

# principi di CORROSIONE dei MATERIALI

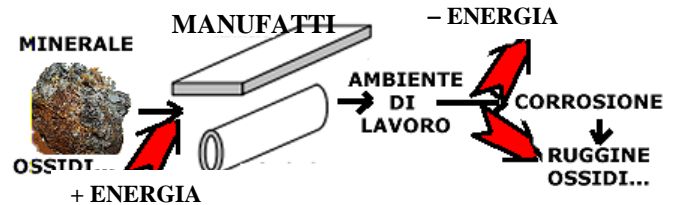
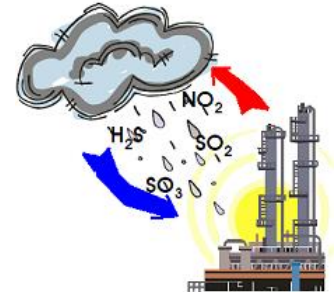
versione#B2 - Prof.A.Tonini - [www.andytonini.com](http://www.andytonini.com) -

**INDICE:** C.[MECCANICA](#) - C.[BIOLOGICA](#) - C.[CHIMICA DIFFUSA](#) - C.[CHIMICA LOCALIZZATA](#) - [CORRENTI VAGANTI](#) - [PREVENZIONE](#) - [PROTEZIONE](#) - [ELETTROCHIMICA](#) - [ESEMPI](#) - [ESERCIZI-TEST](#)

## 1-GENERALITA'

La corrosione consiste in una **alterazione** superficiale o interna del materiale. Essa può essere uniformemente distribuita su tutta la superficie ovvero localizzata in zone particolari. La sua conseguenza più grave può essere la progressiva **riduzione** della sezione meccanicamente resistente dei manufatti; in taluni casi, inoltre, risulta assai deleterio anche l'inquinamento delle sostanze con cui il materiale viene in **contatto**, operato da parte dei prodotti della corrosione. Praticamente **tutti i materiali** sono soggetti alla corrosione, ma l'intensità con cui ciascuno di essi la subisce varia fortemente in dipendenza del particolare **ambiente** aggressivo.

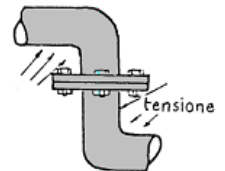
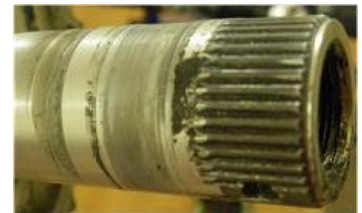
La **temperatura**, esaltando le velocità di reazione, favorisce lo sviluppo di fenomeni corrosivi di origine chimica ed elettrochimica. La determinazione della resistenza che un materiale oppone alla corrosione richiede prove di lunga durata nei diversi ambienti corrosivi e in diverse condizioni di temperatura.



## 2 - MECCANISMI DI CORROSIONE:

### 2.1- CORROSIONE MECCANICA -

Cedimento del materiale dovuto ad **urti**, **abrasioni**, **sfregamenti superficiali** con altri materiali o con parti dello stesso materiale in moto relativo, o per azione congiunta tra sforzo e corrosione: si creano delle "**cricche**" in direzione ortogonale allo sforzo che provocano rotture improvvise e quindi estremamente pericolose; avviene in tre fasi successive: l'innescò (che crea le cricche dovute a rotture locali), la propagazione (dovuta all'azione corrosiva e agli sforzi applicati), rottura meccanica di schianto (a causa della diminuzione del carico che il materiale può sopportare).



**Tensocorrosione:** cedimento del materiale [leghe] dovuta a **stress meccanici** (tensioni residue da lavorazioni) e **termici**, in condizioni ambientali **aggressive** (calore, presenza umidità, ioni, gas...). (vedi anche corrosione in presenza di Idrogeno - solfuri - amb.alcalini).[vedi fragilimento da H<sub>2</sub>]

### 2.2 - CORROSIONE BIOLOGICA -

dovuta all'azione di organismi viventi; fattori:

- formazione di **depositi** aderenti al metallo (alghe, muffe, batteri) al di sotto dei quali mancando ossigeno si instaurano meccanismi di corrosione per azione differenziale;
- liberazione di diverse **sostanze** chimiche aggressive che corrodono il metallo (acidi organici come acido citrico, acido lattico, ...); p.es. batteri solforiduttori (in amb.anaerobico e aerobico): riduzione di solfati SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> in solfuri S<sup>2-</sup> che in presenza di Fe<sup>2+</sup> → FeS↓;
- **attivazione** anodica dovuta alla presenza di microrganismi in grado di attivare l'ossidazione del ferro a ioni Fe<sup>2+</sup> e successivamente a Fe<sup>3+</sup>.



[INIZIO]

### 2.3 - CORROSIONE CHIMICA DIFFUSA = su tutta la superficie; lenta;

#### ■ C.ELETTROCHIMICA per UMIDITA' -

→ formazione di **PILA** el.chimica /superficiale:

a causa della presenza dell'**acqua** (umidità atmosferica e O<sub>2</sub>, cui si sommano sostanze acide di inquinanti urbani e industriali (SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, NO<sub>x</sub>, . . .); il materiale reagisce chimicamente con le sostanze con cui viene in contatto, dando prodotti di reazione facilmente asportabili;

#### ● in presenza di umidità (pH=7):

→ **anodo(-)**ossidazione: **OX:** Fe → Fe<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>; in gen.Me → Me<sup>2+</sup> + 2e<sup>-</sup>;

segue → flusso e<sup>-</sup> da zona a pot. minore [E°<sub>RFe</sub> = -0,44V] a quella maggiore [E°<sub>RO2</sub> = +0,40V], da anodo al catodo;

→ **catodo(+)** riduzione di O<sub>2</sub>; **RID:** O<sub>2</sub> + 2H<sub>2</sub>O + 4e<sup>-</sup> → 4OH<sup>-</sup>;

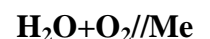
maggior corrosione al **centro** (zona meno aerata) rispetto alla periferia della goccia.

reazioni successive: Fe<sup>2+</sup> + 2OH<sup>-</sup> → Fe(OH)<sub>2</sub>; Fe(OH)<sub>2</sub> + O<sub>2</sub> → Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>·H<sub>2</sub>O (**ruggine**) + H<sub>2</sub>O;

N.B.: in presenza di O<sub>2</sub> la corrosione procede continuamente, e si sposta lungo l'apparecchiatura.

#### ● in presenza di ambiente acido (pH<7): **RID:** O<sub>2</sub> + 4H<sup>+</sup> + 4e<sup>-</sup> → 2H<sub>2</sub>O;

- Similmente con la presenza dell'acqua marina, a causa dell'elevato tenore di sali disciolti in essa presenti.



