

CORROSIONE DEI METALLI

Viene detto CORROSIONE il processo di deterioramento dei materiali metallici in seguito a **ossidazione** della superficie del materiale a contatto con l'ambiente.

Benché di questo tipo di processi possano essere responsabili diverse specie ossidanti, tipiche dello specifico ambiente (inquinanti, sale, acidi, ecc.) fisseremo l'attenzione soprattutto sulla **corrosione atmosferica**, operata dall'ossigeno dell'aria quando l'umidità atmosferica si condensa sulla superficie metallica. Le reazioni interessate sono:



dove M è un generico metallo, che si ossida perdendo n elettroni. Quando $\Delta E > 0$ per il processo globale redox, la corrosione può avvenire. Sul suo decorso possono poi influire numerosi fattori cinetici, in grado, a seconda dei casi, di rallentarla, accelerarla o localizzarla solo in alcune zone.

Il potenziale standard di riduzione dell'ossigeno $E^\circ (O_2/OH^-)$ vale **0,401 V a pH 14** (si noti che in condizioni standard, dato che nella reazione compare la specie OH^- , è $[OH^-] = 1 M$).

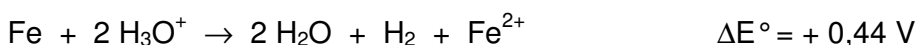
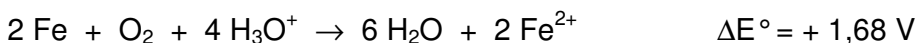
Per sapere il potenziale a pH 7 occorre applicare l'equazione di Nernst:

$\Delta E = 0,401 V - (0,059 / 4) \log (10^{-7})^4 = 0,82 V > \Delta E^\circ$. Infatti, per la legge di azione di massa, quanto più basico è il pH, tanto meno favorita è la reazione, perché il prodotto OH^- è presente in concentrazione maggiore. Per lo stesso motivo, la reazione è particolarmente favorita in soluzione acida, dove però può aver luogo, se il ΔE è favorevole, anche la reazione



Per questa reazione a pH 7 $\Delta E = 0 - (0,059 / 2) \log 1 / (10^{-7})^2 = - 0,42 V < \Delta E^\circ$: anche questo processo è tanto più favorito quanto più il pH è acido. Questa reazione (riduzione di H^+) è **TERMODINAMICAMENTE** meno favorita rispetto alla riduzione di O_2 , ma a pH acido **può essere più veloce**.

Nel caso dell'ossidazione del ferro, le due reazioni redox complessive sono:



Ogni specie ossidante è in grado di corrodere tutti i metalli il cui potenziale di riduzione è meno positivo del proprio. In particolare, a pH 0 (= in condizioni standard) si possono ossidare, anche in assenza di ossigeno, tutti i metalli con potenziale di riduzione negativo.

Gli elettroni liberati nell'ossidazione devono essere consumati nella riduzione. La legge di Faraday mette in relazione la quantità di metallo corrosa con l'intensità di corrente.

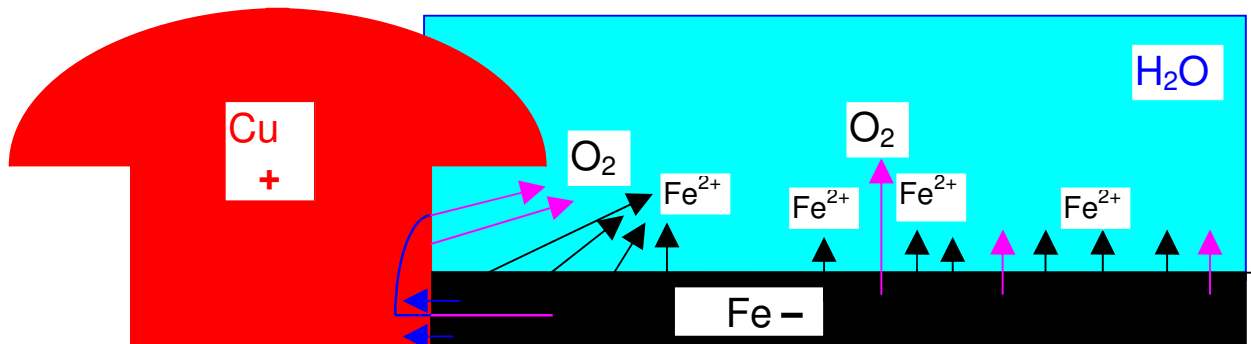
$$i(A) t(s) = n(\text{mol } e^-/\text{mol}) F(C/\text{mol } e^-) \frac{m(g)}{M(g \text{ mol}^{-1})}$$

