

Corrosione dei metalli - introduzione

Bernhard Elsener

Professore di Scienza dei Materiali

Dipartimento di Scienze Chimiche e Geologiche

Università degli Studi di Cagliari

https://www.unica.it/unica/page/it/bernhard_elsener

Email: belsener@unica.it

10 Corrosione dei metalli: introduzione

10.1 Introduzione, Definizione

10.2 Termodinamica

- reazione di ossido/riduzione, effetto del pH, metalli nobili

10.3 Cinetica della corrosione

- reazioni parziali, potenziale di corrosione E_{corr} , velocità di corrosione

10.4 Passivazione

- effetto dell' alligazione con Cr e Mo, film passivo

10.5 Corrosione localizzata

- ioni cloruro, potenziale di pitting E_{pit} , propagazione del pit

10.6 Corrosione intergranulare

10.7 Corrosione sotto sforzo

10.8 Riassunto

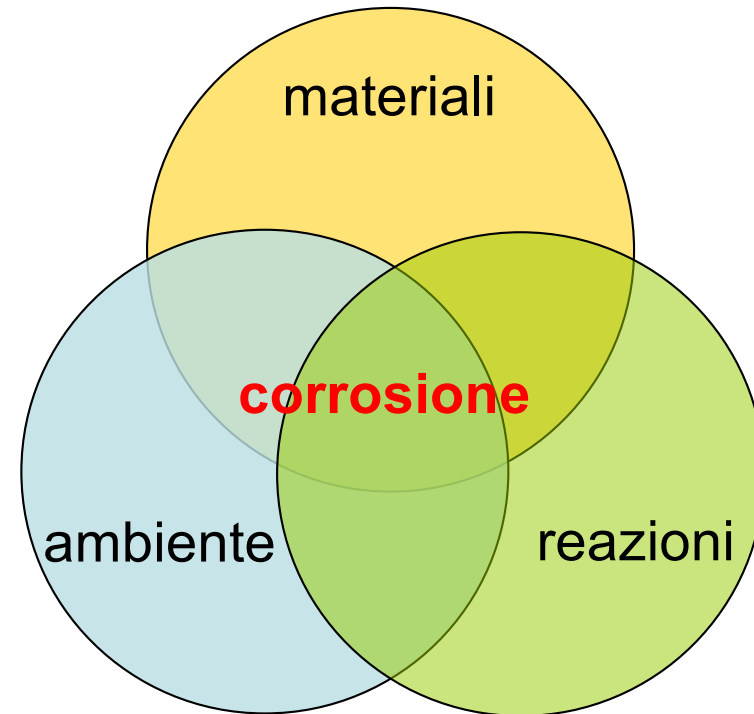
10.9 Domande di verifica

10.1 Introduzione

Corrosione è una **proprietà di sistema** e non solo del materiale.
Sistema = **materiale** + **ambiente**



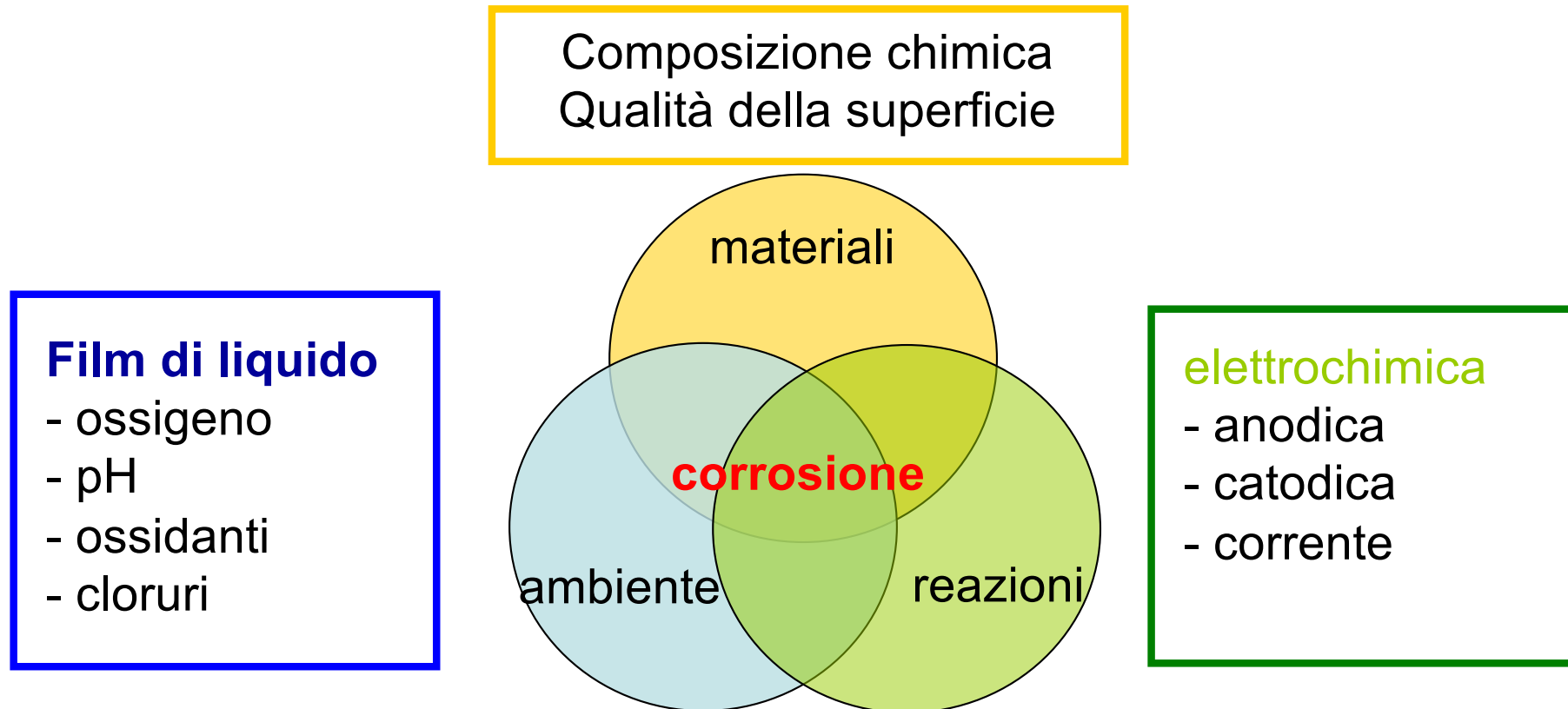
Ferro / acciai



Domanda: in quale ambiente non avviene la corrosione ?

10.1 Definizione

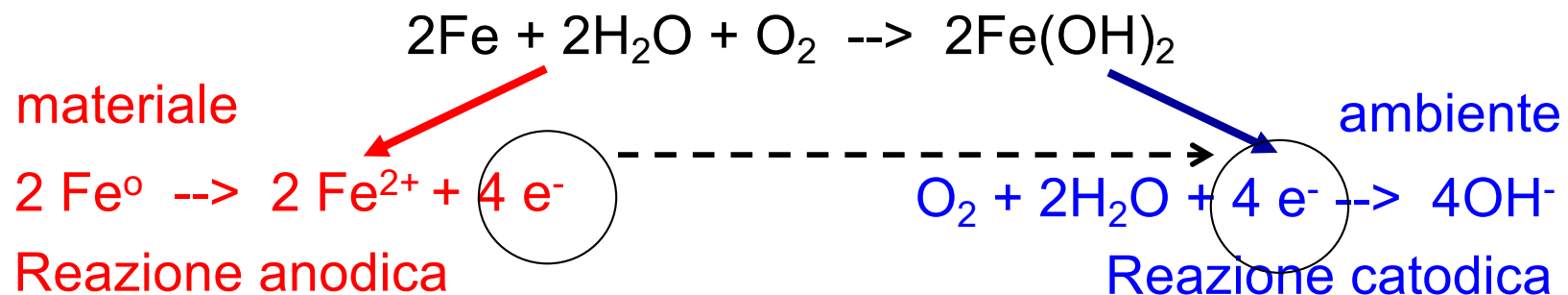
“Non esistono materiali resistenti alla corrosione”



...ma esistono materiali che non si corrodono in certi **ambienti**.
Esempi: acciaio inossidabile in acqua, acciaio nel calcestruzzo

10.2 Termodinamica

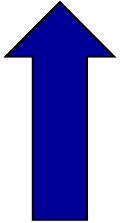
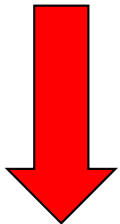
Il fenomeno più frequente è la corrosione uniforme dell' acciaio, la formazione della ruggine in superficie.



Reazioni di corrosione sono sempre reazioni di ossido-riduzione.

