

ASPECTE TEORETICE ALE FENOMENULUI DE COROZIUNE A METALELOR

Valentin Lucian PREDA*

Coroziunea metalelor este un subiect cu o mare însemnătate pentru conservarea obiectelor metalice descoperite în timpul săpăturilor arheologice, și care aparțin muzeelor și colecțiilor particulare. Spre deosebire de obiectele moderne de metal, care trebuie să se conformeze diferitelor standarde industriale, antichitățile și obiectele de artă metalice trebuie să fie protejate împotriva agenților care le deteriorează, astfel încât să fie conservate pentru studiu și observație.

Prin noțiunea de *coroziune* se desemnează în general un proces nedorit de distrugere a metalelor prin reacția chimică și electrochimică cu mediul înconjurător.

Procese de coroziune asupra obiectelor de artă nu se deosebesc în esență de cele asupra metalelor folosite în domeniul tehnic – industrial. În privința combaterii acestui fenomen în practica acțiunilor de conservare și restaurare trebuie, totuși, abordate niște soluții mai speciale¹ care să țină cont și de felul obiectului artistic, de fundalul istoric, de împrejurările mediului de zacere și al descoperirii, și de nuanțatele procese tehnologice de obținere.

Coroziunea poate fi considerată ca un proces invers, care face ca obiectul finit să se reîntoarcă la unul sau mai multe tipuri de minereu, starea minerală fiind cea mai stabilă pentru metal. Sub acțiunea apelor de infiltrație, a oxigenului și a diverselor molecule chimice metalul va avea tendința naturală de a se reîntoarce la starea de minereu, care este cea mai stabilă pentru el². Cheltuiala de energie utilizată pentru a reduce mineralele, cunoscute tehnic ca minereuri, la metale, demonstrează că acestea sunt termodinamic instabile, astfel încât ele tind să elibereze energie liberă, cu scopul de a dobândi structura stabilă a compușilor cu elemente nemetalice. Acest proces denumit coroziune (când substanța rămâne pe metal), sau eroziune (când ea se pierde), teoretic trebuie să aibă loc până la dispariția completă a metalului, dar în realitate se petrece rar. Acest fapt este o consecință a corelării diferiților factori care controlează coroziunea. Influența lor asupra vitezei deteriorării metalelor este de obicei complicată,

* Expert restaurator metale la Muzeul Național al Marinei Române.

¹Bauer, W.P., *Corrosion on copper alloys - Examples from the conservation activity on ethnological objects*, Ottawa, 1987.

² Mourey, W., *Conservarea antichităților metalice de la săpătură până la muzeu*, Editura Tehnică, București, 1998.

dar luați pe rând în termenii substanțelor solide, acești factori au fost deja subiectul multor studii.

Există două clase de *reacții ale solidelor*. Una dintre ele se referă la reacțiile care au loc în interiorul solidului, cealaltă privește reacțiile care se petrec la suprafață. Prima include transformările cristalului unei substanțe solide, ca de exemplu, sublimarea, topirea, polimorfia, calcinarea, etc., unde cea din urmă – importantă pentru această discuție – cuprinde trei schimbări ale contactului, adică: solid-gaz, solid-lichid, solid-solid. Structura tridimensională a unui corp solid este întreruptă de granițele superficiale ale acestui corp. Unitățile rețelei cristaline formează astfel o față cu multe defecte de rețea și atomii care se întâmplă să fie pe o astfel de suprafață posedă valențe nesaturate, care duc la atragerea ionilor sau atomilor din mediul înconjurător. Dacă unitățile absorbite sunt aceleași ca și cele care formează rețeaua, cristalul crește. Dacă ele sunt de un tip diferit, dar aproape de aceeași dimensiune, saturarea valențelor libere proiectate de la solid ea atinge fără schimbarea modului de creștere a cristalului³.

