodinamică a metalului sau aliajului în condițiile date.

Pentru a delimita domeniile de potențial și pH în care un metal sau aliaj este stabil din punct de vedere termodinamic, Marcel Pourbaix a propus utilizarea **diagramelor potențial-pH** (diagrame de stabilitate termodinamică), cunoscute sub numele de **diagrame Pourbaix**.

Pentru a descrie modul în care se trasează diagramele Pourbaix, se consideră cazul particular al fierului introdus într-o soluție apoasă. Primul echilibru luat în considerare este dat de ecuația:



Pe diagrama  $E=f(\text{pH})$  echilibrul dat de ecuația (2.1) este reprezentat printr-o dreaptă paralelă cu abscisa, întrucât echilibrul considerat nu depinde de pH.

Conform relației lui Nernst, potențialul reversibil asociat echilibrului (2.1) este:

$$E = E_{\text{Fe/Fe}^{2+}}^{\circ} + \frac{RT}{2F} \ln a_{\text{Fe}^{2+}}$$

Dacă activitatea ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  este 1, potențialul reversibil este egal, la temperatura de 25°C, cu potențialul standard al cuplului  $\text{Fe/Fe}^{2+}$ :

$$E = E_{\text{Fe/Fe}^{2+}}^{\circ} = -0,44 \text{ V}$$

În acest caz echilibrul (2.1) se reprezintă pe diagrama  $E=f(\text{pH})$  printr-o paralelă la abscisă având ordonata la  $-0,44 \text{ V}$  (fig.1.2a). Prin urmare, dacă fierul este introdus într-o soluție apoasă și este polarizat la  $-0,44 \text{ V}$ , de exemplu la un  $\text{pH} = 3$ , acesta va trimite ioni  $\text{Fe}^{2+}$  în soluție până când activitatea lor va deveni 1. Se poate aprecia că în aceste condiții fierul este corodat.

Dacă se impune ca activitatea ionilor  $\text{Fe}^{2+}$  din soluție să ajungă la cel mult  $10^{-2} \text{ mol L}^{-1}$ , potențialul la care trebuie polarizat fierul este:

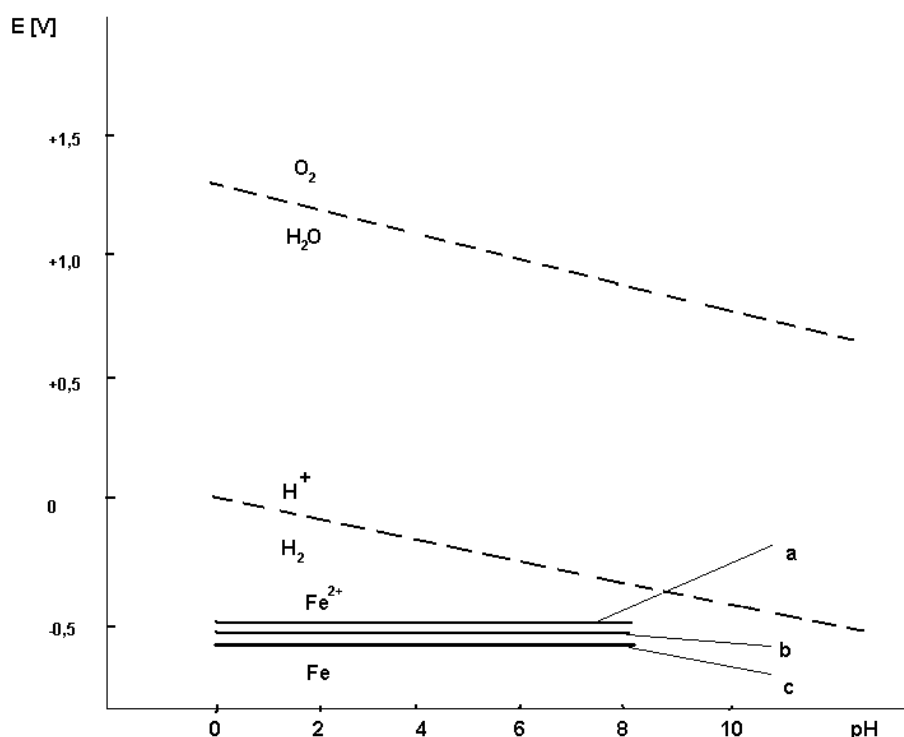
$$E = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-2} = -0,499 \text{ V}$$

În acest caz dependența  $E=f(pH)$  este reprezentată de dreapta b. Deci, dacă fierul este polarizat la un potențial de  $-0,499$  V, acesta va trimite în soluție ioni  $Fe^{2+}$  până când activitatea lor va ajunge la  $10^{-2}$  mol  $L^{-1}$ . Și în această situație se poate aprecia că fierul va fi corodat.

Pentru a putea aprecia starea de stabilitate a unui metal, aliaj sau orice alt material solid s-a adoptat o limită convențională a activității ionilor din soluția cu care este în contact solidul considerat. Se consideră că o substanță solidă este rezistentă la coroziune dacă activitatea ionilor pe care îi trimite în soluție nu depășește  $10^{-6}$  mol  $L^{-1}$ . Limita de potențial la care fierul devine stabil într-o soluție apoasă va fi:

$$E = -0,44 + \frac{0,059}{2} \lg 10^{-6} = -0,614 \text{ V}$$

Pe diagrama Pourbaix (fig.2.1) se reprezintă printr-o paralelă cu abscisa la  $-0,614$  V, curba (c), care reprezintă limita de stabilitate a fierului. În mod arbitrar se consideră că în soluție apoasă sub  $-0,614$  V fierul este stabil, iar peste  $-0,614$  V devine instabil.



Condiția necesară ca un metal să se corodeze este ca, în condiții date de potențial și pH, concomitent cu reacția de ionizare a metalului să se poată desfășura și o reacție de reducere. În soluții apoase, procesele de reducere care pot avea loc sunt:

a) reducerea ionilor de hidroniu:



Potențialul reversibil asociat echilibrului (2.2), la presiune atmosferică și temperatura de  $25^\circ C$ , este:

$$E = -0,059pH$$

Pe grafic, potențialul de mai sus este reprezentat printr-o dreapta cu panta  $-0,059$ , având ordonata la origine zero (d). În domeniul situat deasupra dreptei (d) sunt stabili ionii  $H^+$ , iar sub dreapta (d) este stabil hidrogenul molecular.

