

**Universitatea Tehnică “Gheorghe Asachi” din
Iași**

Facultatea de Știința și Ingineria Materialelor

**COROZIUNEA SUPRAFETELOR
- Aplicații -**

Ramona CIMPOEȘU

Ana-Maria ROMAN

2023

Lucrarea de laborator nr. 1

Evaluarea coroziunii aliajelor pe bază de Cu

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu analiza comportamentului la coroziune al aliajelor pe bază de Cu.

2. Considerații teoretice

2.1. Introducere

Coroziunea este un proces care implică reacții chimice și electrochimice între un material, de obicei un metal, și mediul în care se află, conducând la deteriorarea materialului și a proprietăților sale. De asemenea, această deteriorare poate afecta și alte tipuri de materiale, cum ar fi sticla, betonul și alte materiale nemetalice. Termenul „coroziune metalică” este utilizat în studiile de specialitate pentru a descrie toate interacțiunile între un metal sau un aliaj (solid sau lichid) și mediu, indiferent dacă aceste interacțiuni sunt dorite sau nu.

2.2. Coroziunea electrochimică

Coroziunea electrochimică reprezintă fenomenul de distrugere parțială sau totală a metalelor și aliajelor în urma unor reacții electrochimice și biochimice care au loc prin interacțiunea lor cu un mediu electrolitic. Coroziunea presupune o succesiune de reacții prin care metalul sau aliajul este atacat de un agent agresiv și, ca rezultat se produce transformarea parțială sau totală a metalului în ioni solubili sau în produși de coroziune solizi, insolubili.

Coroziunea electrochimică este un proces de oxido-reducere în care oxidarea anodică a metalului are loc simultan cu un proces de reducere catodică, în care se consumă electronii generați în reacția anodică. Cele două procese sunt cuplate și se desfășoară cu aceeași viteză, la un potențial comun

numit potențial mixt, sau **potențial de coroziune (E_{cor})**. Viteza cu care se desfășoară cele două procese este direct proporțională cu intensitatea curentului electric apărut prin transferul de electroni anod \rightarrow catod. La potențialul de coroziune, intensitatea curentului anodic (I_a) este egală cu intensitatea curentului catodic (I_c), iar curentul în circuitul exterior este zero. În aceste condiții sistemul metal/soluție este la echilibru termodinamic, $(I_a - I_c)E = E_{cor} = 0$, iar pe suprafața metalului aparent nu are loc o reacție netă. Totuși, degradarea metalului are loc doar în procesul anodic, prin oxidare, astfel încât coroziunea are loc cu o viteză proporțională cu intensitatea curentului anodic (egal cu curentul catodic): $I_{cor} = (I_a)_{E_{cor}} = (I_c)_{E_{cor}}$

Potențialul de coroziune (E_{cor}) reprezintă probabilitatea termodinamică pentru producerea unui proces chimic pe suprafața unui aliaj, adică exprimă tendința de coroziune a aliajului imersat într-un mediu electrolic. Acesta reprezintă potențialul electric al suprafeței corodabile aflată într-un electrolit, măsurat față de un electrod de referință, în circuit deschis în absența curentului electric (la intensitate zero, când reacția electrochimică superficială se află la echilibru termodinamic). Din acest motiv se mai numește și **potențial în circuit deschis (PCD)**, denumirea fiind folosită în special când potențialul electrodului este măsurat direct cu un milivoltmetru cu impedanță de intrare foarte mare.

În lucrarea de față pentru studiul proceselor de coroziune electrochimică se utilizează metoda potențiodinamică. Aceasta se aplică atât în varianta polarizării liniare cât și în varianta polarizării ciclice. Tehnica polarizării electrochimice constituie un mod rapid de determinare experimentală a comportării la coroziune a unui metal sau aliaj într-un mediu lichid dat. Aceasta permite evaluarea tendinței termodinamice de coroziune, calcularea vitezei instantanee de coroziune (la imersarea unui metal sau aliaj într-o soluție), stabilirea tipului de coroziune (generalizată sau localizată), evaluarea parametrilor caracteristici procesului, evidențierea proceselor secundare care pot avea loc în soluție (oxidări și/sau reduceri ale unor specii ionice din soluție).

Potențialul în circuit deschis (PCD sau OCP în limba engleză) se determină prin citire directă la după aproximativ 10 minute de la imersarea

probei în celula de măsură, înainte de înregistrarea curbelor de polarizare cu potențostatul utilizat în această lucrare.

Potențialul de coroziune se va evalua 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 $\pm 50 \dots 60$ mV față de potențialul de coroziune; $\log j = f(E)$. În aceste coordonate intersecția porțiunilor liniare ale ramurilor anodică și catodică ale curbei de polarizare dau pe axa potențialului valoarea potențialului de coroziune, $E_{\text{cor}} \equiv E(j=0)$.

Viteza instantanee de coroziune se va determina prin metoda rezistenței de polarizare. Această metodă servește pentru determinarea curentului de coroziune la potențialul de coroziune al metalului sau aliajului, din curba de polarizare liniară obținută pentru supratensiuni relativ mici.

2.3. Metoda rezistenței de polarizare liniară. Evaluarea curentului de coroziune

Această metodă are ca scop obținerea curbelor de polarizare liniară, și utilizarea diagramelor Evans. Pentru a obține o curbă de polarizare liniară electrozodul construit din metalul studiat este introdus în mediul de coroziune împreună cu un electrod auxiliar din platină cu ajutorul căruia se poate polariza metalul – prin aplicarea unor tensiuni între cei doi electrozi, și un electrod de referință față de care se măsoară potențialul metalului la un moment dat.

Potențialul metalului este variat în vecinătatea potențialului de coroziune, de la valori mai mici decât E_{cor} spre valori mai mari decât E_{cor} (polarizare potențiodinamică anodică) și se măsoară intensitatea curentului care trece prin circuit (între metal și electrodul de referință).

Metoda servește pentru determinarea curentului de coroziune la potențialul de coroziune al aliajului utilizându-se curba de polarizare liniară obținută la supratensiuni relativ mici (abateri relativ mici față de potențialul de coroziune).

Curentul de coroziune reprezintă curentul de coroziune care apare la interfața metal/mediu corosiv atunci când metalul este imersat în soluție și nu

poate fi măsurat direct prin metode electrochimice. Acesta este în fapt un **curent de coroziune instantaneu**.

Metoda se bazează pe evaluarea rezistenței de polarizare, R_p , care este definită ca panta tangentei la curba potențial-densitate de curent [$E = f(j)$] în punctul de echilibru ($E = E_0$ sau suprapotențialul $\eta = 0$), adică la potențialul de coroziune liber:

$$R_p = \left[\frac{\Delta E}{\Delta j} \right]_{E=E_0} \quad (1)$$

În teorie, ecuația Butler-Volmer stă la baza metodei. Dacă o singură reacție de electrod controlată de transferul de sarcină provoacă coroziune metalică, aceasta se poate scrie în forma:

$$j = j_{cor} \left[\exp \left(\frac{2,303 \cdot (E - E_{cor})}{b_a} \right) - \exp \left(- \frac{2,303 \cdot (E - E_{cor})}{b_c} \right) \right] \quad (2)$$

în care: b_a și b_c sunt pantele Tafel:

$$b_a = \frac{RT}{\alpha nF}; b_c = \frac{RT}{(1-\alpha)nF} \quad (3)$$

Mulți cercetători au observat experimental că j variază aproximativ liniar cu potențialul aplicat (E), începând de la aproximativ 50...60 mV față de potențialul de coroziune și numai pe un domeniu de aproximativ 10...20 mV. Ecuația simplificată (din ec. 2) pentru cazul unor suprapotențiale mici față de E_{cor} obținută se poate transcrie în forma:

$$R_p = \left(\frac{dE}{dj} \right)_{E_{cor}} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot j_{cor} \cdot (b_a + b_c)}; [\text{ohm} \cdot \text{cm}^2] \quad (4)$$

După rearanjarea ecuației se poate obține pentru densitatea curentului de coroziune instantaneu:

$$j_{cor} = \frac{b_a \cdot b_c}{2,303 \cdot (b_a + b_c) \cdot R_p}; [\text{mA/cm}^2] \quad (5)$$

Desigur, curentul de coroziune instantaneu s-ar putea evalua direct din diagrama Evans, pe baza faptului că intersecția dreptelor Tafel dă pe axa densității de curent valoarea $\log j_{cor}$. Acest procedeu este imprecis; densitatea de curent evaluată astfel poate diferi cu aproximativ un ordin de mărime de

valoarea reală, aceasta datorită faptului că scala densităților de curent este logaritmică și erori mici în aprecierea $\log j$ se traduc în erori mari ale valorii lui j . Din acest punct de vedere metoda de calcul pe baza rezistenței de polarizare este mult mai precisă.

Fie două materiale metalice diferite imersate în același mediu. Curbele de polarizare singulare și dreptele Evans corespunzătoare sunt reprezentate în aceeași diagramă, în coordonate $E = f(\log J)$ (E - potențialul, J - densitatea de curent), în Fig. 1.

Metalul 1 este materialul mai nobil (are potențialul de coroziune (E_{cor}) mai pozitiv și prezintă o viteză de coroziune mai mică atunci când nu este cuplat. Dacă cele două metale au suprafețe egale și sunt cuplate atunci cele două interfețe metal/electrolit trebuie să se găsească la același potențial.

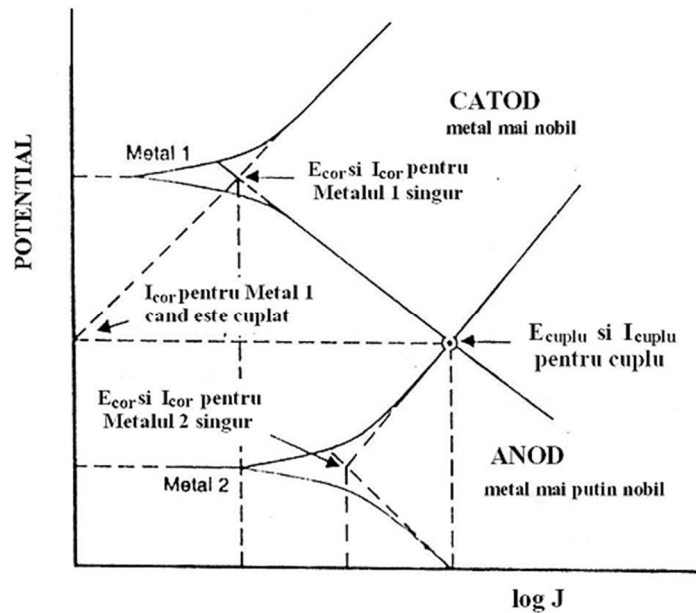


Fig. 1. Analiza cuplajelor galvanice pe baza curbelor de polarizare anodică.

Intersecția dreptelor anodice de la metalul mai puțin nobil și catodică de la metalul mai nobil are loc la punctul de coordonate (E_{cuplu} , I_{cuplu}). Aici

E_{cuplu} reprezintă potențialul măsurat în cazul în care cele două metale sunt în contact electric cu mediul electrolitic (acest potențial are o valoare relativă fiind raportat de electrodul de referință utilizat la obținerea curbelor de polarizare). Potențialul metalului mai nobil (metalul 1) a fost deplasat de la valoarea proprie din curba singulară spre potențiale mai negative în timp ce curentul de coroziune a fost deplasat spre valori mai mari. Potențialul metalului mai activ (metalul 2) a fost deplasat de la valoarea sa din circuitul deschis (E_{cor}) spre valori mai pozitive și intensitatea curentului până la I_{cuplu} . În aceste condiții, datorită cuplării cu metalul 1, viteza de dizolvare a metalului mai activ crește iar aceasta poate fi calculată pe baza valorii curentului de cuplu, I_{cuplu} .

În cazul metalului 1 (mai nobil) cuplat crește intensitatea curentului catodic (până la I_{cuplu}) și în mod corespunzător are loc o scădere a curentului anodic până la o valoare care poate fi estimată extrapolând dreapta anodică a metalului 1 până la E_{cuplu} . Aceasta înseamnă că viteza de coroziune a metalului scade atunci când acesta este cuplat cu un metal mai puțin nobil (acesta servește pentru reducerea coroziunii metalului 1 și se numește metal de sacrificiu sau metal de protecție).

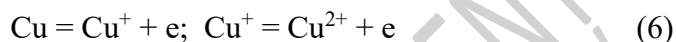
Existența unui cuplu galvanic poate afecta pasivitatea în trei moduri, dintre care două sunt nefavorabile, și anume: (1) - creșterea potențialului (spre valori pozitive) pentru materialul activ-pasiv, astfel încât metalul respectiv se poate pasiva în condiții în care altfel nu ar fi avut loc (2) - creșterea potențialului activ-pasiv până la o valoare la care poate apărea coroziunea localizată și (3) - descreșterea potențialului metalului care anterior se pasiva spontan, astfel încât pasivarea nu mai poate fi menținută și are loc dizolvarea activă a metalului care în absența cuplului era pasiv.

În cazul (1) materialul catodic trebuie să fie capabil să livreze un curent catodic mai mare decât I_{critic} pentru materialul activ-pasiv. Cazul (2) este similar cu cel discutat mai sus în care reacția catodică crește potențialul de coroziune peste valoarea E_c și conduce la coroziunea transpasivă. În acest caz, dacă în soluție se găsesc ioni agresivi, cum ar fi ionul Cl^- , dizolvarea devine neuniformă. Cazul (3) apare destul de rar dar este un exemplu de „anod de sacrificiu” în care metalul activ-pasiv se dizolvă uniform cu viteză mare.

