

COROZIUNEA CUPRULUI ACOPERIT CU STANIU SUB ACȚIUNEA CICLICĂ A ABURULUI

Gabriela Elena BADEA, Alina CĂRĂBAN, Lidia MEIANU, Petru CREȚ

Universitatea din Oradea, e-mail: gbadea@uoradea.ro

Cuvinte cheie: coroziune, acoperiri, analiză microscopică

Abstract. The work shows the research results by loss weight and microscopic methods on corrosion behavior of the complete tin coated copper, ½ tin coated copper and welded copper ½ tin coated exposed time of 59 days under cyclic action of the steam (180°C, 2,2-2,4 bars). The microscopic and visual analysis of the surface aspect after corrosion pointed out the followings: the presence of a continuous thin corrosion product film on the tin coated areas, the presence of some isles of black corrosion product on non coated copper and respectively, the presence of a black thick corrosion product film on the brass welded rib. The shape of the curves of change in time of the loss weight and of the corrosion rate show the development of the corrosion process according to the parabolic law. This behavior indicates that corrosion product film, which forms on the metal surface, has a protection action.

1. INTRODUCERE

Staniul este folosit ca material de acoperire datorită proprietăților deosebite pe care le posedă. Este foarte plastic și suportă cu ușurință laminarea, presarea și ambutisarea. Piese supuse stănării se lipesc ușor. Acoperirile cu staniu pot fi efectuate atât prin metoda la cald, cât și prin metoda depunerii galvanice sau a depunerii de contact.

Staniul prezintă o stabilitate chimică importantă în contact cu apa, reacționează slab cu soluții diluate de acid sulfuric, clorhidric și azotic, iar în acid azotic concentrat nu se dizolvă.

Staniul este stabil în apă distilată și în apa de rețea, datorită acoperirii cu un strat protector, constituit din oxid stanic. Conform diagramei Pourbaix a sistemului Sn/H₂O [1], staniul este caracterizat de un domeniu larg de stabilitate a celor doi oxizi (SnO, SnO₂), care se extinde sub domeniul de stabilitate al apei și pe un interval mare de pH.

În zonele cu aciditate ridicată sau de pH puternic alcalin unde, conform diagramei Pourbaix dizolvarea staniului este posibilă, viteza de coroziune poate fi foarte mică, datorită supratensiunii ridicate a hidrogenului pe staniu (0,7 V în soluție 1M H₂SO₄ la 25°C la densitatea de curent de 10 mA/cm²)[2].

În medii moderat acide sau bazice ca și în medii naturale coroziunea staniului se produce pe seama oxigenului dizolvat. Viteza de coroziune în aceste medii este de 0,02-0,04 mg/dm².zi. Uneori apare atac localizat pe suprafața staniului în contact cu apa de rețea.

Potențialul standard al staniului este -0,14 V, suficient de negativ față de cupru (+0,34 V), pe care-l protejează electrochimic contra coroziunii în apă/abur. Din acest motiv este utilizat pentru acoperirea suprafeței interioare a aparatelor din cupru folosite pentru sterilizarea materialelor tehnico-sanitare.

Scopul acestei lucrări este studiul comportării la coroziune a cuprului acoperit cu staniu sub acțiunea ciclic- alternantă a aburului și a filmului de apă condensată.

2. PROCEDEU EXPERIMENTAL

Cercetarea experimentală s-a axat pe determinări gravimetrice ale vitezei de coroziune și examinarea microscopică a aspectului probelor corodate.

Materialele luate în studiu au fost: cupru acoperit complet de staniu (Cu/Sn 1/1) cupru acoperit jumătate cu staniu (Cu/Sn 1/2), având dimensiunile 50x30x2 mm, și cupru sudat acoperit pe o față cu staniu (Cu sudat/Sn 1/2) cu dimensiunile de 50x60x2 mm. Pregătirea probelor supuse testării a constat în degresare cu carbonat de sodiu, spălare cu apă și apă distilată și uscare cu hârtie de filtru și cântărire.