La corrosione può essere **uniforme** o **localizzata**; quest'ultimo caso è in genere molto più dannoso, perché può provocare il danneggiamento di una struttura metallica in un tempo relativamente breve e soprattutto senza che il fenomeno sia facilmente individuabile.

Vediamo allora alcuni dei principali meccanismi di localizzazione della corrosione.

Corrosione galvanica

Si ha quando due metalli diversi sono a contatto fra loro. Dato che i due metalli hanno potenziali redox diversi, si crea fra loro una differenza di potenziale: elettroni migrano dal metallo a potenziale minore verso quello a potenziale maggiore. Se la coppia metallica si trova in presenza dell'ossidante (In figura, un velo di umidità atmosferica contenente ossigeno disciolto), questo verrà ridotto **sempre a spese degli elettroni del metallo a potenziale minore**, anche sulla superficie del metallo a potenziale maggiore.



Nel caso qui raffigurato, una lastra di acciaio è fissata da chiodi di rame. $\Delta E^\circ (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0,44 \text{ V}$, mentre $\Delta E^\circ (\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}) = + 0,34 \text{ V}$; dunque, Cu è più propenso a ridursi di Fe e gli elettroni migrano da Fe verso Cu. Tutto l'ossigeno che viene ridotto in prossimità della giunzione fra i due metalli viene ridotto a spese degli elettroni di Fe, mentre Cu funge da catodo inerte. Il suo effetto è quello di attrarre elettroni da Fe, accelerandone l'ossidazione; allo stesso tempo, l'ossidazione risulta **localizzata nei pressi della zona di contatto fra i due metalli**. Le frecce nere indicano il passaggio in soluzione degli ioni Fe^{2+} , mentre le frecce viola indicano il movimento degli elettroni provenienti da Fe. Il rame non si ossida. **Attenzione!** Cu non prende parte attiva ad ALCUN processo: non si ossida e NON SI RIDUCE! essendo già presente in forma ridotta. Il rame NON E' L'OSSIDANTE: l'ossidante è l'ossigeno.

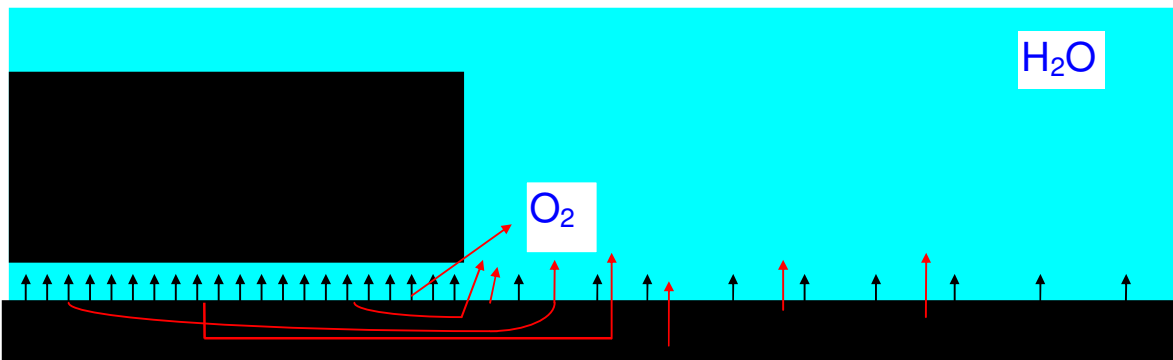
Corrosione per aerazione differenziale.