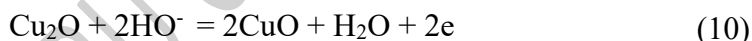
2.4. Coroziunea cuprului

Cuprul și aliajele sale sunt recunoscute ca materiale cu bună rezistență la coroziune fiind astfel utilizate în multe domenii de activitate. Rezistența bună a acestor materiale este legată de formarea pe suprafață a unui film uniform și aderent (oxizi, hidroxizi, ș.a) care protejează substratul față de mediul înconjurător.

Când coroziunea are loc în mediu apos cuprul se dizolvă anodic cu formarea ionilor Cu^{2+} și Cu^+ :

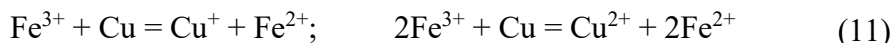


În prezența ionilor HO^- și Cl^- , și în funcție de pH-ul soluției, ionii Cu^+ și Cu^{2+} pot conduce la produși insolubili (Cu_2O , CuO , $\text{Cu}(\text{OH})$, $\text{Cu}(\text{OH})_2$) capabili să formeze bariere protectoare, sub formă de film, prin reacții de tipul:



Apariția fenomenului de coroziune este legată de formarea și stabilitatea acestui film; dacă filmul nu se formează sau este distrus metalul, este corodat fie generalizat - pe întreaga suprafață, fie localizat (crevase, fisuri, puncte de coroziune).

Filmul de oxid protector se poate distruge atunci când local se modifică compoziția mediului, crescând concentrația ionilor agresivi (Cl^- , SO_4^{2-} , etc.) concomitent cu scăderea conținutului de oxigen din soluție. Procesul este favorizat de prezența ionilor de hidrogen, la $\text{pH} > 3$, și este mult accentuat în prezența ionilor Fe^{3+} , care funcționează ca oxidant puternic pentru cuprul metalic:



În urma acestor procese, în aliaj se formează lăcașuri (caverne) în

locurile în care la suprafața aliajului se găsesc depozite de $\text{Fe}(\text{OH})_3$ sau în locurile în care în compoziția aliajului se găsește fier. Coroziunea cavernoasă apare și la aliajele care conțin zinc, aluminiu, nichel.

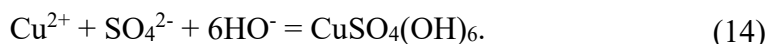
Pentru corozia prin puncte a cuprului și aliajelor sale, sunt acceptate cel puțin trei mecanisme de formare a pustulelor, în funcție de factorii de mediu, pH și temperatură.

Coroziunea în puncte de tipul I se manifestă prin prezența la suprafața metalului a unui depozit verzui, detașabil, de hidroxicarbonat de cupru ($\text{Cu}_2\text{CO}_3(\text{OH})_2$), presărat cu pustule verzi sub care se găsesc cratere cu pereți netezi. După repasivare, sub aceste depozite, suprafața metalului este acoperită cu un film brun-roșcat de Cu_2O . Mecanismul de formare a acestor puncte de corozie este complex, dar condițiile care favorizează apariția lor pot fi rezumate astfel: conținut scăzut de hidrocarbonați ($c(\text{HCO}_3^- < 100 \text{ mg-l})$, $\text{pH} = 6 \dots 8$, raport sulfati/cloruri cuprins între 2 și 3, tăria ionică a soluției suficient de mare, prezența ionilor Ca^{2+} .

Formarea pustulelor se poate exprima prin reacțiile:



Coroziunea în puncte de tipul II apare în cazul soluțiilor apoase, la temperaturi mai mari de 50°C , soluții acide sulfatate, când raportul $\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4 < 1$. Acest tip de corozie este caracterizat prin existența la suprafața metalului a unor depozite galben verzui, neaderente (argile, silicați, aluminosilicați) sub care metalul apare roșu-brun, datorită filmului de Cu_2O și/sau CuO , presărat cu pustule foarte mici compuse din hidrosulfati de cupru:



Apariția acestui tip de corozie se poate reduce semnificativ prin reducerea conținutului de SO_4^{2-} astfel încât să se ajungă la un raport $\text{HCO}_3^- / \text{SO}_4^{2-} > 1$.

Coroziunea în puncte de tipul III se produce la rece, în soluții cu tărie ionică mică, la pH-uri mari, ca produs de corozie fiind și în acest caz $\text{CuSO}_4(\text{OH})_6$, de culoare bleu. Sub acest sulfat bazic de cupru se găsește un

număr mare de cratere mici, semisferice, umplute cu cristale de Cu_2O cu urme de ioni de S^{2-} .

Coroziunea localizată descrisă mai sus nu poate să apară decât în prezența unui oxidant și în prezența anionilor, alții decât HO^- , cum ar fi: Cl^- , SO_4^{2-} , NO_3^- , HCO_3^- , etc.

O altă formă de coroziune localizată este coroziunea galvanică, care apare atunci când două metale sau aliaje având potențiale de oxidare diferite sunt introduse într-un electrolit; metalul mai puțin nobil jucând rol de anod iar metalul mai nobil rol de catod, la anod având loc procesul de coroziune a metalului respectiv.

3. Modul de lucru

3.1. Echipamente

Pentru pregătirea probelor se va utiliza mașina de șlefuit METKON FORCIPOL2V din cadrul facultății, iar pentru curățarea probelor o baie cu ultrasunete de laborator PRO 50, ASONIC ULTRA-SONIC CLEANER.

Se va realiza un experiment pentru care se va utiliza potențiosatul VoltaLab 21 Electrochemical System (PGP201-Economical Potentiostat) prezentat în Fig. 2, echipat cu un software de achiziționare și prelucrare a datelor VoltaMaster 4.

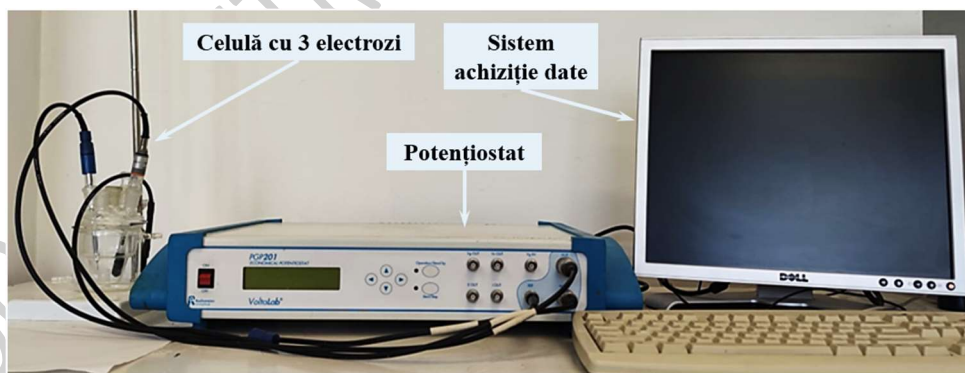


Fig. 2. Potențiosatul VoltaLab 21 Electrochemical System (PGP201-Economical Potentiostat).

Sistemul de analiză a coroziunii este format din potențostat, calculator și o celulă electrochimică în care se află cei trei electrozi (un electrod de calomel saturat ca electrod de referință, un electrod de platină utilizat ca electrod auxiliar și un electrod din Teflon, pe care este fixată proba de analizat, Fig. 3).



Fig. 3. Probă pregătită pentru test.

Soluția de lucru, saliva artificială Afnor la temperatura camerei, se introduce în celula electrochimică. Electrozii se pregătesc prin spălare cu apă distilată a vârfului și ștergere cu hârtie de filtru. După care se introduce electrodul în soluția de lucru prin orificiul special prevăzut în capacul celulei.



Fig. 4. Celula de lucru cu cei trei electrozi si probă supusă testului.

Electrodul de referință va fi cel de calomel saturat. Electrocul de lucru va fi cel confecționat din metalul supus analizei. Legătura cu instrumentul de măsură se face prin intermediul unor cabluri ecranate, special prevăzute pentru acest scop. Se introduc în celulă cei trei electrozi (Fig. 4) și se poate începe măsurarea.

3.2. Desfășurarea lucrării de laborator

Pentru lucrarea de laborator se va utiliza saliva artificială Afnor ca soluție de electrolit și probe din aliaje dentare pe bază de cupru, și anume:

- GAUDENT S - INMR, România (Brevet OSIM 93621/1978)
- NPG - Aalba-Dent Inc. SUA (U.S. Pat. 4.786.470 /1988)
- NPG+2 - Aalba-Dent Inc. SUA (conține 2% Au față de compoziția de bază a NPG)

Compoziția chimică a probelor este prezentată în Tabelul 1.

Tabelul 1. Compoziția chimică a aliajelor și utilizarea acestora.

Aliaj	Compoziția chimică (%)	Utilizare
GAUDENT S	82,42 Cu; 9,95 Al; 4,15 Ni; 2,13 Fe; 1,35 Mn	Aparate gnato-protetice ceramice. Substructuri pentru coroane polimerice și punți compozite.
NPG	80,70 Cu; 7,80 Al; 3,00 Fe; 2,70 Zn; 1,70 Mn; 4,10 Ni	
NPG+2	79,09 Cu; 7,65 Al; 2,94 Fe; 2,65 Zn; 1,66 Mn; 4,01 Ni; 2,00 Au	

Obținerea curbelor de polarizare anodică, se va face la viteze mici de scanare a potențialului electrodului, pentru ca sistemul electrochimic metal/soluție să fie cât mai aproape de echilibru iar curbele să permită evaluarea cât mai corectă a rezistenței de polarizare, a curentului de coroziune instantaneu și a vitezei de coroziune. În acest scop viteza de baleiere (scanare) a potențialului care se va utiliza va fi : $dE/dt = 0,5 \text{ mV/s}$.

În continuare se vor urmări etapele:

- Se pregătește suprafața liberă a electrodului prin șlefuire pe hârtie

metalografică, succesiv de la granulație de 200 până la 3000 și apoi prin lustruire pe pâsla, se degresează proba în alcool etilic și se clătește cu apă distilată;

- Se montează în celula de lucru împreună cu electrodul de referință și electrodul auxiliar și se adaugă electrolitul;
- Se face conexiunea cu calculatorul și se fac setările de lucru:
- Se stabilește secvența de lucru: Potențial în Circuit Deschis (OCP), Voltametrie Liniară (VL);
- Se editează secvența de lucru: la OCP se stabilește durata secvenței între 5 și 10 minute, și intervalul de înregistrare al punctelor, între 0,2 și 1 secundă. Se marchează salvarea punctelor;
- La VL, se alege Potențial 1 – (-200 mV) față de FREE, se alege Potențial 2 – (+300 mV) față de FREE, se alege viteza de scanare de 0,5 mV/sec;
- Se testează portul de lucru și tipul aparatului de lucru;
- Se setează parametrii celulei: suprafața liberă a electrodului, masa atomică și valența metalului corodabil, densitatea aliajului de studiat, panta anodică 50 mV și panta catodică -200mV, și aria electrodului de platină ($0,073\text{cm}^2$);
- Se creează un fișier pentru salvarea rezultatelor;
- Se deschide celula potențistatului și se pornește programul cu „Run” și „Start”;
- După terminarea secvențelor, se închide aparatul, se scot electrozii, se spală electrozii și celula.

4. Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor

Prelucrarea datelor experimentale obținute se face utilizând facilitățile programului VoltaMaster 4 astfel:

- Din “File” se accesează “Open curve” și se deschide fișierul în care s-au salvat datele;
- Din fișierul unde s-au înregistrat datele – fereastra din dreapta, se deschide secvența OCP; pe ecran apare graficul OCP în care, cu

ajutorul cursorului, se marchează ultimele valori constante și, în subsolul diagramei, se citește valoarea potențialului. Aceasta reprezintă potențialul în circuit deschis;

- Se accesează din nou “File → Open curve” și din caseta din dreapta a filei deschise se marchează și se deschide (cu OK) curba “Pot linear V”. Pe ecran apare curba $j = f(E)$ – densitatea de curent funcție de potențialul electrodului. În bara de comandă se accesează butonul de procesare Tafel. Apare o fereastră cu antetul “Tafel – numele probei”. În această fereastră se înscriu:
 - Smoothing : numărul de puncte pentru medierea curbei - între 1 și 9 (de regulă 5);
 - Calcul zone: domeniul de potențial din jurul potențialului de coroziune utilizat pentru calculul parametrilor. Ideal acest interval este de 100 – 120 mV, dar în funcție de simetria curbei și de eventualele erori intervalul poate fi mărit sau micșorat în așa fel încât segmentele anodic și catodic să fie cât mai mari și să se suprapună cu tangentele care se intersectează.
 - Segment: domeniul de potențial pe care segmentele anodic și catodic să fie liniare. De regulă acest segment se ia egal cu 20 mV, dar poate fi micșorat sau mărit;
 - Atomic mass, Valence și Density – sunt înscrise automat fiind valorile care s-au introdus în „Settings→Cell setup”.
- Se accesează butonul „Draw” din fereastră. Dacă curba este simetrică iar coeficientul de corelație liniară pentru tangente este mare (ideal Coef = 1), se apasă butonul „Save”. Datele sunt astfel salvate și se pot citi cu butonul „Results” din partea superioară a graficului. Aceste date pot fi imprimare cu butonul „Print” din meniul programului VoltaMaster, sau pot fi copiate și salvate în alt fișier. Rezultatele salvate sunt: Potențialul de coroziune (potențialul la curent zero; $E(i=0)$ în mV, rezistența de polarizare R_p în $ohm.cm^2$, densitatea curentului de coroziune, j (în program este notat i_{corr}) în mA/cm^2 sau în $\mu A/cm^2$. Pantele ramurilor anodică și catodică ale curbei Tafel; b_a

- și b_c (în program sunt notate **Ba** și **Bc** sau **Beta a** respectiv **Beta c** – în Results);
- Fără a închide fereastra „Tafel - numele probei” graficul Tafel poate fi imprimat, (cu „Print” din meniul VoltaMaster, sau poate fi copiat cu „Edit→Copy” și prelucrat într-un alt program (Paint, Microsoft Office, etc);
 - **Rezistența de polarizare (R_p)** se poate calcula și prin metoda Stern, ca tangenta la curba $E = f(j)$ la potențialul de coroziune: $R_p = (dE/dj)_{E_{cor}}$. Pentru aceasta, se închide fereastra „Tafel - numele probei” (dispare curba Tafel și rămâne curba $E=f(j)$). Se apasă butonul „Stern” (R_p din meniu și se completează fereastra „Stern – numele probei”, de regulă cu aceleași valori (Smoothing și Segment) care au fost folosite în fereastra „Tafel – numele probei”. Se apasă Draw și Save. Rezultatele, ($E(i=0)$ și R_p) sunt salvate în Results, în aceeași casetă în care au fost salvate și datele anterioare. Graficul poate fi imprimat cu „Print”, sau copiat cu „Edit→Copy” și prelucrat în alt program;
 - Se completează parametrii rezultați în tabelul de mai jos (4.1), se trasează curbele de polarizare liniară (Tafel) pentru cele 3 probe (4.2) și se notează observații despre rezultate (4.3).

