

# 1 CORROSIONE A UMIDO

I processi di corrosione dei metalli sono reazioni chimiche e ad essi si applicano tutte le leggi della chimica: le relazioni stechiometriche; le leggi di conservazione della materia e dell'energia; i criteri di equilibrio e di spontaneità della termodinamica chimica. Negli ambienti naturali, cui sono esposte la maggior parte delle infrastrutture e costruzioni civili e industriali, le reazioni di corrosione seguono un meccanismo comune, detto *meccanismo elettrochimico*.

## 1.1 CORROSIONE DELL'ACCIAIO NEGLI AMBIENTI NATURALI

### 1.1.1 Ruolo dell'acqua

L'acciaio si corrode quando viene a contatto con acqua contenente ossigeno disciolto. Sono situazioni caratteristiche:

- le strutture posate nel terreno (**figura 1.1 - a**), dove l'acqua è presente come acqua capillare o di falda;
- le strutture immerse in acque naturali – dolci, salmastre o di mare (**figura 1.1 - b**);
- le strutture esposte all'atmosfera, in presenza di rugiada o di pioggia (**figura 1.1 - c**);
- le armature nelle strutture in calcestruzzo, dove l'acqua è presente nelle porosità del cemento.

La corrosione è invece nulla per esposizione in atmosfere secche o a fluidi anidri, come ad esempio il gas metano nelle reti di trasporto e distribuzione.

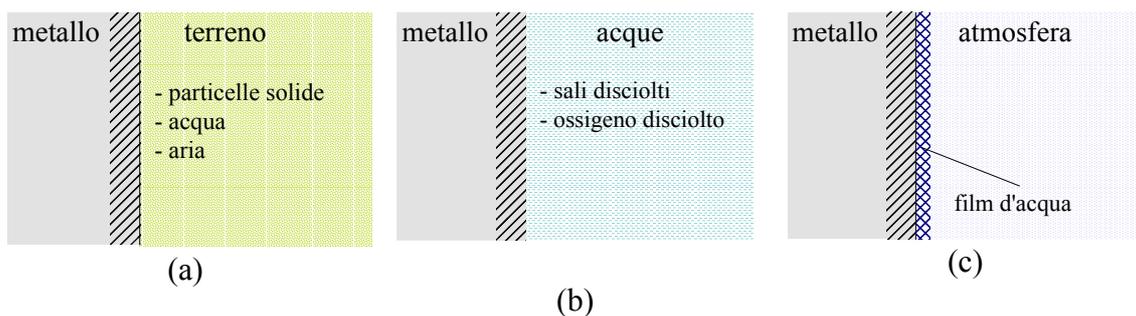


Fig. 1.1. Situazioni caratteristiche di esposizione di manufatti metallici negli ambienti naturali.

### 1.1.2 Ruolo dell'ossigeno

L'ossigeno disciolto nell'acqua è la specie chimica che causa la corrosione dell'acciaio negli ambienti naturali: la reazione che descrive il passaggio del ferro, il principale elemento presente negli acciai e nelle leghe ferrose, dallo stato metallico a quello di composto (la ruggine) è descritto dalla seguente reazione chimica:



dove la molecola di ossigeno tra i reagenti sta a indicare l'ossigeno disciolto nell'acqua. Gli ambienti naturali sono infatti a diretto contatto con l'atmosfera, che il 20 % circa di ossigeno; l'ossigeno gassoso nell'atmosfera si trova in equilibrio con l'ossigeno disciolto, in piccola quantità, nell'acqua. Negli ambienti naturali, pertanto, sussistono sempre le condizioni perchè il ferro si corroda. Nei sistemi chiusi, dove invece non vi è contatto con l'atmosfera, l'eventuale ossigeno inizialmente disciolto nell'acqua viene consumato dalla reazione di corrosione sino al suo esaurimento, e quindi la reazione di corrosione si arresta (figura 1.2).

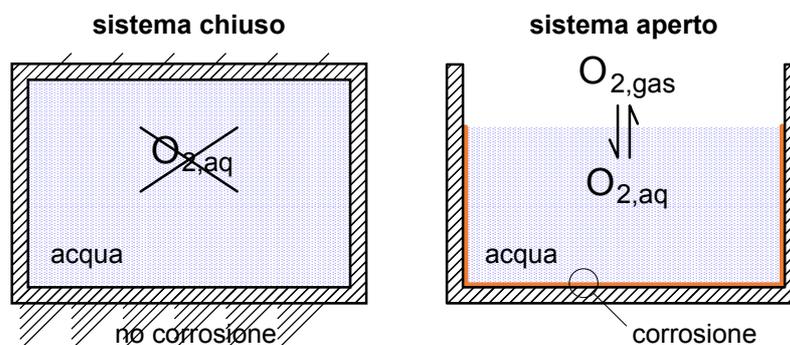


Fig. 1.2. Corrosione in un sistema aperto e in un sistema chiuso.

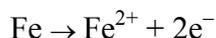
### 1.1.3 Meccanismo elettrochimico

Il meccanismo di corrosione dei metalli negli ambienti naturali è detto *elettrochimico*. Con questa espressione si evidenziano alcuni aspetti comuni ai processi di corrosione a temperatura ambiente, e precisamente:

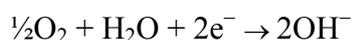
- la reazione di corrosione è scomponibile in una semireazione anodica, di ossidazione, e in una semireazione catodica, di riduzione;
- le due semireazioni sono tra loro indipendenti: avvengono su superfici coincidenti dell'interfaccia metallo ambiente, ma anche su superfici geometricamente distinte: in entrambi i casi devono procedere alla medesima velocità;
- deve essere presente acqua allo stato liquido (o un solvente appropriato).

