



UNIUNEA EUROPEANĂ



Fondul Social European
POSDRU 2007-2013



Instrumente Structurale
2007-2013



Investește în oameni!

Proiect cofinanțat din Fondul Social European prin Programul Operațional Sectorial Dezvoltarea Resurselor Umane 2007-2013

AXA PRORITARĂ 1 "Educația și formarea profesională în sprijinul creșterii economice și dezvoltării societății bazate pe cunoaștere".

DOMENIUL MAJOR DE INTERVENȚIE 1.3 "Dezvoltarea resurselor umane în educație și formare profesională"

TITLUL PROIECTULUI: "Școală universitară de formare inițială și continuă a personalului didactic și a trainerilor din domeniul specializărilor tehnice și ingineresti - DidaTec"

COD CONTRACT: POSDRU/87/1.3/S/60891

BENEFICIAR: Universitatea Tehnică din Cluj-Napoca

Modulul 9: Pile electrochimice. Coroziunea metalelor și aliajelor. Protecția împotriva coroziunii.

Autor: S.I. dr. ing. Larisa Meliță
Departamentul de Căi Ferate, Drumuri, Poduri și Materiale
Universitatea Tehnică de Construcții București

Scop



Modulul 9 al cursului de *Materiale de Instalații* își propune să vă prezinte cele mai importante pile electrochimice, precum și tipurile de coroziune care au loc asupra materialelor metalice respectiv, metodele de protecție împotriva coroziunii. Parcurgând acest capitol veți putea înțelege cum se formează pilele electrochimice, cum se simbolizează și care sunt aplicațiile acestora, când și cum apare procesul de coroziune și cum poate fi el prevenit.

Obiective



La finalul Modulului 9 cursantul va putea să:

1. Explice cum se formează o pilă electrochimică;
2. Facă o clasificare a pilelor electrochimice după modul de obținere și după aplicațiile acestora;
3. Definească procesul de coroziune și să precizeze care sunt factorii care determină acest proces;
4. Prezinte tipurile de coroziune asupra materialelor metalice;
5. Explice cum se poate preveni procesul de coroziune și care sunt metodele de protecție anticorozivă.

Durată



Durata medie de studiu individual: 2-3 ore.



9.1. Pile electrochimice

Pilele electrochimice sunt surse de curent electric în care, printr-un proces electro-chimic, are loc transformarea energiei chimice în energie electrică. Acestea sunt alcătuite din doi electrozi electrochimici: *anodul*, la care are loc *oxidarea*, și *catodul*, la care are loc *reducerea*, legați printr-un conductor electronic. Tensiunea electromotoare a pilei electrochimice este dată de suma potențialului de oxidare de la anod și a potențialului de reducere de la catod: $E = \varepsilon_{\text{ox anod}} + \varepsilon_{\text{red catod}}$.

După tipul reacțiilor electrochimice de la electrozi pilele se clasifică în:

- Pile primare** în care reacțiile electrochimice sunt ireversibile, iar reactanții nu se mai pot regenera prin transformarea inversă a energiei electrice în energie chimică;
- Pile secundare, acumulatori** în care reacțiile electrochimice sunt reversibile; reactanții se pot regenera prin transformarea inversă a energiei electrice în energie chimică;
- Pile de combustie** în care au loc reacții electrochimice ireversibile specifice unor substanțe combustibile.

9.1.1. Exemple de pile electrochimice

a) Pila Leclanché este o pilă electrochimică *primară* în care reacțiile electrochimice de la electrozi (anodul sub forma unui cilindru de zinc în interiorul căruia se află catodul de grafit) sunt ireversibile. A fost inventată în anul 1868 de către inginerul francez Georges Leclanché și se mai numește pilă uscată deoarece electrolitul se prezintă sub formă de pastă, formată dintr-un amestec de MnO_2 , NH_4^+Cl^- și H_2O .

Pilele uscate sunt bateriile uzuale care se folosesc la funcționarea calculatoarelor de buzunar, lanternelor și tuturor dispozitivelor care au nevoie de energie electrică de tensiune mică. Reacțiile electrochimice de la electrozi, reprezentarea schematică și t.e.m a pilei sunt prezentate în fig. 9.1.

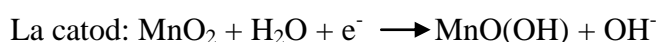
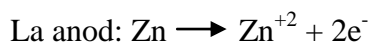
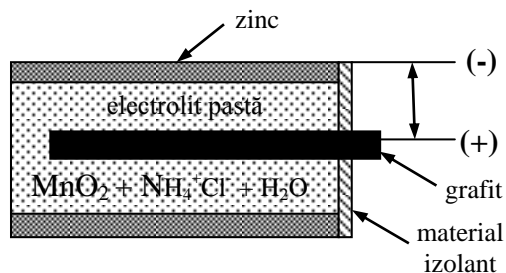


Figura 9.1. Pila Leclanché

În timp, reacțiile de la electrozi încetinesc datorită acumulării produșilor de reacție: MnO(OH) și OH^- care măresc și pH-ul. T.e.m. a pilei este de 1,5 V.

b) Pila Daniell este o pilă electrochimică *secundară* alcătuită dintr-o plăcuță de cupru imersată într-o soluție de sulfat de cupru, CuSO_4 care constituie catodul (+) și dintr-o plăcuță de zinc imersată într-o soluție de sulfat de zinc, ZnSO_4 care constituie anodul (-). Cei doi electrozi sunt legați în exterior de un conductor electronic, pentru trecerea curentului electric, iar soluțiile de electrolit sunt separate printr-un perete dintr-un material ceramic, poros, numit diafragmă (punte de sare) (fig. 9.2.) care nu permite amestecarea acestora dar permite trecerea ionilor SO_4^{2-} dintr-o parte în cealaltă, pentru asigurarea echilibrului electrochimic în timpul funcționării pilei.

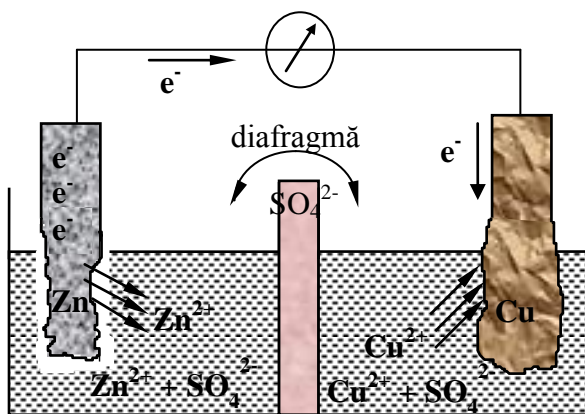


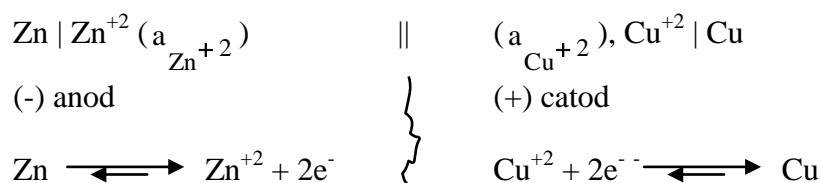
Figura 9.2. Pila Daniell

În timpul funcționării pilei se produc următoarele transformări:

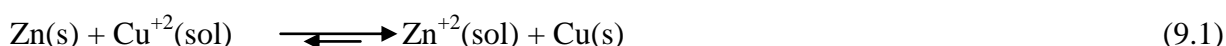
- La anod (-) ionii de Zn^{2+} se desprind de pe plăcuța de zinc și trec în soluția de electrolit;
- La catod (+) ionii de Cu^{2+} , din soluția de electrolit, se depun pe plăcuța de cupru;
- Prin conductorul electronic trec electronii, de pe plăcuța de zinc încărcată cu sarcină negativă, spre plăcuța de cupru care este încărcată pozitiv;

Astfel, plăcuța de zinc se consumă (se oxidează), iar plăcuța de cupru se reduce.

