

MATERIALE METALICE. DURABILITATEA

B. COROZIUNEA ELECTROCHIMICĂ

Metalele în contact cu soluțiile care au o conductivitate electrică mare, fiind bune conducătoare de electricitate (soluții de electroliți), se corodează electrochimic, formându-se ioni solvatați sau combinații complexe.

Procesele electrochimice care se desfășoară la limita dintre cele două faze, metal/soluție de electrolit, sunt procese de oxido-reducere, ce implică un transfer de electroni prin această interfață. Astfel, este generat un curent electric, care traversează metalul care se corodează și soluția de electrolit cu care se află în contact metalul.

Coroziunea electrochimică este rezultatul desfășurării concomitente a două procese electrochimice parțiale conjugate, un proces presupunând generarea de electroni, iar celălalt proces implicând consumul electronilor. Viteza procesului generator de electroni, numit oxidare, este egală cu viteza procesului care consumă electronii, acesta numindu-se reducere. Viteza cu care se desfășoară cele două procese depinde, în primul rând, de valoarea potențialului de electrod.

Orice proces de coroziune electrochimică a unui metal presupune oxidarea metalului la ionul său, care trece în soluție, părăsind rețeaua cristalină. Acest proces, numit **proces anodic**, poate fi scris în forma generală următoare:



numărul electronilor eliberați în urma procesului, ze^{-} , fiind egal cu sarcina electrică a ionului metalic rezultat.

Procesul cuplat celui anodic implică reducerea unei specii oxidate (**Ox**), prezente în mediul cu acțiune corosivă, rezultând forma redusă a reactantului (**R**). Procesul numit catodic într-o formă generală poate fi reprezentat prin ecuația:



unde v_{ox} și v_r sunt coeficienții stoichiometrici corespunzători formelor oxidată și redusă.

În cazul coroziunii electrochimice a metalelor pot fi luate în considerație multe procese catodice, dar cele mai comune sunt următoarele:

➤ **Degajarea hidrogenului în mediu acid, conform reacției:**



➤ **Degajarea hidrogenului în medii neutre sau alcaline:**



➤ **Reducerea oxigenului dizolvat în mediu acid:**



➤ **Reducerea oxigenului dizolvat în mediu neutru sau alcalin:**



➤ **Reducerea ionilor metalici:**



➤ **Depunerea de metal:**



Procesele catodice, oricare ar fi, se desfășoară consumând electronii rezultați din procesul anodic.

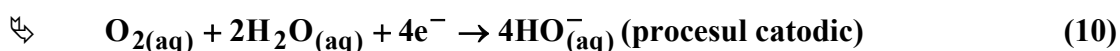
Reducerea ionilor hidroniu (3) reprezintă procesul catodic care se produce în cazul corodării metalelor în acizi, cinetica ei având o influență determinantă asupra vitezei de coroziune.

În cazul coroziunii metalelor foarte active electrochimic, precum zincul, aluminiul, în medii alcaline un rol important poate avea reacția de reducere a moleculelor de apă (4).

Procesele care presupun reducerea oxigenului, (5) și (6), prezintă o foarte mare importanță, întrucât oxigenul este unul dintre cei mai comuni agenți de coroziune, fiind prezent în toate mediile naturale și în soluțiile aflate în contact cu atmosfera.

Reducerea ionilor metalici (7) și depunerea de metal (8) deși sunt mai puțin întâlnite, provoacă serioase probleme de coroziune.

Toate procesele de coroziune reprezintă simple combinații ale unui proces anodic cu unul sau mai multe procese catodice. De exemplu, coroziunea fierului imersat în apă dulce sau de mare, determinată de existența oxigenului dizolvat, presupune desfășurarea următoarelor procese parțiale:

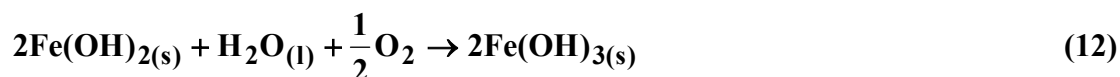


Procesul catodic care are loc la coroziunea fierului în apă dulce sau apă de mare este consecința faptului că aceste medii sunt neutre. Ionii rezultați din ionizarea sării dizolvate în apa de mare, $Na_{(aq)}^{+}$ și $Cl_{(aq)}^{-}$, nu sunt implicați în chimismul procesului de coroziune. De aceea, fie că se produce coroziunea fierului în apă dulce fie în apă de mare procesul global rezultă din însumarea proceselor (9) și (10).