Probele, astfel pregătite au fost supuse, în recipiente speciali, acțiunii aburului la temperatura de 180°C și presiunea de 2,2-2,4 bar, în cicluri de 10 reprize a câte 30 minute într-un interval de 24 ore. Timpul de expunere a variat de la o zi (24 ore) la 59 zile. Câte 2 probe din fiecare tip au fost scoase la intervale de timp diferite, care au fost examinate vizual și microscopic. Îndepărtarea produselor de coroziune s-a efectuat prin ștergere cu vată îmbibată în soluție 5% acid sulfuric, urmată de spălare cu apă și uscare cu hârtie de filtru și recântărire.

3. REZULTATE ȘI DISCUȚII

Comportarea la coroziune a cuprului acoperit complet, acoperit 1/2 cu staniu și a cuprului sudat acoperit cu staniu pe o față este prezentată în figurile 1-6, sub formă de variație a pierderii în greutate raportate la unitatea de suprafață, respectiv a vitezei de coroziune în funcție de timpul de expunere la coroziune.

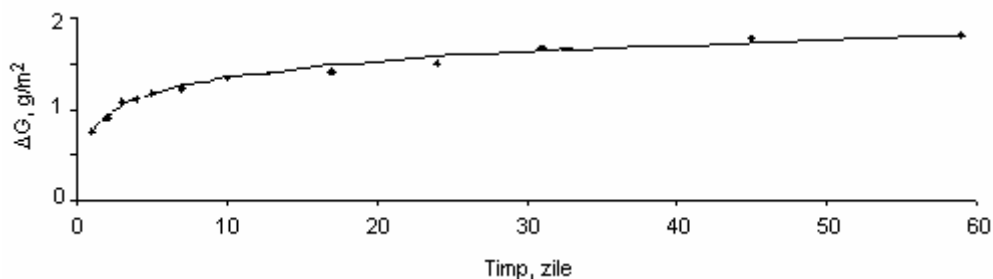


Fig. 1. Pierderea în greutate în funcție de timp pentru Cu/Sn 1/1 expus la acțiunea ciclică a aburului (180°C și 2,2 bari)

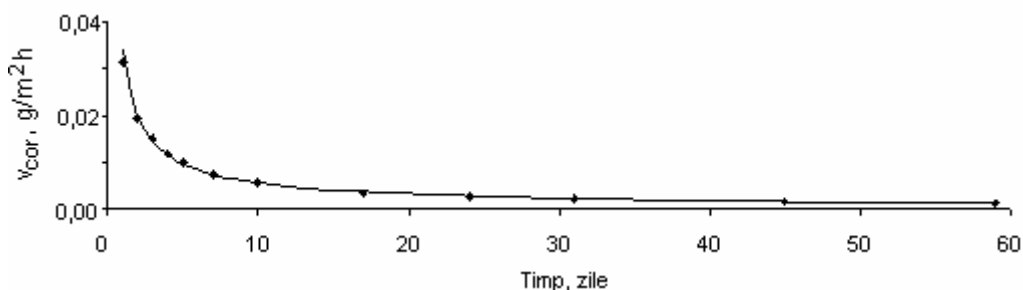


Fig. 2. Vitezei de coroziune în funcție de timp pentru Cu/Sn 1/1 expus la acțiunea ciclică a aburului (180°C și 2,2 bari)

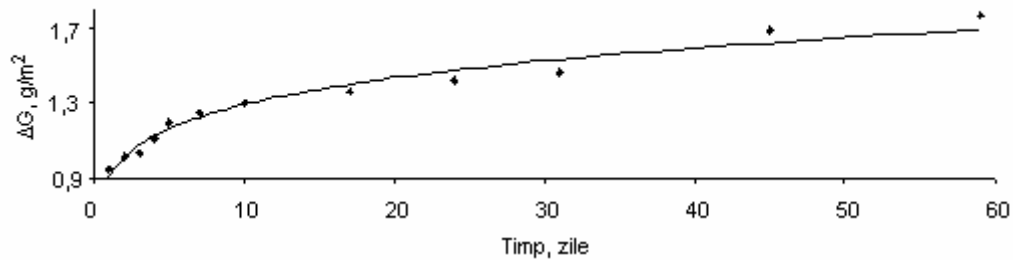


Fig. 3. Pierderea în greutate în funcție de timp pentru Cu/Sn 1/2 expus la acțiunea ciclică a aburului (180°C și 2,2 bari)

