

## RELAȚII EMPIRICE PENTRU CALCULUL COROZIUNII UNOR MATERIALE METALICE SUPUSE UNOR CICLURI ALTERNANTE ABUR-CONDENS

Gabriela Elena BADEA, Alina CĂRĂBAN, Simona DZIȚAC, Petru CREȚ

Facultatea de Energetică, Universitatea din Oradea, gbadea@uoradea.ro

**Cuvinte cheie:** Corrosion rate, steam-condensate, alternative cycles.

**Abstract.** In accordance with the experiments of corrosion on metallic materials, based on copper, which work under the action of steam-condensate alternative cycles, empirical equations for the rate corrosion-time dependence were deduced.

The corrosion process is ruled by a parabolic law, with variable parameters, depending on the material nature. The empirical equations could be used for life time estimation of the studied materials in certain experimental conditions.

### 1. INTRODUCERE. DEPENDENȚA COROZIUNII DE TIMP

Se știe că distugerea corozivă a metalelor nu este constantă, ea prezentând modificări cu timpul de expunere, în principal datorită acumulării produselor de coroziune pe suprafața metalului, care pot frâna coroziunea, într-o măsură mai mare sau mai mică. Curbele coroziune-timp sau viteză de coroziune timp au în general un caracter complex. Totuși în anumite cazuri datele experimentale pot fi prelucrate în ecuații empirice,  $y = f(\tau)$ , care sunt utile pentru scopuri practice.

În figura 1 sunt prezentate curbe tipice de variație ale coroziunii, ( $\Delta G$ ), respectiv ale vitezei de coroziune,  $v_{cor}$ , de timp [1-3].

Pentru a stabili legea de modificare a coroziunii metalului în timp, pe baza datelor experimentale se construiește graficul în coordonate  $y-\tau$ . Și după aspectul curbei se stabilește legea căreia i se supun datele cazului concret de distrugere a materialului metalic.

În cazul în care curbele, reprezentând variația de masă,  $\Delta G$ , respectiv viteza de coroziune,  $v_{cor}$ , în funcție de timpul de expunere la coroziune,  $\tau$ , au aspectul unor linii drepte (fig.1 a, a'), procesul de coroziune se supune legii liniare:

$$y = k_1 \tau \quad (1)$$

Asemenea sisteme se corodează cu o viteză constantă în timp egală cu viteza reacției chimice directe dintre metal și oxidantul din mediu, produsele de coroziune neinfluențând procesul. Totuși, în majoritatea cazurilor, filme foarte subțiri de produse de coroziune pot exercita acțiuni de frânare slabă a procesului de coroziune, iar dependența de timp a coroziunii ar corespunde curbelor 1 din figura 1 b și b'.

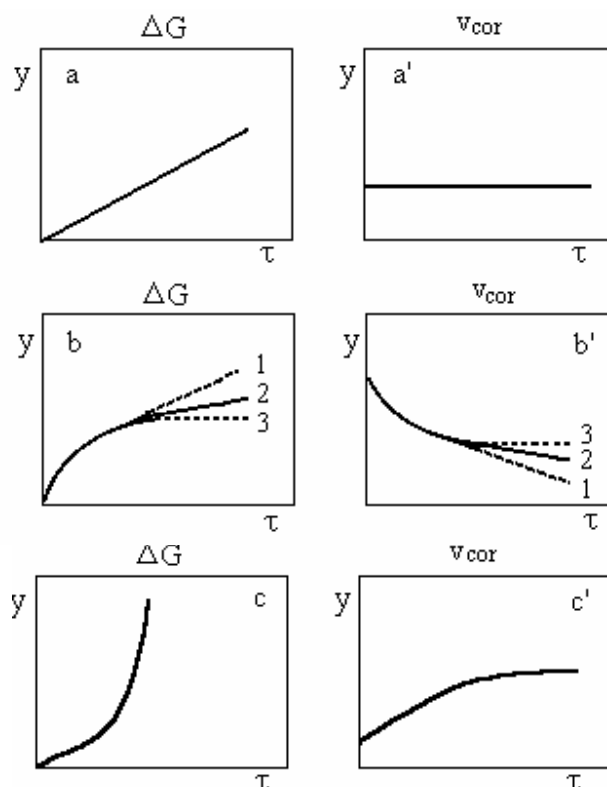


Fig. 1. Curbe tipice pentru dependența de timp a variației de masă,  $\Delta G$ , și a vitezei de coroziune,  $v_{cor}$ .