Deoarece mediile înconjurătoare normale sunt aerul și apa, modul cel mai obișnuit de a satura valențele libere ale unui corp solid este prin adsorbție, pe suprafața sa, a moleculelor de oxigen sau de apă. Multe dintre corpurile solide sunt, prin urmare, acoperite de strat de oxid sau de hidroxid.

Suprafețele cristaline cu atomi saturați pot să mai absoarbă atomi sau ioni străini, acest proces fiind cunoscut ca *adsorbție fizică*.

Datorită adsorbției fizice și chimice, un metal va ajunge acoperit fie cu substanță lichidă, fie gazoasă, totul în funcție de mediul său înconjurător.

Dacă pe un metal se adsorb atomi nemetalici, și dacă afinitatea lor pentru electroni este mai mică decât funcția de lucru a metalului, electronii vor părăsi metalul și vor penetra în adsorbat.

Din punct de vedere electrochimic, un astfel de schimb de electroni este partea esențială a proceselor de oxidare și reducere. Ca urmare, oxidarea și reducerea nu pot apărea independent, ele apărând totdeauna împreună.

Oxidarea și acoperirea cu filme de oxizi - expuse gazelor corozive, multe metale dobândesc un film de produși de reacție solizi; prin urmare difuzia gazelor prin astfel de filme este factorul determinant de viteză a reacției.

S-a arătat că la temperaturi mari, aproape toate metalele reacționează cu gaze și lichide corozive și că dependența de temperatură a vitezei acestor reacții este mai mică, astfel încât la temperaturi joase, de asemenea, formarea și creșterea unui film trebuie să se petreacă rapid, cu condiția ca

³ Licea, I., *Fizica metalelor*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1986.

structura filmului să nu mărească împiedicarea difuziei, și astfel să încetinească reacția.

Un film dezvoltat de gazele reactive pe o suprafață metalică manifestă o serie de culori. Ele se datorează interferenței între lumina reflectată de suprafețele exterioare și interioare a filmului. În acest mod oxigenul acționează asupra suprafețelor metalice curate producând *oxizi*.

Timpul necesar pentru formarea primului strat de film de oxizi, precum și timpul considerat pentru dezvoltarea unui film vizibil în aer uscat și la temperatura camerei, sunt cunoscute pentru diferite metale.

Diversitatea evidentă a vitezelor de creștere a filmului a fost studiată, și pe baza datelor experimentale s-a găsit că metalele care tind să reacționeze cu gazele dezvoltă filme cu o viteză constantă de creștere numai când volumul produșilor de reacție este mai mic decât volumul de metal consumat pentru a le produce.

Viteza de oxidare - la presiune atmosferică, multe metale se oxidează și se acoperă cu filme de oxizi în conformitate cu următoarele legi: *lineară*, *parabolică* și *logaritmică*, fiecare lege având parametri proprii.

Metalele care se supun legii lineare se oxidează complet. La temperatura camerei și la temperaturi mai mici decât acestea, oxidarea altor metale urmează legea logaritmică. Filmul se îngroașă la început, dar în curând se încetinește și eventual, își încetează extinderea.

Chiar la temperatură mică metalele absorb gaze și vapori⁴ și de îndată ce există un monostrat de oxigen pe suprafața metalului, se stabilește un câmp electric în strat și acesta este suficient pentru a genera un curent staționar de ioni spre afară. Ionii metalici reacționează cu cantitatea de oxigen deja redusă la formă ionică de către difuzia anterioară a electronilor și produc un strat de oxid. Noi molecule de oxigen sunt adsorbite și suferă același tratament ca și primul monostrat, în acest mod oxidarea fiind continuată.

La început îngroșarea filmului este rapidă, dar curând urmează încetinirea și oprirea finală, așa cum cere legea logaritmică. În acest mod se produce un material cristalin, adică stratul de oxid, și orientarea sa în raport cu structura cristalină a metalului determină dacă el va fi capabil de protecție sau nu. Dacă atomii de metal în planul oxidului sunt potriviți în metal, zgura este protectoare. Dacă nu sunt potriviți, neregularitățile în coincidența rețelelor oxidului și metalului vor da naștere nepotrivrării. Dacă

⁴ Cabrera, N., Mott, N. F., *Theory of the oxidation of metals. Reports on Progress in Physics*, 1949.

nepotrivirea depășește 10%, tensiunea de nepotrivire nu poate fi tolerată de stratul de oxid; acesta din urmă se desprinde și are loc o creștere ulterioară.