Formula electrochimică, reacțiile de la electrozi și calculul tensiunii electromotoare a pilei Daniell sunt prezentate în continuare:



Prin adunarea reacțiilor de la electrozi se obține reacția globală:



Conform ecuației lui Nernst (vezi Modulul 8) potențialele standard (la 25^0) ale celor doi electrozi sunt:

$$\varepsilon_{ox Zn} = \varepsilon_{ox Zn}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn^{+2}}}{a_{Zn}} \qquad \varepsilon_{red Cu} = \varepsilon_{red Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu}}$$

Astfel, tensiunea electromotare a pilei este:

$$E = \varepsilon_{red Cu} + \varepsilon_{ox Zn} = \varepsilon_{red Cu}^0 + \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Cu^{+2}}}{a_{Cu}} + \varepsilon_{ox Zn}^0 - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{Zn^{+2}}}{a_{Zn}} =$$

$$= (\varepsilon_{\text{red Cu}}^0 + \varepsilon_{\text{ox Zn}}^0) - \frac{0,059}{2} \lg \frac{a_{\text{Zn}^{+2}}}{a_{\text{Zn}}} \cdot \frac{a_{\text{Cu}}}{a_{\text{Cu}^{+2}}} = (\varepsilon_{\text{red Cu}}^0 + \varepsilon_{\text{ox Zn}}^0)$$

deoarece prin convenție $a_{\text{Cu}} = a_{\text{Zn}} = 1$, iar prin construcția pilei $a_{\text{Zn}^{+2}} = a_{\text{Cu}^{+2}} = 1$.

Din tabelul 8.1 care se referă la potențialele standard de oxidare și reducere ale unor metale, la 25°C, rezultă că tensiunea electromotoare (t.e.m.) a pilei Daniell este:

$$E^0 = 0,345 + 0,761 = 1,106 \text{ V} \quad (9.2)$$

Cu ajutorul ecuației redox 9.1., care are loc în pilei Daniell, se poate scrie constanta de echilibru K care, conform ecuației lui Nernst 8.8. se calculează și este egală cu 10^{37} pentru o t.e.m. standard de 1,106 V:

$$K = \frac{K_{\text{Zn}}}{K_{\text{Cu}}} = \frac{a_{\text{Zn}^{+2}}}{a_{\text{Cu}^{+2}}} = 10^{37} \quad (9.3)$$

Astfel, din relația 9.3. se deduce că activitatea ionilor de Zn^{2+} este de 10^{37} mai mare decât activitatea ionilor de Cu^{2+} , adică echilibrul reacției 9.1. este puternic deplasat spre dreapta \rightleftharpoons iar zincul poate dezlocui (precipita) spontan cuprul din soluțiile lui.

c) Acumulatorii sunt pile electrochimice *secundare* care au avantajul că pot fi reîncărcați prin aplicarea unui curent în sens invers, dat de un generator cu o tensiune electromotoare superioară. În funcție de natura electrolitului aceștia pot fi:

c1) Acumulatori acizi, de exemplu, acumulatorul de plumb. Acesta este alcătuit din lame de Pb și lame de PbO_2 , izolate între ele, imersate într-o soluție de electrolit H_2SO_4 (fig. 9.3).

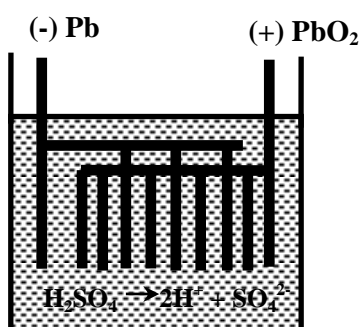
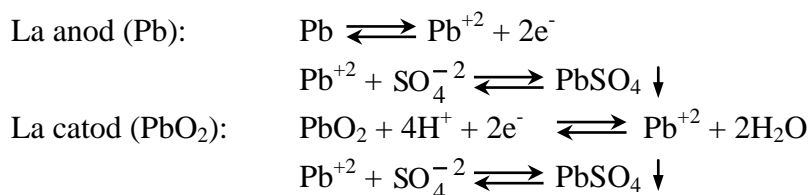
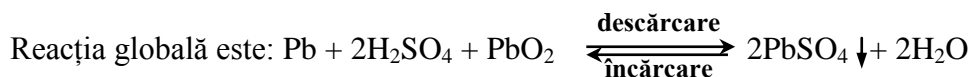


Figura 9.3 Acumulator de Pb

Reacțiile electrochimice de la electrozi sunt:





Tensiunea electromotoare a pilei este de 2,1 V.

Acești acumulatori sunt foarte utilizați ca surse de curent pentru pornirea autovehiculelor, pentru alimentarea unor instalații sau ca mijloc de stocare a energiei electrice.

Cercetările pentru îmbunătățirea calității acestor acumulatori au condus la obținerea unei tehnologii avansate AGM (Absorbant Glass Mat) care permite o alimentare fiabilă, permanentă și de lungă durată pentru puteri ale consumatorilor de peste 3500 W.

Tehnologia AGM asigură o fixare sigură a acidului pe o pătură/suport de sticlă; intrarea oxigenului din exterior este împiedicată prin folosirea unei supape de suprapresiune, existând totodată posibilitatea evacuării eventualelor gaze din interiorul acumulatorului (VRLA - Valve Regulated Lead Acid). Aceste caracteristici dau o rezistență foarte bună la vibrații, la ciclurile de funcționare, durată dublă de utilizare, debit triplu de energie dar și siguranță de 100% la răsturnare și la scurgeri.

c2) *Acumulatori alcalini* în care electrolitul este o soluție de hidroxid, de obicei KOH, iar electrozii sunt alcătuiți din diferite cupluri de metale cum ar fi:

Fe-Ni: (-) Fe | KOH | NiO(OH) (+) (acumulator Edison) cu t.e.m. la bornă de 1,4 V;

Cd-Ni: (-) Cd | KOH | NiO(OH) (+) (acumulator Jungner) cu t.e.m. la bornă de 1,35 V etc.

c3) *Acumulatori cu electrolit solid*; cel mai utilizat electrolit solid este iodura de litiu care se folosește la obținerea de acumulatori de generație recentă necesari pentru funcționarea telefoanelor mobile, lap-topurilor, dispozitivelor medicale implantabile, camerelor de expunere automată dar și pentru telecomunicații, pentru propulsarea diferitelor vehicule electrice ca: scutere, biciclete electrice etc.

Acumulatorii au mare importanță în economisirea resurselor de petrol, diversificarea tipurilor de autovehicule, stocarea energiei, diminuarea poluării mediului.

9.1.2. Pilele de combustie sunt sisteme de “energie curată” deoarece nu sunt poluante. Acestea produc curent electric continuu, de tensiuni mici, prin conversia directă a energiei chimice în energie electrică cu un randament ridicat, de aproximativ 70%, față de 20% care rezultă la arderea combustibililor.