**ALTRI TIPI CORROSIONE CHIMICA:**

- **CORROSIONE DA IDROGENO:** azione dell'idrogeno sulle strutture: (**infragilimento**)  $Fe_3C + 2 H_2 \rightarrow 3 Fe + CH_4 \uparrow$ ; (gli acciai al cromo resistono invece all'azione corrosiva dell' $H_2$ , poiché il Cr forma con il carbonio dei carburi più stabili del metano).
- **CORROSIONE DA SOLFURI:** azione del solfuro d'idrogeno sulle strutture: attivo a temperature superiori ai 200 °C, forma un velo di solfuro sulla superficie metallica, che tende a squamarsi.
- **CORROSIONE DA ALCALINITA':** **fragilità caustica** (che si verifica ad alte temperature in ambienti alcalini);

REAZIONI:  $2 Fe + 2 OH^- + 2 H_2O \rightarrow 2 FeO_2^- + 3 H_2$  ;

$FeO_2^- + 2 H_2O \rightarrow Fe(OH)_3 + OH^-$  ;  $C + 2 H_2 \rightarrow CH_4$

Fe in ambiente alcalino è trasformato in ione ferrito e quindi in idrossido ferrico, l'idrogeno prodotto trasforma il carbonio dell'acciaio in metano, si ha così un peggioramento delle caratteristiche meccaniche del materiale e bolle di gas.

**SCALA di POTENZIALI STANDARD RIDUZIONE**  $E^{\circ}_{RID}$

(c.s. 25°C, 1bar) - tra 2 specie:

$E^{\circ}_R$  basso:  $\rightarrow$  tendenza a ossidazione  $\rightarrow$

$E^{\circ}_R$  alto:  $\leftarrow$  tendenza a riduzione  $\leftarrow$

N.B.: a maggiore differenza  $E^{\circ}$  tra specie risulta maggiore tendenza a corrosione;

-a condizioni  $\neq$  standard il potenziale dell'elettrodo si ottiene da **legge Nernst**:

$$E_{OX/RED} = E^{\circ}_{OX/RED} + (RT/nF) \ln ([OX]/[RED]);$$

[OX],[RED]: concentrazione specie ox/ridotta;  $n=n^{\circ}e^-$ ;

$F=9,6 \times 10^5$  coul/mol;  $R=8,31$  J/mol\*K; p.es. ossidaz.Fe:  $E_{Fe^{2+}/Fe} = E^{\circ}_{Fe^{2+}/Fe} + 0,059/n \log[Fe^{2+}]$ ; [vedi **appendice** elettrochim.]

[INIZIO]

**OSSIDAZIONE**  $\rightarrow$

Reazione	$E^{\circ}$ (volt)
$Li \rightleftharpoons Li^+ + e^-$	-3,02
$K \rightleftharpoons K^+ + e^-$	-2,92
$Ba \rightleftharpoons Ba^{2+} + 2 e^-$	-2,90
$Sr \rightleftharpoons Sr^{2+} + 2 e^-$	-2,89
$Ca \rightleftharpoons Ca^{2+} + 2 e^-$	-2,87
$Na \rightleftharpoons Na^+ + e^-$	-2,712
$Mg \rightleftharpoons Mg^{2+} + 2 e^-$	-2,34
$Ti \rightleftharpoons Ti^{2+} + 2 e^-$	-1,75
$Al \rightleftharpoons Al^{3+} + 3 e^-$	-1,67
$Mn \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2 e^-$	-1,05
$Zn \rightleftharpoons Zn^{2+} + 2 e^-$	-0,762
$Cr \rightleftharpoons Cr^{3+} + 3 e^-$	-0,71
$Fe \rightleftharpoons Fe^{2+} + 2 e^-$	-0,441
$Cd \rightleftharpoons Cd^{2+} + 2 e^-$	-0,402
$Tl \rightleftharpoons Tl^+ + e^-$	-0,336

$E^{\circ}_{RID}$

$In \rightleftharpoons In^{3+} + 3 e^-$	-0,34
$Co \rightleftharpoons Co^{2+} + 2 e^-$	-0,277
$In \rightleftharpoons In^+ + e^-$	-0,25
$Ni \rightleftharpoons Ni^{2+} + 2 e^-$	-0,230
$Sn \rightleftharpoons Sn^{2+} + 2 e^-$	-0,136
$Pb \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2 e^-$	-0,126
$H_2 \rightleftharpoons 2 H^+ + 2 e^-$	$\pm 0,000$
$Cu \rightleftharpoons Cu^{2+} + 2 e^-$	$+ 0,345$
$Rh \rightleftharpoons Rh^{2+} + 2 e^-$	+0,6
$Ag \rightleftharpoons Ag^+ + e^-$	+0,800
$Hg \rightleftharpoons Hg^{2+} + 2 e^-$	+0,854
$Pd \rightleftharpoons Pd^{2+} + 2 e^-$	+0,83
$Pt \rightleftharpoons Pt^{2+} + 2 e^-$	+1,20
$Tl \rightleftharpoons Tl^{3+} + 3 e^-$	+1,25
$Au \rightleftharpoons Au^{3+} + 3 e^-$	+1,42

**RIDUZIONE**  $\leftarrow$

**2.4. CORROSIONE CHIM. LOCALIZZATA** - veloce; pericolosa;

■ **C. GALVANICA:**



accoppiamento di **2 materiali diversi** in presenza di *umidità o acqua*

= formazione di **PILA** el. chimica; noti i potenziali dei due materiali  $E_{RID1} > E_{RID2}$ : il

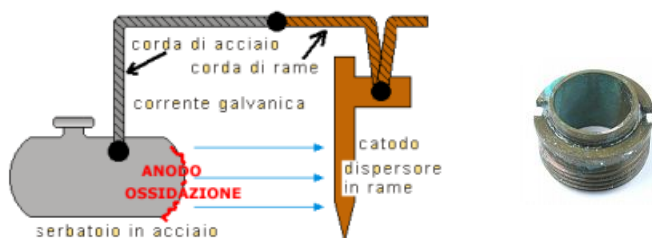
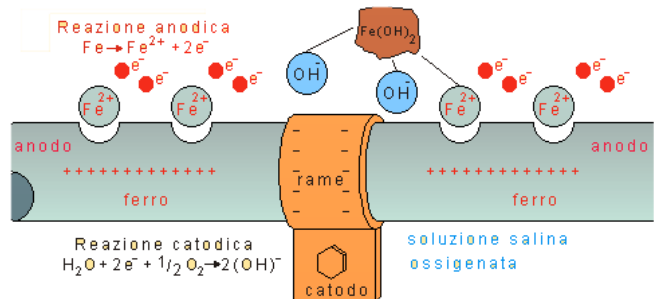
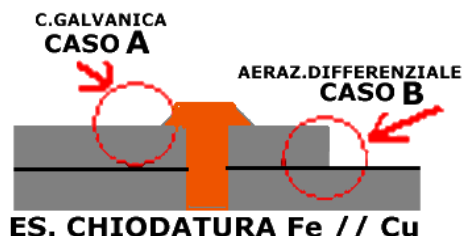
materiale Me1 si riduce, Me2 si ossida.