4.1. Parametrii rezultați în urma testelor de electro-coroziune.

Proba	E_0 mV	b_a mV	b_c mV	R_p ohm.cm ²	I_{cor} μA/cm ²	V_{cor} mm/Y
GAUDENT S						
NPG						
NPG+2						

4.2. Curbe de polarizare liniară (Tafel)

GAUDENT S	
NPG	
NPG+2	

4.3. Observații

Bibliografie

1. Stansbury E.E., Buchanan R.A. Fundamentals of electrochemical corrosion. ASM international, 2000.
2. Stern M., Geary A.L. Electrochemical polarization: I. A theoretical analysis of the shape of polarization curves. Journal of the electrochemical society. 1957, 104(1):56.
3. Stern M. The Mechanism of Passivating-Type Inhibitors. Journal of the Electrochemical Society. 1958 Nov 1, 105(11):638.
4. Uram-Tuculescu S., Bratu D., Romînu M., Leretter M., „Aliaje dentare pe bază de cupru în pragul mileniului III”, Medicina Stomatologică, vol. 2, nr.5 (sept.-oct.), p. 26-43, 1998.
5. Palmer D.A., Bénézeth P., Simonson J.M. Solubility of copper oxides in water and steam. In 14th International Conference on the Properties of Water and Steam in Kyoto, 2004 Aug 29, p. 491-496.
6. Sylva R.N. The environmental chemistry of copper (II) in aquatic systems. Water Research. 1976 Jan 1, 10(9):789-92.

Lucrarea de laborator nr. 2

Evaluarea coroziunii aliajelor pe bază de Fe prin metoda gravimetrică

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu analiza comportamentului la coroziune al aliajelor pe bază de fier prin determinarea vitezei de coroziune în soluții apoase.

2. Considerații teoretice

2.1. Coroziunea fierului

Oxidul de fier este starea naturală a fierului, iar hematita, Fe_2O_3 , este cel mai răspândit minereu. Cel mai comun produs de coroziune al fierului, rugină, este compus din aceleași elemente.

Capacitatea de a coroda și de a elibera energie este strâns legată de faptul că este dificil din punct de vedere energetic de extras din minereu.

Coroziunea poate fi întâlnită, de exemplu, în soluții sărate, soluții alcaline, apă de mare sau apă de la robinet. Coroziunea apare în aproape toate aceste sisteme doar atunci când este prezent oxigenul dizolvat. Oxigenul din aer este dizolvat rapid de soluțiile apoase, furnizând oxigenul necesar pentru apariția coroziunii.

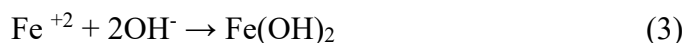
Coroziunea Fe-ului în fluidele fiziologice începe cu reacția anodică:



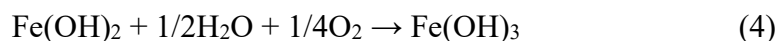
și reacția catodică:



Primul strat adiacent suprafeței din Fe este format din Fe și O. Acest strat adiacent se formează inițial după ce ionii de Fe și OH^- (ec. (1), (2)) reacționează, după cum urmează:



Apa și oxigenul dizolvat determină oxidarea $\text{Fe}(\text{OH})_2$ în continuare la Fe^{+3} conform reacției:

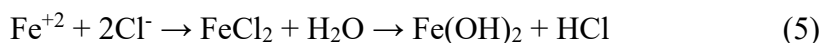


Hidroxizii de Fe pot lua forme de oxid de Fe, cum ar fi **hematita** (Fe_2O_3), **magnetita** (Fe_3O_4) și **wustita** (FeO). **Goethitul** este cunoscut și sub numele de „mineral acicular de fier”, cu formula chimică $\alpha\text{-FeO}(\text{OH})$. Acest mineral cristalizează în sistemul ortorombic în formă de agregate sau cristale aciculare de culoare galbenă până la brun închis. Constitue cea mai mare parte a mineralului limonit. Minereul de fier cunoscut sub numele de **limonit** este un amestec hidratat de oxid-hidroxid de fier (III), de obicei goethit și lepidocrocit, dar ocazional și jarosit și are formula chimică $\text{FeO}(\text{OH}) \cdot \text{H}_2\text{O}$. A fost folosit ca minereu de fier împreună cu hematitul din cele mai vechi timpuri și este de culoare gălbuie-maronie.

Lepidocrocitul ($\gamma\text{-FeO}(\text{OH})$), numit și smaraldit sau hidrohematit, este un mineral oxid-hidroxid de fier. Are o structură cristalină ortorombică, prezintă luciu submetalic și este roșu până la maro roșcat. Se formează atunci când materialele care conțin fier ruginesc sub apă. Lepidocrocitul se găsește în mod obișnuit în degradarea mineralelor primare de fier și în zăcămintele de minereu de fier. Poate fi observat ca rugină în interiorul conductelor de apă vechi din oțel și al rezervoarelor de apă.

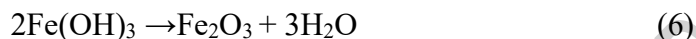
Jarositul este un sulfat bazic hidrat de potasiu și fier feric (Fe-III) cu formula chimică $\text{KFe}_3(\text{SO}_4)_2(\text{OH})_6$. Acest mineral se formează în zăcămintele de minereu prin oxidarea sulfurilor de fier, este translucid până la opac, cu un luciu vitros până la mat și este de culoare galben închis până la maro-gălbui.

Ionii de clorură (Cl^-) pot reacționa cu ionii de Fe printr-o reacție autocatalitică care are ca rezultat formarea coroziunii în puncte:



Stratul exterior este format din Fe și O, dar este, de asemenea, bogat în P și Ca și conține Na și K. Prezența acestor patru elemente se datorează faptului ca acestea sunt inerent abundente în mediul fiziologic înconjurător. Unii dintre compușii de coroziune prezenți în stratul exterior sunt FeCO_3 și Fe-fosfat.

În condiții atmosferice datorită posibilității de uscare, hidroxidul feric se deshidratează și se formează rugina (hematita) – oxidul roșu-brun de fier – conform ecuației:



2.2. Determinarea vitezei de coroziune

Vitezele reale de coroziune sunt esențiale pentru investigarea situațiilor în care au loc procesele de coroziune. Un material poate fi considerat rezistent la coroziune dacă viteza cu care se produce coroziunea este extrem de lentă.

Masa de metal deteriorat pe unitatea de suprafață în unitatea de timp [$\text{g}/\text{m}^2\text{h}$] sau adâncimea de degradare raportată la unitatea de timp [mm/an] sunt două moduri de exprimare a vitezei de coroziune.

Indiferent de tipul coroziunii, morfologia suprafeței corodate prezintă denivelări și valori ridicate ale rugozității. Totuși pătrunderea medie a atacului coroziv este practic aceeași în fiecare punct al suprafeței corodate. Orice proces de coroziune implică cel puțin o reacție anodică (oxidare) și una catodică (reducere). Deoarece energia electrică nu se poate acumula, electronii generați prin reacțiile de oxidare sunt consumați prin reacțiile catodice, curentul anodic total trebuind să fie egal cu cel catodic la valori egale ale potențialelor anodic și catodic.

În general, coroziunea determină o pierdere de material, care totuși nu pune în pericol imediat funcționarea unor echipamente, deoarece se poate determina valoarea vitezei de coroziune (VC) și deci perioada de funcționare a echipamentului prin teste de coroziune relativ simple (de exemplu, testul de imersie ce măsoară pierderea de masă a unei probe dintr-un material).

Analiza gravimetrică reprezintă determinarea cantităților pe baza diferențelor de masă și, eventual, a corespondențelor cu reacțiile chimice. Gravimetria este cea mai veche metodă cantitativă, iar masa este fundamentală între toate măsurătorile analitice.

Modificarea masei probei după coroziunea unității de suprafață pe unitatea de timp este cunoscută sub numele de indice gravimetric (VC_g) și se exprimă în $\text{g}/\text{m}^2\cdot\text{h}$, atunci când se evaluează viteza de coroziune prin metode

gravimetrice. Se calculează utilizând următoarea formulă (7):

$$VC_g = \frac{\pm \Delta m}{S \cdot t} \quad (7)$$

Unde: Δm = variația masei probei [g]; S = suprafața metalică corodată [m²]; t = timpul de coroziune [h];

Atunci când Δm reprezintă o creștere în masă a probei, indicele gravimetric este pozitiv, iar când Δm reprezintă o pierdere în masă, indicele gravimetric este negativ.

În cazul în care coroziunea este uniformă pe întreaga suprafață se poate calcula indicele de penetrație I_p , care reprezintă micșorarea medie a grosimii probei în unitatea de timp, se exprimă în mm/an și se calculează cu relația:

$$I_p = \frac{VC_g \cdot 24 \cdot 365}{10^3 \cdot \rho_M} \quad (8)$$

Unde: ρ_M = densitatea metalului [g/cm³]; 24 – numărul orelor dintr-o zi; 365 – numărul zilelor dintr-un an.

Pentru calculul vitezei de coroziune [mm/an] în conformitate cu standardul pentru testarea coroziunii prin imersie în laborator a metalelor ASTM G31-72 (2014), se poate utiliza formula:

$$VC = \frac{KW}{At\rho} \quad (9)$$

Unde VC = viteza de coroziune [mm/an]; K = 8.76×10⁴; W [g] = pierderea în masă = W_f (masa finală) - W_i (masa inițială); A = aria probei [cm²]; ρ = densitatea materialului [g/cm³]; t = timpul de imersie [h].

Viteza de coroziune se poate determina și prin metode electrochimice:

$$VC = i \cdot G_e / F \cdot \rho \quad (10)$$

Unde VC = viteza de coroziune, i = densitatea de curent, G_e – greutatea echivalentă, F – constanta lui Faraday (96485 C/g), ρ – densitatea materialului metalic.

2.3. Erori de măsurare

Valorile numerice ale diferitelor mărimi fizico-chimice se obțin prin măsurători experimentale. Nu toate măsurătorile se execută cu aceeași precizie, rezultând valori diferite pentru aceeași mărime măsurată. Diferența

între valoarea măsurată și valoarea adevărată a mărimii se numește eroare de măsurare. În funcție de cauzele care generează erorile de măsurare, acestea se împart în: erori grosolane, erori sistematice și erori aleatoare.

Erorile grosolane sunt neconforme cu realitatea și apar ca urmare a încălcării principiilor generale de măsurare, a neatenției sau a unor cauze exterioare ce au influențat accidental măsurătorile. Când unele rezultate ale măsurătorilor diferă pronunțat de celelalte, se verifică, dacă este posibil, dacă nu s-au încălcat normele generale de măsurare sau dacă nu au fost alte cauze. Verificarea se poate face prin repetarea experiențelor respective, în măsura în care este posibil. Dacă reluarea experimentului nu se mai poate face, iar numărul de valori eronate este mic, acestea se exclud.

Erorile sistematice pot apare ca urmare a reglării necorespunzătoare a aparaturii de măsură, variației continue a condițiilor de lucru, neuniformității scalei aparatului, etc. Erorile sistematice pot fi depistate prin efectuarea aceluiași măsurători cu un alt aparat, prin metode diferite sau prin măsurarea cu același aparat, a mai multor etaloane sau mărimi cunoscute. După ce s-a constatat prezența erorilor sistematice și s-a depistat cauza apariției lor, acestea se pot ușor elimina prin introducerea corecțiilor corespunzătoare la rezultatele măsurătorilor.

Erorile aleatoare sunt erorile de măsurare rămase după eliminarea erorilor grosolane și a celor sistematice. Acestea au ca origine o serie întreagă de factori obiectivi și subiectivi a căror influență individuală este neglijabilă și nu se poate evalua și înlătura. Erorile aleatoare sunt inevitabile și nu se pot îndepărta din rezultatele individuale ale măsurătorilor. Se poate însă evalua în ce măsură acestea influențează valoarea adevărată a mărimii măsurate.

3. Modul de lucru

3.1. Echipamente

Probe din aliaj pe bază de fier de studiat vor fi pregătite prin șlefuire și lustruite cu mașina de șlefuit din laborator (Fig. 1. (a)), curățate în baie de alcool etilic cu ultrasunete (Fig. 1. (b, c)), clătite cu apă distilată și cântărite cu o balanță digitală de laborator PARTNER, AS 220/C/2, RADWAG (Fig. 2 (a)).