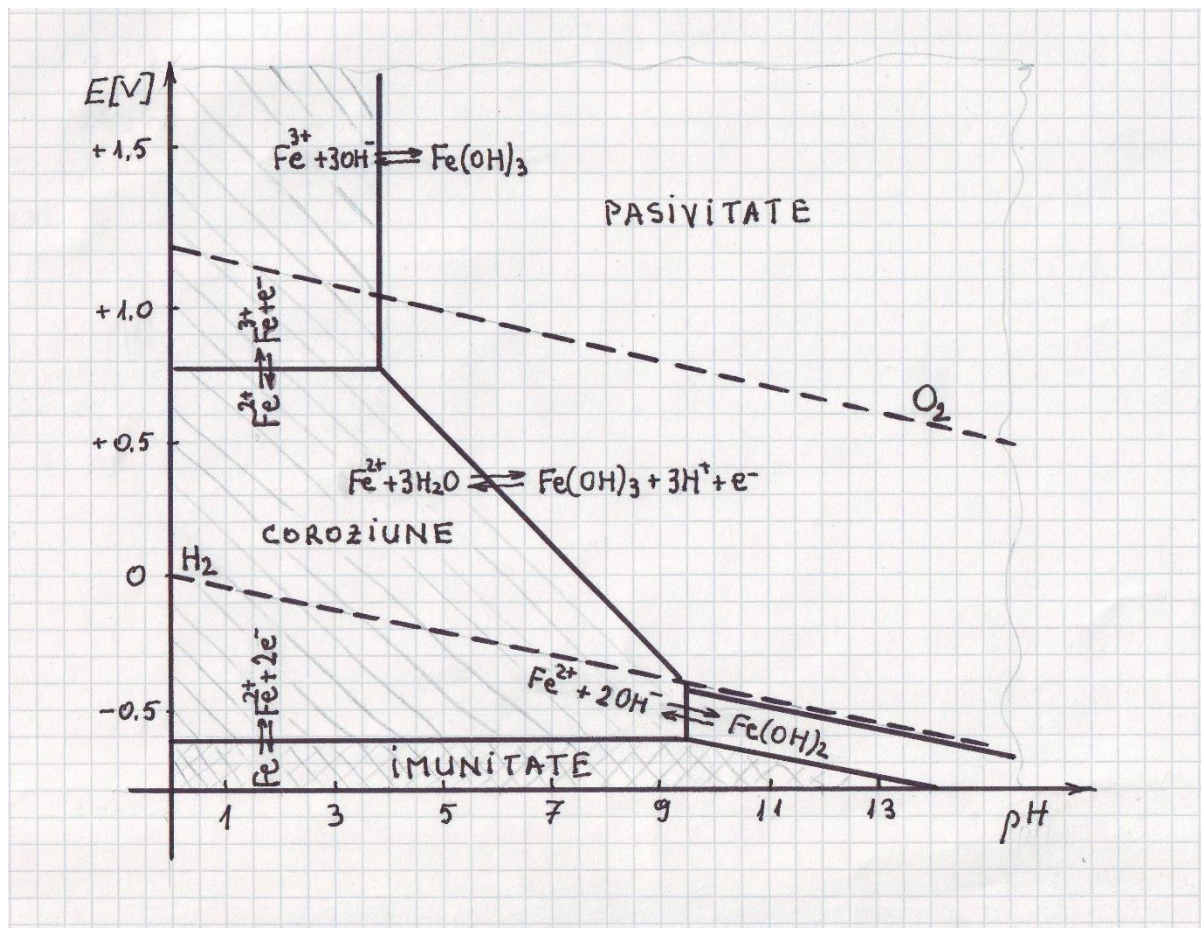
b) reducerea oxigenului:



Potențialul reversibil asociat echilibrului (2.3), la 25°C și 1 atm, este:

$$E = 1,229 - 0,059\text{pH}$$

Pe grafic se reprezintă printr-o dreaptă (e), având panta  $-0,059$  și ordonata la origine  $+1,229$ .



Pe baza criteriului de stabilitate adoptat se pot defini domeniile de stabilitate pentru toți compușii care pot exista în sistemul Fe-H<sub>2</sub>O.

De exemplu, precipitatul Fe(OH)<sub>2</sub> se consideră stabil în domeniul în care ionii Fe<sup>2+</sup> pe care îi trimite în soluție nu depășesc activitatea de 10<sup>-6</sup> mol L<sup>-1</sup>. Echilibrul dintre hidroxidul de fier (II) și ionii Fe<sup>2+</sup> este dat de ecuația:



Produsul de solubilitate al hidroxidul de fier (II) este:

$$K_s = [\text{Fe}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 1,8 \cdot 10^{-15}$$

Concentrația ionilor de hidroxil se exprimă funcție de concentrația ionilor de hidrogen, pe baza produsului ionic al apei:

$$K_w = [\text{H}^+][\text{OH}^-] = 10^{-14} \text{ (la temperatura de } 25^\circ\text{C)}$$

Ținând cont de faptul că la limita de stabilitate  $[Fe^{2+}] = 10^{-6} \text{ mol L}^{-1}$ , se obține:

$$10^{-6} \cdot \left( \frac{10^{-14}}{[H^+]} \right)^2 = 1,8 \cdot 10^{-15}$$

din care rezulta:

$$[H^+] = 2,36 \cdot 10^{-10}$$

Pentru limita de stabilitate a hidroxidului de fier(II) se obține dreapta:

$$pH = -\lg [H^+] = -\lg 2,36 \cdot 10^{-10} = 9,6$$

Rezultă că, pe diagrama Pourbaix, echilibrul (2.4) va fi reprezentat de o paralelă la ordonata la  $pH = 9,6$ .

Un alt echilibru care trebuie luat în considerare în sistemul Fe-H<sub>2</sub>O este cel dintre ionii Fe<sup>3+</sup> și Fe<sup>2+</sup>:



Pentru care potențialul reversibil, dat de relația lui Nernst, este:

$$E = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{Fe^{3+}}}{a_{Fe^{2+}}} \quad (2.6)$$

Dacă activitățile speciilor ionice Fe<sup>3+</sup> și Fe<sup>2+</sup> sunt egale, atunci echilibrul (2.5) este dat de ecuația:

$$E = E^o = +0,77$$

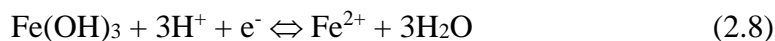
care reprezintă o paralelă cu abscisa, având ordonata la +0,77.

Pentru echilibrul dintre hidroxidul de fier (III) și ionii Fe<sup>3+</sup>:



Dreapta care reprezintă limita de stabilitate se obține similar echilibrului (2.4). Având în vedere faptul că produsul de activitate al hidroxidului de fier (III) este  $3,8 \cdot 10^{-38}$ , se obține limita de stabilitate la  $pH = 3,88$ .

Pentru echilibrul dintre ionii Fe<sup>2+</sup> și hidroxidul de fier (III):

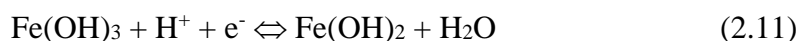
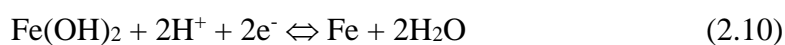


ecuația lui Nernst este:

$$E = E^o + \frac{RT}{F} \ln \frac{a_{H^+}^3}{a_{Fe^{2+}}} = E^o - \frac{RT}{F} \ln a_{Fe^{2+}} + \frac{RT}{F} \ln a_{H^+}^3 \quad (2.9)$$

din care rezultă că dreapta care reprezintă echilibrul are panta egală cu -0,177 V.

De asemenea, trebuie luate în considerare și echilibrele:



pentru care se obțin drepte cu aceeași pantă: -0,059 V.

Au fost reprezentate astfel majoritatea echilibrelor care se pot instala în sistemul Fe - H<sub>2</sub>O (fig.2.2).

Pe diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe - H<sub>2</sub>O se disting trei domenii distincte:

- domeniul de stabilitate, în care fierul nu este corodat,
- domeniul de coroziune, în care fierul este corodat, fiind stabili ionii Fe<sup>3+</sup> și Fe<sup>2+</sup>, acceptorul de electroni este ionul H<sup>+</sup> sau oxigenul molecular,
- domeniul de pasivitate, în care fierul, deși instabil, se acoperă cu o peliculă care limitează ionizarea în continuare a fierului.

Principala limitare a diagramelor Pourbaix este că ele oferă numai informații despre posibilitatea desfășurării procesului de coroziune dar nu oferă informații despre viteza procesului de coroziune.