$\rightarrow$  es. lamina di **ferro/bullone rame** (o vicev) **zona A** (fig.):

**anodo (-)**  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$  ossidazione (=corrosione); **Cu** [ $E^{\circ}_R >$ ] **non partecipa, fa da transfer  $e^-$**  per umidità,  $O_2 + H_2O$ :

**catodo (+):** riduzione  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$ ; risultato:  **$Fe^{2+} + O_2 + H_2O \rightarrow Fe(OH)_2$**  che  $+O_2 \rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O$ .

(Es. dezincificazione degli ottoni: in particolari condizioni lo Zn si ossida selettivamente e il Cu precipita.)



■ **AERAZIONE DIFFERENZIALE**

o **interstiziale** - vedi **caso B** (fig. precedente)-

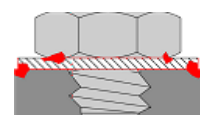
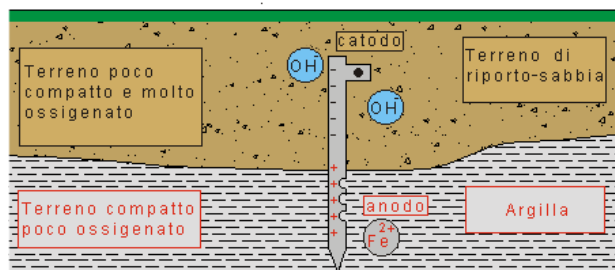


si verifica quando il materiale è ricoperto da solidi (materiale, anche di riporto, incrostazioni...) oppure da liquido stagnante (soluzioni, acqua, vapore condensato, ...) nel quale la concentrazione di ossigeno è diversa nei diversi punti. Si creano così zone a potenziali diverso in corto circuito, con una zona **catodica** a potenziale maggiore, dove la concentrazione dell'ossigeno è maggiore che vede la sua riduzione, e una zona **anodica** a potenziale minore, dove la concentrazione dell'ossigeno è minore che vede l'ossidazione (la corrosione) del metallo:

**CATODO (+) RID:**  $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$

**ANODO (-) OX:**  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ ;  $\rightarrow Fe_2O_3 \cdot H_2O$  (ruggine).

Si ha così che la zona **meno ricca di ossigeno** è quella soggetta a **corrosione**; p.es. le viti si arrugginiscono nella parte meno esposta all'aria.

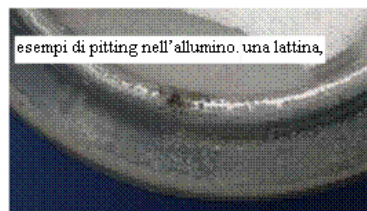


### ● **VAIOLATURA** o PITTING (corrosione tipo localizzato):

comparsa su una superficie di piccoli danneggiamenti superficiali, o per rottura di vernice protettiva dovuta a ossidi insolubili formatisi sulla superficie dei metalli; fenomeno caratteristico per materiali quali acciai al C, ghise, inox, leghe di Cu, di Al...

→cause: presenza di sostanze aggressive (cloro,...); presenza di aria-umidità; per sollecitazioni meccaniche sotto carico e di usura per fatica (es.ingranaggi...).

La **corrosione** inizia con la distruzione localizzata dello strato passivante; le zone dove il film viene a mancare funzionano da **anodi** ; quelle circostanti con uno strato di ossidi ancora integro risultano indenni da corrosione (**catodi**). Le vaiolature possono evolversi rapidamente fino alla perforazione del metallo stesso.



### ● **CORROSIONE INTERGRANULARE**-

Si manifesta ai bordi dei grani cristallini di una soluzione solida (inox austenitico, ferritico), a seguito di trattamenti termici di leghe, quando si formano precipitati di carburi di Cromo che diffondono ai bordi dei grani, a maggiore concentrazione C: i carburi fungono da catodo, la matrice dei grani, a minor Cr, da anodo (→corrosione a umido).

Si interviene prolungando il riscaldamento o con aggiunte di metalli più carburabili (Ti Nb Ta).

[INIZIO]



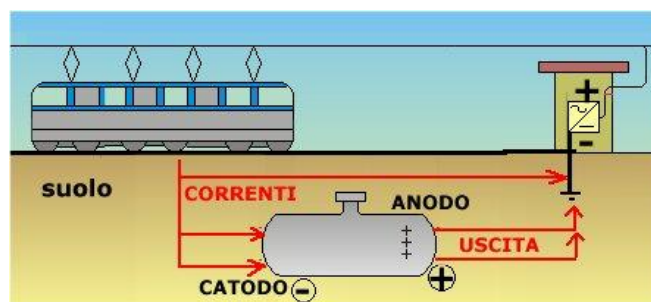
## 2.5. **CORROSIONE PER CORRENTI VAGANTI**-

[cfr. proc.elettrolisi in **appendice**]

si ha nei casi di materiali metallici in parte o totalmente **interrati**, ed è dovuta alle **correnti** vaganti presenti nel terreno a causa della messa a terra elettrica: linee di trazione elettrica con ritorno su rotaia, ferrovie, tranvie, dagli impianti radiofonici e telefonici, ed in genere da tutti i materiali elettrici con "presa a terra".

Essendo la struttura metallica interrata un buon conduttore, la corrente entrerà formando una zona **catodica (-)** dove si ha la riduzione in genere dell'ossigeno disciolto nell'umidità del terreno, ed uscirà formando una zona **anodica (+)**, dove si ha l'ossidazione del metallo (=corrosione).

[INIZIO]



## 3 - **PREVENZIONE E PROTEZIONE da CORROSIONE**

Gli effetti della corrosione possono essere spesso **ritardati** mediante vari sistemi di prevenzione/protezione:

### ■ **PREVENZIONE:**

- **ACCOPIAMENTO** corretto tra metalli-

quando si pongono a contatto materiali diversi, si devono scegliere quelli con potenziali di riduzione possibilmente uguali o vicini, per evitare formazione di coppie galvaniche che danno luogo alla ossidazione (corrosione) del metallo con potenziale inferiore. Ciò avviene anche nelle operazioni di saldatura.

- **BONIFICA** o correzione dell'ambiente-

con riduzione degli agenti aggressivi presenti nei fluidi (liquidi o gas) con cui il materiale viene in contatto; si opera mediante l'aggiunta di **sostanze inibitrici della corrosione** (silicati, fosfati, cromati, nitriti, nitrati), la eliminazione di gas e/o di ioni presenti, l'eliminazione di acidi o gas acidi presenti negli aeriformi.

