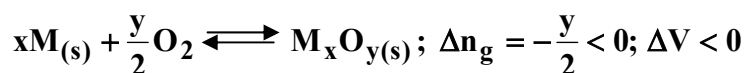


## MATERIALE METALICE. DURABILITATEA

### A. Coroziunea chimică a metalelor

Condițiile de desfășurare a coroziei chimice și compoziția produșilor de corozie rezultați pe metale sunt foarte variate. O importanță deosebită din punct de vedere practic prezintă coroziunea metalelor în atmosferă uscată, aceasta presupunând oxidarea metalelor.

Majoritatea metalelor se oxidează exoterm, cu micșorare de volum, după reacția generală:



În condiții obișnuite de temperatură și presiune reacțiile de oxidare sunt posibile termodinamic, deoarece au loc cu scăderea entalpiei libere,  $\Delta G < 0$ . O excepție notabilă este aurul, care indiferent de temperatură nu se oxidează, întrucât reacția este endotermă ( $\Delta H > 0$ ) și  $\Delta G > 0$ .

O altă excepție este argintul, însă acesta se situează pe o poziție intermediară: la  $T < 420$  K, procesul de oxidare este posibil, iar la  $T > 420$  K se descompune oxidul metalic, reacția de oxidare nu se mai produce.

O altă modalitate de a exprima posibilitatea termodinamică de oxidare a metalelor se bazează pe compararea presiunii oxigenului rezultat la descompunerea oxidului cu presiunea parțială a oxigenului din aer (**0,21 atm**). Dacă  $p_{O_2} < 0,21 \text{ atm}$ , atunci este posibilă termodinamic oxidarea metalului. Această situație este întâlnită la majoritatea metalelor. Excepție fac aurul, la orice temperatură, și argintul pentru  $T > 420$  K, în cazul acestora având loc descompunerea oxidului metalic,  $p_{O_2} > 0,21 \text{ atm}$ .

Din punct de vedere cinetic oxidarea metalului nu este un proces rapid care se produce până la consumarea sa, deoarece produsele de corozie formează pe suprafața metalică intrată în reacție cu mediul corosiv o peliculă de oxid. Această peliculă izolează oarecum metalul de mediul corosiv, asigurându-i într-o anumită măsură protecția.

Creșterea în continuare a peliculei depinde de posibilitatea de pătrundere a agentului corosiv prin această peliculă. În unele cazuri (oxidarea fierului la temperaturi ridicate) pelicula oxidică poate atinge grosimi relativ mari, pe când în alte cazuri peliculele rezultate sunt extrem de subțiri (oxidarea zincului, fierului și a oțelurilor inoxidabile în aer uscat).

Grosimea peliculei de oxid influențează într-o măsură mare viteza cu care se produce coroziunea metalului în profunzime. **Pelicula oxidică pentru a asigura însă o protecție eficientă trebuie să fie aderentă, compactă și continuă, lipsită de pori și fisuri.**

O peliculă compactă, lipsită de pori și fisuri se formează dacă volumul oxidului care alcătuiește pelicula este mai mare decât volumul metalului din care a rezultat. În cazul unor metale precum Fe, Sn, Cu nu este însă suficientă îndeplinirea condiției de mai sus pentru ca pelicula să asigure protecția. De aceea se poate spune că acțiunea protectoare a unei pelicule mai depinde și de alți factori, cum ar fi: aderența peliculei de oxid, variația bruscă a temperaturii, tensiunile interne generate de creșterea de volum a metalului corodat superficial; cu cât este mai mare volumul oxidului metalic format față de volumul metalului cu atât tensiunile interne apărute sunt mai mari.

**Observație:** A nu se confunda variația de volum a metalului ca urmare a oxidării, aceasta fiind pozitivă, cu variația de volum care însoțește reacția de oxidare,  $\Delta V < 0$  (reacția de oxidare se produce cu micșorare de volum).

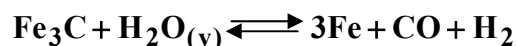
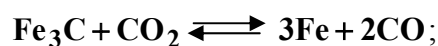
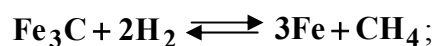
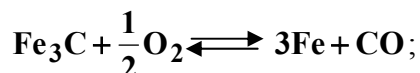
Acțiunea protectoare a peliculelor subțiri este redusă, cauza fiind viteza mare de difuzie a oxigenului prin aceste pelicule.

### Coroziunea chimică în gaze industriale

Experiența a arătat că suprafața metalelor și aliajelor în prezența unor gaze uscate, precum  $O_2$ ,  $CO$ ,  $CO_2$ ,  $Cl_2$ ,  $SO_2$ ,  $NO_2$ , la temperatura ambiantă dar mai ales la temperaturi ridicate se acoperă cu o peliculă de oxizi, săruri sau alți produși care conduc la distrugere.

