

La corrosione dei metalli

Prof. Ersilia Conte

Corrosione ossidativa

- Si definisce CORROSIONE il fenomeno di deterioramento dei materiali metallici, a causa di ossidazioni della superficie del materiale a contatto con l'ambiente (corrosione atmosferica).



La corrosione dei metalli

Insieme di fenomeni chimici che risultano nella degradazione di un metallo (peggioramento delle proprietà chimiche e fisiche):

- Ossidazione del metallo
- Corrosione di origine chimica: azione di sostanze come SO_2 , H_2S , NH_3 , H_2SO_4 , HNO_3
- Corrosione dovuta alle correnti elettriche vaganti nel terreno; l'acqua e i sali funzionano come elettroliti.
- Fenomeni di corrosione dovuti alla presenza CONTEMPORANEA di ossigeno e acqua

Corrosione alcune precisazioni

La corrosione è dovuta al fatto che tutti i metalli, ad eccezione dell'Au, tendono a reagire con l'O₂ dell'atmosfera e a formare ossidi. Se l'ossido formatosi ha una densità minore di quella del metallo, lo ricopre e lo protegge (Passivazione) viceversa si creano crepe e fessurazioni che consentono all'O₂ e all'H₂O di penetrare e continuare il processo corrosivo.

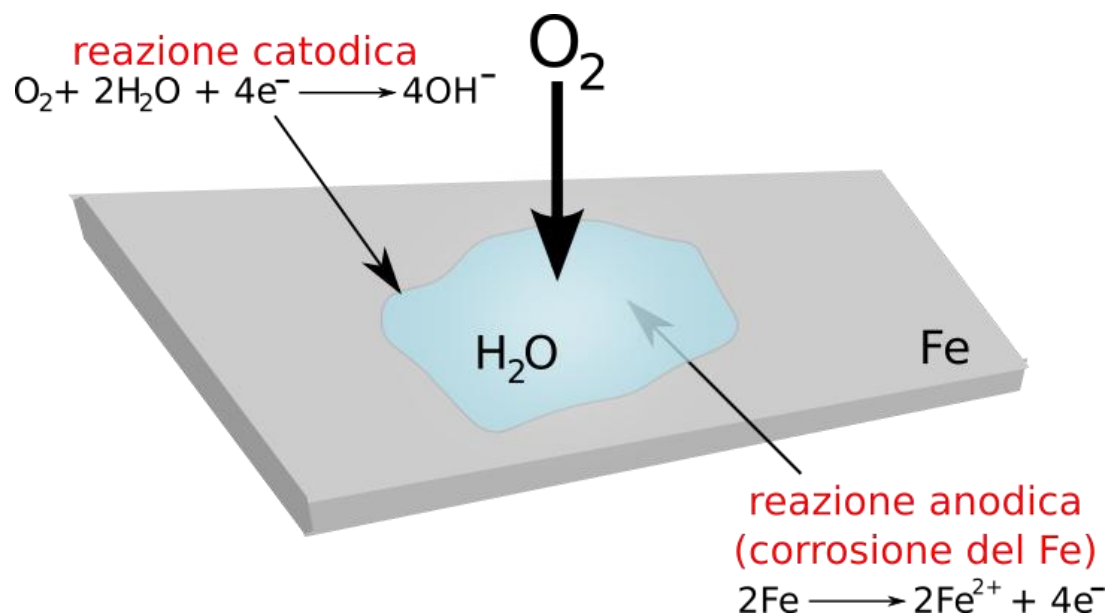
Tipi di corrosione

Si possono distinguere diversi casi di corrosione:

- Corrosione chimica o atmosferica
- Corrosione galvanica (leghe ferrose in ambienti salmastri)
- Corrosione inter-cristallina

Perché i metalli si corrodono

- La corrosione atmosferica è un processo spontaneo che avviene ad opera dell' O_2 dell'aria quando l'umidità atmosferica si condensa sulla superficie metallica.



Reazione di red-ox

- Le reazioni interessate sono:



M=generico metallo che perde n° elettroni

- La corrosione avviene quando $\Delta E > 0$
- La velocità con cui avviene il processo è variabile e dipende da numerosi fattori, tra cui la presenza di Cloro o altri gas o di soluzioni di acidi e/o basi forti.

Corrosione galvanica

La corrosione galvanica avviene ogni volta che due metalli sono posti in contatto in presenza di elettroliti: si forma una cella galvanica e il materiale meno nobile si corrode.