Si ha quando la concentrazione di O₂ non è uniforme su tutta la superficie del metallo. In tal caso si creano zone a potenziale diverso, e si instaura un meccanismo simile a quello della

corrosione galvanica. Da notare: **nel caso della corrosione galvanica** si crea una **pila chimica**, così schematizzabile:



mentre **nella corrosione per aerazione differenziale** si crea una **pila di concentrazione** fra zone a diversa $[\text{O}_2]$. Il valore di ΔE per questa pila si può calcolare mediante la legge di Nernst. Questo fenomeno si può avere, ad esempio, per pali metallici infissi sul fondo del mare o di un corso d'acqua, e che emergono dall'acqua, nella zona prossima alla superficie dell'acqua; oppure, per tubazioni metalliche interrate, quando attraversano rocce a diversa permeabilità ai gas. Più comunemente, il fenomeno si osserva in zone come l'intercapedine fra una superficie metallica e la guarnizione non metallica che vi appoggia sopra (corrosione in fessura).

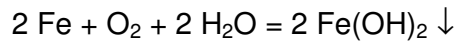


le frecce nere indicano il passaggio in soluzione di ioni Fe^{2+} (ossidazione), molto maggiore nella zona anodica, a minor concentrazione di ossigeno (sotto la guarnizione: una volta consumato l'ossigeno presente, l'arrivo di altro ossigeno per diffusione è molto lento), mentre le frecce rosse indicano il movimento degli elettroni nel metallo dalla zona anodica verso quella catodica, a maggior concentrazione di O_2 . [Attenzione: gli elettroni NON vanno in soluzione! Passano direttamente dalla specie che li cede a quella che li acquista] Sulla superficie libera avvengono sia il processo di ossidazione che quello di riduzione, mentre sotto la guarnizione, in assenza di O_2 , avviene solo l'ossidazione, e gli elettroni lasciati liberi migrano verso la zona dove si trova più ossigeno, subito al di là della guarnizione. Si crea un fenomeno di corrosione localizzata, quindi più dannosa, sotto la guarnizione. La ruggine, $\text{Fe}(\text{OH})_3$, si deposita tutt'attorno alla guarnizione, là dove sono presenti ioni OH^- , prodotti dalla riduzione di O_2 , che possono far precipitare gli ioni ferro.

La ruggine

La ruggine è una miscela eterogenea di ossidi e idrossidi, variamente idrati, prevalentemente di Fe^{3+} , che si forma facilmente per ossidazione di Fe^{2+} , il primo prodotto di ossidazione. La si può indicare con la generica formula $\text{FeO} \cdot \text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot x \text{H}_2\text{O}$. La ruggine non costituisce una barriera,

ne' fisica ne' chimica, alla corrosione. La sua precipitazione, in quanto poco solubile, causa uno spostamento a destra degli equilibri di ossidazione:



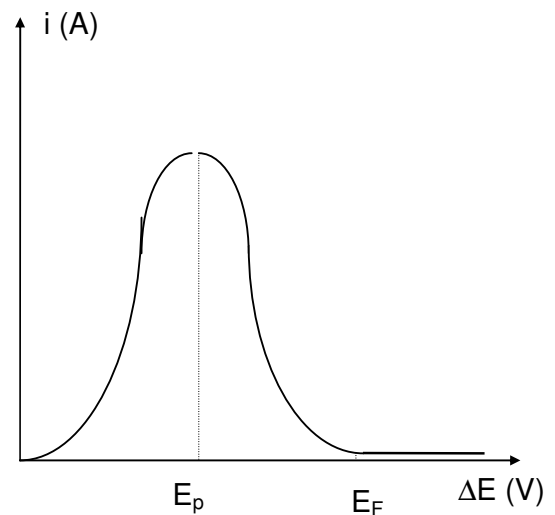
e inoltre sottrae ioni OH^- dalla soluzione, rendendola più acida, il che favorisce la corrosione, come si è visto. D'altra parte si tratta di un ossido friabile e poco aderente, e inoltre **poroso**, che anche quando ricopre la superficie del metallo non la protegge dalla corrosione (vedi Passivazione, più avanti) perché non la isola dagli agenti aggressivi. Anzi, specie nel caso in cui contenga FeCl_3 (ad esempio, in ambienti in cui vi è del sale, come le zone marine o le strade su cui si getta il sale in inverno in funzione antigelo), è **igroscopica**,* e quindi mantiene sempre umida la superficie del metallo. Infine, uno dei più gravi problemi della formazione di ruggine è il fatto che il suo **volume è 6 volte maggiore** rispetto al quello del metallo da cui proviene: questo è particolarmente dannoso in casi come l'arrugginimento dei ferri nel calcestruzzo armato o la formazione di ruggine al di sotto di una verniciatura.