După ce primul monostrat de oxigen a fost adsorbit pe o suprafață metalică și filmul de oxid a început să crească, adsorbția ulterioară a oxigenului pe granița de oxid/atmosferă se petrece într-un mod complex. Moleculele de oxigen adsorbite atrag electroni din filmul de oxid și, prin urmare, dau naștere unor pături pozitive în acesta. Aceasta din urmă controlează viteza de oxidare și, la temperatura camerei, permite ca filmul de oxid să dobândească o grosime considerabilă.

În plus, faptul că la diferite temperaturi metalele își dezvoltă filmele lor de oxizi de grosimi determinate de diferite legi, diferitele metale se vor oxida la temperaturi comparabile în mod diferit. Metalele alcaline, având o afinitate puternică pentru oxigen, se comportă așa cum sunt determinate de caracterul filmelor de oxizi.

Dacă metalul nu are nici o afinitate pentru oxigen, la temperatura considerată, oxidul nu se formează - se descompune în metal și oxigen, pentru a-și micșora energia sa liberă. Astfel de metale sunt cunoscute ca nobile.

Filmul de oxid crescut pe o suprafață metalică precum o structură de strate se prezintă în modul următor: stratul cel mai de sus constă din oxid pur, urmat de un strat de granule metalice, acoperite de oxid, care este extrem de rezistent la atacul chimic. Al treilea strat conține fragmente din structura cristalină deteriorată a metalului ce sunt nerezistente d.p.d.v. chimic. Zona metalului neschimbat este ultima zonă. Filmele de oxid invizibil pentru care valoarea Q este mai mare ca unitatea trebuie să fie foarte protectoare față de atacul oxigenului. În raport cu alte gaze corozive, totuși filmele de oxizi sunt rezistente, dacă ele conduc numai electroni, dar sunt ușor distruse, dacă conductivitatea lor are un caracter electrolic⁵.

Formele de manifestare ale coroziunii. Coroziunea metalelor poate îmbrăca multiple forme de manifestare; cauza este totuși în toate cazurile aceeași. Punctul de plecare al tuturor felurilor de coroziune constă în instabilitatea termo-dinamică a metalelor: metalul corodat are tendința de a se preschimba pe baza legilor termo-dinamice într-o substanță chimică cu un grad inferior de energie, stadiu în care metalul se află la început. Pentru extragerea metalelor din minereurile lor, trebuie consumată o anumită cantitate de energie. Cu cât a fost mai mare energia necesară pentru această transformare, cu atât metalul va încerca mai violent să se reîntoarcă în starea lui inițială, prin fenomenul de coroziune. Acele metale care se găsesc în

⁵ Trușculescu, M., *Studiul metalelor*, Editura Didactică și Pedagogică, 1977.

natură în formă nativă (metalele nobile ca platina și aurul) sunt mai rezistente la coroziune decât acelea care au fost extrase printr-un mare consum energetic (ex. fierul) acestea din urmă fiind deci mai expuse coroziunii.

Făcând abstracție de atacul chimic care are loc doar în anumite condiții relevante pentru tehnică, transformarea metalelor se datorează mediilor de degradare și mecanismelor reactive care acționează:

- sub influența condițiilor mediului înconjurător în aerul atmosferic, în variațiile de temperatură și de umiditate, și prin participarea impurităților aerului,

- în apa mărilor,
- în pământ (la descoperiri arheologice).

Acești trei parametri sunt hotărâtori pentru apariția coroziunii asupra bunurilor culturale metalice, astfel apa, umiditatea, oxigenul din aer și ioni agresivi ai sărurilor joacă un rol covârșitor.