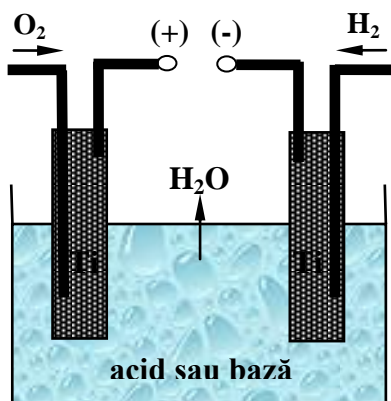
Cea mai cunoscută și studiată pilă de combustie este cea care utilizează combustibil oxigen și hidrogen cu formare de apă, sub formă de vapori. O_2 se reduce la catod (+), iar H_2 se oxidează la anod (-). Electrozii sunt alcătuiți din titan, Ti pe care este depusă platină poroasă, cu rol de catalizator în ionizarea gazelor, iar electrolitul poate fi o soluție acidă sau bazică (fig.9.4). Reacția de sinteză a apei la cei doi electrozi este controlată, iar energia electrică și termică rezultată este în cantitate echivalentă cu entalpia liberă standard a reacției de formare a apei $\Delta G^0 = -z \cdot F \cdot E^0 = -237,1 \text{ kJ/mol}$. Astfel, se poate calcula t.e.m. E a pilei de combustie:

$$E = -\frac{\Delta G}{z \cdot F} = \frac{237100}{2 \times 96493} = 1,229 \frac{\text{J}}{\text{mol} \times \text{C}} = 1,229 \text{ V} \quad (9.4)$$

Tensiunea electromotoare reală a pilei este de 0,8 V la 25⁰C.

Aceste pile de combustie se folosesc pe navele cosmice, pe submarinele mici, la farurile de observație marină, unele automobile etc. Au și un dezavantaj, datorită pericolului inflamabilității hidrogenului, de aceea nu se utilizează pe scară largă.

Reprezentarea schematică a pilei de combustie și reacțiile electro-chimice care au loc la electrozi sunt prezentate în fig. 9.4.



La anod (-): $2\text{H}_2 \rightarrow 4\text{H}^+ + 4\text{e}^-$

La catod (+): $\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Reacția globală: $2\text{H}_2 + \text{O}_2 \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$

Figura 9.4. Pilă de combustie

9.3. Pilă pentru măsurarea pH-ului

pH-ul este unul din indicatorii de calitate importanți ai apei, respectiv soluțiilor apoase, prin intermediul căruia se determină aciditatea sau bazicitatea acestora. Calculul cantitativ al pH-ului se face prin intermediul ionilor de H_3O^+ folosind relația: $\text{pH} = -\log [\text{H}_3\text{O}^+]$.

Cu ecuația lui Nernst (8.8.) și știind că potențialul electrodului de hidrogen (vezi Modulul 8) este o funcție liniară de pH: $\varepsilon_{\text{H}_2} = \varepsilon_{\text{H}_2}^0 + 0,0591 \cdot \lg(a_{\text{H}_3\text{O}^+}) = 0 - 0,059 \cdot \text{pH} = -0,059 \cdot \text{pH}$, unde $a_{\text{H}_3\text{O}^+} = 1$, se poate determina potențiometric pH-ul unei soluții apoase.

Dacă se construiește o pilă electrochimică alcătuită dintr-un *electrod de hidrogen (electrod indicator al concentrației ionilor de H_3O^+)* și un *electrod de referință*, prin intermediul t.e.m. măsurate se poate determina pH-ul unei soluții.

Deoarece electrodul de hidrogen este mai greu de realizat, din comoditate, se utilizează în locul acestuia *electrodul de sticlă* alcătuit dintr-o membrană de sticlă de câțiva microni, de compoziție specială, sub formă sferică, în interiorul căreia se află o soluție tampon (de pH constant și cunoscut, pH_1) și un fir metallic din platină. Acest electrod se introduce în soluția a cărei pH se dorește a fi măsurat, pH_x (fig. 9.5). Compoziția specială a sticlei face ca electrodul de sticlă să fie sensibil la concentrația (activitatea) ionilor de hidroniu (H_3O^+) din soluție, datorită mobilității acestora și pătrunderii lor prin membrana de sticlă în locurile libere rămase după migrarea cationilor metalici din compoziția sticlei în soluție, având loc, astfel, un schimb cationic. Prin urmare electrodul de sticlă este sensibil la variația pH-ului.

Potențialul electrodului de sticlă $\varepsilon_{\text{sticlă}}$, care apare între fețele membranei de sticlă, se calculează astfel: $\varepsilon_{\text{sticlă}} = 0,059 [(\text{pH})_x - (\text{pH})_1]$ adică, $\varepsilon_{\text{sticlă}} = f[(\text{pH})_x]$.

Electrodul de referință este alcătuit dintr-un metal în contact cu o sare a sa greu solubilă. De exemplu, cel mai utilizat este *electrodul de calomel* alcătuit din mercur și sarea sa Hg_2Cl_2 în soluție saturată de KCl (fig. 9.5); are potențialul standard, ε_r de 0,2412 V care este stabil și reproductibil și la temperaturi ridicate, de până la 80°C .

Tensiunea electromotoare a pilei, formată din electrodul de sticlă introdus într-o soluție cu pH necunoscut și cel de referință, de calomel, este:

$$E = \varepsilon_{\text{red. catod}} + \varepsilon_{\text{ox. anod}} = \varepsilon_{\text{red. referință}} + \varepsilon_{\text{ox. sticlă}} = \varepsilon_r + \varepsilon_{\text{sticlă}} = 0,2412 + f[(\text{pH})_x] \quad (9.5)$$

E se măsoară în volți, cu un voltmetru care, ulterior, transformă electronic volții în unități de pH, de aceea această pilă electrochimică se mai numește și pH-metru.

Trebuie precizat că măsurarea pH-ului cu un pH-metru este mult mai precisă decât atunci când se folosesc indicatori lichizi sau indicatori impregnați pe hârtie.

Reprezentarea schematică a unui pile de măsurare a pH-ului este prezentată în fig. 9.5., iar al unui pH-metru digital fig. 9.6.

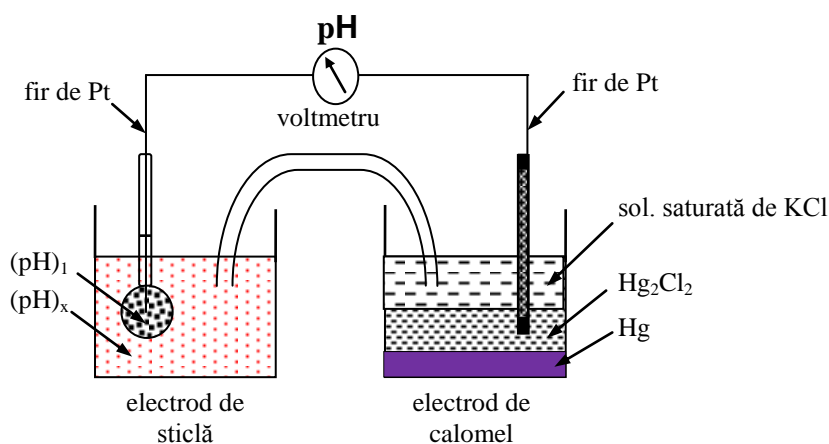


Figura 9.5. Reprezentarea schematică a pilei de măsurare a pH-ului



Figura 9.6. pH-metru digital

9.2. Coroziunea metalelor și aliajelor

Coroziunea reprezintă procesul de distrugere lentă și progresivă, parțială sau totală, a materialelor aflate într-un mediu agresiv în urma unor reacții chimice, electrochimice sau biochimice la interfața material-mediu. Materialele care suferă cel mai mult procesul de coroziune sunt metalele și aliajele metalice, iar mediul agresiv poate fi: atmosfera înconjurătoare, apa de ploaie, apele reziduale, gazele umede, gazele uscate, aburul, combustibilii lichizi, lubrifianții, unele microorganisme etc.