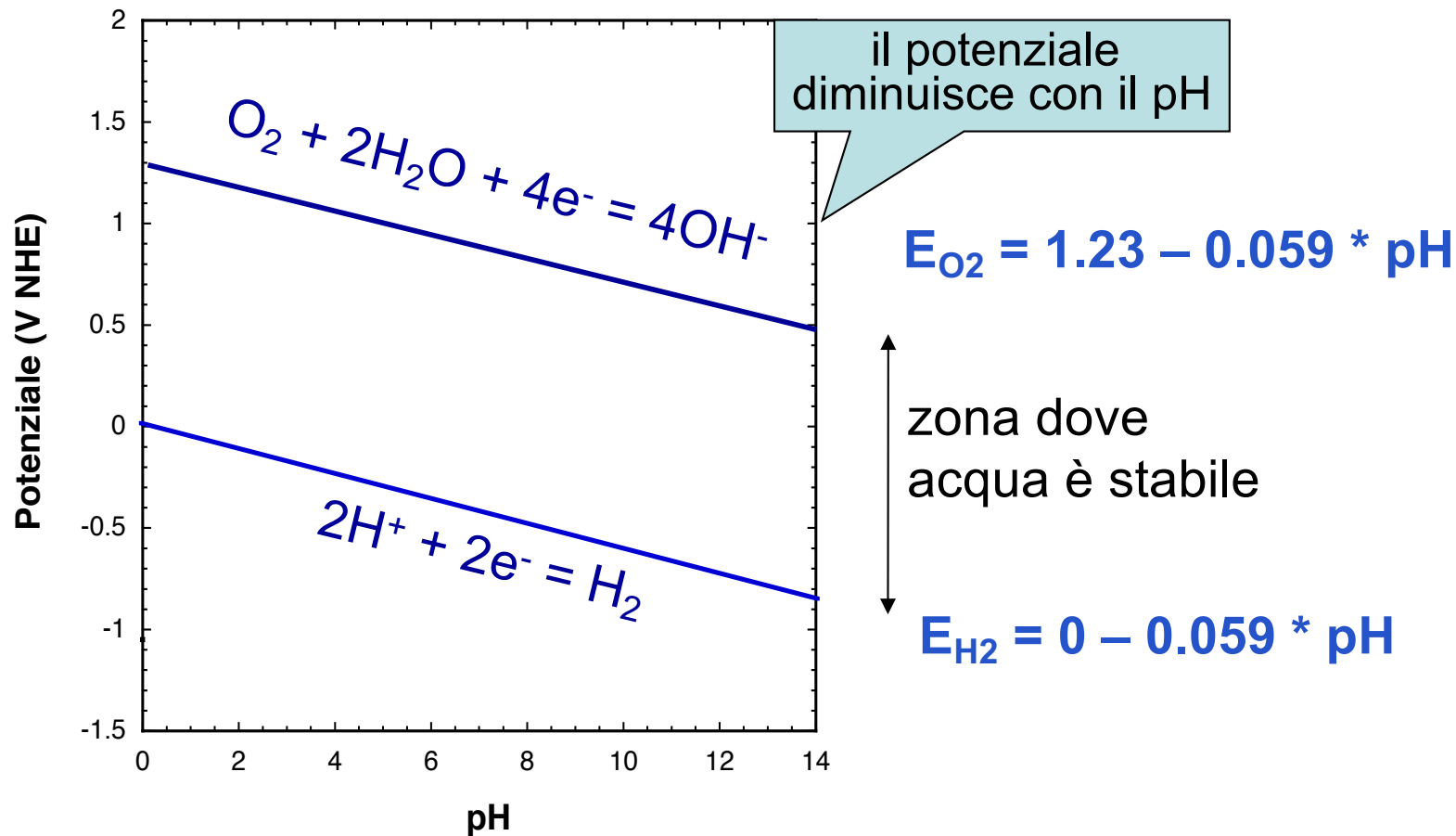
Quale due sostanze devono essere presente affinché avviene corrosione ?

10.2 Termodinamica, seria galvanica

 Catodo	Au	$Au^+ + e^-$	1.42 V	nobile
	O₂	$4OH^- + 4e^-$	1.23 V	
 Anodo	Ag	$Ag^+ + e^-$	0.80 V	non nobile
	Cu	$Cu^{++} + 2e^-$	0.34 V	
	H₂	$2H^+ + 2e^-$	0.00 V	
	Ni	$Ni^{++} + 2e^-$	-0.23 V	
	Fe	$Fe^{++} + 2e^-$	-0.40 V	
	Cr	$Cr^{+++} + 3e^-$	-0.74 V	
Zn	$Zn^{++} + 2e^-$	-0.76 V		
Al	$Al^{+++} + 3e^-$	-1.71 V		

10.2 Termodinamica, reazione catodica

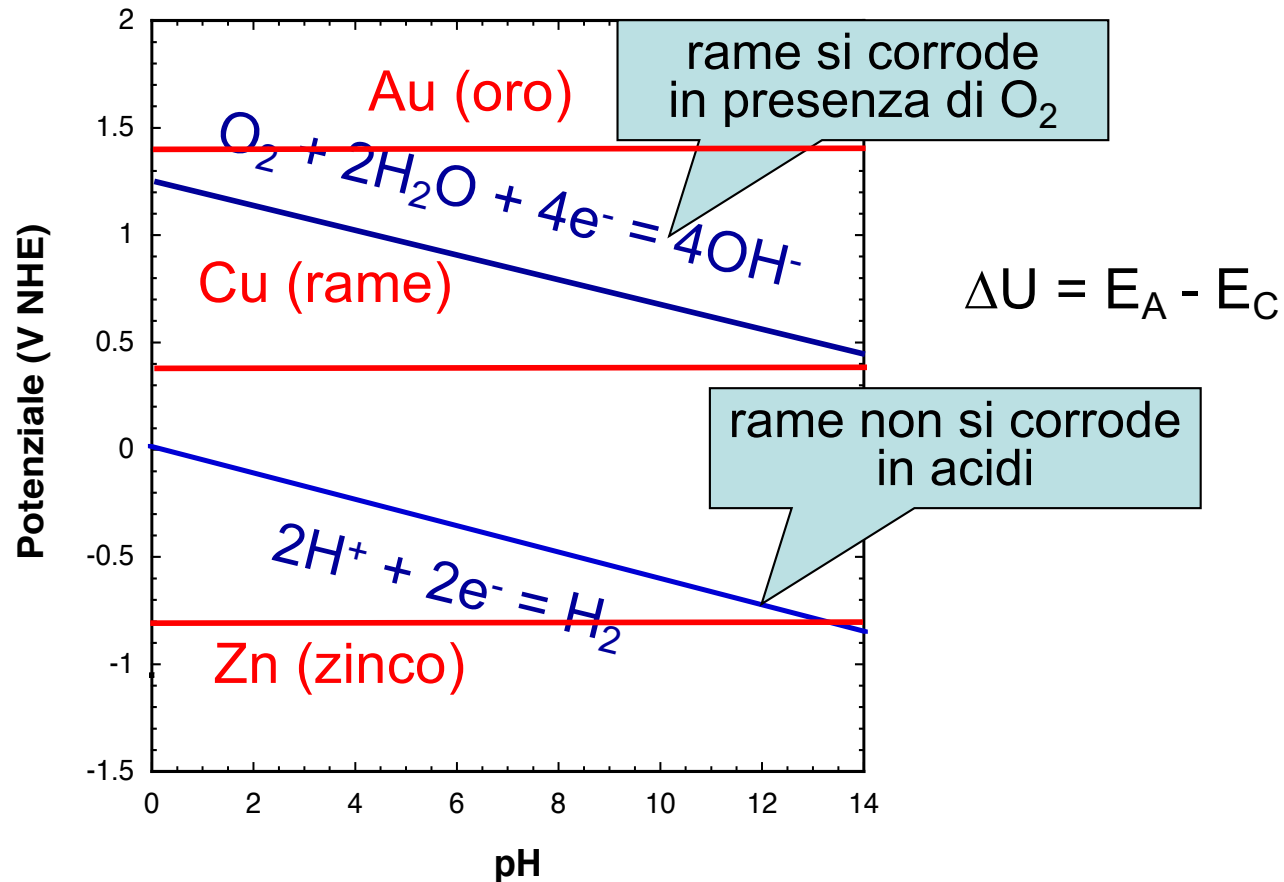
Le due reazioni catodiche sono la riduzione dell' O₂ e dei protoni H⁺.



Domanda: che cosa significa pH di una soluzione ?

10.2 Termodinamica, metalli nobili

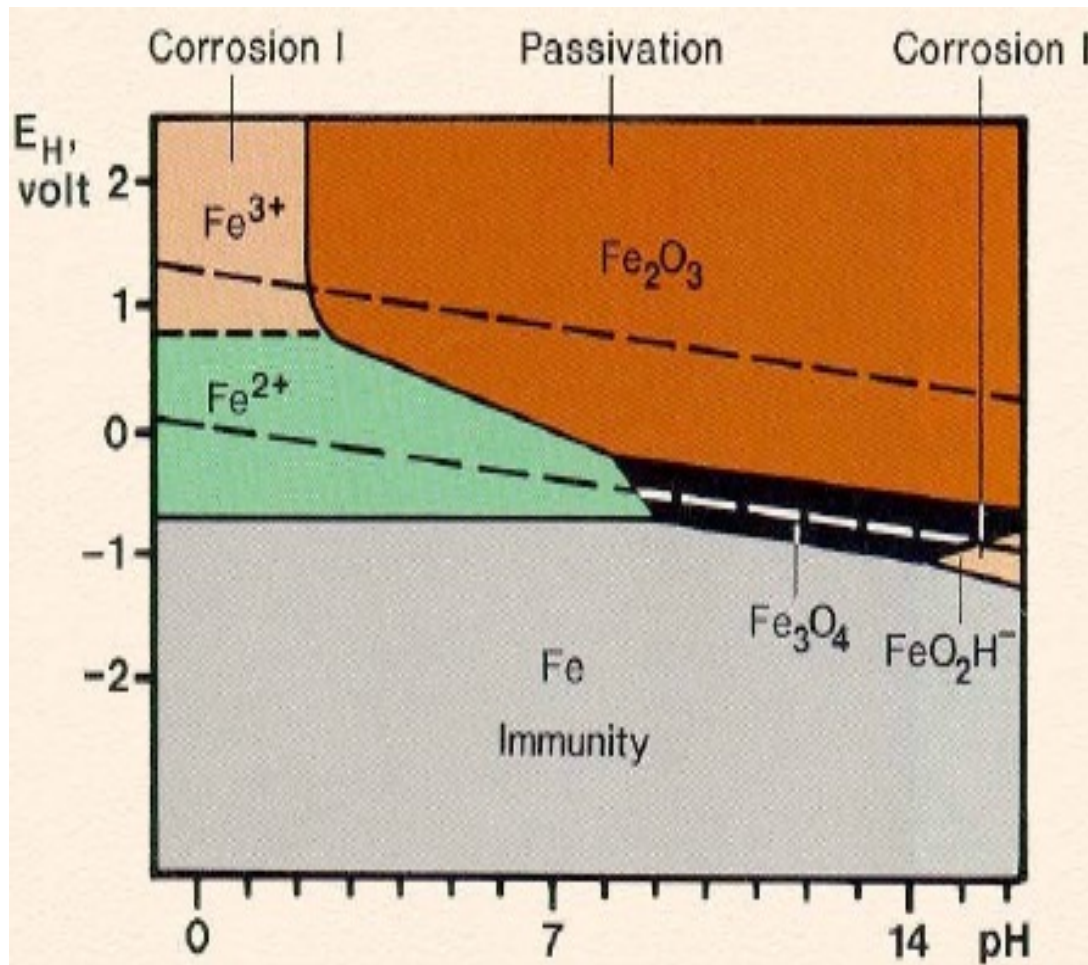
Metalli con $\Delta U < 0$ in soluzioni privo di ossigeno sono chiamati **nobili**.



Domanda: perché il rame si corrode all'atmosfera ?

10.2 Termodinamica, diagramma Pourbaix

I diagrammi di Pourbaix, calcolati su basi termodinamiche, descrivono il comportamento alla corrosione dei metalli. Esempio Fe.