* una sostanza *igroscopica* dà luogo a condensazione dell'umidità atmosferica anche per umidità relativa < 100%. Il valore di umidità atmosferica relativa (vedi Equilibri eterogenei) a cui si osserva condensazione per la ruggine è ~ 70%, mentre per FeCl_3 è ~ 50%.

Protezione dei metalli dalla corrosione

a) Passivazione

Si consideri una cella elettrolitica in cui l'anodo è costituito da un metallo a potenziale molto negativo. Applicando una data differenza di potenziale fra gli elettrodi, si può misurare l'intensità della corrente che passa. Tale intensità cresce al crescere del ΔE , fino ad un valore limite E_p (potenziale di passivazione), oltre il quale, al crescere ulteriore di ΔE , la corrente fluita diminuisce rapidamente, fino ad un valore E_F (potenziale di Flade), a partire dal quale l'intensità della corrente che passa è molto piccola e costante.



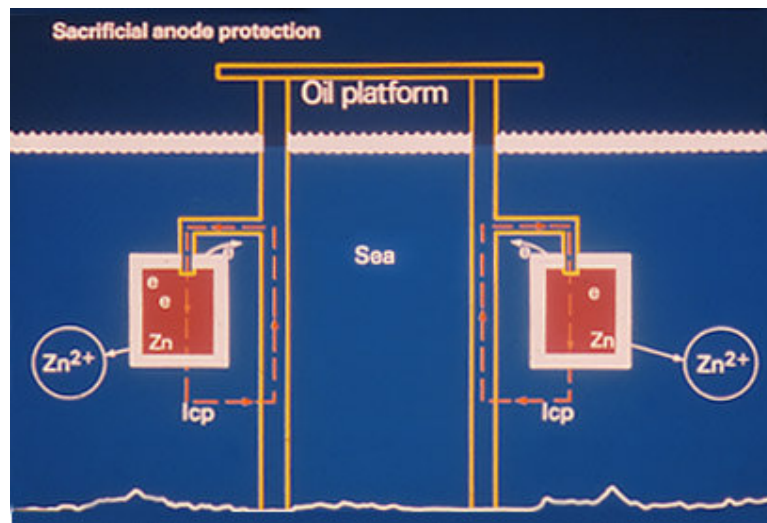
Questo comportamento si deve alla formazione di uno strato di prodotti di corrosione non solubili sulla superficie del metallo (si tratta in genere di ossidi); questo strato si forma se l'ossidazione del metallo è abbastanza rapida da avere concentrazioni di ioni M^{n+} e OH^- tali da superare il prodotto di solubilità di $\text{M}(\text{OH})_n$. A questo punto, lo strato di ossido aderente alla superficie ostacola l'ulteriore ossidazione, e il processo di corrosione avviene a velocità praticamente nulla. Perché un metallo si possa passivare occorre che gli ioni prodotti

