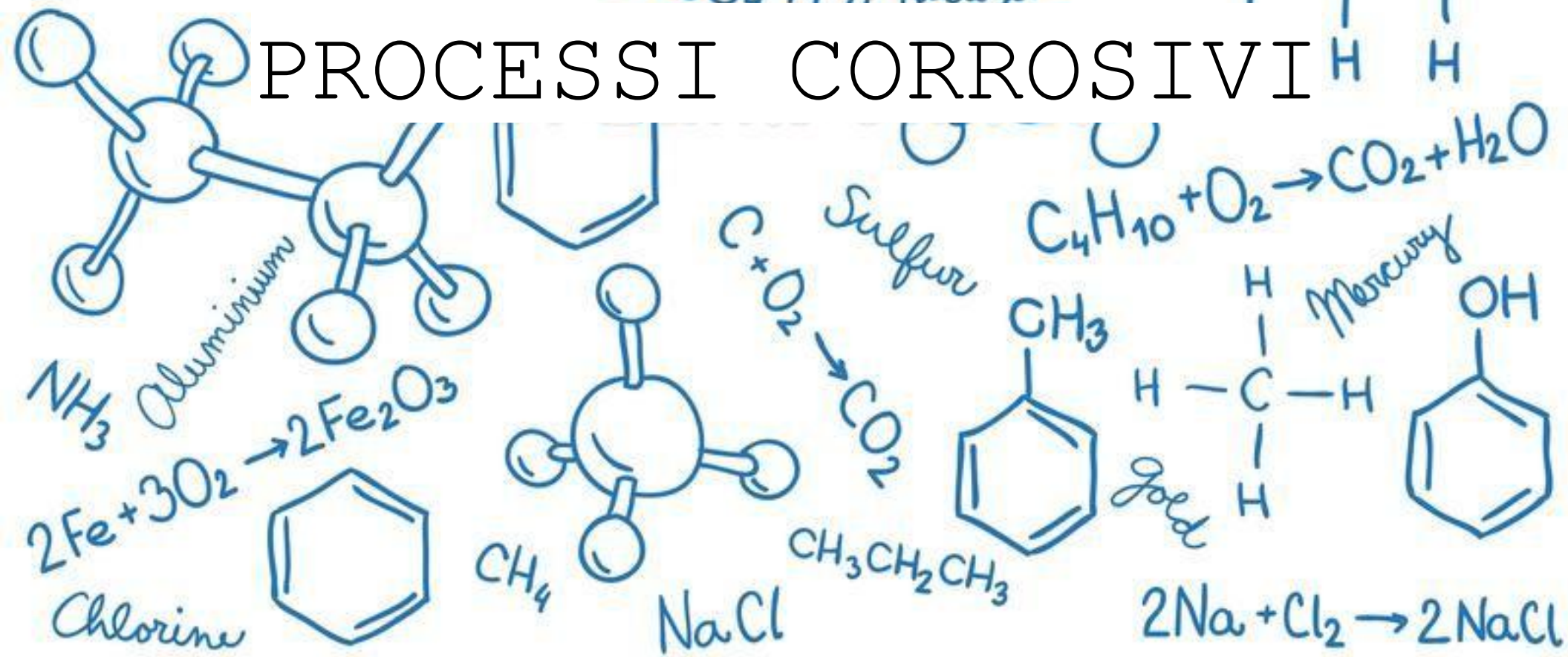


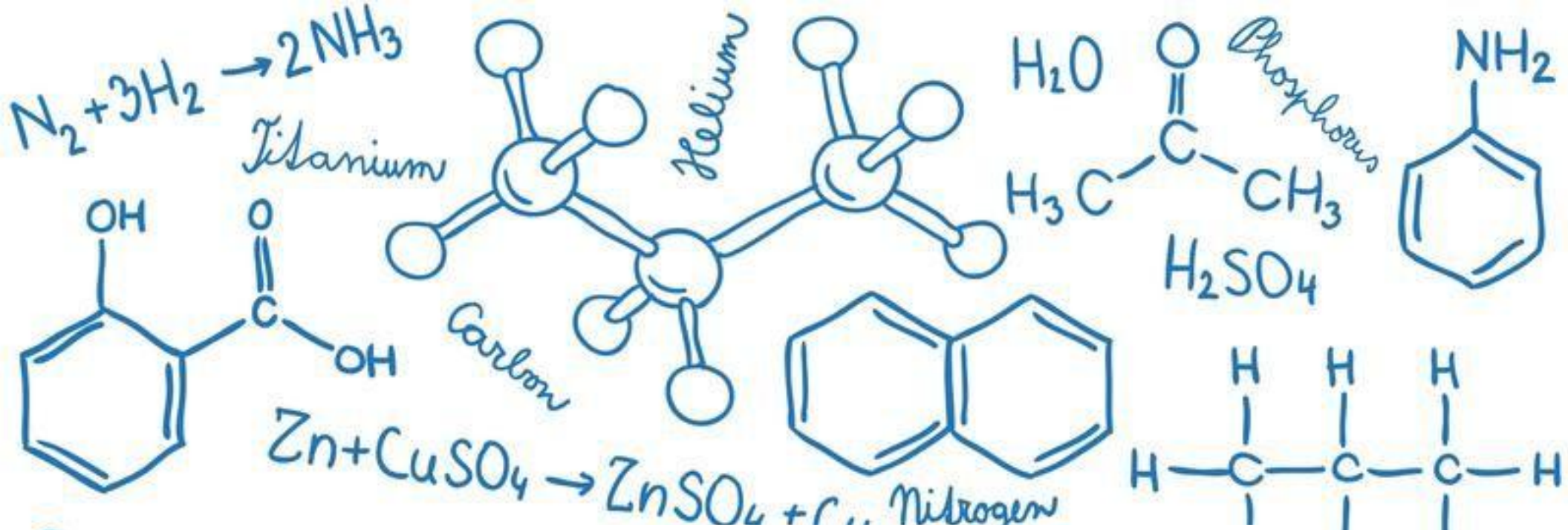
PROCESSI CORROSIONI



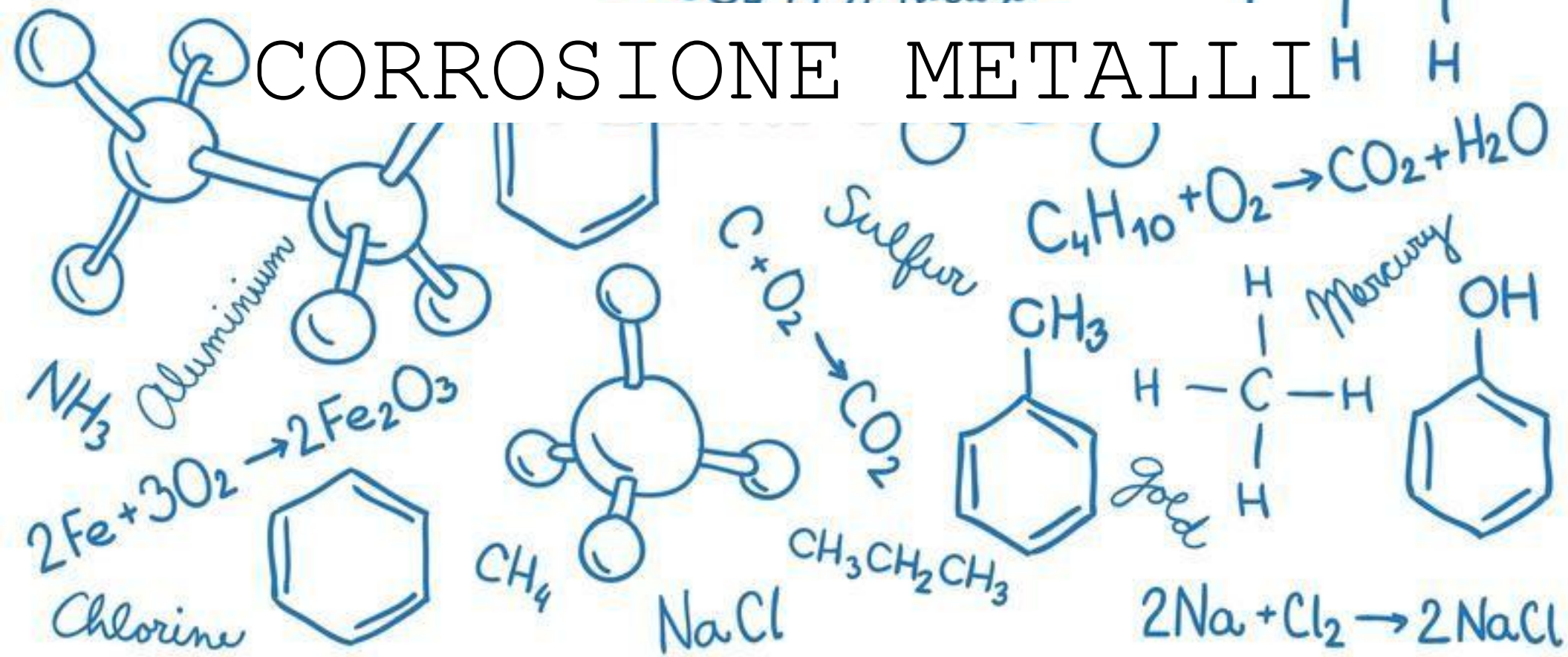
Processi Corrosivi

I meccanismi di degrado dei materiali possiamo classificarli come segue:

- **Metalli**
 - **perdita delle caratteristiche meccaniche** del materiale per dissoluzione (**corrosione**)
 - oppure a causa della **formazione di un film non metallico (ossidazione)**
- **Ceramici**
 - sono decisamente resistenti tranne che in **ambienti estremi**, in questo caso si ha perdita delle proprietà per corrosione
- **Polimeri**
 - Nel caso dei polimeri si parla in generale di **degrado per dissoluzione in liquidi o assorbimento di solventi che porta al rigonfiamento**
 - Oppure **radiazioni elettromagnetiche o calore possono modificare la struttura molecolare**



CORROSIONE METALLI



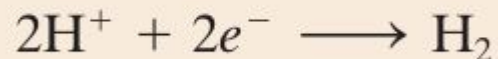