Viteza de coroziune în gaze este nesemnificativă la temperaturi obișnuite, pe când la temperaturi mari devine apreciabilă, coroziunea intensificându-se foarte mult. Astfel, clorul ( $Cl_2$ ) corodează metalele la  $t > 200$  °C, acidul clorhidric gazos ( $HCl$ ) la peste 300 °C, dioxidul de sulf ( $SO_2$ ) sau dioxidul de azot ( $NO_2$ ) la temperaturi mai mari de 500 °C.

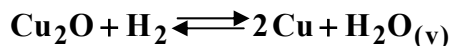
În prezența  $O_2$ ,  $H_2$ ,  $CO_2$ ,  $H_2O_{(v)}$  la temperaturi ridicate conținutul în carbon al fontelor și oțelurilor se micșorează, fenomenul numindu-se **decarburare**. Procesul presupune descompunerea cementitei,  $Fe_3C$ , conform reacțiilor de mai jos:



Consecința decarburării este așa-zisa afânare, care determină diminuarea rezistenței mecanice a pieselor din oțel sau fonte. Are loc micșorarea durității superficiale și a rezistenței la uzură. În plus reacția cu hidrogenul determină și fragilizarea oțelurilor, care astfel se fisurează. Cauza o constituie presiunea internă locală creată prin acumularea metanului ( $CH_4$ ), provenit din reacția de decarburare, la limita intercrystalină.

În scopul evitării decarburării se lucrează într-o atmosferă protectoare în timpul tratamentelor termice, iar oțelul se aliază cu niobiu ( $Nb$ ), aluminiu ( $Al$ ), wolfram ( $W$ ), titan ( $Ti$ ), vanadiu ( $V$ ) sau zirconiu ( $Zr$ ).

Cuprul se fragilizează la temperaturi și presiuni ridicate în prezența hidrogenului, care difuzează în rețeaua metalică determinând reducerea oxidului cupros ( $Cu_2O$ ) din vecinătatea cristalelor. O piesă de cupru încălzită într-o atmosferă de hidrogen la temperaturi și presiuni mari devine fragilă ca urmare a formării cuprului pulverulent și piroforic, conform reacției:



Oțelurile refractare care conțin crom ( $Cr$ ), aluminiu ( $Al$ ), siliciu ( $Si$ ) în atmosferă de azot la temperatură ridicată suferă procesul de **nitrurare**. Pentru evitarea acestui fenomen se lucrează într-o atmosferă de azot și oxigen, care favorizează acoperirea suprafeței oțelurilor cu pelicule protectoare de oxizi. Oțelurile bogate în nichel sunt stabile în prezența azotului.

Fontele nu se comportă bine la încălzirea continuă sau alternantă, deoarece se produce difuzia agentului oxidant la limita dintre cristale și incluziunile de grafit (carbon), rezultând produși de coroziune voluminoși care determină creșterea volumului piesei. Din această cauză fonta cenușie, având un conținut în carbon de 4%, nu se utilizează la temperaturi mai mari de 400 °C. Fontele conținând 5-10 % Si, așa-numitele fonte silicoase, sau fontele aliate cu cantități mici de crom (Cr) și molibden (Mo) au un comportament mult mai bun la încălzire.

Aluminiul și aliajele sale, cromul și oțelurile având un conținut ridicat de crom sunt mai stabile în prezența oxigenului, dar devin instabile dacă sunt prezente cantități mici de clor.

Hidrogenul sulfurat gazos (H<sub>2</sub>S) este un agent corosiv foarte agresiv, distrugând oțelurile simple și atacând destul de ușor pe cele aliate.

Oțelurile în prezența aerului amestecat cu gaze de ardere care conțin monoxid de carbon (CO), dioxid de carbon (CO<sub>2</sub>), combinații ale sulfului suferă concomitent procese de oxidare, sulfurare, nitrurare.

### **Coroziunea chimică în medii lichide de neelectroliti**

Coroziunea chimică în soluții de neelectroliti presupune stabilirea unor echilibre între o fază solidă și o fază lichidă. Este întâlnită la rezervoarele metalice din industria petrochimică, lagăre și alte piese ale mașinilor unse cu lubrifianți. De asemenea, se mai întâlnește la conductele și cisternele care asigură transportul combustibililor lichizi.

Cinetica procesului de coroziune chimică sub acțiunea neelectrolitelor se supune aceluiași legi generale ca și coroziunea în gaze la temperaturi ridicate. Viteza de coroziune este apreciabilă, uneori fiind mai mare decât în cazul soluțiilor apoase de electroliți și depinde de: natura reactanților, temperatură și mărimea suprafeței de contact.

Acțiune corosivă manifestă H<sub>2</sub>S, mercaptanii, uleiurile minerale, derivatele petroliere, sulfurul elementar din țiței. A fost constatată acțiunea corosivă a H<sub>2</sub>S asupra Fe, Ag și altor metale neferoase. Mercaptanii corodează nichelul (Ni), plumbul (Pb), cuprul (Cu), precum și aliajele lor.

Atacul corosiv al neelectrolitelor poate fi evitat prin eliminarea compușilor sulfuroși, adăosul de inhibitori și alegerea rațională a materialelor de acoperire sau captușire.