Nella corrosione del ferro e degli acciai immersi in acqua, il meccanismo elettrochimico è il seguente:

semireazione anodica



semireazione catodica



e la reazione complessiva:  $\text{Fe} + \frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

dove si osserva che:

- la semireazione anodica, di passaggio da ferro metallico a ione ferroso,  $\text{Fe}^{2+}$ , è una reazione di ossidazione e *libera* elettroni;
- nella la semireazione catodica, di riduzione della molecola di ossigeno, una specie chimica, nel caso in esame la molecola di ossigeno, acquisisce gli elettroni liberati dalla semireazione anodica;
- lo scambio di elettroni tra la semireazione anodica e quella catodica è simultaneo. Se così non fosse si verificherebbe un accumulo o una sottrazione locale di elettroni nel metallo, incompatibile con le leggi dell'elettricità;
- l'acqua, oltre a comparire nell'esempio considerato come reagente nella semireazioni catodica, è necessaria per rendere stabili le specie ioniche, quali  $\text{Fe}^{2+}$  e  $\text{OH}^-$ . L'acqua agisce cioè come *solvente* di reazione: si utilizza in tal senso l'espressione *corrosione a umido*.

Sulla base della descrizione proposta del meccanismo elettrochimico è possibile trattare i processi di corrosione considerando separatamente la semireazione anodica e quella catodica; alla luce di ciò, consideriamo qui di seguito alcune situazioni emblematiche di corrosione a umido degli acciai negli ambienti naturali.

Caso di una condotta interrata: l'acciaio viene a contatto con il terreno in corrispondenza di difetti nel rivestimento; il terreno, il cui pH è di norma prossimo alla neutralità (pH=7), contiene acqua e ossigeno disciolto. Sussistono pertanto le condizioni per il meccanismo di corrosione a umido.

Nelle strutture esposte all'atmosfera il meccanismo è operante quando è presente un velo d'acqua sulla superficie; non si ha invece nessuna corrosione in sua assenza. Il *tempo di bagnato* misura la frazione di tempo, di norma riferita ad un anno di esposizione, in cui una superficie esposta all'atmosfera in una data posizione geografica si trova bagnata da un velo liquido. L'ossigeno, presente come gas nell'atmosfera, è facilmente disponibile come ossigeno disciolto nel velo di acqua.

#### 1.1.4 Semireazioni anodiche e catodiche

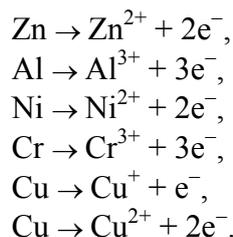
Le semireazioni anodiche di corrosione sono quelle di ossidazione del metallo; per un generico metallo M che si corrode si ha:



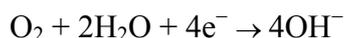
dove n è il numero di ossidazione, o valenza del metallo. Così per altri metalli, diversi dal ferro, si hanno ad esempio le seguenti semireazioni:

---

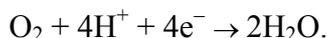
<sup>1</sup> Questa semireazione, così come quelle anodiche e catodiche che seguono, più in generale possono essere considerate, e scritte, come semireazioni all'equilibrio: rispetto all'equilibrio la reazione può decorrere nel senso della ossidazione o in quello della riduzione. Nel caso in esame, ad esempio, l'equilibrio tra metallo M e ioni  $\text{M}^{z+}$  in soluzione può decorrere nel senso indicato, come reazione anodica di corrosione, o nel senso inverso, della riduzione, come deposizione del metallo M da una soluzione di ioni  $\text{M}^{z+}$ .



Le semireazioni catodiche di interesse pratico per la corrosione sono invece in numero limitato. Quella di gran lunga più importante è la semireazione di riduzione dell'ossigeno, già vista sopra:



o, in ambiente acido<sup>2</sup>:



L'ossigeno che compare come reagente è l'ossigeno molecolare sciolto nell'acqua. Nell'atmosfera terrestre l'ossigeno è presente con un tenore pari a circa il 20 %<sup>3</sup> e le acque naturali, a contatto con l'aria, ne contengono una piccola quantità disciolta, nell'ordine di alcuni milligrammi per litro di acqua (o parti per milione, ppm), responsabile dei processi di corrosione a umido.

Altra semireazione catodica è quella di riduzione degli ioni  $\text{H}^{+}$ :



Questa semireazione è pressoché trascurabile in soluzioni neutre o basiche, dove la concentrazione del reagente  $\text{H}^{+}$  è appunto trascurabile, ma diventa significativa in ambienti acidi.<sup>4</sup>

La **figura 1.3** illustra la corrosione del generico metallo M in ambienti aerato e acido.

---

<sup>2</sup> I due modi di scrivere la semireazione di riduzione dell'ossigeno sono equivalenti: si deriva uno dall'altro sommando o sottraendo l'equilibrio di dissociazione dell'acqua:  $\text{H}_2\text{O} = \text{H}^{+} + \text{OH}^{-}$ .

<sup>3</sup> La composizione dell'atmosfera, espressa come percentuali in volume, è la seguente:  $\text{N}_2$ , 78,09 %;  $\text{O}_2$ , 20,93 %;  $\text{A}$ , 0,93 %;  $\text{CO}_2$ , 0,03 %; la parte rimanente è costituita da: Ne, He, Kr,  $\text{H}_2$ , Xe.

<sup>4</sup> La riduzione di ioni  $\text{H}^{+}$ , o la reazione corrispondente  $2\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^{-} \rightarrow \text{H}_2 + 2\text{OH}^{-}$ , può avvenire anche in soluzioni neutre o alcaline in condizioni non spontanee quando il potenziale sia molto negativo.

