

COROZIUNE ȘI PROTECTIE ANTICOROZIVĂ

CORROSION AND ANTICORROSIVE PROTECTION



VOLUMUL VI, ANUL 2011, NR. 3

ISSN 1842-0346



CORROSION AND ANTICORROSIVE PROTECTION

revistacpa.utcluj.ro



SCOPUL REVISTEI: protejarea oamenilor, bunurilor și a mediului înconjurător împotriva efectelor coroziunii

Revista de "COROZIUNE ȘI PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ" este editată de S.C BETAK S.A. BISTRIȚA, în colaborare cu UNIVERSITATEA TEHNICĂ DIN CLUJ-NAPOCA, catedra de INGINERIA PROCESĂRII MATERIALELOR.

Colegiul de redacție:

Editor: **S.C. BETAK S.A. Bistrița**

Director: **fiz. Caius BULEA**, director general al S.C BETAK S.A. Bistrița

Director adjunct: **prof. dr. ing. George VERMEȘAN**

Redactor șef: **conf. dr. ing. Horațiu VERMEȘAN**

Redactor șef adjunct: **dr. chim. Ernest GRUNWALD**

Comitetul științific:

Prof dr. ing. Marioara ABRUDEANU
dr. ing. Liana ANICAI
conf. dr. ing. Gabriela Elena BADEA
prof. dr. chim. Teodora BADEA
prof. dr. ing. Lidia BENEĂ
prof. dr. chim. Viorel I. BRÂNZOI
prof. dr. Jean Pierre CELIS
dr. ing. chim. Florentina CZIPLE
prof. dr. chim. Francesco DI QUARTO
acad. Gheorghe DUCA
dr. ing. chim. Doina FRUMUȘELU
prof. dr. ing. Sonia GUTT
prof. dr. Nobumitsu HIRAI
prof. dr. chim. Ossi HOROVITZ
dr. chim. Marton HORVATTH
prof. dr. ing. Vasile HOTEA
prof. dr. ing. Dorin ISOC
dr. ing. Iosif LINGVAY
prof. dr. ing. Daniela MANEA
ing. Antoaneta MARINESCU
prof. dr. chim. Olga MITOȘERU
prof. dr. ing. Iulia Claudia MÎRZA-ROȘCA

prof. dr. ing. Alexandru D. MUNTEANU
prof. dr. chim. Liana MUREȘAN
prof. dr. chim. Viorica MUȘAT
conf. dr. ing. Gavril NEGREA
prof. dr. Toderița NEMEȘ
prof. univ. dr. chim. Pântea OCTAV
dr. ing. chim. Ioan PEPENAR
dr. Pierre PONTIAUX
prof. dr. chim. Cătălin POPESCU
Conf. dr. chim. Viorica POPESCU
prof. dr. fz. Aurel POP
conf. dr. ing. Adriana SAMIDE
prof. dr. ing. Emil SIMION
prof. dr. ing. chim. Daniel Mircea SUTIMAN
prof. dr. ing. Sandor SZABO
prof. dr. ing. Nicolae VASZILCSIN
prof. dr. ing. Dănuț VĂIREANU
prof. dr. chim. Elena VERMEȘAN
prof. dr. ing. Teodor VIȘAN
dr. François WENGER
prof. dr. Sand WOLFGANG



CUPRINS / CONTENTS

• Editorial - Prof. dr. chim. Ossi HOROVITZ O problemă veche – Instrumente de cercetare moderne	4
<i>An old problem – Up to date investigation instruments</i>	
Andreea HEGYI, Horațiu VERMEȘAN, Vasile RUS, Corneliu TOMA Cercetări privind rezistența la coroziune a oțelului zincat termic sudat și influența refacerii stratului protector după sudare	6
<i>Researches regarding the corrosion resistance of welded hot dip galvanized steel and the influence of the repair of the coating after welding</i>	
Dr. Caius BULEA Zincare termică selectivă (parțială)	14
<i>Selective (partial) hot dip galvanizing</i>	
Constantin Claudiu VĂDUVA, VASZILCSIN Nicolae, KELLENBERGER Andrea, Influența ionilor clorură asupra procesului de depunere a cuprului din băi acide în prezența benzilamnei ca agent de nivelare	19
<i>Influence of chloride ions on the cathodic deposition process of copper in the presence of benzylamine used as levelling agent in acid baths</i>	
Mihail CHIRA, Lucia STAIKU, Horațiu VERMEȘAN, George VERMEȘAN Stadiul actual al cercetărilor privind tribocoroziunea straturilor depuse galvanic	27
<i>The Current state of research on electrodeposited layers tribocorrosion</i>	
Paula PRIOTEASA, Aurora PETICA , Liana ANICAI, Andreea FLOREA Electrodepunerea staniului din lichide ionice pe bază de clorură de colină.....	37
<i>Tin electrodeposition from choline chloride based ionic liquids</i>	
• Noutăți editoriale	49
• Invitație la a VI-a Conferință de Coroziune și Protecție Anticorozivă, 22 – 24 septembrie 2011, Cluj-Napoca	53
<i>Invitation for the VI-th Conference of Corrosion and Anti-Corrosion Protection</i>	
• Norme de prezentare a manuscriselor pentru REVISTA DE COROZIUNE ȘI PROTECȚIE ANTICOROZIVĂ	58
<i>Guidelines for the Corrosion and Anti-Corrosion Protection magazine papers presentation</i>	
• Model pentru recenzarea lucrărilor publicate în revista CPA	59
<i>Review model for CPA magazine publishings</i>	
• Abonament	61
<i>Subscription</i>	
• Concurs PRONOCOR, 17 septembrie 2010	62
<i>PRONOCOR Contest</i>	
• Oferta de publicitate	62
<i>Advertising Prices</i>	

