

**UNIVERSITATEA DIN CRAIOVA**  
**FACULTATEA DE CHIMIE**

**REZUMATUL TEZEI DE DOCTORAT**

**STUDIUL MECANISMELOR DE INHIBARE A  
COROZIUNII OȚELULUI CARBON  
ÎN MEDII ACIDE**

**COORDONATOR ȘTIINȚIFIC:  
PROF. UNIV. DR. PREDĂ MIRCEA**

**DOCTORAND:  
FLOROIU (AGIU) MIHAELA**

Sistemul material metalic–mediu electrochimic activ prezintă instabilitate termodinamică, datorită valorii mari a entalpiei libere. De aceea, apare o tendință spontană de evoluție a sistemului spre starea caracterizată de valoarea minimă a entalpiei libere, respectiv spre starea în care metalul se găsește sub forma oxidată (oxizi, cloruri, sulfati). În aceste condiții materialele metalice prezintă o tendință naturală de a se degrada prin reacții electrochimice, ale căror viteze sunt mai mari sau mai mici, în funcție de natura lor, a mediului corosiv cu care vin contact și de condițiile fizico-chimice.

În industrie multe procese și operații tehnologice comportă participarea unor soluții acide care induc accelerarea procesului de evoluție spre starea de echilibru termodinamic a materialelor metalice. Implicația este că soluțiile acide manifestă o mare agresivitate electrochimică asupra fierului și aliajelor acestuia, determinând atât pierderi directe (se consumă cantități apreciabile de material metalic) cât și pierderi indirecte: diminuarea producției prin staționare, supradimensionarea din proiectare pentru prelungirea duratei de funcționare, cheltuieli însemnate cu repararea sau înlocuirea elementelor corodate, contaminarea produselor prin explozia sau avarierea neprevăzută a echipamentelor chimice. În consecință, pentru asigurarea durabilității materialelor metalice expuse se impune diminuarea sau chiar anularea agresivității mediilor acide.

Prođușii de coroziune se formează prin transferul electronilor periferici ai metalului către speciilor oxidante prezente în mediile acide. O modalitate de minimizare a vitezei procesului de dizolvare oxidativă constă în tratamentul mediului acid cu substanțe care pot acționa prin următoarele mecanisme:

- ☑ creșterea polarizării anodice sau catodice;
- ☑ promovarea apariției unui precipitat pe suprafața metalului;
- ☑ catalizarea formării unei pelicule pasivante stabile;
- ☑ diminuarea difuziei ionilor din soluție spre suprafața metalică;
- ☑ creșterea rezistenței electrice a suprafeței metalului.

Pentru realizarea protecției anticorozive s-au propus numeroase tratamente cu compuși anorganici și organici care datorită unor particularități privind distribuția densității electronice și geometria mediază formarea pe suprafața metalică a unui film aderent protector.

Eficiența inhibării proceselor corosive este strâns corelată cu proprietățile filmului superficial protector format pe suprafața metalică. Compoziția filmului este determinantă pentru eficiența protecției pe care o asigură. Aprecierea calității filmului protector se face prin evaluarea aderenței și compactității acestuia, care trebuie să aibă valori cât mai mari. Acțiunea protectoare a filmului situat la interfața metal/mediu agresiv mai depinde și de cât de bine este izolat electric.

Tema acestei teze, care este structurată în patru capitole, se circumscrie preocupărilor privind îmbunătățirea peliculelor pasivante în cazul coroziunii generalizate în soluție de HCl 1 M a oțelului carbon, compoziția acestuia fiind următoarea: C=0,1 %, Mn = 0,4 %, Si = 0,035 %, Cr = 0,3 %, iar restul până la 100 % este fier.

Având ca suport aspectele fenomenologiei coroziunii generalizate a oțelului carbon în medii acide pe care le relevă literatura de specialitate, am vizat:

⇒ valorificarea potențialului anticorosiv pe care-l posedă anumiți compuși anorganici și organici datorită modului în care configurația sterică și unii electroni din configurația atomică mediază și modulează interacțiunile necovalente (interacțiuni de tip fizic) și pe cele covalente (interacțiunile chimice);

⇒ clarificarea contribuției peliculei superficiale, rezultate din interacțiunea oțelului carbon cu mediu acid, la întârzierea reacțiilor electrochimice parțiale cu ajutorul spectrometriei Mössbauer.