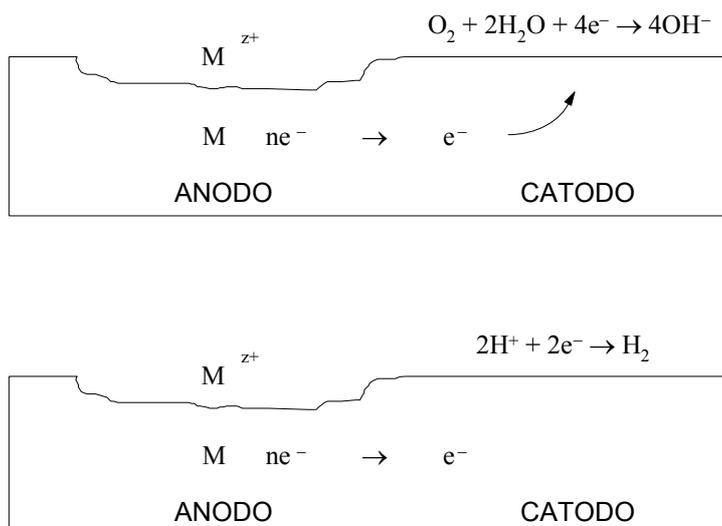


Fig. 1.3. Corrosione in ambiente aerato e in ambiente acido.

## 1.2 CORROSIONE E POTENZIALE

Nelle reazioni elettrochimiche, e tra queste quelle di corrosione a umido, oltre ai parametri che regolano le reazioni chimiche, come la temperatura, la pressione, le concentrazioni di reagenti e prodotti di reazione, intervengono anche grandezze elettriche: potenziale, corrente, resistenza. Ciò è da mettere in relazione alla partecipazione, tra i reagenti e i prodotti, di specie cariche elettricamente, cioè di anioni e cationi e di elettroni.

### 1.2.1 Potenziale di interfaccia

Quando un materiale metallico (conduttore elettronico) viene a contatto con un elettrolita (conduttore ionico), all'interfaccia tra i due si instaura una differenza di potenziale.<sup>5</sup> Tale differenza di potenziale non è misurabile in valore assoluto, ma solo rispetto ad un'altra interfaccia metallo elettrolita. La [figura 1.4](#) illustra il dispositivo per la misura, mediante il voltmetro V, del potenziale del metallo M1 immerso in una soluzione, rispetto al potenziale dell'interfaccia di riferimento tra il metallo M2 nella stessa soluzione.

<sup>5</sup> In elettrochimica si usa l'espressione *semielemento galvanico* per indicare l'accoppiamento di un elettrodo, conduttore elettronico (di 1<sup>a</sup> specie), con un elettrolita, conduttore ionico (di 2<sup>a</sup> specie). Due elementi galvanici si combinano a formare una *catena galvanica*. (cfr G. Bianchi, T. Mussini, 1979).

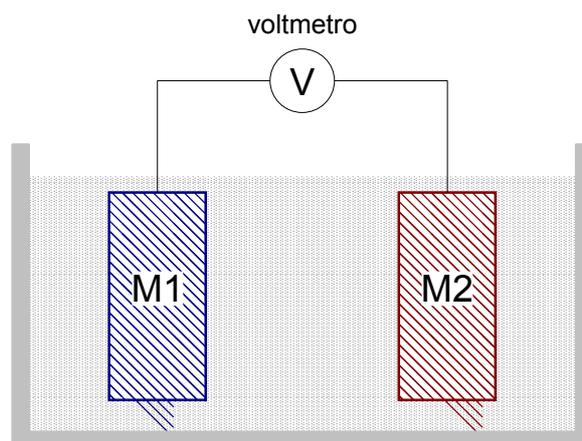


Fig. 1.4. Dispositivo per la misura del potenziale.

L'interfaccia di riferimento, nella figura quella tra il metallo M2 e la soluzione, costituisce un *elettrodo di riferimento*, la cui principale caratteristica deve essere quella di possedere un potenziale stabile e riproducibile, a cui riferire le misure. La [tabella 1.1](#) riporta i tipi di elettrodo di riferimento più comuni.

La misura del potenziale di un metallo in un ambiente è sempre riferita ad un elettrodo di riferimento, il cui tipo deve essere indicato espressamente. In elettrochimica i potenziali sono di norma espressi rispetto all'elettrodo a idrogeno, abbreviato con NHE (*normal hydrogen electrode*); in laboratorio uno degli elettrodi più comuni è il calomelano, SCE (*saturated calomel electrode*), mentre per misure di potenziale su strutture reali sono impiegati l'elettrodo rame - solfato di rame saturo, CSE (*copper sulphate electrode*) nei terreni, lo zinco e l'argento - argento cloruro (Ag/AgCl) in acqua di mare.

Elettrodo di riferimento	descrizione	semireazione	E, V vs. NHE
Standard a idrogeno (NHE)	$\text{H}_2(1 \text{ atm}) \mid \text{H}^+(a=1)$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0
Calomelano	$\text{Hg} \mid \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} (\text{sat})$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,244
Argento/cloruro di argento (0,1M)	$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{KCl} (0,1\text{M})$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,288
Argento/argento cloruro/acqua mare	$\text{Ag} \mid \text{AgCl}, \text{acqua mare}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,250
Rame/solfato di rame saturo	$\text{Cu} \mid \text{CuSO}_4 (\text{sat})$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,318
Zinco/acqua di mare	$\text{Zn} \mid \text{acqua di mare}$	reazione di corrosione	$\approx -0,80$

Tab. 1.1. Principali elettrodi di riferimento.

La misura del potenziale di un materiale metallo esposto ad un ambiente, di norma costituito da una soluzione acquosa o da un mezzo poroso dove sia presente acqua, è una misura di corrosione molto comune e importante; ad esempio nella protezione catodica (vedi capitolo 3), la misura del potenziale è il metodo per controllare lo stato di protezione di una struttura metallica: la [figura 1.5 \(a\)](#) mostra il caso di una condotta interrata.