Processi Corrosivi

Corrosione Metalli

La corrosione dei metalli è un processo solitamente elettrochimico in cui il metallo viene appunto ossidato (**chiamata anche appunto reazione anodica**)

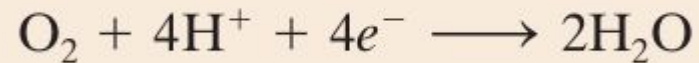


Come abbiamo visto ovviamente dovremmo avere una specie che si riduce, **molti metalli vengono corrosi da acidi in questo caso la reazione di riduzione è quella che porta alla formazione di idrogeno gassoso:**

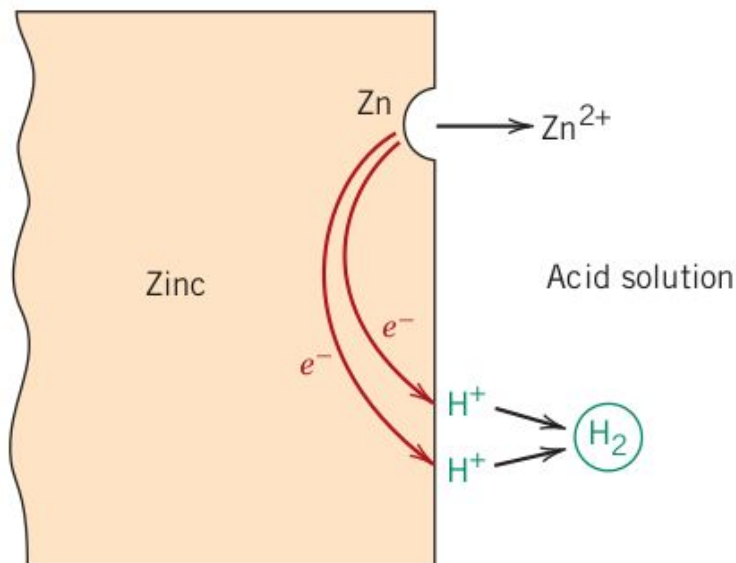
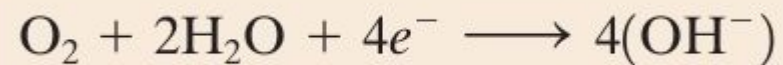


Processi Corrosivi

Nel caso sia presente Ossigeno in ambiente acido avremo la seguente semireazione di riduzione:



Se siamo invece in ambiente basico, o neutro in presenza di acqua::

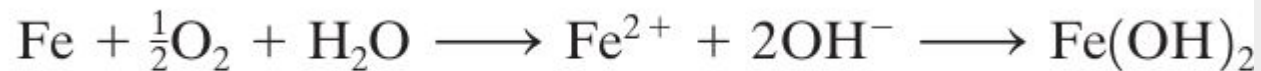


Ovviamente, essendo i metalli dei conduttori, le due semireazioni possono avvenire in zone diverse del metallo stesso