[INIZIO]

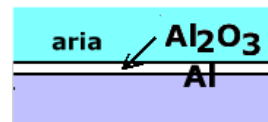
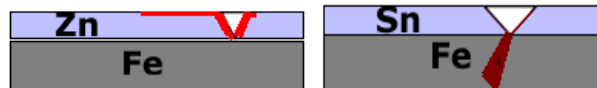
### ■ **PROTEZIONE PASSIVA/ATTIVA** -

► **RICOPERTURA** della superficie soggetta a corrosione:

preserva il manufatto dalla corrosione in quanto impedisce al metallo di entrare in contatto con gli agenti aggressivi. Avviene mediante **film** di materiali dotati di elevata resistenza (verniciatura, smaltatura, placcatura); la copertura della superficie soggetta a corrosione avviene con strati molto sottili di metalli nobili (cromatura, zincatura, nichelatura, argentatura, doratura, galvanostegia), polimeri, o altro (bitume).

La formazione di **strati superficiali protettivi** può essere fatta mediante **Fosfatazione**: consiste nella formazione, sulla superficie del metallo (es. zinco, alluminio, acciaio), di uno strato di fosfati (per immersione in bagno di fosfato acido di Mn Zn Fe), o mediante acido fosforico (es. i convertitori di ruggine);

- **zincatura, stagnatura** (immersione in bagno fuso); nel caso di Zn, [ $E^{\circ}_R = -0,76V$ ], anche in presenza di rotture della pellicola, il materiale di base Fe [ $E^{\circ}_R = -0,45V$ ] viene protetto da zinco  $E^{\circ}_{RID} Zn < E^{\circ}_{RID} Fe$  [ox.  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + e^-$ ]; diversamente dal caso di stagnatura (Sn/latta;  $E^{\circ}_R = -14V$ ) dove per rottura di pellicola si corrode il materiale di base Fe [ox.  $Fe \rightarrow Fe^{2+} + e^-$ ]

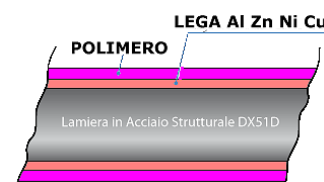


• **PASSIVAZIONE ANODICA**,

che consiste nel creare per **corrosione** uno strato di ossido del metallo compatto, ad esempio all'anodo di una celle elettrolitica, che impedisce agli agenti aggressivi di raggiungere gli strati inferiori e corrodere la struttura (molto usata per l'alluminio, si parla perciò di alluminio anodizzato [pellicola trasparente di ossido]; similmente per Ni e Co).



- **galvanostegia (ind.galvanica via elettrolitica)**: ricopertura galvanica (cella con anodo [+] Me di ricopertura, catodo [-] Me da ricoprire) di oggetto metallico con uno più nobile, in strato sottile, ma resistente a corrosione. Vengono depositi Cu Ni Cr Zn Cd; a volte il deposito viene preceduto da un substrato primario, che favorisce l'aderenza e l'opacità; così il Ni viene depositato sopra un substrato di Cu ed il Cr sopra un substrato di Ni.  
(galvanoplastica: ricopertura di materiale non conduttore con materiale metallico resistente)



- **rivestimento di materiale polimerico**: uso di pellicole di PE PVC Poliuretano R.epossidiche, per adesione per pressione a caldo sulle superfici, o per incollaggio.

- **verniciatura**: protezione del materiale per ricopertura, a pennello o a spruzzo, del materiale con velo di vernice; le superfici sono preventivamente adeguatamente preparate (bagni di decapaggio per asportazione di ossidi, sgrassaggio, sabbatura e fosfatizzazione,...). Le vernici usano come filmogeno oli siccativi, a base di olio di lino pigmentato con minio ed addizionato di resinati metallici, cromati di Zn Pb FeOx; attualmente molto usati sono i filmogeni di resine sintetiche, se tridimensionali, con proprietà di durezza e resistenza meccanica. Il deposito risulta avere opportune proprietà di aderenza elasticità impermeabilità durezza e resistenza alla corrosione.



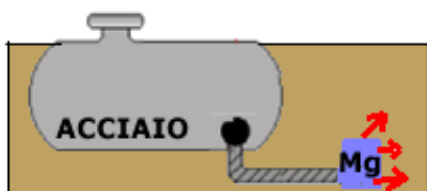
- **smaltatura**: per depositi resistenti a corrosione a caldo, per ghisa e acciaio al C.; avviene per ricopertura del materiale con miscuglio fuso costituito da silicati allumina silice biossido di stagno, e successivo raffreddamento. Lo strato di smalto risultante è duro e compatto, resistente a azioni meccaniche continue, T e p, ad agenti chimici, fragile però per shock termici e urti.



- **placcatura**: compressione per laminazione a caldo di foglio sottile di materiale nobile ricoprente l'oggetto da preservare.

■ **PROTEZIONE CATODICA ATTIVA** in due diversi modi: con anodo di sacrificio o con generatore di tensione.

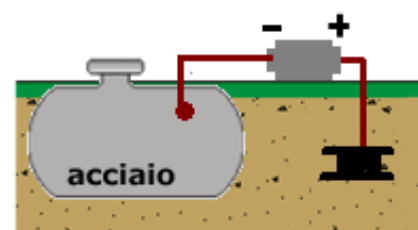
- **ANODO SACRIFICALE**, cioè collegando elettricamente la struttura con un blocco di un metallo "meno nobile" (es. magnesio [ $Mg \rightarrow Mg^{2+} + 2e^-$ ], zinco, alluminio) che si ossiderà rispetto al metallo che costituisce la struttura;



- **A CORRENTE IMPRESSA CATODICA**, cioè collegando la **struttura** ad un generatore di corrente continua in modo che, inviando e-, funzioni da **catodo (-)** e quindi non si ossidi rispetto a un altro materiale conduttore inerte di basso pregio che funge da **anodo (+)**.

Anodo (ossidazione)  $\rightarrow e^- \rightarrow$  Catodo (riduzione) protetto.

[INIZIO]



**APPENDICI:****CENNI DI FENOMENI ELETTROCHIMICI:****1 – ELETTROLISI -**

L'**elettrolisi** è un processo che consiste nello svolgimento di trasformazioni **chimiche** grazie all'apporto di energia elettrica; si ha quindi la conversione dell'energia **da elettrica in energia chimica**.