Nel settore del calcestruzzo la misura viene applicata per la diagnosi dello stato di corrosione delle armature secondo il metodo detto della mappatura del potenziale. La **figura 1.5 (b)** illustra il circuito di misura, effettuata con l'elettrodo rame - solfato di rame saturo: l'armatura, di norma in acciaio, è il metallo oggetto della misura; il calcestruzzo l'elettrolita in cui il metallo è immerso; la soluzione di solfato di rame e l'elemento in rame costituiscono l'elettrodo di riferimento; quest'ultimo viene posto sulla superficie di calcestruzzo, appoggiato ad una spugna umida che assicura il contatto elettrolitico tra cemento e setto poroso, in legno o ceramica, dell'elettrodo.

Il potenziale di un metallo in un dato ambiente, in condizioni di corrosione spontanea, viene detto *potenziale di corrosione* e indicato con il simbolo  $E_{cor}$ .

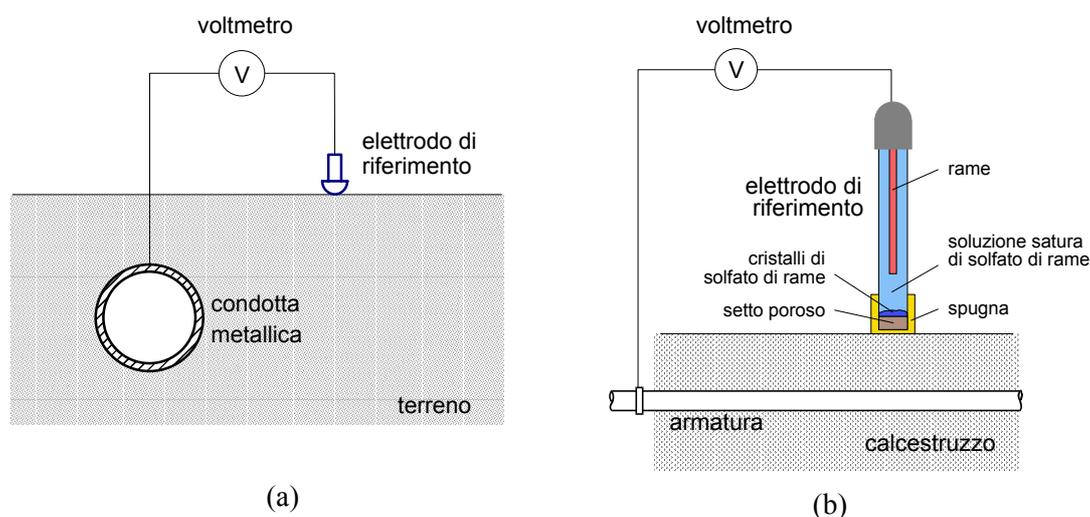


Fig. 1.5. Applicazioni della misura del potenziale: di una condotta interrata (a); delle armature nel calcestruzzo (b).

## 1.2.2 Potenziale di equilibrio

Le semireazioni anodiche e catodiche in cui è scomponibile la reazione di corrosione sono contraddistinte da un potenziale, detto di equilibrio o reversibile, indicato con il simbolo  $E_{eq}$ .<sup>6</sup> Il potenziale di equilibrio caratterizza una semireazione quando essa si trova allo stato di equilibrio dinamico, procede cioè alla stessa velocità nella direzione della riduzione e dell'ossidazione con velocità netta uguale a zero. Il valore del potenziale di equilibrio è correlato al contenuto energetico della semireazione e misura la sua tendenza a procedere.

<sup>6</sup> Si utilizza invece il simbolo  $E^\circ$  quando il potenziale di equilibrio è riferito a concentrazioni unitarie dei reagenti e dei prodotti.

Nella serie elettrochimica, in **tabella 1.2**, le semireazioni elettrochimiche vengono ordinate e confrontate tra di loro scrivendole convenzionalmente tutte nel senso della riduzione e associandovi il rispettivo potenziale di equilibrio.<sup>7</sup>

Tanto più il potenziale di equilibrio di una semireazione è positivo, tanto più è forte la sua tendenza a decorrere nel senso della riduzione. Per le semireazioni di metalli, quelli con potenziali elevati sono più stabili nella forma ridotta, cioè quella metallica, quelli con potenziali negativi sono invece più stabili nella forma ossidata, di ione del metallo.

---

<sup>7</sup> I potenziali nella serie elettrochimica sono riferiti all'elettrodo a idrogeno, il cui potenziale standard,  $E^\circ_{\text{H}^+/\text{H}_2}$ , viene convenzionalmente posto eguale a zero a tutte le temperature.

Reazioni di elettrodo	E, V vs. NHE
$\text{Au}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Au}$	+1,42
$\text{Cr}_2\text{O}_7^{2-} + 14\text{H}^+ + 6\text{e}^- = 2\text{Cr}^{3+} + 7\text{H}_2\text{O}$	+1,36
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	+1,36
$\text{O}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- = 2\text{H}_2\text{O}$	+1,23
$2\text{Hg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Hg}_2^{2+}$	+0,92
$\text{Ag}^+ + \text{e}^- = \text{Ag}$	+0,80
$\text{Hg}_2^{2+} + 2\text{e}^- = 2\text{Hg}$	+0,78
$\text{Fe}^{3+} + \text{e}^- = \text{Fe}^{2+}$	+0,77
$\text{Hg}_2\text{SO}_4 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + \text{SO}_4^{2-}$	+0,62
$\text{Cu}^+ + \text{e}^- = \text{Cu}$	+0,52
$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,34
$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+0,22
$\text{Cu}^{2+} + \text{e}^- = \text{Cu}^+$	+0,15
$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0
$\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Pb}$	-0,13
$\text{Sn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Sn}$	-0,14
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ni}$	-0,25
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Co}$	-0,28
$\text{Cd}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cd}$	-0,40
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Fe}$	-0,44
$\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Cr}$	-0,74
$\text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Zn}$	-0,76
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mn}$	-1,18
$\text{Ti}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ti}$	-1,63
$\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- = \text{Al}$	-1,66
$\text{Mg}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Mg}$	-2,36
$\text{Na}^+ + \text{e}^- = \text{Na}$	-2,71
$\text{Ca}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Ca}$	-2,86
$\text{K}^+ + \text{e}^- = \text{K}$	-2,92
$\text{Li}^+ + \text{e}^- = \text{Li}$	-3,05

Tab. 1.2. Serie dei potenziali elettrochimici standard a 25 °C.