## 1.2. Coroziunea omogenă

Experimental se poate constata că, în cazul coroziunii zincului de înaltă puritate în soluție de acid clorhidric, degajarea hidrogenului are loc uniform pe întreaga suprafață a metalului, la fel evoluând și procesul de ionizare a zincului. O astfel de posibilitate de desfășurare a coroziunii este cunoscută sub numele de **coroziune omogenă**.

Coroziunea omogenă reprezintă procesul de coroziune care se desfășoară pe întreaga suprafață a metalului, fără ca zonele anodice să fie separate de zonele catodice.

Atunci când procesul catodic cuplat cu ionizarea metalului este reducerea ionilor de hidrogen procesul global a fost denumit **coroziune cu depolarizare de hidrogen**.

Atunci când procesul catodic cuplat cu ionizarea metalului este reducerea O<sub>2</sub> dizolvat procesul se numește **coroziune cu depolarizare de oxigen**.

### 1.2.1. Coroziunea omogenă cu depolarizare de hidrogen

Considerăm un metal M în contact cu o soluție apoasă acidă ce conține ionii metalului M<sup>Z+</sup>. La interfața M/M<sup>Z+(aq)</sup> se stabilește un echilibru dinamic, adică numărul de ioni M<sup>Z+</sup> ce trec de la metal în soluție este egal cu numărul de ioni M<sup>Z+</sup> în sens invers.



Echilibrul global reprezintă suma a două reacții parțiale:

- Reacția de oxidare:  $M \rightarrow M^{Z+} + ze^{-}$  (viteza parțială  $i_{a1}$ )
- Reacția de reducere:  $M^{Z+} + ze^{-} \rightarrow M$  (viteza parțială  $i_{c1}$ )

La echilibru, curentul parțial anodic este egal cu curentul parțial catodic, această valoare reprezentând curentul de schimb  $i_0$ . Curentul net prin interfață este zero.

$$i_{a1} = |i_{c1}| = i_{o1} \quad \text{și} \quad i_{a1} + i_{c1} = 0$$

Dar soluția apoasă conține ioni de hidrogen iar în urma coroziunii rezultă hidrogen gazos H<sub>2</sub>. În aceste condiții la interfață se poate stabili și un alt echilibru, între H<sup>+</sup> și H<sub>2</sub>, constituit din două reacțiile parțiale:

- Reacția de oxidare:  $H_2 \rightarrow 2H^{+} + 2e^{-}$  (viteza parțială  $i_{a2}$ )

- Reacția de reducere:  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$  (viteza parțială  $i_{c2}$ )

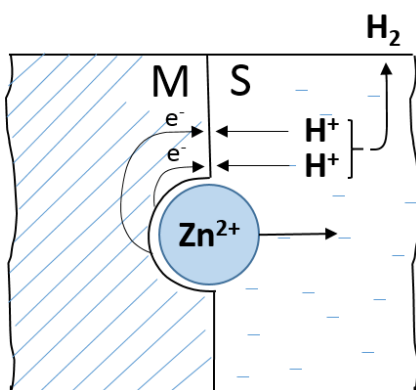
La echilibru:

$$i_{a2} = |i_{c2}| = i_{o2} \quad \text{și} \quad i_{a2} + i_{c2} = 0$$

Pentru o astfel de interfață pe care se pot stabili ambele echilibre, condiția globală de echilibru este ca suma curenților parțiali anodici să fie egală cu suma curenților parțiali catodici:

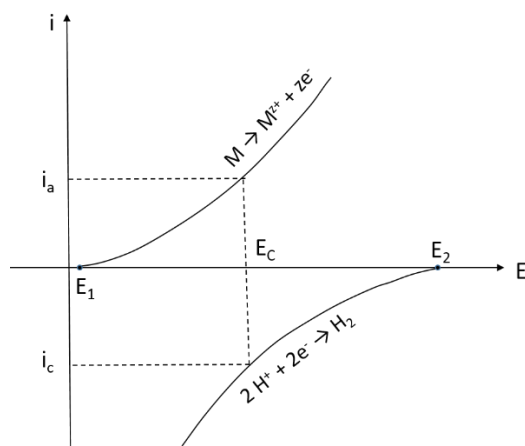
$$i_{a1} + i_{a2} = i_{c1} + i_{c2}$$

Această egalitate poate fi respectată și dacă  $i_{a1} \neq i_{c1}$  și  $i_{a2} \neq i_{c2}$ . De exemplu, dacă  $i_{a1} > i_{c1}$  atunci, pentru a respecta egalitatea, trebuie ca  $i_{a2} < i_{c2}$ . Deci, dacă viteza procesului de dizolvare a zincului este mai mare decât viteza procesului invers de reducere a zincului, este obligatoriu ca viteza procesului de formare a  $\text{H}_2$  să fie mai mare decât viteza de oxidare a  $\text{H}_2$ . Macroscopic se observă corodarea zincului (ionizarea zincului) concomitent cu degajarea hidrogenului.



Potențialul de echilibru al interfeței, numit potențial de coroziune se stabilește la acea valoare la care curentul exterior este zero, deci curentul anodic de ionizare a metalului este egal cu curentul catodic de degajare a hidrogenului.

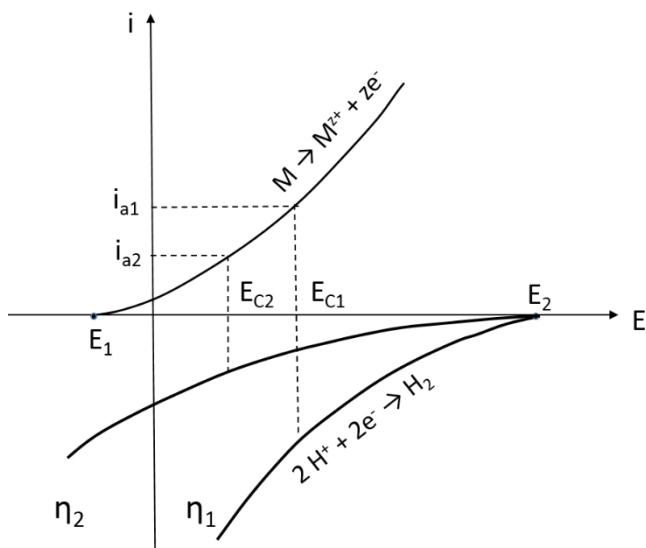
Curentul anodic reprezintă o măsură a vitezei procesului de coroziune. Cu cât curentul anodic este mai mare, cu atât viteza de coroziune este mai mare.



### 1.2.2. Factorii care influențează viteza de coroziune

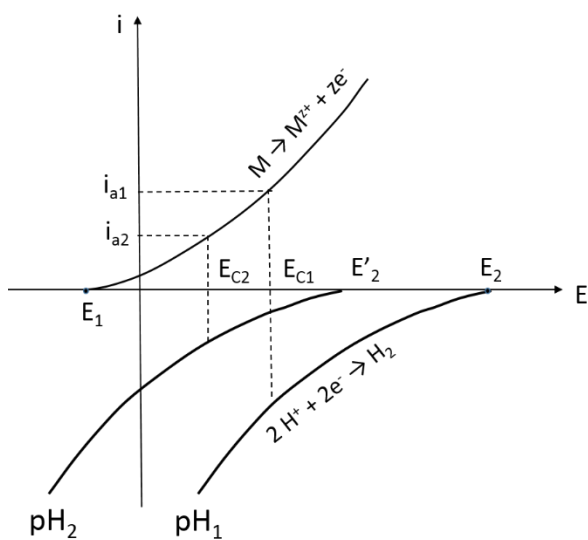
O imagine a sensului în care este influențată viteza de coroziune este dată de reprezentarea curbelor de polarizare.

