

PROTECȚIA CATODICĂ CU ANOZI DE SACRIFICIU

Principiul lucrării:

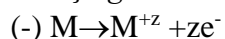
Protecția catodică cu anodi de sacrificiu este o metodă de protecție (electrochimică) împotriva coroziunii ce se aplică construcțiilor metalice în contact cu solul, apa marilor, sau atmosfera (conducte de oțel pentru transportul fluidelor, stâlpi metalici de susținere, rezervoarele, cazanele, coloanele de extracție, cablurile etc.). Protecția catodică constă în modificarea potențialului de coroziune al sistemului metalic de protejat *spre valori atât de negative*, încât coroziunea să nu mai poată avea loc.

Protecția catodică cu anodi de sacrificiu se realizează practic prin fixarea pe suprafața metalică de protejat a unor bare, plăci, benzi metalice speciale, denumite anodi de sacrificiu, sau anodi solubili, sau anodi activi. Anozii de sacrificiu sunt alcătuiți dintr-un metal sau aliaj cu potențial de coroziune în mediul dat mai negativ decât al metalului de protejat. De exemplu, pentru protecția sistemelor pe bază de Fe se folosesc Zn, Al, Mg și aliajele lor.

Reacțiile chimice în coroziunea cu depolarizare de hidrogen sunt:

În medii acide:

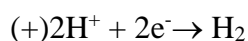
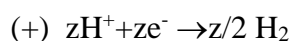
Reacții generale



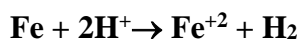
Exemplu



Reacție de ionizare a metalului (oxidare)



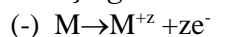
Reacție de depolarizare (reducere)



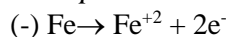
Reacție globală

În medii neutre și alcaline:

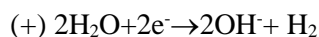
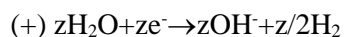
Reacții generale



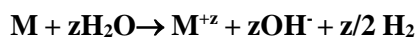
Exemplu



Reacție de ionizare a metalului (oxidare)



Reacție de depolarizare (reducere)

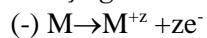


Reacție globală

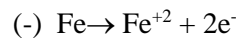
Reacțiile chimice în coroziunea cu depolarizare de oxigen sunt:

În medii acide:

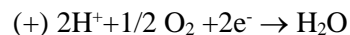
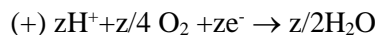
Reacții generale



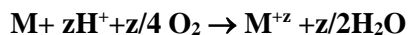
Exemplu



Reacție de ionizare a metalului (oxidare)



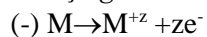
Reacție de depolarizare (reducere)



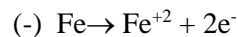
Reacție globală

În medii neutre și alcaline:

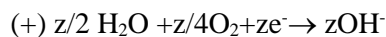
Reacții generale



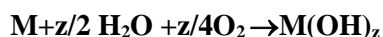
Exemplu



Reacție de ionizare a metalului (oxidare)



Reacție de depolarizare (reducere)



Reacție globală

Eficiența protecției catodice cu anodi de sacrificiu este asigurată de menținerea constantă a potențialului de protecție impus. Controlul protecției catodice se realizează prin măsurarea potențialului de coroziune al sistemului metalic de protejat față de un electrod de referință prin intermediul unui voltmetru electronic.

Scopul lucrării: în lucrarea experimentală se vor măsura cu un voltmetru electronic tensiunile electromotoare (t.e.m.) ale fierului neprotejat și ale Zn, Al, Cu suprapuse pe rând pe fier față de electrodul de referință Ag/AgCl. Comparând semnele și valorile potențialului de electrod al fierului și al fierului legat cu Zn, Al și Cu față de electrodul de referință se va pune în evidență ce metale pot fi utilizate ca anodi de sacrificiu.