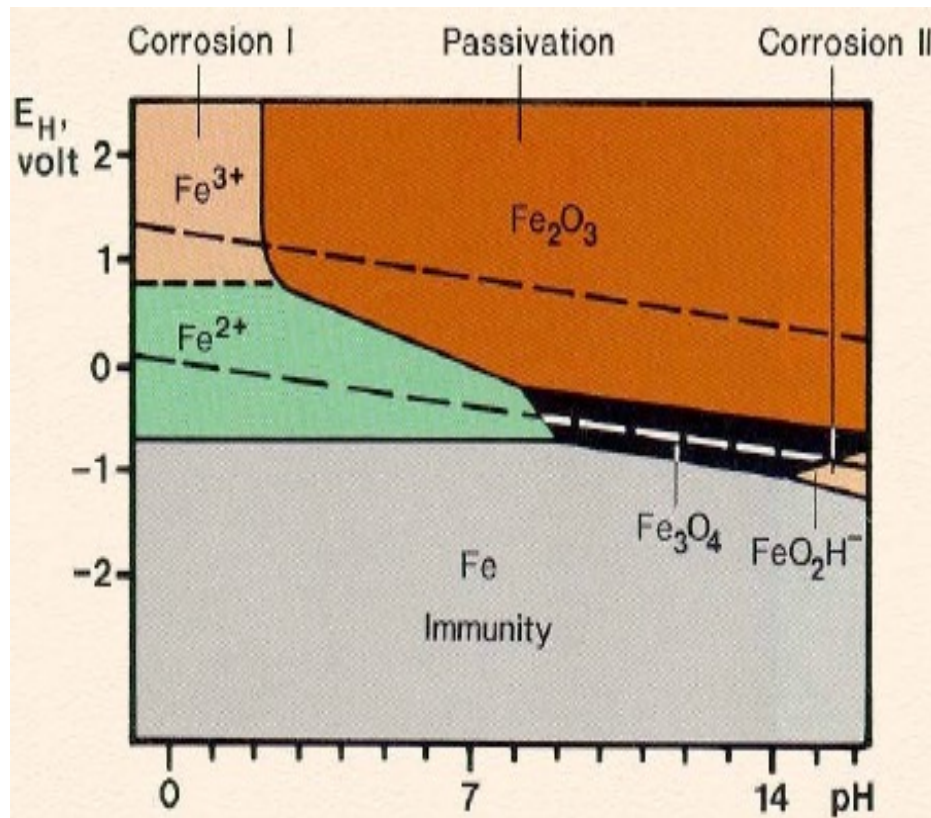
zona di stabilità
degli ossidi di ferro

Linee inclinate:
 O_2 e H_2

zona di ioni solubili
(corrosione)

zona di immunità
ferro stabile

10.2 Termodinamica, diagramma Pourbaix



zona di stabilità
degli ossidi

zona di ioni solubili
(corrosione)

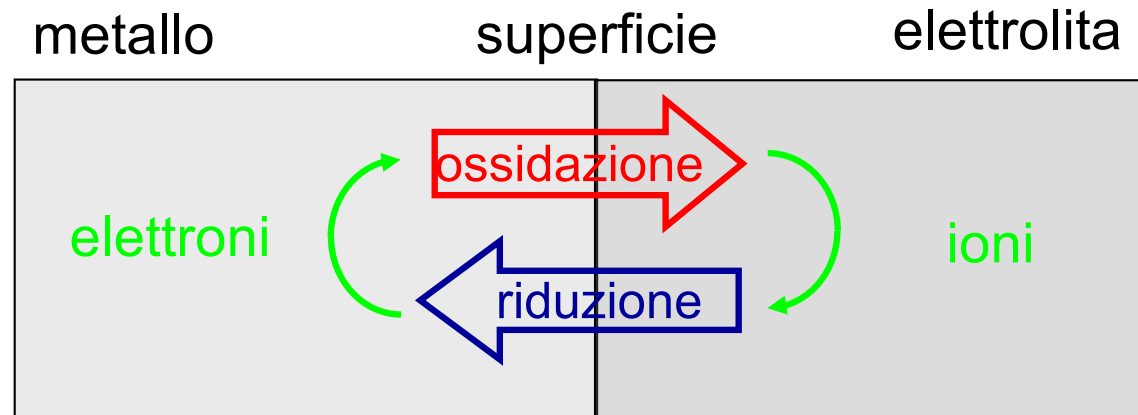
zona di immunità

I diagrammi di Pourbaix indicano su base termodinamica i prodotti stabili per un dato materiale e pH in ambienti con acqua.

Non danno nessuna informazione sulla velocità del processo di corrosione

10.3 Cinetica

La reazione di corrosione è accompagnato da un **flusso di corrente I**.



Ossidazione
 $Me^0 \rightarrow Me^{z+} + ze^-$
Anodo / materiale

Corrente
ioni ed
elettroni

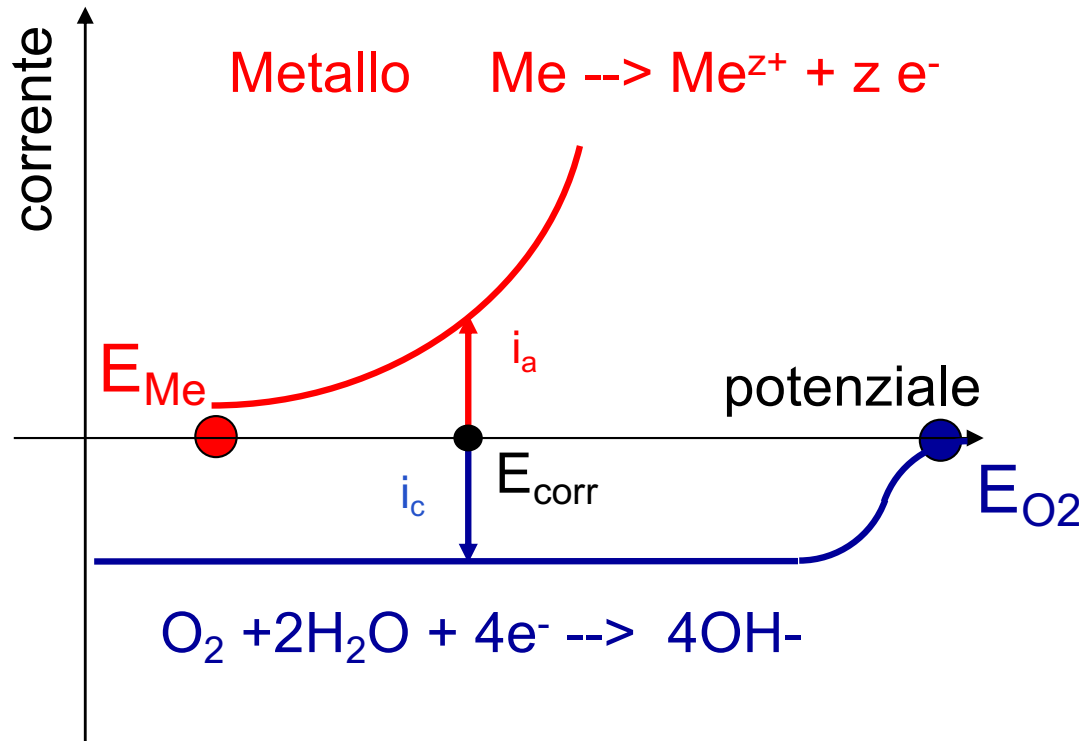
Riduzione
 $Ox^{z+} + ze^- \rightarrow Ox$
Catodo ambiente

Anche la batteria (del vostro cellulare) funziona così.

Domanda: quali sono le differenze rispetto alla reazione di corrosione ?

10.3 Cinetica, reazioni parziali, E_{corr}

Le curve di corrente-potenziale (I/E) descrivono la cinetica del sistema.



Potenziale di equilibrio E

Reazioni elettrochimiche

- funzione esponenziale

- indipendenti

- somma

Potenziale di corrosione E_{corr}

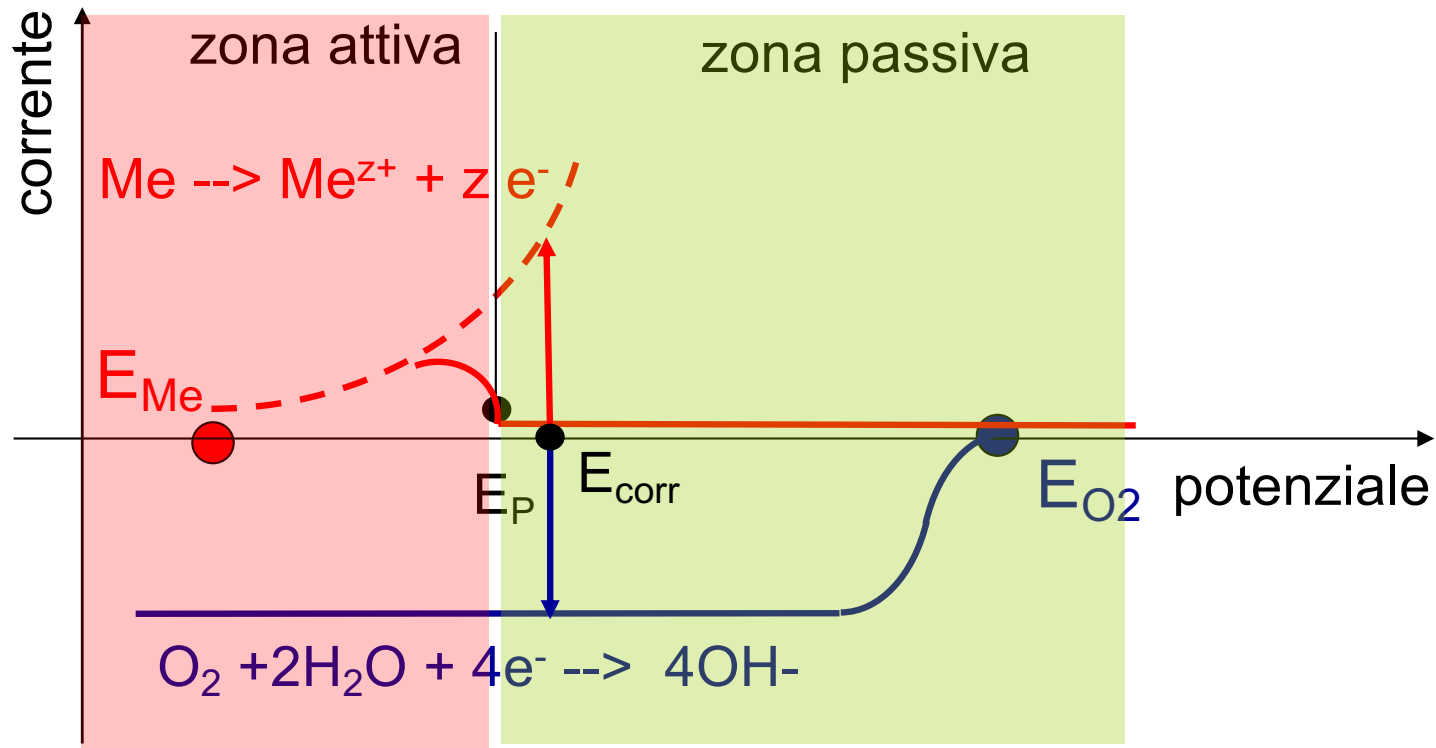
- elettroneutralità

- $i_a = |i_c| = i_{\text{corr}}$

Il potenziale di corrosione E_{corr} è l'unico dato che si può misurare sperimentalmente in un sistema metallo/ambiente.