#### a) Influența suprapotențialului de degajare a hidrogenului



Se observă că, dacă suprapotențialul de degajare a hidrogenului este mare ( $\eta_2 > \eta_1$ ), potențialul de coroziune se deplasează spre valori mai negative ( $E_{c2} < E_{c1}$ ). În același timp se observă o scădere importantă a vitezei de coroziune ( $i_{a2} < i_{a1}$ )

### **b) Influența pH-ului**



Se observă că, creșterea pH-ului are ca efect deplasarea potențialului de echilibru spre valori mai negative ( $E = E^{\circ} - 0,059 \text{ pH}$ ). Creșterea pH-ului ( $\text{pH}_2 > \text{pH}_1$ ) duce la deplasarea potențialului de coroziune spre valori mai negative ( $E_{c2} < E_{c1}$ ) și la scăderea curentului de coroziune ( $i_{a2} < i_{a1}$ ). Aceste considerații sunt valabile numai pentru domenii limitate de pH în care nu se modifică mecanismul procesului de coroziune.

Exemple tipice de coroziune omogenă cu depolarizare de hidrogen sunt reprezentate de atacul coroziv al soluției de acid clorhidric asupra oțelurilor carbon sau al soluției de hidroxid de sodiu asupra aluminiului, în absența oxigenului dizolvat.



### 1.2.3. Coroziunea omogenă cu depolarizare de oxigen

Din diagrama Pourbaix pentru sistemul Fe – H<sub>2</sub>O se observă că, pe lângă reacția de degajare a hidrogenului, un alt proces catodic cuplat ce poate avea loc concomitent cu ionizarea fierului este reducerea oxigenului dizolvat.

În cazul în care procesul catodic cuplat cu reacția anodică de ionizare a metalului este reducerea O<sub>2</sub> dizolvat, vorbim de **coroziune omogenă cu depolarizare de oxigen**.

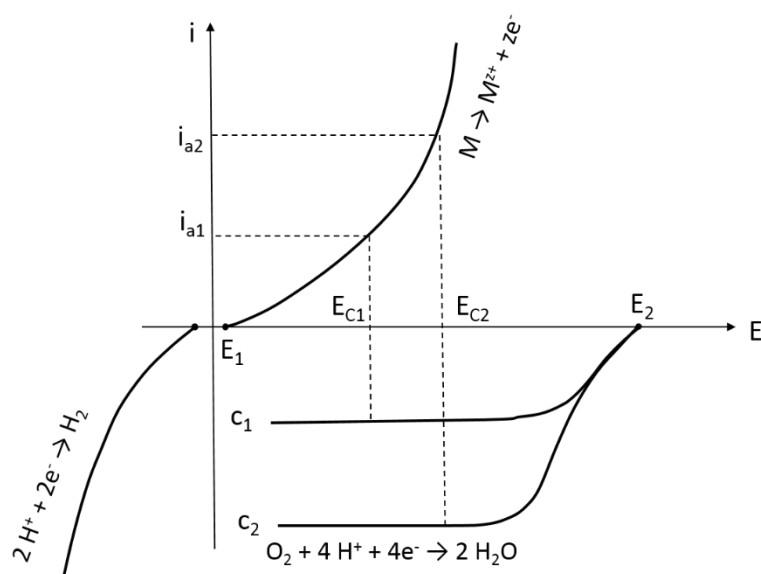
Această situație se întâlnește frecvent în practică, deoarece oxigenul se găsește dizolvat în mediile apoase în care se produce coroziunea.

Potențialul de reducere al oxigenului este cu mult mai pozitiv decât potențialul de degajare a hidrogenului, prin urmare este de așteptat ca prezența oxigenului să intensifice ionizarea metalului.

$$E_{H_2/H^+} = E^{\circ}_{H_2/H^+} - 0,059 \text{ pH} = 0 - 0,059 \text{ pH}$$

$$E_{O_2/H_2O} = E^{\circ}_{O_2/H_2O} - 0,059 \text{ pH} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$$

Forma curbei de polarizare pentru reducerea oxigenului depinde de concentrația acestuia în soluție și de toți factorii care influențează concentrația oxigenului dizolvat. Cei mai importanți sunt temperatura, agitarea și presiunea parțială a O<sub>2</sub> deasupra soluției. Curba de polarizare pentru reducerea oxigenului prezintă un **curent limită** proporțional cu concentrația oxigenului dizolvat.

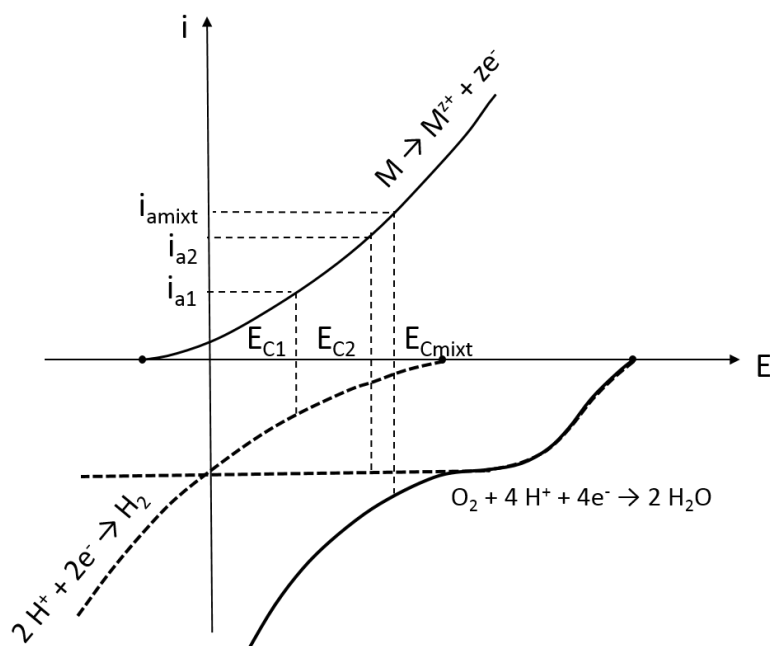


Din curbele de polarizare se constată că mărirea concentrației oxigenului dizolvat ( $c_2 > c_1$ ) duce la deplasarea potențialului de coroziune spre valori mai pozitive ( $E_{c2} > E_{c1}$ ), iar viteza de corziune crește ( $i_{a2} > i_{a1}$ ).

Se mai poate observa că, în prezența oxigenului pot fi corodate și metale ce nu se corodează cu depolarizare de hidrogen (metale mai nobile decât hidrogenul). Este cunoscut cazul cuprului ( $E^{\circ}_{Cu/Cu^{2+}} = 0,354 \text{ V}$ ), care este stabil în soluție de acid sulfuric în absența oxigenului. În schimb, barbotarea în soluție a unui curent de oxigen sau aer va avea ca efect corodarea cuprului.

Dacă potențialul reversibil al hidrogenului este mai pozitiv decât potențialul reversibil al metalului (metalele mai puțin nobile decât hidrogenul), atunci procesul de coroziune va avea

loc cu depolarizare mixtă de hidrogen și oxigen. În acest caz curentul de coroziune este mai mare decât în cazul coroziunii cu depolarizare de hidrogen sau oxigen.



O altă substanță care poate fi luată în considerare ca depolarizant este dioxidul de sulf, datorită prezenței în atmosferă, de unde ajunge în stratul de umiditate de pe suprafața construcțiilor metalice. Majoritatea dioxidului de sulf din atmosferă provine din arderea combustibililor fosili. Cantitatea de dioxid de sulf din atmosferă se menține la cote alarmante, mai ales în mediul industrial, în pofida măsurilor de limitare a conținutului de sulf în combustibilii lichizi.