Aparatură și substanțe:

Aparatură: electrozi de Fe, Cu, Zn, Al și electrodul de referință Ag/AgCl, voltmetru;

Substanțe: medii corozive (acid, neutru și alcalin)

Modul de lucru:

- plăcuțele (electrozii) de Zn, Fe, Al, Cu se curăță cu hârtie de șmirghel înaintea fiecărei măsurători;
- se alcătuiesc următoarele pile galvanice de coroziune:

Fe/mediu coroziv//electrod de referință

Fe+M /mediu coroziv//electrod de referință

unde: M - Zn, Fe, Al, Cu, iar mediul coroziv - NaCl 1%, NaOH 0,1N, H₂SO₄ 0,1N

Pilele galvanice de mai sus se realizează introducând electrodul de Fe și electrodul de referință în vasul conținând soluția corozivă. Electrozii pilei electrice se leagă la bornele aparatului de măsură, astfel încât t.e.m. să fie pozitivă.

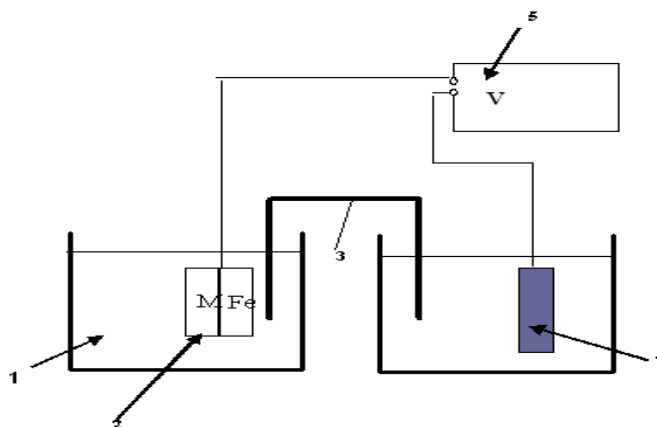


Fig. 1. 1 – celula electrolică; 2 – M – Zn, Al sau Cu; 3 – punte electrolitică; 4 – electrod de Ag/AgCl; 5 - multimetru

Se notează pentru fiecare pilă electrică indicată de tabel mărimea tensiunii electromotoare, (E_{exp}), după două minute când se atinge o valoare relativ constantă.

Calcule și rezultate

Se calculează potențialul de electrod al fierului și al sistemului Fe+Zn, Fe+Al, Fe+Cu, pe baza relației:

$$E_{exp} = \epsilon_+ - \epsilon_- = \epsilon_{\text{electrod de referință}} - \epsilon_{\text{sistem metalic}}$$

$$\epsilon_{Ag/AgCl} = 0,266 \text{ V}$$

$$\epsilon_{\text{sis.met.}} = 0,266 - E_{exp}$$

Rezultatele obținute din măsurătorile experimentale și din calcule se înscriu într-un tabel conform modelului:

Pila galvanică de coroziune	E(V) (E _{exp})	Potential coroz. E _{sistem} (V)	Zn, Al, Cu poate (nu poate) fi anod de sacrificiu
(-)Fe/NaCl// AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Cu/NaCl// AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Zn/NaCl// AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Al/NaCl// AgCl/Ag (+)			
(-)Fe/H ₂ SO ₄ // AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Cu/H ₂ SO ₄ // AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Zn/H ₂ SO ₄ // AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Al/H ₂ SO ₄ // AgCl/Ag (+)			
(-)Fe/NaOH// AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Cu/NaOH// AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Zn/NaOH// AgCl/Ag (+)			
(-)Fe+Al/NaOH// AgCl/Ag (+)			

Interpretarea rezultatelor: Dacă potențialul sistemului metalic Fe + alt metal (Zn,Cu,Al) este mai negativ decât potențialul Fe, într-un mediu coroziv dat, atunci metalul cu care s-a asociat Fe este anod de sacrificiu. În caz contrar, metalul de asociere nu este anod de sacrificiu. De asemenea, în funcție de valoarea potențialului sistemului metalic (Fe + alt metal) se apreciază care metal este cel mai bun protector pentru Fe, într-un mediu coroziv dat.