În cazul în care filmele de produse de coroziune exercită acțiune protectoare, dependența coroziunii și a vitezei de coroziune au forma curbelor 2 din figura, 1 b, b', și coroziunea se supune legii parabolice generale, dată de ecuația:

$$y^n = k_2 \tau \quad (2)$$

Dacă în filmul de produs de coroziune apar elemente suplimentare de frânare, cum ar fi înrăutățirea conducției electronice sau ionice a acestora, dependența coroziunii, respectiv a vitezei de coroziune au aspectul curbelor 3 din figura 1 b, b' și distugerea corosivă se supune legii logaritmice:

$$y = k_3 \ln \tau \quad (3)$$

Cazul prezentat în figura 1 c, c', corespunde unei coroziuni, care se supune legii exponențiale, conform ecuației:

$$y = k_4 e^{-k_5 \tau} \quad (4)$$

Pentru a stabili legile de variație ale coroziunii metalelor de timpul de expunere pe baza datelor experimentale se construiește graficul  $y=f(\tau)$  și după aspectul curbei se apreciază legea corespunzătoare cazului dat.

Dacă graficul  $y - \tau$  este o dreaptă, coroziunea se supune legii liniare, ec. (1), în care  $k$  reprezintă panta dreptei.

În cazul în care curba  $y - \tau$  are aspectul corespunzător legii parabolice (curbele 2 din fig. 1 b și b'), pentru calculul parametrilor ecuației se construiește graficul în coordonate  $\lg y = f(\lg \tau)$ , care trebuie să fie o dreaptă, în acord cu relația:

$$\lg y = \frac{1}{n} \lg k_2 + \frac{1}{n} \lg \tau \quad (5)$$

Valorile indicatorului parabolic  $n$  se determină din panta dreptei  $\frac{1}{n} = \operatorname{tg} \alpha$ , de unde  $n = \operatorname{ctg} \alpha$

Constanta  $k_2$  se determină din grafic astfel:

$$\frac{1}{n} \lg k_2 = \lg y \text{ sau } \lg k_2 = n \lg y \text{ la } \lg \tau = 0$$

Dacă graficul  $y-\tau$  are forma unei dependențe logaritmice (curbele 3 din figura 1b, b), atunci pentru calculul constantelor se reprezintă grafic  $y-\lg \tau$  care trebuie să fie o dreaptă,  $k_3$  fiind panta dreptei.

În cazul unei dependențe de tip exponențial (Fig.1 c, c'), reprezentarea grafică în coordonate:  $\lg y - f\left(\frac{1}{\tau}\right)$  dă o dreaptă, conform relației:

$$\lg y = \lg k_4 - \frac{k_5}{2,303} \cdot \frac{1}{\tau} \quad (6)$$

în care:  $\lg k_4 = \lg y$  la  $1/\tau = 0$  și  $k_5/2,303$  reprezintă panta dreptei.

În multe cazuri practice, curbele de variație ale coroziunii materialelor metalice pot fi mai complexe și astfel dificil de încadrat în una din legile prezentate. În funcție de temperatură, de concentrația reactanților și durata expunerii același metal se poate comporta după legi diferite.

În această lucrare se deduc relații empirice pentru calculul coroziunii, pe baza datelor gravimetrice experimentale [4], pentru următoarele materiale metalice: cupru, cupru sudat cu alamă, cupru acoperit complet cu staniu, cupru acoperit cu staniu  $\frac{1}{2}$ , pe ambele fețe ale probei și cupru sudat acoperit pe o față cu staniu, supuse acțiunii unor cicluri alternante abur (cu presiunea de 2.2-2.4 bar la temperatura de 180-200)-condens.