Il processo inverso dell'elettrolisi è la **generazione di energia elettrica** attraverso una **pila**; la pila infatti produce energia elettrica sfruttando trasformazioni chimiche, mentre l'elettrolisi sfrutta l'energia elettrica per fare avvenire trasformazioni chimiche. Il processo di produzione di energia elettrica in una pila è un processo spontaneo, mentre il processo di elettrolisi non avviene spontaneamente (infatti è necessario fornire dall'esterno energia elettrica al sistema perché il processo possa avvenire).

Il termine "elettrolisi" deriva dal greco e significa "**rompere con l'elettricità**" dato che in molti casi sottoporre ad elettrolisi una sostanza significa scomporla nei suoi elementi costitutivi. Ad esempio attraverso l'elettrolisi dell'acqua (la cui molecola è composta da due atomi di idrogeno e un atomo di ossigeno) si ottengono gli elementi di cui è composta, cioè idrogeno (H<sub>2</sub>) e ossigeno (O<sub>2</sub>). Nei casi in cui l'elettrolisi porta effettivamente alla scissione di una sostanza nei suoi elementi costitutivi, si parla più precisamente di **dissociazione elettrolitica**.

Per applicazione di una corrente elettrica continua, subiscono dissociazione elettrolitica tutte quelle sostanze che, in soluzione o fuse, si scompongono in ioni, ossia gli acidi, le basi, i sali e l'acqua.

LEGGI FARADAY:

1. la quantità di elementi prodotti da un processo di elettrolisi è direttamente proporzionale alla quantità di corrente che ha attraversato la cella elettrolitica;
2. a parità di quantità di corrente, le quantità dei diversi elementi ottenuti è proporzionale ai **pesi equivalenti** delle specie chimiche.

**APPLICAZIONI: GALVANOSTEGIA – GALVANOPLASTICA – ELETTROMETALLURGIA - PRODUZIONE DI SOSTANZE: Cl – Na – H<sub>2</sub> – O<sub>2</sub> - ....**

**TAB. POTENZIALI STANDARD RIDUZIONE – (vedi anche più avanti) -**

**ELETTROLISI DELL'ACQUA:**

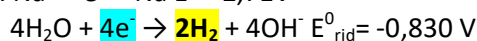
due elettrodi di un metallo inerte, (ad esempio platino) immersi in una soluzione elettrolitica e connessi ad una sorgente di corrente continua; si ha **migrazione** di ioni [ANIONI[-] all'ANODO; CATIONI [+] al CATODO] e **scarica/sviluppo** di specie chimiche;

→CATODO [-] **RIDUZIONE**: si riduce (acquisto e-) chi ha potenz. riduzione più alto;

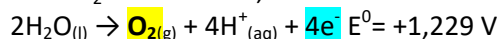
→ANODO [+] **OSSIDAZIONE**: si ossida (cessione e-) chi ha potenz. riduzione più basso;

**elettrolisi soluz.salina= H<sub>2</sub>O + Na<sup>+</sup>Cl<sup>-</sup>**

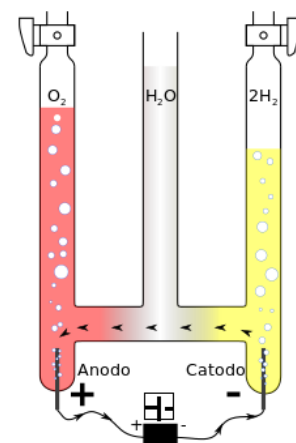
**CATODO [-]:** Na<sup>+</sup> + e<sup>-</sup> = Na E°=-2,71V



**ANODO [+]:** Cl<sup>-</sup> = Cl<sub>2</sub> + 2e<sup>-</sup> E°= + 1,36V



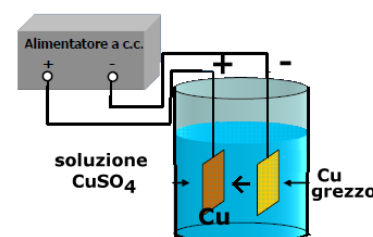
N.B.: sovratensioni e resistenze di scarica agli elettrodi – [per anodo meglio C grafite]; variazioni di sviluppo/scarica per soluzioni a concentrazioni diverse;

**ELETTROLISI ( GALVANOSTEGIA )**

Soluzione acidula Cu solfato = ramatura di oggetti -

**CATODO [-] RIDUZIONE:** Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> = Cu↓

**ANODO [+] OSSIDAZIONE:** Cu = Cu<sup>2+</sup> + 2 e<sup>-</sup> (**anodo** di Cu grezzo)



POTENZIALI DI RIDUZIONE (a 25°C)

R	E° (V)
$F_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2F^-_{(aq)}$	+ 2,87
$S_2O_8^{2-}_{(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}_{(aq)}$	+ 2,07
$PbO_{2(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons PbSO_{4(s)} + 2H_2O_{(l)}$	+ 1,69
$MnO_4^-_{(aq)} + 8H^+_{(aq)} + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+}_{(aq)} + 4H_2O_{(l)}$	+ 1,51
$Au^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Au_{(s)}$	+ 1,50
$Cl_{2(g)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-_{(aq)}$	+ 1,36
$Cr_2O_7^{2-}_{(aq)} + 14H^+_{(aq)} + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+}_{(aq)} + 7H_2O_{(l)}$	+ 1,33
$O_{2(g)} + 4H^+_{(aq)} + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O_{(l)}$	+ 1,23
$Br_{2(l)} + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-_{(aq)}$	+ 1,07
$NO_3^-_{(aq)} + 4H^+_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons NO_{(g)} + 2H_2O_{(l)}$	+ 0,96
$Pd^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pd_{(s)}$	+ 0,95
$2Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}_{(aq)}$	+ 0,92
$Hg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)}$	+ 0,85
$Ag^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Ag_{(s)}$	+ 0,80
$Fe^{3+}_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}_{(aq)}$	+ 0,77
$I_{2(s)} + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-_{(aq)}$	+ 0,54
$O_{2(g)} + 2H_2O_{(l)} + 4e^- \rightleftharpoons 4OH^-_{(aq)}$	+ 0,40
$Cu^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+ 0,34
$Cu^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Cu_{(s)}$	+ 0,15
$Sn^{4+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}_{(aq)}$	+ 0,15
$HgO_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_{(l)} + 2OH^-_{(aq)}$	+ 0,10
$2H^+_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)}$	0,00
$Pb^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)}$	- 0,13
$Sn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Sn_{(s)}$	- 0,14
$Ni^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ni_{(s)}$	- 0,26
$Co^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Co_{(s)}$	- 0,28
$PbSO_{4(s)} + 2e^- \rightleftharpoons Pb_{(s)} + SO_4^{2-}_{(aq)}$	- 0,36
$Fe^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Fe_{(s)}$	- 0,45
$Cr^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Cr_{(s)}$	- 0,74
$Zn^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)}$	- 0,76
$2H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons H_{2(g)} + 2OH^-_{(aq)}$	- 0,83
$ZnO_{(s)} + H_2O_{(l)} + 2e^- \rightleftharpoons Zn_{(s)} + 2OH^-_{(aq)}$	- 1,22
$Al^{3+}_{(aq)} + 3e^- \rightleftharpoons Al_{(s)}$	- 1,66
$Mg^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Mg_{(s)}$	- 2,37
$Na^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Na_{(s)}$	- 2,71
$Ca^{2+}_{(aq)} + 2e^- \rightleftharpoons Ca_{(s)}$	- 2,76
$K^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons K_{(s)}$	- 2,93
$Li^+_{(aq)} + e^- \rightleftharpoons Li_{(s)}$	- 3,04