Ne-am fixat trei direcții principale de studiu al comportamentului electrochimic pe care-l prezintă oțelul carbon în soluție de HCl 1 M:

- ◆ Calculul mărimilor electrochimice, cinetice și termodinamice corespunzătoare procesului de coroziune a oțelului carbon în soluție de HCl 1 M atât în prezența cât și în absența următorilor inhibitori:
  - **Polimolibdatul de amoniu (PMA);**
  - **N-ciclohexil benzotiazolsulfen amidei (NCBSA);**
  - **Disulfura de mercaptobenzotiazol (DMBT);**
  - **Poli (O-2-hidroxietil) amidonului (PETA).**
- ◆ Caracterizarea filmului superficial care conferă protecție împotriva coroziunii cu ajutorul spectrometriei Mössbauer și microscopiei electronice.
- ◆ Stabilirea corelației dintre eficiența acțiunii anticorozive a compușilor menționați și factori precum: *concentrația inhibitorului, temperatura soluției corosive, timpul de expunere al probei de oțel carbon la acțiunea soluției corosive.*

În cadrul primului capitol – INHIBITORI ȘI MECANISME DE COROZIUNE – sunt prezentate proprietățile care conferă unei substanțe capacitatea de a diminua semnificativ viteza reacției electrochimice generatoare a curentului de coroziune, asigurându-se astfel o protecție anticorozivă eficientă. De asemenea, sunt menționate și descrise detaliat clasele de inhibitori, precum și criteriile pe baza cărora se realizează clasificarea substanțelor inhibitoare. Sunt evidențiate și mecanismele prin care se frânează sau blochează evoluția spre starea de echilibru termodinamic a sistemului oțel carbon – soluție de HCl 1 M, explicând acțiunea inhibitoare. O atenție deosebită este acordată prezentării fenomenelor care se desfășoară la interfața metal/mediu agresiv.

Capitolul II – REZULTATE OBȚINUTE PE PLAN NAȚIONAL ȘI INTERNAȚIONAL PRIVIND COROZIUNEA OȚELULUI CARBON ÎN MEDII ACIDE ÎN ABSENȚA ȘI ÎN PREZENȚA INHIBITORILOR – conține fenomenologia coroziunii oțelului carbon atât în soluții acide neinhibate cât și tratate cu diverse substanțe inhibitoare.

Sunt prezentate rezultatele și metodele prin care s-a făcut evaluarea procesului de coroziune în numeroasele studii realizate atât pe plan național cât și pe plan internațional: metoda gravimetrică, metode electrochimice. Dintre metodele utilizate pentru determinarea parametrilor electrochimici, care permit caracterizarea procesului de coroziune, este tratată amplu cea care presupune măsurători ale impedanței. În cadrul acestui capitol este evidențiată și analizată influența temperaturii și timpului de expunere a probei de oțel carbon atacului corosiv.

În capitolul III – METODE DE TESTARE A COROZIUNII ȘI A EFICIENȚEI INHIBITORILOR ANTICOROSIVI – este inclusă descrierea principiilor care stau la baza metodelor (metoda gravimetrică, metode electrochimice: galvanostatică, potențiostatică) folosite pentru obținerea datelor experimentale necesare calculului parametrilor electrochimici. Capitolul mai conține prezentarea metodologiei de lucru pentru fiecare metodă în parte și aparatura utilizată.

O pondere importantă din structura capitolului III o are prezentarea ecuației ce exprimă faptul că viteza procesului de coroziune reprezintă contribuția celor doi termeni care corespund reacțiilor electrochimice parțiale (reacția anodică și reacția catodică), adică termenii anodic și catodic. Această dependență permite obținerea pe cale grafică a parametrului principal de coroziune ( $i_{cor}$ ) prin trasarea curbelor de polarizare semilogaritmice, atât pentru procesul anodic, cât și pentru procesul catodic. Extrapolarea segmentelor Tafel la potențialul de coroziune ( $\eta=0$ ) constituie o metodă experimentală eficientă pentru determinarea curentului de coroziune.

În cadrul capitolului III este descrisă amplu la nivel de principiu și aparatură spectrometria MÖSSBAUER, care a permis prin analiza suprafeței probei corodate de oțel carbon obținerea de informații privind mecanismul acțiunii inhibitoare. Ca metodă de testare a peliculei superficiale este prezentată și termogravimetria.

Capitolul final reprezintă partea de contribuții originale a tezei. Conține rezultatele obținute prin testarea celor patru inhibitori menționați și interpretarea corelativă a acestora. Evaluarea coroziunii oțelului carbon în soluție de HCl 1 M și testarea inhibitorilor s-a realizat prin tandemul metodei gravimetrice cu metode electrochimice. Morfologia filmului cu acțiune protectoare de la suprafața oțelului carbon a fost studiată cu ajutorul spectrometriei Mössbauer și microscopiei electronice, iar pentru evaluarea stabilității termice a acestuia s-a utilizat termogravimetria. Soluțiile acide corosive au fost analizate prin spectrometria UV-VIS atât înainte cât și după corodarea probei de oțel carbon.