Coroziunea metalelor și aliajelor metalice este cauzată, în principal, de instabilitatea termodinamică a acestora în stare liberă, în condițiile atmosferice, spre deosebire de cea în care metalele se găsesc sub formă de ioni (în combinații chimice: oxizi, hidroxizi, carbonați), dovadă că majoritatea metalelor se găsesc în natură sub formă de minerale.

Efectele negative provocate de coroziune sunt semnificative, atât din punct de vedere economic, cât și din punct de vedere al siguranței populației, motiv pentru care este necesară identificarea în stare incipientă a zonelor corodate și luarea de măsuri pentru prevenirea apariției unor situații periculoase. Astfel, datorită coroziunii, anual se pierde 10% din producția mondială de metale și 30% din oțel se transformă în rugină.

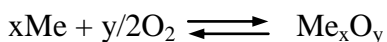
Coroziunea este un proces complex deoarece se produce sub acțiunea mai multor factori care se pot grupa după:

- a) *Natura materialului metalic*: compoziție chimică, structură, neomogenități, tensiuni interne, tratamente termice etc.
- b) *Mediul agresiv*: compoziția chimică, concentrația, temperatura, presiunea, pH-ul, starea de mișcare sau repaus etc.
- c) *Interfața material-mediu*: cinetica reacțiilor chimice și electrochimice, timpul de contact dintre material și mediul agresiv, natura și localizarea produșilor de coroziune etc.

După mecanismul de desfășurare al procesului de coroziune se cunosc trei tipuri de coroziune: *chimică, electrochimică și biochimică*.

9.2.1. Coroziunea chimică are loc ca urmare a contactului metalului sau aliajului metalic cu un mediu agresiv neelectrolit (gaze uscate, combustibili lichizi etc.) în care nu se produce schimb de sarcini electrice între metal și mediu. Acest tip de coroziune este observabilă, de aceea se pot lua măsuri care să împiedice degradarea, în continuare, a metalelor sau a aliajelor metalice.

Cea mai întâlnită coroziune chimică o reprezintă **oxidarea metalelor** la temperaturi ridicate, care are loc după următoarea reacție:



Oxidul format, sub forma unei pelicule (y) la suprafața metalului, depinde de natura metalului, iar viteza reacției de oxidare determină, în timp, formarea unor produși de coroziune după anumite legi în funcție de caracteristicile fizico-chimice ale peliculei de oxid de la suprafața metalului.

Pelicula de oxid metalic formată poate fi:

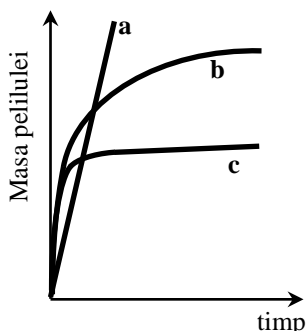


Figura 9.7. Variația masei peliculei de oxizi metalici formați în timp

a) **Discontinuuă, solubilă sau volatilă** care se formează cu viteză constantă: $\frac{dy}{dt} = K_a \Rightarrow y = K_a \cdot t$ (fig. 9.7a). Astfel de pelicule formează metalele alcaline și alcalino-pământoase care sunt foarte reactive: Li, Na, K, Ba, Ca, Mg etc. dar și metalele care formează oxizi volatili: Mo, W, V. Coroziunea se produce până la distrugerea totală a metalului ca și cum nu ar exista nici-o peliculă pe suprafața acestuia;

b) **Continuuă, aderentă și poroasă** care se formează cu o viteză ce scade parabolic în timp:

$\frac{dy}{dt} = \frac{K_b}{y} \Rightarrow y \cdot dy = K_b \cdot dt \Rightarrow y^2 = K_b \cdot t$ (fig. 9.7b). În acest caz, pelicula formată permite mediului coroziv (oxigenului) să pătrundă prin ea, dar din ce în ce mai greu, pe măsură ce masa peliculei crește. Astfel de pelicule formează: Fe, Zn, Co, Ni, Cr, Mn etc.

c) **Aderentă, compactă, foarte subțire** a cărei viteză de formare scade exponențial în timp:

$\frac{dy}{dt} = \frac{K_c}{e^y} \Rightarrow e^y \cdot dy = K_c \cdot dt \Rightarrow e^y = K_c \cdot t \Rightarrow y = K_c \cdot \ln t$ (fig. 9.7c). Metale ca: Al, Cr, Zn, Ni, Mn, Pb, Co, Si etc. formează astfel de pelicule compacte, continue, foarte subțiri, de aproximativ 50-100 Å, cu coeficient de dilatare apropiat de cel al metalului, care frânează procesul de coroziune chiar până la oprire. Acest proces se numește **autopasivarea metalelor**.

Exemple:

- ✓ Piese din aluminiu, înainte de a fi utilizate, se oxidează intenționat prin procedeul de oxidare anodică pentru a forma o peliculă protectoare de Al_2O_3 ;
- ✓ În timpul tratamentului termic de laminare al oțelului, la 1200 – 1600°C, are loc reacția fierului cu oxigenul din aer cu formare de pelicule de oxizi (FeO , Fe_2O_3 , Fe_3O_4) de straturi și grosimi diferite cunoscute sub denumirea de *tunder*; dintre aceștia numai γFe_2O_3 formează o peliculă compactă, aderentă, protectoare deoarece cristalizează în rețea cubică la fel ca și fierul (cristalizează în rețea cubică CVC sau CFC). Forma sa polimorfă, αFe_2O_3 deoarece cristalizează în rețea hexagonală, nu este protectoare;
- ✓ Oțelurile inoxidabile au în compoziția lor Cr (12-18%) ce formează pe suprafața lor un strat foarte subțire și protector de oxid de crom care este nepenetrabil și rezistent la acțiunea mediilor corozive.

În medii corozive diferite viteza de coroziune a oțelurilor inoxidabile variază în funcție de procentul de Cr din compoziția acestora (fig. 9.8). Cu cât procentul de crom este mai ridicat cu atât mai mult oțelurile inoxidabile sunt mai rezistente la medii corozive puternic agresive.

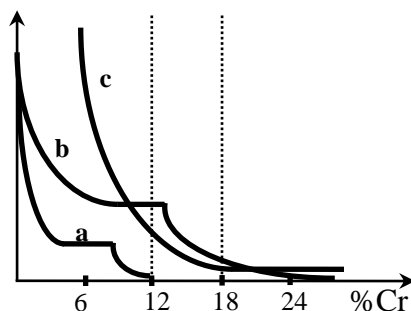


Figura 9.8. Variația vitezei de coroziune a oțelurilor aliate cu Cr în medii corozive diferite:

- (a) aer la temperatura obișnuită;
- (b) aer la 1000°C;
- (c) HNO₃, 65%.

În domeniul construcțiilor cele mai utilizate materiale metalice sunt cele care conțin fier, iar pagubele produse de coroziunea lor sunt considerabile. Oxidarea fierului în atmosferă (datorită oxigenului și umidității) duce la formarea de **rugină**.

Rugina obișnuită (brun-roșiatică) se formează în urma a 2 reacții consecutive:



În prima dintre reacții se formează **rugina albă** (hidroxidul feros - Fe(OH)₂) care este instabilă, de aceea nu se observă decât arareori.