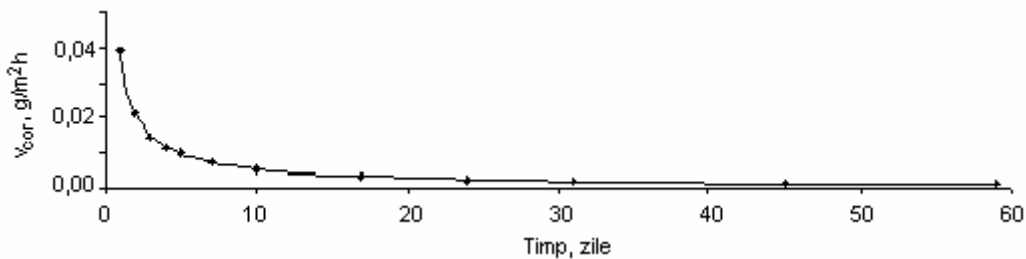


Fig. 4. Vitezei de coroziune în funcție de timp pentru Cu/Sn 1/2 expus la acțiunea ciclică a a aburului (180°C și 2,2 bari)

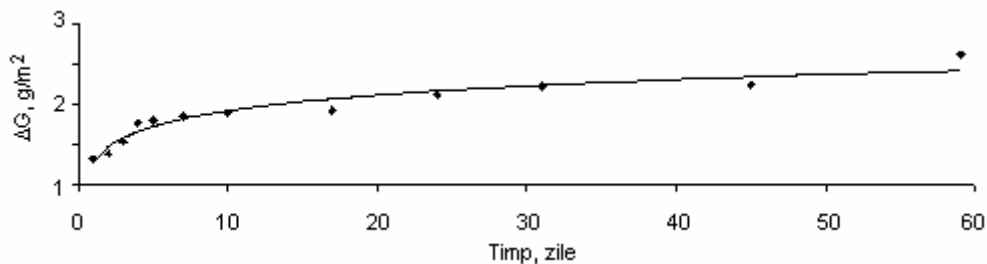


Fig. 5. Pierderea în greutate în funcție de timp pentru Cu sudat/Sn 1/2 expus la acțiunea ciclică a aburului (180°C și 2,2 bari)

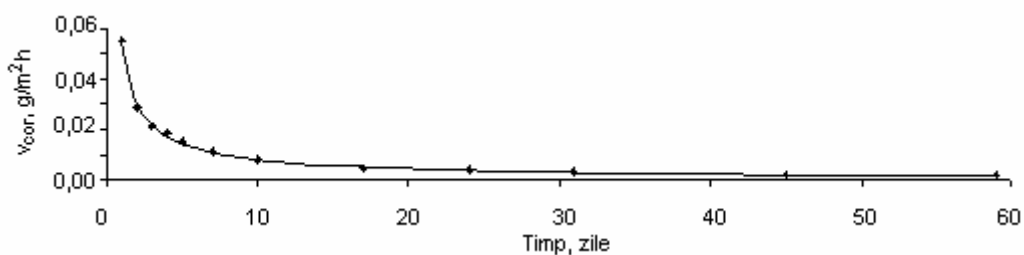


Fig. 6. Vitezei de coroziune în funcție de timp pentru Cu sudat/Sn 1/2 expus la acțiunea ciclică a a aburului (180°C și 2,2 bari)

Variația în timp a pierderilor în greutate a probelor expuse la coroziune, confor diagramelor din figurile 1, 3 și 5 indică desfășurarea procesului de coroziune după o lege parabolică, ceea ce înseamnă că produsele de coroziune, observate pe suprafața probelor corodate, exercită o frânare a coroziunii în timp, fapt confirmat de diagramele din figurile 2, 4 și 6.