Probleme

1. Să se scrie reacțiile de ionizare pentru metalul de protejat (Fe) și pentru sistemul protejat Fe+M/mediu coroziv, în care M este Zn, Mg, Al, reacțiile de reducere pentru coroziunea cu depolarizare de hidrogen și oxigen în mediu neutru, alcalin și acid.

2. Care din următoarele metale sunt recomandate pentru a fi folosite ca anod de sacrificiu pentru a proteja împotriva coroziunii conductele de Fe îngropate în pământ: a) Al; b) Mg; c) Na; d) Pb; e) Ni; f) Zn.

Scrieți reacțiile de coroziune care au loc pentru fiecare caz în parte. Se cunosc potențialele standard:

$$\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V; \varepsilon_{Al^{3+}/Al} = -1,66V; \varepsilon_{Mg^{2+}/Mg} = -2,37V; \varepsilon_{Na^{+}/Na} = -2,7V; \varepsilon_{Pb^{2+}/Pb} = -0,13V;$$

$$\varepsilon_{Ni^{2+}/Ni} = -0,23V; \varepsilon_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V;$$

3. Pentru a proteja fierul de coroziune în mediul acid se fixează pe suprafața lui o bară de zinc.

a) scrieți reacțiile care au loc înainte și după fixarea barei de zinc;

b) calculați cantitatea de fier corodată până la folosirea barei de zinc, presupunând că volumul de gaz degajat (c.n) poate reduce 3,54 g ZnO.

4. Se dau metalele Cu (+ 0,34 V), Ni (- 0,23 V), Zn (-0,76V). Precizați care din aceste metale conferă oțelului cea mai bună protecție anticorozivă. Motivați și scrieți reacțiile care au loc pentru oțelul protejat aflat într-o soluție de NaCl.

5. Câte grame de Fe se corodează într-un mediu acid dacă în urma reacției se degajă un volum de 11,2 L H₂ în condiții normale. Scrieți reacțiile ce au loc la electrozi. Recalculați cantitatea de Fe corodată dacă Fe este protejat cu Zn (motivați răspunsul prin reacții la electrozi) M_{Fe}= 56 g, $\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$; $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$.

6. Zn și Al pot fi folosiți drept anodi de sacrificiu pentru Fe. Arătați care dintre cele două metale este mai indicat a fi folosit pentru protecția Fe în mediu acid (având drept electrod de referință electrodul de Ag/AgCl). Indicați reacția globală de coroziune pentru fiecare caz în parte.
7. Se consideră următoarele cupluri redox introduse în mediu apos. Indicați cuplul în care fierul se va coroda mai rapid: a) Fe – Cu; b) Fe – Zn; c) Fe – Mg; d) Fe – Cd. Indicați care dintre aceste cupluri oferă cea mai bună protecție fierului. Argumentați răspunsul.
 $\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$; $\varepsilon_{Cu^{2+}/Cu} = +0,34$; $\varepsilon_{Mg^{2+}/Mg} = -2,37V$; $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$; $\varepsilon_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402V$;
8. O conductă subterană de fier este acoperită cu un strat de cupru. Să se specifice ce rol are stratul de cupru. Să se scrie reacțiile care au loc în momentul fisurării stratului de cupru.
9. O piesă de fier expusă coroziunii atmosferice este acoperită cu un strat protector de zinc care s-a fisurat. Să se scrie reacțiile care au loc și să se facă aprecieri asupra piesei de fier.
10. Câte grame de Cd se corodează într-un mediu acid dacă în urma reacției se degajă un volum de 33,6 L H₂ în condiții normale. Scrieți reacțiile ce au loc la electrozi. Recalculați cantitatea de Cd corodată dacă Cd este protejat cu Zn (motivați răspunsul prin reacții la electrozi) $M_{Fe} = 56$ g, $\varepsilon_{Cd^{2+}/Cd} = -0,402V$; $\varepsilon_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44V$; $\varepsilon_{Zn^{2+}/Zn} = -0,76V$.