În reacția 9.7. rugina albă reacționează repede cu oxigenul din atmosferă și formează FeO(OH) (oxi-hidroxidul feric) sau **rugina obișnuită** de culoare brun roșiatică.

9.2.2. Coroziunea electrochimică se produce ca urmare a contactului dintre un metal cu soluții de electroliți (apa de ploaie, gazele umede, apele reziduale) care sunt bune conducătoare de electricitate. Astfel, procesul distructiv al metalului are loc ca urmare a reacțiilor de oxido-reducere ce se produc la interfața metal-soluție cu transferul de electroni prin metal și de ioni pozitivi prin electrolit. Această coroziune este mai periculoasă deoarece este mai ascunsă și de multe ori se observă numai în momentul când metalul este distrus.

Coroziunea electrochimică se datorează formării de pile electrochimice: **macropile** – metale diferite într-o soluție de electrolit și de **micropile** – metal neomogen, fizic sau chimic, în contact cu o soluție de electrolit.

9.2.2.1. Coroziunea prin macropile apare ca urmare a contactului dintre două metale, cu potențiale electrochimice diferite, aflate într-o soluție de electrolit.

De exemplu, se consideră o macropilă formată din două metale, M₁ și M₂ (M₁ cu potențial de electrod mai negativ decât M₂) în contact direct, în prezența celui mai întâlnit electrolit: apa încărcată cu CO₂. Astfel, metalul M₁ are capacitate mai mare de a trimite ioni metalici în soluție, se oxidează, adică se distruge, devenind anodul macropilei formate. În soluția apoasă, ionii metalici se hidratează și trec în ioni hidrați: $\text{M}_1 + n\text{H}_2\text{O} \longrightarrow \text{M}_1^{+2} \cdot n\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^-$, iar electronii rezultați se îndreaptă către metalul M₂, cu potențial de electrod mai puțin negativ, încărcându-l negativ față de soluția de electrolit devenind catod (fig. 9.9).

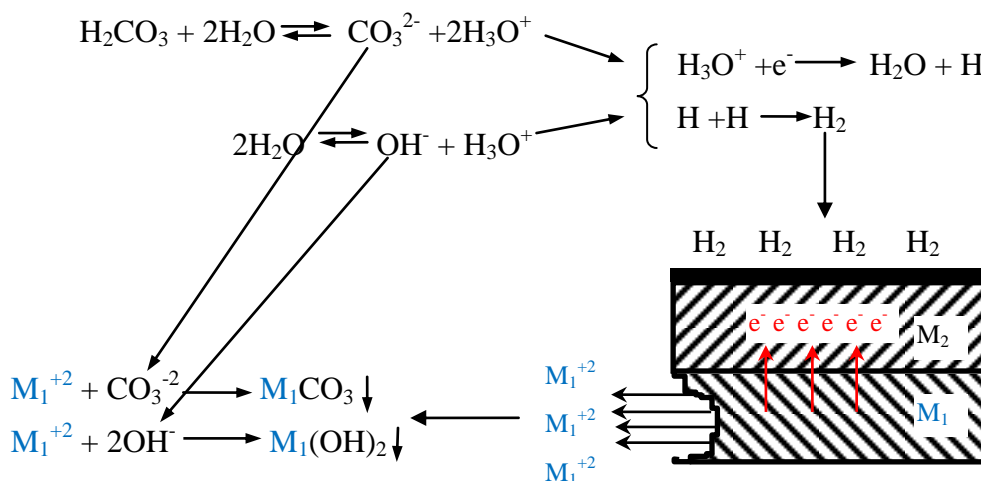
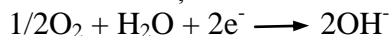


Figura 9.9. Mecanismul desfășurării coroziunii electrochimice într-o macropilă

În urma reacțiilor de disociere a H_2CO_3 (format din CO_2 și apă) și a apei rezultă ionii: H_3O^+ , OH^- și CO_3^{2-} . Ionii OH^- și CO_3^{2-} vor reacționa cu ionii metalului M_1 (mai electronegativ) puși în libertate în soluția de electrolit și vor forma carbonatul și hidroxidul metalului care precipită, producând o ruptură de echilibru, și astfel tot metalul M_1 se transformă în compuși insolubili, adică se consumă și se corodează. Pe de altă parte ionii H_3O^+ se vor îndrepta spre metalul M_2 (mai puțin electronegativ) care este încărcat negativ cu electronii proveniți de la metalul M_1 . Aceștia se descarcă și vor forma o peliculă de H_2 care îl polarizează și astfel îl protejează de coroziune. Oxigenul, totdeauna prezent în apă, va accelera reacțiile de coroziune deoarece formează cu apa ionii OH^- astfel:



Exemple:

- ✓ Tabla zincată, care este confecționată din oțel acoperit cu zinc, se corodează electrochimic deoarece constituie o macropilă. Astfel, Zn este anodul (mai activ electrochimic) și se corodează, iar oțelul (Fe) este catodul, deci va fi protejat de coroziune atâta timp cât Zn există pe suprafața tablei din oțel (fig. 9.10a);
- ✓ Tabla cositorită, care este confecționată din oțel acoperit cu Sn (cositor), se corodează și ea electrochimic deoarece formează tot o macropilă. Fe (oțelul) este mai activ decât Sn (vezi tab.8.1 Modulul 8) și constituie anodul, deci se va coroda, iar Sn reprezintă catodul. În acest caz se impune o acoperire foarte bună a metalului de bază (Fe) cu cositor pentru a nu se produce distrugerea lui. Recipientele din oțel, prost cositoriți, pot suferi astfel de coroziune electrochimică (fig. 9.10b);
- ✓ Coroziune electrochimică mai pot suferi și recipientii din oțel cositorit, prevăzuți cu nituri de Cu sau recipientii din oțel acoperiți cu capace din oțel inoxidabil etc.

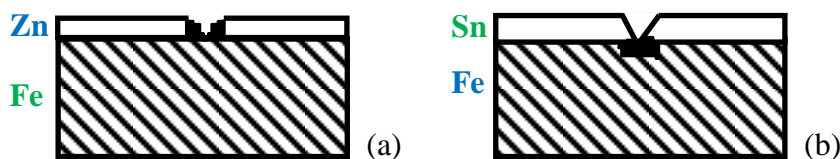


Figura 9.10. Coroziunea electrochimică prin macropile a tablei zincate (a) și a tablei cositorite (b)

Coroziunea electrochimică se mai întâlnește și în cazul pieselor metalice îngropate în pământ (conducte de apă, de petrol, de gaze, cabluri electrice, telefonice etc.) care sunt în contact cu apa din sol ce conține acizi, săruri, deci constituie un electrolit, și cu curenții electrici de dispersie (vagabonzi) proveniți de la orice instalație de producere și consum de energie electrică care nu este bine izolată în sol. Surse de curenți de dispersie sunt și vehiculele electrificate ca trenurile sau tramvaiele.

Astfel, zona prin care curentul de dispersie intră în conductă se polarizează prin intermediul H_2 și constituie zona catodică, deci nu se corodează, iar zona prin care iese curentul din conductă, constituie zona anodică și se corodează (fig. 9.11). Acest tip de coroziune electrochimică este des întâlnită și este cunoscută și sub numele de *coroziune din sol*.