10.4 Passivazione

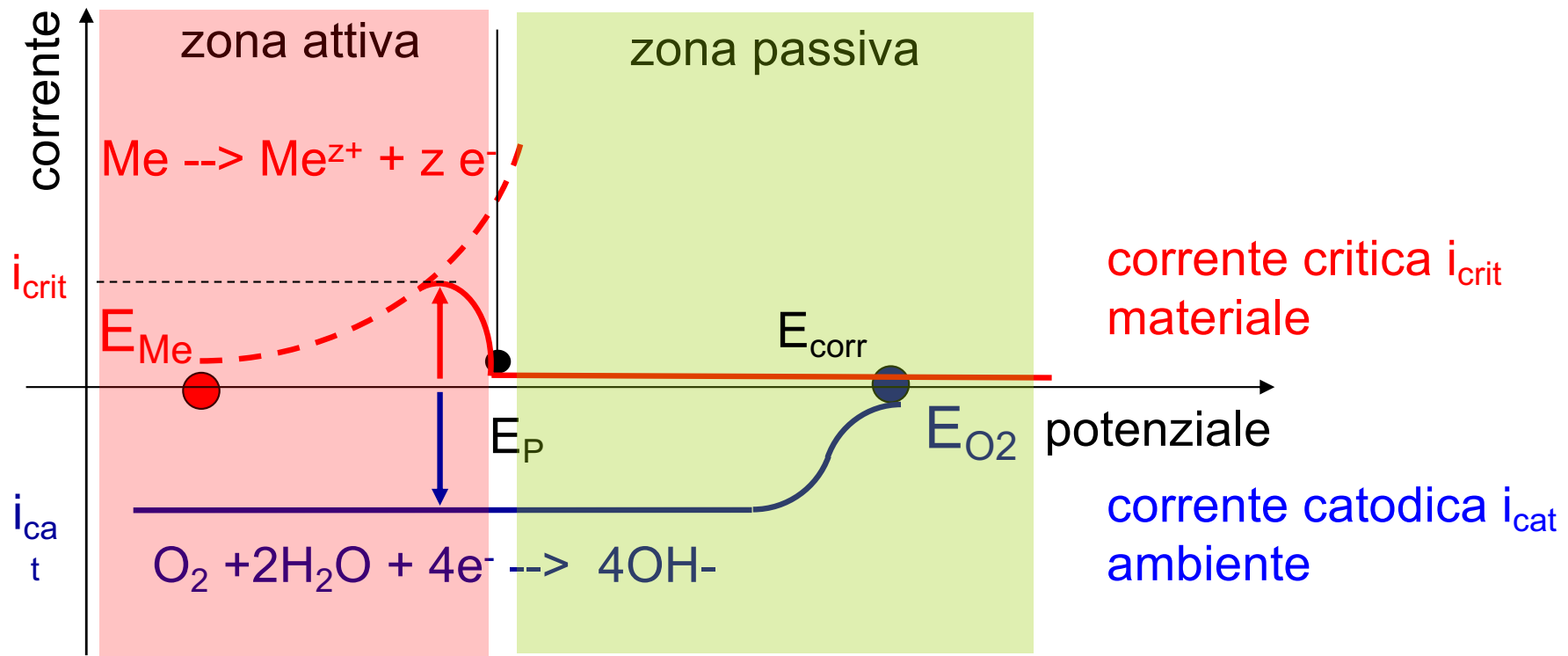
Fenomeno della passivazione, ragione per la stabilità di molte leghe.



Passivazione: Formazione di un film protettivo sulla superficie del metallo (sottilissimo, molto aderente, ossidi)

10.4 Passivazione

Condizione per la formazione del film passivo spontanea $i_{cat} > i_{crit}$

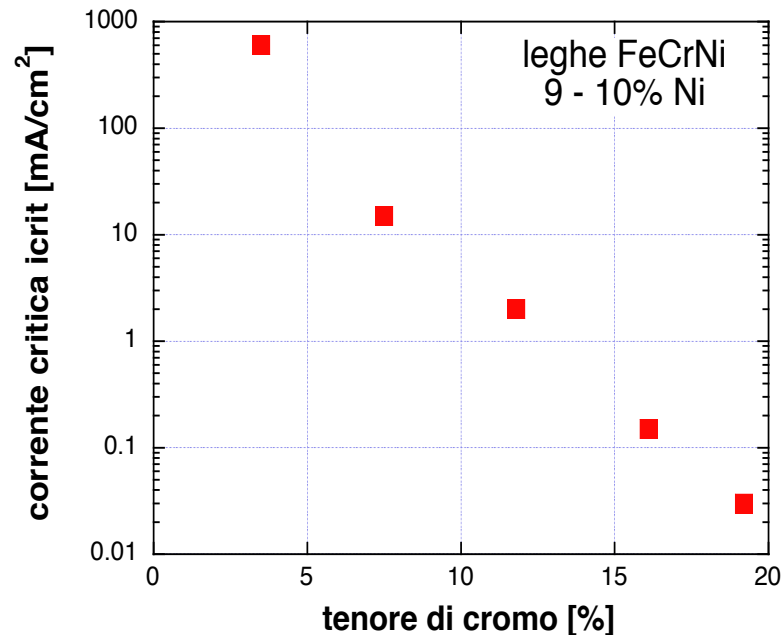


La corrente catodica i_{cat} dipende dalla concentrazione dell'ossigeno.

