



**UNIVERSITATEA TEHNICĂ  
"GHEORGHE ASACHI" IASI**

**Facultatea de Inginerie Chimică și  
Protecția Mediului**



**Fiz-chim. Lungu (Costea) Maria**

# **COROZIUNEA METALELOR IN MEDIU MARIN NATURAL**

**- REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT -**

**Conducător de doctorat:  
Prof. univ. dr. chim Neculai Aelenei**

**IAȘI - 2012**

UNIVERSITATEA TEHNICĂ "GHEORGHE ASACHI" DIN IAȘI  
R E C T O R A T U L

Către .....

Vă facem cunoscut că, în ziua de **18 octombrie 2012, la ora 12<sup>00</sup>, în sala Consiliu** a Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului, va avea loc susținerea publică a tezei de doctorat intitulată:

**"COROZIUNEA METALELOR IN MEDIU MARIN NATURAL"**

elaborată de d-na **Fiz.-Chim. Lungu (Costea) Maria** în vederea conferirii titlului științific de doctor în chimie.

Comisia de doctorat este alcătuită din:

|                                                                                         |            |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|
| Prof. univ. dr. ing. Teodor Maluțan<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | președinte |
|-----------------------------------------------------------------------------------------|------------|

|                                                                                           |                       |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|
| Prof. univ. dr. chim. Neculai Aelenei<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | conducător științific |
|-------------------------------------------------------------------------------------------|-----------------------|

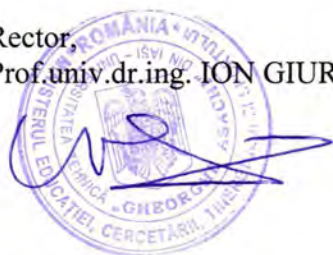
|                                                                          |        |
|--------------------------------------------------------------------------|--------|
| Prof. univ. dr. chim. Gheorghe Nemțoi<br>Universitatea "Al.I. Cuza" Iași | membru |
|--------------------------------------------------------------------------|--------|

|                                                                    |        |
|--------------------------------------------------------------------|--------|
| Prof. univ. dr. Mircea Palamaru<br>Universitatea "Al.I. Cuza" Iași | membru |
|--------------------------------------------------------------------|--------|

|                                                                                            |        |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------|
| Prof. univ. dr. ing. Marcel-Ionel Popa<br>Universitatea Tehnică "Gheorghe Asachi" din Iași | membru |
|--------------------------------------------------------------------------------------------|--------|

Vă trimitem rezumatul tezei de doctorat cu rugămintea de a ne comunica, în scris, aprecierile dumneavoastră. Cu această ocazie vă invităm să participați la susținerea publică a tezei de doctorat.

Rector,  
Prof. univ. dr. ing. ION GIURMĂ



Secretar universitate,  
Ing. Cristina Nagăț

### **Mulumiri**

*Profund respect și mulțumiri domnului prof.univ.dr. chim Neculai Aelenei, conducătorul științific al activității de doctorat, pentru îndrumarea, încurajarea și sprijinul acordat pe parcursul elaborării și redactării tezei de doctorat.*

*Elaborarea și finalizarea lucrării de față nu ar fi fost posibilă fără ajutorul neprețuit al unor cadre didactice din cadrul Facultății de Inginerie Chimică și Protecția Mediului Iași, colectivul de Chimie Fizică, de al căror sprijin și colaborare am beneficiat pe întreaga durată a cercetărilor și care mi-au îndrumat primii pași în cunoașterea și utilizarea metodelor de studiu a coroziunii chimice. In mod deosebit mulțumesc domnului profesor Ionel-Marcel Popa, domnului șef de lucrări dr. Daniel Mareci și Dr.Ing. Gina Ungureanu (Corban).*

*Mulțumesc de asemenea colectivului de cadre didactice din Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor din Universitatea Tehnică “G. Asachi” Iasi, care mi-au permis accesul în laboratoarele facultății și au contribuit la formarea mea științifică. Pe această cale mulțumesc d-lui Conf.dr. Romeu Chelariu, Sef.lucr.dr Carmen Nejneru, Sef lucr.dr. Nicanor Cimpoeșu și Sef.lucr.dr. Viorel Grancea.*

*Mulțumesc colectivului laboratorului de Investigare Științifică și Conservarea Patrimoniului Cultural din Platforma Arheoinvest a Universității Al. I. Cuza Iași, domnului profesor Ion Sandu și Dr.Chim. Marta Quranta.*

*Mulțumesc din suflet familiei mele pentru încurajările și ajutorul necondiționat acordat.*

## CUPRINS

|                 |                                                                                        |             |
|-----------------|----------------------------------------------------------------------------------------|-------------|
| <b>Cap. I</b>   | <b>Considerații generale privind coroziunea metalelor și studiul acesteia</b>          | <b>3</b>    |
|                 |                                                                                        | <b>Pag.</b> |
| I.1             | Introducere                                                                            | 3           |
| I.2             | Tipuri de manifestare a coroziunii                                                     | 6           |
| I.3             | Tehnici de monitorizare a coroziunii                                                   | 22          |
| I.3.1           | Metode electrochimice                                                                  | 24          |
| I.3.2           | Microscopie                                                                            | 28          |
| I.3.3           | Metode analitice                                                                       | 30          |
| <b>Cap. II</b>  | <b>Materiale, metode și aparate</b>                                                    | <b>33</b>   |
| II.1            | Medii de coroziune                                                                     | 33          |
| II.2            | Aliaje studiate                                                                        | 34          |
| II.2.1          | Aliaje feroase                                                                         | 34          |
| II.2.2          | Aliaje neferoase                                                                       | 37          |
| II.3            | Determinarea vitezei de coroziune                                                      | 40          |
| II.3.1          | Metoda gravimetrică                                                                    | 41          |
| II.3.2          | Metoda spectrofotometrică                                                              | 42          |
| II.3.3          | Metoda potențiodinamică                                                                | 44          |
| II.4            | Metode de caracterizare a coroziunii aliajelor în soluție                              | 50          |
| II.4.1          | Polarizarea potențiodinamică ciclică                                                   | 50          |
| II.4.2          | Spectroscopia de impedanță electrochimică                                              | 54          |
| II.4.3          | Microscopia optică                                                                     | 58          |
| II.4.4          | Microscopia electronic cu baleiaj                                                      | 59          |
| II.4.5          | Microanaliza EDX                                                                       | 59          |
| II.4.6          | Spectrofotometria în infraroșu                                                         | 61          |
| II.5            | Aparate și dispozitive folosite                                                        | 62          |
| II.5.1          | Aparate pentru măsurători electrochimice                                               | 62          |
| II.5.2          | Microscopie                                                                            | 65          |
| II.5.3          | Spectrofotometre                                                                       | 65          |
| II.5.4          | Alte aparate                                                                           | 67          |
| <b>Cap. III</b> | <b>Studiul coroziunii aliajelor feroase în mediu marin natural</b>                     | <b>68</b>   |
| III.1           | Introducere                                                                            | 68          |
| III.2           | Analiza coroziunii unor aliaje feroase în apă de mare                                  | 70          |
| III.2.1         | Coroziunea prin dizolvare. Evaluarea vitezei de coroziune                              | 70          |
| III.2.2         | Influența oxigenării asupra vitezei de coroziune                                       | 72          |
| III.2.3         | Caracterizarea produșilor de coroziune solizi                                          | 72          |
| III.3           | Studiul cineticii coroziunii aliajelor feroase în apă de mare prin metoda gravimetrică | 84          |
| III.4           | Caracterizarea coroziunii aliajelor feroase în apă de mare prin metode electrochimice  | 87          |
| III.4.1         | Potențialul de coroziune și viteza instantanee de coroziune                            | 87          |
| III.4.2         | Influența timpului de imersie asupra vitezei de coroziune                              | 93          |
| III.4.3         | Structura macroscopic și influența timpului de imersie                                 | 95          |

|                |                                                                       |            |
|----------------|-----------------------------------------------------------------------|------------|
| III.4.4        | Coroziunea stimulată (coroziunea sub tensiune electrică)              | 107        |
| III.5          | Concluzii la capitolul III                                            | 114        |
| <b>Cap. IV</b> | <b>Studiul coroziunii unor aliaje de aluminiu în apă de mare</b>      | <b>121</b> |
| IV.1           | Considerații generale                                                 | 121        |
| IV.2           | Coroziunea instantanee a aliajelor de aluminiu                        | 122        |
| IV.3           | Coroziunea stimulată                                                  | 129        |
| IV.4           | Analiza structurii macroscopice a suprafeței corodate prin SIE        | 134        |
| IV.5           | Concluzii                                                             | 136        |
| <b>Cap. V</b>  | <b>Studiul coroziunii unor aliaje pe bază de cupru în apă de mare</b> | <b>139</b> |
| V.1            | Introducere                                                           | 139        |
| V.2            | Studiul coroziunii aliajelor cu memoria formei                        | 142        |
| V.2.1          | Coroziunea aliajelor în starea de echilibru metal/soluție             | 142        |
| V.2.2          | Coroziunea stimulată și modificarea suprafeței aliajelor              | 146        |
| V.3            | Studiul coroziunii unor bronzuri cu staniu                            | 155        |
| V.3.1          | Aspecte ale coroziunii instantanee                                    | 156        |
| V.3.2          | Unele aspecte ale coroziunii stimulate                                | 157        |
| V.3.3          | Comportarea bronzurilor în contact prelungit cu apa de mare           | 165        |
| V.4            | Concluzii la capitolul V                                              | 171        |
|                | ANEXE                                                                 | 174        |
|                | BIBLIOGRAFIE                                                          | 184        |
|                | LISTA LUCRARILOR PROPRII                                              | 193        |

## INTRODUCERE

Intr-o lume în care metalele și aliajele metalice sunt indispensabile, coroziunea apare ca una dintre cele mai serioase probleme ale societății moderne, pierderile rezultate în fiecare an fiind de ordinul bilioanelor de dolari. Studii recente efectuate în Statele Unite au apreciat pierderile cauzate de coroziune la aproximativ **276 bilioane dolari** pe an, valoare care reprezintă 3,1 % din PIB. Acestea sunt costuri directe, rezultate numai din distrugerile cauzate de coroziune. În afară de acestea se iau în considerație și o serie de costuri indirecte care includ: costul forței de muncă pentru activitățile de management a coroziunii, costul echipamentelor necesare acestor activități, pierderile de venituri cauzate de efectele apărute în produse și costurile reducerii siguranței în funcționare. S-a estimat că volumul costurilor indirecte este de același ordin de mărime cu cel al costurilor directe. În aceste condiții costurile totale datorate coroziunii în SUA s-au evaluat la **552 bilioane dolari**, acesta reprezentând 6% din PNB. Dintre pierderile prin coroziune aproximativ 90% sunt legate de materialele feroase, utilizate la construcțiile de poduri rutiere, armături, material rulant și agricol, nave maritime, instalații portuare. Pe locurile doi și trei în ierarhia utilizării practice se situează aliajele de aluminiu și cele de cupru, care de asemenea sunt supuse coroziunii.

Coroziunea marină reprezintă o problemă permanentă, nu numai pentru navele care se deplasează sau staționează ci și pentru toate instalațiile portuare, instalațiile de desalinizare și obiectele care vin în contact prelungit cu apa și cu atmosfera marină. Corozivitatea apei de mare depinde de foarte mulți factori, ca: salinitatea, oxigenul dizolvat, temperatura, factori biologici, deplasarea relativă a mediului de coroziune și materialului supus coroziunii, etc. În funcție de materialul metalic supus acțiunii apei de mare, toți acești factori pot determina și tipul de coroziune care poate să apară. Coroziunea în mediu marin este de natură electrochimică, fiind o coroziune umedă care se poate manifesta sub diverse forme și se desfășoară prin reacții cu transfer de electroni.

Lucrarea de față are ca obiectiv general studiul comportării la coroziunea în apă de mare a unor aliaje, feroase și neferoase, utilizate în șantierele navale Galați și Constanța. Problemele principale urmărite în cursul cercetărilor au vizat următoarele aspecte:

- Studiul mecanismului coroziunii în funcție de compoziția aliajelor, compoziția mediului de coroziune, modul de realizare și timpul de imersie;
- Studiul compoziției și microstructurii produșilor de coroziune în funcție de compoziția aliajelor și mediului de coroziune, modul de realizare a coroziunii și timpul de imersie;
- Studiul vitezei de coroziune în funcție de tipul de aliaj și compoziția apei de mare, atât în cazul coroziunii instantanee (la simpla imersie a aliajelor în mediu) cât și în cazul coroziunii stimulate (prin aplicarea unui suprapotențial asupra aliajului imersat), și aprecieri critice asupra metodelor de evaluare (gravimetric sau potențiodinamic);
- Studiul coroziunii stimulate și evaluarea tipului de coroziune;
- Studiul morfologiei filmului de coroziune și evoluția acestuia cu timpul de imersie prin Spectroscopia de Impedanță electrochimică, microscopie electronică și microanaliză EDX.

Teza de doctorat se extinde pe un număr de 195 pagini și este structurată în două părți: o parte generală – reprezentând aproximativ 15% din lucrare și o parte experimentală – reprezentând

contribuțiile proprii. Referințele bibliografice au fost listate pe capitole. Dintre cele 182 referințe bibliografice prezentate în teză 11 sunt lucrări proprii, două dintre acestea cotate ISI. Lucrarea este bogat ilustrată cu 111 figuri și 40 tabele.

**Partea generală** a lucrării (capitolul I), prezintă o serie de aspecte generale care permit o încadrare corectă a problemelor experimentale care fac obiectul tezei. Acestea au în vedere unele aspecte economice ale coroziunii, descrierea tipurilor de coroziune și prezentarea succintă a metodelor de monitorizare.

**Partea a II-a** a lucrării - însumând rezultatele experimentale proprii - este dezvoltată pe patru capitole (II...V).

În capitolul II se prezintă: materialele, metodele de studiu și echipamentele utilizate.

În capitolul III a fost făcută o analiză complexă a comportării aliajelor din oțel slab aliat, a două tipuri de fontă și parțial a două oțeluri carbon, în raport cu corozinea în apă de mare de diverse proveniențe.

În capitolul IV, sunt prezentate rezultatele pentru caracterizare comportării a două aliaje din aluminiu în apă din Marea Neagră și din Marea Egee

În capitolul V sunt prezentate rezultatele obținute pentru comportarea în apă de mare a unor bronzuri cu staniu și a unor aliaje cu memoria formei pe bază de cupru.

În rezumatul de față sunt prezentate, selectiv și prescurtat, o parte din rezultatele obținute incluse în cadrul tezei de doctorat. În rezumat sunt păstrate numerotările capitolelor, subcapitolelor, figurilor și tabelelor din teză.

## Capitolul II. MATERIALE, METODE ȘI APARATE,

### II.1 Medii de coroziune

În cadrul studiului am utilizat trei sorturi de apă marină naturală:

- a) **Apă din Marea Neagră** – (zona Constanța),
- b) **Apă din Marea Egee** - colectată în zona portului Palaion Faliron, Atena, Grecia
- c) **Apă din Oceanul Atlantic**, colectată în Las Palmas de Gran Canaria, Spania

Prin cromatografie ionică, s-a făcut o comparație între apa din Egee și apa din Marea Neagră în privința anionilor principali (Tabelul II.1)

Se poate constata că în apa din Marea Egee atât concentrația clorurilor cât și concentrația sulfatilor este de peste 2,5 ori mai mare decât în apa din Marea Neagră, iar conductibilitatea este dublă - aceasta indicând o salinitate mult mai mare.

Tabelul II.1 – Comparație între proprietățile probelor de apă din Marea Neagră și Marea Egee

| Proveniența  | Cl <sup>-</sup> (mmol/L) | SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> (mmol/L) | pH   | Conductivitate, (mS) |
|--------------|--------------------------|----------------------------------------|------|----------------------|
| Marea Neagră | 244,5                    | 14,5                                   | 7,10 | 27,45                |
| Marea Egee   | 694,2                    | 37,9                                   | 8,22 | 56,70                |

## II.2 Aliaje studiate

### II.2.1 Aliaje feroase

- o serie de 5 **oțeluri slab aliate** (HSLA → High-Strength Low Allied Steel) - produse la Mittal Steel Galati S.A. (fost ISPAT SIDEX S.A.).
- două **fonte** și
- două probe din **oțel carbon**, comerciale

**Tabelul II.2 – Compozițiile oțelurilor slab aliate**

| Aliaj            | Compoziția, % |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       | EC    |
|------------------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|                  | C             | Si    | Mn    | P     | S     | Al    | As    | Ti    | Cu    | Ni    | Cr    | Mo    |       |
| A                | 0,170         | 0,220 | 0,750 | 0,025 | 0,011 | 0,005 | -     | -     | 0,020 | 0,020 | 0,050 | -     | 0,300 |
| A32 <sup>a</sup> | 0,160         | 0,210 | 1,340 | 0,018 | 0,008 | 0,027 | 0,012 | 0,013 | 0,032 | 0,018 | 0,014 | 0,002 | 0,400 |
| D                | 0,120         | 0,320 | 1,100 | 0,021 | 0,010 | 0,048 | 0,007 | 0,004 | 0,030 | 0,220 | 0,040 | 0,004 | 0,030 |
| D32 <sup>b</sup> | 0,170         | 0,310 | 1,380 | 0,021 | 0,024 | 0,060 | -     | 0,006 | 0,019 | 0,110 | 0,024 | 0,003 | 0,408 |
| E32 <sup>c</sup> | 0,170         | 0,360 | 1,470 | 0,020 | 0,011 | 0,080 | 0,010 | 0,007 | 0,032 | 0,016 | 0,013 | 0,004 | 0,433 |

**Tabelul II.3 - Compozițiile probelor de fontă**

| Proba | Fe    | C    | Si   | Mn   | P     | S     | Cr    | Ni    | Cu    | Mo    | Sn    | Pb    | Ti    |
|-------|-------|------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| FC    | 91,74 | 3,97 | 2,87 | 0,25 | 0,06  | 0,07  | 0,28  | 0,125 | 0,57  | 0,03  | 0,012 | 0,017 | 0,005 |
| FPh   | 91,76 | 4,50 | 1,54 | 1,03 | 0,620 | 0,140 | 0,097 | 0,057 | 0,148 | 0,012 | 0,016 | 0,050 | 0,029 |

**Tabelul II.5 - Compoziția aliajelor oțel carbon**

| Proba  | Fe    | C     | Si    | Mn    | P     | S     | Cr    | Ni    | Cu    | Mo    | Sn    | Pb    | Ti    |
|--------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
| OLC-45 | 97,57 | 0,483 | 0,286 | 0,609 | 0,005 | 0,019 | 0,150 | 0,219 | 0,317 | 0,098 | 0,011 | 0,006 | 0,002 |
| OL-37  | 99,29 | 0,150 | 0,090 | 0,400 | 0,023 | 0,020 |       |       |       |       |       |       |       |

### II.2.2 Aliaje neferoase

- două tipuri de bronz Cu-Sn:** **B1** – este o probă de bronz turnat, produs de compania RANCON S.R.L Iasi, iar **B2** - este un bronz comercial, laminat (MetalParma, Italia),
- două aliaje Cu-Zn-Al cu memoria formei**, produse în laboratoarele facultății de Știința și Ingineria Materialelor: **MF1** și **MF2**,
- Două aliaje pe bază de aluminiu:** **Al-Zn-Mg** și **Al-Mg-Si**, tip EN AW-7075 și AW-6061

**Tabelul II.6 – Compoziția bronzurilor Cu-Sn**

| Aliaj | Compoziția, % |       |       |      |      |      |      |       |      |   |
|-------|---------------|-------|-------|------|------|------|------|-------|------|---|
|       | Cu            | Sn    | Pb    | Zn   | Fe   | Al   | Ni   | Si    | Mn   | P |
| B1    | 85,62         | 11,20 | 1,05  | 1,39 | 0,40 | 0,02 | 0,29 | 0,02  | 0,01 | - |
| B2    | 87,23         | 11,1  | 0,005 | 0,09 | 0,09 | 0,01 | 0,69 | 0,012 | 0,01 | - |

**Tabelul II.7 – Compoziția aliajelor Cu-Zn-Al cu memoria formei**

| Aliaj | Compoziția, % |      |      |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|-------|---------------|------|------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|       | Cu            | Zn   | Al   | Pb    | Sn    | P     | Mn    | Fe    | Si    | Ni    | As    | Ag    | Co    |
| MF1   | 69,7          | 23,7 | 6,26 | 0,005 | 0,014 | 0,003 | 0,017 | 0,420 | 0,075 | 0,005 | 0,010 | 0,003 | 0,015 |
| MF2   | 62,8          | 26,8 | 6,03 | 0,909 | 0,569 | 0,128 | 0,061 | 0,973 | 0,206 | 0,463 | 0,075 | 0,082 | 0,455 |

**Tabel II.8 - Compoziția aliajelor de aluminiu EN AW-7075 și AW-6061**

| Aliaj   | Compoziția, % |       |       |       |       |       |       |       |       |       |       |
|---------|---------------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|-------|
|         | Al            | Zn    | Mg    | Cu    | Fe    | Cr    | Mn    | Ti    | V     | Zr    |       |
| AW-7075 | 90,3          | 5,41  | 2,26  | 1,50  | 0,169 | 0,223 | 0,039 | 0,029 | 0,015 | 0,013 | 0,003 |
| AW-6061 | 97,6          | 0,005 | 0,995 | 0,204 | 0,421 | 0,238 | 0,034 | 0,018 | 0,017 | 0,002 | 0,416 |

### **II.3 Determinarea vitezei de coroziune**

În acest subcapitol sunt prezentate principiile și sunt descrise metodele de determinare a vitezei de coroziune: metoda gravimetrică și metoda potențiodinamică. Pentru determinarea fierului dizolvat, sub formă de  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  am prezentat o metodă spectrofotometrică

### **II.4. Metode de caracterizare a coroziunii aliajelor în soluție.**

Studiul degradării aliajelor în apa de mare nu s-a lăsat numai la determinarea vitezei de coroziune ci și la elucidarea unor aspecte mai complexe, cum ar fi: stabilirea tipului de coroziune, stabilirea mecanismului coroziunii, cercetarea produșilor de coroziune și studiul proprietăților acestora, studiul microstructurii și proprietățile stratului superficial înainte și după coroziune, efectele asupra mediului de coroziune.