(a)



(b)



(c)

Fig. 1. (a) Mașina de șlefuit METKON FORCIPOL2V;
(b) baie cu ultrasunete PRO 50, ASonic ULTRA-SONIC CLEANER;
(c) recipiente cu probe supuse curățării în baie cu ultrasunete.

Pentru imersia probelor va fi folosită o incintă termostată la 37 °C (Fig. 2 (b)) în care vor fi introduse recipientele cu probele în soluțiile

fiziologice artificiale Ringer, SBF (simulated body fluid) și soluție salină tamponată cu fosfat Dulbecco (D-PBS).



(a)



(b)

*Fig. 2. (a) Balanță pentru cântărire PARTNER, AS 220/C/2, RADWAG;
(b) probe în recipiente cu soluție de electrolit introduse în incinta
termostată la 37 °C.*

Se va utiliza microscopul metalografic ISM-M1000 Namicon (Fig. 3) din dotarea facultății pentru studiul suprafețelor probelor inițiale, după imersie în cele 3 soluții și după curățarea în baie cu ultrasunete.

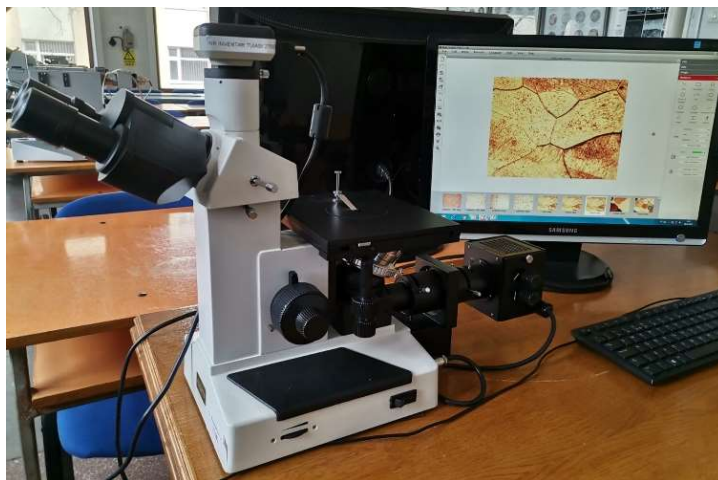


Fig. 3. Microscopul metalografic de laborator ISM-M1000 Namicon cu cameră MotiCam și masa inversată și softul Motic Images Plus 3.0(x86) pentru achiziția datelor.

Microscopul metalografic este un instrument optic, la care se analizează în lumina reflectată materialele opace, cum sunt materialele metalice, ceramice, compozite, etc.

3.2. Desfășurarea lucrării de laborator

După pregătirea probelor se vor observa suprafețele la microscopul optic și se vor determina ariile suprafețelor [cm^2]. Se va realiza un experiment de imersie a 3 probe din aliajul pe bază de fier în cele 3 soluții fiziologice artificiale (Ringer, SBF (simulated body fluid) și soluție salină tamponată cu fosfat Dulbecco (D-PBS)).

Probele vor fi introduse în cele 3 soluții în recipiente individuale în incinta termostată la $37\text{ }^\circ\text{C}$ pentru 14 zile și cântărite din nou după extragerea din mediul lichid, cât și după curățarea compușilor de pe suprafață în baie de ultrasunete în alcool etilic.

Vor fi observate diferențele dintre starea inițială a probelor, după imersie și după îndepărtarea compușilor instabili de pe suprafață prin baie cu ultrasunete la microscopul optic.

4. Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor

Se vor înregistra în tabelul de mai jos (4.1) masele rezultate după cântărirea probelor inițiale [g], masele rezultate după imersie [g] și masele după curățarea compușilor de coroziune în baie de ultrasunete [g]. Se va nota în fiecare caz pierderea de masă [g].

Folosind ecuația (9) se vor determina vitezele de coroziune pentru fiecare probă. Rezultatele se vor nota în tabel. Se vor nota observațiile (4.2) referitoare la rezultatele obținute pentru același aliaj și același timp de imersie în soluții de electrolit diferite și la aspectul suprafețelor investigate la microscopul metalografic.

4.1. Vitezele de coroziune determinate de fiecare creștere/pierdere de masă a probelor supuse testelor de imersie și curățării ulterioare în baia cu ultrasunete.

Parametrii măsurați	Ringer	SBF	D-BPS
Masa inițială [g]			
Masa după 14 zile imersie [g]			
Pierderea de masă [g]			
Masa după ultrasonare [g]			
Pierderea de masă [g]			
VC [mm/an]			

4.2. Observații

Bibliografie:

1. Cornell R.M. Iron oxides in the laboratory: preparation and characterization. Wiley VCH, 2000.
2. Cornell R.M., Schwertmann U. The Fe Oxides: Structure, Properties. Reactions, Occurrences, and Uses. VCH, Weinheim. 1996, 573.
3. Zboril R., Mashlan M., Petridis D. Iron (III) oxides from thermal processes synthesis, structural and magnetic properties, Mössbauer spectroscopy characterization, and applications. Chemistry of Materials. 2002 Mar 18, 14(3):969-82.
4. Moosbrugger C. Corrosion: fundamentals, testing and protection. Cramer SD, Covino BS, editors. Materials Park: ASM international, 2003.
5. Horațiu V. Coroziune și protecție anticorozivă, Editura Risoprint, ClujNapoca, 2008.

Lucrarea de laborator nr. 3

Evaluarea coroziunii aliajelor pe bază de Zn

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu analiza comportamentului la coroziune al aliajelor pe bază de Zn.

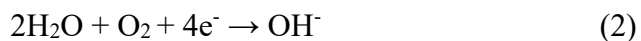
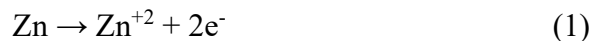
2. Considerații teoretice

2.1. Mecanismul de coroziune al Zn-ului într-un mediu fiziologic

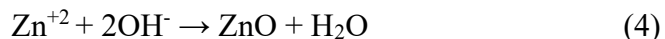
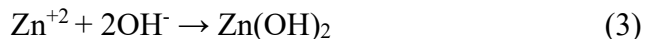
Condițiile de mediu pe care metalele le întâlnesc în interiorul corpului uman sunt relativ unice. Prin urmare, nu este surprinzător faptul că comportamentul la coroziune al unui metal implantat este diferit în comparație cu performanța tipică a coroziunii ambientale sau chiar saline. Caracteristicile acestui mediu, din aspectul care induce coroziunea, includ:

- prezența diferitelor săruri în sânge;
- temperatură ușor ridicată peste 37°C;
- valoarea pH-ului care se poate schimba de la acid la bazic în funcție de țesut și fără un răspuns al implantului;
- cantitate controlată de oxigen care depinde de ce parte a corpului (de exemplu, os vs. țesuturi moi) este atașat implantul.

În cazul interacțiunii Zn-ului și aliajelor pe bază de Zn cu un mediu fiziologic, reacțiile anodice și catodice sunt următoarele:



în timp ce reacția de formare a produșilor de reacție implică:

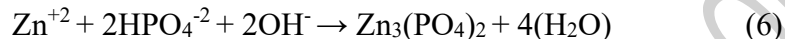


Se crede că zincitul (ZnO) este produsul dominant mai coroziv decât hidroxidul de zinc (Zn(OH)₂), deoarece este oxidul termodinamic mai stabil

în condiții fiziologice. Pe de altă parte, $Zn(OH)_2$ se poate redizolva din cauza atacului de clorură:



iar ionii de Zn eliberați pot reacționa cu ionii de fosfat pentru a se forma fosfatul de Zn insolubil:



Această secvență de reacții evidențiază unul dintre avantajele Zn-ului față de Mg; adică, absența gazului (de exemplu, hidrogen) generat în timpul biodegradării. Reacțiile de mai sus arată că, în afară de Zn, diferite elemente rezultă în producția de coroziune incluzând P, H, O și Cl. Prezența de Ca și C a fost, de asemenea, raportată în stratul de produs, sub formă de fosfați de zinc (calciu), smithsonite, carbonat de zinc ($ZnCO_3$) sau bicarbonați. Majoritatea acestor ioni provin din mediul fiziologic. Au fost, de asemenea, observați hidroxizi complecși, carbonați și fosfați de Zn, inclusiv hidrozincita ($Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$), simonkolleită ($Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$), skorpionit ($Ca_3Zn_2(PO_4)_2CO_3(OH)$), $CaZn_2(PO_4)_2 \cdot 2H_2O$, $Zn_5(OH)_8Cl_2 \cdot H_2O$, $KZnPO_4 \cdot 0,8H_2O$, și chiar girvasită ($H_2NaCa_2Mg_3(PO_4)_3(CO_3)(OH)_2 \cdot 4H_2O$). Prezența acestor compuși poate varia de-a lungul grosimii stratului de coroziune. De exemplu, producția de coroziune pe bază de Zn (de exemplu, ZnO , $Zn(OH)_2$, $Zn_3(PO_4)_2$) se găsește aproape de substrat, în timp ce producția pe bază de Ca (de exemplu, $Ca_3(PO_4)_2$, $CaHPO_4 \cdot 2H_2O$) sunt localizați pe suprafața superioară a stratului de coroziune. Mai important, acești compuși de coroziune pot modifica caracteristicile stratului de produs de reacție și, în consecință, afectează coroziunea caracteristică a substratului pe bază de Zn. De exemplu, un film pasiv insolubil, cum ar fi carbonații pe bază de $ZnHPO_4$ sau Zn (de exemplu, $Zn_5(CO_3)_2(OH)_6$) ar putea proteja metalul (Zn) care stă la bază și întârzie degradarea.

În mod similar, hidrozincitul și simonkolleitul pot forma un strat protector și pot preveni deteriorarea suplimentară a aliajelor pe bază de Zn biodegradabile. S-a raportat că îmbunătățirile rezistenței la degradare ale unor aliaje Zn-Mg se datorează producătorilor de coroziune care conțin Mg care acționează ca o barieră la coroziune. În schimb, zincitul (ZnO) îmbunătățește degradarea formând un cuplu galvanic cu Zn.

2.2. Polarizarea potențiodinamică ciclică

Una dintre metodele de caracterizare a proceselor de coroziune este polarizarea potențiodinamică ciclică. Pentru obținerea **curbelor de polarizare ciclică**, numite și **voltamograme ciclice**, polarizarea materialului se realizează în mod continuu, cu o viteză de baleiere a potențialului cunoscută (mV/s) și se înregistrează curentul din circuit. Baleierea potențialului și citirea variației curentului se realizează automat, obținându-se o curbă continuă, fără puncte figurative.

Datele experimentale pot fi reprezentate într-o varietate de moduri, în funcție de utilizarea preconizată. Cele mai utilizate două reprezentări sunt cea semilogaritmică, $E = f(\log j)$, și formula $j = f(E)$. Tipul de proces electrochimic care are loc la interfața electrod/mediu (de exemplu, pasivare, oxidare-reducere a speciilor în soluție, coroziune generalizată, coroziune localizată etc.) și evaluarea potențialelor caracteristice (potențial de coroziune, potențial de străpungere, potențial de repasivare, potențial de protecție) pot fi determinate în urma analizei curbelor de polarizare ciclică.

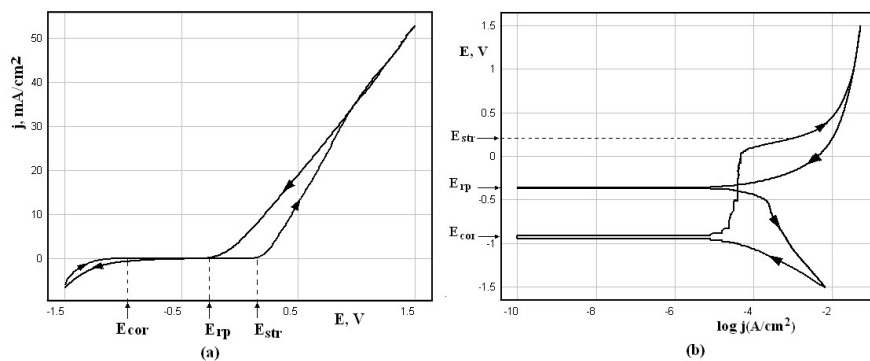


Fig. 1. Curbă de polarizare ciclică pentru un aliaj Ni-Cr în salivă artificială la viteza de baleiere a potențialului $v=dE/dt=10mV/s$: (a) diagrama liniară, (b) diagrama semi-logaritmică.

Pe baza curenților înregistrați la potențiale diferite de potențialul de echilibru E_0 , se poate calcula viteza de coroziune sub sarcină (atunci când asupra metalului sau aliajului imersat în soluție se aplică un potențial mai mare decât potențialul de coroziune).

În Fig. 1 este prezentată o curbă de polarizare ciclică caracteristică pentru un aliaj care se corodează în puncte (pitting corrosion). Mărimile caracteristice care se pot evalua din această curbă sunt: **potențialul de coroziune (E_{cor})**, **potențialul de străpungere (E_{str})** și **potențialul de repasivare (E_{rp})**.

Deoarece la înregistrarea voltamogramelor ciclice se utilizează viteze de baleiere a potențialului mult mai mari decât în polarizarea liniară, E_{cor} nu reprezintă potențialul de echilibru și este diferit de potențialul în circuit deschis. Evaluarea acestui parametru este mult mai precisă în diagrama semi-logaritmică (b).