Degradările corozive ce se întâlnesc la metale prezintă forme și intensități diferite, lucru datorat în primul rând naturii materialului și a agentului coroziv; acestea diferă de la un obiect muzeal la altul. Astfel, oxigenul este dăunător fierului sau altor metale cu care formează pături de oxizi cu un volum mai mare sau mai mic decât cel al materialului degradat, în timp ce, în cazul aluminiului, cuprului și aliajelor lor, apariția unei pelicule de oxid propriu constituie o barieră contra coroziunii.

Tot astfel, în cazul aceluiași material metalic, nu este indiferent faptul că atacul este produs de oxigen sau de către gazele agresive din atmosfera poluată industrială.

Dacă se suprapune însă peste acțiunea O_2 cea a gazelor acide (SO_2 , SO_3 , HCl etc), efectul produs este cu atât mai accentuat, cu cât atacul ultimelor împiedică acțiunea unei pături protectoare care ar apărea ca urmare a acțiunii oxigenului.

Un mod de a clasifica degradările corozive le împarte în procese care produc o peliculă solidă de produși de coroziune la suprafața materialului și în altele la care nu apare aceasta peliculă.

Această diminuare a vitezei de oxidare poate avea diferite cauze. Important de reținut e faptul că temperatura până la care relația respectivă este valabilă depinde de natura metalului și de starea suprafeței lui.

Se spune despre un material metalic că este pasiv față de un anumit compus chimic, atunci când materialul are o tendință redusă să reacționeze cu acesta. Gradul de pasivitate depinde de natura materialului ca și de acțiunea mediului coroziv.

La cea mai mare parte dintre materialele metalice, pasivitatea⁶ se datorează formării unei pături aderente și continue de oxid protector. În unele cazuri este greu sau deloc vizibilă (aluminiiu, crom etc.).

Fiind numai o scurtă trecere în revistă a etapelor procesului de coroziune, departe de a fi un studiu complet, lucrarea descrie noțiunile de bază ale fenomenului, sub motto-ul sugestiv - „Este important de știut că încercând să preservăm obiectele pentru mult timp, dacă nu pentru totdeauna, noi luptăm cu una din cele mai persistente forțe ale naturii – entropia – tendința întregii materii pentru reîntoarcerea în haos”.⁷

THEORETICAL ASPECTS ABOUT THE COROSION OF METALS

-abstract-

Key words: corrosion, conservation, metal, oxidation.

Some aspects of the corrosion process of metals are presented in this paper briefly explaining the main mechanisms and stages of the phenomenon.

BIBLIOGRAFIE

- Bauer, W.P., *Corrosion on copper alloys - Examples from the conservation activity on ethnological objects*, Ottawa, 1987
- Cabrera, N., Mott, N. F., *Theory of the oxidation of metals. Reports on Progress in Physics*, 12, 1949
- Colan, H., *Studiul Metalelor*, Editura Didactica si Pedagogica, București, 1983
- Hățăărăscu, O., *Din trecutul metalelor*, Editura Tehnică, București, 1981
- Licea, I., *Fizica metalelor*, Editura Științifică și Enciclopedică, București, 1986
- Rădoi, M., Deciu, E., *Mecanică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981
- Mourey, W., *Conservarea antichităților metalice de la săpătură până la muzeu*, Editura Tehnică, București, 1998

⁶ Rădoi, M., Deciu, E., *Mecanică*, Editura Didactică și Pedagogică, București, 1981.

⁷ Appelbaum, B. *Guide to environmental protection of collections*, Connecticut, 1991.

- Plenderleith, H. J., *The Conservation of Antiquities and Works of Art*, London, 1956
- Salvi A., *Meteo e metalli. Conservazione e restauro delle sculture all'apperto. Dal Perseo all'arte contemporanea*, Firenze, 2007
- Appelbaum, B., *Guide to environmental protection of collections*, Connecticut, 1991