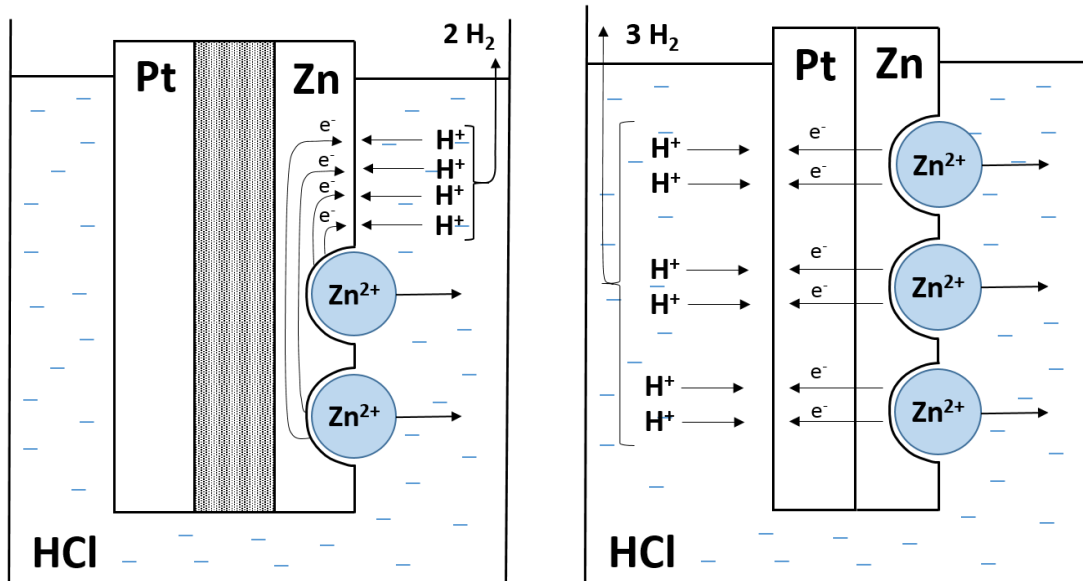
Este cunoscut efectul dioxidului de sulf de mărire a vitezei de coroziune a unor metale, cum sunt fierul, cuprul și zincul. Acesta este explicat, pe de o parte, prin scăderea pH-ului odată cu dizolvarea dioxidului de sulf și formarea acidului sulfuros, sau prin posibilitatea de reducere a dioxidului de sulf și funcționarea acestuia ca depolarizant catodic. Trebuie subliniat faptul că solubilitatea dioxidului de sulf în apă este cu trei ordine de mărime mai mare decât solubilitatea oxigenului.

### 1.3. Coroziunea eterogenă

**Coroziunea eterogenă**, numită sugestiv și **coroziune galvanică** este rezultatul neomogenităților de compoziție care apar pe suprafața metalului sau al punerii în contact a două metale sau aliaje diferite într-un mediu agresiv.

Pentru a exemplifica mecanismul coroziunii eterogene se consideră două plăcuțe confecționate dintr-un metal nobil (Pt) respectiv un metal activ (Zn). Se pot distinge două cazuri:

a) **Plăcuța de Pt și plăcuța de Zn sunt izolate între ele** și se introduc într-o soluție de acid clorhidric HCl. Se constată că plăcuța de Zn se corodează cu depolarizare de hidrogen, în timp ce pe plăcuța de Pt nu se observă desfășurarea nici unui proces.



(a) coroziune omogenă

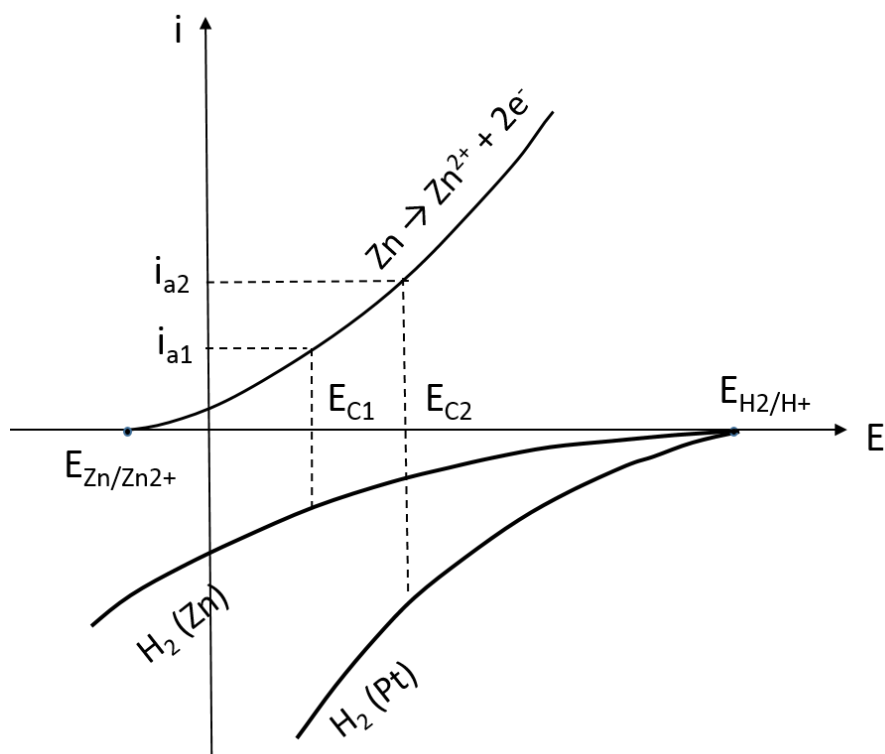
(b) coroziune eterogenă

b) **Plăcuța de Pt și plăcuța de Zn sunt în contact direct.** Se constată intensificarea procesului de coroziune a Zn, iar procesul catodic de degajare a hidrogenului nu se va mai desfășura pe plăcuța de Zn ci pe cea de Pt.

Această modalitate de desfășurare a procesului de coroziune, în care zona anodică de ionizare a metalului este separată de zona catodică, se numește coroziune eterogenă.

Prin punerea în contact a celor două metale în soluția acidă se realizează un element galvanic în care metalul nobil (Pt) este catodul, pe care are loc procesul de reducere a ionilor de hidrogen H<sup>+</sup> cu formarea de hidrogen gazos H<sub>2</sub>. Zn este anodul elementului galvanic și pe el are loc procesul de ionizare sau oxidare a zincului metalic.

Intensificarea procesului de coroziune a Zn prin punerea în contact cu Pt poate fi explicată cu ajutorul curbelor de polarizare. Dacă cele două metale nu sunt în contact direct, potențialul zincului se stabilește la valoarea  $E_{c1}$ , la care viteza coroziunii omogene cu depolarizare de hidrogen este  $i_{a1}$ . La punerea în contact a celor două metale, având în vedere că suprapotențialul de degajare a hidrogenului pe platină este mult mai mic decât pe zinc, potențialul de coroziune se va deplasa spre valori mai pozitive ( $E_{c2}$ ) ceea ce are ca efect mărirea vitezei de coroziune ( $i_{a2} > i_{a1}$ ). Acesta este mecanismul de desfășurare a coroziunii eterogene (galvanice).