Potențialul de străpungere (sau breakdown potential - E_{BD}) este potențialul la care începe să aibă loc apariția și creșterea punctelor de coroziune. După cum se poate vedea din Fig. 1, evaluarea acestuia este mai precisă în diagrama liniară (a) decât în diagrama semi-logaritmică (b).

Potențialul de repasivare (E_{rp}) este potențialul sub care toate punctele de coroziune active se repasivează. Sub această valoare a potențialului metalul sau aliajul este pasiv (nu se mai corodează). Parametrul E_{rp} se determină mult mai precis din diagrama semi-logaritmică. Intervalul de potențial $E_{rp} \dots E_{str}$ se numește **interval de pasivare imperfectă**. Diagrame de același tip se întâlnesc și în cazul unor alte tipuri de coroziune localizată.

Un alt exemplu de curbă de polarizare ciclică care descrie comportamentul unui aliaj care prezintă coroziune în puncte este prezentat în Fig. 2. Este un aliaj care conține cupru.

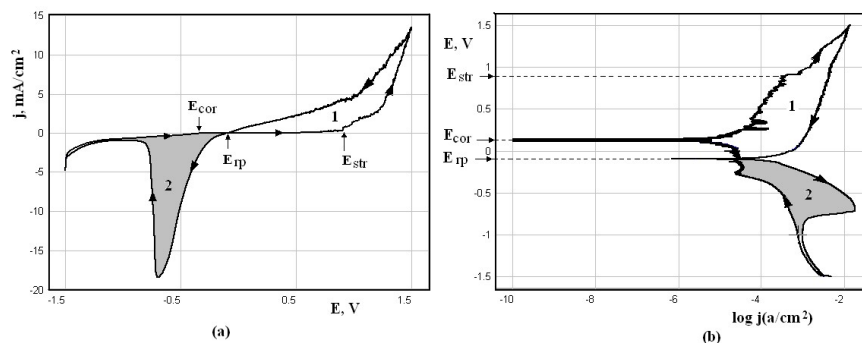


Fig. 2. Curbă de polarizare ciclică pentru un aliaj care conține cupru într-o soluție cu ioni de clor.

Procesul de coroziune este caracterizat de aceiași parametri ca și în cazul discutat anterior: E_{cor} , E_{str} și E_{rp} . Deosebirea constă în faptul că pe ramura catodică a curbei de polarizare (curba de întoarcere) apare un minim pronunțat (2) la potențiale mai mici decât potențialul de repasivare. Acesta indică existența unui proces de reducere. Coroziunea în cazul acestui aliaj începe la potențialul E_{cor} , se desfășoară cu intensitate foarte mică până la potențialul de străpungere (E_{str}) când are loc creșterea punctelor de coroziune prin dizolvarea unor componente din aliaj (de regulă nichelul sau cuprul), pe fundul punctelor de coroziune rămânând cupru în cantitate mai mare. Fluctuațiile de intensitate care preced creșterea punctelor de coroziune sunt datorate formării și repasivării unor puncte de coroziune metastabile. Pe curba de întoarcere (curba catodică), între potențialul maxim și potențialul de repasivare are loc pasivarea aliajului. În acest caz pasivarea are loc prin oxidarea cuprului de pe fundul punctelor de coroziune: $Cu \rightarrow CuO$, oxidul de cupru protejând în continuare aliajul împotriva agresiunii mediului. La potențiale mai mici decât E_{rp} formarea punctelor de coroziune nu mai este posibilă. Mai mult, la valori negative aplicate electrodului are loc procesul de reducere a CuO la Cu^0 , marcat în diagramă prin minimul catodic (2).

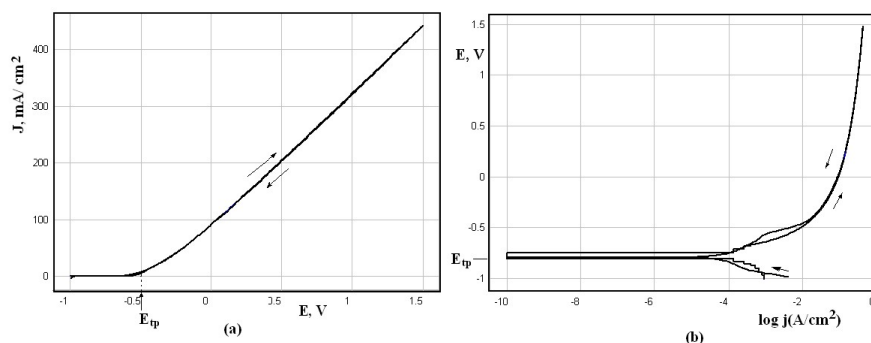


Fig. 3. Curbă de polarizare ciclică tipică pentru coroziunea generalizată.

În Fig. 3 este prezentată voltamograma ciclică pentru coroziunea unui oțel slab aliat în apă de mare. Diagrama indică un proces de coroziune generalizată, pe întreaga suprafață a aliajului și fără apariția vreunui fenomen de pasivare. Aliajul trece direct dintr-o stare stabilă pasivă, în regiunea Tafel,

într-o stare activă, fără a prezenta o tranziție tradițională activ-pasiv. Densitatea de curent se menține foarte mică până la atingerea **potențialului de transpasivare (E_{tp})** după care crește foarte mult, când au loc procesele de oxidare ale metalului. La potențiale mai mari în paralel cu oxidarea metalului poate avea loc și degajarea oxigenului.

Coroziunea are loc uniform, pe întreaga suprafață a metalului, iar intensitatea acesteia după potențialul de transpasivare este direct proporțională cu suprapotențialul aplicat electrozudului. Curba de întoarcere (ramura catodică a curbei de polarizare) se suprapune exact peste ramura catodică, aceasta indicând faptul că în acest domeniu nu au loc alte procese (pasivare, transpasivare, reduceri ale unor ioni din soluție, fenomene de inhibare, etc). După potențialul de transpasivare viteza de coroziune crește direct proporțional cu potențialul pozitiv aplicat aliajului.

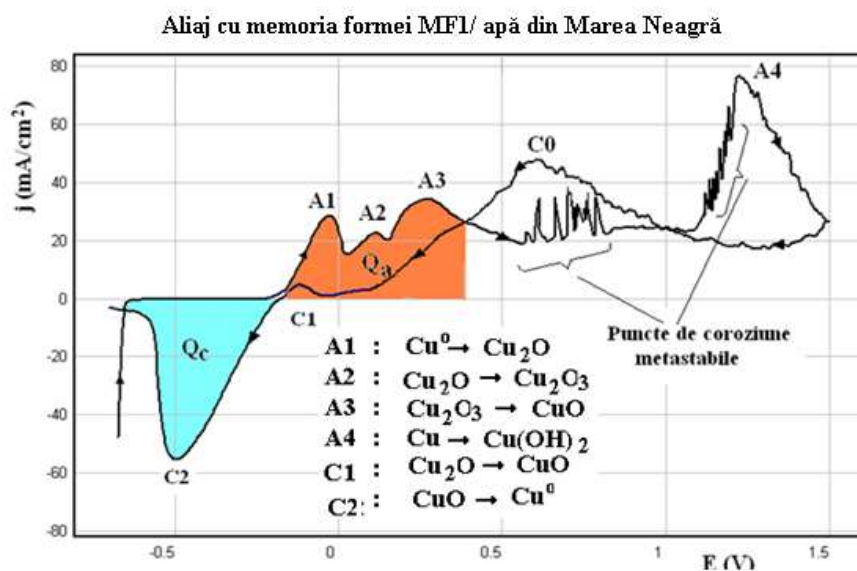


Fig. 4. Curba de polarizare ciclică pentru proba MFI în apă din Marea Neagră aerată natural; suprafață proaspăt șlefuită, $dE/dt = 5 \text{ mV/s}$.

Fiind vorba de o coroziune pură și uniform pe întreaga suprafață, ecuațiile de calcul ale vitezei de coroziune – în care intervine direct sau indirect suprafața expusă coroziunii, exprimă exact situația reală. Nu același lucru se poate spune în cazul coroziunii în puncte, unde suprafața punctelor

de coroziune (suprafața pe care are loc oxidarea) este mult mai mică decât suprafața probei - care este luată în calculul vitezei de coroziune. În aceste cazuri viteza de coroziune este sub-evaluată.

Un alt exemplu de coroziune complexă este prezentat în Fig. 4 unde este dată Curba de polarizare ciclică a unui aliaj cu memoria formei (MF1: 69,7% Cu; 23,7% Zn; 6,26% Al; 0,42% Fe) în apă din Marea Neagră.

Atât pe ramura anodică (directă) cât și pe ramura catodică (inversă) apar o serie de vârfuri. Prezența acestor vârfuri este corelată direct cu reacțiile de oxidare și reducere care au loc la suprafața electrozilor imersați în mediul coroziv atunci când potențialul electrodului este modificat continuu în sens direct (ramura anodică) sau invers (ramura catodică).

3. Modul de lucru

3.1. Echipamente

Comportamentul la electro-coroziune se va urmări prin teste de potențiometrie dinamică folosind un potențiostat Volta Lab 21 (Radiometer, Copenhagen). Schema de funcționare a echipamentului este prezentată în Fig. 5. Echipamentul este prevăzut cu o celulă cu trei electrozi, electrodul de lucru din Teflon (proba), un electrod din platină (auxiliar) și un electrod din calomel saturat (referință). Achiziționarea și procesarea datelor se va realiza cu un software Volta Master 4.

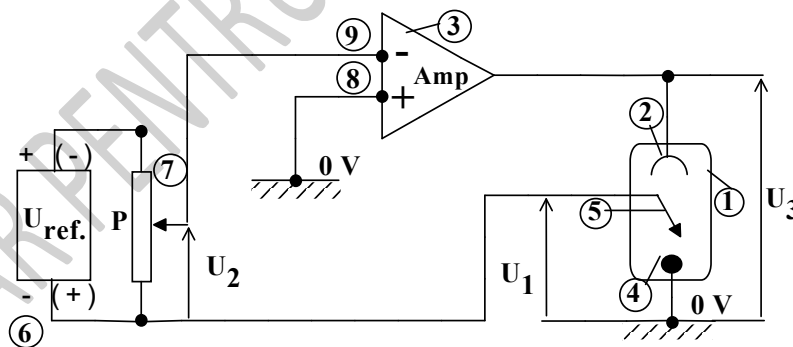


Fig. 5. Schema de principiu a unui echipament de investigare a coroziunii electrochimice 1- celula electrochimică, 2- electrod auxiliar; 3- amplificator, 4 – electrod de lucru, 5- electrod de referință, 6- sursă de referință, 7- potențiomtru multitur, 8,9- alimentare.

În Fig. 6 este prezentată imaginea echipamentului de laborator utilizat în cadrul lucrării.

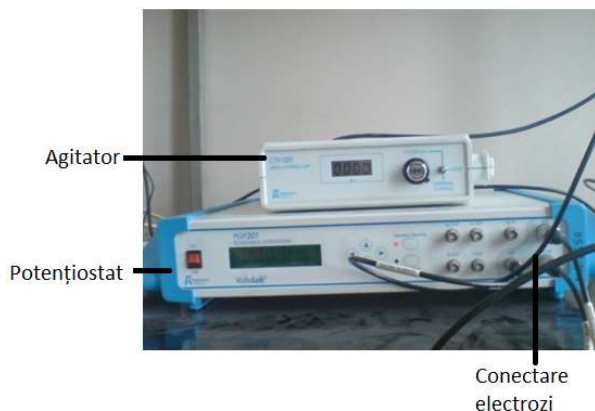


Fig. 6. Echipament potențostat Volta Lab 21 folosit pentru studiul coroziunii.

Pentru pregătirea probelor se va utiliza mașina de șlefuit METKON FORCIPOL2V din cadrul facultății (Fig. 7), hârtie metalografică, iar pentru curățarea probelor o baie cu ultrasunete PRO 50, ASonic ULTRA-SONIC CLEANER, China.



Fig. 7. Mașina de șlefuit METKON FORCIPOL2V.

3.2. Desfășurarea lucrării de laborator

Se vor pregăti probe din Zn pur, ZnMg și ZnMgY prin șlefuire pe hârtie metalografică 200-3000, lustruirea se va face pe păsă cu soluție de

suspensie de Al_2O_3 , iar la final probele vor fi curățate în baie de ultrasunete cu alcool etilic și clătite cu apă distilată. Măsurătorile electro-chimice pentru obținerea curbelor de polarizare ciclică se vor realiza la temperatura de 25°C , ca electrolit se va folosi o soluție fiziologică artificială - Soluție salină tamponată cu fosfat Dulbecco (D-PBS).

4. Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor

În urma testelor vor rezulta graficele curbelor de polarizare ciclică pentru probele experimentale din Zn pur, ZnMg, ZnMgY în soluție D-PBS. Se vor trasa graficele curbelor de polarizare ciclică (4.1), se va evalua tipul de coroziune pentru fiecare probă și se vor face observații referitoare la rezultatele obținute (4.2).

4.1. Curbe de polarizare ciclică

Zn pur	
ZnMg	
ZnMgY	

4.2. Observații

Bibliografie:

1. Zhang X.G., Corrosion and Electrochemistry of Zinc, Springer Science & Business Media, 2013.
2. Lévesque J., Hermawan H., Dubé D., Mantovani D. Design of a pseudo-physiological test bench specific to the development of biodegradable metallic biomaterials. *Acta biomaterialia*. 2008 Mar 1, 4(2):284-95.
3. Kelly RG, Scully JR, Shoesmith DW, Buchheit RG. *Techniques in Corrosion Science and Engineering*, 2003.
4. Marcus P., Oudar J. J. *Corrosion Mechanisms in Theory and Practice*, Marcel Dekker. Inc. NY. 2002, 76.