Processi Corrosivi

Esempio, nel caso di l'arrugginimento del Ferro (la **ruggine ha una composizione diversa a seconda dell'ambiente nel quale avviene il processo**), ad esempio nel caso di acqua che contiene ossigeno avremo due stadi successivi:

- **Formazione di Ferro (II)**



- **E poi formazione di Ferro (III)**



In generale nella reazione di corrosione i metalli possono rimanere in soluzione come ioni , oppure formare composti insolubili come nel caso appena visto

Processi Corrosivi

<i>Reazione di elettrodo</i>	<i>Potenziale di elettrodo standard, V° (V)</i>
$\text{Au}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Au}$	+1.420
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4e^- \longrightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	+1.229
$\text{Pt}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pt}$	+1.2
$\text{Ag}^+ + e^- \longrightarrow \text{Ag}$	+0.800
$\text{Fe}^{3+} + e^- \longrightarrow \text{Fe}^{2+}$	+0.771
$\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- \longrightarrow 4(\text{OH}^-)$	+0.401
$\text{Cu}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cu}$	+0.340
$2\text{H}^+ + 2e^- \longrightarrow \text{H}_2$	0.000
$\text{Pb}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Pb}$	-0.126
$\text{Sn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Sn}$	-0.136
$\text{Ni}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Ni}$	-0.250
$\text{Co}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Co}$	-0.277
$\text{Cd}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Cd}$	-0.403
$\text{Fe}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$	-0.440
$\text{Cr}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Cr}$	-0.744
$\text{Zn}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Zn}$	-0.763
$\text{Al}^{3+} + 3e^- \longrightarrow \text{Al}$	-1.662
$\text{Mg}^{2+} + 2e^- \longrightarrow \text{Mg}$	-2.363
$\text{Na}^+ + e^- \longrightarrow \text{Na}$	-2.714
$\text{K}^+ + e^- \longrightarrow \text{K}$	-2.924

Ovviamente i vari metalli hanno tendenze piu' o meno spinte ad essere ossidati (metalli preziosi)

Ovviamente questi sono i valori in condizioni standard , a seconda della T e della concentrazione i valori saranno molto diversi (metalli puri piuttosto che leghe)

Processi Corrosivi

Sempre più inerte (catodico)



Sempre più attivo (anodico)



Platino
Oro
Grafite
Titanio
Argento
[Acciaio inossidabile 316 (passivo)
Acciaio inossidabile 304 (passivo)
[Inconel (80Ni-13Cr-7Fe) (passivo)
Nichel (passivo)
[Monel (70Ni-30Cu)
Leghe rame-nichel
Bronzi (leghe Cu-Sn)
Rame
[Ottoni (leghe Cu-Zn)
[Inconel (attivo)
Nichel (attivo)
Stagno
Piombo
[Acciaio inossidabile 316 (attivo)
Acciaio inossidabile 304 (attivo)
[Ghisa
Ferro ed acciaio
Leghe di alluminio
Cadmio
Alluminio commercialmente puro
Zinco
Magnesio e leghe di magnesio

Qui sono invece riportate le reattività relative di diversi metalli e leghe in **acqua di mare (seria galvanica)**

Processi Corrosivi: Velocità

Di fatto in natura, fatta eccezione per platino ed oro, tutti i metalli si trovano sottoforma di ossido, idrossidi, solfati o carbonati etc etc

Le fem standard sappiamo sono correlate all'energia libera della semireazione, ma non ci dice molto **sulla velocità con cui avviene la reazione (termodinamica e cinetica)** in ingegneria si usa la **velocità di penetrazione di corrosione VPC**

Dove K = costante, W = peso perso dopo un tempo t , A = area del campione spostato e ρ la densità

$$VPC = \frac{KW}{\rho At}$$

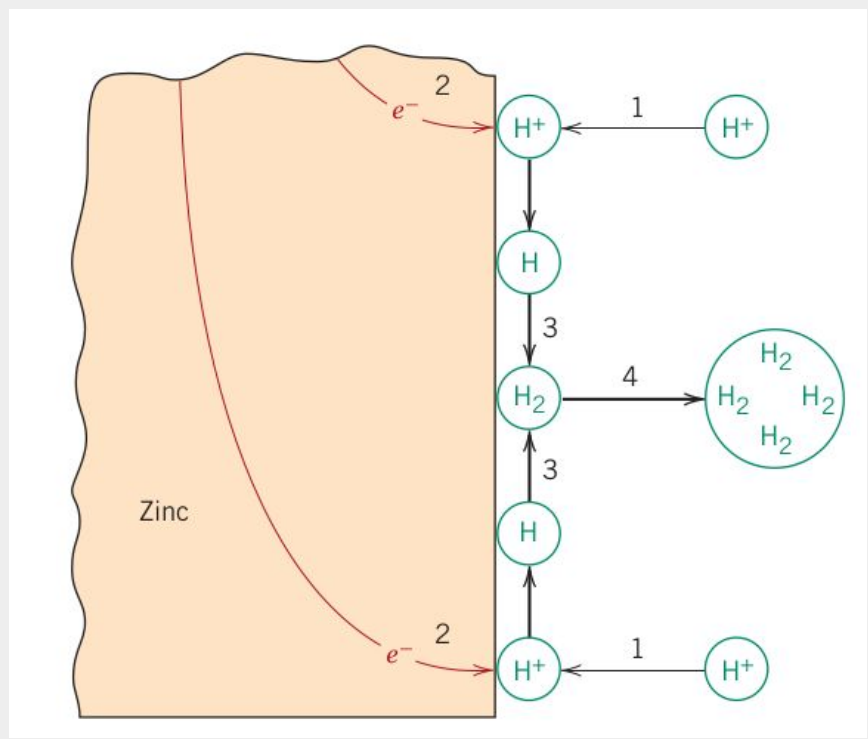
Si esprime in , ad esempio , millimetri per anno (mm/anno)

VPC =

Processi Corrosivi: Velocità

Una misura della velocità di una reazione la possiamo impostarla introducendo il concetto di **polarizzazione** ⇒ **lo spostamento del potenziale rispetto a quello atteso di equilibrio**

Polarizzazione di attivazione: la velocità è limitata dallo stadio più lento nella sequenza delle reazioni che avvengono