În cazul fiecărui inhibitor s-a propus un mecanism de acțiune concordant cu parametrii cinetici, electrochimici și termodinamici obținuți prin prelucrarea grafică a datelor rezultate din măsurătorile gravimetrice și cele electrochimice. Datele cu relevanță pentru evaluarea eficienței protecției anticorosive sunt prezentate atât în formă grafică (care permite vizualizarea unei tendințe și tipul acesteia) cât și în formă tabelară (care oferă avantajul unei corelări mai ușoare a diverselor mărimi).

Studiile experimentale realizate au condus la următoarele concluzii:

❶ Coroziunea oțelului carbon în soluție de HCl 1 M tratată cu DMBT decurge cu viteze mici. Interacțiunea dintre moleculele inhibitorului și suprafața oțelului carbon este de natură chimică și conduce la formarea în mod spontan ( $\Delta G_{ads} = -32,96 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ), prin autoasamblare, a unui strat monomolecular orientat și bine ordonat.

Adsorbția chimică, respectând o cinetică de tip Langmuir, într-o proporție mare a DMBT-ului (constanta de adsorbție  $K = 13\ 800 \text{ mol}^{-1}\cdot\text{L}$ ) produce modificări importante la nivelul structurii stratului dublu electric.

Legăturile chimice care se stabilesc între suprafața metalică și inhibitor sunt puternice, datorită prezenței nucleului benzotiazolic și a atomilor de sulf în molecula DMBT-ului.

Stratul monomolecular rezultat pe suprafața oțelului carbon prin autoasamblare este impermeabil și compact, motiv pentru care obstrucționează apropierea anionilor clorură  $\text{Cl}^-$  de suprafața electrodului. În consecință, procesele faradice sunt restricționate de formarea stratului monomolecular.

Adsorbția chimică a moleculelor de inhibitor nu afectează mecanismul dizolvării fierului sau pe cel al reacției de depolarizare a hidrogenului.

Se mai poate prezuma că inhibitorul funcționează ca un ligand, determinând complexarea diferiților ioni metalici prezenți în oțelul carbon. Complecșii rezultați pe suprafața oțelului formează un strat pasiv stabil care blochează accesul agentului corosiv la centrul activi.

În cazul probelor imersate în soluție de  $\text{HCl}$  1 M conținând DMBT procesul de coroziune este considerabil încetinit, formându-se un compus al  $\text{Fe}^{3+}$  fără o orientare magnetică. Stratul pe care-l formează compusul are o grosime mai mică decât cel rezultat în cazul corodării în absența inhibitorului. Parametrii Mössbauer ai compusului în acest caz nu diferă foarte mult de cei determinați în cazul probelor corodate în absența DMBT. Astfel, considerăm că inhibitorul DMBT acționează ca un incipient „rust transformer” și favorizează formarea unui strat superficial compact.

Creșterea concentrației inhibitorului determină o inhibare a ambelor procese de electrod, dar densitatea curentului anodic scade mai mult comparativ cu densitatea curentului catodic (într-o măsură mai mare este inhibat procesul anodic). Această constatare demonstrează faptul că prezența inhibitorului frânează procesul de dizolvare anodică și totodată întârzie avansarea reacției de depolarizare a hidrogenului.

Eficiența DMBT-ului crește odată cu creșterea concentrației sale în soluția de  $\text{HCl}$  1 M, obținându-se un maxim (82,2 %) la o concentrație de 0,4 mM, foarte apropiată de cea rezultată din măsurătorile gravimetrice (84,7 %).

② Prezența inhibitorului NCBSA în soluția de HCl 1 M determină întârzierea coroziunii generalizate a oțelului carbon, un posibil mecanism al protecției anticorosive presupunând adsorbția chimică a NCBSA pe suprafața oțelului carbon cu formarea unui strat compact și stabil.

Capacitatea de adsorbție a inhibitorului pe suprafața metalică este și o consecință a efectului mezomer care conduce la apariția unui amfion capabil să reacționeze cu suprafața metalică. Efectul mezomer apare datorită perechilor de electroni neparticipanți pe care-i posedă atomii de sulf și azot din catena laterală. Restul moleculei inhibitorului contribuie la creșterea grosimii stratului de adsorbție.

Mecanismul trecerii fierului în soluție sub formă de ioni nu este modificat de procesul adsorbției chimice a NCBSA.