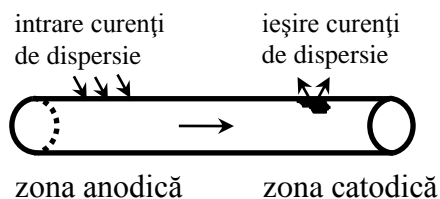
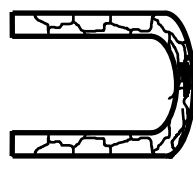
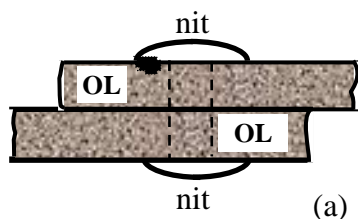


Figura 9.11. Coroziunea din sol a unei conducte metalice

9.2.2.2. Coroziunea prin micropile se produce în cazul metalelor sau aliajelor, care prezintă neomogenități chimice (impurități metalice sau nemetalice) sau de structură (dezordini structurale, deformații, tensiuni interne, pori, fisuri, crăpături în peliculele cu care sunt acoperite unele metale etc.). Acestea duc la formarea de micropile, iar coroziunea se produce în zona anodică.

Exemple:

- ✓ Piese din oțel care conțin impurități (incluziuni) sub formă de grafit sau cementită se distrug prin coroziune electrochimică; grafitul și cementita au un potențial de electrod diferit de cel al fierului și vor constitui catodul micropilei formate, iar metalul (Fe din oțel) va constitui anodul, deci se va coroda;
- ✓ Tablele din oțel laminat asamblate cu nituri forjate, suferă coroziune electrochimică (fig. 9.12a);
- ✓ Prelucrarea prin îndoire a unor bare metalice; zona tensionată prin întindere (ecruisată) constituie zona anodică și se corodează (fig. 9.12b);
- ✓ Discontinuitățile (porii, fisurile, crăpăturile) în pelicula superficială a metalelor, protejate cu un alt metal (prin galvanizare) produc coroziunea prin micropile;
- ✓ O piesă metalică cu zone de temperatură diferite (termoelemente);
- ✓ Aceeași piesă metalică, pe diferite porțiuni ale sale, în contact cu soluții de concentrații diferite se corodează electrochimic (pile de concentrație).



zona anodică

Figura 9.12. Coroziunea prin micropile date de neomogenități structurale

9.2.3. Coroziunea biochimică este produsă de acțiunea unor microorganisme asupra obiectelor metalice care, în urma metabolismului lor, produc substanțe foarte corozive sau folosesc metalul ca mediu de cultură chimică; în general, apare la materialele feroase aflate în contact cu ape stagnante.

9.2.4. Alte tipuri de coroziune

După distribuția atacului coroziv pe suprafața și în interiorul materialului, care depinde de natura metalului și a mediului agresiv, coroziunea poate fi *generală* sau *localizată*.

Coroziunea generală apare pe suprafața materialului sub formă uniformă sau neuniformă (fig. 9.13 a,b); deoarece este observabilă se poate preveni și este considerată o coroziune puțin periculoasă.

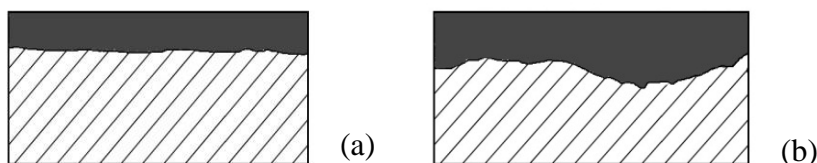


Figura 9.13. Coroziunea generală

Coroziunea localizată apare în anumite zone ale materialului metalic și poate fi de mai multe feluri: punctiformă (în puncte), selectivă (în pete), intercristalină, transcristalină etc.

a) Coroziunea punctiformă sau Pitting apare sub formă de puncte și este rezultatul existenței unor pori, în pelicula de protecție a metalului sau aliajului prin care pătrunde mediul coroziv. Astfel, metalul se corodează în adâncime, pe porțiuni de ordin milimetric. Această coroziune este periculoasă deoarece nu este observabilă și poate distruge materialul metalic prin orificii care, în timp, duc la perforarea acestuia (fig. 9.14a).

Exemplu:

- ✓ Oțelurile inoxidabile suferă coroziune Pitting dacă peliculele de protecție formate la suprafața lor nu sunt perfect uniforme, continue și nu protejează suficient de bine.

b) Coroziunea selectivă este specifică aliajelor și constă în corodarea aceluia component (metal) care are un potențial de electrod mai mare, prin trecerea lui în soluția de electrolit sub formă de ioni. Se formează astfel, în zona corodată, pete poroase care micșorează rezistența mecanică a aliajului (fig. 9.14b).

Exemple:

- ✓ Dezincarea țevelor din alamă (aliaj de Cu și Zn) sub acțiunea apei de mare sau a unor medii amoniacale acide;
- ✓ Coroziunea bronzurilor (aliaje de Cu cu Sn, Al, Pb etc), coroziunea fontelor etc.

c) Coroziunea intercristalină apare la marginea grăunților cristalini ai unui metal datorită defectelor de la interfețele grăunților cristalini și acumularea de produși de coroziune în spațiile intercristaline (fig. 9.14c).

d) **Coroziunea transcristalină** are loc datorită tensiunilor din interiorul materialelor metalice care apar în urma prelucrărilor mecanice, tratamentelor termice, concomitent cu prezența unui mediu coroziv. În acest caz coroziunea se produce nu numai la limita grăunților cristalini ci și în interiorul lor, funcție de direcția tensiunilor mecanice de întindere (fig. 9.14d).

Exemple:

- ✓ Fisurarea transcristalină a oțelului inoxidabil, a aliajelor de magneziu, a alamei în soluție de HCl.

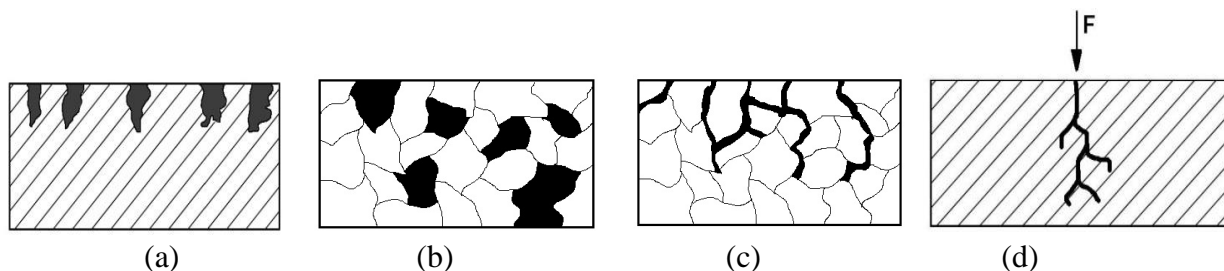


Figura 9.14. Tipuri de coroziune: a – punctiformă; b – selectivă; c – intercristalină, d - transcristalină

9.2.5. Evaluarea calitativă și cantitativă a procesului de coroziune

Calitativ, materialele metalice supuse coroziunii pot fi evaluate fie cu ochiul liber, când se observă culoarea, aspectul și modul de formare al produșilor de coroziune, fie cu ajutorul microscopelor metalografice sau electronice, care permit o analiză exactă a zonelor corodate (aspect, distribuție, adâncime).

Din punct de vedere **cantitativ** procesul de coroziune poate fi evaluat prin **viteza de coroziune** care se exprimă prin: *indicele gravimetric* sau *indicele de penetrație*. Aceștia oferă informații cu privire la rezistența la coroziune a metalelor în diverse medii agresive.