Lucrarea de laborator nr. 4

Evaluarea coroziunii aliajelor Ni-Ti

1. Scopul lucrării

Scopul acestei lucrări de laborator este de a evalua influența diferitelor soluții de electrolit ca mediu fiziologic utilizați pentru studiul rezistenței la electro-coroziune a aliajelor din Nichel-Titan biocompatibile.

2. Considerații teoretice

2.1. Introducere

Aliajele cu memoria formei (AMF) prezintă proprietăți unice, cum ar fi capacitatea de a trece de la o formă la alta sub influența temperaturii de la rece la cald. Materialul are capacitatea de a memora două forme geometrice: forma caldă, sau austenitică, la temperaturi ridicate și forma rece, sau martensitică, la temperaturi scăzute. Dacă sunt îndeplinite anumite circumstanțe, transformarea poate fi reversibilă. Efectul de memorie a formei, care permite materialului să efectueze un lucru mecanic în timpul tranziției de la forma rece la forma caldă, este responsabil pentru aceste modificări.

Printre numeroasele materiale (metale, aliaje, materiale ceramice, etc.) comercializate, doar un număr limitat sunt frecvent folosite ca biomateriale medicale, motivul fiind dat de necesitatea satisfacerii a două condiții importante: biocompatibilitate și biofuncționabilitate.

Clasificarea materialelor metalice cu memoria formei poate fi realizată în funcție de compoziția chimică (Tabelul 1).

Tabelul 1. Clasificarea aliajelor metalice cu memoria formei.

Aliaje pe bază de Ni-Ti	Aliaje pe bază de cupru	Aliaje Ni-Mn-Ga	Aliaje feroase	Aliaje exotice	Aliaje nobile
Ni-Ti-Cr	Cu-Zn-Al	Ni-Mn-Ga	Fe-Mn-Cr-Ni-Si	Ni-Mn-In	Au-Cu-Al

Aliaje pe bază de Ni-Ti	Aliaje pe bază de cupru	Aliaje Ni-Mn-Ga	Aliaje feroase	Aliaje exotice	Aliaje nobile
Ni-Ti-Fe-Nd	Cu-Al-Ag	Ni-Mn-Cu-Ga	Fe-Cu-C	Co-Ni-Ga-Al	Au-Cd
Ni-Ti-Hg	Cu-Zn-Al-Zr	Ni-Mn-Ga-Ti	Fe-Mn	Co-Ni-Ga	
Ni-Ti-Nb	Cu-Al-Ni		Ni-Fe-Ga-Ge		
Ni-Ti-Pd	Cu-Mn-Al				
Ni-Ti-W	Cu-Al-Be				
Ni-Ti-Ta	Cu-Mn-Al-Ni				

Materialele cu memoria formei au fost introduse recent în medicină și stomatologie. Aliajul Ni-Ti este considerat a fi cel mai bun din cauza stabilității mecanice excelente, rezistenței la coroziune, biocompatibilitatea, biofuncționalitatea. Descoperite la Naval Ordnance Laboratory (N.O.L.) aliajele Ni-Ti cu memoria formei sunt cunoscute sub denumirea de nitinol. Diagrama binară de echilibru a aliajelor Ni-Ti este prezentată în Fig. 1.

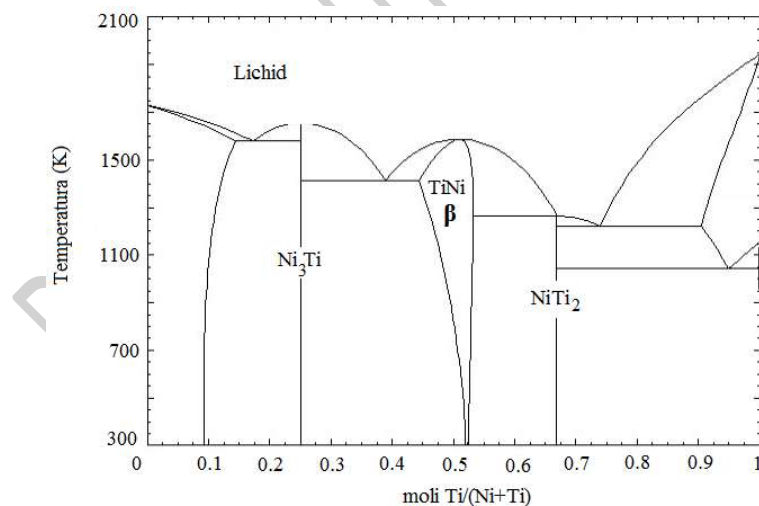


Fig. 1. Diagrama de echilibru a aliajelor Ni-Ti.

Temperaturile critice de transformare sunt influențate semnificativ de compoziția chimică a nitinolului, care variază între valori în jurul concentrației echiatomice de 50% la Ni și 50% la Ti.

La prelucrare, precizia compoziției se încadrează în intervalul 0,01-0,1% pentru a obține temperatura de început a transformării martensitice (M_s) dorită. În aplicațiile tehnice, relația dintre temperatura M_s și concentrația chimică este crucială, iar adăugarea de elemente de aliere precum Cu, Nb, Au, Ag, Fe, Co și Cr afectează favorabil proprietățile specifice, inclusiv stabilitatea punctelor critice, ductilitatea și comportamentul la coroziune, printre altele.

Aliajele Ni-Ti cu memoria formei au o compoziție echiatomică care organizează structural compuși intermetalici. Se poate observa din diagrama de echilibru (Fig. 1) că faza β este stabilă la temperatura camerei.

2.2. Aplicații în tehnica medicală a aliajelor cu memoria formei Ni-Ti

Următoarele domenii cuprind aplicații ale AMF în medicină: instrumente (extractoare de tumori), ortopedie și chirurgie (implanturi) și ortodonție (arcuri dentare). Cel mai popular material utilizat în aceste tipuri de aplicații este aliajul Ni-Ti, fiind biocompatibil, fapt confirmat de numeroase studii. La nivel de laborator, au fost demonstrate mai multe utilizări, inclusiv sonde flexibile, cleme de închidere a fracturilor și dispozitive de remediere a scoliozei.

Datorită efectului unic de memoria formei și a superelasticității aliajelor Ni-Ti au fost introduse în aplicațiile medicale și în inginerie. În stomatologie, a avut succes sârma pentru arcuri stomatologice care folosește elasticitatea caracterizantă, corespunzătoare unei solicitări constante pe încărcare-descărcare.

Alte exemple de aplicații sunt implanturile dentare specifice fixării protezelor parțiale. În timp, diferite metale și aliaje au fost folosite ca sârme de arc stomatologic. Un aliaj cu un modul de elasticitate ridicat, precum oțelul inoxidabil, va avea o zonă de deformare foarte mică pentru forța optimă de solicitare. Valoarea forței va trebui să corespundă stimulării răspunsului biologic cel mai favorabil, adică efectului de remodelare a osului.

În Fig. 2 este prezentată curba de tensiune-deformație (σ - ϵ) pentru sârma de Ni-Ti superelastice comparativ cu cea a unui oțel inoxidabil. Se poate

observa că dimensionarea zonei de deformare corespunzătoare zonei forței optime este ideală pentru sârma din aliaj superelastic.

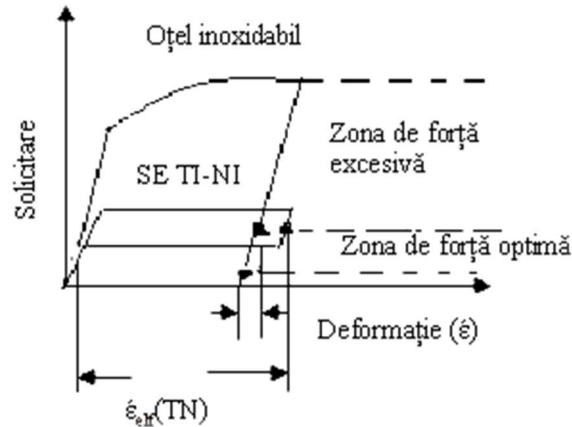


Fig. 2. Diagrama tensiune-deformație a oțelului inoxidabil și a aliajului superelastic Ni-Ti.

Cea mai importantă caracteristică a comportamentului superelastic este generarea unei forțe constante și a unei deformații reversibile extinse după o perioadă lungă de activare. Forța de deformare constantă poate fi corelată cu valoarea deformației prin modificarea compoziției chimice sau prin aplicarea unui tratament termomecanic. În aplicațiile stomatologice, superelasticitatea induce caracteristici mecanice mai bune comparativ cu elasticitatea materialelor convenționale, de tipul oțelurilor inoxidabile.



Fig. 3. Modificarea formei unui aparat ortodontic realizat din:
a- aliaj superelastic Ni-Ti; b- oțel inoxidabil.

În Fig. 3 este prezentat un exemplu clinic de tratament stomatologic în care este folosită sârma de arc superelasic din aliaj Ni-Ti. Aparatul ortodontic realizat din sârma de Ni-Ti este capabil să asigure o deplasare rapidă și pe distanțe mici a dinților, comparativ cu aparatul realizat din sârma de oțel inoxidabil.

În cazul unui filtru TrapEase (Cordis) pentru vena cavă, cu $A_f = 37^\circ$ C, revenirea termică are loc în trei etape succesive (Fig. 4).



Fig. 4. Etape succesive în revenirea termică a unui filtru TrapEase (Cordis) pentru vena cavă.

O soluție ingenioasă a aplicațiilor medicale ale AMF cu revenirea termică este „retragerea termică” a dispozitivelor temporare, cum ar fi stenturile prostatice.

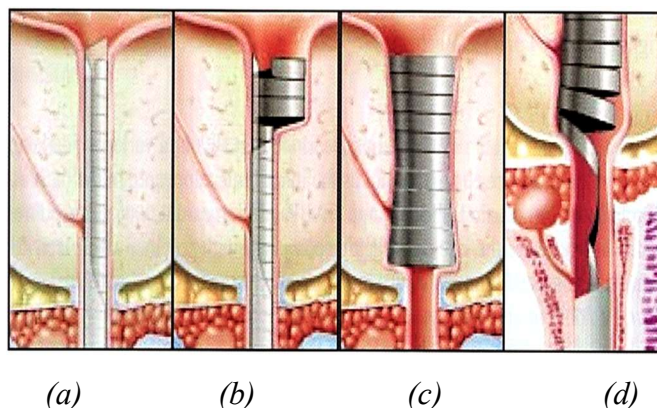
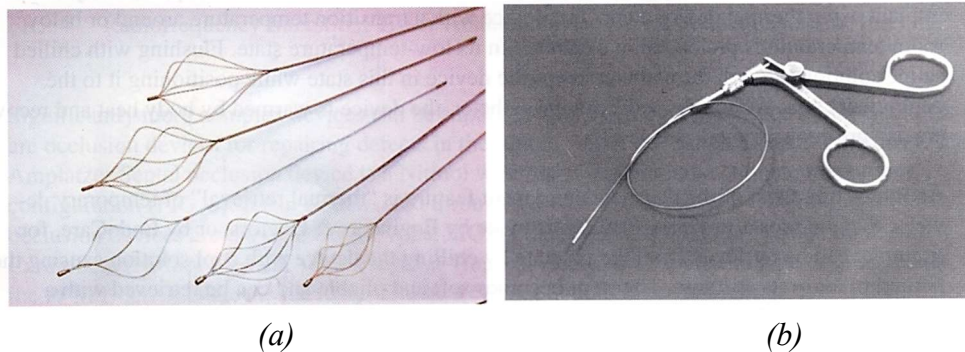


Fig. 5. Destinderea și retragerea termică a stentului Horizon (EndoCare) prin efect dublu de memoria formei: (a), (b) și (c) etape succesive de instalare, la încălzire; (d) etapa de retragere la răcire.

Stenturile spirală făcute de ingineri și doctori pot fi recuperate din prostată răcind dispozitivul cu o soluție rece, care va determina Nitinolul să-și piardă din rigiditate. Stenturile devin moi și maleabile și pot fi recuperate cu un forceps, Fig. 5.

Datorită elasticității sale excepționale, nitinolul prezintă o rezistență excepțională la deformarea locală prin pliere. Principalele cerințe impuse sârmei sunt manevrabilitatea și capacitatea de răsucire, care depinde în principal de duritatea sa.

Printre utilizările suplimentare pentru rezistența ridicată la încovoiere se numără nacele superelastice pentru recuperarea calculilor renali, a veziculelor biliare și a altor organe, precum și penseta de recuperare compusă din Nitinol rezistent la răsucire (Fig. 6).



*Fig. 6. Dispozitive din Nitinol cu rezistență la pliere:
(a) nacele superelastice Epflex; (b) forceps de biopsie.*

Aplicațiile Nitinolului care dezvoltă tensiuni constante se bazează pe existența palierelor lungi de tensiune ale curbelor superelastice. Acestea permit proiectarea dispozitivelor care aplică o presiune constantă peste o zonă largă de forme.

Sârma ortodontică din Fig. 7 a fost primul dispozitiv care a folosit această proprietate, mai exact, presiunile constante de descărcare.