Indicii de penetrație, corespunzători coroziunii materialelor testate, în condițiile prezentului experiment sunt prezentați în Tabelul 1.

În acord cu valorile indicilor de penetrație, în primele zile după expunere la coroziune, atacul coroziv cel mai intens se manifestă asupra probelor de cupru sudate,

ceea ce se explică prin rezistența mai scăzută la coroziune a alamei, în prima perioadă de expunere, până ce filmul de produs de coroziune se acumulează pe suprafața metalului și exercită acțiune protectoare. După 59 zile (1416 ore) de expunere la coroziune sub acțiunea ciclică a aburului, indicii de penetrație tind să se apropie, rămânând, totuși, cu 30% mai mari în cazul cuprului sudat acoperit cu staniu pe o față, în comparație cu celelalte materiale studiate.

Examinarea vizuală și microscopică a probelor după expunerea la coroziune timp de 59 zile a permis evidențierea următoarelor aspecte.

Suprafața probelor de cupru stanat complet prezenta reflexe de culoare gri-albastru-roșu cu luciu metalic, filmul de produs de coroziune (SnO/SnO_2) fiind foarte subțire. În cazul probelor acoperite cu staniu $\frac{1}{2}$, zona de cupru nestanată era acoperită cu un film de produs de coroziune repartizat neuniform pe suprafața metalului, astfel că pe unele porțiuni cuprul își păstrează luciul metalic. Zona stanată prezenta reflexe de culoare albastru-roșu, fiind lucioasă pe o față și mată pe cealaltă, ceea ce sugerează o grosime neuniformă a filmului oxidic. Este posibil ca în funcție de accesul aburului pe suprafața probei viteza de creștere a filmului de oxid să fie diferită pe zone diferite.

Tabelul 1. Indicii de penetrație, p , la coroziunea cuprului și a cuprului sudat cu alamă, acoperit cu staniu $1/1$, $\frac{1}{2}$ și respectiv, $\frac{1}{2}$.

Timpul, ore	Indicele de penetrație, p , mm/an		
	Cu/Sn 1/1	Cu/Sn $\frac{1}{2}$	Cu sudat/Sn $\frac{1}{2}$
24	0,0375	0,0423	0,0609
48	0,0228	0,0229	0,0320
72	0,0180	0,0155	0,0236
96	0,0140	0,0125	0,0204
120	0,0119	0,0108	0,0167
168	0,0088	0,0080	0,0122
240	0,0068	0,0059	0,0088
408	0,0042	0,0036	0,0052
576	0,0032	0,0027	0,0041
744	0,0027	0,0021	0,0033
1080	0,0020	0,0017	0,0023
1416	0,0015	0,0014	0,0021

Figura 7 prezintă aspecte ale probelor de cupru stanat înainte și după coroziune.

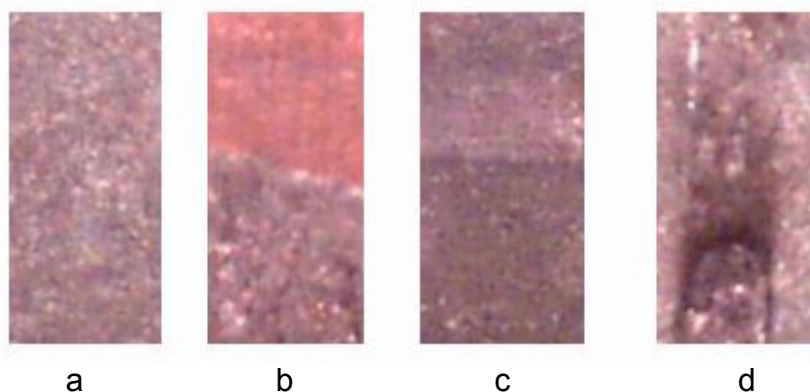


Fig. 7. Microfotografiile ale probelor de cupru stanat înainte de coroziune: a–Cu/Sn 1/1; b–Cu/Sn $\frac{1}{2}$; și după 59 zile de expunere la coroziune: c–Cu/Sn $\frac{1}{2}$; d–Cordon de sudură stanat.