O PROBLEMĂ VECHĂ – INSTRUMENTE DE CERCETARE MODERNE

AN OLD PROBLEM – UP TO DATE INVESTIGATION INSTRUMENTS



Prof. dr. chim.
Ossi HOROVITZ

Universitatea Babeș-Bolyai
Cluj-Napoca
Catedra de Chimie-Fizică

Coroziunea este un fenomen omniprezent, care duce la distrugerea metalelor, materialelor plastice, mineralelor; ea are drept consecință cheltuieli pentru reparații și înlocuiri, care se ridică la miliarde de dolari anual. Ca urmare, este normal să se investească sume comparabile în cercetările pentru protecția anticorozivă.

Întrucât coroziunea este un fenomen interfacial, care afectează interfețele solid/gaz sau solid/lichid, diferitele metode de cercetare a suprafețelor se pot aplica și în studiul coroziunii. Înainte de a ajunge la bine-cunoscutele consecințe macroscopice, coroziunea pornește la nivel atomic, iar observațiile realizate în această etapă au o valoare deosebită pentru caracterizarea comportării materialelor în condiții date de exploatare. Aceste considerații arată că, pentru studiul proceselor de coroziune, ar fi deosebit de adecvate diferitele tehnici de investigare *in situ* a suprafețelor, de tipul **microscopiei de baleiaj SPM** (scanning probe microscopy), cuprinzând o serie de metode superficiale deosebit de sensibile, care se pot folosi în prezența diferitelor soluții sau gaze corozive. Aceste metode microscopice, dezvoltate pornind de la microscopia de baleiaj cu efect tunel (STM), folosesc o sondă fizică pentru a obține reprezentări ale suprafețelor, prin scanarea unei probe și înregistrarea interacțiunilor dintre sondă și suprafață în funcție de poziția pe suprafață. Devine astfel posibilă observarea directă, în timp real, a proceselor de coroziune la scală nanometrică, cu o rezoluție atomică sau aproape atomică și adesea obținerea unor valoroase informații cinetice, pe lângă date structurale importante.

Probabil cea mai populară tehnică în acest domeniu este **microscopia de forță atomică (AFM)**, în diferitele ei moduri de operare: modul de contact, de contact intermitent (tapping), de rezonanță de torsiune. În principiu, suprafața probei este adusă atât de aproape de un vârf fin de cristal, montat pe un braț (cantilever) flexibil, încât forțele de interacțiune atomice dintre vârf și probă determină încovoierea cantileverului. Această îndoire în planul z (vertical) este monitorizată, astfel încât prin baleierea probei cu vârful se obține o imagine tridimensională a topologiei suprafeței probei. Instrumentul

Corrosion is an omnipresent phenomenon, destroying metals, plastics, minerals; it results in repair and replacement costs amounting yearly to billions of dollars. It is therefore naturally that comparable high sums are invested in research for corrosion protection.

Since corrosion is an interfacial phenomenon, affecting solid/gas or solid/liquid interfaces, surface investigation methods are applicable in the study of corrosion. Before presenting its well-known macroscopic consequences, corrosion starts at the atomic level, and observations at this stage are most valuable for the characterization of materials behavior under given exploitation conditions. These considerations make corrosion processes quite appropriate for investigations by the various surface techniques of *in situ scanning probe microscopy (SPM)*, a range of highly sensitive surface methods that can work in the presence of various corrosive solutions and gases. These microscopy methods, originating from the scanning tunneling microscopy (STM), use a physical probe for giving surfaces imaging by scanning a sample and recording the interactions between probe and surface *versus* the position on the surface. Thus they make possible direct, real-time observation of corrosion processes at nanometric scale, with atomic or near-atomic resolution, often providing valuable kinetic information as well as important structural data.

Probably the most popular technique in this area is **atomic force microscopy (AFM)**, in its various operation modes: contact mode, tapping mode, torsion resonance mode. In principle, a sample surface is brought into such close proximity with a fine crystal tip mounted on a flexible cantilever, that atomic interaction forces between the tip and the sample cause the cantilever to bend. This bending in the z (height) plane is monitored and, by scanning the tip across the sample a 3D image of the sample surface topology is acquired. The AFM instrument



AFM poate realiza rezoluții verticale în domeniul de la 1 la 2 Å, iar rezoluția laterală este de 10 Å (1 nm) sau mai puțin. Pe lângă hărțile topografice bi- și tridimensionale, se obțin imagini de fază, precum și secțiuni transversale de-a lungul unei direcții date de baleiaj. Se poate exprima cantitativ rugozitatea suprafeței probei și se poate urmări evoluția ei în timpul procesului de coroziune.