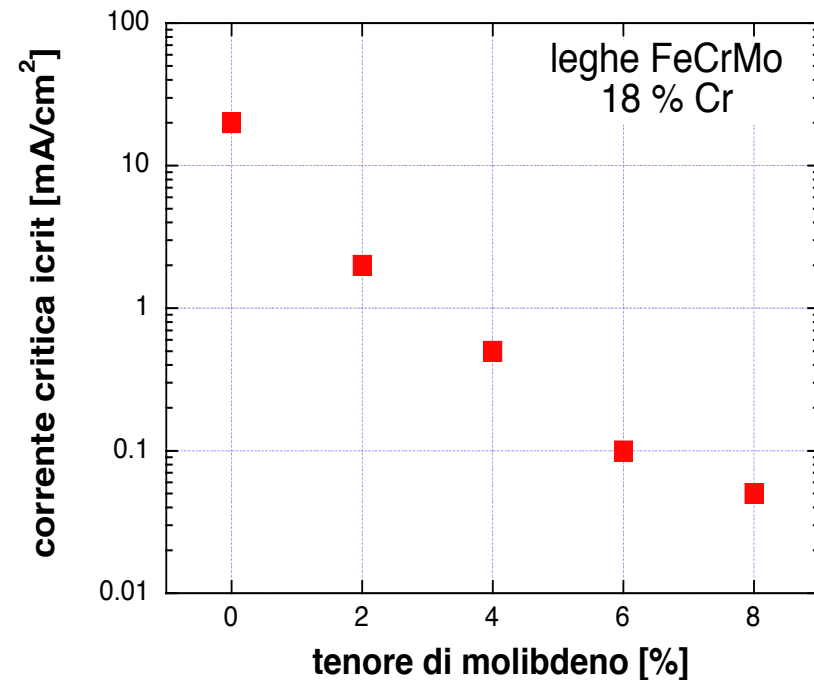
10.4 Passivazione, acciai inossidabili

La corrente critica i_{crit} dipende dalla lega, ridurre con Cr e Mo

effetto del cromo

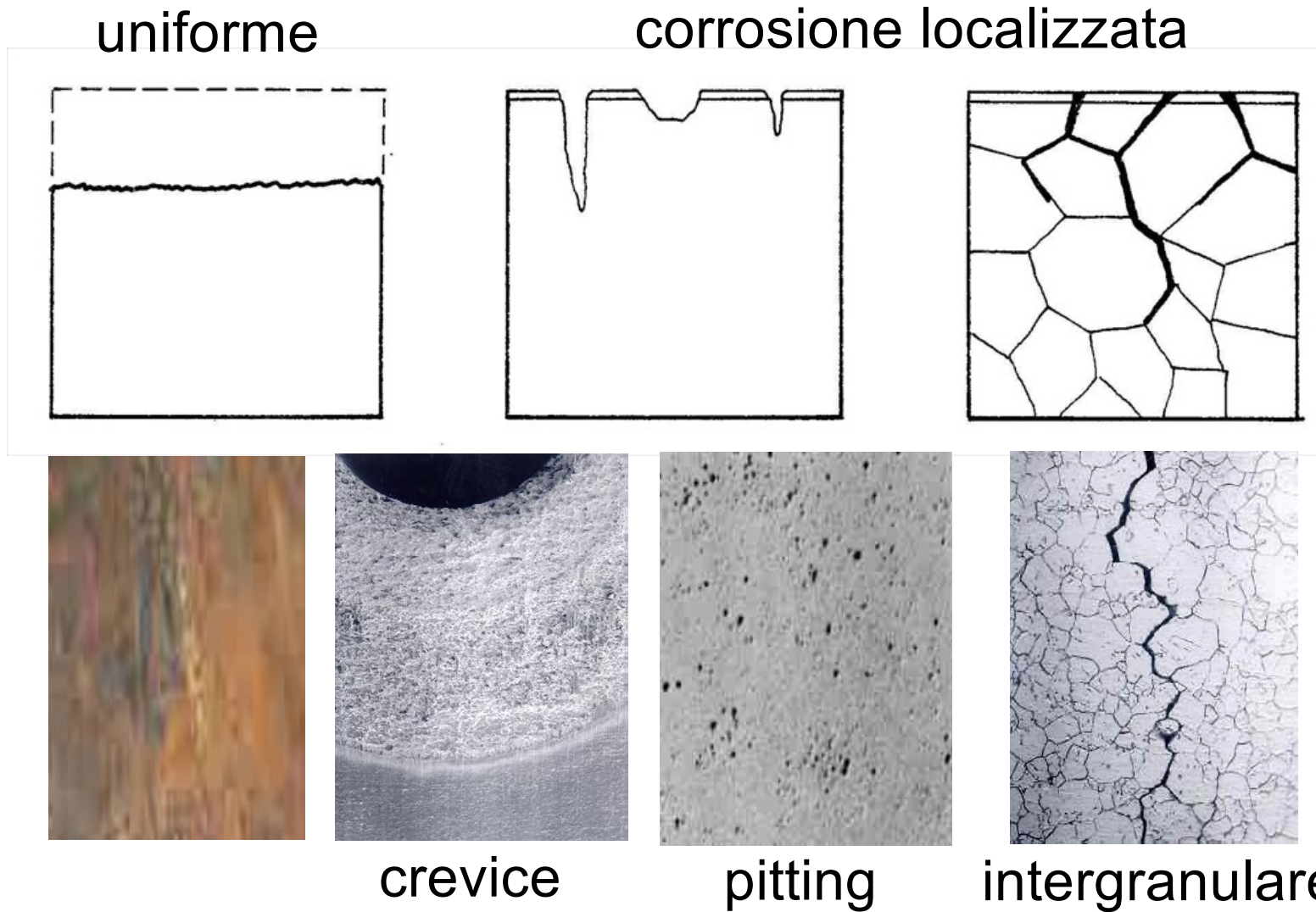


effetto del molibdeno

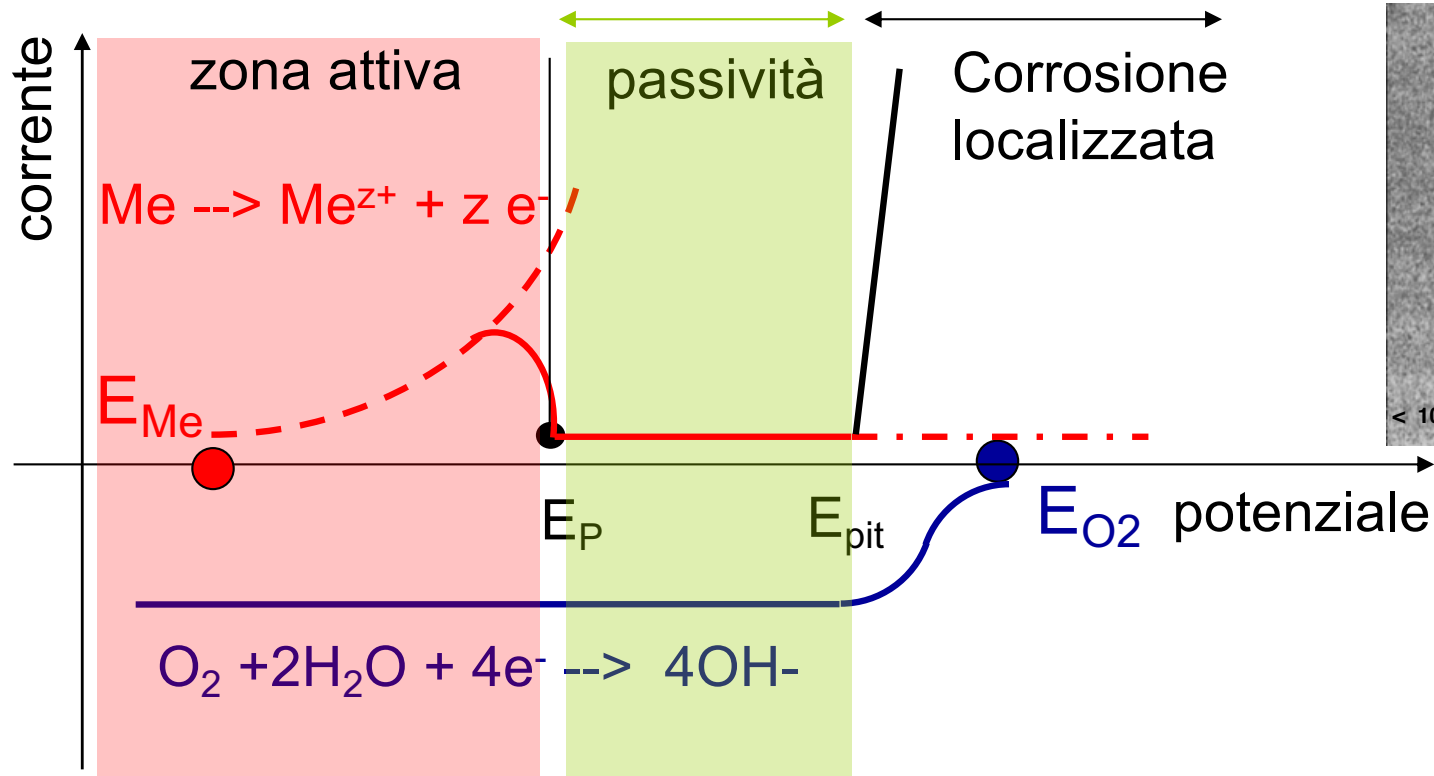


- Riducono fortemente i_{crit} , facilitano la passivazione
- Molibdeno aumenta il potenziale di pitting

10.5 Corrosione localizzata



10.5 Corrosione localizzata

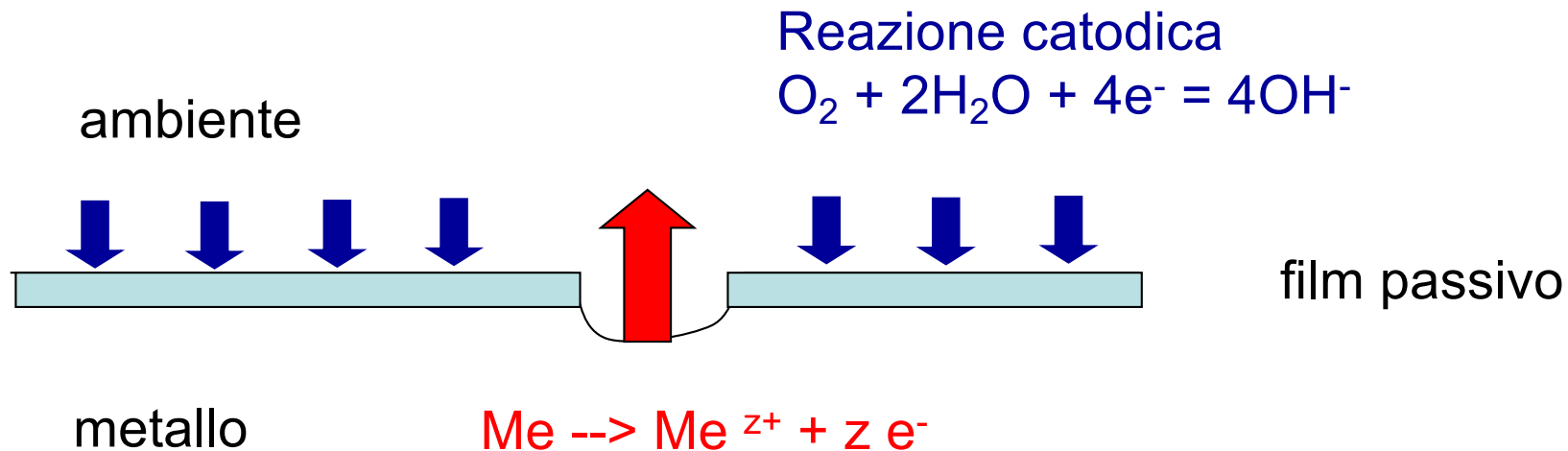


Corrosione localizzata: Distruzione locale del film protettivo

10.5 Corrosione localizzata, pitting

Dopo che il film passivo è stato distrutto dai ioni cloruro, la corrosione localizzata è un processo autocatalitico.

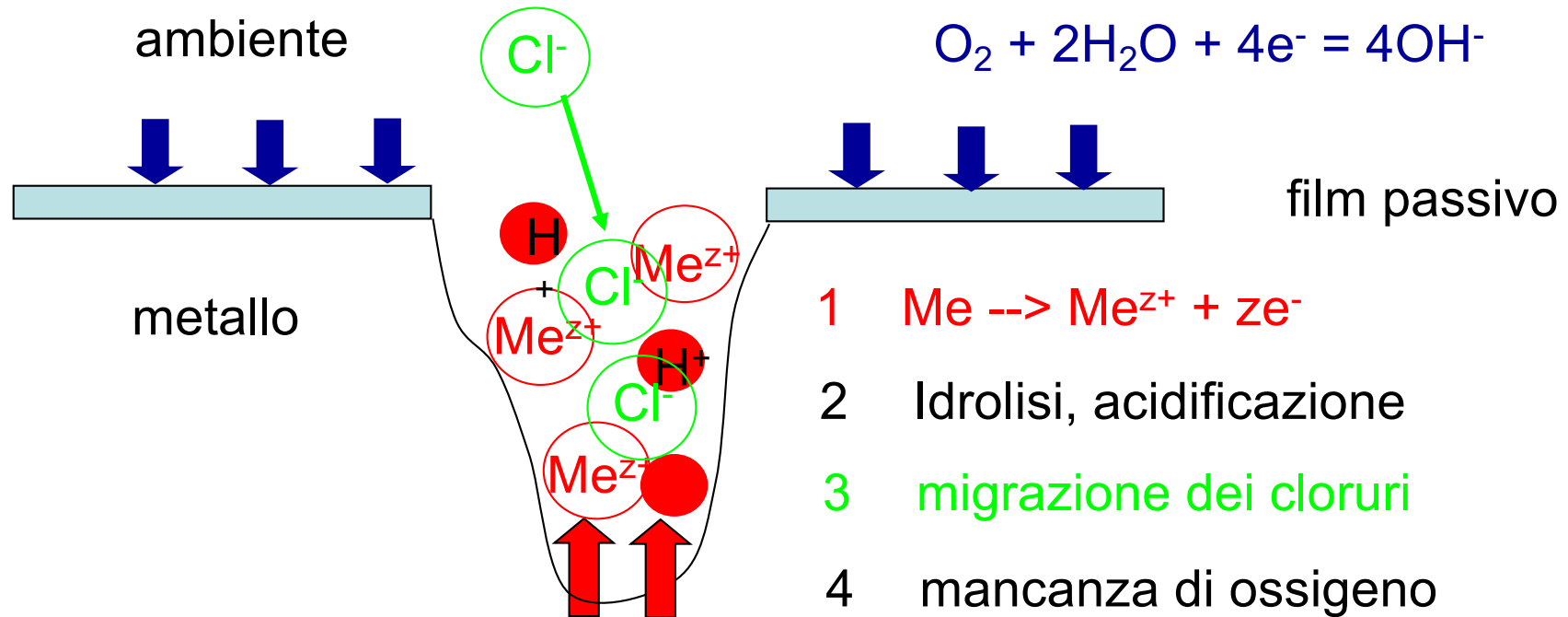
1 dissoluzione del metallo



Tantissimi ioni metallici (Fe^{2+} , Cr^{3+} etc.) vanno in soluzione e si concentrano nella zona dell' attacco localizzato