## 2. METODA EXPERIMENTALĂ

Materialele metalice studiate au fost: cupru (de puritate electrolică), cupru sudat cu alamă, cupru stanat total (Cu/Sn:1/1) sau parțial (Cu/Sn:1/2) prin imersie în baie de staniu topit, și cupru sudat stanat pe o singură față (Cu sudat/Sn:  $\frac{1}{2}$ ). Cu excepția celor sudate, probele au avut dimensiunile 50x30x2 mm, primele având dimensiunile 50x60x2 mm.

Pregătirea epruvetelor înainte de expunere la coroziune a constat în următoarele operații: slefuire, degresare, decapare, spălare, uscare și cântărire la balanța analitică cu precizia de 0,00001g. Probele astfel pregătite au fost expuse la coroziune la acțiunea unor cicluri alternante abur-condens, într-o instalație pentru sterilizarea materialelor tehnico-sanitare, pentru timpi variind de la 24 de ore la 1416 ore. Parametrii aburului au fost: presiunea de 2,2-2,4 bari și temperatura de 180-200°C. Introducerea aburului s-a efectuat în 10 reprize a 30 minute fiecare în decursul a 24 de ore. În restul timpului probele s-au aflat sub acțiunea peliculei de apă rezultată din condensarea aburului.

Câte 4 probe paralele din fiecare tip s-au scos la intervale diferite, în decurs de 2 luni de experiment. După îndepărtarea produselor de coroziune, spălare și uscare, probele au fost

recântărite, determinându-se astfel pierderea în greutate,  $\Delta G$ , care raportată la suprafața a fost reprezentată grafic în funcție de timp.

### 3. REZULTATE SI DISCUȚII.

Curbele reprezentând variația pierderii în greutate a materialelor metalice studiate,  $\Delta G$  ( $\text{g}/\text{m}^2$ ), cu timpul de expunere,  $\tau$  (ore), au prezentat forma unei parabole, adică se supun legii parabolice generale, care în coordonate  $\Delta G$ - $\tau$ , ia forma similară ecuației 2, conform relației:

$$\Delta G^n = k_2 \tau \quad (7)$$

Desfășurarea coroziunii conform legii parabolice este confirmată, în toate cazurile studiate, de dependența liniară a reprezentărilor grafice  $\lg \Delta G$ - $\lg \tau$ , conform figurilor 2-5.

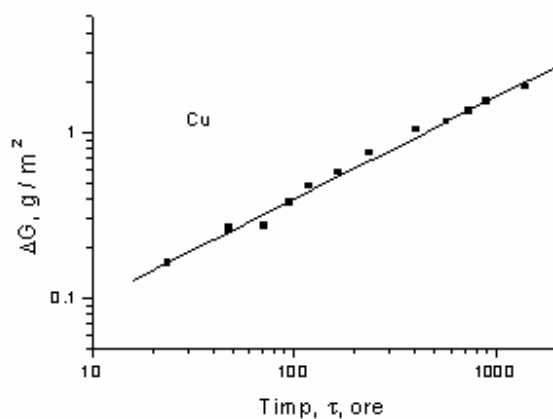


Fig. 2. Dependență liniară a coroziunii cuprului de timpul de expunere la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens. Coordonate logaritmice.

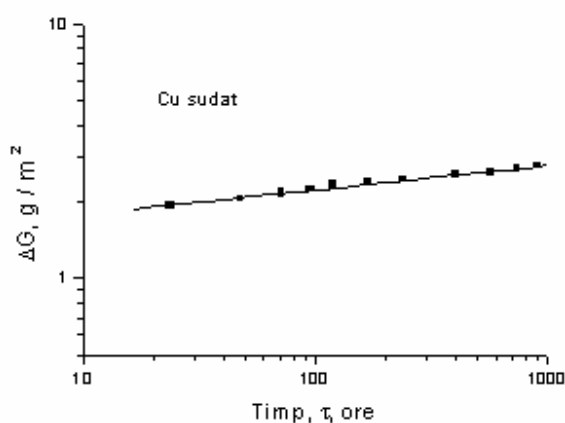
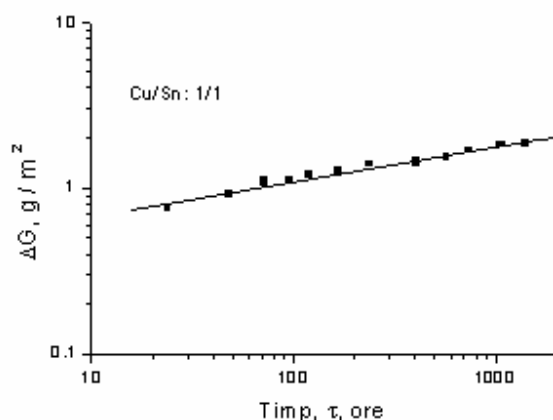