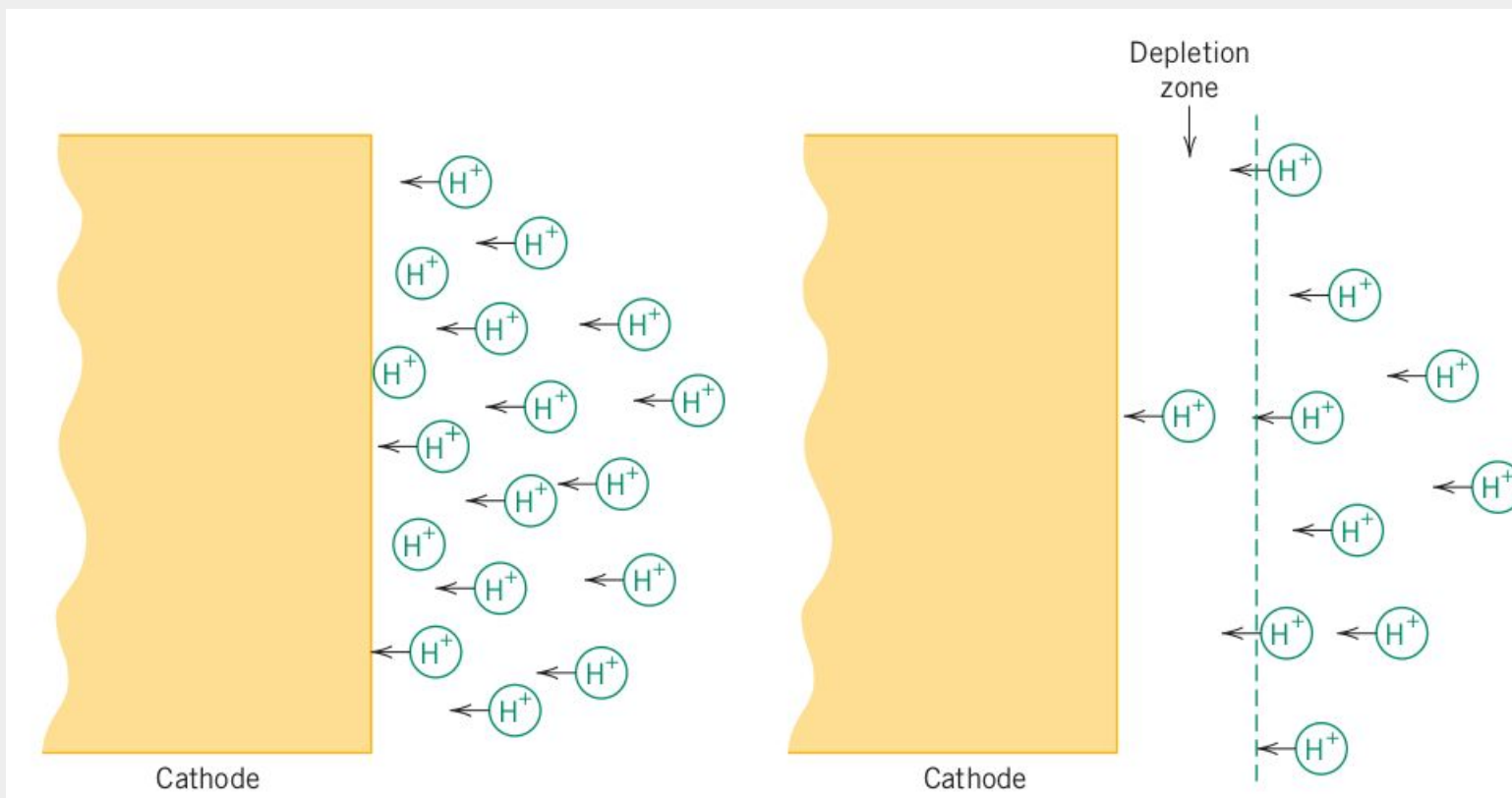
1. Adsorbimento di ioni H^+ sulla superficie di Zn
2. Trasferimento di elettroni dallo Zn ad H^+
3. Combinazione atomi idrogeno a formare la molecola di H_2
4. Formazione delle bolle di idrogeno

Chlorine 2Na + Cl2 -> 2NaCl NaCl

VPC =

Processi Corrosivi: Velocità

Polarizzazione di concentrazione : si manifesta quando **la velocità di una reazione e' limitata dalla diffusione**. Ad esempio, pensando sempre al caso appena visto Zn con H^+ , man mano che gli ioni H^+ vengono ridotti si puo' formare una zona di esaurimento vicino all'interfaccia



Chlorine

NaCl

$2Na + Cl_2 \rightarrow 2NaCl$

VPC =

Processi Corrosivi: Passivazione

Alcune leghe o metalli, generalmente soggetti a corrosione, grazie alla **passivazione posso proteggersi**

- **ad esempio nichel, cromo, titanio , ferro ,** e quindi molte delle loro leghe (acciaio inossidabile contiene cromo) danno luogo a questo fenomeno
- si ritiene sia **principalmente dovuto alla formazione di uno strato superficiale di ossido**
- **L'alluminio** infatti e' molto resistente alla corrosione grazie alla passivazione

Al contrario altri meccanismi, si pensi alla temperatura o le concentrazioni, possono incidere sulla velocita' della reazione di ossidazione (aumento della T aumento della velocita' ma anche minor solubilita' di ossigeno ad esempio)

Chlorine NaCl $2\text{Na} + \text{Cl}_2 \rightarrow 2\text{NaCl}$

Processi Corrosivi: Classificazione

Possono essere distinte diverse forme di corrosione, vedremo solo alcune.

CORROSIONE GALVANICA: si verifica quando due metalli o leghe diverse sono collegati elettricamente mentre sono esposti ad un elettrolita. ovviamente il meno nobile dei due metalli si corroderà

- **le viti di acciaio ad esempio si corrodono se sono a contatto con l'ottone in ambiente marino**
- **acciaio contatto con il rame:** tubatura acciaio a contatto con il rame in una caldaia domestica, in presenza di acqua, **l'acciaio si corroderà** in prossimità della giunzione
- **la velocità della corrosione dipende dal rapporto di area catodo/anodo (a parità di catodo l'anodo più piccolo si corrode più rapidamente a causa di una maggiore densità di corrente, cioè corrente per unità di superficie)**