Dacă în experiența anterioară se iau două metale active, fierul și zincul, se va constata că, dacă nu sunt în contact direct, atât fierul cât și zincul se vor coroda cu depolarizare de hidrogen. La punerea în contact a plăcuțelor metalice, viteza de coroziune a fierului se va micșora, iar viteza de coroziune a zincului va fi accelerată. În același timp, volumul de hidrogen degajat pe fier va crește, iar pe zinc va scădea. Un caz real este coroziunea zincului impurificat cu fier. Deoarece suprapotențialul de degajare a hidrogenului pe Fe este mai mic decât pe Zn, existența Fe ca impuritate în Zn va determina accelerarea coroziunii metalului de bază.

Testele efectuate pe plăcuțe de zinc puse în contact cu diferite metale în soluție de clorură de sodiu 3,5 % au arătat o creștere substanțială a vitezei de coroziune a zincului față de viteza de coroziune cu depolarizare de hidrogen a aceluiași metal în același mediu: 101  $\mu\text{m}/\text{an}$  (tabelul 2.1). Vitezele de coroziune prezentate au fost calculate pe baza pierderilor de masă, în soluția dată, timp de 24 h la temperatura ambiantă.

Tabelul 2.1. Viteza coroziunii galvanice a zincului în contact cu diferite metale în soluție de NaCl 3,5 %.

Metalul cu care este în contact	Viteza de coroziune a zincului [ $\mu\text{m}/\text{an}$ ]	Factorul de accelerare al vitezei de coroziune a zincului*
Cu	1450	14,4
Ni	1390	13,8
Sn	810	8,0
Oțel inoxidabil	705	7,0
Cd	660	6,5

\*Raportul dintre viteza de coroziune galvanică a zincului și viteza de coroziune omogenă a zincului cu depolarizare de hidrogen.

Așa cum era de așteptat, intensificarea coroziunii zincului este proporțională cu diferența dintre potențialul reversibil al zincului și cel al metalului cu care este în contact.

O comportare asemănătoare se poate constata și în cazul oțelului carbon, care în soluție de clorură de sodiu 3,5 % are o viteză de coroziune de 90 μm/an (tabelul 2.2).

Tabelul 2.2. Viteza coroziunii galvanice a oțelului în contact cu diferite metale în soluție de NaCl 3,5 %.

Metalul cu care este în contact	Viteza de coroziune a oțelului [μm/an]	Factorul de accelerare al vitezei de coroziune a oțelului*
Cu	1260	14,0
Ni	1050	11,7
Oțel inoxidabil	625	6,94
Sn	581	6,46
Cd	38	0,42
Zn	14	0,16

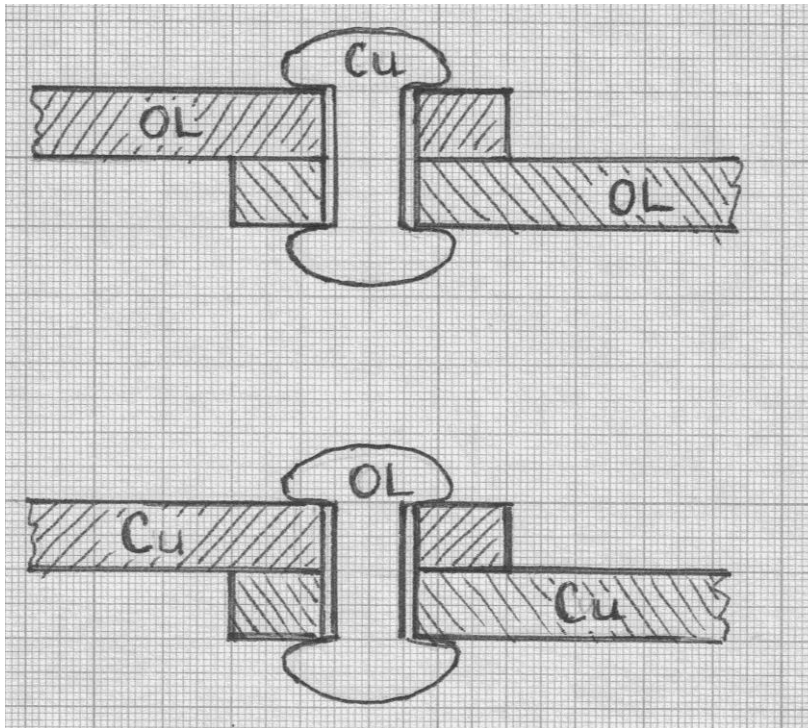
\* Raportul dintre viteza de coroziune galvanică a oțelului și viteza de coroziune omogenă a oțelului cu depolarizare de hidrogen.

În cazul contactului cu cadmiul și zincul, se constată o micșorare sensibilă a vitezei de coroziune a oțelului.

În practică sunt întâlnite frecvent cazuri în care coroziunea are loc atunci când se pun în contact două elemente diferite. Un exemplu este cazul asamblărilor cu șuruburi sau nituri, atunci când acestea sunt confecționate din alt material decât metalul de bază, cum ar fi situația în care piesele îmbinate sunt confecționate din oțel, iar nitul din cupru.

În contact cu umiditatea din atmosferă sau într-o soluție de electrolit, ia naștere un element galvanic în care cuprul va fi catod, iar oțelul anod, care se va coroda. Întrucât suprafața catodului este mult mai mică decât cea a anodului, degajarea hidrogenului ca avea loc cu un suprapotențial foarte mare, ceea ce va conduce la micșorarea curentului galvanic și, implicit, la reducerea vitezei de coroziune a oțelului. Dar atacul asupra fierului nu va afecta piesele în profunzime întrucât se desfășoară pe o suprafață foarte mare. Se poate prevedea că, în aceste condiții, o asemenea îmbinare va rezista mult timp, dar asemenea situații pot fi lesne evitate.

Cu totul alta este situația în care piesele din figura următoare sunt confecționate din cupru, iar nitul este din oțel. În acest caz, procesul de reducere se desfășoară cu polarizare mică datorită suprafeței catodice mari, ceea ce stimulează procesul de coroziune, iar ionizarea fierului are loc pe o suprafață limitată, fapt care conduce la corodarea rapidă a nitului de fier și compromiterea îmbinării.



În practică aceste situații trebuie evitate prin folosirea de materiale identice.

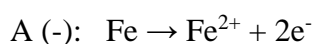
În cazul sudurilor nu se poate evita diferența dintre materialul de bază și sudură. În aceste situații, materialul electrodului cu care se execută sudura se alege astfel încât sudura să devină catodul elementului galvanic, iar metalul de bază să fie anodul. Astfel, suprafața catodului fiind mică, procesul va decurge cu polarizare mare, ceea ce înseamnă micșorarea vitezei de coroziune a metalului de bază.

### 1.3.1. Coroziunea datorată aerației diferențiate

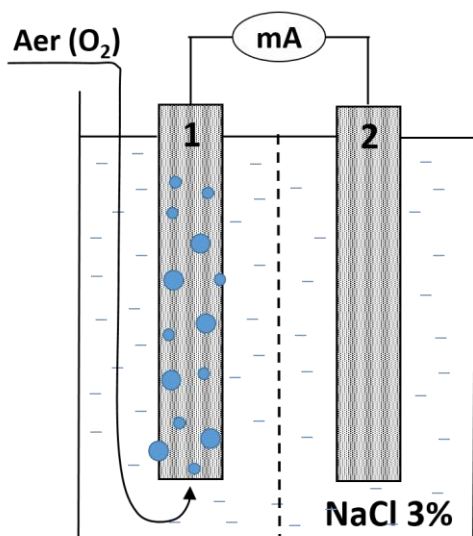
Un alt exemplu de coroziune eterogenă este coroziunea datorată aerației diferențiate. Acest tip de coroziune se poate pune în evidență prin următoarea experiență:

Într-un vas cu două compartimente separate printr-o diafragmă se introduce o soluție de NaCl 3%. În fiecare compartiment se introduce câte o bară confecționată din oțel. Se realizează astfel doi electrozi identici. Dacă cei doi electrozi se leagă între ei (se scurtcircuitează) se constată că prin circuitul exterior nu trece nici un curent.