- **indicele gravimetric** (V_{cor}) - reprezintă variația de masă a metalului analizat din punct de vedere al coroziunii (Δm) pe unitatea de suprafață (S) și în unitatea de timp (t); se calculează cu relația:

$$V_{cor} = \frac{\Delta m}{S \cdot t}, \text{ g/m}^2 \cdot \text{h} \quad (9.8)$$

- **indicele de penetrație** (p) - reprezintă adâncimea medie de pătrundere a coroziunii în unitatea de timp în materialul metalic analizat; se calculează cu relația:

$$p = \frac{V_{cor} \cdot 8.760}{1.000 \cdot \rho}, \text{ mm/an} \quad (9.9)$$

unde: 8.760 reprezintă numărul de ore dintr-un an, iar ρ - densitatea metalului, în g/cm^3 .

Cu ajutorul indicelui de penetrație s-a făcut o ierarhizare convențională a materialelor metalice funcție de rezistența acestora în diverse medii corozive. Astfel, atunci când se construiesc piese

metalice există indicații orientative cu privire la metalul sau metalele care sunt recomandate a fi alese, funcție de mediul coroziv la care acestea urmează a fi expuse prin exploatare.

Viteza de coroziune este influențată de natura metalului și de pH-ul mediului cu care este în contact. Astfel, în cazul metalelor puțin active, cunoscute ca metale nobile (Ag, Pt, Au) situate după H_2 în seria activității electrochimice (vezi tab. 8.1), viteza de coroziune nu este influențată de pH (fig. 9.15a). Pentru metalele care formează compuși amfoteri (în mediu acid se comportă ca baze, iar în mediu bazic se comportă ca acizi) cum ar fi, de exemplu, Zn și Al, viteza de coroziune are o valoare minimă la un pH neutru (fig. 9.15b). Fe și aliajele sale prezintă viteze de coroziune mici la valori ale pH-ului mai mari de 10 (fig. 9.15c).

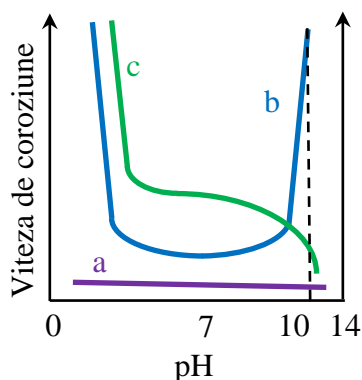


Figura 9.15. Influența pH-ului și a tipului de metal asupra vitezei de coroziune

Exemple:

- ✓ Armătura de oțel nu se corodează în beton deoarece pH-ul betonului este bazic (> 10) datorită cimentului din compoziția sa;
- ✓ Plasa de rabiț, care se folosește la armarea ipsosului, trebuie zincată înainte de utilizare deoarece ipsosul are un pH = 6,5 - 7 și corodează Fe din compoziția plasei.

9.2.6. Metode de protecție a metalelor și aliajelor împotriva coroziunii

Protecția împotriva coroziunii reprezintă totalitatea măsurilor care se iau pentru a proteja materialele metalice de acțiunea distructivă a mediului cu care acestea intră în contact.

Metodele de prevenire a coroziunii constau în:

- alegerea corectă a materialelor utilizate la construcția de aparate și utilaje industriale, din punct de vedere al rezistenței la coroziune;
- evitarea punerii în contact a două metale cu potențiale de electrod diferite, de exemplu aluminiu alături de aliajele cuprului sau oțelurilor aliate, bronzul în contact cu oțelul etc., pentru a se evita formarea de macropile;
- evitarea punerii în contact de metale ecruate cu metalele recoapte sau turnate, deoarece din cauza diferenței de potențial electrochimic dintre ele, în prezența unui electrolit corespunzător, se formează micropile;
- prelucrarea mai îngrijită a suprafeței metalului, deoarece adânciturile, zgârieturile favorizează și accelerează coroziunea.



După modul de acționare, metodele de protecție anticorozivă se elaborează ținând cont de legătura strânsă dintre natura materialului metalic și caracteristicile mediului agresiv; acestea se pot clasifica în:

- metode de protecție anticorozivă prin tratarea mediului agresiv;
- metode de protecție anticorozivă prin metode electrochimice;
- metode de protecție anticorozivă prin modificarea compoziției materialului metalic;
- metode de protecție anticorozivă prin acoperirea suprafețelor.

a) Protecția anticorozivă prin tratarea mediului agresiv

Tratarea mediului, în scopul micșorării agresivității asupra materialelor metalice, se poate face prin:

- modificarea pH-ului mediului de coroziune;

Exemplu:

- ✓ Neutralizarea apelor reziduale cu substanțe chimice.

- îndepărtarea gazelor (O_2 , CO_2 , SO_2) și a apei din mediul agresiv care măresc viteza de coroziune;

- utilizarea inhibitorilor sau pasivatorilor - substanțe organice sau anorganice care, introduse în cantități minime în mediul coroziv, micșorează sau anulează complet viteza de coroziune.

b) Protecția anticorozivă prin metode electrochimice se poate realiza cu *anozi de sacrificiu* sau cu *curent electric exterior*.

b1) Protecția catodică cu anodi metalici auxiliari, de sacrificiu, constă în formarea unor pile electrochimice în care catodul este format din metalul care este protejat de coroziune, iar anodul este format din anodul de sacrificiu care se corodează.

Exemple:

- ✓ Protecția construcțiilor metalice din oțel (poduri metalice, conducte subterane) prin intermediul unor bare metalice (anozi de sacrificiu) care au un potențial de electrod mai mare și care se vor coroda protejând astfel construcția metalică (fig. 9.16a);
- ✓ Protecția boilerelor din oțel (catodul) cu ajutorul barelor de magneziu (anodul). Numai după consumarea barei de magneziu va începe coroziunea boilerului.

b2) Protecția catodică prin intermediul unei surse exterioare de curent electric se realizează astfel: metalul care va fi protejat împotriva coroziunii, catodul, va fi legat la polul negativ al sursei de curent electric, iar anodul la polul pozitiv care, poate fi o bară de oțel sau grafit (fig. 9.16b).



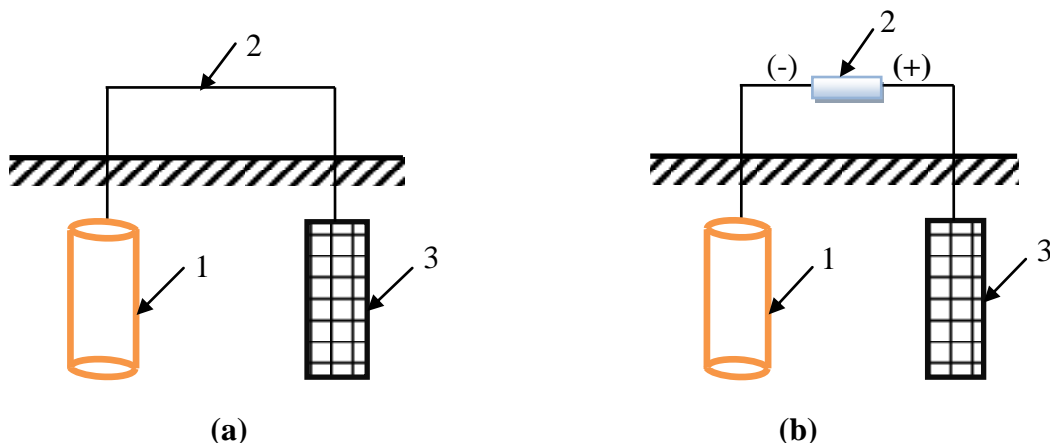


Figura 9.16. (a) Protecție catodică cu anod de sacrificiu: 1-conductă de protejat; 2-cablu de legătură; 3-anod de sacrificiu. (b) Protecție catodică cu sursă exterioră de curent: 1-conductă; 2-sursă de curent continuu; 3-anod din grafit sau oțel.

c) Protecția anticorozivă prin modificarea compoziției materialului metalic se realizează fie prin alierea metalului cu alte elemente metalice (Cr, Ni, Mo, Si, W, Ti etc.), în proporții variabile, care nu permit coroziunea în profunzime a aliajului obținut (fig. 9.17a), fie prin alierea cu Al sau aliaje de Al, având ca efect pasivarea metalului, prin formarea unei pelicule protectoare de Al_2O_3 la suprafața acestuia (fig. 9.17b).