Fig. 3. Dependență liniară a coroziunii cuprului sudat cu alamă de timpul de expunere la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens. Coordonate logaritmice.

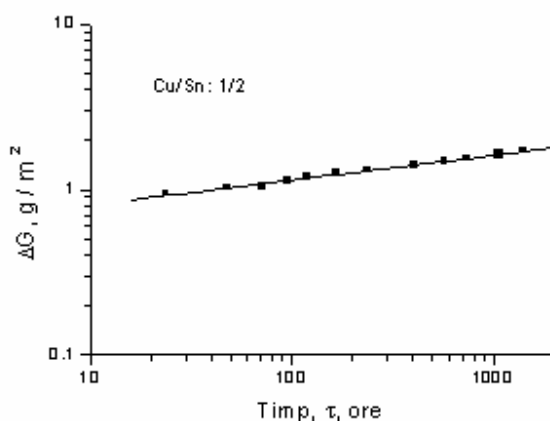


**Fig. 3. Dependenta liniara a corozunii cuprului acoperit complet cu staniu de timpul de expunere la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens. Coordonate logaritmice.**

Valorile parametrilor  $n$  și  $k_2$ , calculați în acord cu ecuația 5, precum și ecuația empirică de variație a coroziei cu timpul de expunere, corespunzătoare materialelor studiate sunt prezentate în Tabelul 1.

**Tabelul 1. Parametrii și ecuațiile empirice ale dependenței parabolice a coroziei de timpul de expunere**

Materialul	$n$	$k_2$	Ecuația
Cupru	1,62	0,22	$\Delta G^{1,62} = 0,22\tau$
Cupru sudat	10,38	39,48	$\Delta G^{10,38} = 39,48\tau$
Cu satant 1/1	4,83	0,0151	$\Delta G^{4,83} = 0,0151\tau$
Cu stanat 1/2	6,67	0,0231	$\Delta G^{6,67} = 0,0231\tau$
Cu sudat satant 1/2	6,35	0,23	$\Delta G^{6,35} = 0,23\tau$



**Fig. 4. Dependenta liniara a corozunii cuprului acoperit 1/2 cu staniu de timpul de expunere la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens. Coordonate logaritmice.**

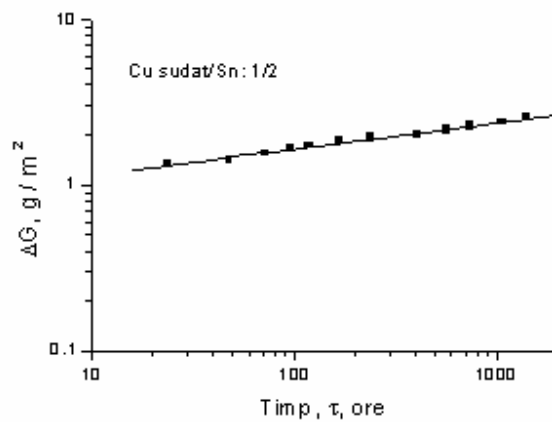


Fig. 5. Dependenta liniară a corozunii cuprului sudat acoperit pe o față cu staniu de timpul de expunere la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens. Coordonate logaritmice.