Pentru rezolvarea acestor aspecte am folosit: metode chimice (analiza elementară, microanaliza EDX), metode electrochimice (potențiometrul ciclic, spectroscopia de impedanță electrochimică) și metode optice (microscopia optică, microscopia electronică cu baleiaj, spectroscopia IR).

### **II.5. Aparat și dispozitive folosite**

- **Potentiostat VoltaLab PGP 201**(VolataLab 21) (Radiometer Analytical SAS – Franța)
- **Potențiosat dinamic PGZ 301 (VoltaLab 40)** (Radiometer Analytical SAS – Franța)
- **Potențiosatul PAR 263 A**(EG&G/Princeton Applied Research).
- **Microscop optice: OLYMPYS PME-3 ADL** (Frank Bacon Machinery Sales Co.), **XJP-6A** (Wuzhou New Found Instrument Co., Ltd, China), **ZEISS AXIO IMAGER A1m** (Carl Zeiss, Götting, Germania),
- **Microscop electronice; Microscop VEGA II LSH** (Tescan Co., Republica Cehă), cuplat cu un detector **EDX QUANTAX QX2** ( Bruker/Roentec Co., Germania).
- **Spectrofotometre** : Spectrofotometru FTIR - **BOMEM MB-104** (ABB-Bomem, Quebec, QC, Canada), Spectrofotometru FTIR - **SENSOR 27** (Bruker Optics, Germania), Spectrofotometru UV-VIS - **NanoDrop ND-1000** ( NanoDrop Technologies Inc.,Wilmington, Delaware, USA). Spectrofotometre de emisie optică: **FOUNDRY-MASTER** (Worldwide Analytical Systems AG, Germania), **METAL SCAN 2500** (Arun Technology - Metal Scan Ltd. U.K.),
- **Alte aparate**; pH-metru/conductometru **CONSORT 831C** (CONSORT n.v.Belgia), analizor termogravimetric **Mettler Toledo TGA-SDTA 851e**, Difractometrul cu raze X **PANalytical X'Pert PRO MRD**. Aparatele au fost desprezentate pe scurt în subcapitolele II.5.1-II.5.4

### Capitolul III

## STUDIUL COROZIUNII ALIAJELOR FEROASE ÎN MEDIUL MARIN

### NATURAL

#### III.2 Analiza coroziunii unor aliaje feroase în apă de mare.

##### III.2.1 Coroziunea prin dizolvare. Evaluarea vitezei de coroziune.

Pentru studiu s-au ales probe reprezentative: oțelurile slab aliate **A32** și **E32** - utilizabile în construcții navale sudate, nituite sau asamblate cu buloane, proba de fontă cenușie de tip ferită-pearlită (**FC**) – utilizabilă în structurile podurilor (proba din tabelul II.3) și o fontă cu fosfor (**FPh**) - utilizabilă în decorațiuni exterioare și elemente din construcțiile portuare.

Utilizând o metoda spectrofotometrică original s-au determinat cantitățile de  $\text{Fe}^{2+}$  și  $\text{Fe}^{3+}$  trecute în soluție după 21 zile de menținere a probelor în apă din Marea Neagră și s-a calculat viteza de trecere fierului în soluție. Rezultatele sunt prezentate în Tabelul III.2

Tabelul III.2 – Concentrațiile fierului trecut în soluție și viteza de dizolvare a fierului din aliaje. [1]

| Proba                                                  | A32   | E32    | FC    | FPh    |
|--------------------------------------------------------|-------|--------|-------|--------|
| S – suprafața probei ( $\text{cm}^2$ )                 | 6.409 | 6.328  | 4.012 | 10.530 |
| V – volumul de apă (mL)                                | 21    | 23     | 21    | 21     |
| c ( $\text{Fe}_{\text{total}}$ ), ( $\mu\text{g/mL}$ ) | 0.286 | 2.170  | 0.400 | 2.800  |
| c ( $\text{Fe}^{2+}$ ), ( $\mu\text{g/mL}$ )           | 0.086 | 1.490  | 0.114 | 1.200  |
| m( $\text{Fe}_{\text{total}}$ ), ( $\mu\text{g}$ )     | 6.01  | 49.91  | 8.80  | 58.8   |
| m( $\text{Fe}^{2+}$ ), ( $\mu\text{g}$ )               | 1.81  | 34.18  | 2.34  | 25.20  |
| m( $\text{Fe}^{3+}$ ), ( $\mu\text{g}$ )               | 4.20  | 15.73  | 6.46  | 33.6   |
| m( $\text{Fe}^{3+}$ )/m( $\text{Fe}^{2+}$ )            | 2.32  | 0.46   | 2.76  | 1.33   |
| V ( $\mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{an})$ )      | 16.30 | 137.08 | 38.12 | 97.05  |

În ultima linie a tabelului este înscrisă viteza de dizolvare a fierului din aliaj, exprimată prin cantitatea totală de fier eliberată în soluție de pe un  $\text{cm}^2$  de probă în timp de un an, evaluată cu ecuația:  $V = 365 \cdot (m_{\text{Fe}}/S \cdot t) \mu\text{g}/(\text{cm}^2 \cdot \text{an})$ , unde:  $m_{\text{Fe}}$ - este masa fierului total, **S** - suprafața liberă a probei și **t** – timpul de imersie în apă.

Se poate remarca faptul că procesul de dizolvare a fierului din oțelurile slab aliate și fonte este un fenomen aleatoriu, atât în privința raportului  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  cât și în privința vitezei de dizolvare

Se poate totuși remarca faptul că atunci când raportul  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$  crește viteza de dizolvare scade; viteza de dizolvare este accelerată atunci când se eliberează ioni  $\text{Fe}^{2+}$  în cantitate mai mare.

##### III.2.2 Influența oxigenării asupra vitezei de coroziune prin dizolvare

Pentru a analiza calitativ influența oxigenării, probe din cele patru aliaje studiate anterior au fost imersate 45 zile în apă de mare neaerată (în vase din sticlă închise ermetic). Fierul total eliberat în soluție a fost determinat prin aceeași metodă. Rezultatele și vitezele de dizolvare calculate sunt prezentate în Tabelul III.3.

Tabelul III.3 - Viteza de dizolvare pentru aliajele studiate menținute 45 zile în apă de mare neaerată

| Proba | S,<br>(cm <sup>2</sup> ) | c(Fe <sub>total</sub> ),<br>(μg/mL) | Δm,<br>(μg) | V <sub>neaerat</sub> ,<br>(μg/cm <sup>2</sup> an) | V <sub>aerat</sub> /V <sub>neaerat</sub> |
|-------|--------------------------|-------------------------------------|-------------|---------------------------------------------------|------------------------------------------|
| A32   | 0.0819                   | 2.21                                | 22.1        | 1.70                                              | 9.6                                      |
| E32   | 0.0760                   | 5.10                                | 51.0        | 5.44                                              | 25.2                                     |
| FC    | 0.1534                   | 2.49                                | 24.9        | 1.32                                              | 28.9                                     |
| FPh   | 0.0940                   | 7.20                                | 72.0        | 6.22                                              | 15.6                                     |

Se observă că viteza de dizolvare a fierului în apă de mare este de 10 până la 30 de ori mai mare în cazul soluțiilor aerate.

### III.2.3 Caracterizarea produșilor de coroziune solizi

Produsul de coroziune solid, rugina, este o crustă roșu-brun cu grosimea de 0,3 – 0,5 mm, cu atât mai ușor detașabilă de pe suprafața aliajului cu cât timpul de imersie este mai mare. Pentru a obține cantități mai mari de rugină, necesare pentru caracterizare, cele patru aliaje au fost imersate în apă de mare perioade mai mari de timp (90 sau 165 zile). Analiza acesui produs s-a făcut prin microscopie optică, microscopie electronica, microanaliza EDX, spectroscopie IR, difracția razelor X și analiza termogravimetrică.

#### Compoziția și microstructura produșilor de coroziune solizi

Formarea produșilor de coroziune pe suprafața aliajelor a fost inițial studiată prin observarea suprafeței la microscopul optic, după 45 respectiv 90 zile de imersie a probelor în apă de mare. Aspectul suprafeței celor patru probe este ilustrat în figurile III.1 și III.2

Se poate constata că: după 45 zile de imersie în apă de mare suprafața probelor nu este complet acoperită cu produși de coroziune, depunerea produșilor de coroziune este neuniformă (oxizii de culoare galben-brun), dar pe lângă aceștia se remarcă și o serie de depuneri saline. Pentru fonta cu fosfor imaginea este similară cu aceea a suprafeței tratată cu reactivul Nital, utilizat pentru studiul microstructurii.

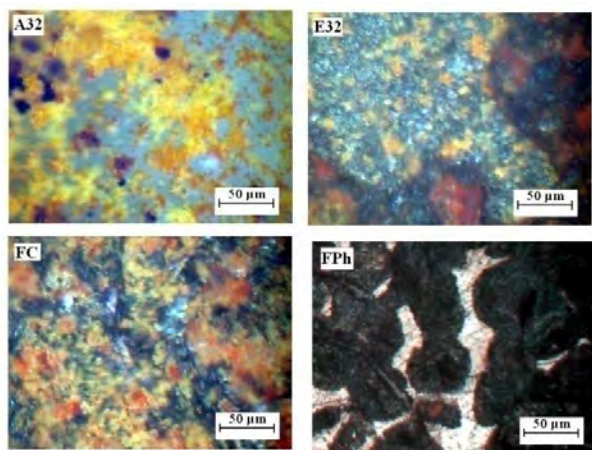


Fig. III.1 – Imaginea suprafeței probelor studiate după 45 zile de imersie în apă din Marea Neagră

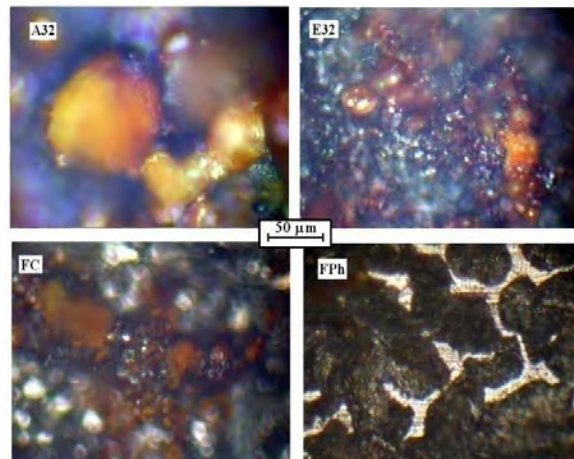


Fig. III.2-Imaginea suprafeței probelor studiate după 90 zile de imersie în apă din Marea Neagră

- după 90 zile de imersie suprafața probelor este complet acoperită cu un strat gros și foarte neuniform de produși. În cazul oțelurilor slab aliate se pot remarca foarte bine pustulele cvasi-sferice de rugină alături de unele depozite saline, în timp ce la fonte nu se formează pustule ci numai depozite de oxizii și depozite saline.

- după o perioadă mai mare de imersie, în cazul de față 165 zile, pe suprafața probelor de oțel slab aliat se formează o crustă groasă brăzdată de fisuri adânci, până la suprafața metalului, după cum se poate observa în Fig. III.3 pentru proba A32. Linia de scanare EDX prezentată în această figură confirmă faptul că fisurile din crustă, în special cele mai largi, ajung până la suprafața metalului. Mai mult în regiunea fisurilor sunt crescute concentrațiile de clor și calciu, probabil datorită absorbției clorurii de calciu. La o mărire de 10 ori a imaginii (microfotografia din dreapta) se distinge foarte bine structura cristalină a produsului de coroziune; cristale monoclinice de  $\text{FeOOH}$ .

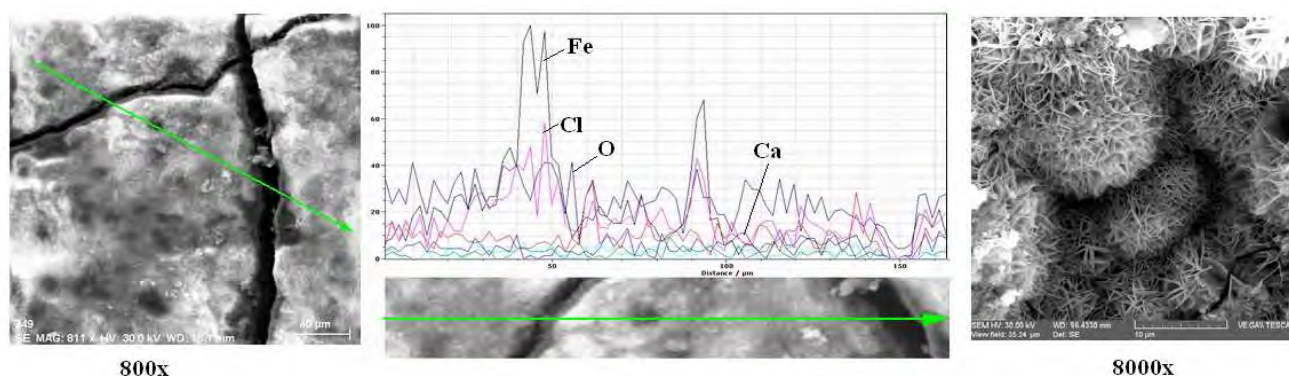


Fig. III.3 - Microfotografiile SEM pentru produsul de coroziune solid și o linie de scanare EDX pentru proba A32 după 165 zile de imersie în apă de mare aerată natural.

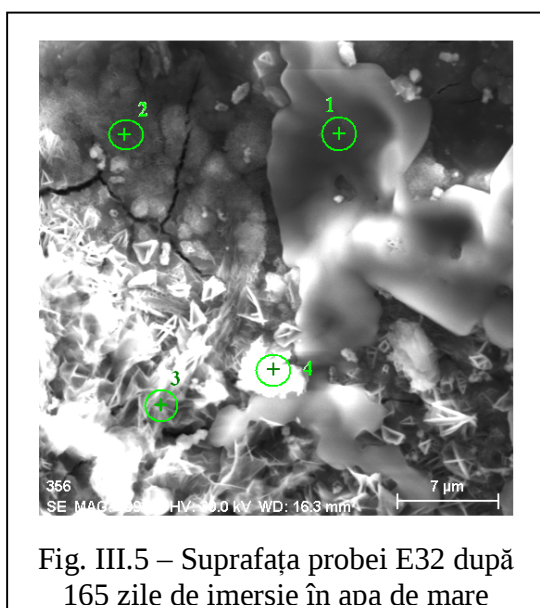


Fig. III.5 – Suprafața probei E32 după 165 zile de imersie în apa de mare

Imagina SEM din Fig. III.5 și microanaliza EDX punctuală pentru proba de oțel slab aliat E32 indică o structură complexă a produsului de coroziune. Se poate remarca prezența cristalelor de  $\text{NaCl}$  (punctul 1, care mai include și mici cantități de oxizi de fier. Foarte probabil aceste cristale au precipitat din apa de mare datorită unei suprasaturări locale sau prin evaporarea apei absorbite în structura poroasă a crustei. Partea predominantă a crustei (depozitul interior, unde este plasat punctul 2) este formată exclusiv din  $\text{FeOOH}$  (raportul  $\text{Fe}:\text{O} = 0,5$ ), iar crusta este de asemenea fisurată. Pentru o altă serie de cristale raportul  $\text{Fe}:\text{O}$  este egal aproximativ cu 0,7 (punctul 3) aceasta corespunzând oxidului  $\text{Fe}_2\text{O}_3$  (raport  $\text{Fe}:\text{O} = 0,67$ ),  $\text{Fe}_3\text{O}_4$  (raport  $\text{Fe}:\text{O} = 0,75$ , dar cel mai probabil unui amestec al acestor doi oxizi [2,3]. Raportul  $\text{Fe}:\text{O}$

pentru cristalele din punctul 4 este egal cu 0,4, aceasta probabil fiind datorată faptului că respectivele cristale sunt situate pe un cristal de NaCl.

Distribuția elementelor pe suprafața fontei cu fosfor (proba FPh) după 90 zile de imersie în apă de mare naturală a fost de asemenea analizată prin cartografiere EDX. Imaginile obținute au evidențiat faptul că oxigenul și fierul ocupă poziții identice pe suprafața probei, sugerând faptul că oxizii de fier acoperă uniform suprafața corodată. Filamentele de carbon și urmele de fosfor nu sunt oxidate. Acest fapt este confirmat în Fig. III.8 unde sunt prezentate două linii de scanare EDX, pentru două direcții caracteristice: linia 1 – în domeniul unde predomină FeOOH și linia 2 – peste un filament din grafit.

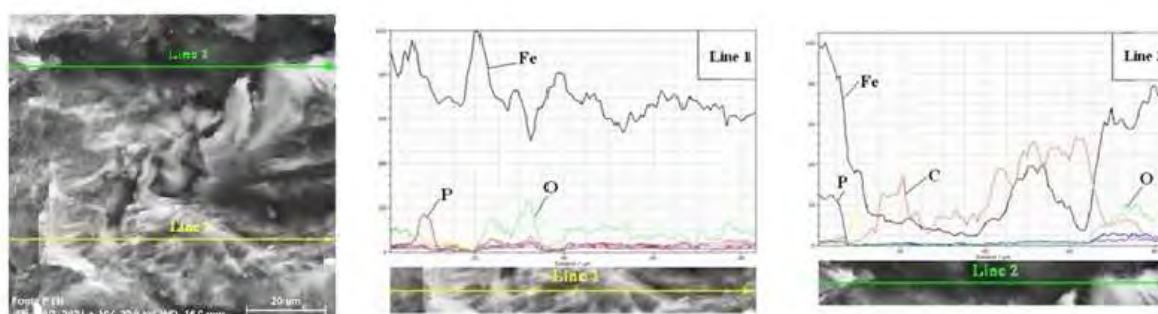


Fig. III.8 – Linie de scanare EDX pe suprafața corodată a fontei cu fosfor imersată 90 zile în apă din Marea Neagră

### Analiza FT-IR a produșilor de coroziune solizi

Spectrele FT-IR ale produșilor de coroziune ale celor patru probe studiate sunt prezentate comparativ în Fig III.9.

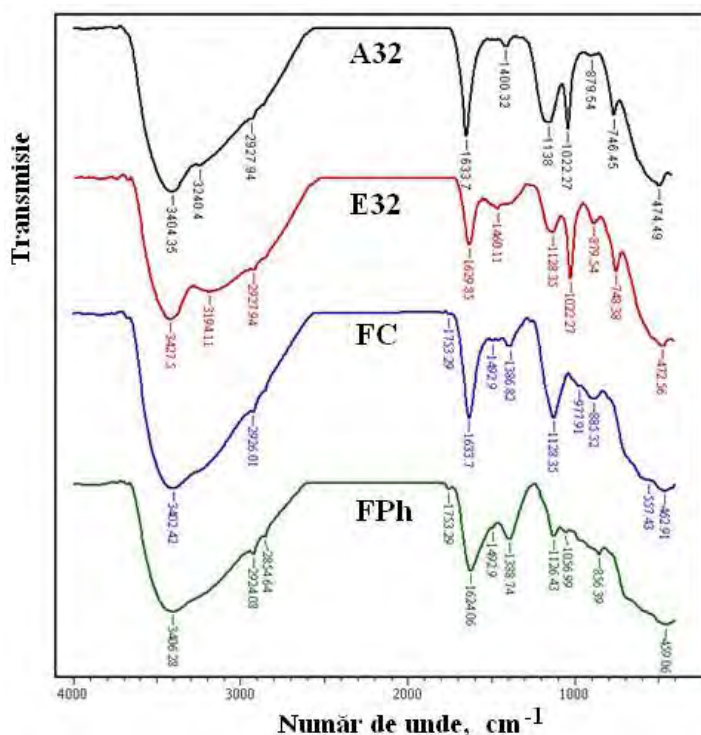


Fig. III.9 - Spectrele FT-IR ale produșilor de coroziune solizi colectat de pe probele menținute 165 zile în apă din Marea Neagră aerată natural

În toate spectrele se pot evidenția benzile caracteristice FeOOH:  $\nu(\text{OH})$  la  $3402\text{--}3406\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{HOH})$  la  $1624\text{--}1633\text{ cm}^{-1}$ ,  $\delta(\text{OH})$  la  $1386$  și  $1492\text{ cm}^{-1}$  [15],  $\nu(\text{FeO})$  la  $472\text{--}474\text{ cm}^{-1}$  pentru oțeluri și  $459\text{--}463\text{ cm}^{-1}$  pentru fonte. Prezența benzii  $1633\text{ cm}^{-1}$  indică o structură polimoleculară a oxi-hidroxidului de fier, structură apărută prin interacțiunile dintre FeOOH și moleculele de  $\text{H}_2\text{O}$ .

### Analiza termogravimetrică a produșilor de coroziune solizi

Curbele curbele termogravimetrice derivate (DTG) sunt ilustrate în Fig. III.11, în timp ce parametrii termogravimetrice pentru toate treptele degradării termice sunt înscrisi în Tabelul III.4. În acest tabel;  $T_i$  - este temperatura la care începe degradarea în treapta respectivă,  $T_m$  - este temperatura viteza de degradare în treapta respectivă este maximă,  $T_f$  - temperatura la care se încheie treapta de degradare,  $W\%$  - scăderea procentuală în greutate iar **Reziduu** este cenușa rămasă după încălzirea la 900 °C (în procente).

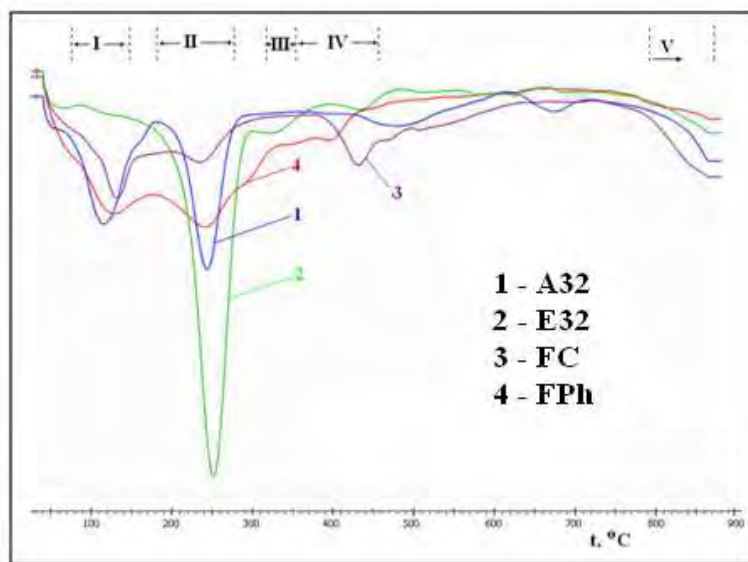


Fig. III.11 – Curbele termogravimetrice derivate pentru produșii de coroziune colectați după 165 zile de imersie în apă din Marea Neagră.