### 1.2.3 Spontaneità delle reazioni di corrosione

Le reazioni di corrosione possiedono al loro interno l'energia necessaria per procedere e per questo sono dette *spontanee*. La previsione del comportamento di un metallo in un dato ambiente deve innanzitutto considerare la possibilità o meno della reazione di corrosione di avere luogo; questo tipo di domanda trova risposta nella termodinamica delle reazioni chimiche.

Per le reazioni elettrochimiche, e quindi per le reazioni di corrosione a umido, è conveniente esprimere le condizioni termodinamiche di spontaneità sulla base dei potenziali di equilibrio delle semireazioni che costituiscono il processo. Una volta identificate le semireazioni anodica e catodica, la reazione potrà procedere spontaneamente se:

$$E_{\text{eq,c}} > E_{\text{eq,a}},$$

dove  $E_{\text{eq,c}}$  e  $E_{\text{eq,a}}$  sono i potenziali di equilibrio rispettivamente della semireazione catodica e anodica: risulta infatti più forte la tendenza della semireazione catodica a procedere nel senso della riduzione, che *forza* così la semireazione anodica a procedere appunto nel senso dell'ossidazione. La differenza tra  $E_{\text{eq,c}}$  e  $E_{\text{eq,a}}$ , quando sia  $E_{\text{eq,c}} > E_{\text{eq,a}}$ , è detta *lavoro motore*, e misura l'energia che si libera quando la reazione di corrosione decorre; tanto più il lavoro motore è elevato, tanto maggiore è l'energia interna alla reazione di corrosione e disponibile per il suo attuarsi.

Si consideri, ad esempio, il caso del rame in una soluzione acquosa acida deaerata. Le possibili semireazioni sono la dissoluzione del rame,  $\text{Cu} \rightarrow \text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^-$ , e la riduzione di ioni idrogeno,  $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ , i cui potenziali standard sono rispettivamente: +0,34 V e 0 V (NHE). Non essendo verificato il criterio di spontaneità poiché il potenziale della reazione anodica è più positivo di quella catodica, si può prevedere che il rame risulterà immune e la corrosione nulla. Se tuttavia la soluzione acida fosse anche aerata, accanto alla riduzione di idrogeno, risulterebbe possibile anche la riduzione di ossigeno, il cui potenziale, pari a +1,23 V (NHE) è superiore a quello del rame: il rame pertanto subirebbe corrosione.

Gli ambienti naturali di interesse per la corrosione, quali le acque in genere, il terreno, l'atmosfera, lo stesso cemento armato pur non trattandosi di un mezzo naturale, sono dominati dalla presenza di ossigeno disciolto nell'acqua, che agisce come ossidante per tutti i metalli ad eccezione di quelli detti appunto nobili, come l'oro, il platino, l'iridio. Per questa ragione i metalli, e tra questi il ferro, sono presenti in natura come minerali, cioè allo stato combinato con altri elementi - ad esempio come ossidi, solfuri, cloruri, carbonati - e non allo stato metallico. Nei processi metallurgici, mediante apporto di energia, si attua la conversione - non spontanea - da minerale a metallo; nella direzione opposta, la corrosione riporta spontaneamente i metalli allo stato combinato, equivalente dal punto di vista energetico, a quella dei minerali di partenza per il processo metallurgico.

Lo stato in cui un metallo non può corrodersi perché non sussistono le condizioni richieste dal criterio di spontaneità è detto di *immunità*. Negli ambienti naturali terrestri e in condizioni spontanee, lo stato di immunità è proprio dei soli metalli nobili. Tuttavia anche metalli non nobili possono essere artificialmente resi immuni mediante variazioni del loro stato elettrico; su questo principio si basa la tecnica della protezione catodica.

Il criterio di spontaneità sopra enunciato risponde alla domanda se un metallo si corrode o meno in date condizioni, ma non fornisce nessuna indicazione sulla *velocità* con cui la reazione di corrosione procede. D'altra parte, nella realtà si utilizzano metalli, e primo tra questi il ferro, in ambienti dove criterio di spontaneità risulta sempre verificato: si

dovrà pertanto disporre di ulteriori strumenti e informazioni che consentano di progettare *controllando* la velocità di corrosione.

### 1.3 CORROSIONE E CORRENTE

Nelle semireazioni anodiche e catodiche compare, rispettivamente tra i prodotti e i reagenti, l'elettrone: le semireazioni anodiche producono elettroni, consumati dalla semireazione catodica.

Si consideri la [figura 1.6](#) che illustra la corrosione dello zinco in una soluzione acida.

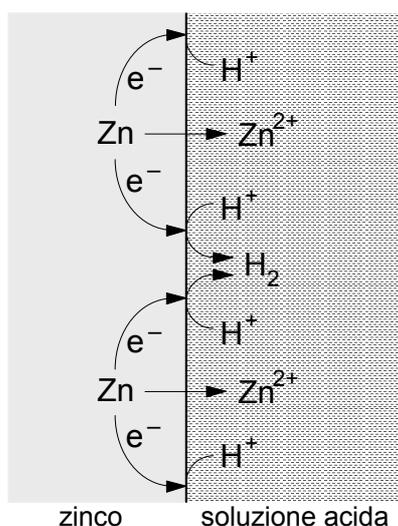


Fig. 1.6. Corrosione dello zinco in soluzione acida.