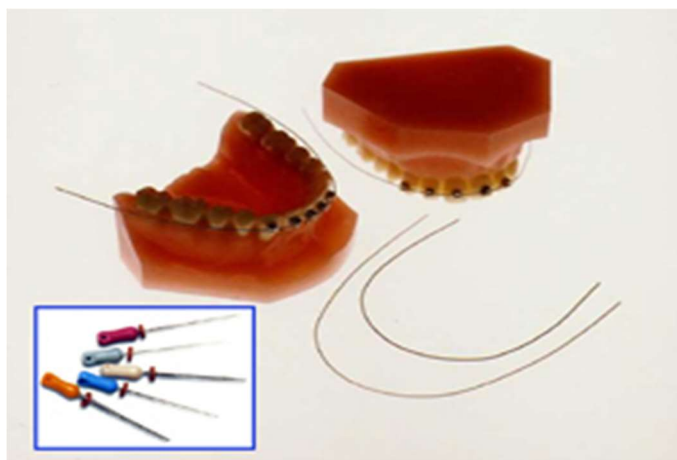


Fig. 7. Sârme ortodontice din Nitinol.

Sârmele din Nitinol sunt capabile să se miște odată cu dinții, aplicând o forță constantă într-un timp lung de tratament și pentru poziții diferite ale dinților.

2.3. Comportamentul la coroziune în mediu fiziologic al aliajelor Ni-Ti

Aliajul NiTi este utilizat pe scară largă în domeniul biomedical datorită proprietăților sale mecanice notabile de supraelasticitate și memorie a formei. Studii comparative de biocompatibilitate între diferite aliaje arată că Ni solubilizat poate prezenta mai multe reacții adverse. În ciuda unor studii despre lipsa citotoxicității aliajelor NiTi, s-au identificat precipitate bogate în Ni în implanturi osoase din NiTi pasivizate chimic cu HF, HNO₃ și H₂O la 300 de zile după implantare. Au fost propuse o serie de metodologii cu scopul de a crea o barieră care să blocheze eliberarea de nichel, rezultând o biocompatibilitate crescută a aliajului și rezistență la coroziune: tratamente termice pentru oxidare superficială, pulverizare, oxidare electrolică în plasmă, implantare ionică prin imersie în plasmă, acoperire compozită cu hidroxiapatită/zirconiu, acoperiri cu TiN₁₅. Corelarea rezultatelor mai multor studii în ceea ce privește rezistența la coroziune este complexă datorită diferitelor fluide corporale simulate care au fost utilizate ca electroliți. Standardul Societății Americane pentru Testare și Materiale (ASTM) pentru a determina susceptibilitatea la coroziune a dispozitivelor implantare mici nu

specifică electrolitul – este menționat doar un interval de concentrație de ioni. Cu toate acestea, diferitele compoziții de electroliți pot duce la mecanisme distincte de coroziune. Unele dintre cele mai utilizate soluții pentru simularea fluidelor corporale includ: Soluția Ringer, soluție Hank, soluție salină Hank echilibrată (HBSS), lichid corporal simulat (SBF).

Biocompatibilitatea ridicată a aliajelor NiTi se datorează rezistenței lor ridicate la coroziune, care poate fi atribuită formării rapide a straturilor de protecție la suprafață, în special atunci când sunt expuse la medii care conțin Cl (de exemplu, mediul fiziologic). Aceste straturi de protecție constau în principal din TiO, TiO₂ și Ti₂O₃, care sunt considerabil mai stabile decât aliajul NiTi. Compoziția straturilor de protecție de pe suprafața pieselor din NiTi depinde în principal de caracteristicile suprafeței și de compoziția soluției de testare. De exemplu, au fost studiate efectele îmbătrânirii asupra proprietăților de suprafață ale NiTi-ului estetic și convențional și s-a descoperit că pentru firele NiTi acoperite, proprietățile suprafeței - inclusiv rugozitatea suprafeței - ar putea fi modificate în timpul și după utilizarea lor clinică. În plus, imersarea aliajelor de NiTi în soluția lui Hank formează în principal TiO₂, Ca₃(PO₄)₂ și mici urme de Ni(OH)₂ ca produși ai procesului de coroziune.

În ciuda protecției împotriva coroziunii oferite de straturile formate pe suprafața pieselor NiTi, mai multe studii arată că piesele din NiTi ar putea elibera ioni de nichel (Ni) atunci când sunt expuse la un mediu fiziologic pentru perioade lungi de implantare. Se știe că ionii de Ni sunt dăunători pentru țesuturile vii din jur și provoacă reacții alergice și genotoxicitate în corpul uman.

În general, studiile care au implicat aliaje biomedicale au arătat deja rezultate electrochimice diferite atunci când au fost utilizați electroliți diferiți pentru a simula fluidele corporale, ceea ce indică influența importantă a compoziției soluției de electrolit.

3. Modul de lucru

3.1. Echipamente

Pentru pregătirea probelor se va utiliza mașina de șlefuit METKON FORCIPOL2V din cadrul facultății (Fig. 8 (a)), iar pentru curățarea probelor

o baie cu ultrasunete PRO 50, ASonic ULTRA-SONIC CLEANER, China (Fig. 8 (b)).

Se vor face măsurători electrochimice cu potențostatul VoltaLab 21 Electrochemical System (PGP201-Economical Potentiostat) prezentat în Fig. 8 (c), echipat cu un software de achiziționare și prelucrare a datelor VoltaMaster 4.

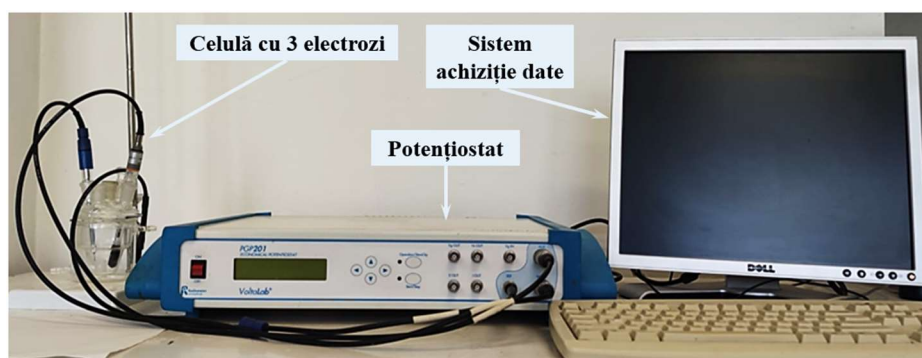
Electrozii se vor pregăti prin spălare cu apă distilată a vârfului și ștergere cu hârtie de filtru. După care se va introduce electrodul în soluția de lucru prin orificiul special prevăzut în capacul celulei.



(a)



(b)



(c)

Fig. 8. (a) Mașina de șlefuit METKON FORCIPOL2V; (b) baie cu ultrasunete PRO 50, ASonic ULTRA-SONIC CLEANER; (c) Potențostatul VoltaLab 21 Electrochemical System (PGP201-Economical Potentiostat).

3.2. Desfășurarea lucrării de laborator

Pentru lucrarea de laborator se vor utiliza soluția fiziologică artificială Ringer și saliva artificială Fusayama-Meyer la temperatura camerei, ca soluții de electrolit și probe din aliaje NiTi biocompatibil care vor fi pregătite prin șlefuire pe hârtie metalografică de 200-3000, lustruirea se va face pe păslă cu soluție de suspensie de Al_2O_3 , iar la final probele vor fi curățate în baie de ultrasunete cu alcool etilic și clătite cu apă distilată.

Măsurătorile electro-chimice pentru obținerea curbelor de polarizare liniară și ciclică se vor realiza la temperatura de 25°C.

4. Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor

În urma testelor vor rezulta graficele curbelor de polarizare liniară și ciclică pentru probele experimentale din aliaj NiTi în soluția Ringer și saliva artificială Fusayama-Meyer.

Se vor nota în tabelul de mai jos (4.1) parametrii rezultați în fiecare caz în parte.

Se vor trasa graficele curbelor de polarizare liniară (4.2) și ciclică (4.3), se va evalua tipul de coroziune pentru fiecare probă și se vor face observații referitoare la rezultatele obținute (4.4).

4.1. Rezultatele testelor de electro-coroziune pentru aliajele NiTi în soluția Ringer și saliva artificială Fusayama-Meyer.

Soluție	Polarizare liniară						Polarizare ciclică		
	E_0 (mV)	b_a (mV)	b_c (mV)	R_p (Ohm.c m ²)	J_{cor} (μ A/c m ²)	v_{cor} (μ m/a n)	E_{cor} (mV)	E_{tr} (mV)	J_{150}^0 (m A/ cm ²)
Ringer									
Fusayama-Meyer									

4.2. Curbe de polarizare liniară

NiTi (Ringer)	
NiTi (Fusayama-Meyer)	

4.3. Curbe de polarizare ciclică

NiTi (Ringer)	
------------------	--

NiTi (Fusayama- Meyer)	
------------------------------	--

4.4. Observații

DOAR PENTRU UZUL STUDENȚILOR

Bibliografie:

1. Chen J.F., Bogaerts W.F. Electrochemical emission spectroscopy for monitoring uniform and localized corrosion. *Corrosion*. 1996 Oct 1, 52(10).
2. Bockris J.O'M., Reddy A.K.N. *Modern Electrochemistry*, Vol. 2. New York, Plenum Press, 1970.
3. Heusler K.E. E. Gileadi; electrode kinetics for chemists, chemical engineers and material scientists. VCH, Weinheim, New York, Basel, Cambridge, Tokyo 1993, ISBN 3-527-89561-2, 597 S., Preis: DM 189.
4. Frenzel J., George E.P., Dlouhy A., Somsen C., Wagner M.X., Eggeler G. Influence of Ni on martensitic phase transformations in NiTi shape memory alloys. *Acta Materialia*. 2010 May 1, 58(9):3444-58.
5. Wadood A. Brief overview on nitinol as biomaterial. *Advances in Materials Science and Engineering*. 2016 Nov 6, 2016.

Lucrarea de laborator nr. 5

Evaluarea coroziunii aliajelor pe bază de Mg prin metoda volumetrică

1. Scopul lucrării

Lucrarea de laborator are drept scop familiarizarea studenților cu analiza comportamentului la coroziune al aliajelor pe bază de Mg prin metoda volumetrică.

2. Considerații teoretice

2.1. Coroziunea magneziului în mediu lichid fiziologic

Mg-ul este un element esențial pentru metabolismul uman cu un nivel seric normal de sânge 0,73– 1,06 mmol/L și al patrulea element cel mai abundent din corpul uman. Aportul recomandat pentru adulți este între 375-500 mg/zi și nu este o sursă de grijă pentru implanturi medicale. Cu toate acestea, degradarea sa rapidă în mediile fiziologice duce la subminarea precoce a integrității mecanice a implantului și complicații datorită acumulării produșilor de degradare la locul implantării.

Mg-ul pur nu poate fi utilizat pentru aplicații pentru implanturi din cauza insuficienței proprietăților mecanice precum rezistența mecanică redusă și ductilitatea. Alierea poate îmbunătăți în mod direct performanța mecanică. Cele mai cercetate sunt următoarele aliaje pe bază de Mg degradabile: Mg-Al, Mg-Zn și Mg – pământuri rare.

În mediu fiziologic aproape neutru (pH: 7,4-7,6; Cl⁻: 104-150 mmol/L), Mg-ul se degradează prin următorul proces de coroziune. Coroziunea Mg-ului în soluție apoasă cuprinde trei reacții care implică următoarea dizolvare anodică a metalului și reacția de reducere catodică:

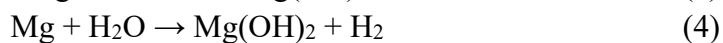
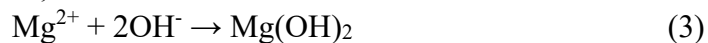
Reacția anodică:



Reacția catodică:



Formarea produșilor de coroziune:



Așa cum este ilustrat în Fig. 1, aceste reacții apar pe suprafața implantului. Diferite potențiale între matricea metalică și a doua fază provoacă o coroziune micro-galvanică. $\text{Mg}(\text{OH})_2$ precipită pe suprafața Mg-ului, formând un film protector cu coroziune continuă. În orice caz, în fluidul cu concentrație mare de clorură $\text{Mg}(\text{OH})_2$ nu este stabil și poate fi mai departe transformat în MgCl_2 . Rezultă străpungerea stratului protector de $\text{Mg}(\text{OH})_2$, conducând la coroziunea în puncte.

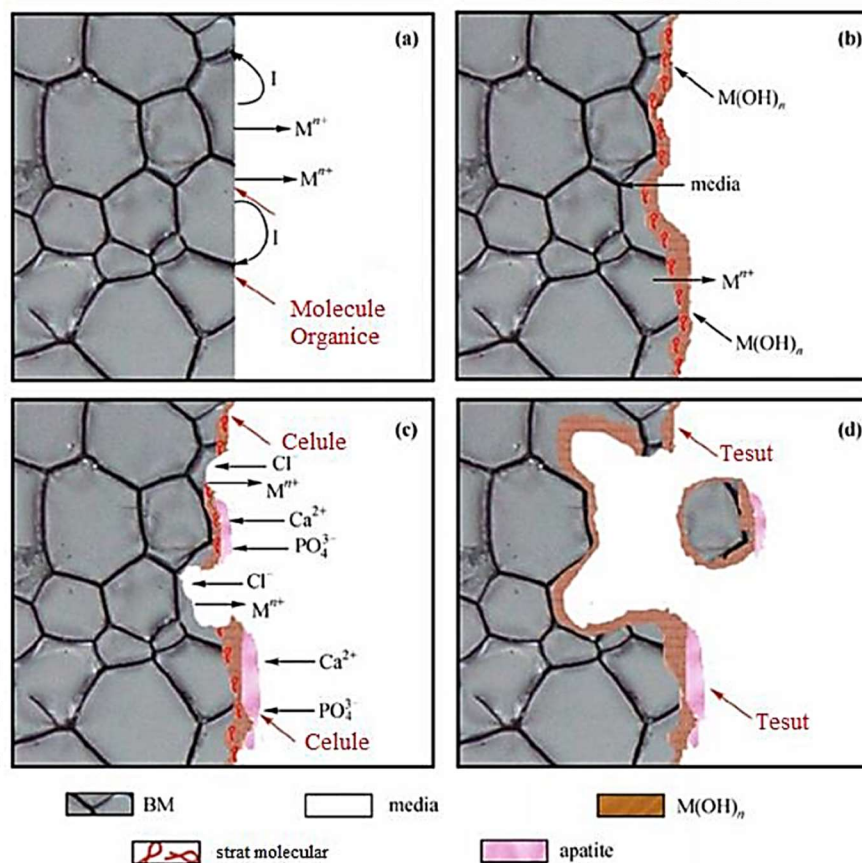


Fig. 1. Ilustrație schematică a degradării unui material metalic în mediu fiziologic.