Curbele termogravimetrice evidențiază faptul că în procesul de încălzire dinamică în intervalul 25 – 900 °C se pot distinge patru sau cinci trepte de descompunere: eliminarea apei absorbită în probă (etapa I – cu maximum la 125 °C), dehidroxilarea FeOOH cu formarea

Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, conform reacției:  $\text{FeOOH} \rightarrow \text{Fe}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  (etapele II și III, cu maximum la 250 °C respectiv la 350 °C), cristalizarea Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub> format în treptele II și III (etapa a IV-a, cu maximum între 408 și 486 °C). Etapa a V-a apare numai în cazul probei A32. Primele trei trepte sunt procese endoterme, în timp ce ultimile două sunt exoterme.

Tabelul III.4 - Parametrii termogravimetrici pentru descompunerea termică în condiții dinamice a produșilor de coroziune colectați de pe probele menținute 165 zile în apă din Marea Neagră.

| Proba | Treapta | T <sub>i</sub> | T <sub>m</sub> | T <sub>f</sub> | W%   | Reziduu % |
|-------|---------|----------------|----------------|----------------|------|-----------|
| A32   | I       | 90.4           | 119.4          | 206.4          | 4.74 | 85.67     |
|       | II      | 226.4          | 249.2          | 267.8          | 4.53 |           |
|       | III     | -              | -              | -              | -    |           |
|       | IV      | 455.4          | 486.5          | 582.5          | 2.45 |           |
|       | V       | 652.9          | 683.9          | 703.3          | 0.57 |           |
| E32   | I       | -              | -              | -              | -    | 87.03     |
|       | II      | 226.4          | 257.4          | 277.5          | 9.98 |           |
|       | III     | 277.5          | 336.4          | 365.4          | 1.25 |           |
|       | IV      | 365.4          | 448.0          | 453.0          | 0.59 |           |
|       | V       | 810.6          |                | 900            | 1.15 |           |
| FC    | I       | 87.1           | 134.5          | 160.0          | 3.51 | 85,00     |
|       | II      | 160.0          | 253.1          | 268.5          | 3.57 |           |
|       | III     | 427.7          | 440.8          | 604.0          | 4.82 |           |
|       | IV      | -              | -              | -              | -    |           |
|       | V       | 823.6          |                | 900            | 3.14 |           |
| FPh   | I       | 67.3           | 125.8          | 200.4          | 6.14 | 84,13     |
|       | II      | 200.4          | 253.2          | 317.8          | 5.44 |           |
|       | III     | 317.8          | 353.8          | 394.0          | 2.04 |           |
|       | IV      | 394.0          | 408.2          | 441.0          | 1.58 |           |
|       | V       | 803.0          |                | 900            | 0.75 |           |

**Sudiul produsului de coroziune prin difracia razelor X.**

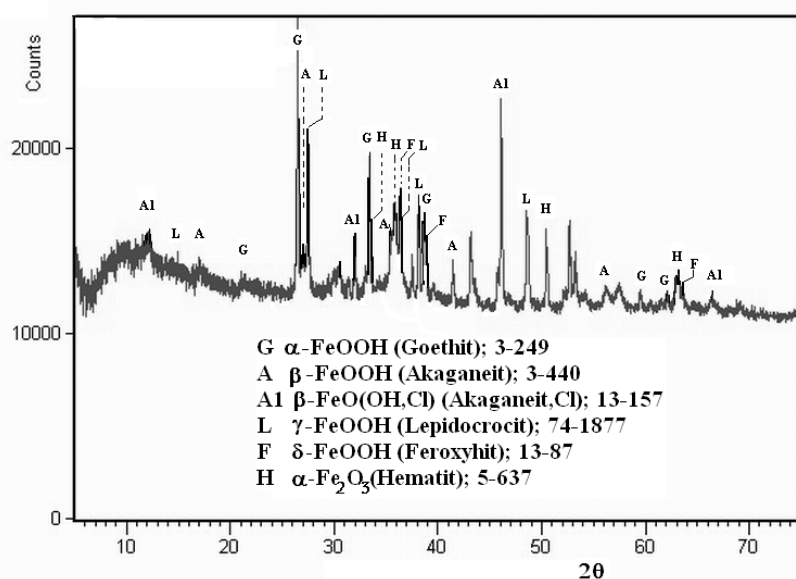


Fig. III.12 - Spectrul de raze X pentru produsii de coroziune solizi colectați de pe suprafața probelor menținute în apă de Marea Neagră timp de 165 zile

. Analiza acestui spectru indică faptul că produsul de coroziune este constituit dintr-un amestec de oxizi hidratați și nehidratați. Componenta principală este oxi-hidroxidul FeOOH, echivalent cu oxidul fierului trivalent hidratat Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O; Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O ↔ 2FeOOH, sub diverse forme structurale.

Constituenții principali sunt goethitul și lepidocrocitul, în timp ce Feroxyhitul și Hematita sunt în cantitate mai mică. De altfel peak-urile corespunzătoare  $\delta$ -FeOOH se suprapun cu cele ale  $\alpha$ - și  $\gamma$ -FeOOH. O atenție deosebită trebuie acordată formei  $\beta$ -FeOOH (Akaganeit), pentru care în spectru s-au indentificat linii caracteristice Akaganeitului pur (A) dar și linii caracteristice Akaganeitului cu conținut de clor (A1), acestea din urmă fiind mai intense – indicând o preponderență a acestei component. Aceasta s-ar putea explica admitând structura polimoleculară a oxi-hidroxizilor semnalată și în spectrul FT-IR.

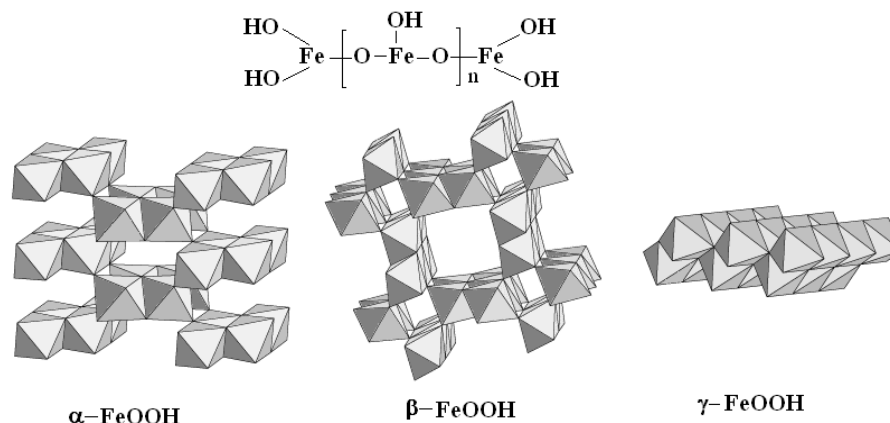


Fig. III.13 – Structura octaedrică spațială a macromoleculelor de FeOOH

Intr-o serie de studii [4-6] s-a evidențiat structura polimoleculară a oxi-hidroxizilor fierului trivalent. Autorii au elaborate modele structurale pentru o serie de oxi-hidroxizi (Fig. III.13), unde ionii de fier superficiali sunt coordinați octaedric cu liganzii  $\text{H}_2\text{O}$ , formând primul înveliș. În stare umedă moleculele externe ale celui de al doilea înveliș sunt legate numai printr-un singur Hidrogen la prima sferă de coordinație, în timp ce în stare uscată acestea sunt dublu coordonate, rezultând o structură octaedrică spațială. În soluții clorurate slab alcaline, cum este cazul apei de mare, Akaganeitul adoptă o structură “tunel”, iar cavitățile din această structură sunt ocupate cu ioni de clor. Structura polimoleculară a oxi-hidroxizilor este numai superficială, în straturile mai profunde structura este mai compact și dezordonată astfel încât nu mai sunt absorbiți ionii de clor.

### III. 3. Studiul cineticii coroziunii aliajelor feroase în apă de mare prin metoda gravimetrică.

Viteza reală de coroziune evaluată prin metoda gravimetrică a fost calculată cu relația (III.3)

$$V = v_p \frac{M_{\text{FeOOH}}}{M_{\text{Fe}}} = 1,59 \cdot v_p \quad \frac{\mu\text{m}}{\text{an}} \quad (\text{III.3})$$

Unde  $v_p$  este viteza de penetrare (grosimea stratului de metal îndepărtat într-un an):

$$v_p = 10^4 \cdot \frac{v_s (\text{g/cm}^2 \cdot \text{an})}{\rho (\text{g/cm}^3)} \quad \frac{\mu\text{m}}{\text{an}}$$

iar  $v_s$  este viteza superficială :

$$v_s = 365 \frac{\Delta m(g)}{S(cm^2).t(zile)} \quad \frac{g}{cm^2.an}$$

În aceste relații:  $\Delta m$  - este scăderea greutății probei de suprafață  $S$  menținută un timp  $t$  în mediul de coroziune iar  $\rho$  este densitatea fierului.

Rezultatele experimentale obținute pentru oțelurile slab aliate și pentru două probe de oțel carbon sunt prezentate în Tabelul III.6.

Tabel III.6 – Viteza reală de coroziune,  $v$  - exprimată în  $\mu m/an$ , în funcție de timpul de imersie în apă din Marea Neagră aerată natural

| t, zile | proba A | proba A32 | proba D  | proba D32 | proba E32 | OLC-45  | OL-37   |
|---------|---------|-----------|----------|-----------|-----------|---------|---------|
| 0       | 0       | 0         | 0        | 0         | 0         | 0       | 0       |
| 45      | 45,172  | 37,9374   | 66,0645  | 47,8272   | 80,5971   | 73,1877 | 61,4058 |
| 54      | 67,877  | 56,6358   | 91,0593  | 74,8413   | 122,8752  | 75,8271 | 65,6352 |
| 59      | 124,243 | 87,8157   | 129,9825 | 125,6259  | 160,1289  | 76,8447 | 65,031  |
| 63      | 232,712 | 159,6837  | 197,7642 | 174,7092  | 200,6103  | 77,2581 | 67,0662 |
| 69      | 217,782 | 170,8296  | 207,8925 | 197,8119  | 243,6039  | 78,069  | 68,7039 |
| 78      | 211,454 | 191,0067  | 195,9834 | 187,2066  | 229,2621  | 79,0866 | 66,4461 |
| 90      | 195,475 | 177,9528  | 195,6177 | 185,9028  | 208,5285  | 81,5193 | 66,6528 |

Analiza datelor experimentale permite să se evidențieze trei perioade în evoluția coroziunii oțelurilor slab aliate în apă de Marea Neagră. Într-o primă etapă, până la cca. 45 zile de imersie, coroziunea este relativ lentă și crește liniar cu timpul. În etapa a doua, între 45 și 70 zile de imersie, s-a înregistrat o creștere foarte mare a deteriorării materialelor – viteza de coroziune fiind de 3 – 4 ori mai mare decât la 45 zile de imersie. După acest interval de timp pentru toate probele de oțel slab aliat viteza de coroziune începe să scadă. Acest fenomen s-ar putea explica prin faptul că după un timp de imersie suficient de mare (în cazul de față peste 70 zile de imersie) stratul de oxizi este suficient de gros iar porii din acesta sunt înfundați cu săruri insolubile formate prin contactul cu oxigenul din aer. În aceste condiții producția de coroziune superficiali ar funcționa ca strat protector care atenuează coroziunea ulterioară. Mai mult decât atât, după ce stratul de oxizi atinge o anumită grosime aderența acestuia la suprafața aliajului scade foarte mult, în stratul de produși apar fisuri, iar o parte din oxizi se desprind de pe suprafață.

În cazul oțelurilor carbon OLC-45 și OL-37 coroziunea pe termen lung este mult mai redusă iar comportarea este diferită. Se pot distinge doar două perioade: în primele 45 zile viteza de coroziune crește liniar în timp, iar după aceasta rămâne practic constantă. Aceasta pare să indice faptul că producția de coroziune formați pe suprafața acestor două materiale este mult mai compact și oferă o protecție mai bună la coroziune.

Unul dintre dezavantajele metodei este timpul mare de menținere a probei în mediul de coroziune, necesar pentru a obține diferențe de greutate suficient de mari între cântărirea inițială și finală, decelabile cu precizie la balanța analitică. Un alt dezavantaj, în special pentru perioade de imersie foarte mari, este legat de erorile care pot afecta rezultatele, erori datorate desprinderii parțiale a produșilor de pe suprafață și precipitatelor din porii crustei de oxizi.

### III.4. Caracterizarea coroziunii aliajelor feroase în apă de mare prin metode electrochimice

#### III.4.1 Potențialul de coroziune și viteza instantanee de coroziune pentru oțelurile slab aliate și fontelor în apă de mare

**Potențialul în circuit deschis (PCD)**, s-a măsurat direct, în raport cu un electrod de calomel saturat utilizând potențiostatul PGP 201(VolataLab 21), după 15 minute de termostatare a probei în mediul de coroziune.

**Potențialul de coroziune** s-a evaluat indirect, din curbele de polarizare liniară, utilizându-se diagrama Evans, în care se reprezintă logaritmul densității de curent în funcție de potențialul electrodului pe un domeniu de suprapotențial de  $\pm 50...60$  mV. În aceste coordonate intersecția porțiunilor liniare ale ramurilor anodică și catodică ale curbei de polarizare dau pe axa potențialului valoarea potențialului de coroziune,  $E_{cor}$ (Evans).

**Viteza de coroziune** s-a evaluat prin metoda rezistenței de polarizare. Această metodă servește pentru determinarea curentului de coroziune la potențialul de coroziune al metalului din curba de polarizare liniară obținută pentru supratensiuni relativ mici și cu viteze de baleiere a potențialului sub 0,5 mV/s. Curentul de coroziune determinat prin această metodă reprezintă deci curentul care apare la interfața metal/mediu corosiv atunci când metalul este imersat în soluție și reprezintă **curentul instantaneu de coroziune**. Din punct de vedere practic este importantă **densitatea curentului instantaneu de coroziune**, ( $j_{cor}=i_{cor}/S$ ), care se poate corela direct **cu viteza de coroziune** ( $v_p$ )

Măsurătorile au fost efectuate pe suprafețe proaspăt curățate, la 25°C, în apă de mare aerată natural, la o viteză de baleiere a potențialului de 0,5 mV/s pe un interval de potențial de  $\pm 200$  mV față de potențialul în circuit deschis. Potențialul de coroziune ( $E_{cor} \equiv E(I=0)$ ), pantele Tafel ( $b_a$  și  $b_c$ ), rezistența de polarizare ( $R_p$ ), densitatea curentului instantaneu de coroziune ( $j_{cor}$ ) și viteza de coroziune au fost evaluate utilizând facilitățile softului specializat VoltaMaster 4.

În Figurile III.15 și III.16 sunt prezentate curbele de polarizare liniară în coordonate semi-logaritmice (diagrama Evans) pentru oțelurile slab aliate în apă de Marea Neagră [7] aerată natural și în apă din Marea Egee.

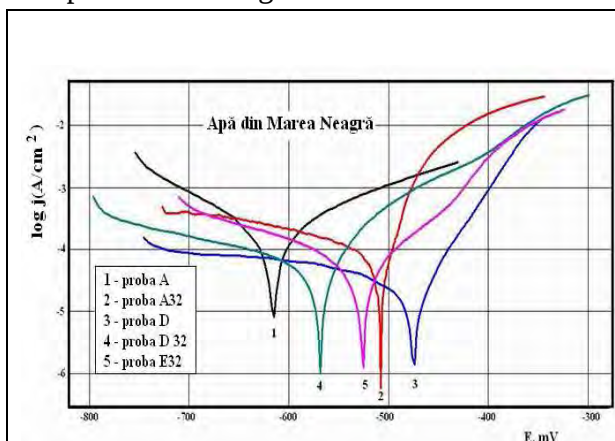


Fig. III.15 – Curbele de polarizare liniară pentru oțelurile slab aliate în apă din Marea Neagră

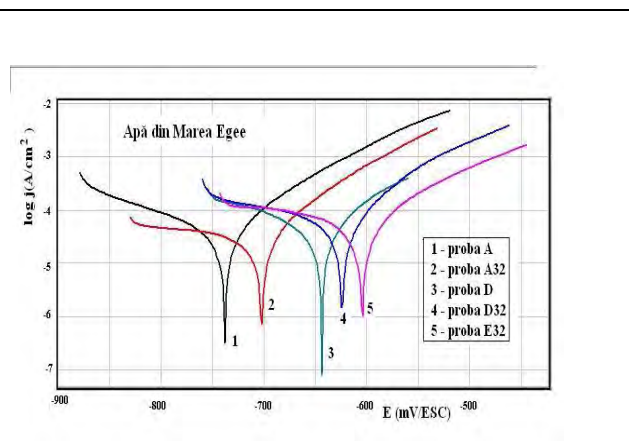


Fig. III.16 – Curbele de polarizare liniară pentru oțelurile HSLA în apă din Marea Egee

În același mod am analizat comportarea fontei cenușii (FC) și fontei fosforoase (FPh) în cele două tipuri de apă [8-10].

Pe baza curbelor de polarizare liniară, utilizând softul VoltaMaster 4, au fost evaluați parametrii din ecuațiile Stern și Geary și viteza de coroziune, exprimată ca viteză de penetrare, conform ecuației:

$$v_p = 3,27 \cdot \left( \frac{A}{z} \right) \cdot \frac{J_{\text{cor}}}{\rho}, \quad \text{unde: } J_{\text{cor}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.303(b_a + b_c) \cdot R_p}$$

și:  $b_a$  respective  $b_c$  – pantele Tafel,  $R_p$  – rezistența de polarizare,  $(A/z)$  – echivalentul electrochimic mediu al aliajului,  $\rho$  – densitatea aliajului și  $j_{\text{cor}}$  – viteza instantanee de coroziune. Rezultatele sunt prezentate în Tabelele III.7 și III.8

Tabelul III.7 – Parametrii din ecuațiile Stern și Geary pentru coroziunea instantanee și viteza de coroziune pentru oțeluri slab aliate și fonte în apa din Marea Neagră aerată natural [7-10].

(suprafață proaspăt curățată; viteză de baleiere a potențialului:  $v = dE/dt = 0,5 \text{ mV/s}$ )

| Proba<br>Parametrul                    | A<br>$S=0,0721 \text{ cm}^2$ | A32<br>$S=0,0819 \text{ cm}^2$ | D<br>$S=0,076 \text{ cm}^2$ | D32<br>$S=0,0794 \text{ cm}^2$ | E32<br>$S=0,0760 \text{ cm}^2$ | FC<br>$S=0,1534 \text{ cm}^2$ | FPh<br>$S=0,0940 \text{ cm}^2$ |
|----------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| PCD, mV/ESC                            | -560                         | -527                           | -497                        | -547                           | -562                           | -723                          | -780                           |
| $E(I=0)$ , mV/ESC                      | -617                         | -510                           | -474                        | -569                           | -528                           | -743                          | -760                           |
| $b_a$ (mV/dec)                         | 110,1                        | 96,1                           | 40,6                        | 74,3                           | 78,3                           | 74                            | 36                             |
| $b_c$ (mV/dec)                         | -119,0                       | -206,6                         | -112,4                      | -319,4                         | -126,3                         | -92                           | -84                            |
| $R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )           | 136,2                        | 993,7                          | 942,8                       | 434,1                          | 420,0                          | 897                           | 1100                           |
| $j_{\text{cor}}$ (μA/cm <sup>2</sup> ) | 14,6                         | 23,1                           | 13,6                        | 61,3                           | 39,0                           | 15,6                          | 8,40                           |
| $v_{\text{cor}}$ (μm/an)               | 184                          | 270                            | 159                         | 717                            | 456                            | 185                           | 98                             |

Tabelul III.8 – Parametrii din ecuațiile Stern și Geary pentru coroziunea instantanee și viteza de coroziune pentru oțeluri slab aliate și fonte în apa din Marea Egee

| Proba<br>Parametrul                    | A<br>$S=0,0721 \text{ cm}^2$ | A32<br>$S=0,0819 \text{ cm}^2$ | D<br>$S=0,076 \text{ cm}^2$ | D32<br>$S=0,0794 \text{ cm}^2$ | E32<br>$S=0,0760 \text{ cm}^2$ | FC<br>$S=0,1534 \text{ cm}^2$ | FPh<br>$S=0,0940 \text{ cm}^2$ |
|----------------------------------------|------------------------------|--------------------------------|-----------------------------|--------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| PCD, mV/ESC                            | -708                         | -682                           | -647                        | -623                           | -557                           | -712                          | -745                           |
| $E(I=0)$ , mV/ESC                      | -737                         | -702                           | -643                        | -624                           | -604                           | -791                          | -757                           |
| $b_a$ (mV/dec)                         | 76,8                         | 74,4                           | 94,7                        | 63,5                           | 104,8                          | 36,9                          | 56,3                           |
| $b_c$ (mV/dec)                         | -159                         | -627,0                         | -227,4                      | -176,0                         | -417,1                         | -85,5                         | -607,5                         |
| $R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )           | 703                          | 715                            | 474                         | 369                            | 451                            | 750                           | 1060                           |
| $j_{\text{cor}}$ (μA/cm <sup>2</sup> ) | 26,4                         | 32,5                           | 55,5                        | 45,9                           | 65,3                           | 11,9                          | 23,3                           |
| $v_{\text{cor}}$ (μm/an)               | 309                          | 380                            | 649                         | 536                            | 763                            | 140                           | 273                            |

Se pot face observațiile:

-Pentru toate probele, în ambele tipuri de apă, coroziunea este controlată de procesul catodic, probabil datorită difuziei hidrogenului prin stratul de oxid care se formează pe suprafața metalului. Din punct de vedere cantitativ vitezele de coroziune instantanee măsurate în apă din Marea Neagră sunt mai mici decât cele măsurate în apă din Mediterana, dar nu se poate stabili nici o corelație

cantitativă și nici o posibilă ordonare. Totuși, din punct de vedere calitativ se poate afirma că apa din Marea Egee este un agent mai coroziv decât apa din Marea Neagră.