10.5 Corrosione localizzata, pitting

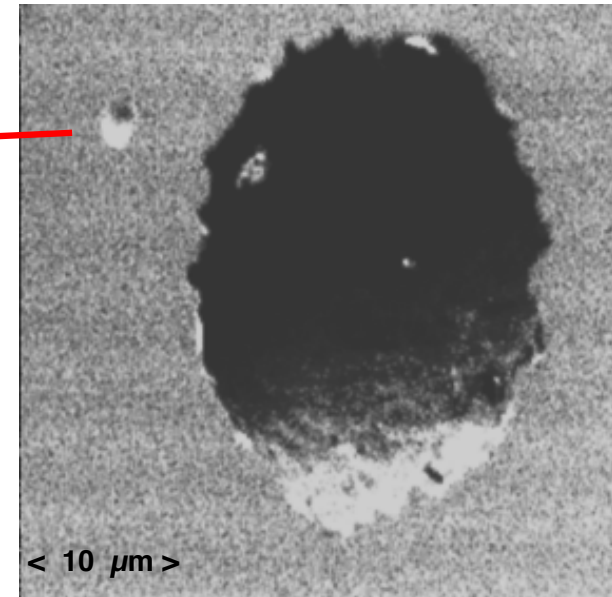
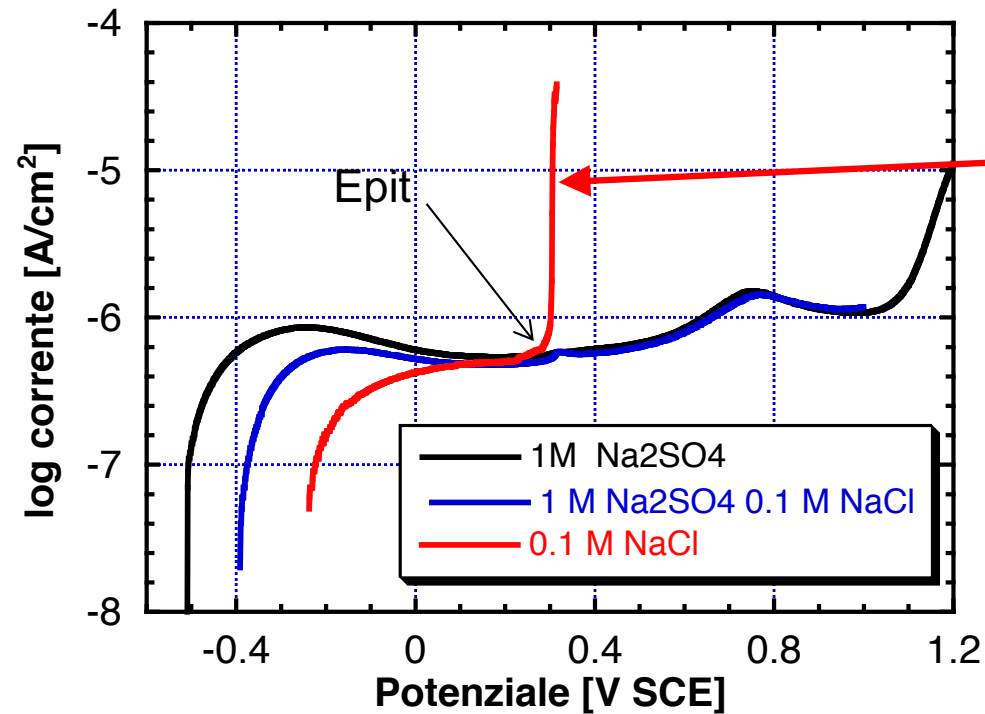
Processi successivi nel stabilire la propagazione del pitting. Si forma un ambiente occluso - molto acido e ricco di cloruri



Più intenso è la dissoluzione del metallo più si formano condizioni aggressive.

10.5 Corrosione localizzata, pitting

Quali sono le condizioni che si verifica “pitting” ?

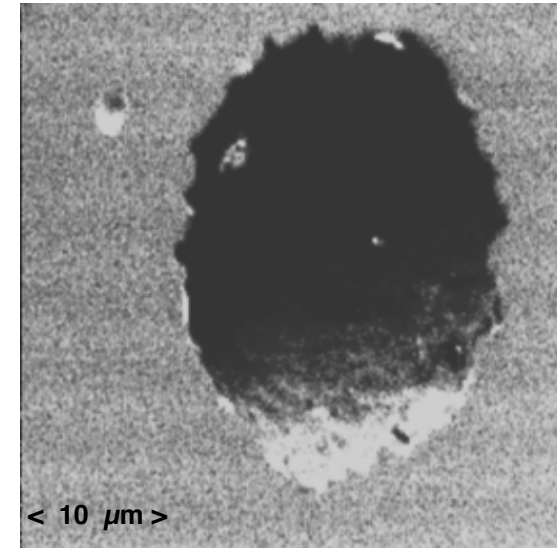
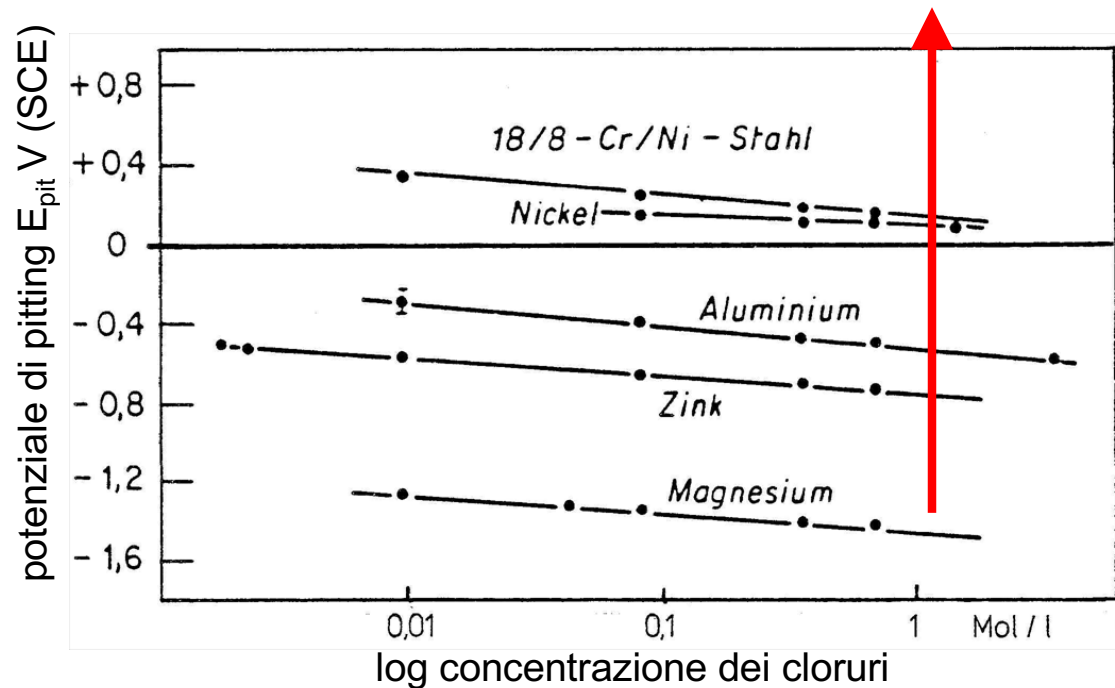


