

MATERIALE METALICE. DURABILITATEA

C. METODE DE COMBATERE A COROZIUNII

În general metalele existente într-o formă necombinată în raport cu forma lor oxidată sunt instabile termodinamic, motiv pentru care există o tendință naturală de refacere a combinațiilor lor naturale (oxizi, cloruri, sulfati), a căror entalpie liberă este mai mică, și deci reprezintă stări termodinamice mai stabile. Exceptând metalele nobile, care în natură se găsesc și ca atare (necombinate), restul metalelor se corodează prin reacții chimice sau electrochimice, ale căror viteze sunt mai mari sau mai mici, în funcție de natura lor și de a mediului cu care vin contact.

Pierderile mari de materiale metalice determinate de procesele corosive au impus utilizarea unor metode de combatere a coroziunii. Protecția anticorosivă se poate realiza prin:

- alegerea rațională a materialului de construcție;
- alegerea rațională a tipului de construcție și a condițiilor de exploatare a utilajelor industriale;
- aplicarea unor structuri protectoare;
- reducerea agresivității mediului corosiv;
- metode electrochimice;
- tratamentul termochimic al suprafeței metalice

Alegerea rațională a materialului de construcție

Practica a relevat faptul că o metodă eficientă de combatere a coroziunii de orice natură este alegerea materialului de construcție adecvat condițiilor în care se utilizează, adică a materialului cel mai stabil în condițiile date de exploatare. În plus, alegerea optimă presupune să se țină seama și de proprietățile termice și cele mecanice ale materialului, care trebuie să fie deosebite (conductibilitatea termică și rezistența mecanică trebuie să fie mari). De aceea, principalele materiale de construcție utilizate în industrie sunt metalele și aliajele.

Alegerea materialului de construcție mai trebuie să țină seama de forma și dimensiunile piesei. De exemplu, în condiții identice suprafața niturilor se corodează mai intens decât suprafețele metalice mari, deoarece atacul agentului corosiv are loc pe o suprafață mică. De aceea, nitul trebuie confecționat dintr-un metal mai electropozitiv decât metalul din care este făcută piesa nituită; piesa nituită va funcționa ca anod, iar nitul va fi catodul, dar densitatea curentului de coroziune este mică (suprafața piesei nituite este mare) și implicit viteza de coroziune scade simțitor.

Alegerea rațională a tipului de construcție și a condițiilor de exploatare a utilajelor industriale

Experiența a arătat că tipul de construcție și modul de exploatare a utilajelor influențează într-o măsură mare viteza procesului de coroziune și localizarea acestuia.

În realizarea construcțiilor metalice trebuie evitată pe cât posibil asamblarea a două metale diferite, întrucât aceasta creează condițiile producerii unui intens proces de coroziune; metalul al cărui potențial electric este mai negativ se va oxida cu o viteză mare, funcționând ca anod, pe când metalul având potențialul electric mai pozitiv se va coroda mai lent sau deloc, reprezentând deci catodul. Dacă totuși se impune realizarea unor porțiuni cu îmbinări de două metale diferite, procesul corosiv poate fi evitat prin următoarele metode:

- folosirea garniturilor nemetalice (confeționate din materiale plastice, cauciuc, ebonită), ceea ce anulează conducția electrică;
- lăcuirea porțiunilor de contact sau vopsirea zonei contactului celor două metale, suprimându-se astfel conductibilitatea electrică

Punctele de sudură reprezintă adesea sediul proceselor de coroziune, care pot fi evitate prin alegerea justă a materialului sudat, a compoziției electrozilor de sudură, prin tratamente termice ale piesei sudate.

Coroziunea apare și în porțiunile torsionate ale construcțiilor metalice. Mecanismul procesului de coroziune în acest caz este similar celui care explică coroziunea provocată de îmbinări de două metale diferite. Un exemplu îl constituie corodarea capetelor țevilor fierbătoare ale unor cazane de abur. În acest caz, porțiunea de țevă mandrinată, deci tensionată, se corodează, deoarece în raport cu suprafața discului în care se fixează și a restului de țevă funcționează ca anod.

Îmbinarea elementelor de construcție și deteriorarea cu timpul a acestor construcții creează între elementele de îmbinare și pe suprafața lor rosturi înguste și fisuri, care în prezența unui electrolit devin sediul unei coroziuni mai intense decât a restului suprafeței. Desfășurarea cu o viteză mai mare a coroziunii în rosturi și fisuri, al căror interior este acoperit de o peliculă de apă formată în urma condensării capilare a vaporilor de apă din atmosferă, este consecința aerării diferențiate. Ca măsură de protecție se recomandă în special vopsirea.