Utilizarea AFM ca instrument de cercetare de bază pentru studierea coroziunii a devenit tot mai populară în ultimii câțiva ani și au fost dezvoltate numeroase variante *in situ* de microscop de forță atomică electrochimică (ECAFM). Câteva dintre temele investigate prin metodele AFM sunt: structura diferitor suprafețe metalice și a unor suprafețe pasivate, adsorbția, orientarea și aranjarea inhibitorilor de coroziune pe suprafețe metalice, gradul de acoperire și adeziunea vopselelor și altor acoperiri, dar au putut fi evaluate și viteza și mecanismul coroziunii (cum ar fi mecanismul de coroziune punctiformă, în pitting). De exemplu, metoda AFM s-a folosit pentru studierea proceselor de corodare pe electrozi de fier. S-a observat topografia fierului în stadiile inițiale ale coroziunii electrochimice în diferiți electroliți și s-au putut identifica produși de coroziune, precum FeOOH.

Când pelicula de pasivare pe metale este prea subțire pentru a putea fi caracterizată prin microscopie electronică de baleiaj (SEM), era greu să se obțină informații morfologice asupra acestei pelicule. Dezvoltarea tehnicilor ECAFM *in situ* a făcut posibilă cercetarea suprafeței electrozilor în condiții de operare în timp real, odată ce ele pot furniza imagini de înaltă rezoluție ale unei probe scufundate într-o soluție de electrolit și supuse unei procesări electrochimice. Rezultatele obținute contribuie la înțelegerea creșterii și naturii peliculelor de pasivare și suprafețelor legate de ele, ușurează găsirea și caracterizarea defectelor peliculei de pasivare.

O altă cale de a valorifica posibilitățile metodelor AFM este dată de microscopia de potențial superficial, numită și microscopie de forță cu sondă Kelvin (Kelvin Probe Force Microscopy, KPFM), o tehnică derivată din modul de contact intermitent al AFM. Prin această tehnică se măsoară potențialul electrostatic al unei mici porțiuni din suprafața probei, situate imediat sub vârful AFM, potențial măsurat față de potențialul acestui vârf. Ca urmare, metoda furnizează valori numerice sigure, reproductibile, ale unei cantități - alta decât dimensiunile topografice, și poate reprezenta această cantitate peste suprafața probei, simultan cu topografia acestei suprafețe. Rezultatele calitative și cantitative ale măsurătorilor AFM de potențial superficial și imagistica rezultată se corelează cu rezultatele diferitor tehnici de analiză.

Considerațiile de mai sus au urmărit să dea o privire fugară asupra modului în care tehnicile de cercetare recent dezvoltate ne sprijină în abordarea uneia din cele mai vechi probleme ale științei și ingineriei materialelor, procesul de coroziune.

is capable of vertical resolutions in the region of 1 to 2 Å and lateral resolution of 10 Å (1 nm) or less. Besides 2D- and 3D topography maps, phase images are obtained and also cross sections along a given scan direction. The roughness of the sample surface can be quantitatively expressed and its evolution during the corrosion process can be followed.

The use of AFM as a key research tool for studying corrosion has been steadily gaining popularity over the past several years and numerous variants of *in situ* electrochemical atomic force microscopy (ECAFM) have been developed. Some of the subjects investigated by means of AFM are: the structure of a variety of metal surfaces and of passivated surfaces, the adsorption, orientation and ordering of corrosion inhibitors on metal surfaces, the coverage and adherence of paints and other coatings, and also the rate and mechanism of corrosion (e.g. pitting mechanism) could be assessed. For instance, AFM has been used to study the corrosion processes of iron electrodes. The topography of iron in the early stages of electrochemical corrosion in various electrolytes was observed and products of corrosion, such as FeOOH were identified.

When the passive film on metals is too thin to be characterized by scanning electron microscopy, it has been difficult to get morphological information about the film. The development of *in situ* ECAFM techniques has provided the capability to study the surface of electrodes under real-time operating conditions, since they can provide high resolution images of a sample subjected to electrochemical processing while immersed in an electrolyte solution. The results provide additional insight into the development and nature of the passive films and related surface, they help to find and characterize defects of the passive film.

Another way to exploit the capacity of AFM methods is given by surface potential microscopy, or Kelvin Probe Force Microscopy (KPFM), a derivative of tapping mode AFM. This technique measures the electrostatic potential of a small area on the sample surface, immediately underneath the AFM tip, measured relative to the potential of this tip. Therefore, this method furnishes reliable, repeatable numerical values of a quantity other than topographic dimensions, and maps this quantity across the sample surface area, simultaneously with topography. The qualitative and quantitative results of AFM surface potential measurements and imaging correlate with results from different analytical techniques.

The above considerations aimed to get a glimpse of how newly developed investigation techniques help to approach one of the oldest problems of material science and engineering, the corrosion process.