A. Rossi, R. Tulifero, B. Elsener, Materials and Corrosion 52 (2001) 175 - 180

Osservazione: attacchi localizzati si formano a potenziali $> E_{pit}$

10.5 Corrosione localizzata, potenziale di pitting

Valori del potenziale di pitting E_{pit} **materiali più resistenti**

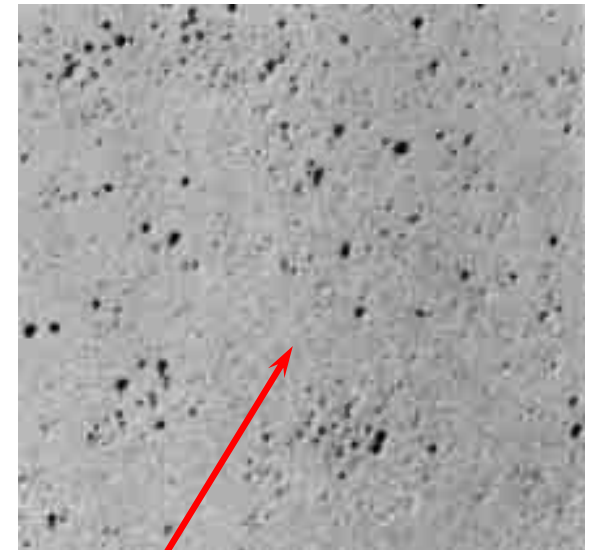
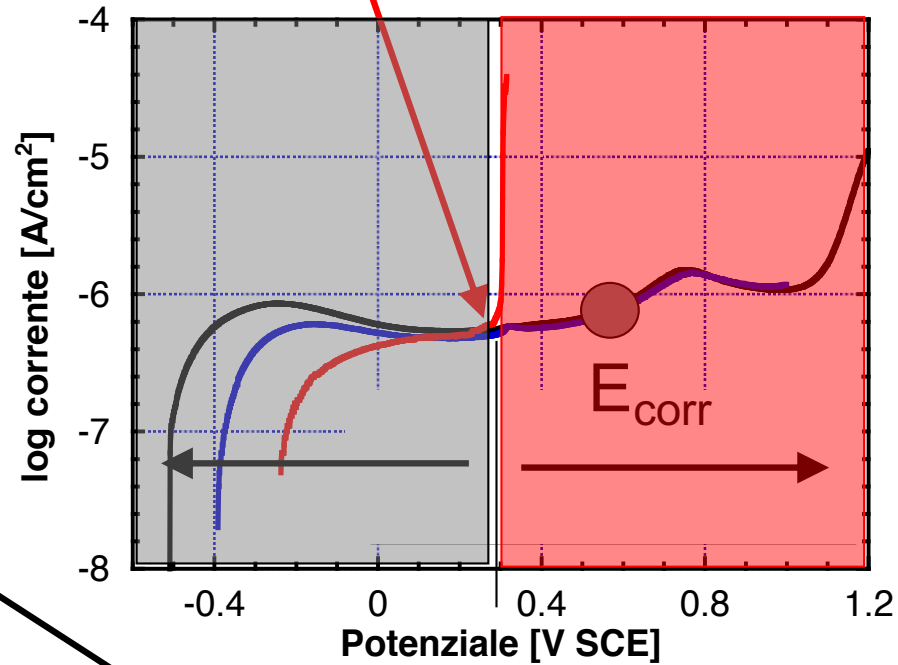
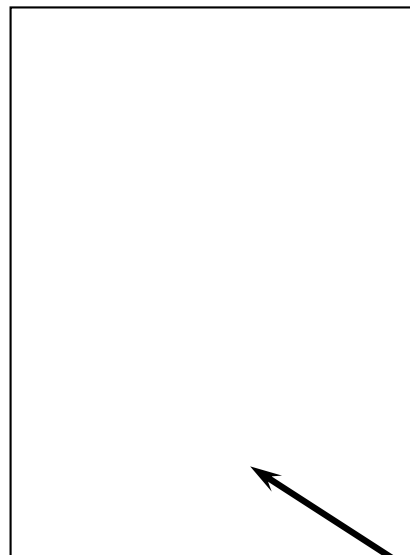


- E_{pit} diminuisce all' aumentare del tenore dei cloruri
- E_{pit} dipende dal materiale

10.5 Corrosione localizzata, condizione

Condizione per corrosione localizzata

$$E_{\text{pit}} < E_{\text{corr}}$$



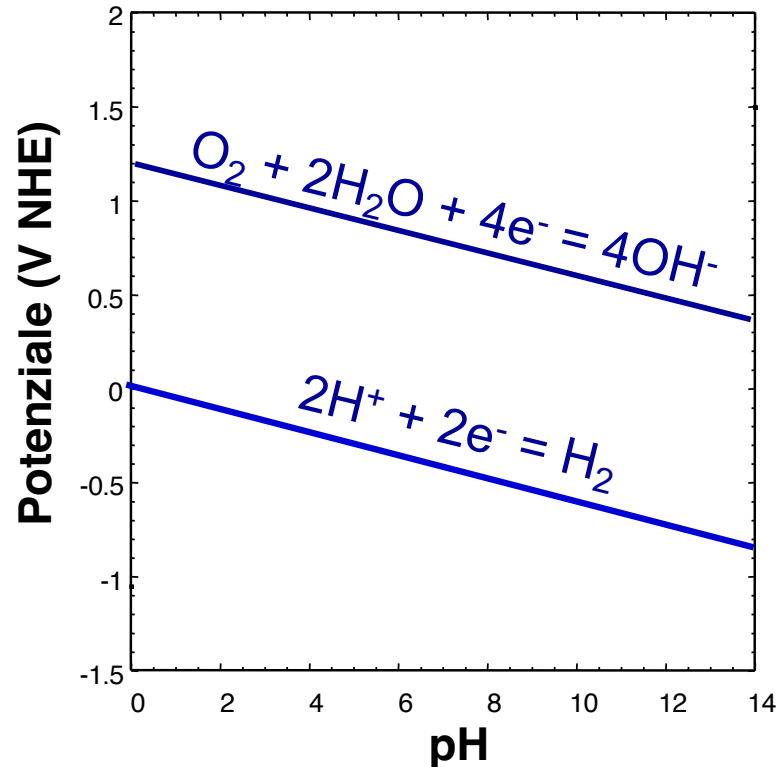
passività

corrosione localizzata

Di quali parametri dipendono E_{pit} e E_{corr} ?

10.5 Corrosione localizzata, pitting

Il potenziale di corrosione E_{corr}



ambienti più aggressivi

- soluzioni acide
- presenza di ossigeno
- ossidanti forti (ozono, NO_x, \dots)

Attenzione:

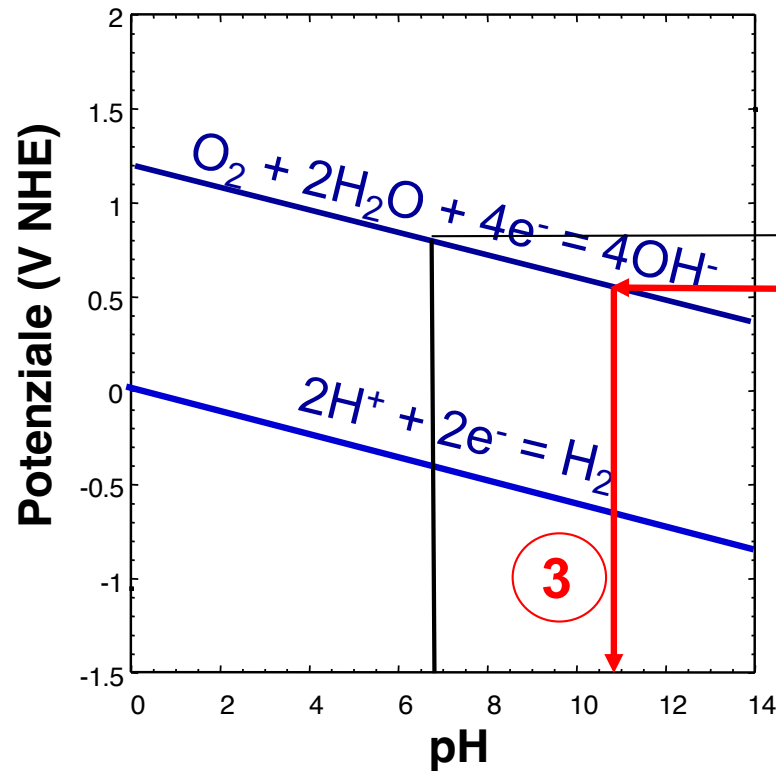
E_{corr} può essere aumentato

- contatto con elettrodi nobili
- correnti vaganti
- azione dei microorganismi

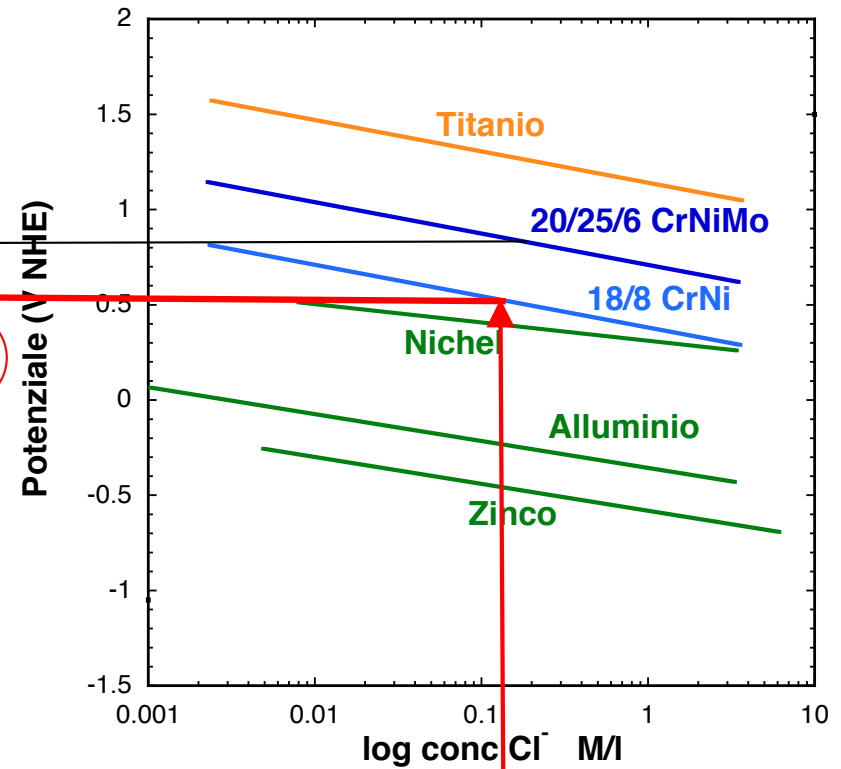
- E_{corr} diminuisce all' aumentare del **pH**
- In presenza di ossidanti è più positivo