- În ambele tipuri de apă, potențialele de coroziune ale fontelor sunt mai mari în valoare absolută decât cele ale oțelurilor - sugerând o tendință de coroziune mai mare, în timp ce vitezele de coroziune pentru fonte sunt mai mici decât cele pentru oțeluri. Vitezele de coroziune mai mici pentru fonte ar putea fi datorate structurii și aderenței stratului de produs de reacție care se formează pe suprafața metalului; la fonte stratul de oxizi este mai compact și mai aderent decât la oțeluri.

- Nu se poate stabili o corelație între potențialul de coroziune și viteza de coroziune, aceasta datorită factorilor aleatorii care pot influența reacțiile electrochimice de la suprafața metalului.

#### III.4.2 Influența timpului de imersie în apa de mare asupra vitezei coroziunii instantanee a oțelurilor slab aliate și fontelor [11]

S-au evaluat parametrii procesului de coroziune instantanee pentru probe proaspăt șlefuite și pentru probe care au fost menținute diverse perioade de timp în apă din Marea Neagră. Rezultatele experimentale, prelucrate în același mod cu cele din subcapitolul anterior, sunt prezentate în Tabelul III.9

Tabelul III.9 - Parametrii procesului de coroziune a oțelurilor slab aliate și fontelor în funcție de perioada de imersie în apa din Marea Neagră aerată natural ( viteza de baleiere:  $dE/dt = 0,5 \text{ mV/s}$ )

| Parametru de coroziune             | Perioada de imersie (zile) | A<br>$S=0,0721 \text{ cm}^2$ | A32<br>$S=0,08194 \text{ cm}^2$ | D<br>$S=0,0760 \text{ cm}^2$ | D32<br>$S=0,07942 \text{ cm}^2$ | E32<br>$S=0,0760 \text{ cm}^2$ | FC<br>$S=0,1534 \text{ cm}^2$ | FPh<br>$S=0,0940 \text{ cm}^2$ |
|------------------------------------|----------------------------|------------------------------|---------------------------------|------------------------------|---------------------------------|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|
| PCD, mV/ESC                        | 0                          | -560                         | -527                            | -497                         | -546                            | -562                           | -723                          | -780                           |
|                                    | 12                         | -652                         | -698                            | -821                         | -817                            | -781                           | -729                          | -811                           |
|                                    | 45                         | -512                         | -792                            | -852                         | -861                            | -411                           | -764                          | -848                           |
|                                    | 90                         | -712                         | -674                            | -522                         | -480                            | -582                           | -                             | -                              |
| E(I=0), mV/ESC                     | 0                          | -617                         | -510                            | -474                         | -569                            | -622                           | -743                          | -760                           |
|                                    | 12                         | -523                         | -735                            | -820                         | -823                            | -786                           | -746                          | -761                           |
|                                    | 45                         | -748                         | -722                            | -878                         | -724                            | -723                           | -687                          | -725                           |
|                                    | 90                         | -835                         | -737                            | -620                         | -567                            | -649                           | -                             | -                              |
| $R_p$ , Ohm.cm <sup>2</sup>        | 0                          | 136                          | 994                             | 943                          | 434                             | 541                            | 897                           | 1100                           |
|                                    | 12                         | 130                          | 570                             | 626                          | 504                             | 516                            | 153                           | 79                             |
|                                    | 45                         | 660                          | 432                             | 635                          | 220                             | 433                            | 35                            | 24                             |
|                                    | 90                         | 108                          | 406                             | 465                          | 579                             | 499                            | -                             | -                              |
| $J_{corr}$ , $\mu\text{A cm}^{-2}$ | 0                          | 146,0                        | 23,1                            | 13,6                         | 61,3                            | 30,11                          | 15,6                          | 8,40                           |
|                                    | 12                         | 27,0                         | 59,4                            | 38,5                         | 78,1                            | 43,2                           | 25,8                          | 26,7                           |
|                                    | 45                         | 73,2                         | 71,8                            | 26,2                         | 83,5                            | 78,69                          | 49,9                          | 67                             |
|                                    | 90                         | 119,2                        | 54,2                            | 34,9                         | 30,5                            | 42,06                          | -                             | -                              |
| $V_{corr}$ , $\mu\text{m/an}$      | 0                          | 184                          | 270                             | 159                          | 717                             | 352                            | 185                           | 98                             |
|                                    | 12                         | 310                          | 694                             | 450                          | 911                             | 494                            | 285                           | 312                            |
|                                    | 45                         | 846                          | 768                             | 306                          | 976                             | 87,4                           | 583                           | 789                            |
|                                    | 90                         | 835                          | 400                             | 457                          | 567                             | 492                            | -                             | -                              |

- În cazul oțelurilor slab aliate potențialul de coroziune trece spre valori negative mai mari în primele 45 zile de imersie, marcând astfel o scădere mai accentuată a rezistenței la coroziune, dar,

după această perioadă potențialul de coroziune crește, reflectând astfel o ușoară pasivare a aliajelor. Excepție face aliajul A, mai sărac în Mangan, la care potențialul de coroziune crește în momentele inițiale după care scade continuu. În cazul fontelor potențialul de coroziune crește ușor spre valori mai pozitive.

-Viteza instantanee de coroziune crește cu timpul de imersie, deși s-ar aștepta ca apariția produselor de coroziune să frâneze acest proces. Aceasta se poate explica prin faptul că procesul de oxidare are loc neuniform pe întreaga suprafață (coroziune generalizată), producând o creștere a suprafeței libere a aliajului (prin rugozarea suprafeței), iar stratul de produși este poros și permite accesul agentului coroziv și oxigenului dizolvat. Peste 45 zile de imersie viteza de coroziune începe să scadă, probabil datorită creșterii grosimii stratului de produs și obturării porilor din acesta.

### **III.4.3 Structura macroscopică a suprafeței corodate și influența timpului de imersie asupra acesteia. Studii prim măsurători de Spectroscopie de Impedanță Electrochimică [12,13]**

Măsurătorile de Spectroscopie de Impedanță Electrochimică (SIE) au fost efectuate la potențialul în circuit deschis ( $PCD \approx E_{cor}$ ) în soluții aerate natural., iar analiza datelor s-a făcut cu programul “ZSimWin”, care corelează numeric datele spectrului cu un circuit electric echivalent asociat structurii stratului superficial. Datele SIE au fost reprezentate în **diagrama Nyquist** (componenta imaginară a impedanței în funcție de componenta reală a impedanței:  $-Z_{im} = f(Z_{real})$ ) și în **diagrama Bode** (modulul impedanței respectiv unghiul de fază în funcție de logaritmul frecvenței:  $lg |Z| = f(\ln f)$  ;  $\theta = f(\lg f)$ )

#### **Structura stratului superficial pentru probele imersate 12 zile în apa din Marea Neagră**

Astfel, pentru o parte din probele imersate 12 zile în apă din Marea Neagră aerată natural circuitul electric echivalent cel mai adecvat s-a dovedit a fi un circuit Randles, prezentat în Fig. III.19.

Acesta este un circuit extrem de simplu format dintr-o rezistență de polarizare (rezistența de transfer de sarcină,  $R_{TS}$ ) în paralel cu un element de fază constantă ( $Q_{SD}$ ), care înlocuiește capacitatea condensatorului ideal format de stratul dublu-electric, circuitul paralel fiind în serie cu rezistența  $R_s$  - reprezentând rezistența electrolitului, rezistența conductoarelor electrice și alte rezistențe exterioare celei legate în serie.

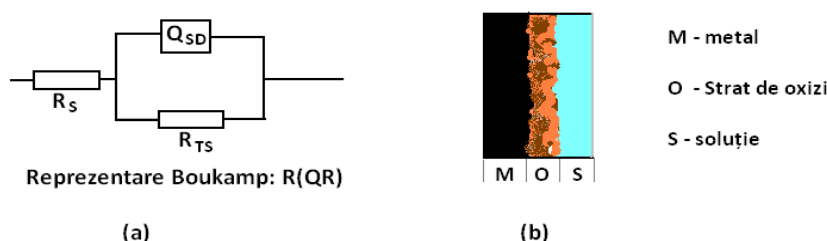


Fig. III.19 – Circuitul electric echivalent (a) și schema structurii fizice a stratului superficial (b) pentru probele din oțel slab aliat și fonte imersate 12 zile în apă din Marea Neagră

. Un exemplu de diagrame caracteristice acestui set de probe este prezentat în Fig III.20, iar valorile elementele circuitului pentru toate probele sunt date în Tabelul III.10

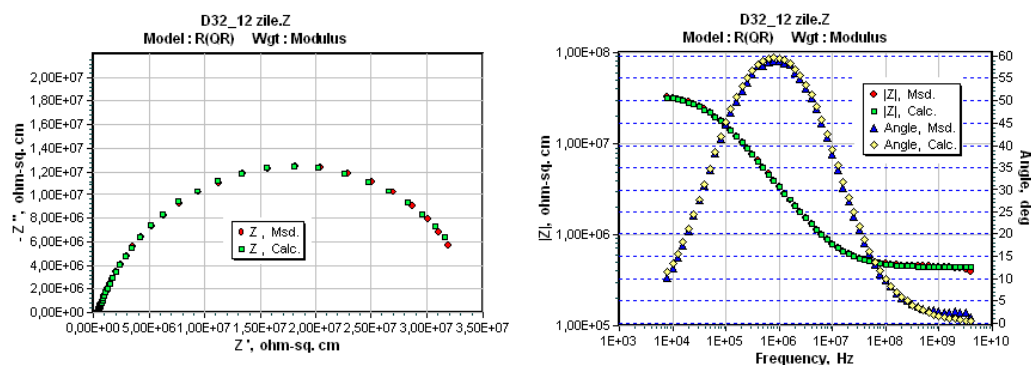


Fig III.20 - Diagrama Nyquist (stânga) și Bode (dreapta) pentru proba de oțel slab aliat D32 menținută 12 zile în apă din Marea Neagră

Tabelul III.10 – Parametrii SIE la potențialul în circuit deschis corespunzatori elementelor circuitului R(QR) pentru probele menținute 12 zile în apa din Marea Neagră aerată natural

| PROBA | $\chi^2$ | $R_s$               |              | $10^6 \cdot Q_{SD}$                |              | n     |              | $R_{TS}$             |              |
|-------|----------|---------------------|--------------|------------------------------------|--------------|-------|--------------|----------------------|--------------|
|       |          | ohm.cm <sup>2</sup> | $\epsilon\%$ | S.s <sup>n</sup> .cm <sup>-2</sup> | $\epsilon\%$ | -     | $\epsilon\%$ | kohm.cm <sup>2</sup> | $\epsilon\%$ |
| D     | 0,088    | 742                 | 0,64         | 9,76                               | 5,05         | 0,859 | 0,42         | 5,09                 | 2,13         |
| D32   | 0,113    | 645                 | 0,55         | 7,80                               | 4,34         | 0,792 | 0,35         | 3,82                 | 1,10         |
| E32   | 0,147    | 600                 | 0,67         | 18,2                               | 4,67         | 0,688 | 0,45         | 3,59                 | 1,50         |
| FPh   | 0,174    | 714                 | 0,61         | 18,4                               | 4,74         | 0,847 | 0,41         | 5,98                 | 2,27         |

Rezultatele de mai sus indică faptul că după 12 zile de imersie procesul de coroziune are loc încă cu viteză mare, stratul de oxid este foarte subțire, rugos și nu oferă protecție împotriva oxidării. Coroziunea este generalizată (uniformă pe întreaga suprafață).

Modelul (R(QR)) nu s-a putut aplica pentru oțelurile slab aliate A și A32 și nici pentru fonta cenușie (FC). În ambele cazuri datele experimentale prezintă erori mari atât în domeniul frecvențelor mici cât și în domeniul frecvențelor mari. Prin eliminarea datelor eronate din domeniul frecvențelor mici și că circuitul R(Q(RW))(CR), prezentat în Fig. III.23, este satisfactor

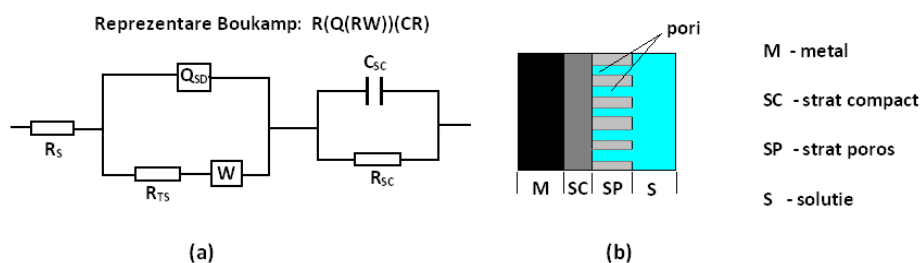


Fig. III.23 – Circuitul echivalent (a) și modelul fizic al stratului superficial (b) pentru proba A menținută 12 zile în apa din Marea Neagră

Prelucrarea datelor cu acest circuit a condus la corelare aparent bună adătelor calculate cu cele experimentale, eroarea patratică fiind  $\chi^2 = 6,51 \cdot 10^{-4} = 0,12$ . Cu toate acestea modelul este impropriu deoarece erorile de evaluare a fiecărui element de circuit sunt extreme de mari, cuprinse între 2,4 % (pentru  $n$ ) și 265 % (pentru  $Q$ )

### **Structura stratului superficial pentru probele imersate 45 zile în apa din Marea Neagră**

Datele experimentale obținute pentru toate probele imersate timp de 45 zile au putut fi verificate cu un singur de circuit echivalent. Acesta este ilustrat în Fig. III.24.

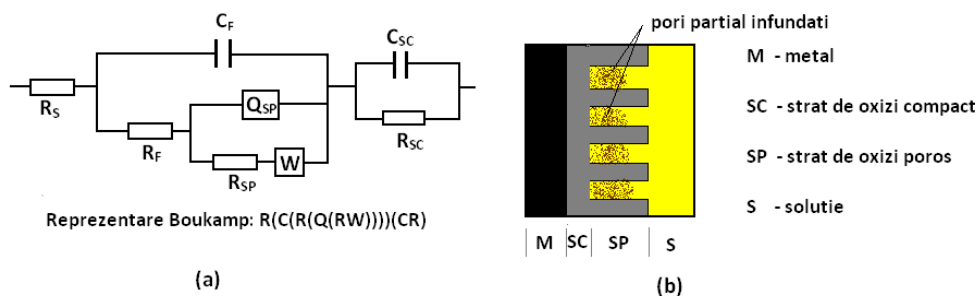


Fig. III.24 – Circuitul echivalent și modelul fizic al suprafeței electrodului pentru oțeluri slab aliate și fonte imersate 45 zile în apă din Marea Neagră

Diagramele Nyquist și Bode, experimentale și calculate pe baza circuitului echivalent din Fig. III.24, sunt prezentate ilustrativ în Fig III.25, numai pentru proba A32,

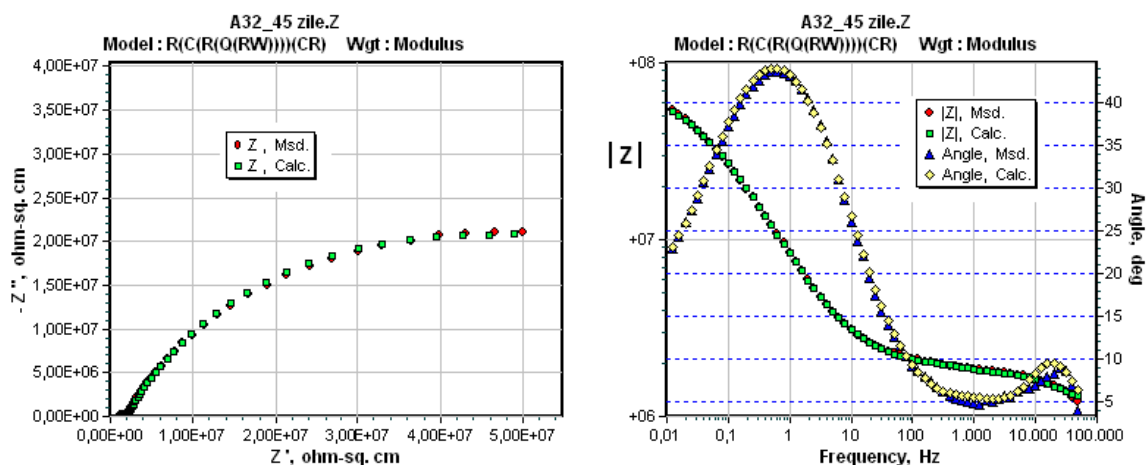


Fig. III.25 - Diagramele Nyquist și Bode pentru proba de oțel slab aliat (A32) menținută 45 zile în apa din Marea neagră aerată natural

Pentru majoritatea probelor studiate eroarea medie patratică este sub 1% (excepție făcând proba E32 la care  $\chi^2$  este 1,24%). Erorile asociate valorilor individuale ale componentelor circuitului sunt însă mult mai variate. Rezistența soluției ( $R_S$ ) și exponentul frecvenței ( $n$ ) din expresia Elementului de Fază Constantă ( $Q_{SP}$ ) sunt afectate de cele mai mici erori.

Rezistența  $R_F$  care caracterizează stratul superficial este asociată rezistenței soluției din porii liberi, neobturați, ai stratului superficial.

Capacitatea  $C_F$  caracterizează stratul poros în ansamblu, cu pori liberi și cu pori înfundați, și dă informații calitative asupra grosimii acestui strat. Erorile mari asociate acestui parametru ar putea fi cauzate de imperfecțiunea, datorată iregularităților stratului superficial.

Elementul de fază constantă asociat porilor înfundați ( $Q_{SP}$ ) poate fi asimilat cu un condensator neideal pentru probele D, D32 și FPh și se apropie de o impedanță de difuzie pentru celelalte patru probe. Rezistența stratului cu pori obturați ( $R_{SP}$ ) este de ordinul  $2...12 \text{ kohm.cm}^2$ , cu un ordin de mărime mai mare decât rezistența  $R_F$ , și este răspunzătoare pentru suprapunerea procesului de difuzie peste procesul transferului de sarcină.

Stratul de oxizi compact format în imediata vecinătate a aliajului are grosimi care diferă foarte mult de la o probă la alta. Calitativ, ținând cont de valorile  $R_{SC}$  și  $C_{SC}$ , se poate aprecia că pentru probele A și A32 este foarte subțire în timp ce pentru ambele fonte este destul de consistent.

#### **III.4.4 Coroziunea stimulată (Coroziunea sub tensiune)[7,11]**

Informații asupra proceselor care au loc în sistem atunci când asupra aliajului se aplică un suprapotențial am obținut din analiza curbelor de polarizare ciclică. În studiul de față curbele de polarizare ciclică (voltamograme ciclice) au fost înregistrate pe domeniul de potențial  $(-1000...+1500...-1000) \text{ mV}$  cu o viteză de baleiere a potențialului de  $10 \text{ mV/s}$ .

Curbele de polarizare ciclică pentru oțelurile slab aliate sunt prezentate în Fig. III.29, iar cele pentru fonte în Fig III.31. În cazul oțelurilor slab aliate toate curbele sunt tipice pentru coroziunea generalizată; ramura catodică (curba de întoarcere) se suprapune perfect peste ramura anodică, iar ambele curbe sunt liniare la potențiale mai mari de  $(-400 \text{ mV})$ . La potențiale mai mari de  $-400 \text{ mV}$ , densitatea de current și ca urmare viteza de coroziune cresc direct proporțional cu suprapotențialul aplicat electrodului.

Se poate constata că cele cinci probe se comportă asemănător, unele voltamograme chiar se suprapun (A cu D32 și A32 cu E32). Comportarea este normală dacă se are în vedere faptul că procesul de coroziune are loc exclusiv prin oxidarea fierului, care este componentul principal al aliajelor – elementele de aliere sunt în cantitate foarte mică și nu pot influența aspectul voltamogramelor. Densitățile de current cresc apreciabil la suprapotențiale mari; de exemplu pentru potențialul de electrod de  $1500 \text{ mV/ESC}$  densitatea de current este de  $5 \cdot 10^3$  ori mai mare decât densitatea curentului instantaneu (la potențialul de coroziune). Aceasta face ca într-o perioadă foarte mică de timp (un ciclu complet durează cca  $8,5 \text{ min.}$ ) să aibă loc o coroziune pronunțată a aliajelor, după cum se observă în Fig. III.30. unde se poate remarca atacul profund, pe întreaga suprafață și îndepărtarea oxizilor de la suprafață – probabil în formă solubilă.

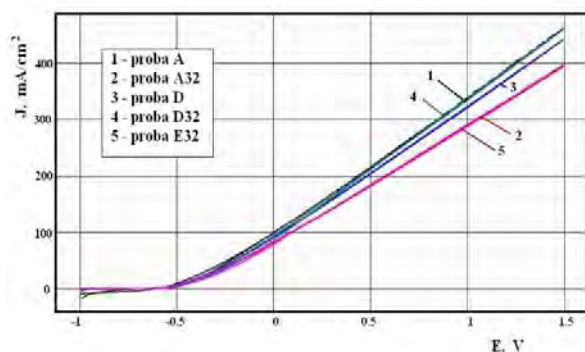


Fig. III.29 – Curbele de polarizare ciclică pentru probele HSLA în apă din Marea Neagră aerată natural

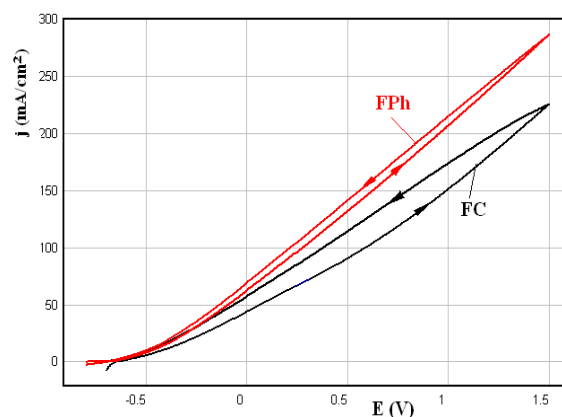
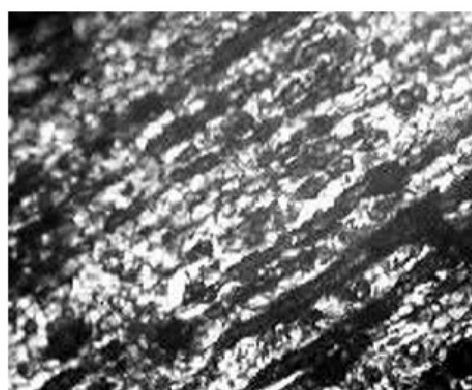


Fig. III.31 - Curbele de polarizare ciclică pentru probele de fontă cenușie (FC) și fontă cu fosfor (FPh) în apă din Marea Neagră aerată natural



**Proba A**



**Proba A32**

Fig III.30 - Microfotografiile SEM ale probelor A și A32 după efectuarea unui ciclu de polarizare

Procesul de coroziune stimulată începe la potențialul de transpasivare,  $E_{TP}$ . Pe curba catodică, procesul de coroziune stimulată încetează practic atunci când densitatea de current se apropie de zero. Aceasta are loc la un potențial, numit impropriu potențial de repasivare,  $E_{RP}$ . Pentru probele studiate cele două potențiale au valori apropiate și sunt prezentate în Tabelul III.14

Tabelul III.14 – Potențialul de transpasivare și potențialul de repasivare pentru probele de oțel slab aliat în apă din Marea Neagră

| Proba              | A    | A32  | D    | D32  | E32  |
|--------------------|------|------|------|------|------|
| $E_{TP}$ , mV(SCE) | -694 | -808 | -808 | -760 | -609 |
| $E_{RP}$ , mV(SCE) | -598 | -700 | -772 | -646 | -676 |

În cazul fontelor ramura catodică a curbei nu se mai suprapune perfect peste ramura anodică (Fig. III.31). Aceasta poate să fie o consecință a faptului că produsele de coroziune în cazul fontelor sunt mai compacte, fapt sesizat și în cazul studiilor de Spectroscopie de Impedanță Electrochimică. Voltamogramele ciclice au fost obținute la o viteză de baleiere destul de mare iar procesele de electrod nu pot atinge starea de echilibru fiind frânate de stratul de oxizi. În aceste condiții, rezistența de polarizare este depărtată de valoarea de echilibru și în mod corespunzător densitatea curentului de coroziune la același potențial este mai mare; curba de întoarcere (ramura catodică) fiind astfel situată deasupra ramurii anodice.