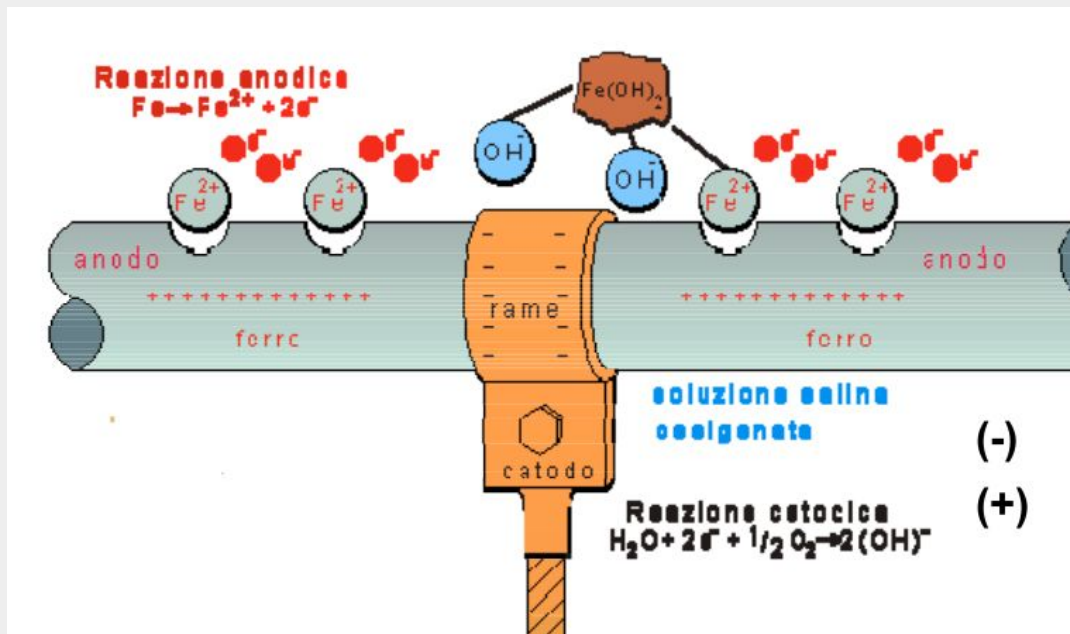
Processi Corrosivi: Classificazione

CORROSIONE GALVANICA: Come posso **proteggere** il metallo ?

- se devo usare metalli differenti bene scegliere quelli **vicini nella serie galvanica**
- **rapporto di superficie anodo/catodo favorevole**, quindi **anodi con area piu' grande**
- **Isolarli elettricamente**
- **Protezione catodica, collegare un terzo metallo anodico (meno nobile)**

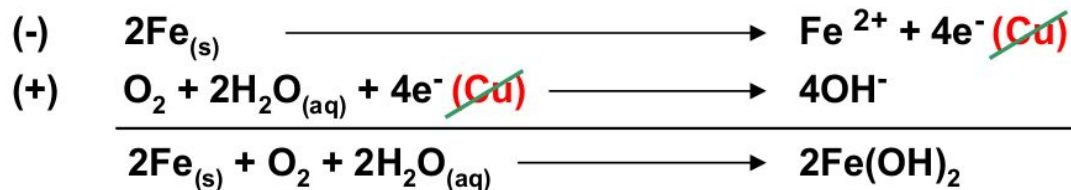
Processi Corrosivi: Classificazione

CORROSIONE GALVANICA: esempio Ferro e Rame



Se il Fe è a contatto con il Cu ($E^\circ_{\text{rid}}(\text{Cu}) > E^\circ_{\text{rid}}(\text{Fe})$), il Fe diventa l'anodo di una pila cortocircuitata (-) mentre il Cu (catodo) richiama su di sé gli e^- (+) che vanno a ridurre O_2 disciolto nell'acqua (Cu non può ridursi)

Cu è un elettrodo inerte (fa da CATALIZZATORE):
aumenta la velocità della corrosione ma non altera la termodinamica



VPC =

Processi Corrosivi: Classificazione

CORROSIONE PER AERAZIONE DIFFERENZIALE: zone a differente concentrazione di ossigeno (pila a concentrazione)

Ad esempio il Fe purissimo si corrode se sulla sua superficie (umida) si creano zone a diversa concentrazione di O_2 . L'azione ossidante di $O_2 + H_2O$ risiede nella reazione:

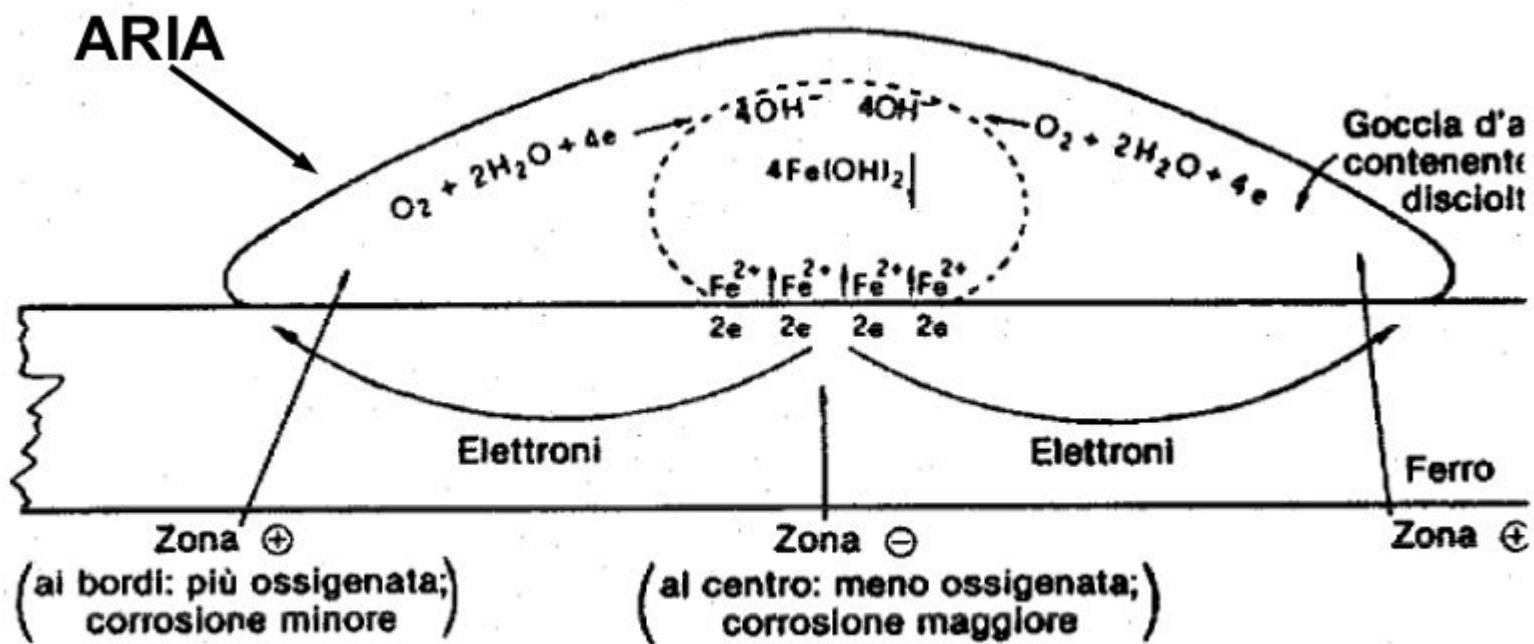


A parità di pH questa semireazione sarà tanto più spostata a destra (E più positivo) quanto maggiore è la concentrazione di O_2 in H_2O . La zona a $> [O_2]$ diventa positiva (+) e richiama elettroni dalla zona a $< [O_2]$ (-) \Rightarrow Fe si ossida.