Probele de cupru sudate cu alamă, prezentând un cordon relativ gros de alamă pe o față și fiind acoperite cu staniu pe fața opusă au avut următoarele aspecte: fața stanată acoperită cu un film subțire de produs de coroziune cu luciu metalic și reflexe gri-albastru-

roșu, similar probelor de cupru acoperite complet cu staniu. ceea ce indică prezența unui film subțire de produs de coroziune; fața sudată era acoperită cu un film de produs de coroziune negru mat și relativ gros pe zona sudată și de un film subțire negru cu reflexe metalice roșietice pe zona de cupru.

Cu toate că indicii de penetrație corespunzători timpului maxim de expunere la coroziune încadrează materialele studiate în categoria celor rezistente la coroziune, aceste valori trebuie luate în considerație cu precauție. Indicii de penetrație, ca și vitezele de coroziune, reprezintă valori medii, calculate pe baza ipotezei că atacul coroziv este uniform repartizat pe întreaga suprafață a probelor expuse la coroziune, ceea ce nu este riguros exact, produsele de coroziune având o distribuție aleatorie și deci și atacul coroziv trebuie admis a fi neuniform. În plus condițiile de coroziune pot evolua astfel încât filme de apă condensată să rămână pe suprafața metalică și procesele de coroziune să implice și participarea apei cu modificarea mecanismului de coroziune.

Staniul este anodic față de cupru în apă și în toate soluțiile cu excepția celor în care cuprul se dizolvă cu formare de complecși, cum ar fi soluțiile concentrate de amoniu. În alimentările cu apă coroziunea acoperirilor de staniu, la fel ca a staniului, este extrem de localizată, dar odată ce cuprul este atins se poate extinde lent. Această comportare simplă poate, totuși, să fie considerabil alterată de acțiunea straturilor de compuși Sn/Cu în acoperire [4]. O acoperire de staniu realizată prin imersie la cald sau prin ștergere va avea de la început un strat de Cu_6Sn_5 , și probabil altul lângă cupru de Cu_3Sn . Acești compuși sunt totdeauna catodici față de staniu și vor avea un efect de extindere a coroziunii locale. În plus, compusul Cu_6Sn_5 poate fi catodic și față de cupru. Cât timp acoperirea cu staniu, chiar conținând straturi de compus cupru/staniu, este completă ea va proteja cuprul. Dar dacă toată acoperirea de staniu este transformată în compus și dacă există o fisură în care cuprul este expus, atunci coroziune pitting destul de severă se poate produce. Teste de laborator [5] efectuate asupra cuprului acoperit cu staniu supus acțiunii apei deionizate sub formă de spray timp de 2-3 ani au relevat inițierea și dezvoltarea coroziunii pitting a cuprului sub acoperirea de staniu.

4. CONCLUZII

Comportarea la coroziune a cuprului acoperit complet și $\frac{1}{2}$ cu staniu și a cuprului sudat cu alamă acoperit pe o față cu staniu sub acțiunea ciclic-alternantă a aburului și a filmului de apă condensată a relevat formarea unor filme de produse de coroziune relativ aderente pe suprafața metalică, care determină scăderea vitezei de coroziune în timp. După 59 zile (1416 ore) indicii de penetrație tind să se apropie, rămânând, totuși, cu 30% mai mari în cazul cuprului sudat acoperit cu staniu pe o față, în comparație cu celelalte materiale studiate.

BIBLIOGRAFIE

1. Shreir, L. L., Corrosion, vol.I, Newnes LMT, London, 1963, p 14.
2. Badea, T., Ciura, G.E., Cojocar, A., Coroziunea și controlul coroziunii, Ed. Matrixrom, București, 2000
3. Shreir, L. L., Corrosion, vol.II, Corrosion Control, Newnes LMT, London, 1963, p 14-55
4. ***, Under coating corrosion of tin coated copper, Corrosion Testing Laboratories, Inc. www.corrosionlab.com.