Durata de funcționare a pieselor și utilajelor poate fi crescută și prin alegerea rațională a condițiilor tehnologice de exploatare. Astfel, asigurarea unor condiții de exploatare cât mai uniforme permite prelungirea duratei de utilizare a pieselor și utilajelor. În acest scop trebuie evitate, pe cât posibil, alternările de medii oxidante și reducătoare, acide și bazice, calde și reci, chiar dacă materialul folosit are o rezistență mare în condițiile de lucru respective.

Existența unor gradienti de temperatură de-a lungul suprafeței metalice, determinată de-o distribuția neuniformă a căldurii, poate de asemenea accelera procesul de coroziune. O repartizare neuniformă a căldurii apare în următoarele cazuri:

- stropirea suprafeței metalice fierbinte cu un lichid corosiv;
- încălzirea unor vase prin flacără directă;
- cufundarea parțială a serpentinelor de răcire sau de încălzire

Rezistența la coroziune a materialelor metalice poate fi mărită printr-o prelucrare suplimentară, care conduce la diminuarea activității electrochimice. De exemplu, prin tratamente mecanice și termice se obține o structură mai omogenă și lipsită de tensiuni interne. Astfel, oțelul austenitic este protejat împotriva coroziunii intercrystaline, dacă după sudare și deformare este încălzit din nou la $1000^{\circ}\text{C} - 1150^{\circ}\text{C}$ și răcit brusc; oțelul, în urma tratamentului aplicat, devine monofazic, având o structură cubică, care-i conferă o rezistență mare la coroziunea electrochimică. De asemenea, prin laminare, presare sau forjare metalele dobândesc o structură aparte care le conferă o mare rezistență la coroziune.

Aplicarea unor structuri protectoare

Coroziunea materialelor metalice mai poate fi combătută prin acoperirea suprafeței acestora cu straturi protectoare, care fie realizează o izolare completă de mediul corosiv fie micșorează intensitatea atacului corosiv al mediului. Acoperirea trebuie realizată ținându-se cont de natura mediului corosiv și de particularitățile funcționale ale piesei care trebuie protejată.

Stratul de acoperire pentru a avea acțiune protectoare trebuie să posede următoarele caracteristici:

- aderență;
- continuitate;
- compactitate (fără porozitate);
- rezistență chimică în condițiile de exploatare;
- rezistență mecanică

Structurile protectoare pot fi:

- depuneri metalice;
- straturi de compuși anorganici: oxizi (pasivare), fosfați (fosfatare), cromăți (cromatare), silicați (emailare), straturi ceramo-metalice;
- pelicule omogene de: lacuri, vopsele, grunduri, uleiuri sicative, derivați celulozici, rășini naturale și sintetice (rășini fenolice), materiale plastice, elastomeri, masticuri bituminoase

Straturile metalice protectoare pot fi depuse prin următoarele metode: galvanizare, prin imersare în metal topit, metalizare, placare, difuzie termică.

Depunerile galvanice cele mai folosite în practică sunt cele de: zinc (Zn), cadmiu (Cd), cupru (Cu), nichel (Ni), crom (Cr), staniu (Sn), argint (Ag).

Acoperiri metalice se mai pot realiza prin introducerea materialului într-o baie conținând metalul topit rezistent la coroziune, după care se realizează răcirea în aer; răcirea determină solidificarea metalului topit, rezultând un strat aderent și compact. Stratul protector aplicat prezintă dezavantajul neuniformității suprafeței și grosimii sale, fiind mai subțire în partea superioară și mai gros în partea inferioară. Metoda se folosește la acoperirea suprafețelor cu metale ușor fuzibile: plumb, zinc, staniu, aluminiu. Prin imersare în topitură de zinc, staniu și plumb se acoperă mai ales table, sârme și obiecte de uz casnic din oțel. De asemenea, metoda se mai aplică la tuburi, țevi și piese cu sudură interioară. Dezavantajele metodei sunt: consumul mare de energie pentru topirea și menținerea în stare topită a metalului rezistent la coroziune, consumul mare de metal, imposibilitatea aplicării în cazul pieselor voluminoase și utilizarea unor cuve cu dimensiuni mari (cuve voluminoase).