Se observă că atât pantele de variație a curentului de coroziune cu suprapotențialul aplicat cât și valoarea curentului la potențialul de 1500 mV(ESC) sunt aproximativ la jumătate față de acelea găsite pentru oțelurile HSLA .

### Comportarea la coroziunea stimulată în funcție de timpul de imersie în apă de mare.[11]

Pentru a studia influența timpului de imersie asupra comportării la coroziunea sub sarcină electrică am utilizat proba de oțel slab aliat E32. Curbele de polarizare ciclică în apă din Marea Neagră s-au înregistrat după ce probe diferite din același material au fost imersate perioade de timp diferite (0, 12, 45 și 90 zile) în apă de mare aerată săptămânal. Aceste curbe sunt prezentate în Fig III.32. Pentru toate eșantioanele, forma voltamogramelor ciclice indică o coroziune generalizată care începe la potențialul de coroziune, crește lent la potențiale mici (-100...0 mV) și apoi prezintă o creștere liniară accentuată la valori pozitive ale potențialului.

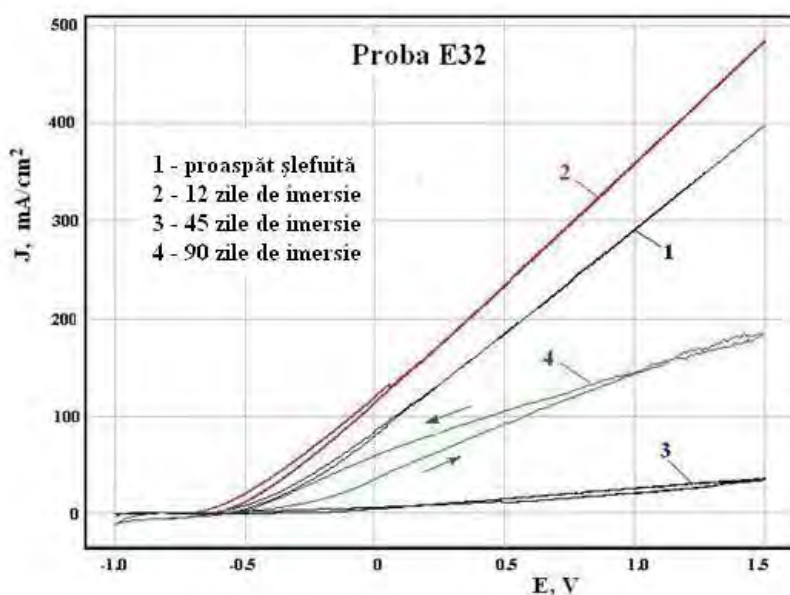


Fig. III.32 – Curbele de polarizare ciclică pentru proba de oțel slab aliat E32 în funcție de timpul de imersie în apă din Marea Neagră

Pantele porțiunilor liniare, care reflectă o dependență directă între viteza de coroziune și suprapotențialul aplicat, depind sensibil de timpul de imersie în apă de mare. Parametrii regresiei liniare:  $J = aE + b$  pentru aceste porțiuni de curbă sunt prezentate în Tabelul III.17.

Table III.17 – Parametrii coroziunii stimulate pentru proba E32 în apă din Marea Neagră.

| Perioada de imersie | $E_{COR}$<br>(mV) | $E_{RP}$<br>(mV) | Regresia liniară: $J = aE + b$ |                            |                     | Q<br>(mJ/cm <sup>2</sup> )<br>( $E_{cor}=1500$ mV) |
|---------------------|-------------------|------------------|--------------------------------|----------------------------|---------------------|----------------------------------------------------|
|                     |                   |                  | b<br>(mA/cm <sup>2</sup> )     | a<br>(mW/cm <sup>2</sup> ) | Domeniu de pot (mV) |                                                    |
| 0                   | -694              | -670             | 79.05                          | 212.21                     | 0 ÷ 1500            | 37.39                                              |
| 12 zile             | -748              | -610             | 111.07                         | 247.50                     | -120 ÷ 1500         | 47.20                                              |
| 45 zile             | -655              | -264             | 1.79                           | 23.17                      | 0 ÷ 1500            | 2.75                                               |
| 90 zile             | -701              | -513             | 39.24                          | 100.80                     | -50 ÷ 1500          | 17.89                                              |

În același tabel sunt înscrise și potențialul de coroziune ( $E_{COR}$ ), potențialul de repasivare ( $E_{RP}$ ) și consumul energetic pentru perioada de variație liniară (Q). Energia absorbită în procesul de coroziune care are loc în intervalul de potențial 0 ... 1500 mV a fost calculată prin integrarea ramurii anodice a voltamogramei ciclice și înmulțind acest rezultat cu viteza de scanare a potențialului.

Aparent, cele patru eșantioane nu se comportă după o anumită regulă, ordinea de aranjare a acestora în sensul scăderii vitezei de coroziune fiind: 12 zile > suprafața proaspătă > 90 zile > 45 zile

Totuși, această ordonare are o explicație logică, și anume: creșterea vitezei de coroziune după 12 zile de imersie se datorează activării suprafeței prin coroziune, suprafața este mărită prin rugozare iar stratul de produși este foarte subțire și nu oferă o protecție la trecerea oxigenului și a ionilor agresivi de clor. După 45 zile de imersie, pantele dreptelor anodică și catodică în intervalul de potențial 0 – 1500 mV sunt foarte mici; viteza de coroziune este de asemenea foarte mică și practic independentă de suprapotențialul aplicat electrodului. Se poate presupune că stratul de produs de coroziune este suficient de compact și gros pentru a asigura o protecție avansată la difuzia ionilor agresivi și oxigenului.

După 90 zile de imersie viteza de coroziune crește din nou, aceasta explicându-se prin deteriorarea stratului de produși de coroziune; la perioade de imersie mai mari stratul de produși devine foarte gros, se fisurează și chiar se desprinde de pe suprafața aliajului (vezi și figurile III.3 și III.5). Aceste rezultate sunt în foarte bun acord cu rezultatele obținute pentru viteza de coroziune instantanee, respectiv cu datele din Tabelul III.9.

## Capitolul IV

### STUDIUL COROZIUNII UNOR ALIAJE DE ALUMINIU ÎN APA DE MARE

#### IV.2 Coroziunea instantanee a aliajelor de aluminiu

Tabel IV.2 – Parametrii procesului de coroziune instantanee

| Mediul de coroziune             | Apa din Marea Neagră |                   | Apa din Marea Egee |         |
|---------------------------------|----------------------|-------------------|--------------------|---------|
|                                 | AW-6061              | AW-7075           | AW-6061            | AW-7075 |
| E(I=0), mV/ESC                  | -1134                | -1176             | -770               | -749    |
| $b_a$ (mV/dec)                  | 257                  | 221               | 41                 | 54      |
| $b_c$ (mV/dec)                  | -197                 | -181              | -249               | -360    |
| $R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )    | $2,63 \cdot 10^3$    | $2,13 \cdot 10^3$ | 773                | 758     |
| $j_{cor}$ (μA/cm <sup>2</sup> ) | 12,7                 | 14,9              | 18,0               | 99,8    |
| $v_p$ (μm/an)                   | 148                  | 173               | 214                | 269     |
| $v_s$ (μg/an)                   | 400                  | 486               | 579                | 756     |

În cazul măsurătorilor efectuate în apă din Marea Neagră pentru ambele probe curba Evans este simetrică; panta drepte catodice are valoare absolută foarte apropiată de panta drepte anodice. Panta anodică este o măsură a vitezei procesului de oxidare  $\text{Al} \rightarrow \text{Al}^{3+} + 3\text{e}^-$ , în timp ce panta drepte catodice este o măsură a vitezei procesului de reducere  $3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow 3/2\text{H}_2$ . Egalitatea acestor două viteze indică faptul că atât procesul anodic cât și procesul catodic sunt controlate de câte o singură reacție de transfer de sarcină. În cazul măsurătorilor efectuate în apă din Marea Egee, pentru ambele probe panta ramurii anodice este mult mai mică decât panta ramurii catodice; reacția catodică este controlată parțial de difuzie - curentul catodic este limitat.

Proba AW-7075 prezintă cea mai mare viteză de coroziune în apă din Marea Egee. Procesul care are loc în aceste situații este oxidarea uniformă a suprafeței aliajului, dar valorile destul de mari ale vitezelor par să indice faptul că pe suprafață apar puncte de coroziune. Această presupunere este confirmată de microfotografiile SEM înregistrate după 55 zile de imersie a unor probe de AW-7075 în apă de mare aerată natural (Fig. IV.3).

Imaginile suprafeței obținute la putere de mărire foarte mică (imaginile din stânga) indică faptul că, în ambele tipuri de apă, majoritatea suprafeței nu este afectată. În schimb, din loc în loc apar puncte de coroziune de dimensiuni relativ mari (0,5...1,5 mm) acoperite cu produși de coroziune și/sau precipitate. Macrostructura acestor depozite solide diferă de la o apă la alta (imaginile din mijloc). Depozitele rezultate în apa din Marea Neagră sunt aglomerări fine iar la o mărire de 10.000 ori prezintă o structură microcristalină (imaginea din dreapta jos), iar depozitele rezultate în apa din Marea Egee sunt mase compacte brăzdate de crăpături. Analiza mai aprofundată a acestor depozite a fost realizată prin microanaliza EDX.

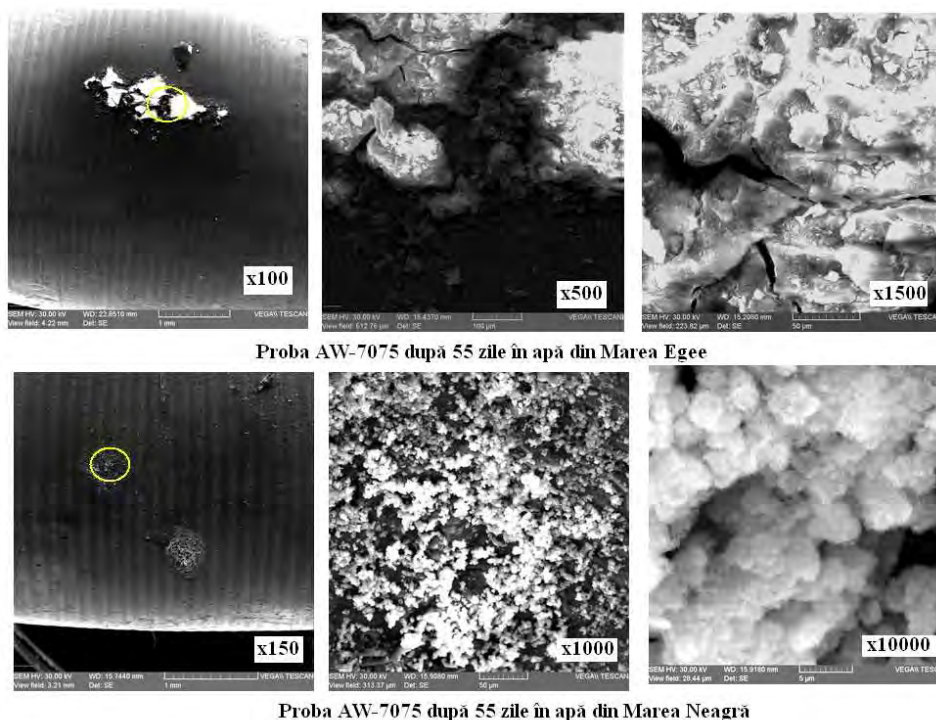


Fig. IV.3 – Microfotografiile SEM pentru suprafața probei AW-7075 imersată 55 zile în apă de mare

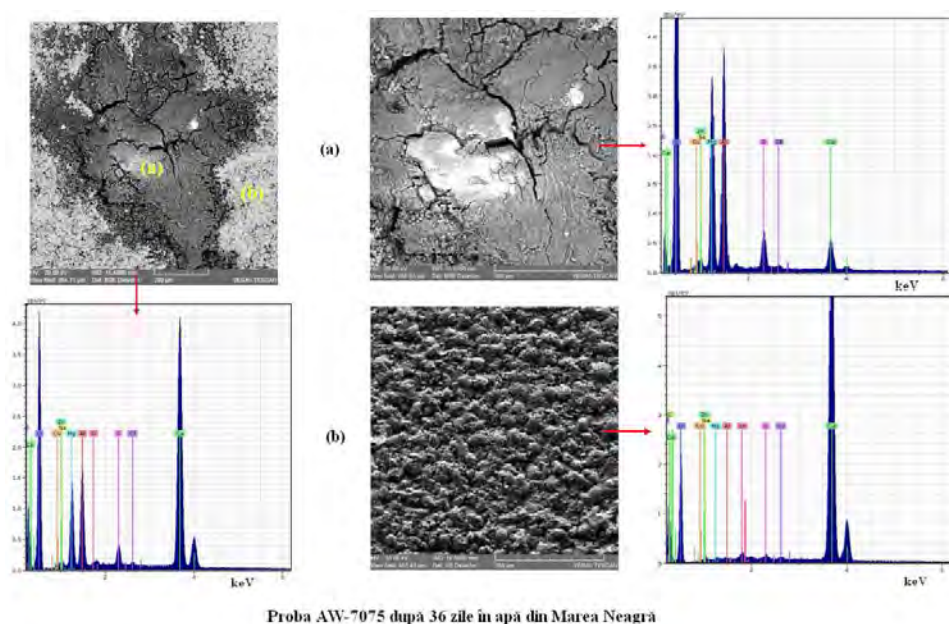


Fig. IV.6 – Spectrele EDX pentru o zonă corodată (într-un punct de coroyiune) de pe proba AW-7075 menținută timp de 36 zile în apă din Marea Neagră

În compoziția depozitului format în apa din Marea Neagră se regăsesc elementele de bază ale aliajului (Al, Mg, Cu) mai puțin zincul care probabil a trecut total în soluție, în formă solubilă.. Cantitatea de magneziu este mult mai mare decât aceea din compoziția aliajului, presupunem că acesta ar proveni fie chiar din aliaj - ca un defect de turnare, fie din apa de mare - precipitat sub formă de carbonat împreună cu carbonatul de calciu, prezent de asemenea în depozit. Pe lângă acestea se mai găsesc mici cantități de Na, K și Cl – probabil cloruri adsorbite în precipitat. Cantitatea mare de oxigen sugerează faptul că aluminiul se găsește sub formă de oxid.

În compoziția depozitului format în apa din Marea Egee de asemenea nu se mai regăsește zincul, dar nici cuprul iar magneziul se găsește în cantitate mică, apropiată de aceea din compoziția aliajului. Apare și aici carbonul (carbonați de calciu și magneziu) dar și sulfurul (probabil sulfat de calciu). Apariția sulfatilor în acest caz este o urmare a faptului că apele din această zonă sunt de cca. 2,5 ori mai bogate în ionul sulfat decât apa din zona Constanța.

Detalii asupra morfologiei depozitelor din punctele de coroziune pot fi observate și în Fig. IV.6, unde este prezentată o porțiune din zona atacată după 36 zile de imersie în apă din Marea Neagră. Pe punctul de coroziune se pot distinge două zone distincte; o zonă compactă cu fisuri adânci **(a)** și zonă cu aspect de depunere granulară destul de uniformă **(b)**.

În zona (a) se regăsesc elementele componente ale aliajului în proporție aproape reală cu excepția zincului care se găsește în cantitate mai mică, dar și o cantitate mică de calciu. Oxigenul se găsește în cantitate foarte mare, aluminiul este oxidat probabil la  $\text{Al}(\text{OH})_3$ . În zona a doua nu se mai regăsesc elementele componente ale aliajului (nici măcar aluminiul) în schimb se găsește o cantitate mare de carbonat de calciu, care probabil că acopere complet suportul metalic.

### IV.3 Coroziunea stimulată

Informații suplimentare asupra comportării la coroziunea sub sarcină am obținut din analiza curbelor de polarizare ciclică, înregistrate pe domeniul de potențial (-800...+1500...-800) mV cu o viteză de baleiere a potențialului de 10 mV/s. Suprafața probelor a fost proaspăt slefuită și degresată înainte de efectuarea măsurărilor. Am constatat că prin aplicarea unui potențial cu 500 mV mai mare decât potențialul de echilibru ( $E_0$ ) asupra aliajelor imersate în apă de mare reacția de coroziune devine deosebit de intensă, și are loc cu degajare abundentă de oxigen. Aceasta face imprecisă înregistrare voltamogramelor ciclice prin apariția unor oscilații mari ale curentului înregistrat. Pentru a reduce aceste oscilații am făcut înregistrarea voltamogramelor prin agitarea manetică continuă a mediului de coroziune. Din acest motiv Toate măsurătorile au fost efectuate cu agitarea apei de mare, la 750 rpm. Curbele de polarizare caracterisice sunt prezentate în Figurile IV.8 și IV.9

Analiza acestor curbe indică faptul că, deși au compoziții diferite, cele două aliaje se comportă aproape identic la coroziunea stimulată în apa din Marea Neagră, ca și în cazul coroziunii instantanee. Potențialele de transpasivare ( $E_{TP}$ ) sunt de asemenea foarte apropiate: **-713 mV/ESC** pentru proba AW-7075 și **-748 mV/ESC** pentru proba AW-6061. Repasivarea probelor nu a avut loc până la -800 mV (potențialul până la care s-au înregistrat voltamogramele). Forma curbelor de polarizare indică o coroziune combinată; pînă la aprox. +500 mV voltamograma ciclică prezintă “bucla histerezis” caracteristică coroziunii în puncte iar la potențiale mai mari de +500 mV, curba catodică se suprapune peste curba anodică astfel încât se poate admite o coroziune generalizată. Ambele ramuri ale voltamogramelor, ramura anodică și cea catodică, sunt aproximativ liniare (în limita oscilațiilor datorate degajărilor de gaz).

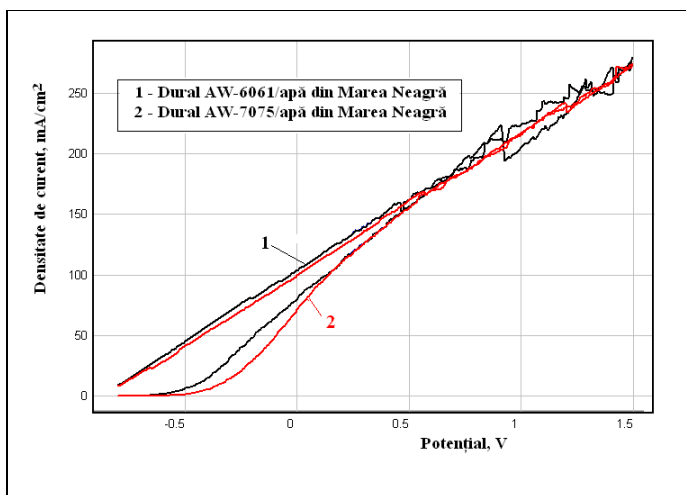


Fig. IV.8 – Curbele de polarizare ciclică pentru probele AW-6061 și AW-7075, obținute în apă din Marea Neagră

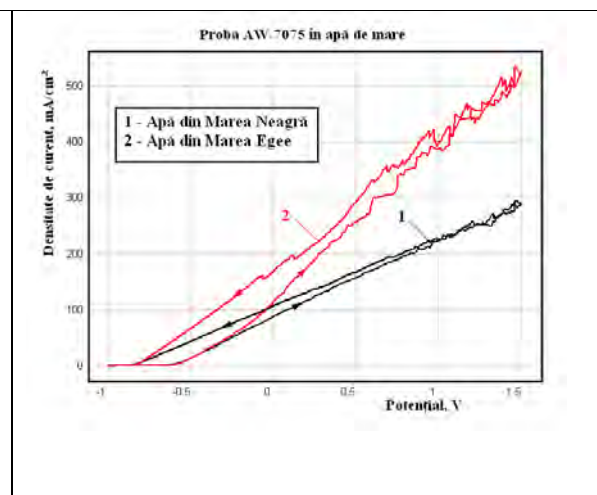


Fig. IV.9 – Voltamogramele ciclice pentru aliajul AW-7075 în cele două tipuri de apă de mare utilizate;  $v=dE/dt=10$  mV/s

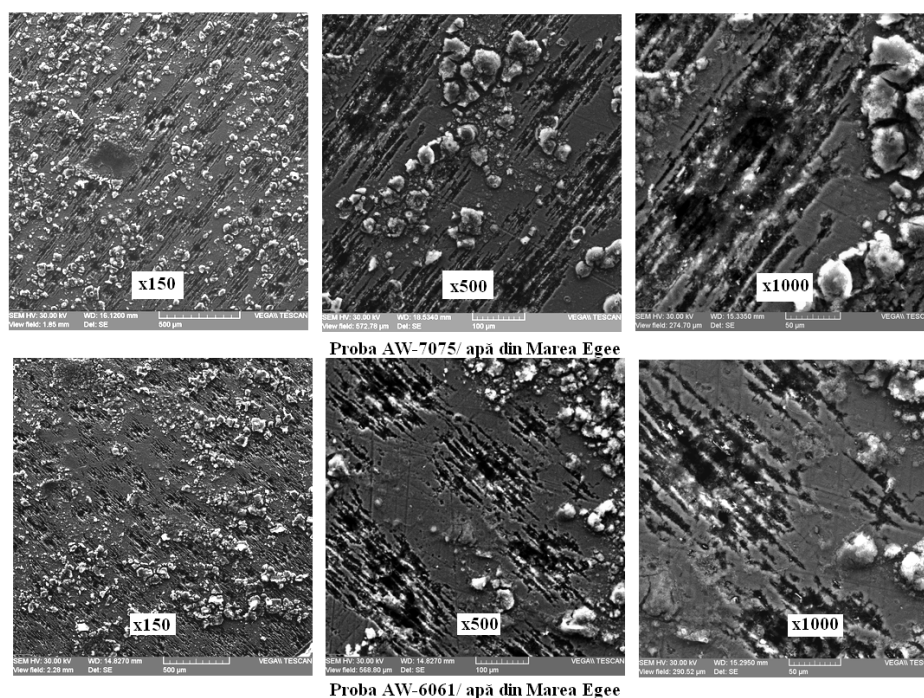


Fig. IV.10 - Microfotografiile SEM pentru aliajele AW-7075 și AW-6061 după efectuarea unui ciclu în apă din Marea Egee.