Produșii celor două procese parțiale, având o reactivitate mare, reacționează imediat cu formare de hidroxid feros insolubil, $Fe(OH)_2$, conform reacției:



În prezența oxigenului hidroxidul feros este instabil, oxidându-se la hidroxid feric (rugina), $Fe(OH)_3$, conform reacției:



Procesele anodic și catodic care au loc în timpul coroziunii fiind cuplate, este posibil să se reducă viteza de coroziune prin micșorarea vitezei unuia din procesele parțiale. Astfel prin îndepărtarea oxigenului dizolvat coroziunea fierului în apă dulce sau în apă de mare nu mai este posibilă, deoarece nici un proces catodic nu mai poate avea loc.

Potențialul mixt

Abordarea modernă a procesului de coroziune electrochimică presupune a considera metalul ca fiind un macroelectrod, pe a cărui suprafață echipotențială se produc spontan și concomitent procese de dizolvare, care sunt statistic independente.

Procesul anodic care presupune generarea de electroni, fiind un proces de oxidare, trebuie compensat de un proces consumator al electronilor eliberați prin oxidare, adică de un proces catodic (proces de reducere). De aceea, procesele parțiale sunt cuplate, motiv pentru care se vor desfășura cu aceeași viteză netă și la un potențial de electrod comun, cunoscut sub numele de **potențial mixt sau potențial de coroziune**.

Spre deosebire de potențialul de echilibru de tip nernstian (potențialul de electrod exprimat printr-o ecuație termodinamică de tip Nernst) care caracterizează sistemele de electrozi care nu se corodează, potențialul mixt este un potențial de electrod asociat unei suprafețe pe care au loc simultan mai multe procese interfazice. În consecință se poate concluziona că potențialul mixt este un potențial de electrod ireversibil.

De regulă, în cazul electrozilor care se corodează procesele simultane care au loc sunt procesele descrise prin ecuațiile (1), (3), (5) și (6).

Conceptul potențialul mixt împreună cu principiul suprapunerii curbelor parțiale tensiune-curent formează baza cinetică a teoriei electrochimice a coroziunii.

Factorii care influențează coroziunea electrochimică

Factorii care influențează coroziunea electrochimică sunt foarte mulți și au o natură diferită. Principalii factori care influențează procesele corosive sunt: natura metalului, starea suprafeței metalului, pH-ul mediului agresiv, concentrația oxigenului molecular dizolvat, temperatura, concentrația și viteza de curgere a soluției, adaosul unor anioni sau a unor agenți de complexare.

Natura metalului și starea suprafeței metalice

Procesul de corodare al unui metal într-un mediu dat are loc, dacă potențialul său de electrod reversibil este mai mic decât cel corespunzător oricărui proces posibil de polarizare catodică.

În general, un metal sau aliaj are o rezistență față de coroziune cu atât mai mare cu cât este mai pur, mai omogen din punct de vedere al structurii și cu cât gradul de rugozitate al suprafeței sale este mai mic.

Dintre diversele tipuri de aliaje, cele mai rezistente la coroziune sunt cele având o structură caracteristică soluțiilor solide. Studiindu-se stabilitatea soluțiilor solide, a fost stabilită o regulă de mare importanță practică, numită **regula limitelor de rezistență chimică sau regula n/8**, al cărei enunț este următorul:

Dacă unui metal A, care nu rezistă într-un mediu dat, i se adaugă cantități din ce în ce mai mari de metal mai nobil B, rezistent în mediul respectiv și care formează cu metalul A o serie de soluții solide, acțiunea protectoare a componentului B nu se manifestă treptat, ci în salturi.