Metalizarea constă în pulverizarea pe suprafața metalică care trebuie protejată a particulelor foarte fine de metal topit ($10\ \mu - 20\ \mu$), obținute prin dispersarea metalului topit cu ajutorul unui curent de aer comprimat. Particulele de metal topit lovindu-se de suprafața de protejat vor fi reținute sub forma unei depuneri solzoase. Suprafața acoperită prin metalizare trebuie plasată suficient de aproape de orificiul prin care iese jetul de metal topit, evitându-se astfel solidificarea picăturilor de metal topit înainte de atingerea suprafeței. Prin această metodă se depun: aluminiul, zincul, cadmiul, staniul, plumbul, cuprul, nichelul și unele aliaje ca bronzul și oțelul inoxidabil. Metalizarea se aplică la refacerea suprafețelor uzate ale pieselor, precum și la acoperirea rezervoarelor sau a mașinilor mari. Metoda prezintă următoarele dezavantaje:

- consum mare de metal, pierderile fiind de 40%;
- stratul protector are o suprafață neuniformă;
- rezistență mecanică redusă la tracțiune și încovoiere a stratului depus

Placarea constă în fixarea uneia sau mai multor plăci din metalul de acoperire pe metalul mai puțin rezistent la coroziune prin laminarea sau presarea la cald. Acțiunea simultană a presiunii și temperaturii determină difuzia reciprocă a atomilor straturilor superficiale, explicându-se astfel fixarea. Stratul de acoperire este compact, fiind lipsit de pori. Se realizează în mod curent placarea oțelului cu: cuprul, nichelul, oțel inoxidabil, foi de titan și tantal. De asemenea, metoda placării se folosește la protecția anticorrosivă, cu o eficiență foarte mare, a aliajului duraluminu, fiind utilizate foi de aluminiu.

Metoda depunerii stratului protector prin difuzie termică presupune realizarea contactului între piese, de obicei din oțel, și pulberea sau vaporii metalici la temperaturi ridicate. Temperaturile de lucru fiind ridicate se realizează difuzia atomilor metalului cu acțiune protectoare în profunzimea piesei de oțel, la suprafața sa formându-se un aliaj.

Reducerea agresivității mediului corosiv

O modalitate eficientă de realizare a protecției anticorrosive o reprezintă modificarea condițiilor de lucru astfel încât agresivitatea mediului corosiv să fie diminuată; reducerea agresivității fizico-chimice a mediului determină o micșorare semnificativă a vitezei de coroziune sau chiar anularea curentului de coroziune (încetarea coroziunii). Reducerea agresivității mediului corosiv se poate face prin:

- reglarea pH-ului și a conținutului de săruri;
- eliminarea agentului corosiv: O_2 – se realizează fie prin dezaerare (presupune micșorarea solubilității gazului dizolvat prin creșterea temperaturii sau scăderea presiunii de lucru) fie prin dezoxigenare, care presupune îndepărtarea oxigenului molecular dizolvat în mediul de lucru prin legare chimică (se folosește sulfid de sodiu, Na_2SO_3 , hidrazină, N_2H_4 , strunjitură de Fe), CO_2 (cu ajutorul amoniacului sau al aminelor), H_2S etc.;
- utilizarea de atmosfere protectoare: Ar, N_2 , amestec de gaze;
- adaosul de inhibitori

Inhibitorii procesului de coroziune sunt acele substanțe chimice care adăugate mediului corosiv cu care vine în contact suprafața metalică determină frânarea sau chiar blocarea fie a procesului anodic fie a procesului catodic. Se întâlnesc cazuri când inhibitorii influențează mersul ambelor procese cuplate (procesul anodic și procesul catodic). Inhibitorii pot fi clasificați din punct de vedere electrochimic în inhibitori anodici, catodici și micști.

Inhibitorii anodici (bicromații, cromății, nitriții) determină deplasarea potențialului staționar de coroziune spre valori mai pozitive, consecința fiind creșterea supratensiunii procesului anodic, care astfel va fi frânat.

Inhibitorii catodici (silicații, polifosfații, sulfidul de sodiu, sărurile de arsen, bismut, zinc și mangan) micșorează viteza de coroziune prin unul din mecanismele următoare:

- creșterea supratensiunii procesului catodic;
- consumarea depolarizantului procesului catodic;
- formarea de pelicule protectoare pe zonele catodice ale suprafeței metalice

Inhibitorii micști modifică cinetica atât a procesului anodic cât și a procesului catodic, efectul global fiind scăderea vitezei procesului de coroziune. De exemplu, fosfații și polifosfații manifestă o astfel de acțiune mixtă în cazul coroziunii oțelului în apă.