VPC =

Processi Corrosivi: Classificazione

CORROSIONE PER AERAZIONE DIFFERENZIALE: laqua cheta rovina i ponti



Esempio riferito alla goccia d'acqua SOLO per illustrare il meccanismo della corrosione per aereazione differenziale.

Interessa solo grosse STRUTTURE DI FERRO E ACCIAIO IMMERSE IN ACQUA. Oppure zone del ferro verniciate e non verniciate, si creano incavi non visibili

Handwritten notes at the bottom of the page include: $2NH_3$, H_2O , NH_2 , H_3C , CH_3 , $2Fe^{2+} + Cl_2 \rightarrow 2Fe^{3+} + 2Cl^-$, and "Chlorine".

Processi Corrosivi: Protezione

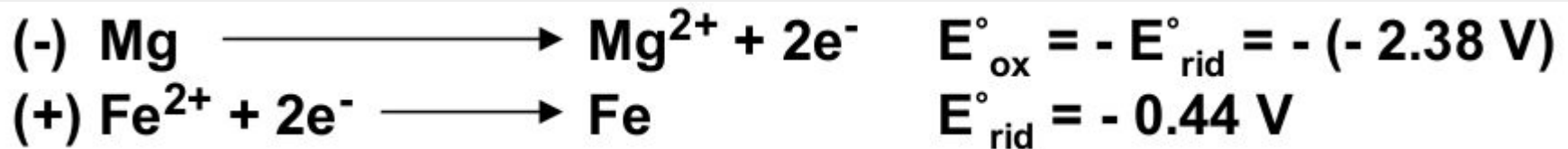
PROTEZIONE PER RIVESTIMENTO

- **Con vernici, smalti o materiale plastico.** questi proteggono il metallo proteggono il metallo, ma nei **punti di rottura del film si accentua il processo di corrosione per AERAZIONE DIFFERENZIALE.**
- **Rivestimento con altro metallo**
 - Metalli con $E^{\circ}_{rid} > E^{\circ}_{rid} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0.44 \text{ V}$. Esempio ramatura, stagnatura, doratura, ma **in caso di scalfiture si puo' ovviamente avere LA CORROSIONE GALVANICA**
 - Metalli con $E^{\circ}_{rid} < E^{\circ}_{rid} (\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}) = - 0.44 \text{ V}$ Es: **zincatura, cromatura** Questi metalli (Zn, Cr...) **ossidandosi SI PASSIVANO**, e se rimarginando la scalfittura ricoprendola con uno strato molto aderente di ossido non reattivo (ZnO , Cr_2O_3). ed esempio immergo il Ferro in un bagno di zinco fuso e nel caso di rotture avro' protezione galvanica con area dello Zn molto piu' grande

Processi Corrosivi: Protezione

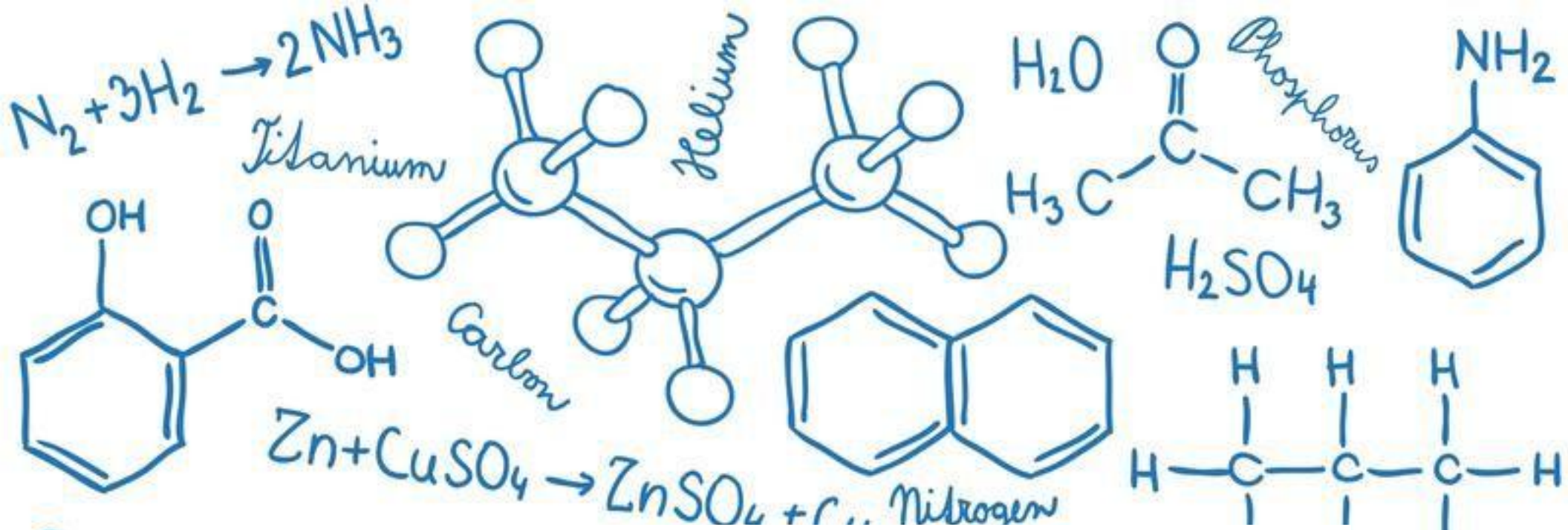
PROTEZIONE CATODICA

- Si realizza in tal modo **una CELLA in cui il metallo meno nobile (Zn, Mg, Ti...) del Ferro si ossida (ANODO SACRIFICALE)** riducendo gli eventuali ioni Fe^{2+} prodotti nell'ossidazione della struttura, ad esempio:

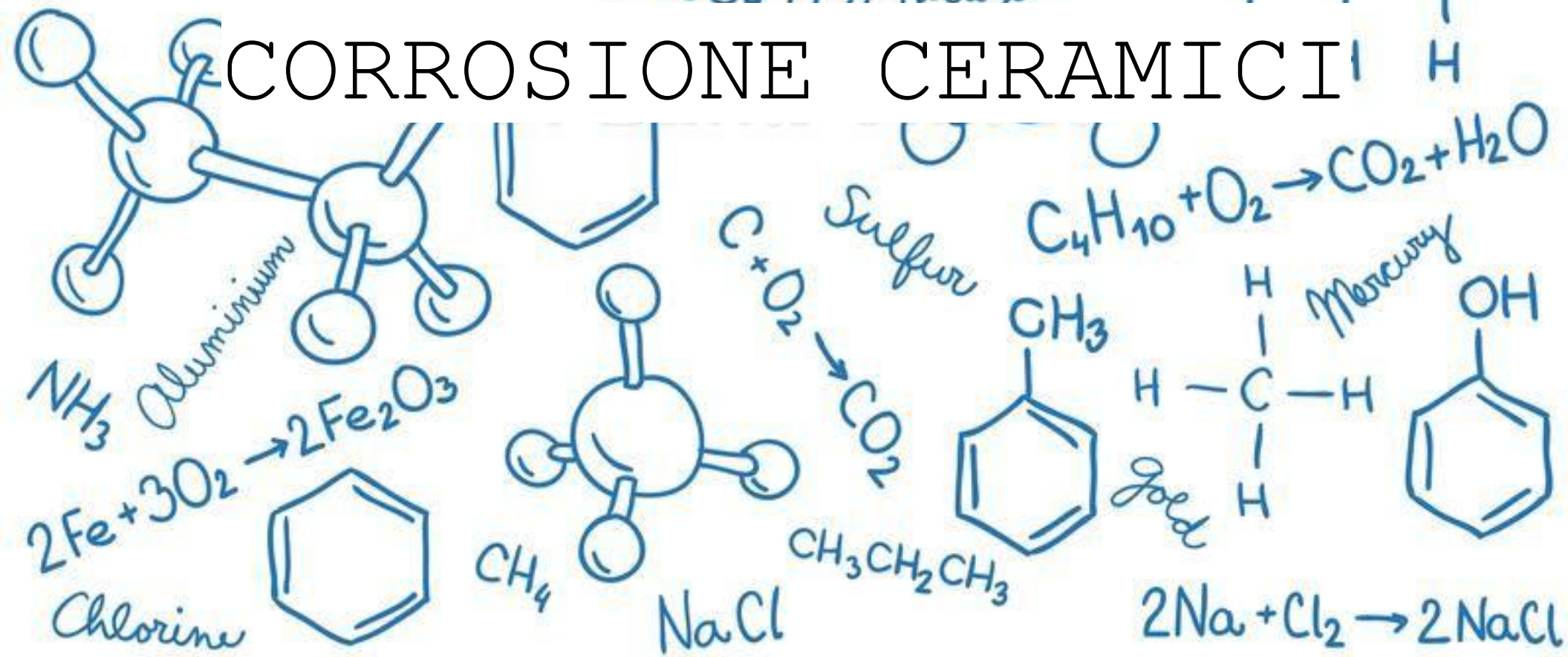


Una volta consumato l'anodo sacrificale viene sostituito \Rightarrow è meno costoso sostituire periodicamente l'anodo sacrificale che l'intera struttura arrugginita.

Ad esempio le auto spesso hanno la massa del veicolo collegata con l'anodo della batteria. La degradazione dell'anodo protegge l'integrità dell'auto