Un alt mecanism plauzibil al acțiunii inhibitoare ar fi complexarea diferiților ioni metalici din compoziția oțelului carbon de către NCBSA, consecința directă fiind formarea unor pelicule pasivante stabile la suprafața metalică.

Viteza cu care se degradează straturile de coroziune formate prin utilizarea de soluții de HCl 1 M inhibitate cu NCBSA (0,019 mg/min) este de aproximativ patru ori mai mică decât viteza de degradare a straturilor de coroziune rezultate la folosirea de soluții neinhibitate (0,072 mg/min).

Pierderea de masă din cauza degradării stratului de coroziune la creșterea temperaturii cu 1 °C este mai mare în cazul corodării oțelului carbon cu soluție neinhibată de HCl 1 M (1,39 μg / °C pentru soluția neinhibată și 0,42 μg / °C pentru soluțiile inhibitate).

Potențialul de coroziune al oțelului carbon se deplasează spre valori mai pozitive pe măsură ce concentrația NCBSA în soluția de HCl 1 M crește, ceea ce înseamnă că densitatea curentului de coroziune scade odată cu creșterea concentrației de inhibitor.



NCBSA întârzie avansarea reacției de depolarizare a hidrogenului, dar frânează într-o măsură mai mare reacția electrochimică anodică.

NCBSA este un inhibitor mai puțin eficient comparativ cu DMBT-ul.

③ Adaosul de PETA mediului corosiv are ca efect scăderea semnificativă a vitezei de coroziune, implicit o diminuare apreciabilă a densității curentului de coroziune. Efectul este consecința formării unor pelicule pasivante stabile la suprafața metalică prin complexarea de către PETA a diferiților ioni metalici existenți în compoziția oțelului carbon.

PETA determină o protecție anticorosivă foarte mare a oțelului carbon (eficiența este mai mare de 91 %) datorită stratului compact și stabil pe care-l formează prin adsorbție chimică pe suprafața metalică.

În prezența PETA polarizarea anodică deplasează potențialele în direcție pozitivă, iar supratensiunile anodice cresc. Pe de altă parte, polarizarea catodică deplasează potențialele în direcție negativă.

Potențialele de coroziune cresc odată cu creșterea concentrației de PETA.

Deplasarea potențialelor de coroziune în direcție pozitivă este asociată cu scăderea densității curenților de coroziune. În consecință, PETA se comportă ca un inhibitor în soluție de HCl 1 M.

Creșterea concentrației de PETA conduce la scăderea densității curenților de coroziune, respectiv la creșterea eficienței de inhibare. Astfel pentru o concentrație a PETA de  $5 \cdot 10^{-5}$  M se obține o eficiență de inhibare a coroziunii oțelului carbon în HCl 1 M de 99 %.

④ Soluția de HCl 1 M tratată cu PMA are asupra oțelului carbon un efect corosiv mult diminuat, ceea ce denotă că prezența PMA determină o întârziere semnificativă a procesului de coroziune.

Procesul de coroziune în prezența inhibitorului PMA se produce după același mecanism pe care îl urmează în absența inhibitorului, energiile de activare corespunzătoare proceselor de coroziune în absența și în prezența inhibitorului sunt aproximativ egale (55 kJ/mol – 60 kJ/mol).

Polarizarea anodică a electrodului de oțel carbon în soluția de HCl 1 M conținând inhibitorul PMA a evidențiat o micșorare a densității curentului de coroziune, variația acestuia fiind direct proporțională cu concentrația inhibitorului. Scăderea densității curentului de coroziune este asociată cu o deplasare semnificativă a potențialului de coroziune spre valori mai puțin negative (valori mai pozitive). Faptul sugerează că inhibitorul acționează cu precădere asupra procesului anodic, pe care-l întârzie într-o proporție mai mare.

Fază inițială a coroziunii presupune formarea unui film superficial constituit în principal dintr-un amestec de ferihidrit Fe(III) și FeOOH ( $\alpha$  și/sau  $\gamma$ ) care nu prezintă structura cristalină și nici ordonare magnetică. În stadiul premergător apariției fazelor cristaline se formează un strat cu structură de gel, constituit din oxihidroxizi de fier relativ stabili care ulterior în funcție de condițiile de coroziune trec în oxihidroxizi  $\alpha$  și/sau  $\gamma$  FeOOH și apoi în oxizi de fier (Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>).

Inhibitorul PMA acționează ca un „rust transformer” care favorizează formarea unui strat superficial compact, fapt pe care-l relevă analiza prin spectrometrie Mössbauer a suprafeței oțelului carbon expus atacului corosiv al soluției de HCl 1 M inhibate cu PMA.