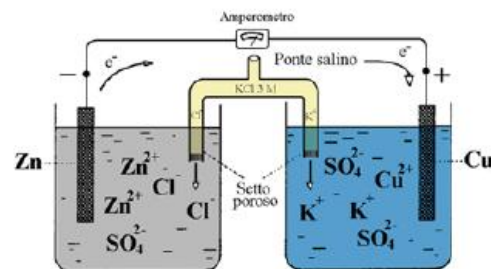
**PILE ELETTROCHIMICHE:**

→ la pila produce energia elettrica sfruttando trasformazioni chimiche

**1-PILA DANIELL**

a sinistra: OSSIDAZIONE – ANODO [-]:  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$   $E^\circ = -0,76V$   
 a destra: RIDUZIONE – CATODO [+]:  $Cu^{2+} + 2e^- \rightarrow Cu$   $E^\circ = +0,35V$   
 ponte salino/setto poroso;  
 $\Delta E$  pila =  $E_{cat.} - E_{an.} = + 1,11V$  (soluz.1M)

Processo somma:  $Zn + Cu^{2+} \rightarrow Zn^{2+} + Cu$



**2 – PILA A SECCO:**

La pila a secco rappresenta l'evoluzione della pila Daniell, rispetto alla quale ha il vantaggio di non contenere elementi liquidi. La più antica pila a secco, la pila zinco-carbone o pila Leclanché, costruita nel 1866, presenta gli elettrodi costituiti,rispettivamente, da una lamina di zinco e da una bacchetta di grafite.

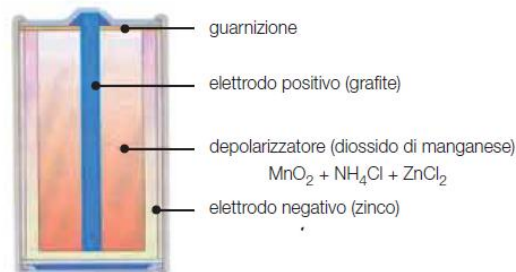
La lamina di zinco viene posta a contatto con una pasta di silice, intrisa di una soluzione conduttrice, a base di cloruro di ammonio NH4Cl, mentre la bacchetta di grafite (carbone) viene posta a contatto con diossido di manganese MnO2, che è solido, di colore nero e insolubile in acqua, anch'esso imbevuto di cloruro di ammonio. Il diossido di manganese è tenuto separato, mediante un diaframma poroso, dalla pasta di silice, intrisa della soluzione conduttrice di cloruro di ammonio.

Le semireazioni che avvengono sono:

di ossidazione  $Zn(s) = Zn^{2+}(aq) + 2e^-$

di riduzione  $2MnO_2 + 2NH_3 + 2e^- = Mn_2O_3 + 2NH_4^+ + H_2O$

In questo caso l'ossidante è il diossido di manganese, che non viene a contatto con lo zinco perché è insolubile.



**3 – PILE ALCALINE:**

Inventate negli anni '50, derivano dalle pile zinco-carbone, utilizzando come queste diossido di manganese MnO2, come ossidante, e zinco metallico Zn, come riducente.

In questo caso però lo zinco non forma l'involucro esterno ma, ridotto in polvere, ricopre una barra di materiale inerte, che funge da anodo. Il diossido di manganese, anch'esso polverizzato, ricopre invece l'involucro esterno, inerte, che funge da catodo.

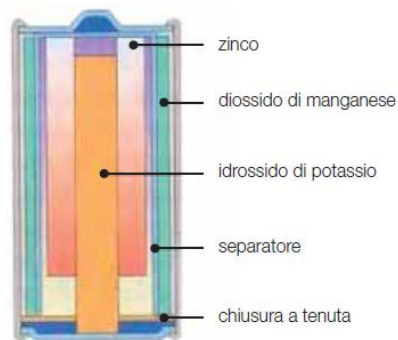
Gli elettrodi non sono a contatto, perché divisi da un setto separatore, e questo impedisce alla pila di scaricare a riposo, aumentandone la durata di funzionamento. Tra i due elettrodi è posto l'elettrolita, una pasta alcalina a base di idrossido di potassio, che ha il vantaggio di non produrre gas (come NH3) e di garantire una tensione costante di 1,5 V.

La reazione redox completa è:  $Zn + MnO_2 + H_2O = ZnO + Mn(OH)_2$

I principali vantaggi, rispetto alla tradizionale pila zinco-carbone, sono in sintesi:

1. il funzionamento della pila alcalina è stabile e garantisce una ddp di 1,5 V;
2. la pila non scarica a riposo;
3. non si liberano gas e non ci sono reazioni indesiderate.

La pila alcalina ha sostituito gradualmente sul mercato la classica pila zinco-carbone, rispetto alla quale presenta il solo svantaggio di essere sensibilmente più costosa.



#### 4 - La pila Mallory

Una moderna versione della pila a secco è la pila Mallory, detta pila a bottone, per la sua caratteristica forma, contenente mercurio (altamente tossico e difficile da smaltire), usata in orologi, calcolatrici, mini videogiochi. Essa presenta l'anodo di zinco e il catodo di acciaio e utilizza come elettrolita una pasta alcalina di idrossido di potassio KOH.

Le semireazioni che avvengono sono:

1. ossidazione al catodo  $Zn + 2OH^- = ZnO + H_2O + 2e^-$
2. riduzione all'anodo  $HgO + H_2O + 2e^- = Hg + 2OH^-$

L'equazione complessiva della reazione sarà la seguente:



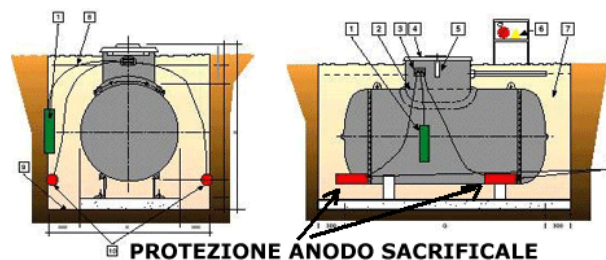
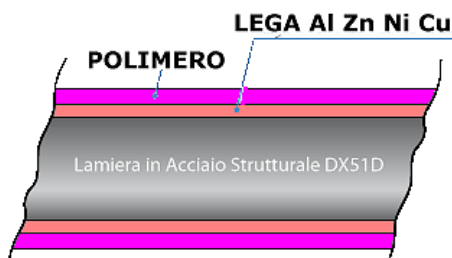
Lo zinco Zn si **ossida**, comportandosi da riducente, mentre l'ossido di mercurio HgO si **riduce**, comportandosi da ossidante. Le normali pile a bottone forniscono una d.d.p. di 1,3 V. Tra i prodotti della reazione di riduzione è presente il mercurio Hg, un metallo pesante molto tossico e pericoloso per l'ambiente.