nell'ossidazione diano un idrossido (o un ossido, o un carbonato, o qualunque altro composto) combinandosi con ioni presenti nel sistema a prodotto di solubilità piccolo, che possa quindi precipitare. Inoltre, lo strato passivante dev'essere ben aderente alla superficie metallica, non poroso e uniforme. Metalli che presentano il fenomeno della passivazione sono, ad esempio, Al (che si ricopre di Al_2O_3 , come già visto un ossido estremamente stabile e poco solubile), Zn, Cr, ecc. **NON IL FERRO**, a causa delle caratteristiche del suo ossido (vedi Ruggine). In questo modo, Al può essere usato per la costruzione di oggetti come infissi, parti di veicoli, aerei, barche ecc. nonostante il suo potenziale sia di - 1,66 V. Molti oggetti di questo tipo in alluminio vengono sottoposti al processo dell'*anodizzazione*, in cui Al viene posto all'anodo di una cella elettrolitica e lo strato di ossido passivante viene fatto depositare mediante passaggio di corrente, anziché lasciare che si formi naturalmente. Molte parti in acciaio si possono proteggere dalla corrosione atmosferica ricoprendole con un metallo in grado di passivarsi (es. zincatura). C'è però da tener presente un'accortezza: il metallo usato per il ricoprimento **deve avere un valore di E° di riduzione MINORE di quello del metallo che viene protetto**. Questo è molto importante non tanto finché la ricopertura è integra, quanto nel momento in cui si ha una discontinuità (difetto di ricopertura, graffio..); a questo punto, una piccola porzione della superficie del metallo sottostante viene a contatto con l'ambiente aggressivo. Dato che si ha accoppiamento di due metalli, entrambi a contatto con l'ossidante, **si ossida quello a potenziale minore**. Se quello a potenziale minore è il metallo di cui è fatta la ricopertura, un piccolo graffio si richiude da solo, con la formazione di altro ossido coprente, mentre se è quello sottostante se ne verifica la corrosione veloce e localizzata nel punto scoperto, e può formarsi un buco. Per questo motivo, le carrozzerie delle automobili più resistenti alla corrosione sono fatte in lamiera d'acciaio zincata ($\Delta E^\circ \text{Fe}^{2+}/\text{Fe} = - 0,44\text{V}$; $\Delta E^\circ \text{Zn}^{2+}/\text{Zn} - 0,76\text{V}$), mentre la latta (banda stagnata, $\Delta E^\circ \text{Sn}^{2+}/\text{Sn} - 0,15\text{V}$) si usa per fare contenitori per alimenti: l'ambiente interno della scatoletta è privo di ossigeno e contiene sostanze organiche che rendono lo stagno meno nobile dell'acciaio.

Protezione catodica

Un modo di proteggere strutture metalliche, specie quelle molto grandi, come tralicci, tubazioni o scafi di navi, dalla corrosione in ambiente diverso da quello atmosferico è quello di collegarle ad un blocco di metallo sacrificale che funga da anodo, corrodendosi, e rendere catodica la struttura da proteggere. Questo, che è il metodo di protezione più affidabile in questi casi, si può realizzare o sfruttando una reazione redox spontanea (l'anodo sacrificale è costituito allora

da un metallo meno nobile di quello da proteggere, ad es. Mg) o mediante un processo elettrolitico (anodo sacrificale costruito con rottami di ferro e corrente impressa dall'esterno in modo da indirizzare gli elettroni dall'anodo al catodo, oppure anodo insolubile, ad es. a base di Ti, sul quale si ossidano specie presenti nell'ambiente, come l'acqua). E' inteso che la struttura è in generale protetta mediante, ad es., verniciatura e questo sistema serve solo ad impedire la corrosione nei punti in cui la verniciatura è imperfetta o graffiata.



http://www.npl.co.uk/ncs/schools/slides/23_cathodic_protection_sacrificial_anode.jpg

Conclusioni

La protezione dalla corrosione si può realizzare mediante il rivestimento del metallo con una BARRIERA FISICA contro gli agenti ossidanti, costituita da vernice, plastica, materiale ceramico o da un metallo più nobile (oro, argento, rame), oppure creando una BARRIERA CHIMICA, sotto forma di un processo redox spontaneo (pila), che è quanto accade sia nel caso di un rivestimento con metallo meno nobile sia nel caso di protezione catodica con anodo sacrificale di metallo meno nobile, o di un processo redox non spontaneo (elettrolisi), che è il caso della protezione catodica a corrente impressa. Vi sono infine gli inibitori di corrosione, sostanze organiche o inorganiche che agiscono con vari e non sempre chiariti meccanismi ostacolando il processo di corrosione.