La semireazione anodica,  $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$ , produce elettroni tanto più velocemente quanto più velocemente procede l'intera semireazione. Alla stessa velocità gli stessi elettroni reagiscono con gli ioni idrogeno,  $H^+$ , per formare idrogeno molecolare secondo la semireazione catodica,  $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$ .

La quantità di carica elettrica, cioè gli elettroni, la cui unità di misura è il Coulomb, prodotti o consumati nell'unità di tempo, è una corrente e l'ampere (A) è la sua unità di misura. Una corrente di 1 A è pari ad una quantità di carica circolante di 1 Coulomb in un secondo.

Alla semireazione anodica è pertanto associata una corrente, detta corrente anodica,  $I_a$ , convenzionalmente definita di segno positivo; analogamente, alla semireazione catodica è associata una corrente, detta corrente catodica,  $I_c$ , di segno negativo. La corrente anodica circola con verso dal metallo all'ambiente e quella catodica in senso opposto. Più comunemente, si considerano, anziché le correnti, le correnti anodiche e catodiche riferite all'unità di superficie, cioè le *densità di corrente* anodiche e catodiche, rispettivamente  $i_a$  e  $i_c$ .

In condizioni spontanee di corrosione le due correnti anodica e catodica sono uguali e il sistema risulta caratterizzato dal potenziale di corrosione,  $E_{\text{cor}}$ , compreso tra i potenziali di equilibrio delle semireazioni anodica e catodica, e dalla corrente di corrosione,  $i_{\text{cor}}$ , dove  $i_{\text{cor}} = i_c = i_a$ .

Dalla trattazione dell'elettrolita alla stregua di specie chimica che partecipa alle semireazioni di corrosione e dall'applicazione della stechiometria, consegue la relazione di proporzionalità diretta tra corrente anodica e velocità di corrosione, già espressa dalle Leggi di Faraday (1848).

La relazione tra densità di corrente,  $i_{\text{cor}}$ , e velocità di corrosione,  $v_{\text{cor}}$ , espressa come penetrazione media, per un generico metallo M e data dalla:

$$v_{\text{cor}} = \frac{i_{\text{cor}} \cdot p_{\text{aM}}}{F \cdot n \cdot d_{\text{M}}}$$

dove:

- F è il Faraday, pari a 96485 C/eq;
- n il numero di elettroni che partecipano alla reazione;
- $p_{\text{aM}}$  il peso atomico del metallo, in g/mole;
- $d_{\text{M}}$  è la densità del metallo.

Se si esprime la densità di corrente in mA/m<sup>2</sup>, la velocità di corrosione in mm/anno e la densità in g/cm<sup>3</sup>, si ha:

$$v_{\text{cor}} (\text{mm/anno}) = 0,3268 \cdot \frac{i_{\text{cor}} (\text{A/m}^2) \cdot p_{\text{aM}} (\text{g})}{n \cdot d_{\text{M}} (\text{g/cm}^3)}$$

Ad esempio, per il ferro ( $p_{\text{Fe}}=55,8$  e  $d_{\text{Fe}}=7,86$ ), una corrente anodica di 0,1 A/m<sup>2</sup>, corrisponde ad una velocità di corrosione di 0,116 mm/anno.

### 1.3.1 Attività e passività

In condizioni di possibile corrosione, al di fuori cioè dello stato di immunità, un metallo può trovarsi in stato di *attività* o di *passività*.

In condizioni di attività sussistono le condizioni termodinamiche di spontaneità della reazione di corrosione e la reazione ha luogo con velocità che dipende di norma dalla semireazione catodica o eventualmente dalla semireazione di ossidazione del metallo a ione. Lo stato di attività è caratteristico di molti metalli, ad esempio il ferro, lo zinco, l'alluminio, in soluzioni acide.

Lo stato di passività interviene invece quando sul metallo si forma uno strato o film superficiale che ne riduce, in alcuni casi drasticamente, la velocità di corrosione. La passività è un fenomeno *cinetico*: interessa cioè la velocità con cui decorre il processo di corrosione, ma senza con ciò modificare le condizioni termodinamiche di spontaneità

del processo. In altre parole, un materiale metallico che in un dato ambiente risulta essere passivo deve essere trattato come suscettibile di corrosione, a differenza dello stato di immunità, ma la cui velocità di corrosione è rallentata dalla presenza di uno strato superficiale.

La passività non è una proprietà intrinseca del metallo, ma risulta dalla specifica interazione di questo con l'ambiente. Di norma, la passività è associata a caratteristiche ossidanti dell'ambiente: deve cioè essere presente una semireazione catodica di potenziale sufficientemente elevato, in grado di instaurare le condizioni di passività. In senso antagonista agiscono invece alcune specie chimiche che provocano la rottura locale dello strato passivo: l'esempio più importante è quello degli ioni cloruro.

L'importanza pratica dello stato di passività è enorme. Molti metalli che nella serie elettrochimica occupano posizioni basse, cioè con forte tendenza a corrodersi, risultano invece in molti ambienti assai resistenti a corrosione; la passività attua cioè una sorta di *nobilizzazione* del metallo. Gli esempi più significativi sono l'alluminio, gli acciai inossidabili, il titanio. L'importanza dello stato di passività si evidenzia nella serie pratica dei metalli, analoga a quella elettrochimica, ma costruita in base ai potenziali di corrosione, anziché a quelli di equilibrio: in tabella 3 è riportata quella in acqua di mare.