Curbele din Fig. IV.9. indică un acord foarte bun cu rezultatele măsurătorilor de polarizare liniară la viteza de baleiere mică; apa din Marea Egee este un agent coroziv mult mai agresiv decât apa din Marea Neagră. Densitatea curentului de coroziune la un suprapotențial de 1500 mV este de **523 mA/cm<sup>2</sup>** în apa din Marea Egee și **295 mA/cm<sup>2</sup>** în apa din Marea Neagră ( viteza de coroziune este de 1,8 ori mai mare decât cea pentru apa din Marea Neagră ; și de 15... 20 ori mai mare decât viteza instantanee de coroziune).

Și în apa din Marea Egee, ca și în apa din Marea Neagră, coroziunea stimulată este de tip „**pitting**” punctele de coroziune fiind extinse pe o suprafață mare astfel încât imaginea are aspectul de coroziune generalizată. Acest fapt este confirmat de către microfotografiile SEM ilustrate în Fig. IV.10, în care sunt prezentate, la diverse scări, imaginile suprafeței aliajelor după efectuarea unui ciclu de coroziune (-800...+1500...-800 ) mV la o viteză de baleiere a potențialului de 10 mV/s)

Se observă că, după efectuarea unui singur ciclu, întreaga suprafață este acoperită cu puncte de coroziune alungite, orientate în aceeași direcție, foarte asemănătoare pentru ambele aliaje. Alături de aceste puncte sunt depuneri de produși de coroziune sau precipitate

#### **IV.4 Analiza structurii macroscopice a suprafeței corodate prin măsurători de Spectroscopie de Impedanță Electrochimică.**

Măsurătorile de impedanță electrochimică au fost efectuate asupra probei AW-6061. Care a fost afost imersată **25** respectiv **36** zile în apă din Marea Neagră și în Apă din Marea Egee aerate prin barbotate de aer de două ori pe săptămână. Datele sunt prezentate în figurile IV.13 și IV.14.

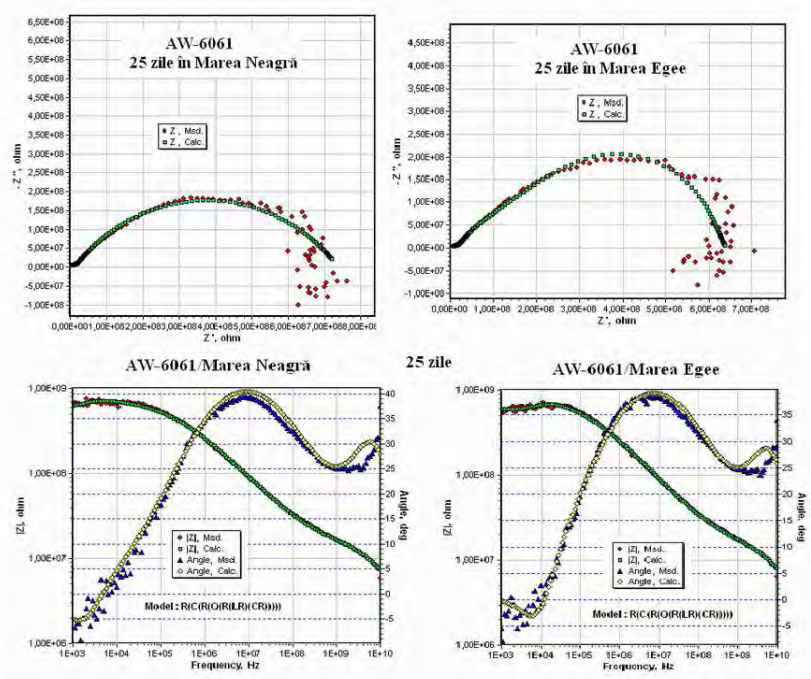


Fig. IV. 13 – Diagramele Nyquist și Bode pentru proba AW-6061 imersată 25 zile în apă de mare

În domeniul frecvențelor înalte semicercul din diagram Nyquist este capacitiv și constant în timp, fiind determinat de rezistența de transfer de sarcină și capacitatea stratului dublu-electric.

În domeniul frecvențelor mici spectrele prezintă o împrăștiere foarte mare a punctelor, atât în apa din Marea Neagră cât și în apa din Marea Egee. Această iregularitate poate fi datorată cel mai probabil unei modificări rapide a structurii suprafeței ca urmare a unor fluctuații ale condițiilor superficiale ca degajarea bulelor de gaz și/sau formarea și distrugerea rapidă a produșilor de reacție sau convecției naturale a electrolitului.

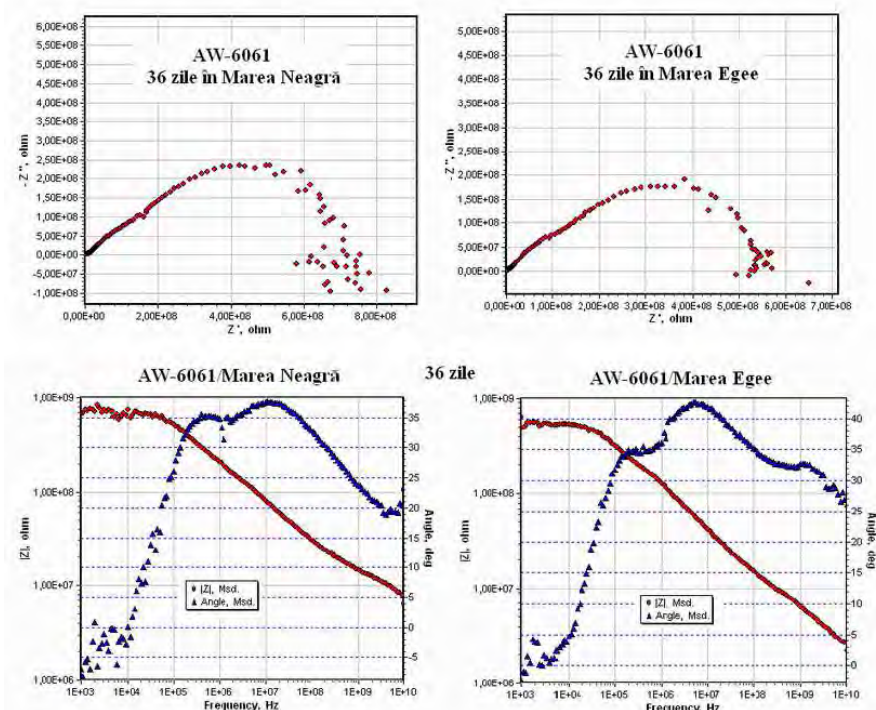


Fig. IV.14 - Diagramele Nyquist și Bode pentru proba AW-6061 imersată 36 zile în apă de mare

O altă particularitate a acestor diagrame este faptul că, în ciuda împrăștierii foarte mari a punctelor, curbele prezintă o buclă inductivă. După unii autori această comportare ar putea fi datorată adsorbției unor specii moleculare pe suprafața electrodului [14-16]. De asemenea, nici un regim Warburg nu se poate găsi în domeniul frecvențelor mici; dizolvarea nu este controlată de difuzie. Imprăștierea foarte mare a datelor nu a permis găsirea unui circuit echivalent adecvat pentru descrierea datelor experimentale.

## Capitolul V

### STUDIUL COROZIUNII UNOR ALIAJE PE BAZA DE CUPRU ÎN APA DE MARE

#### V.2 Studiul coroziunii aliajelor cu memoria formei [17,18, 19].

##### V.2.1 Coroziunea aliajelor în starea de echilibru metal/soluție (Coroziunea instantanee)

Pe baza curbelor de polarizare liniară obținute în aceleași condiții ca și în cazul aliajelor feroase s-au evaluat parametrii procesului de coroziune instantanee a celor două aliaje cu memoria formei în apă din marea Neagră și din Marea Egee, aerate natural. Suprafața probelor a fost proaspăt șlefuită înainte de măsurători. Rezultatele sunt prezentate în tabelul V.1

Tabelul V.1 – Parametrii procesului de coroziune evaluați din curbele de polarizare liniară

| Aliajul                                | MF1                  |                    | MF2                  |
|----------------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|
| Mediul de coroziune                    | Apă din Marea Neagra | Apă din Marea Egee | Apă din Marea Neagra |
| PCD, mV/ESC                            | -324                 | -405               | -352                 |
| E(I=0), mV/ESC                         | -344                 | -404               | -363                 |
| b <sub>a</sub> (mV/dec)                | 53                   | 55                 | 52                   |
| b <sub>c</sub> (mV/dec)                | -183                 | -169               | -319                 |
| R <sub>p</sub> (ohm.cm <sup>2</sup> )  | 6040                 | 1920               | 7930                 |
| j <sub>cor</sub> (μA/cm <sup>2</sup> ) | 2,99                 | 9,85               | 2,86                 |
| v <sub>cor</sub> (μm/an)               | 35,0                 | 115                | 33,2                 |

Analizând diagramele Evans și rezultatele din Tabelul V.1 se pot evidenția următoarele:

- ◆ Valorile negative mari ale potențialului de coroziune indică o probabilitate termodinamică destul de mare pentru ca procesul de coroziune să aibă loc.
- ◆ Forma curbilor în diagrama Evans indică faptul că atât procesul anodic (oxidarea) cât și procesul catodic (reducerea) se desfășoară printr-o singură reacție de transfer de sarcină. Panta ramurii catodice a curbei de polarizare are o valoare mai mare decât panta ramurii anodice, indicând faptul că procesul catodic este controlat probabil de difuzie.
- ◆ În ambele tipuri de apă și pentru amândouă aliajele panta ramurii anodice este practic aceeași (cuprinsă între 52 și 55 mV/decadă), aceasta indicând faptul că în toate cazurile procesul anodic este același:  $\text{Cu}^0 \rightarrow \text{Cu}^+ + \text{e}^-$ .
- ◆ Atât din punctul de vedere al potențialului de coroziune cât și din punctul de vedere al vitezei de instantanee de coroziune, apa din Marea Egee apare ca un agent de coroziune mai agresiv pentru aliajele studiate decât apa din Marea Neagră. Totuși viteza instantanee de coroziune să prezinte valori relativ mici, cuprinse între 3 și 10 μm/cm<sup>2</sup>.

### V.2.2 Coroziunea stimulată și modificarea suprafeței aliajelor.

Curbele de polarizare ciclică în apă din Marea Neagră sunt prezentate în Fig. V.3 pentru proba MF1 și în Fig. V.4 pentru proba MF2.

Curbele de polarizare ciclică pentru toate cele trei situații analizate sunt foarte complexe și diferă de la un caz la altul, aceasta dovedind mecanisme de coroziune diferite, atât pentru aliajul MF1 în cele două tipuri de apă de mare, cât și pentru cele două aliaje în apă din Marea Neagră. Atât pe ramura anodică cât și pe ramura catodică apar o serie de peak-uri, poziția maximelor acestora fiind înscrisă în Tabelul V.3

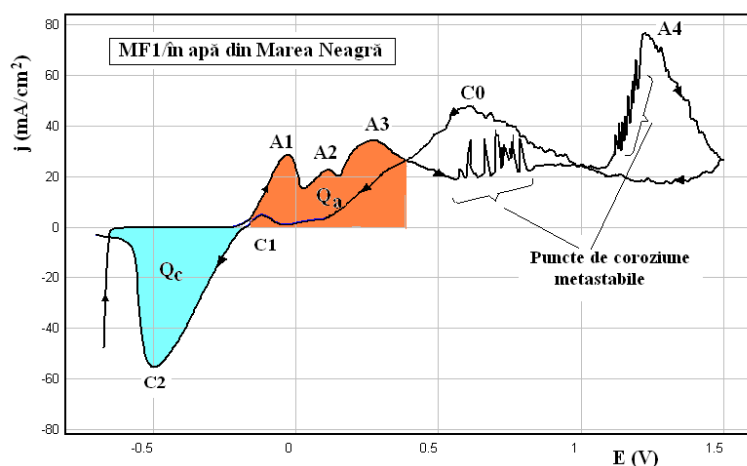


Fig. V.3 – Curba de polarizare ciclică pentru proba **MF1** în apă din Marea Neagră aerată natural; suprafață proaspăt șlefuită,  $dE/dt = 5 \text{ mV/s}$

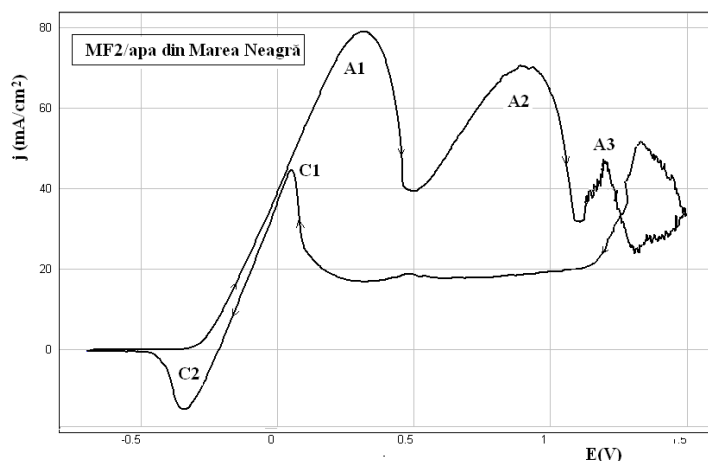


Fig. V.4 - Curba de polarizare ciclică pentru proba **MF2** în apă din Marea Neagră aerată natural; suprafață proaspăt șlefuită,  $dE/dt = 5 \text{ mV/s}$

Tabelul V.3 – Pozițiile peak-urilor pe curbele de polarizare ciclică

| PROBA                    | RAMURA ANODICA |       |        |       |        |       | RAMURA CATODICA |       |        |        |
|--------------------------|----------------|-------|--------|-------|--------|-------|-----------------|-------|--------|--------|
|                          | A1 (V)         |       | A2 (V) |       | A3 (V) |       | C1 (V)          |       | C2 (V) |        |
|                          | ESC            | ENH   | ESC    | ENH   | ESC    | ENH   | ESC             | ENH   | ESC    | ENH    |
| MF1/apă din Marea Neagră | -0,031         | 0,211 | 0,117  | 0,476 | 0,262  | 0,504 | 0,130           | 0,372 | -0,507 | -0,265 |
| MF2/apă din Marea Neagră | 0,318          | 0,560 | 0,915  | 1,157 | 1,200  | 1,442 | 0,056           | 0,298 | -0,349 | -0,107 |
| MF1/apă di Marea Egee    | 0,132          | 0,374 | -      | -     | -      | -     | 0,064           | 0,306 | ?      | ?      |

Prezența acestor peak-uri este corelată direct cu reacțiile de oxidare și reducere care au loc la suprafața electrozilor imersați în mediul coroziv atunci când potențialul electrodului este polarizat anodic sau catodic Pentru calcularea potențialului corespunzător reacțiilor de electrod ( $E_e$ ) s-au considerat:  $\text{pH} = 7,1$ ;  $c(\text{Cl}^-) = 0,244 \text{ mol/l}$  și  $c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,0145 \text{ mol/l}$  - în cazul apei din Marea Neagră,

respectiv pH=8,2;  $c(\text{Cl}^-)=0,694 \text{ mol/l}$  și  $c(\text{SO}_4^{2-})=0,0379 \text{ mol/l}$  - în cazul apei din Marea Egee, iar interconvertirea între potențialele măsurate în raport cu electrodul normal de hidrogen (ENH) și electrodul de calomel saturat (ECH) s-a făcut cu relația:  $E(\text{V/ESC}) = E(\text{V/ENH}) - 0,242$ .

În soluții neutre sau slab alcaline pot fi luate în considerație reacțiile [20,21]:

- (1)  $2\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}_2\text{O} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +0,471 - 0,0591\text{pH} = 0,046 \text{ V/ENH}$
- (2)  $\text{Cu} + \text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +0,570 - 0,0591\text{pH} = 0,150 \text{ V/ENH}$
- (3)  $\text{Cu} + 2\text{H}_2\text{O} \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +0,609 - 0,0591\text{pH} = 0,189 \text{ V/ENH}$
- (4)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} + 2\text{OH}^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{OH})_2 + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +0,747 - 0,0591\text{pH} = 0,327 \text{ V/ENH}$
- (5)  $2\text{Cu}(\text{OH})_2 \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_3 + \text{H}_2\text{O}$  ;  $E_e = +1,578 - 0,0591\text{pH} = 1,158 \text{ V/ENH}$
- (6)  $2\text{CuO} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Cu}_2\text{O}_3 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +1,648 - 0,0591\text{pH} = 1,228 \text{ V/ENH}$
- (7)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{CuO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +0,699 - 0,0591\text{pH} = 0,249 \text{ V/ENH}$

În timpul polarizărilor anodice a cuprului și aliajelor de cupru în soluții neutre sau alcaline se pot forma și specii solubile cum ar fi:  $\text{Cu}^+$ ,  $\text{Cu}^{2+}$ ,  $\text{Cu}^{3+}$ ,  $\text{HCuO}_2^-$ ,  $\text{CuO}_2^{2-}$ .

În medii mai agresive, care conțin ioni clorură sau sulfat se pot considera și reacțiile:

- (8)  $\text{Cu} + \text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}(\text{s}) + \text{e}^-$  ;  $E_e = +0,137 - 0,059 \log c(\text{Cl}^-) = 0,173 \text{ V/ENH}$
- (9)  $\text{Cu} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{CuCl}_2 + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +0,354 - 0,059 \log c(\text{Cl}^-) = 0,356 \text{ V/ENH}$
- (10)  $\text{Cu}_2\text{O} + \text{Cl}^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightleftharpoons \text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3 + \text{H}^+ + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +0,451 - 0,029(\text{pH} + \log c(\text{Cl}^-)) = 0,298 \text{ V/ENH}$
- (11)  $2\text{Cu}_2\text{O} + 4\text{H}_2\text{O} + \text{SO}_4^{2-} \rightarrow \text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$  ;  $E_e = +0,433 - 0,029\text{pH} - 0,0148 \log c(\text{SO}_4^{2-}) = 0,250 \text{ V/ENH}$
- (12)  $\text{CuCl} + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{CuO} + \text{Cl}^- + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^-$  ;  $E_e = +1,000 - 0,118\text{pH} + 0,059 \log c(\text{Cl}^-) = 0,875 \text{ V/ENH}$

În cazul voltamogramei ciclice obținute pentru proba **MF1 în apă din Marea Neagră** maximul A1 poate fi asociat cu formarea  $\text{Cu}_2\text{O}$ , conform reacției (1), iar celelalte două peak-uri (A2 și A3) pot explica formarea unui film cu compoziție complexă:  $\text{CuO} + \text{Cu}(\text{OH})_2 + \text{CuCl}_2/\text{CuCl}$ , conform reacțiilor (7), (8) (4) și (9). Pe aceeași curbă anodică, după o zonă de pasivare, în domeniul 0,5 ...1,0 V/ESC, apare încă un maxim foarte pronunțat (A4), la 1,213 V/ESC, care poate fi asociat cu oxidarea superioară a cuprului și formarea  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ . Domeniul de pasivare este metastabil, fiind caracterizat prin apariția unor puncte de coroziune și reapasivarea acestora, situație marcată prin apariția unor fluctuații de curent pe curba anodică. Și procesul de formare a  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  în perioada inițială este metastabil, marcat prin fluctuațiile de curent din domeniul 1,1... 1,2 V/ESC. De altfel,  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  este un compus instabil și, pe ramura de întoarcere se transformă imediat în  $\text{CuO}$  și  $\text{Cu}_2\text{O}$ . (Energiaile de rețea pentru cei trei oxizi sunt:  $\text{Cu}_2\text{O}$  : -3273 kJ/mol;  $\text{CuO}$  : -4135 kJ/mol;  $\text{Cu}_2\text{O}_3$  : -15,600 kJ/mol).

Pe ramura catodică a voltamogramei ciclice se remarcă maximul C0, la 0,596 V/ESC (0,838 V/ENH) care reprezintă probabil reducerea  $\text{CuCl}$  la  $\text{CuO}$ , conform reacției (12). Peak-urile C1 și C2 corespund proceselor de reducere a  $\text{Cu}_2\text{O}$  respectiv a  $\text{CuO}$  la cupru metalic. Având în vedere suprafața foarte mică a peak-ului C1 putem aprecia că procentul de  $\text{Cu}_2\text{O}$  pe suprafața probei înainte de reducere este mult mai mic decât cel al  $\text{CuO}$ .

Interesant este faptul că puterea electrică consumată în procesele anodice A1 și A2 este egală cu energia consumată în procesul de reducere a  $\text{CuO}$  la  $\text{Cu}$ :  $Q(\text{A1}+\text{A2}) = 12,375 \text{ mW/cm}^2$  și  $Q(\text{C}) = 12,330 \text{ mW/cm}^2$ .