Figura 9.17. Protecția anticorozivă prin modificarea compoziției materialului metalic

- Particule de metal rezistent la coroziune
- Particule de metal care trebuie protejat de coroziune

d) Protecția anticorozivă prin acoperirea suprafețelor

Protecția anticorozivă se poate face și prin acoperirea suprafețelor materialelor metalice, după o pregătire preliminară (sablare, decapare, degresare), cu pelicule protectoare *nemetalice* sau *metalice*.

d1) Acoperirile nemetalice sunt formate din pelicule protectoare, anorganice sau organice, sub formă de oxizi, fosfați, pelicule ceramo-metalice, straturi de email (mase sticloase pe bază de silicați) sau straturi de substanțe organice.

Exemple:

- ✓ Brunarea oțelului - oxidarea chimică a oțelului cu formarea unui strat protector de FeO și Fe_3O_4 , cu grosimea maximă de $10 \mu m$, în soluție alcalină de $NaOH$ și în prezența unui oxidant ($NaNO_3$ sau $NaNO_2$) la cald, la $130-140^\circ C$, timp de 30-90 minute;



- ✓ Acoperirile ceramo-metalice aplicate instalațiilor care vin în contact cu gazele industriale la temperaturi înalte. Acoperirea pe bază de carbură de crom, Cr_3C_2 85% și Ni 15% este stabilă în acizi minerali de orice concentrație și este rezistentă la oxidare în aer până la 1000°C ;
- ✓ Acoperirile protectoare cu straturi de substanțe organice (lacuri și vopsele) pe bază de rășini alchidice, fenolice, epoxidice, poliesterice, vinilice etc. Acoperiri protectoare organice pe bază de siliconi, bitumuri, PVC, polietilenă, polipropilenă, teflon etc.

d2) Acoperirile metalice pot fi:

Acoperirea prin cufundare în metal topit (imersie în topitură). Piesa de acoperit se iversează într-o baie cu metal topit (Zn, Cd, Sn, Pb, Al) și după scurt timp se scoate și se răcește în aer. În timpul procesului, stratul superficial al metalului de acoperit formează anumite aliaje sau compuși intermetalici cu metalul protector ce asigură aderența stratului depus, care este dens și ductil.

Metalizarea prin pulverizare se realizează prin pulverizarea metalului protector, sub formă de particule fine, pe suprafața fierbinte a piesei cu ajutorul aerului comprimat. Metalul pulverizat este reținut mecanic, pe suprafața piesei, sub forma unor depuneri aderente, grosiere și lipsite de pori, cu acțiune protectoare. Metoda este utilizată la obținerea unor straturi de: Al, Cd, Zn, Ni, Sn, Pb.

Placarea se realizează prin aplicarea de foi de metal, rezistent la coroziune, pe suprafața ce trebuie protejată. Aderența dintre cele două metale se asigură prin presare, laminare sau sudare unde, datorită presiunii și temperaturii, are loc și difuzia celor două metale. Uneori placarea se face pe ambele părți ale piesei (placare tip sandwich).

Acoperirea metalică prin galvanizare (depunere electrolitică) constă în acoperirea piesei (catodul) cu un strat metalic subțire, continuu, uniform și protector care se formează prin depunerea electrolitică a metalului (Ni, Cr, Zn, Sn, Cu, Cd) (anodul) din baia electrolitică, prin intermediul unui curent electric continuu.

Bibliografie



1. Maria Popescu, Larisa Meliță, Corina Mitu, *Chimie*, Editura Conspress, București, 2010, ISBN 978-973-100-100-5.
2. Maria Popescu, *Materiale de Construcții*, Institutul de Construcții București, 1990.
3. Maria Popescu, *Materiale de Instalații*, Editura Conspress, București, 2013, ISBN 978-973-100-291-0.
4. Ion Robu, Maria Popescu, *Matériaux de Construction*, 3, Institut de Construction, Bucharest, 1996.
5. Maria Gheorghe, *Chimie generală pentru ingineri*, Editura Conspress, București, 2003, ISBN 973-8165-49-0.





6. Maria Gheorghe, Nastasia Saca, *Materiale de Construcție, vol II*, Editura Conspress, București, 2011, ISBN 978-973-100-107-4.
7. Marin Amăreanu, *Materiale de construcție*, Editura Conspress, București, 2013, ISBN 978-973-100-243-9.
8. Liliana Crăciunescu, Eugenia Popa, *Materiale de Construcție*, Editura Matrix Rom, București, 2004, ISBN 973-685-787-5.
9. William D. Callister, David G. Rethwisch, *Fundamentals of Materials Science and Engineering: An integrated approach*, 4th edition, John Wiley and Sons Inc, 2012, ISBN 1118061608, 9781118061602.
10. Donald R. Askeland, *The Science and Engineering of Materials*, PWS-KENT Publishing Company, Boston, Massachusetts, 1984, ISBN 0-534-029157-4.





Test de autoevaluare – MODULUL 9

Completați spațiile libere:

1. Pilele electrochimice sunt surse de curent electric în care, printr-un proces electrochimic, are loc transformarea în energie electrică.
2. Pilele uscate sunt care se folosesc la funcționarea calculatoarelor de buzunar, lanternelor și tuturor dispozitivelor care au nevoie de energie electrică de tensiune mică.
3. Coroziunea reprezintă procesul de distrugere lentă și progresivă, parțială sau totală, a materialelor aflate într-un mediu agresiv în urma unor la interfața material-mediu.
4. Piesele din aluminiu, înainte de a fi utilizate, se oxidează intenționat prin procedeul de oxidare anodică pentru a forma o de Al_2O_3 .

Bifați căsuța corespunzătoare:

5. Coroziunea chimică are loc ca urmare a contactului metalului sau aliajului metalic cu un mediu agresiv electrolit.
Adevărat ☐ Fals ☐
6. Coroziunea electrochimică se produce ca urmare a contactului dintre un metal cu soluții de neelectroliti (apa de ploaie, gazele umede, apele reziduale) care sunt bune conducătoare de electricitate
Adevărat ☐ Fals ☐
7. Protecție anticorozivă prin metode electrochimice se poate realiza cu anodi de sacrificiu sau cu curent electric exterior.
Adevărat ☐ Fals ☐
8. Placarea se realizează prin aplicarea de foi de metal rezistent la coroziune pe suprafața ce trebuie protejată.
Adevărat ☐ Fals ☐





Răspunsuri

1. energiei chimice (pag 2)
2. bateriile uzuale (pag. 4)
3. reacții chimice, electrochimice sau biochimice (pag. 8)
4. peliculă protectoare (pag. 9)
5. Fals (pag 8)
6. Fals (pag 10)
7. Adevărat (pag. 16)
8. Adevărat (pag. 18)