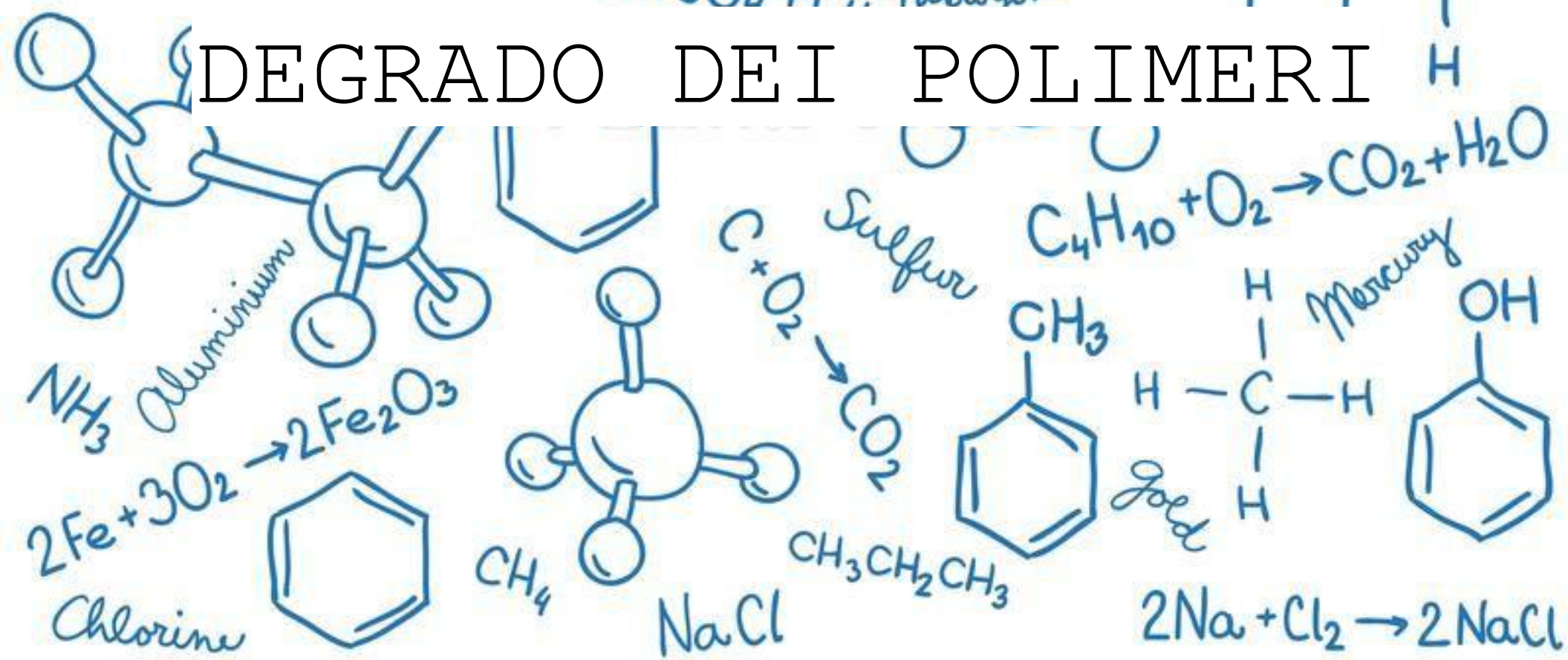
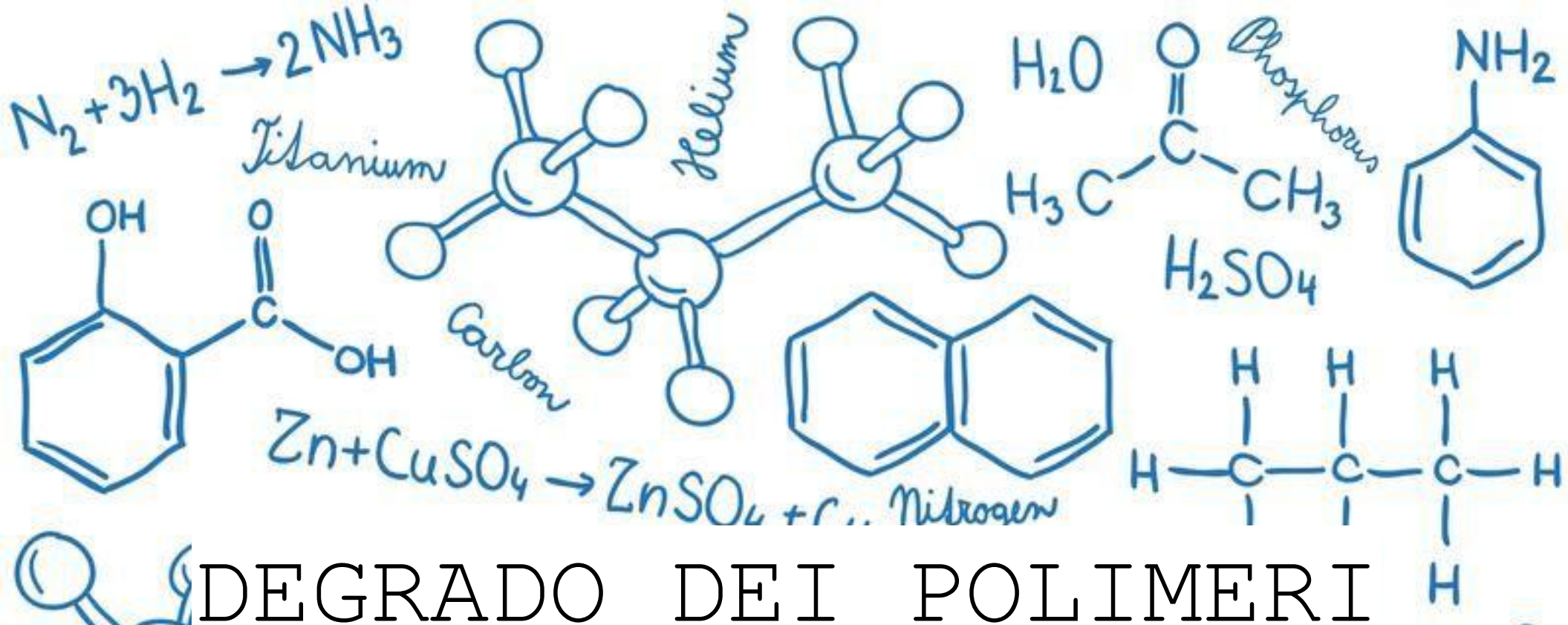
CORROSIONE CERAMICI



Processi Corrosivi

Possiamo immaginare che i materiali ceramici, essendo costituiti da metalli e non metalli , siano materiali che abbiamo già subito la corrosione

- **gli elementi costituenti sono chimicamente nel loro stato di ossidazione ottimale**
- **di fatto i materiali ceramici si usano spesso come rivestimenti protettivi**
 - **si pensi ad esempio al vetro per contenere liquidi di vario genere**



VPC =

Degrado dei polimeri

Il degrado dei polimeri e' di natura fisico-chimica diverso da quanto visto per i metalli. **Rispetto ai metalli sono generalmente piu' resistenti ad attacchi acidi ed alcalini**

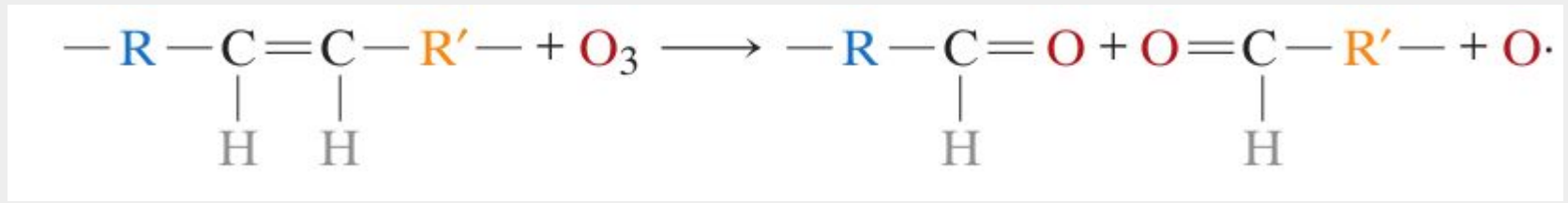
- **RIGONFIAMENTO E DISSOLUZIONE:** se vengono a contatti con liquidi le **piccole molecole possono diffondersi all'interno della struttura** dei polimeri
 - questo **altera ovviamente l'interazione fra le macromolecole** del polimero
 - il risultato e' il **rigonfiamento e quindi la perdita delle proprieta' meccaniche originali**
 - i processi di base sono gli stessi visti nel caso delle soluzioni, quindi **in generale maggiore e' la somiglianza fra molecola polimeriche e solvente e maggiore sara' il degrado**

VPC =

Degrado dei polimeri

ROTTURA DEI LEGAMI: degrado dovuto alla scissione dei legami e quindi alla riduzione del peso molecolare

- **RADIAZIONI:** ad esempio raggi x, β e γ e ultraviolette hanno sufficiente energia per ionizzare questo puo' portare a rotture di legami o reticolazioni (quindi conseguenze non tutte necessariamente negative)
- **REAZIONI CHIMICHE:** ad esempio ossigeno ed ozono possono , prevalentemente in gomme vulcanizzate in cui ho doppi legami , dar luogo a reazioni chimiche:



- **EFFETTI TERMICI:** rottura legami ad alte T, quindi sono piu' resistenti i polimeri con legami forti (C-F piu' forte di C-H ed infatti i fluorocarburi sono i polimeri termicamente piu' resistenti), effetto formazione gas e perdita di peso