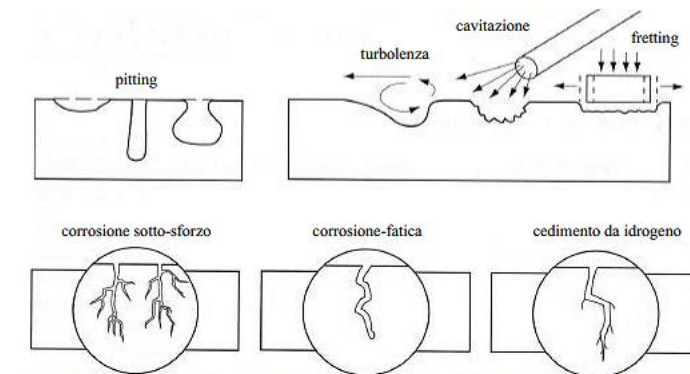
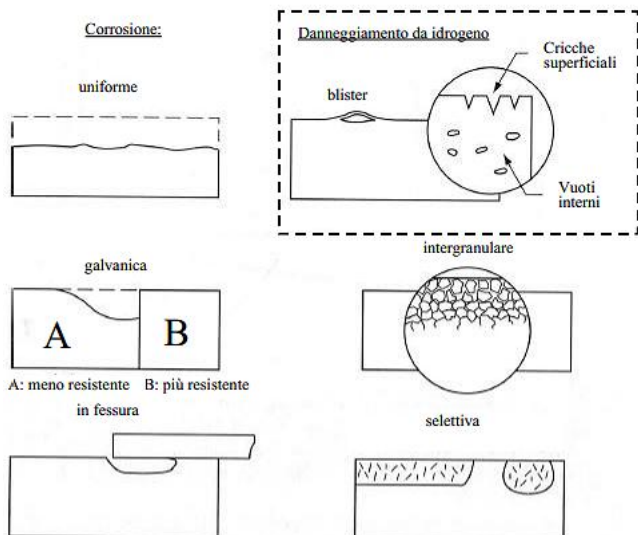
### ESEMPI DI SISTEMI DI PROTEZIONE da CORROSIONE:

[ INIZIO DOCUM ]

PROTEZIONE:  
-PER RICOPERTURA  
-PER ANODO SACRIFICIALE



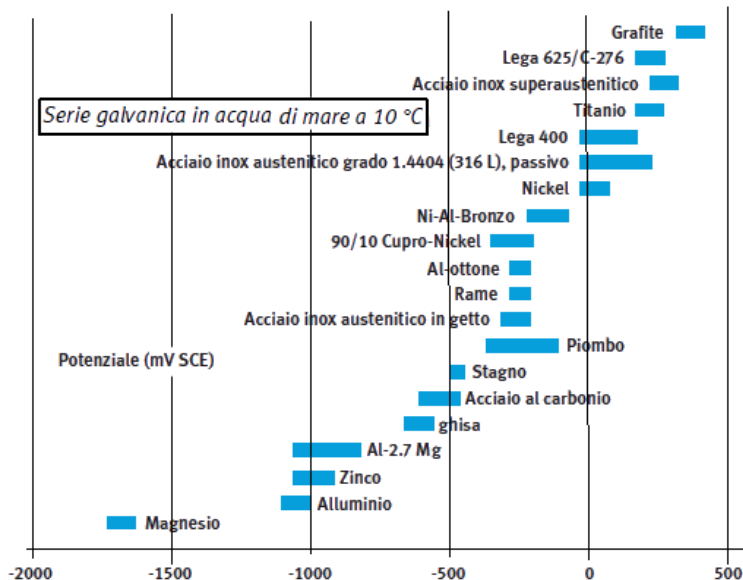
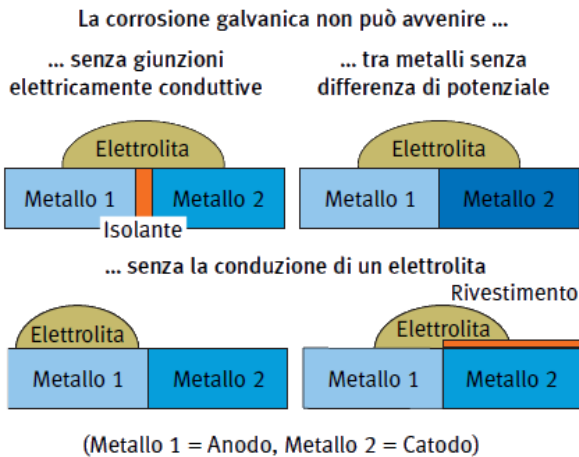
-FENOMENI TIPICI DI CORROSIONE: ↓



Aspetti morfologici tipici dei fenomeni di corrosione. (da D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Ed Mamillan, New York, 1991)

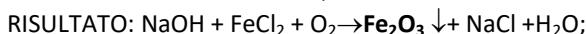
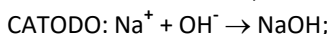
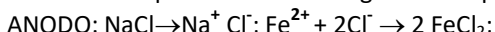
**CRITERI DI CORROSIBILITA':**