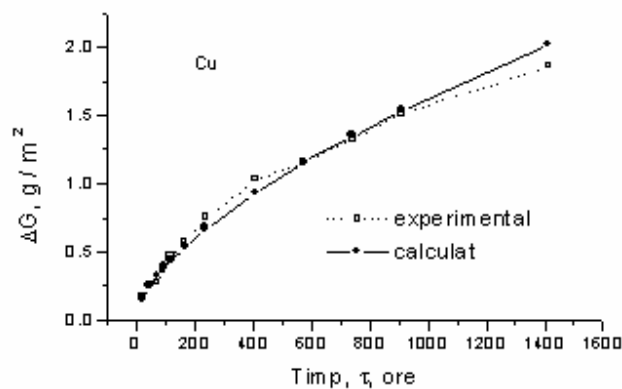


Fig. 7. Curbe experimentale și calculate pentru cupru expus la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens

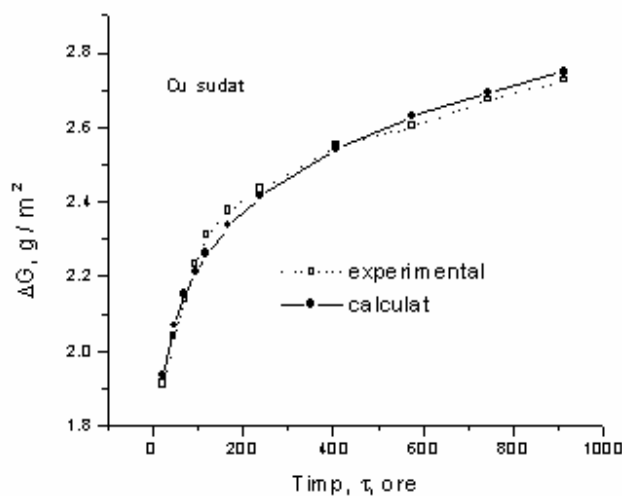


Fig. 8. Curbe experimentale și calculate pentru cupru sudat cu alamă, expus la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens

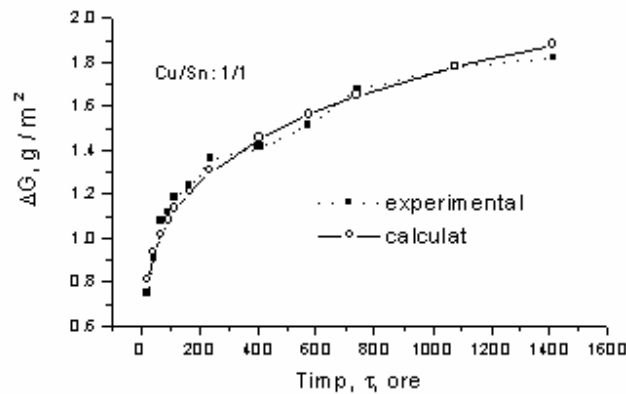


Fig. 9. Curbe experimentale și calculate pentru cupru acoperit complet cu staniu, expus la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens

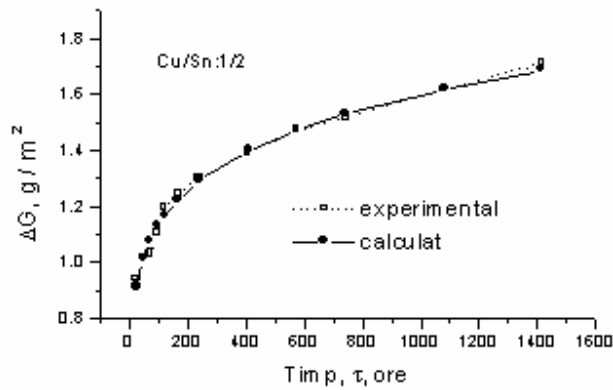


Fig. 10. Curbe experimentale și calculate pentru cupru acoperit cu staniu 1/2, expus la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens

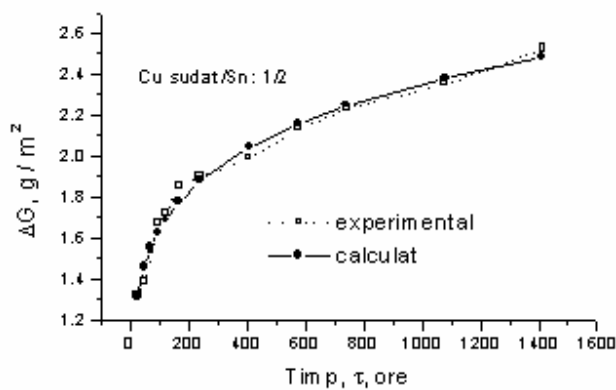


Fig. 11. Curbe experimentale și calculate pentru cupru sudat acoperit pe o față cu staniu, expus la cicluri alternante abur (2,2-2,4 bar și 190-200°C)-condens

Valabilitatea ecuațiilor empirice astfel deduse este confirmată de figurile 7-11, în care sunt prezentate curbele experimentale și calculate ale dependenței pierderii în greutate,  $\Delta G$ , de timpul de coroziune,  $\tau$ .

În acord cu figurile 7-11, există o foarte bună concordanță între curbele de variație a coroziunii, exprimată ca pierdere în greutate raportată la unitate de suprafață de timp de expunere a materialelor metalice studiate la acțiunea unor cicluri alternate abur-condens obținute experimental și cele calculate cu ajutorul ecuațiilor empirice deduse. Această concordanță confirmă desfășurarea coroziunii după legea parabolică generală, ceea ce sugerează că produsele de coroziune au efecte de frânare a procesului.

În cazul cuprului indicele parabolic  $n$  este mai mic decât 2 (indicele parabolei patrate), ceea ce presupune că filmul de coroziune nu este continuu, fapt constatat experimental. Suprafața corodată a cuprului a prezentat insule de produs de coroziune și metal neacoperit.

În cazul cuprului sudat, pe cordonul de sudură din alamă s-a depus un strat gros de produs de coroziune de culoare neagră, ca rezultat al unui proces de coroziune intens la începutul expunerii, care ulterior a avut un bun efect protector, susținut de indicele parabolic de valoare mare,  $n=10,38$ .

Se pare că stanarea cuprului are efecte benefice asupra rezistenței la coroziune a cuprului și a cuprului sudat, indicele parabolic  $n$  fiind semnificativ mai mare decât 2, ceea ce indică formarea de produse de coroziune pe suprafața materialelor stănate, cu proprietăți de frânare importante.

#### 4. CONCLUZII

Pe baza datelor experimentale asupra coroziunii cuprului, cuprului sudat cu alamă, cuprului acoperit complet cu staniu sau  $\frac{1}{2}$  și a cuprului sudat acoperit cu staniu pe o față, supuse acțiunii unor cicluri alternante abur/condens, s-au dedus ecuațiile empirice de variație a coroziunii în funcție de timp.

S-a stabilit că procesul de coroziune se supune în toate cazurile unei legi parabolice, având parametrii variabili, care depinde de natura metalului (Tabelul 1).

Curbele de variație a coroziunii în funcție de timp, obținute experimental și cele calculate cu ecuațiile empirice deduse au prezentat o foarte bună concordanță, suprapunându-se în cea mai mare parte (Fig. 7-11).

Ecuațiile empirice obținute pot fi utilizate pentru estimarea duratei de viață a materialelor studiate în condițiile experimentului.

#### Bibliografie

1. Badea, T., Ciura, G., Cojocar, A., "Coroziunea și controlul coroziunii", Ed. Matrixrom, București, 2000.
2. Constantinescu, M., Badea, T., "Coroziune și protecție anticorozivă", Editura Didactică și Pedagogică, București, 1978.
3. Badea, T., Popa, M., Nicola, M., "Știința și ingineria coroziunii", Editura Academiei Române, București, 2002.
4. Badea, T., Badea, G.E., Comportarea la coroziune a cuprului și a cuprului acoperit cu staniu în condițiile de funcționare a instalațiilor de sterilizare a materialelor tehnico-sanitare, Raport de cercetare la contractul CH104416, 2004.