Acțiunea protectoare a metalului B se manifestă când se găsește în proporții de 1/8, 2/8, 3/8, ..., n/8 (n fiind un număr întreg care ia valori între 1 și 7). Valoarea limitei de stabilitate este în funcție de caracterul mediului dat și de natura componentului mai nobil. Astfel cu cât mediul este mai agresiv cu atât mai mare trebuie să fie limita de stabilitate.

Soluțiile solide care respectă regula n/8 sunt mai stabile datorită unui efect de ecranare pe care-l realizează metalul mai nobil B; odată atinsă limita de stabilitate, în primele momente ale contactului aliajului cu soluția de electrolit se produce trecerea în soluție a metalului mai puțin nobil A, ceea ce determină expunerea stratului format numai din componentul nobil B soluției. Pelicula care acoperă suprafața aliajului are o acțiune protectoare doar dacă distanțele interatomice ale metalului mai nobil sunt mai mici decât diametrul ionilor din mediul agresiv respectiv.

Comportarea aliajelor care constau din două faze diferite depinde de polaritatea celor doi constituenți. Astfel dacă metalul de bază funcționează preponderent ca anod și nu prezintă tendință de pasivare, iar componentul structural (incluziunea) joacă rol de catod, se produce o intensificare a coroziunii în raport cu coroziunea metalului de bază în stare pură. Un exemplu îl constituie coroziunea aliajelor de Cu-Al (duraluminiu) care conțin ca incluziune catodică compusul CuAl_2 .

Gradul de rugozitate al suprafeței materialului metalic furnizează un indiciu asupra comportării materialului la coroziune. Astfel, creșterea gradului de prelucrare a suprafeței metalice mărește rezistența la coroziune, deoarece micșorându-se rugozitatea suprafeței se elimină virtualii gradienti de concentrație, iar pelicula formată pe suprafața prelucrată este mai compactă. Inițial suprafața proaspăt prelucrată este mai puțin rezistentă, după care prin acoperirea cu o peliculă oxidică rezistența la coroziune se mărește considerabil.

pH-ul mediului agresiv

Influența acidității mediului, deci a pH-ului, asupra rezistenței la coroziune depinde de natura metalelor. Studiile experimentale au relevat existența a trei dependențe viteză de coroziune-pH, care sunt exprimate prin următoarele trei diagrame:

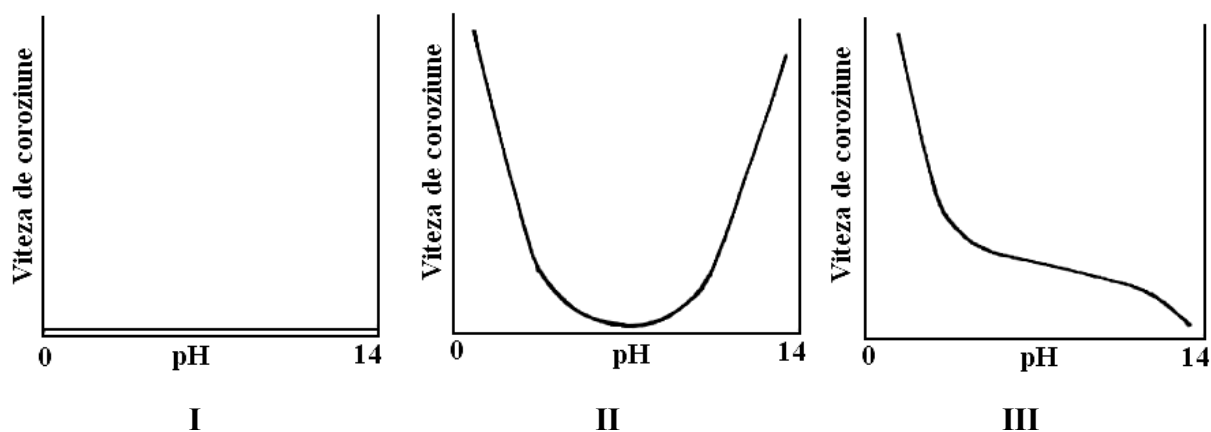


Diagrama I este caracteristică metalelor nobile (Au, Pt, Ir etc.) a căror viteză de coroziune este foarte mică și practic independentă de pH-ul soluției.