Curba de polarizare ciclică pentru proba **MF2 în apă din Marea Neagră** (Fig. V.4) este diferită de cea obținută pentru proba MF1, de și s-a lucrat exact în aceleași condiții. Pe ramura anodică a acestei curbe se identifică două maxime principale, distincte și foarte largi (A1 și A2) și un maxim auxiliar la potențial mare (A3, la +1200 V/ESC). Maximul A1, cu intensitate foarte mare și acoperind un domeniu de 0,75 V (între -0,25 și +0,5 V/ESC sau -0,008 și +0,258 V/ENH), poate fi atribuit realizării succesive a reacțiilor (1), (2) și (4), cu formarea  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  și  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ . Nu este exclus ca, datorită prezenței ionilor  $\text{Cl}^-$  și  $\text{SO}_4^{2-}$ , în stratul complex de pe suprafață alături de acești compuși să se formeze și Atacamit ( $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$ ) și/sau Brochantit ( $\text{Cu}_4\text{SO}_4(\text{OH})_6$ ) [27,28], conform reacțiilor (10) și (11), care pot explica petele verzi apărute pe suprafața electrodului în timpul efectuării voltamogramei ciclice. Peak-ul anodic A3 poate fi datorat parțial instabilității atacamitului, adică se poate considera că reacția (10) este o reacție de echilibru. Peak-urile C1 și C2 de pe ramura catodică a curbei de polarizare au aceeași semnificație ca și în cazul sistemului MF1/apă din Marea neagră, numai că aici procentul de  $\text{Cu}_2\text{O}$  de pe suprafață este mult mai mare decât procentul de  $\text{CuO}$ .

Oxizii și clorurile de cupru formează stratul pasiv, dar străpungerea filmului de  $\text{CuCl}_2$  poate duce la apariția punctelor de coroziune. În cazul mediilor care conțin sulfati și cloruri morfologia punctelor de coroziune depinde de concentrațiile relative ale ambilor anioni. Ipoteza a fost confirmată și prin microscopie electronică.

### V.3 Studiul coroziunii unor bronzuri cu staniu

Bronzurile cu staniu studiate diferă atât prin compoziție cât și prin structură: proba **B1** (85,62%Cu; 11,20% Sn; 1,05%Pb și 1,39% Zn) este o probă turnată, iar proba **B2** ( 87,23%Cu; 11,10%Sn (Pb și Zn sub 0,1%)) este un bronz comercial laminat.

#### V.3.1 Aspecte ale coroziunii instantanee

Curbele de polarizare potențiodinamică anodică au fost înregistrate în aceleași condiții și prelucrate în același mod ca în cazul aliajelor feroase sau al aliajelor cu memoria formei

Tabel V.7 – Parametrii procesului de coroziune instantanee evaluați prin metoda Tafel.

| Aliajul                         | B1                   |                    | B2                   |                    |
|---------------------------------|----------------------|--------------------|----------------------|--------------------|
| Mediul de coroziune             | Apă din Marea Neagră | Apă din Marea Egee | Apă din Marea Neagră | Apă din Marea Egee |
| PCD , mV/ESC                    | -270                 | -269               | -440                 | -245               |
| E(I=0), mV/ESC                  | -264                 | -261               | -472                 | -290               |
| $b_a$ (mV/dec)                  | 72                   | 62                 | 221                  | 51                 |
| $b_c$ (mV/dec)                  | -110                 | -593               | -222                 | -384               |
| $R_p$ (ohm.cm <sup>2</sup> )    | 1.120                | 646                | 594                  | 755                |
| $j_{cor}$ (μA/cm <sup>2</sup> ) | 12,3                 | 39,5               | 8,11                 | 32,2               |
| $v_{cor}$ (μm/an)               | 144                  | 462                | 95                   | 376                |

- Procesul catodic este controlat probabil de difuzie; panta ramurii catodice a curbei de polarizare este mai mare decât panta ramurii anodice, excepție face proba B2 în apa din Marea Neagră la care panta anodică este practic egală cu panta catodică și ambele au valori destul de mari..
- Vitezele de coroziune pentru bronzuri sunt de 3...4 ori mai mici decât vitezele de coroziune instantanee pentru aliajele cu memoria forme studiate anterior în aceleași condiții.
- Și în aceste cazuri apa din Marea Egee apare ca un agent mai agresiv decât apa din Marea Neagră.

### V.3.2 Unele aspecte ale coroziunii stimulate

#### (a) Polarizarea potențiodinamică cu viteză relativ mare de baleiere a potențialului.

Formarea stratului pasiv se poate pune în evidență prin coroziune stimulată, prin polarizarea anodică pe un domeniu mare de potențial și cu o viteză mare de scanare a potențialului electrodului. Polarizarea anodică s-a realizat în intervalul de potențial -1000...+2500 mV/ESC, cu o viteză de scanare de 10 mV/s, în apă din Marea Neagră aerată natural. Curbele de polarizare sunt prezentate în Figurile V.11 și V.12, în coordonate liniare (a) și în coordonate semilogaritmice (b).

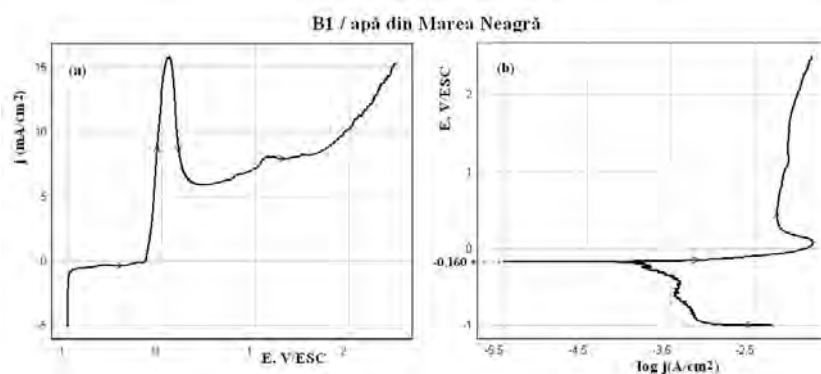


Fig. V.11 – Polarizare anodică proba **B1** în apă din Marea Neagră. ( $v=dE/dt=10$  mV/s)

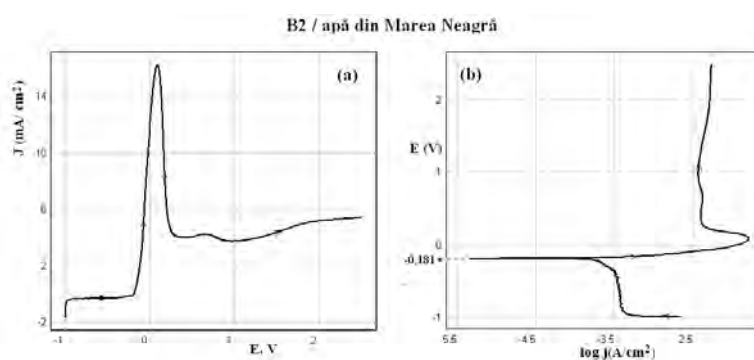


Fig. V.12 – Polarizare anodică proba **B2** în apă din Marea Neagră. ( $v=dE/dt=10$  mV/s)

Se poate constata că în aceste condiții potențialul de coroziune este deplasat spre valori mai pozitive în comparație cu baleierea cu viteză mică (0,5 mV/s) iar valorile sunt mult mai apropiate. Mai mult decât atât, pentru ambele probe tranziția pasiv-activ are loc chiar la potențialul de coroziune,

Datorită vitezei mari de scanare a potențialului electrodului, nu pot fi separate potențialele la care au loc diversele procese de oxidare. Se poate totuși admite că la potențialul de coroziune începe oxidarea Cuprului cu formarea  $\text{Cu}_2\text{O}$  - conform reacției (1), urmată de formarea  $\text{CuO}$  - conform reacției (2), iar la potențialul corespunzător maximului  $\text{Cu}_2\text{O}$  se transformă în  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  - conform reacției (4).

Este posibil însă să se formeze și hidroxi-cloruri, cu ar fi atacamitul, conform reacției (10):

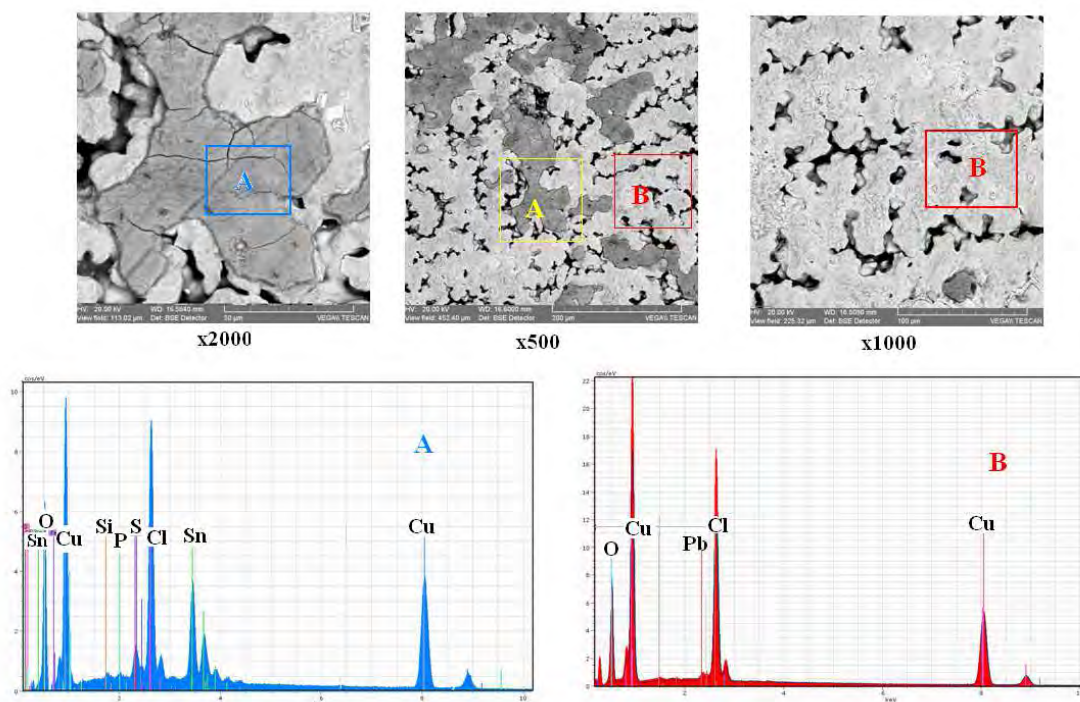
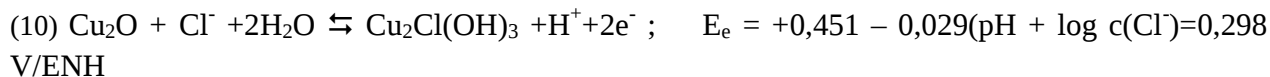


Fig. V.13 – Microfotografiile SEM și spectrele EDX pentru suprafața probei B1 după efectuarea polarizării anodice în apă din Marea Neagră.;  $dE/dt = 10 \text{ mV/s}$

Aspectul și compoziția superficială a suprafeței probei B1 după efectuarea polarizării anodice în apă din Marea Neagră sunt prezentate în Fig. V.13. La o mărire relativ mică (500x) se pot identifica două zone diferite: o zonă compactă, A, brăzdată de o serie de fisuri (de culoare mai închisă în Fig. V.13) și o zonă mai afânată, B, (de culoare deschisă), care la o mărire superioară apare cristalină. Spectrul EDX pentru zona compactă indică prezența componentelor principale ale aliajului, Cu și Sn, dar și cantități mari de clor și oxigen. Pe această bază putem presupune că zona compactă este formată dintr-un amestec din oxizi de cupru și staniu cu cloruri sau hidroxi-cloruri de cupru. Pe lângă aceste elemente s-au mai identificat cantități foarte mici de S, P și Si, care probabil sunt adsorbite din mediul de coroziune.

Spectrul EDX pentru zona cristalină este mai simplu, identificându-se numai Cu, Cl și O, staniul fiind absent. Prezența acestor elemente ne permite să afirmăm că depozitul cristalin din această zonă este o hidroxi-clorură de cupru, probabil atacamit.

**(b) Polarizarea potențiodinamică cu viteză relativ mică de baleiere a potențialului**

Prin utilizarea unei viteze de scanare a potențialului relativ mică se pot obține informații mai detaliate asupra mecanismului oxidărilor și reducerilor care au loc pe suprafața aliajelor. În acest scop am înregistrat curbele de polarizare ciclică la o viteză de scanare de **5 mV/s**, pe intervalul de potențial (-1000...+1500...-1000 mV). Pentru fiecare probă s-au efectuat, în aceleași condiții (suprafață proaspăt curățată, apă aerată natural și agitare ușoară în timpul determinării), câte 3 determinări în apă din Marea Neagră și câte două determinări în apă din Marea Egee. Curbele de polarizare sunt prezentate în Figura V.14.

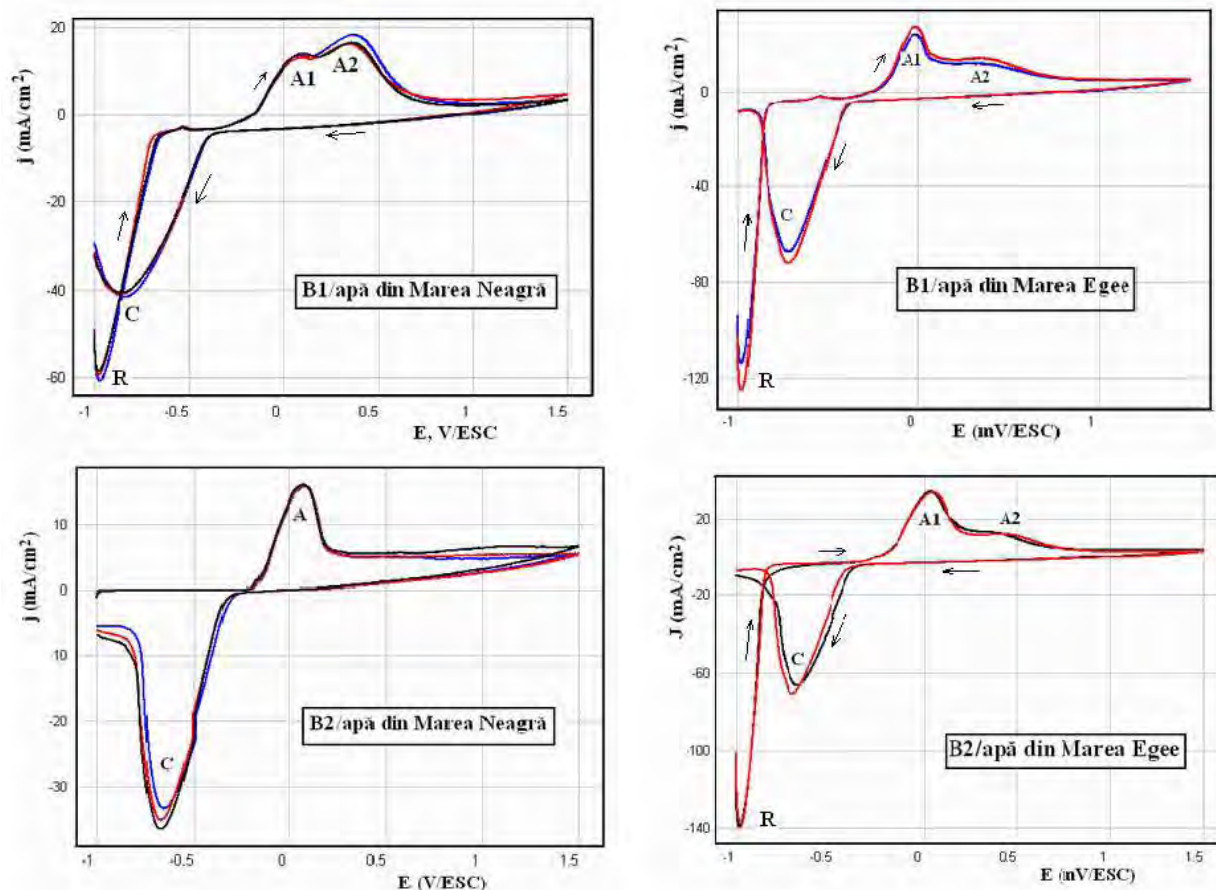


Fig. V.14 – Curbele de polarizare ciclică obținute la o viteză de baleiere a potențialului de 5 mV/s

- Maximul anodic A1 este asociat formării succesive a  $\text{Cu}_2\text{O}$ ,  $\text{CuO}$  și  $\text{Cu}(\text{OH})_2$ , raportul cantitativ dintre acestea determinând atât poziția maximului cât și valoarea densității de curent. Tot în acest domeniu de potențial, datorită concentrației mari a ionilor de clor, este posibil să se formeze și  $\text{CuCl}$  sau  $\text{CuCl}_2$  [30] – conform reacțiilor (8) și (9) dar și atacamit – conform reacției (10).
- Cel de al doilea maxim anodic (A2) poate fi asociat cu transformarea  $\text{CuCl}$  în  $\text{CuO}$  – conform reacției (12), dar și cu continuarea transformării  $\text{Cu}_2\text{O}$  în  $\text{Cu}(\text{OH})_2$  – conform reacției (4) urmată de formarea  $\text{Cu}_2\text{O}_3$ .
- Pe ramura catodică, spre deosebire de aliajele cu memoria formei, apare un singur peak, (C), care este asociat reducerii  $\text{Cu}^+$  și  $\text{Cu}^{2+}$  la cupru metalic, indiferent de compusul solid din stratul dublu.

### V.3.3 Comportarea bronzurilor în contact prelungit cu apa de mare

Proba B1 a fost imersată 39 zile în cele două tipuri de apă și apoi analizată la microscopul optic (Zeiss Axio Imager A1m), atât în câmp întunecat – care permite o observare reală a culorilor naturale ale produșilor de coroziune, cât și în câmp luminos – care oferă mai multe detalii asupra microstructurii. Imaginile obținute pentru proba imersată în apă din Marea Egee sunt prezentate în Fig. V.20.

Varietatea coloristică a produșilor de coroziune permit identificarea calitativă a unor produși de coroziune: depunerile având colorații de la orange până la roșu-brun pot fi oxizi ai cuprului monovalent, în timp ce produșii având culori de la verde la bleu pot fi hidroxizi sau cloruri bazice de cupru și chiar sulfati bazici

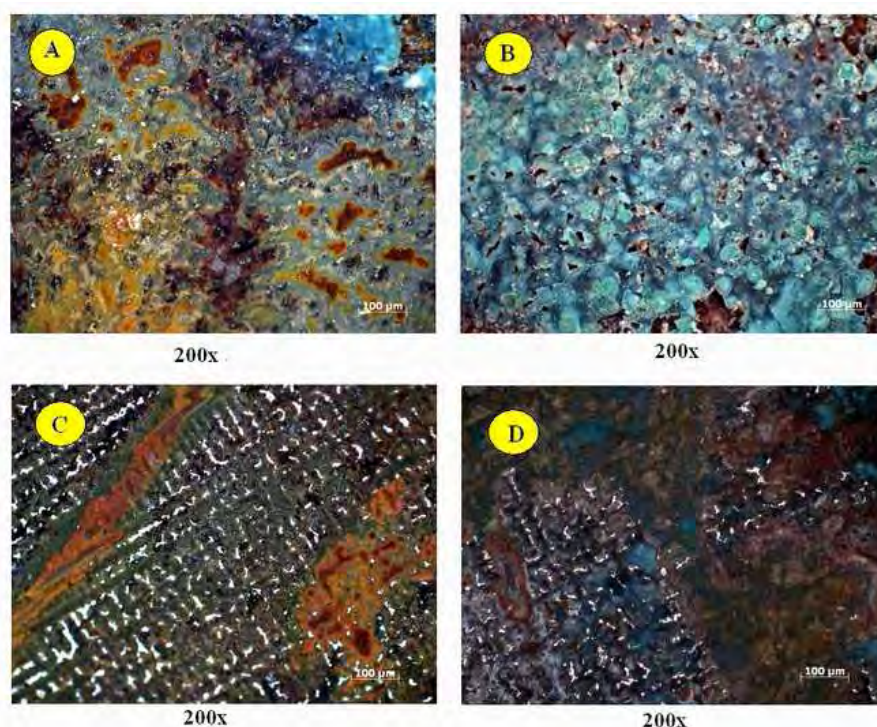


Fig. V.20 – Microfotografiile optice pentru proba B1 imersată 39 zile în apă din Marea Egee.

A și B – imagini în câmp întunecat; C și D – aceleași imagini dupăștergerea suprafeței

După îndepărtarea prin ștergere pe hârtie de filtru a depunerilor superficiale se poate observa clar atacul preferențial al fazei  $\alpha$  (imaginile C și D); în medii marine aerate are loc dizolvarea preferențială a fazei mai bogate în cupru. S-a putut constata și pe baza microfotografiilor optice caracterul mai agresiv și mai complex al apei din Marea Egee în comparație cu apa din Marea Neagră.

Pentru caracterizarea suplimentară a stratului de coroziune s-a folosit Spectroscopia de Impedanță Electrochimică. Măsurătorile SIE au fost efectuate la potențialul în circuit deschis ( $PCD \approx E_{cor}$ ) în soluții aerate natural, după de 39 zile de imersie.

Diagramele Nyquist și Bode, circuitele echivalente satisfăcute cel mai bine de datele experimentale și modelul fizic al suprafeței aliajului sunt prezentate în Figurile V.21 și V.22.