Più nobile 	grafite titanio acciaio inossidabile 18Cr-8Ni-3Mo, tipo 316 (passivo) acciaio inossidabile 18Cr-8Ni, tipo 304 (passivo) acciaio inossidabile 13Cr, tipo 410 (passivo) lega 67Ni-33Cu lega 75Ni-16Cr-7Fe (passiva) nichel (passivo) bronzo cupronichel 70-30 bronzo al silicio rame ottone rosso bronzo all'alluminio lega ammiragliato ottone giallo lega 75Ni-16Cr-7Fe (attiva) nichel (attivo) ottone navale bronzo al manganese metallo Muntz stagno piombo acciaio inossidabile 18Cr-8Ni-3Mo, tipo 316 (attivo) acciaio inossidabile 18Cr-8Ni, tipo 304 (attivo) acciaio inossidabile 13Cr, tipo 410 (attivo) ghisa acciaio alluminio 2024 cadmio alluminio 6053 acciaio zincato a caldo
---	---

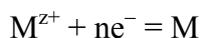
 meno nobile	zinco leghe di magnesio magnesio
--	--

Tab. 1.3. Serie pratica dei principali materiali metallici in acqua di mare.

Dal confronto, si può osservare la differenza di posizione relativa nelle due scale di alcuni metalli: ad esempio il titanio.

#### 1.4 POTENZIALE E CONCENTRAZIONE. DIAGRAMMI DI POURBAIX

I potenziali di equilibrio delle semireazioni elettrochimiche dipendono dalla concentrazione delle specie chimiche che vi partecipano. La relazione tra potenziali di equilibrio e concentrazioni è di tipo logaritmica, in accordo alla *legge di Nernst*. Ad esempio, per la semireazione:



si ha:

$$E_{M/M^{z+}} = E_{M/M^{z+}}^{\circ} + \frac{R \cdot T}{n \cdot F} \ln a_{M^{z+}}$$

dove:  $E_{M/M^{z+}}^{\circ}$  è il potenziale, detto standard, a concentrazioni unitarie; R è la costante universale dei gas (pari a 8,314 J/grado.mole); T la temperatura (in °K); F il Faraday, in C/eq);  $a_{M^{z+}}$  l'attività<sup>8</sup>, degli ioni  $M^{z+}$  in soluzione; n è il numero di elettroni che partecipano alla semireazione, pari in questo caso alla valenza dello ione metallico. A 25 °C (298,2 °K), utilizzando logaritmi decimali anziché naturali, si ha:

$$E_{M/M^{z+}} = E_{M/M^{z+}}^{\circ} + \frac{0,0592}{n} \log a_{M^{z+}}$$

Ad esempi: per il ferro, si ha  $E_{Fe/Fe^{2+}}^{\circ} = -0,44$  V (NHE) e la dipendenza del potenziale di equilibrio dalla concentrazione di ioni  $Fe^{2+}$  in soluzione, ( $Fe^{2+}$ ), e data dalla:

$$E_{Fe/Fe^{2+}} = -0,44 + \frac{0,0592}{2} \log(Fe^{2+})$$

Per una concentrazione  $(Fe^{2+})=10^{-6}$ , si calcola  $E_{Fe/Fe^{2+}} = -0,62$  V.

Nelle semireazioni di interesse per corrosione, la più importante dipendenza dei potenziali dalla concentrazione è quella dal pH. Il pH è definito come:

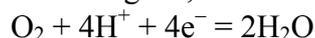
$$pH = -\log a_{H^{+}}$$

dove  $a_{H^{+}}$  è l'attività, che possiamo assumere uguale alla concentrazione, degli ioni  $H^{+}$ ; il pH è un parametro che misura appunto l'acidità di una soluzione: è pari a 7 nelle soluzioni neutre; a 0 nelle soluzioni acide di concentrazioni unitaria di ioni  $H^{+}$ ; a 14 nelle soluzioni alcaline di concentrazione unitaria di ioni  $OH^{-}$ , corrispondente ad una concentrazione pari a  $10^{-14}$  di ioni  $H^{+}$ .<sup>9</sup>

<sup>8</sup> L'attività è il prodotto della molalità per il coefficiente di attività; la molalità è la concentrazione espressa in moli per chilogrammo di soluzione; il coefficiente di attività esprime lo scostamento della soluzione dall'idealità.

<sup>9</sup> Le concentrazioni degli ioni  $H^{+}$  e  $OH^{-}$  nelle soluzioni acquose sono tra loro vincolate dalla costante di autodissociazione,  $K_w = H^{+} \times OH^{-}$ , che a 25 °C vale  $10^{-14}$ .

Per la semireazione di riduzione dell'ossigeno,



in base alla legge di Nernst la dipendenza del pH è data dalla:

$$E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}} = E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

avendo considerato un valore unitario per la pressione parziale dell'ossigeno (la pressione parziale è la grandezza che misura la concentrazione di un gas a una data pressione). Il potenziale standard della semireazione di riduzione dell'ossigeno vale,  $E_{\text{O}_2/\text{H}_2\text{O}}^\circ$ , vale 1,23 V (NHE) a pH=0; alla neutralità, pH=7, vale invece 0,8 V e a pH=14 vale 0,4 V.

Analogamente, la semireazione di riduzione degli ioni idrogeno a idrogeno molecolare, si ha:

$$E_{\text{H}^+/\text{H}_2} = E_{\text{H}^+/\text{H}_2}^\circ - 0,0592 \cdot \text{pH}$$

La dipendenza dal pH dei potenziali di equilibrio delle semireazioni sopra considerate sono descritte dalle rette a e b sul grafico potenziale - pH in **figura 1.7 (a)**. Ciascuna linea definisce i campi di stabilità delle specie chimiche che determinano l'equilibrio: ad esempio, con riferimento alla curva "a" relativa alla riduzione di idrogeno, al di sotto della curva è stabile l'idrogeno molecolare,  $\text{H}_2$ , mentre al di sopra è stabile la specie  $\text{H}^+$ : ciò significa che si può avere sviluppo di idrogeno unicamente al di sotto della curva a. Allo stesso modo per la curva b, relativa all'ossigeno: al di sopra è stabile l'ossigeno, ed eventuali ioni  $\text{OH}^-$  tenderanno ad evolvere a ossigeno molecolare; viceversa, al di sotto della curva, l'ossigeno non è la specie stabile e tenderà pertanto a ridursi ad  $\text{OH}^-$ .