În cazul câtorva metale de importanță practică, precum Zn, Al, Sn și Pb, viteza de coroziune variază în funcție de pH ca în diagrama II. Alura curbei se explică prin faptul că oxizii corespunzători acestor metale au caracter amfoter; sunt solubili atât în medii acide cât și în medii alcaline, formând săruri simple în mediile acide și săruri complexe în cele alcaline.

Comportamentul la coroziune al unui număr semnificativ de metale folosite foarte mult în practica industrială (Fe, Ni, Cu, Cd, Mg etc.) este cel descris de diagrama III. Oxizii acestor metale se dizolvă în medii acide, fiind însă insolubili în medii alcaline.

Concentrația oxigenului molecular dizolvat în soluție

Oxigenul molecular (O_2) care se găsește dizolvat în soluțiile neutre aflate în contact cu atmosfera, numite soluții aerate, poate acționa în două moduri:

↳ ca accelerator catodic (viteza procesului de coroziune fiind mărită), având rol de agent oxidant care determină depolarizarea catodică;

↳ ca inhibitor anodic (viteza de coroziune fiind micșorată semnificativ), comportându-se ca un agent de pasivare, care mărește stabilitatea peliculelor protectoare formate pe suprafața multor metale.

Oxigenul molecular dizolvat se comportă ca un agent oxidant atunci când se găsește în concentrații mici și medii. Acest tip de comportament al oxigenului molecular dizolvat este frecvent întâlnit. La concentrații suficient de mari determină trecerea metalului în stare pasivă, consecința fiind diminuarea drastică a vitezei de coroziune.

În practică se întâlnește des coroziunea provocată de variația concentrației oxigenului de-a lungul suprafeței metalice, cunoscută sub denumirea de **coroziunea prin aerare diferențială**. Experimental a fost constatat faptul că fierul în contact cu apa se corodează mai intens în acele zone în care concentrația oxigenului este mai mică.

Coroziunea prin aerare diferențială apare și în cazul construcțiilor și instalațiilor subterane. De asemenea, explică de ce conductele metalice sunt distruse cu precădere în zonele unde se aglomerează suspensii solide sau bule de gaz.

Temperatura

Dependența de temperatură a vitezei de coroziune este foarte mare în cazul coroziunii produse în soluții acide, fiind de tip exponențial. Astfel, creșterea temperaturii determină o creștere exponențială a vitezei de coroziune.

În unele cazuri creșterea temperaturii peste o anumită valoare poate determina un efect contrar, viteza de coroziune micșorându-se. Un astfel de efect este întâlnit în cazul coroziunii provocate de oxigenul molecular dizolvat. Aceasta se explică prin scăderea solubilității oxigenului în soluție odată cu creșterea temperaturii.

Dacă sistemul în care are loc coroziunea este deschis, oxigenul având posibilitatea să se degajă din soluție, curba care exprimă variația vitezei de coroziune în funcție de temperatură prezintă un maxim. Atunci când oxigenul nu poate fi eliminat din soluție, sistemul fiind închis, viteza de coroziune crește direct proporțional cu temperatura.

Inhibitori și acceleratori de coroziune

S-a constatat experimental că prezența în soluții a unor substanțe chimice, în cantități mici sau foarte mici, poate avea ca efect modificarea vitezei de coroziune, datorită implicării directe în chimismul procesului de coroziune. Este cunoscut un număr mare de substanțe chimice, unele de natură organică, altele de natură anorganică, care prezente în mediul corosiv, pot interveni direct în procesul de coroziune.

Substanțele a căror prezență determină diminuarea vitezei de coroziune se numesc **inhibitori de coroziune**. Astfel de substanțe sunt utilizate pentru combaterea coroziunii.

Prezența anumitor substanțe poate determina și accelerarea procesului de coroziune, astfel de substanțe numindu-se **acceleratori de coroziune**