10.5 Corrosione localizzata, pitting

potenziale di corrosione E_{corr}



potenziale di pitting E_{pit}

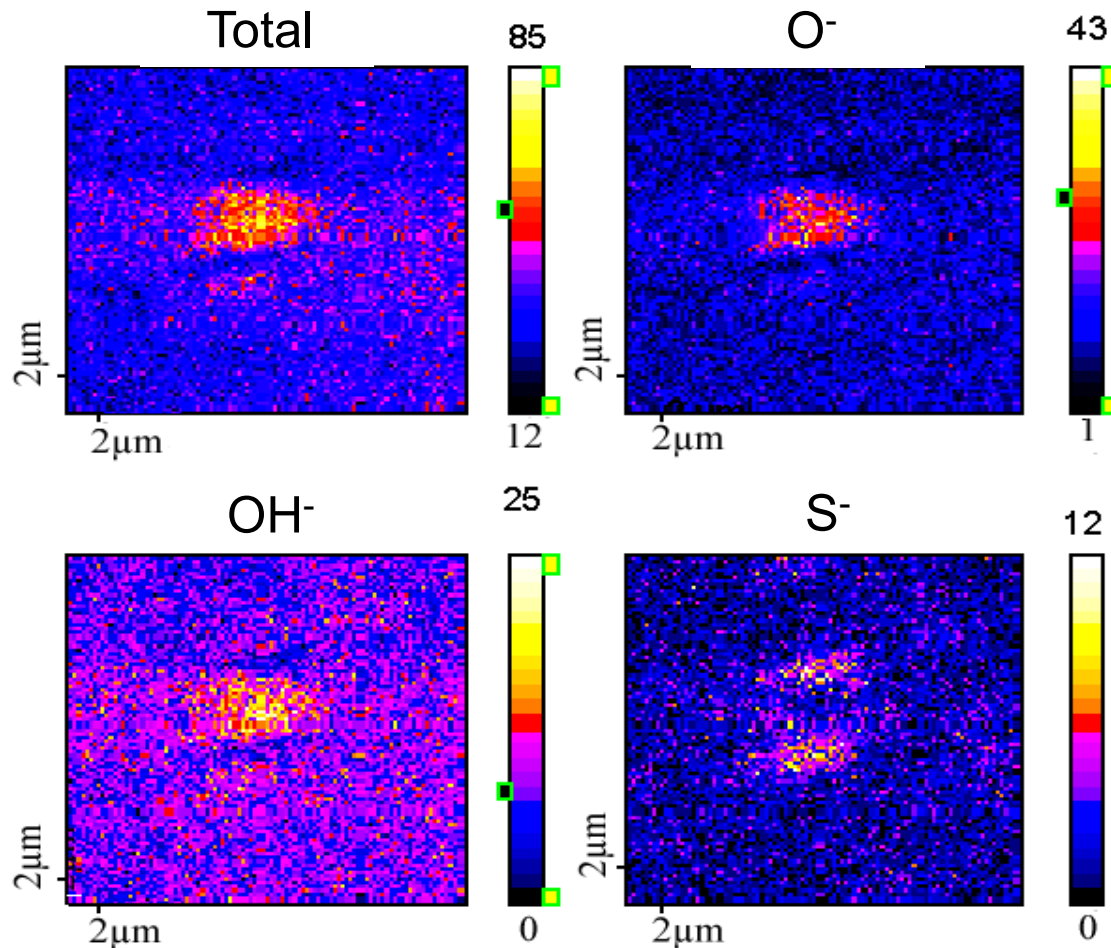


- Scelta dei materiali resistenti
- Tenore di cloruri tollerabile

Diagrammi schematici !

10.5 Corrosione localizzata, inizio

Dove inizia la corrosione localizzata ?



Mappe ToF-SIMS intorno ad una **inclusione** di MnS

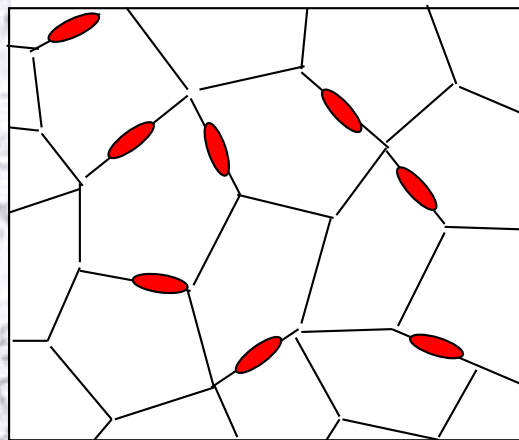
Sul MnS il film passivo è meno stabile

Zona preferenziale di attacco degli ioni cloruro

[A Rossi, B. Elsener, G. Hähner, M. Textor and N.D. Spencer, Surf. Int. Anal. 29 \(2000\) 460](#)

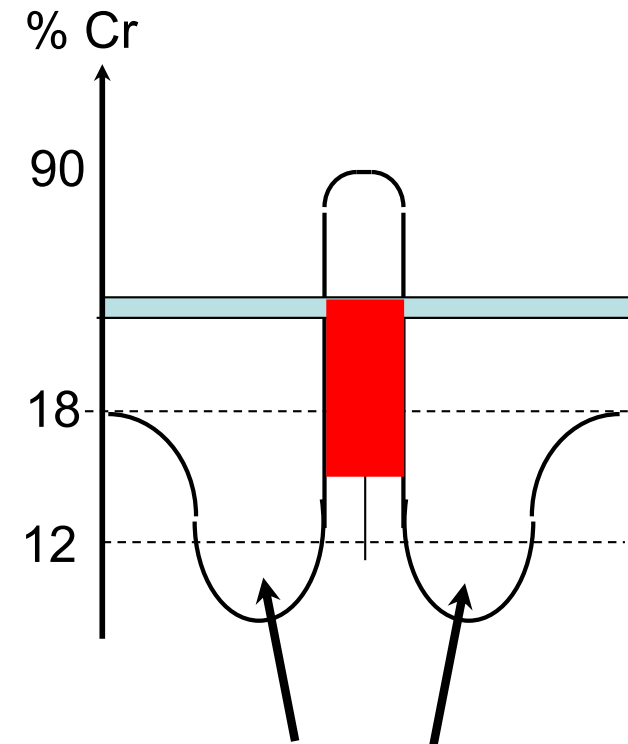
10.6 Corrosione intergranulare

Attacco intergranulare



Acciaio 18/8 CrNi
omogeneo, ma..

Formazione di Cr_3C
(**carburo di cromo**) ai
bordi di grano



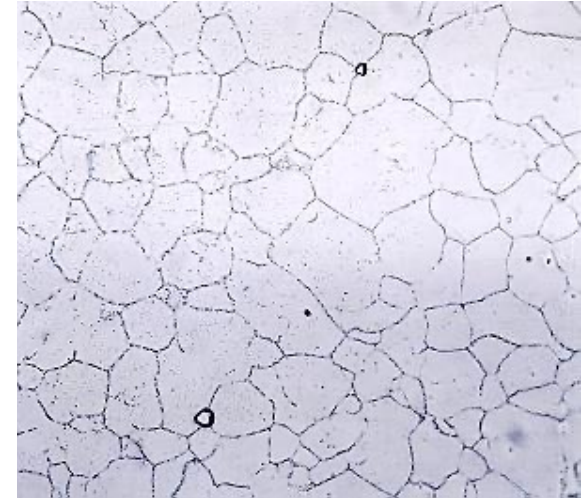
Depauperamento
in cromo lungo ai
bordi di grano
> **corrosione**

10.6 Corrosione intergranulare

Acciai inossidabili:

Formazione del carburo di cromo a T 450 - 600 C
(trattamento termico o processi di saldatura)

= un problema del materiale



Rimedio:

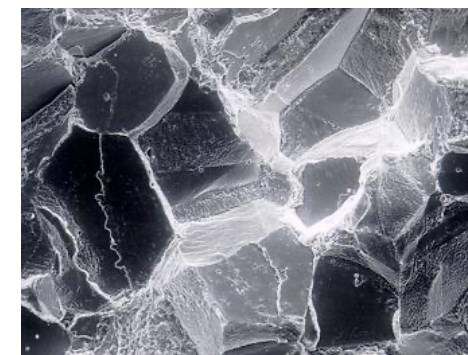
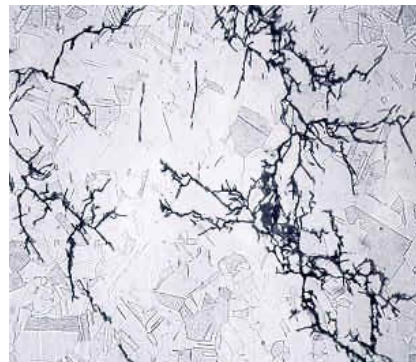
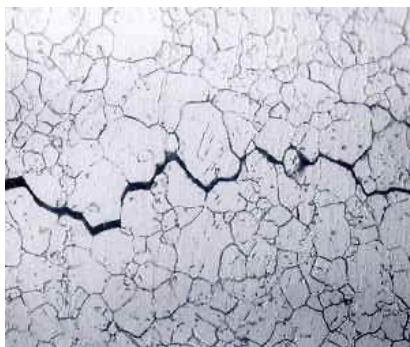
- evitare intervallo di temperatura critica
- acciai con un basso tenore di carbonio
- leghe stabilizzate con titanio (formazione di carburo di titanio)

1.4301 -> **1.4541** (Ti > 5x%C),

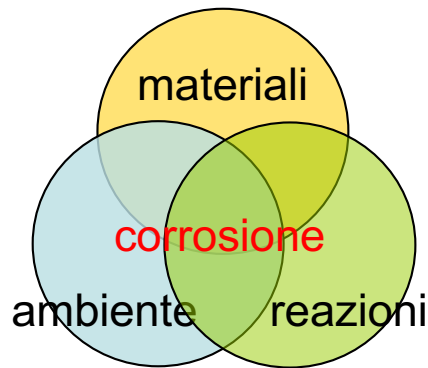
1.4401 -> **1.4571** (Ti > 5x%C)

10.6 Corrosione sotto sforzo (SCC)

Corrosione intercristallina	corrosione <----------> sforzo						Rottura fragile	
	Acciaio	AlZnMg	ottone	1.4301	Mg-Al	Titanio		Acciaio
	NO ₃ ⁻	Cl ⁻	NH ₃	Cl ⁻	Cl ⁻	CH ₃ OH		H ₂ O
	Dissoluzione del metallo facilitato dalla deformazione			Rottura fragile indotto dall'adsorbimento				
bassa -----propagazione della cricca-----> alta								

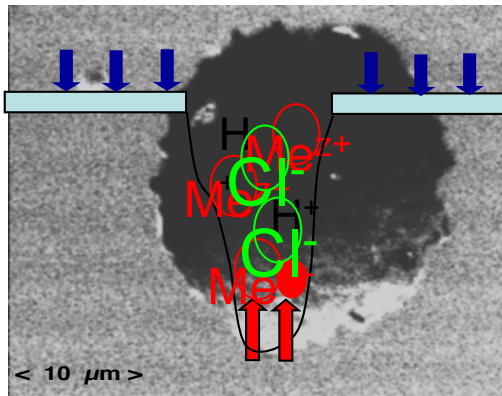


10.7 Riassunto



Corrosione e protezione contro la corrosione sono dati dal **sistema metallo - ambiente**

- > considerare interazioni
- > materia interdisciplinare



Corrosione localizzata può creare delle zone occluse con ambienti molto più aggressivi (acidificazione, mancanza di ossigeno, ...)

- > forte accelerazione della corrosione



Corrosione può essere provocato da un aumento da E_{corr} (non riconosciuto....)

- correnti galvanici
- microorganismi
- contatto con elettrodi più nobili