**CORROSIONE IN ACQUA DI MARE:**

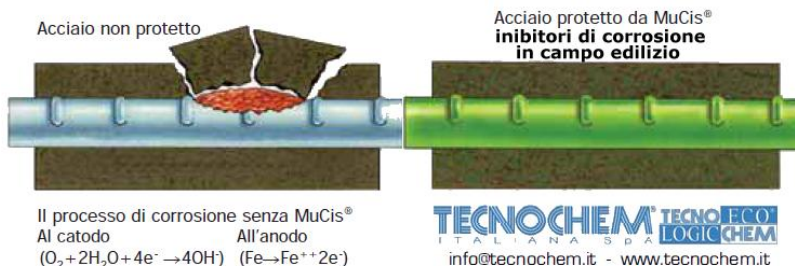


**ES. CORROSIONE IN AMBIENTE SALMASTRO –**

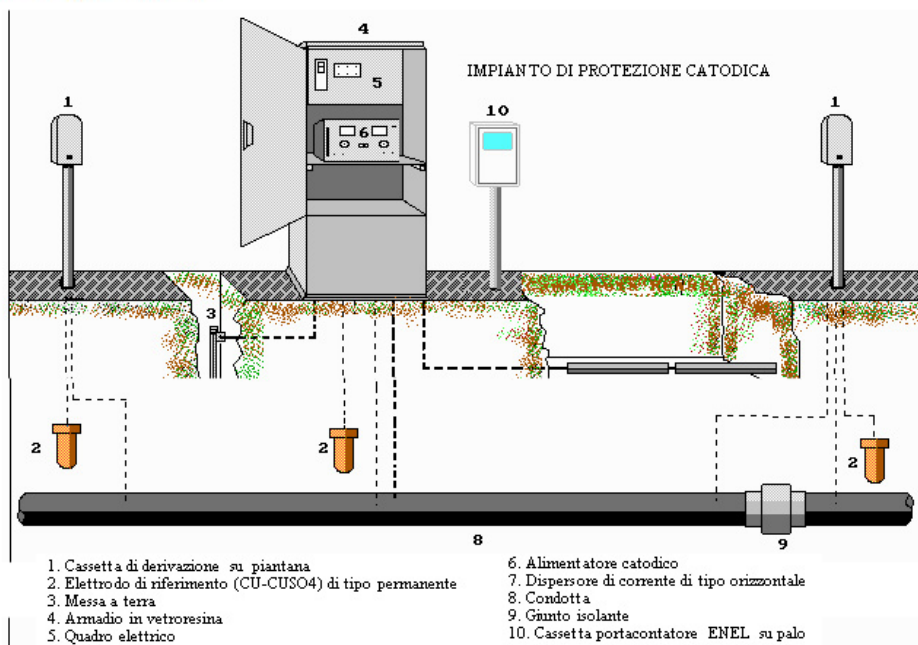
corrosione in presenza di NaCl e gocce d'acqua:



**ES. DI APPLICAZIONI IN CAMPO EDILIZIO: ↓**



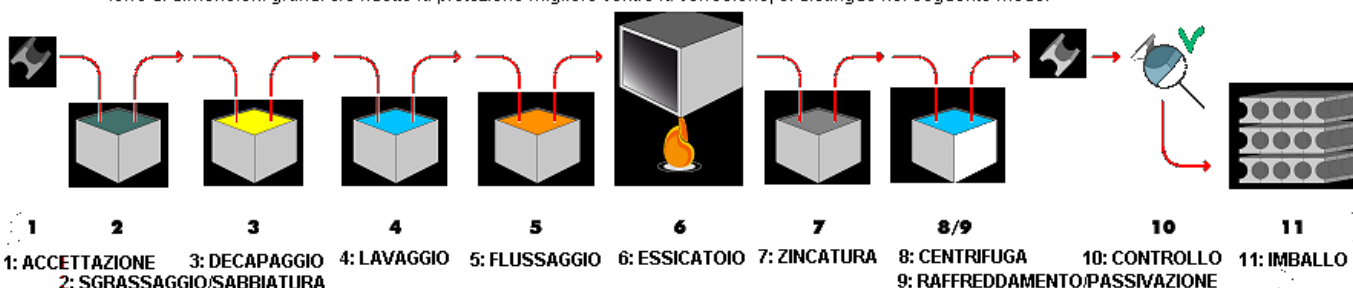
**ESEMPIO DI IMPIANTO PROTEZIONE CATODICA AD ALIMENTATORE C.C. →**



**ESEMPIO DI PROCESSO DI PROTEZIONE DA CORROSIONE: ZINCATURA ↓**

La zincatura a caldo a centrifuga è un processo che assicura ai prodotti in ferro di dimensioni ridotte la protezione migliore contro la corrosione: quella affidabile, più facile da controllare, più duratura nel tempo, più conveniente. Tale processo, che assicura ai prodotti in ferro di dimensioni grandi e/o ridotte la protezione migliore contro la corrosione, si distingue nel seguente modo:

**ZITAC SRL**  
www.zitacsrl.it





[INIZIO]

**ESERCIZI – QUESTIONARIO SU MATERIALI E CORROSIONE –**

1. Indica di quali sostanze sono formati i seguenti MATERIALI, e classificali:

- a) Ottone                      b) PTFE                      c) Acciaio  
d) Anticorodal              e) Ghisa                      f) Bronzo

2. Indica alcuni oggetti di uso industriale e domestico costruiti con: PVC, PE, PET, PTFE, ABS, PC , e corregga il loro uso al tipo di struttura;

3. Indica i meccanismi negli esempi di corrosione sotto indicati:

- a) elettrochimica              b) per correnti vaganti              c) biologica  
d) tensiocorrosione              e) per aerazione differenziale              f) biochimica

4. Indica i meccanismi di queste tecniche per prevenire e/o limitare la corrosione :

- a) corretto accoppiamento fra metalli              b) bonifica degli ambienti corrosivi  
c) formazione di strati superficiali protettivi              d) uso di rivestimenti protettivi              e) protezione catodica

5. Indica come si può formare la ruggine in un pezzo di acciaio nei seguenti casi e il nome del meccanismo di corrosione relativo:

- a) esposto all'aria  
b) interrato  
c) in parte esposto all'aria e in parte no  
d) a contatto con parti di rame  
e) sottoposto a un carico continuo  
f) immerso in mare

6. Indica come prevenire la corrosione di un'apparecchiatura in acciaio.

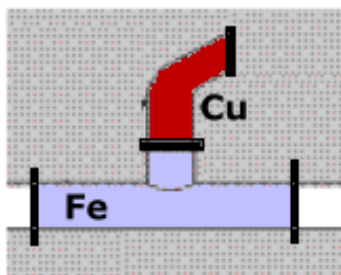
7. Spiegare perché le finestre di lega in alluminio non si corrodono.

8. Indica se è preferibile accoppiare l'acciaio con il rame o con l'alluminio e perché.

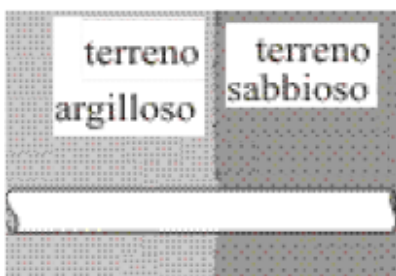
9. Indica perché l'inquinamento ( $SO_x$  e  $NO_x$ ) favorisce la corrosione di manufatti in acciaio.

10. COMPLETARE E INTERPRETARE I FENOMENI DI CORROSIONE: [->AGGIUNGERE CARATTERISTICHE E MECCANISMO]

A) TUBO Fe-RACCORDO Cu:



B) TERRENI DIVERSI



C) CORRENTI NEL TERRENO