Dacă însă în soluția de electrolit din compartimentul 1 se suflă aer, atunci se va observa trecerea unui curent electric cu sensul de la electrodul 1, prin circuitul exterior, la electrodul 2. Conform acestui sens al curentului, înseamnă că electrodul 1 este catodul elementului galvanic (polul pozitiv) pe care are loc un proces de reducere, iar electrodul 2 este anodul (polul negativ) pe care are loc un proces de oxidare. Pe catod are loc reacția de reducere a oxigenului dizolvat, iar pe anod reacția de ionizare a fierului.



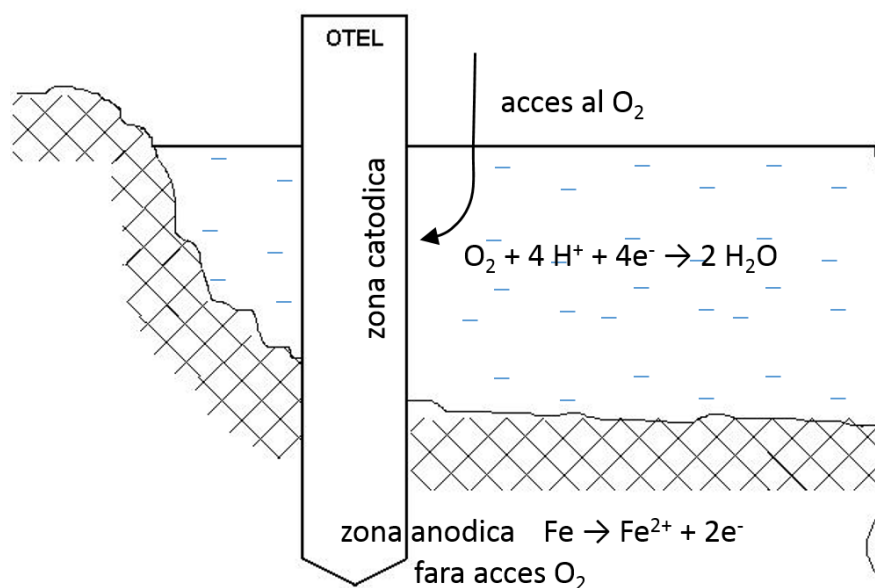
Prin urmare, aerația diferențiată va fi cauza coroziunii barei de oțel din compartimentul 2.



Datorită accesului diferențiat al aerului la două porțiuni diferite ale unei construcții metalice poate avea loc fenomenul de coroziune.

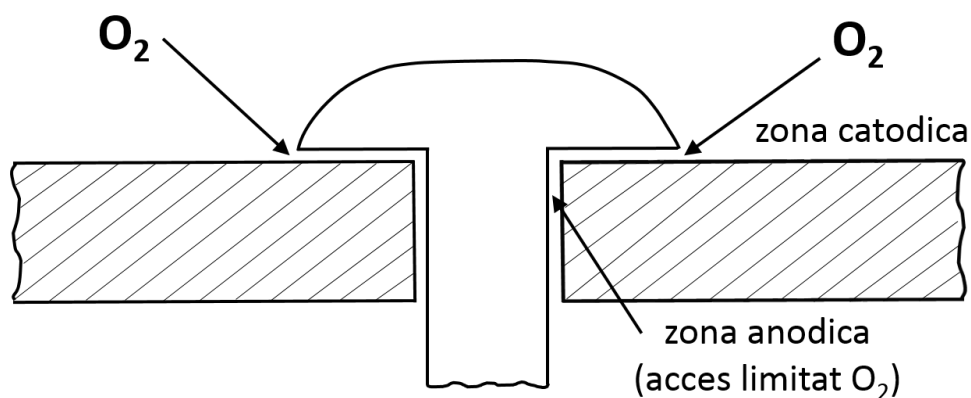
În practică, acest tip de coroziune poate fi întâlnit în cazul pilonilor de oțel utilizați la construcția podurilor, a instalațiilor portuare sau a platformelor de foraj.

Pilonii au zone care se găsesc în apă și zone care se găsesc în sol. Pe zona aflată în apă are acces oxigenul din atmosferă, prin urmare partea din apă va funcționa ca zonă catodică pe care are loc reacția de reducere a oxigenului. Pe partea aflată în sol oxigenului nu mai are acces, iar aceasta va fi zona anodică unde se produce coroziunea fierului. Rezultatul va fi corodarea pilonului de oțel pe porțiunile situate în adâncime și, în mod special, pe porțiunea îngropată. Pagubele care pot fi provocate de acest tip de coroziune pot fi foarte mari, în condițiile în care părțile atacate sunt greu accesibile controlului periodic. Viteza de coroziune este influențată de viteza de curgere a apei, care favorizează accesul oxigenului, accelerând coroziunea și de temperatură, a cărei scădere duce la creșterea solubilității oxigenului în apă, deci la creșterea coroziunii.



Un alt exemplu de coroziune datorată aerației diferențiate este întâlnit în cazul asamblărilor cu șuruburi sau nituri. Stratul de umiditate poate pătrunde adânc sub nit, în schimb accesul

oxigenului este limitat. Astfel, zonele interioare vor fi zone anodice unde va avea loc coroziunea metalului. Zonele exterioare, cu un acces mai bun al aerului, vor fi zone catodice pe care are loc reducerea oxigenului. Coroziunea la care e supus nitul poate duce la distrugerea acestuia.



#### 1.4. Alte mecanisme de coroziune

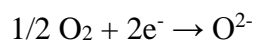
##### 1.4.1. Coroziunea în gaze uscate care conțin oxigen

În contact cu oxigenul, mai ales la temperaturi ridicate, orice metal comun se acoperă cu un strat de oxid.

Pentru formarea oxidului trebuie să aibă loc ionizarea metalului conform reacției

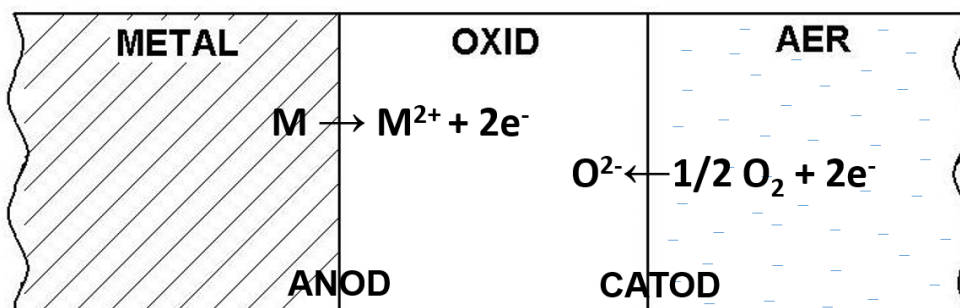


Precum și formarea ionului oxid:



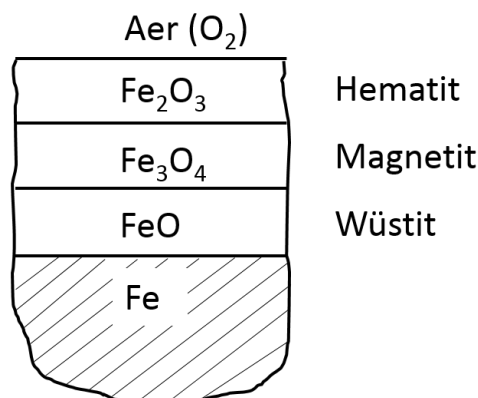
Acest proces de coroziune a metalelor în gaze uscate ce conțin  $O_2$  a fost mult timp considerat un exemplu de „coroziune chimică” în absența umidității, dar de fapt mecanismul acestui proces este unul electrochimic.