Aliajele actuale pe bază de Mg se corodează prea repede în corpul uman rezultând într-o reducere a proprietăților mecanice ale implanturilor înainte ca țesutul gazdă să fie suficient vindecat.

În timpul degradării rapide a aliajelor pe bază de Mg în mediul fiziologic se eliberează o cantitate considerabilă de hidrogen gazos. Acesta afectează țesuturile din jur, întârziind procesul de vindecare prin formarea unui produs tisular distinct și provocând o embolie gazoasă.

2.2. Evaluarea coroziunii metalelor prin metoda volumetrică

Ținând cont de modul de desfășurare a procesului de coroziune, fie prin depolarizarea hidrogenului sau prin depolarizarea oxigenului, metodele de evaluare volumetrică a coroziunii cuantifică cantitatea de gaz eliberată (H_2) sau consumată (O_2). Viteza de coroziune volumetrică (VC_v [$cm^3/m^2 \cdot h$]), cunoscută și sub denumirea de indice de coroziune volumetric se poate calcula conform formulei:

$$VC_v = \frac{\Delta V}{S \cdot t} \quad (5)$$

Unde: ΔV = variația de volum [cm^3]; S = aria suprafeței probei [m^2]; t = timpul de coroziune [h].

Tabelul 1. Reacțiile chimice generale ce au loc în cazul coroziunii cu depolarizare de hidrogen, respectiv oxigen, în medii acide și medii neutre și alcaline.

Mediul	Tipul de reacție	Coroziune cu depolarizare de H	Coroziune cu depolarizare de O
Acid	Reacția de ionizare a metalului (oxidare)	$(-) M \rightarrow M^{+z} + ze^-$	$(-) M \rightarrow M^{+z} + ze^-$
	Reacția de depolarizare (reducere)	$(+) zH^+ + ze^- \rightarrow z/2 H_2$	$(+) zH^+ + z/4O_2 + ze^- \rightarrow z/2 H_2O$
	Reacția globală	$M + zH^+ \rightarrow M^{+z} + z/2 H_2$	$M + zH^+ + z/4O_2 \rightarrow M^{+z} + z/2 H_2O$

Neutru și alcalin	Reacția de ionizare a metalului (oxidare)	$(-) M \rightarrow M^{+z} + ze^{-}$	$(-) M \rightarrow M^{+z} + ze^{-}$
	Reacția de depolarizare (reducere)	$(+) zH_2O + ze^{-} \rightarrow zOH^{-} + z/2 H_2$	$(+) z/2H_2O + z/4O_2 + ze^{-} \rightarrow zOH^{-}$
	Reacția globală	$M + zH_2O \rightarrow M^{+z} + zOH^{-} + z/2 H_2$	$M + z/2H_2O + z/4O_2 \rightarrow M(OH)_z$

Reacțiile de depolarizare (reducere) a ionilor sau moleculelor și de ionizare a metalului (oxidare) se însumează algebric pentru a determina procesul total de coroziune prin depolarizare cu hidrogen/oxigen (tabelul 1).

3. Modul de lucru

3.1. Echipamente

Probele pe bază de Mg vor fi pregătite prin șlefuire, lustruire, curățate în baie de alcool etilic cu ultrasunete, clătite cu apă distilată și cântărite cu o balanță digitală de laborator PARTNER, AS 220/C/2, RADWAG (Fig. 2 (a)).

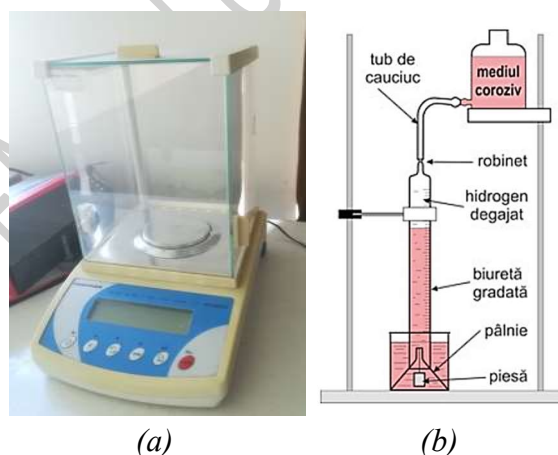


Fig. 2. (a) Balanță analitică de laborator pentru cântărire PARTNER, AS 220/C/2, RADWAG; (b) Schema de principiu a instalației utilizate pentru evaluarea coroziunii volumetrice.

Soluția de electrolit utilizată va fi lichidul corporal artificial SBF (simulated body fluid). Pentru studiul coroziunii prin metoda volumetrică se va utiliza o instalație de laborator formată din componentele prezentate în Fig. 2 (b).

Măsurarea volumului se face cu ajutorul cilindrilor gradați, pipetelor, și biuretelor. Biuretele (Fig. 3) sunt tuburi de sticlă gradate în mililitri și zecimi de mililitri, prevăzute la partea inferioară cu un robinet de sticlă sau cu un tub de cauciuc pe care este prinsă o clemă.

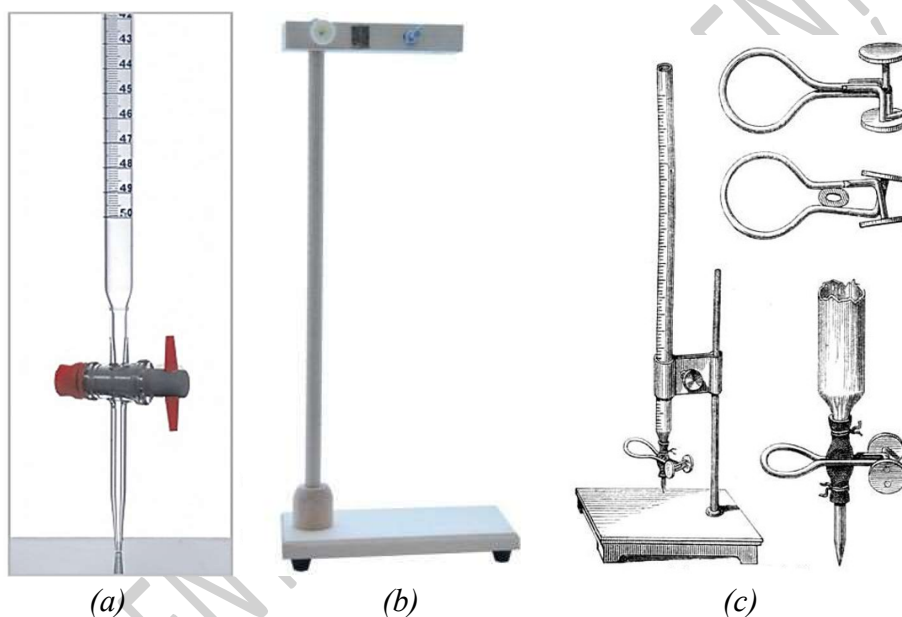


Fig. 3. (a) Biuretă cu robinet; (b) stativ; (c) biuretă cu clemă din metal.

Biuretele se fixează cu ajutorul unor cleme în poziție verticală pe stative și se umplu cu lichid printr-o pâlnie așezată în partea superioară. În cazul biuretelor obișnuite, citirea nivelului lichidului se face ca și în cazul pipetelor sau cilindrilor gradați. Volumul lichidului se măsoară fie de la zero-ul biuretei la diviziunea dorită, fie prin diferența între două diviziuni.

3.2. Desfășurarea lucrării de laborator

În cadrul lucrării de laborator se vor parcurge următoarele etape:

- După pregătirea probelor, se vor determina ariile (S) suprafețelor probelor după măsurarea parametrilor;
- Se va deschide vasul de coroziune, se va fixa proba în suportul ei și se va pune dopul asigurându-se ca nici un pic de aer să nu intre în vasul de coroziune (vasul să se închidă etanș);
- Se va deschide clema pentru a permite lichidului să treacă din vasul de coroziune în biuretă și Se așteaptă câteva secunde până lichidul va curge cu o viteză constantă;
- Se va nota nivelul inițial al lichidului din biuretă (V_i) și se va porni cronometrul (t_i);
- Se așteaptă câteva minute;
- Se închide clema care permite lichidului să treacă din vas și se oprește cronometrul (t_f);
- Se înregistrează nivelul final al lichidului din biuretă (V_f);
- Se îndepărtează proba din vas prin scoaterea dopului de care este conectată;
- Se aduce soluția de coroziune înapoi în vasul de coroziune;
- Se notează presiunea (p) și temperatura (T) din laborator, utilizând barometrul și termometrul din laborator;

4. Prelucrarea datelor și interpretarea rezultatelor

În urma testului de coroziune volumetrică se vor completa în tabelul 4.1. parametrii mășurați: suprafața probei (S), variația volumului (ΔV), timpul de coroziune (Δt), presiunea (p) și temperatura (T) din laborator. Utilizând ecuația (5) se va calcula viteza de coroziune volumetrică (VC_v).

Hidrogenul eliberat este considerat a fi un gaz ideal, iar volumul său în condiții standard poate fi obținut din volumul de hidrogen eliberat în condițiile existente în laborator prin utilizarea relației de transformare în condiții standard.

Pentru a calcula volumul de hidrogen eliberat în timpul procesului de coroziune folosim volumul de lichid colectat în biuretă (care este egal în volum cu hidrogenul eliberat). Numărul de moli de hidrogen poate fi calculat din volumul său în condiții standard (1 mol de gaz ideal ocupă $V_0 = 22,711$

dm³ la 0 °C și 10⁵ Pa), iar numărul de moli de magneziu este automat cunoscut.

Pentru a obține masa magneziului consumat este necesar să se exprime masa lui din numărul de moli, și pentru a obține volumul său este necesar să se utilizeze densitatea.

În tabelul 4.2 sunt date valorile standard pentru temperatură (T₀) și presiune (p₀) precum și densitatea și masa molară ale metalului de studiu. Se va nota temperatura în grade Kelvin.

Se vor calcula mărimile caracteristice metodei volumetrică de evaluare a coroziunii și se vor nota în tabelul 4.3. Se vor aprecia rezultatele obținute și se vor nota observațiile (4.4).

4.1. Rezultatele experimentale măsurate

S [cm ²]	V_i [ml]	V_f [ml]	ΔV [ml]	t_i [s]	t_f [s]	Δt [s]	p [mmHg]	T [°C]	VC_v [cm ³ / m ² ·h]

Unde: $\Delta V = V_i - V_f$

$\Delta t = t_f - t_i$

$VC_v = \frac{\Delta V}{S \cdot t}$

4.2. Date suplimentare

M (Mg) [g/mol]	ρ (Mg) [g/cm ³]	V₀ [dm ³]	p₀ [mmHg]	T₀ [K]	T [K]
24,305	1,738	22,711	75,6	273,15	

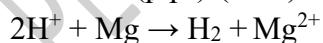
4.3. Rezultate experimentale calculate

Parametrul calculat	Notăție	Unitatea de măsură	Rezultat
Suprafața	S	[cm ²]	
Timp de coroziune	Δt	[s]	
Volumul de H ₂	ΔV(H ₂)	[ml]	
Volumul standard de H ₂	ΔV _{STD} (H ₂)	[dm ³]	
Numărul de moli de H ₂	Δn(H ₂)	[moli]	
Numărul de moli de Mg	Δn(Mg)	[moli]	
Masa de Mg corodată	Δm(Mg)	[g]	
Volumul de Mg corodat	ΔV(Mg)	[m ³]	
Indicele de adâncime Mg	Δh(Mg)	[m]	
Viteza de penetrare	v(Mg)	[μm/an]	

Unde: $\Delta V_{STD} = \Delta V \cdot (p/p_0) \cdot (T_0/T)$

$$\Delta t = t_1 - t_0$$

$$\Delta n = \Delta V \cdot (p/p_0) \cdot (T_0/T) / V_0$$



$$\Delta m = \Delta n \cdot M$$

$$\Delta V = \Delta m / \rho$$

$$\Delta h = \Delta V / S$$

$$v = \Delta h / \Delta t$$

4.4. Observații

Bibliografie:

1. Horațiu V. Coroziune și protecție anticorozivă, Editura Risoprint, ClujNapoca, 2008.
2. Zheng YF, Gu XN, Witte F. Biodegradable metals. *Materials Science and Engineering: R: Reports*. 2014 Mar 1, 77:1-34.
3. Zhang X., Yuan G., Niu J., Fu P., Ding W. Microstructure, mechanical properties, biocorrosion behavior, and cytotoxicity of as-extruded Mg–Nd–Zn–Zr alloy with different extrusion ratios. *Journal of the mechanical behavior of biomedical materials*. 2012 May 1, 9:153-62.
4. Pichler K., Fischerauer S., Ferlic P., Martinelli E., Brezinsek H.P., Uggowitzer P.J., Löffler J.F., Weinberg A.M. Immunological response to biodegradable magnesium implants. *Jom*. 2014 Apr, 66:573-9.