Per ovviare a questo bisogna evitare:

1. Accoppiamenti di metalli con potenziali di riduzione molto diversi
2. La presenza di acqua

Esperienze di Evans

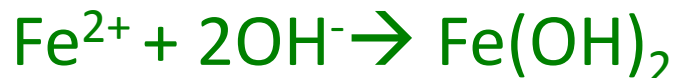
- Aree a comportamento anodico (ossidazione)



- Aree a comportamento catodico (riduzione)



- Prodotti di corrosione

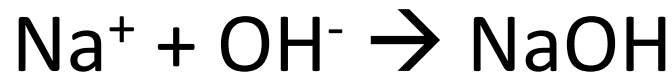


In ambiente salmastro

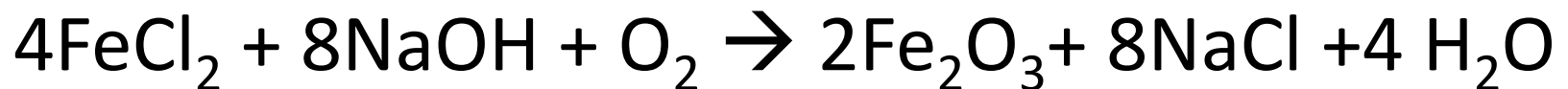
Il fenomeno di corrosione in ambiente di NaCl e altri sali che si dissociano in acqua:



mentre al catodo si forma:



che poi reagisce



Corrosione inter-cristallina

- Si verifica in acciai inossidabili austenitici o ferritici che siano stati riscaldati ad una temperatura superiore a 500°C;
- il Cr (12-13%) forma col C il Carburo di Cromo e tende a raccogliersi intorno ai bordi dei grani presenti in questi acciai.

Si hanno due fenomeni:

1. L'impoverimento di una zona del grano
2. Si crea una serie di micro-pile a concentrazione tra il bordo e il centro del grano che corrodono il manufatto.

Passivazione dei Metalli

I metalli con potenziale di riduzione (E°) molto alto resistono molto bene alla corrosione

Cu, $E^\circ = 0.337$ Volt

Au, $E^\circ = 1.42$ Volt

Tuttavia esistono metalli resistenti alla corrosione pur avendo un potenziale redox assai negativo:

Al, $E^\circ = -1.66$ V,

Ti, $E^\circ = -0.89$, Cr, $E^\circ = -0.74$)

Per questi metalli si osserva un fenomeno chiamato
PASSIVAZIONE

Passivazione dei Metalli bis

Per PASSIVAZIONE si intende la :

- formazione di uno strato molto sottile di ossido, insolubile e poco reattivo (barriera cinetica)
- Di dimensioni reticolari dell'ossido poco diverse (10-15%) da quelle del metallo: buona adesione tra strato di ossido e metallo.

La Passivazione spontanea è la migliore protezione contro la corrosione

La serie elettrochimica dei potenziali standard (25°C)

Catodo

Anodo

Nobile

Non nobile

$\text{F}_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{F}^-$	+2.87
$\text{Au}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Au}_{(s)}$	+1.42
$\text{Cl}_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cl}^-_{(aq)}$	+1.36
$\text{O}_{2(g)} + 4\text{H}^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2\text{H}_2\text{O}$	+1.23
$\text{Br}_{2(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{Br}^-_{(aq)}$	+1.07
$\text{Ag}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Ag}_{(s)}$	+0.80
$\text{Fe}^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+}_{(aq)}$	+0.77
$\text{I}_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2\text{I}^-_{(aq)}$	+0.54
$\text{Cu}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cu}_{(s)}$	+0.34
$2\text{H}^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{H}_{2(g)}$	0.00
$\text{Sn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(s)}$	-0.14
$\text{Ni}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ni}_{(s)}$	-0.25
$\text{Cd}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Cd}_{(s)}$	-0.40
$\text{Fe}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Fe}_{(s)}$	-0.44
$\text{Cr}^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons \text{Cr}_{(s)}$	-0.74
$\text{Zn}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Zn}_{(s)}$	-0.83
$\text{Mg}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Mg}_{(s)}$	-2.37
$\text{Na}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Na}_{(s)}$	-2.71
$\text{Ca}^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons \text{Ca}_{(s)}$	-2.76
$\text{K}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{K}_{(s)}$	-2.92
$\text{Li}^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons \text{Li}_{(s)}$	-3.05

La serie elettrochimica dei potenziali standard

I valori sono tabulati come **potenziali standard di riduzione**; ogni semireazione elettrodica è riportata come **riduzione**

Il potenziale standard di riduzione di una certa coppia redox indica la capacità di questa coppia a comportarsi da ossidante o da riducente rispetto alla coppia $\text{H}_3\text{O}^+/\text{H}_2$

Lo stesso criterio può essere facilmente esteso a qualsiasi altra coppia redox, confrontando i relativi potenziali standard

Calcolo immediato della f.e.m. standard (E°) di una cella formata da due semielementi qualsiasi



$$E^\circ = E^\circ_{\text{C}} - E^\circ_{\text{A}} = E^\circ_{\text{Cu}^{2+}/\text{Cu}} - E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = +0.337 - (-0.763) = +1.100 \text{ V}$$

Prevenzione alla corrosione

Per prevenire la corrosione è necessario isolare il manufatto dall'ambiente circostante ed eventualmente rimuovere le tracce di ruggine già formate prima di effettuare ogni tipo di trattamento:

1. Vernici antiruggine
2. Rivestire con fogli protettivi
3. Zincare
4. Effettuare cromatura o nickelatura
5.