Formarea și creșterea stratului de oxid sunt ușor de comparat cu funcționarea unui element galvanic. Astfel, procesul de ionizare a metalului are loc la interfața metal – oxid, iar procesul de reducere a oxigenului are loc la interfața oxid – aer. Se realizează astfel un element galvanic, în care interfața metal – oxid este anodul, iar interfața oxid – aer este catodul. Stratul de oxid de pe suprafață are rolul de electrolit solid deoarece prezintă o anumită conductivitate. Cu cât conductivitatea electrică a stratului de oxid este mai mare, cu atât viteza procesului de coroziune este mai mare.





Cazul cel mai important în practică este cel al coroziunii fierului și aliajelor sale. Astfel, pe suprafața oțelului-carbon în contact cu gaze uscate ce conțin oxigen se formează parctic 3 straturi. Stratul adiacent oțelului e constituit din oxidul cel mai bogat în fier ( $\text{FeO}$  – wüstit). Al doilea strat e constituit din oxid feroferic ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$  – magnetit), iar stratul exterior e constituit din oxidul cel mai sărac în fier ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  – hematit).



Dacă în fier se adaugă cantități mici de Cr, viteza de coroziune în gaze ce conțin oxigen va crește. Numai un conținut de crom de peste 20% duce la îmbunătățirea rezistenței la coroziune a oțelului. Din acest motiv, instalațiile ce funcționează la temperaturi înalte sunt confecționate din oțeluri aliate cu crom (peste 20%). Și adaosul de aluminiu în oțel duce la mărirea rezistenței la coroziune, dar calitățile mecanice ale unui aliaj oțel – Al sunt necorespunzătoare.

#### 1.4.2. Coroziunea în gaze uscate ce conțin compuși ai sulfului

Compușii sulfului ce se găsesc în stare de vapori sunt:  $\text{SO}_2$ ,  $\text{SO}_3$ ,  $\text{H}_2\text{S}$ , unii compuși organici volatili, vaporii de sulf. Procesele de coroziune în gaze uscate ce conțin sulf sunt asemănătoare proceselor de coroziune în gaze uscate ce conțin oxigen. Pe suprafața metalului, în vaporii de sulf, se formează straturi de sulfuri de diverse compoziții.

O problemă deosebită o reprezintă coroziunea în gazele de ardere, deoarece majoritatea combustibililor conțin sulf, greu de îndepărtat. Dacă arderea combustibililor are loc cu exces de aer, atunci gazele de ardere au caracter oxidant și pe lângă  $\text{SO}_2$  mai conțin:  $\text{O}_2$ ,  $\text{N}_2$ ,  $\text{CO}_2$  și vapori de apă. Agresivitatea acestor gaze e mărită datorită prezenței vaporilor de apă, precum și a compușilor cu sulf, ce pot duce la formarea unor eutectice ale sulfurilor.

Gazele reducătoare sunt mai agresive în prezența produșilor cu sulf, dacă conținutul în sulf depășește  $2 \text{ g/m}^3$ . În asemenea condiții apare un tip de coroziune intergranulară, datorită formării unor sulfuri la limita de separare a cristalelor unor compuși intermetalici. Aliajul Ni-Cr este susceptibil acestui tip de coroziune, datorită formării intergranulare a sulfurii de Ni.

În alte cazuri, cauza vitezei mari de coroziune în prezența compușilor cu sulf este formarea eutecticelor metal-sulfură cu temperatură de topire relativ joasă. Astfel se explică creșterea bruscă a vitezei de coroziune a fierului la trecerea de la temperatura de  $700^\circ\text{C}$  la  $900^\circ\text{C}$ .

#### 1.4.3. Coroziunea datorită „fragilizării cu hidrogen”, „decarburizării” și „nitrurării”

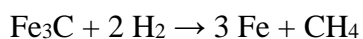
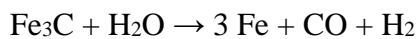
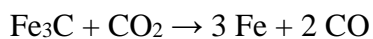
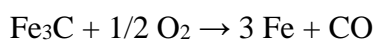
Hidrogenul este un gaz foarte frecvent utilizat în procesele tehnologice din industria chimică: hidrogenări în industria chimică organică, sinteza amoniacului. În majoritatea cazurilor se

lucrează la temperaturi și presiuni înalte. În asemenea cazuri s-a constatat fisurarea intercrystalină a metalului, care poate duce la dezagregarea completă a acestuia, de unde provine și denumirea de „fragilizare cu hidrogen”. În acest tip de coroziune sunt implicate mai multe procese:

- decarburizare și reducerea cementitei  $Fe_3C$  în cazul oțelului
- formarea de soluții solide ale hidrogenului cu  $\alpha$ -Fe, care sunt fragile
- apariția de fisuri datorită presiunilor interne aparute ca urmare a formării  $CH_4$  și  $H_2O$  în timpul decarburizării
- acumulare de hidrogen în defectele de rețea.

Decarburizarea este de mare interes practic deoarece toate oțelurile folosite în industrie conțin carbon. Scăderea cantității de carbon din oțel duce la înrăutățirea calităților mecanice ale acestuia, fisurare și dezagregarea structurii cristaline.

Reacțiile de decarburizare pot fi:



În cazul decarburizării, ca urmare a oxidării carbonului în urma difuziunii acestuia spre exterior, adaosurile de aliere care micșorează difuziunea duc la stabilizarea oțelului. Efecte foarte bune au Al și W, mai puțin bune Cr, Mn și Co în cantități mici. Si, Ni și V în cantități mici nu reduc decarburizarea.

Nitrurarea este un caz de distrugere a metalelor, în special a oțelurilor. Nitrurarea controlată se folosește ca tratament pentru îmbunătățirea calității suprafețelor cum ar fi durezza. În acest caz stratul de nitrură se formează pe adâncimi de fracțiuni de milimetru. Dacă însă timpul de contact cu azotul este prelungit, stratul de nitrură înaintează necontrolat în profunzimea metalului și duce la pierderea rezistenței. Asemenea fenomene pot apărea de exemplu în industria amoniacului. Aliaje rezistente la nitrurare sunt cele de nichel atunci când conținutul de nichel este între 35% și 80%.

#### **1.4.4. Coroziunea datorită curenților de dispersie**

Este întâlnită în situațiile în care se lucrează cu curent continuu, iar o parte din circuit se închide prin părțile metalice ale diferitelor instalații.

Cel mai cunoscut caz este cel al transportului în comun cu ajutorul tramvaielor.

Alimentarea se face de la un generator de tensiune continuă. De la borna + a generatorului, curentul trece prin firul aerian, ajunge la motorul tramvaiului, iar apoi prin șina plasată la sol se întoarce la borna – a generatorului.

Dacă șina nu este bine izolată de sol, numai o parte din curentul total  $I$  se va întoarce prin șină ( $I_1$ ) restul ( $I_2$ ) poate trece printr-o conductă îngropată în sol care nu este bine izolată. Pe

suprafața conductei se formează o zonă catodică B pe care are loc un proces de reducere și o zonă anodică A pe care are loc ionizarea metalului. Rezultatul este coroziunea conductei în zona A.