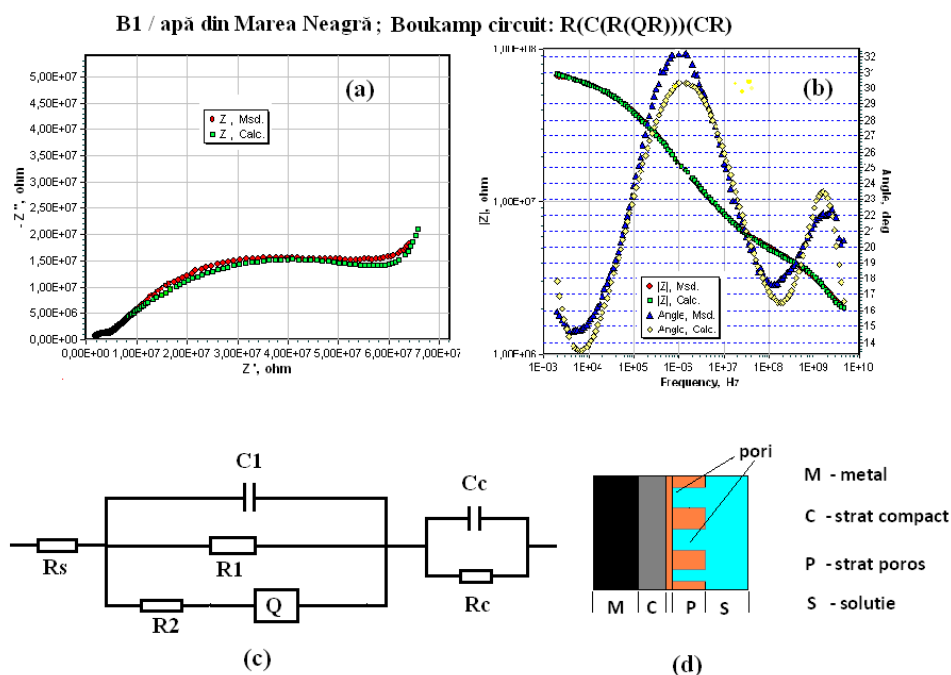


Fig. V.21 – Diagrama Nyquist (a), diagrama Bode (b), circuitul echivalent (c) și modelul fizic al suprafeței pentru proba B1 menținută 39 zile în apă din Marea Neagră

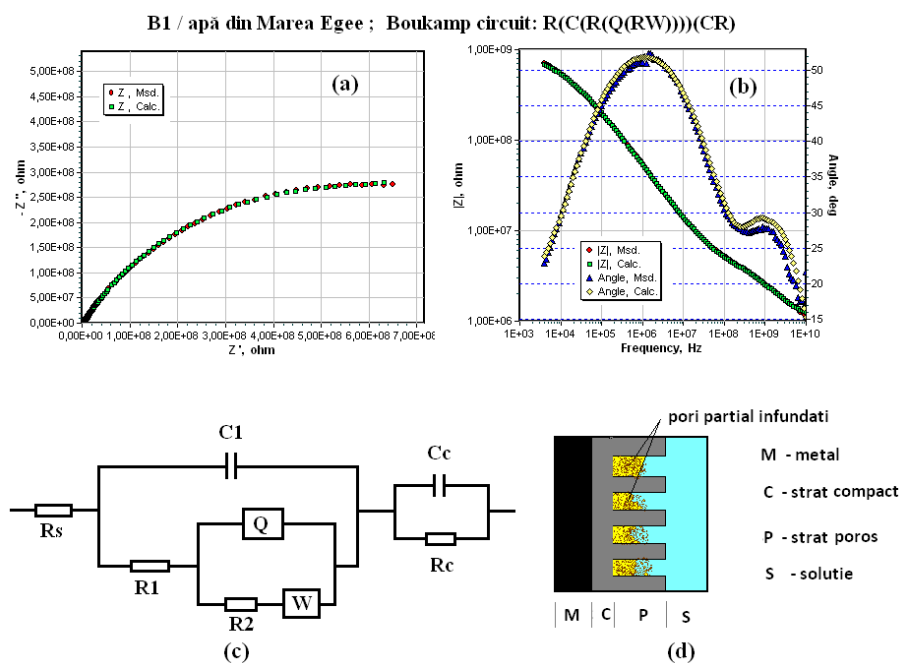


Fig. V.22 – Diagrama Nyquist (a), diagrama Bode (b), circuitul echivalent (c) și modelul fizic al suprafeței pentru proba B1 menținută 39 zile în apă din Marea Egee

Pentru proba tratată în apă din Marea Neagră circuitul echivalent din Fig. V.21(c) a satisfăcut mulțumitor datele experimentale; eroarea pătratică fiind  $\chi^2 = 6,92 \cdot 10^{-4}$ . Elementele acestui circuit au semnificația:  $R_s$  – rezistența soluției,  $C_1$  și  $R_2$  – capacitatea și rezistența stratului dublu (rezistența de polarizare),  $R_1$  – rezistența stratului poros,  $C_C$  și  $R_C$  – capacitatea și rezistența unui strat compact pe suprafața aliajului

Tabelul V.9- Valorile componentelor circuitului echivalent din Fig. V.21 (c)

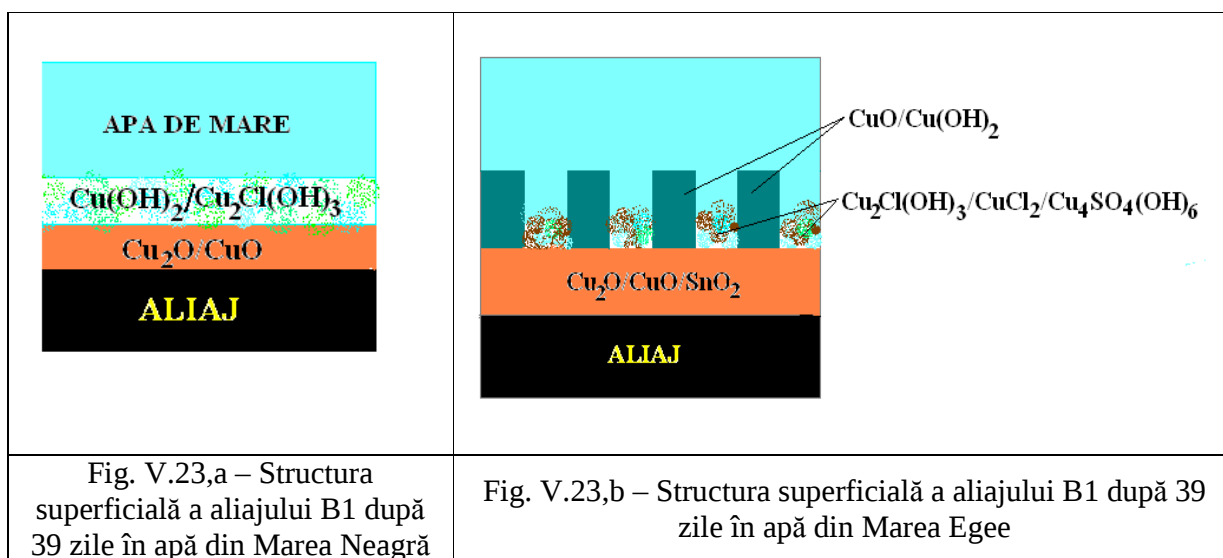
| $R_s$ ,<br>ohm.cm <sup>2</sup> | $C_1$ ,<br>μF/cm <sup>2</sup> | $R_1$ ,<br>ohm.cm <sup>2</sup> | $10^6 Q$ ,<br>S.s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> | n     | $R_2$ ,<br>kohm.cm <sup>2</sup> | $C_C$ ,<br>μF/cm <sup>2</sup> | $R_C$ ,<br>kohm.cm <sup>2</sup> |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|-------|---------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 265                            | 3,91                          | 304                            | 187                                             | 0,513 | 2,38                            | 245                           | 6,35                            |

Tabelul V.10 – Valorile componentelor circuitului electric echivalent din Fig. V.22(c)

| $R_s$ ,<br>ohm.cm <sup>2</sup> | $C_1$ ,<br>μF/cm <sup>2</sup> | $R_1$ ,<br>ohm.cm <sup>2</sup> | $10^6 Q$ ,<br>S.s <sup>n</sup> /cm <sup>2</sup> | n     | $R_2$ ,<br>kohm.cm <sup>2</sup> | $10^3 \cdot W$ ,<br>S.s <sup>1/2</sup> /cm <sup>2</sup> | $C_C$ ,<br>μF/cm <sup>2</sup> | $R_C$ ,<br>kohm.cm <sup>2</sup> |
|--------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|-------------------------------------------------|-------|---------------------------------|---------------------------------------------------------|-------------------------------|---------------------------------|
| 168                            | 3,61                          | 165                            | 185                                             | 0,633 | 6,79                            | 0,424                                                   | 5,24                          | 0,62                            |

Pe baza analizei diagramei Bode, a rezultatelor din tabelul V.9 și a observațiilor microscopice se pot evidenția următoarele concluzii:

- După menținerea **bronzului B1 timp de 39 zile în apă din Marea Neagră** pe suprafața aliajului se formează un strat dublu de produși de coroziune: un strat compact, pasiv, chiar pe suprafața aliajului și un strat exterior poros.



- Statul interior (stratul compact) este caracterizat prin capacitatea  $C_C$  și rezistența  $R_C$ , conectate în paralel, care determină una dintre cele două constante de timp ale circuitului. Valorile mari ale capacității și rezistenței indică faptul că acest strat asigură o bună rezistență la coroziune în continuare.

- Stratul exterior este caracterizat prin grupul  $C_1$ -Q și apare ca un strat poros, imperfect, format din produși impregnați cu mediu de coroziune (rezistența  $R_1$  este apropiată de rezistența soluției). Faptul că exponentul „n” din expresia elementului de fază constantă Q este foarte apropiat de valoarea 0,5 – care este caracteristică proceselor de difuzie pură – indică faptul că stratul exterior este departe de a funcționa ca un condensator, ci poate fi asimilat cu o masă neuniformă și eterogenă prin care se face difuzia oxigenului și ionilor Cl spre suprafața metalului.

- Ținând cont de concluziile evidențiate prin studiile de microscopie electronică și prin măsurătorile EDX se poate presupune că structura statului superficial ar fi cea din Fig. V.23,a

Pentru **proba B1 imersată 39 zile în apa din Marea Egee** datele experimentale sunt descrise cel mai bine cu circuitul echivalent din Fig V.22(c), circuit care este o reprezentare electrică a modelului fizic din Fig. V.22(d). Eroarea pătratică în acest caz a fost:  $\chi^2 = 9,65 \cdot 10^{-4}$ , valoare care poate fi considerată satisfăcătoare.

Elementele acestui circuit au semnificațiile:  $R_s$  - rezistența electrolitului;  $R_1$  și  $C_1$  – rezistența respectiv capacitatea filmului superficial (pentru stratul dublu-electric);  $R_2$  – rezistența stratului poros (se reduce probabil la rezistența porilor parțial obturați umpluți cu electrolit); Q – element de fază constantă (EFC), care caracterizează statul poros; W – impedanță Warburg, care caracterizează difuzia oxigenului prin stratul de oxizi;  $R_c$  și  $C_c$  – rezistența și capacitate stratului compact.

Prelucrarea datelor experimentale cu programul ZSimpWin a condus la valorile componentelor circuitului prezentate în Tabelul V.1

În acest caz se pot evidenția următoarele aspecte:

- stratul de oxizi compact format în imediata vecinătate a aliajului este mai subțire decât cel format în apa din Marea Neagră; atât capacitatea cât și rezistența care caracterizează stratul sunt mult mai mici
- rezistența  $R_1$  care caracterizează stratul superficial (stratul poros) este mică, comparativă cu rezistența soluției, și ar putea fi asociată rezistenței soluției din porii liberi, neobturați, ai stratului superficial.
- capacitatea  $C_1$ , care caracterizează stratul poros în ansamblu, cu pori liberi și cu pori înfundați, dă informații calitative asupra uniformității stratului; valoarea este caracteristică unui condensator normal în astfel de cazuri.
- valoarea exponentului „n” este diferită de 0,5 (caracteristică elementelor Warburg) dar și mult diferită de valoarea 1 (caracteristică condensatoarelor pure) astfel încât elementul de fază constantă asociat porilor înfundați (Q) poate fi asimilat cu un condensator neideal
- Rezistența stratului cu pori obturați ( $R_2$ ) este mare, și este răspunzătoare pentru suprapunerea procesului de difuzie peste procesul transferului de sarcină. Astfel, elemntul Warburg (W) în serie cu această rezistență controlează transportul de masă al electrolitului prin porii parțial înfundați cu produși de coroziune și controlează viteza de coroziune.

Ținând cont de aceste observații dar și de rezultatele studiilor de microscopie electronică și microanaliză EDX, pentru structura stratului superficial format la suprafața bronzului B1 imersat 39 zile în apă din Marea Egee s-ar putea admite schema din figura V.23,b

## CONCLUZII

- A fost studiată comportarea la coroziune în apă de mare a unui număr de 15 aliaje diferite (5 oțeluri slab aliate, două fonte, două tipuri de oțel carbon, două aliaje de aluminiu, două aliaje de cupru cu memoria formei și două bronzuri cu staniu). Ca medii de coroziune s-au folosit două sorturi de apă de mare, naturale, colectate din Marea Neagră (zona Constanța) și Marea Egee (zona portului Palaion, Atena).

- Pentru studii au fost utilizate metode moderne și aparatură de ultimă generație, la care achiziția și prelucrarea datelor se face cu softuri adecvate. Aceasta a permis autoarei să obțină rezultate sigure, reproductibile. Dintre echipamentele utilizate se pot cita: potențiostat (trei tipuri), microscop optice (metalografic și de înaltă rezoluție cu soft pentru prelucrarea imaginilor), microscop electronic cu scanare cuplat cu spectrometru de energie dispersivă (EDX), ș.a.

- Materialele utilizate au fost caracterizate complex: compoziție, și microstructură în cazul aliajelor, compoziție, pH și conductibilitate în cazul mediilor de coroziune

- S-a stabilit un protocol general de studiu al comportării la coroziune, care s-a aplicat pentru toate sistemele aliaj/mediu coroziv. Acesta cuprinde:

- evaluarea parametrilor coroziunii instantanee, cu evidențierea vitezei de coroziune, și analiza dependenței acestora de compoziția aliajului, mediului de și timpului de imersie;
- stabilirea tipului de coroziune și a mecanismului procesului;
- caracterizarea complexă a produșilor de coroziune și analiza evoluției în timp a morfologiei filmului superficial format în contactul îndelungat dintre aliaj și mediu.

- În cazul aliajelor feroase au fost analizat unele aspecte ale coroziunii prin dizolvare, analizându-se raportul ionilor  $\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}^{3+}$  trecuți în soluție și rolul acestuia asupra vitezei de dizolvare;

- De asemenea, în cazul aliajelor feroase s-a făcut o comparație între metoda gravimetrică și metoda potențiodinamică de evaluare a vitezei instantanee de coroziune, justificându-se diferențele foarte mari care apar între acestea;

- Studiile privitoare la comportarea aliajelor de aluminiu AW-6061 și AW-7075 în ape naturale din Marea Neagră și din Marea Egee au arătat că stratul superficial de oxid este rezistent la coroziunea instantanee dar, probabil datorită unor defecte de compoziție, apar puncte de coroziune, iar la formarea punctelor de coroziune are loc prin trecerea totală a zincului din aliaj în soluție, urmată de adsorbția unor cloruri sau sulfați din apă. Ca și în cazul aliajelor feroase măsurătorile au evidențiat faptul că apa din Marea Egee este mai corozivă decât apa din Marea Neagră

Prin polarizarea anodică a aliajelor de aluminiu numărul și extinderea punctelor de coroziune crește foarte mult iar la suprapotențiale mari densitatea numerică a acestora este așa de mare încât se poate asimila cu o coroziune generalizată. În acest caz viteza de coroziune este de 10...20 ori mai mare decât viteza instantanee de coroziune.

- Se poate admite totuși că cele două aliaje se comportă asemănător atât în apă din Marea Neagră cât și în apa mai agresivă din Marea Egee.

- În cazul aliajelor pe bază de cupru, utilizând volamogramele ciclice înregistrate la diverse viteze de scanare a potențialului, s-a făcut o analiză amplă a mecanismului formării diversilor produși de coroziune pe suprafața aliajelor luând în considerație o serie întreagă de reacții de

electrod, evaluând potențialele de electrod corespunzătoare și comparându-le cu pozițiile peak-urilor. Prin aceasta a reușit să stabilească un acord foarte bun între rezultatele măsurătorilor electrochimice și cele obținute prin microscopia optică, microscopia electronică și microanaliza EDX.

- Microstructura “patinei” formate pe suprafața bronzurilor după o perioadă relativă mare de imersie în apă de mare a fost analizată detaliat pe baza măsurătorilor de spectroscopie de impedanță electrochimică și microanaliză EDX. S-au stabilit circuitele echivalente, modelele fizice și microstructura pentru filmul superficial după o imersie de 39 zile în apă din Marea Neagră și în apă din Marea Egee. Modelele sunt diferite pentru cele două sorturi de apă.

### BIBLIOGRAFIE SELECTIVĂ

1. Aelenei N., **Lungu Maria**, Mareci D., Cimpoeșu N., HSLA steel and cast iron corrosion in natural seawater, *Environmental Engineering and Management Journal*, **10** (nr. 12), 2011, pp. 1951-1958
2. Einar B., Drugle J. M., Gartland P., The Behavior of Corrosion Resistant Steels in Seawater: A Review, *Corros. Sci.*, **35**, 1993, 257- 267.
3. Suzuki I., Hisamatsu Y., Masuko N., Nature of atmospheric rust on iron, *J. Electrochem. Soc.*, **127**, 1980, p. 2210-2215
4. Drits V.A. Sakharov, B.A., Salin A.L., Manceau A., Structural model for ferrihydrite, *Clay Miner.*, **28**, 1993, p. 185-208;
5. Spadini L., Manceau A., Schindler P.W., Charlet L., Structure and stability of  $\text{Cd}^{2+}$  surface complexes on ferric oxides. I Results from EXAFS spectroscopy, *J Colloid Interface Sci.*, **168**, 1994, p. 73-86;
6. Manceau A., Bates W.P., Surface structural model for ferrihydrite, *Clay and Clay Minerals*, **45** (3), 1997, p. 448-460;
7. **Maria Lungu**, N. Aelenei, Gina Ungureanu, D. Mareci, I.M. Popa, Aspects concerning the corrosion of some HSLA steels in natural seawater, *Bul. Inst. Polit. Iasi*, Tom LIII(LVII), fasc. 3, *St. Ing. Mat.*, **2007**, p. 59-64
8. Nejneru Carmen, Manuela Cristina Perju, Anca Elena Largeanu, Ramona Hanu Cimpoeșu, Tudor Raileanu, **Maria Lungu** Research concerning increasing of corrosion resistance of phosphorous cast irons by vibrating electrode coating using titan and nickel electrodes, *Bul. Inst. Polit. Iasi, St. Ing. Mat.*, Tom LV(LVII), fasc. 3 (**2009**), p. 87-92 ; ISSN 1453-1690
9. Nejneru Carmen, Perju Manuela, Raileanu Tudor, Sandu Andrei, **Lungu Maria**, Improvement on cast irons corrosion properties for decorations through metallic coatings using the vibrating electrode method with Ti electrode, *Buletinul Institutului Politehnic Iasi St. Ing. Mat.*, Tom LIV, (2008), pg.102-108, ISSN 1453-1690
10. Nejneru Carmen, Galusca Dan Gelu, Largeanu Anca/Elena, Perju Manuela-Cristina, **Lungu Maria**, Heterogenous multiple layer coating for phosphorous cast iron corrosion resistance improving, *International Scientific Conference, UgalMat 2009*, Advanced Materials and Technologies, 22-23 Octombrie, Galati, pag. 274-280, ISSN 1843-5807, (2009)
11. **Maria Lungu**, N. Aelenei, D. Mareci, R. Chelariu, Corrosion Behaviour of a HSLA Steel as a Function of Immersion Time in Natural Seawater, *Bul, Inst, Polit, Iasi, Chim, si Ing, Chim* , Tom LIV (LVIII), fasc. 4, 2008, p. 63-74
12. D. Mareci, **Maria Lungu**, N. Aelenei, Julia Claudia Mirza Rosca, EIS study of the corrosion behaviour of HSLA steel in natural seawater, *Bul. Inst. Polit. Iasi*, Tom LIII(LVII), fasc. 3, *St. Ing. Mat.*, **2009**, p. 81- 88 (Cat. B+)

13. D. Mareci, **Maria Lungu**, N. Aelenei, V. Grancea The estimation of corrosion rate of HSLA steels in natural seawater from EIS measurements, ***Metalurgia International***, vol. XIV(nr. 12) 2009, p. 32-40, **(ISI: = 0,173)**
14. Vrsalovic L, Kliskic M, Gudic S, Smolijko I, Corrosion inhibition of Al-Mg alloy by gentisic acid, *Indian J Chem Technol*, **17**, 2010, p. 89-94
15. López León L D, Veloz Rodríguez M A, Reyes Cruz V E, Almeraya Calderón F , Pérez, García S A. ,Corrosion of Carbon Steel in Presence of Hydrocarbon, *Int. J. Electrochem. Sci.*, **6**, 2011, p. 3497 – 3507; Kedam M., Mattos O. R., Takenouti H., *J. Electrochem. Soc*, **128**, 1981, p. 257
16. Kedam M., Mattos O. R., Takenouti H., *J. Electrochem. Soc*, **128**, 1981, p. 257
17. Carmen Nejneru, Nicanor Cimpoeșu, Andrei Victor Sandu, **Maria Lungu**, Ramona Hanu Cimpoeșu, Shape memory alloy type CuZnAl aspects about sea water corrosion at the 15-th International Conference Tehnomus – 2009 - Volumul: New Technologies and Products in Machine Manufacturing Technologies, Matrix Rom, p. 57-62 (2009) (ISSN-1224-029x)
18. Carmen Nejneru, Iulian Ionita, Ramona Cimpoesu Hanu, N. Cimpoesu, **Maria Lungu**, Shape memory alloy based on copper for sea water environment application, Volumul *“Tehnologii si materiale avansate Vol I”*, UgalMat, 2009, pag 30-35, (2009), (ISSN 1843- 5807).
19. Carmen Nejneru, RAMONA Hanu Cimpoesu, N. Cimpoesu, A.V. Sandu, **MariaLungu**, Corrosion study in seawater of two shape memory alloys based on copper, *Bul. Inst. Polit. Iasi*, Tom LV(LVII), fasc. 3 ,St. Ing. Mat., **2009**, p. 79-85
20. Joo Alexandre Rodrigues, Ins Teodora Elias Da Fonseca, Joo Pedro Ferreira, Copper corrosion in buffered and non-buffered synthetic seawater: a comparative study, *J Solid State Eletrochem* , **8** (2004), p. 260–271; DOI 10.1007/s10008-003-0445-1
21. Pourbaix M , Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. Pergamon Press, New York(1966);