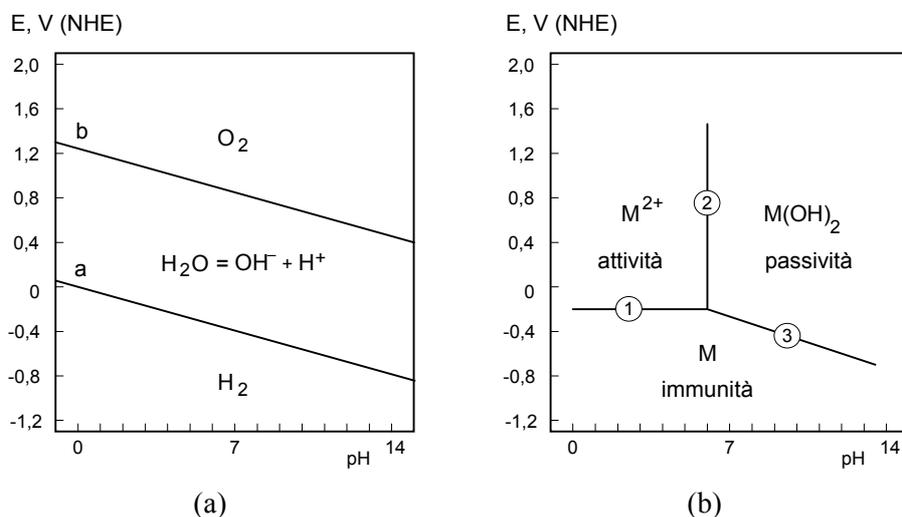


Fig. 1.7. Diagramma potenziale pH dell'acqua (a) e di un generico metallo M (b).

Sullo stesso tipo di diagrammi, proposti da Pourbaix nel 1945 e che da lui hanno preso il nome, possono essere riportati gli equilibri che caratterizzano il comportamento di un metallo in soluzione. Per un generico metallo M - vedi **figura 1.7 (b)**, le linee orizzontali si riferiscono a semireazioni il cui potenziale non dipende dal pH: ad esempio l'equilibrio  $\text{M} = \text{M}^{2+} + 2\text{e}^-$  (linea 1 nella figura); le linee verticali indicano invece

equilibri chimici dipendenti dal pH, ma indipendenti dal potenziale: ad esempio la reazione  $M^{2+} + 2OH^- = M(OH)_2$  di formazione dell'idrossido del metallo (linea 2 nella figura); infine, le linee inclinate indicano semireazioni elettrochimiche il cui potenziale dipende dal pH: ad esempio la reazione  $M + 2OH^- = M(OH)_2 + 2e^-$  (linea 3 nella figura).

I diagrammi di Pourbaix sono costruiti sulla base di dati termodinamici e elettrochimici delle specie chimiche che vengono rappresentate e consentono di visualizzare i relativi campi di stabilità. Così per un generico metallo viene individuato il campo di immunità, nella parte inferiore del diagramma, dove è stabile la specie metallica; i campi di stabilità degli ossidi, i quali potrebbero dare luogo a fenomeni di passività; i campi di stabilità degli ioni metallici e delle forme complessate in ambienti fortemente alcalini, dove si deve prevedere corrosione.

I diagrammi di Pourbaix, elaborati come visto sopra a partire da dati termodinamici, non consentono di prevedere l'effettivo andamento della velocità di corrosione: in altre parole contemplano gli aspetti cinetici delle reazioni. Si confrontino ad esempio in [figura 1.8](#) il diagramma di Pourbaix del ferro (a) con il diagramma potenziale - pH costruito sperimentalmente in acqua agitata a 25 °C (b).

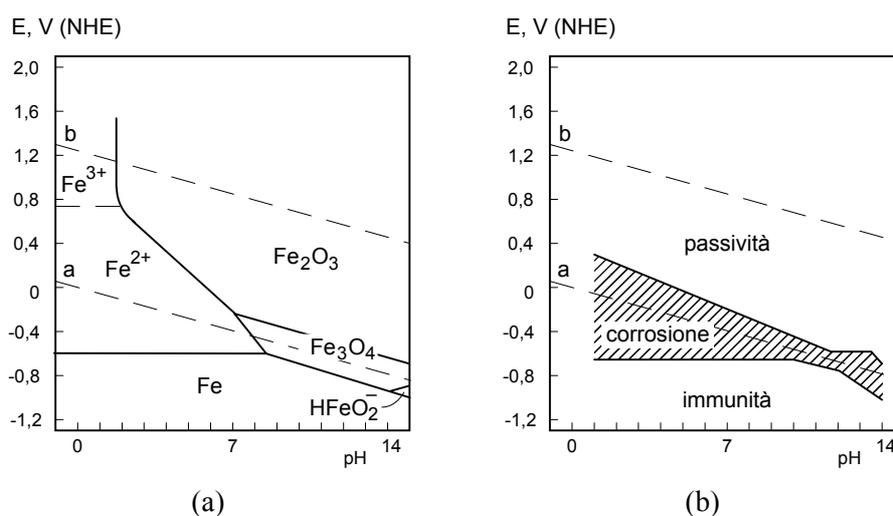
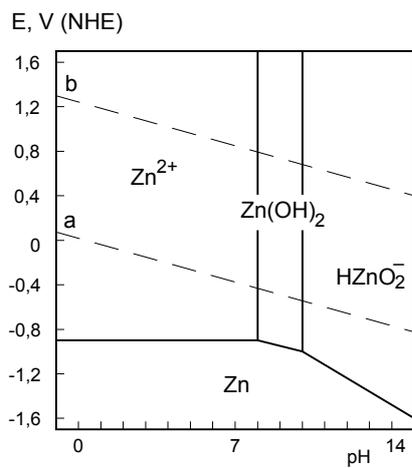


Fig. 1.8. Diagrammi di Pourbaix del ferro (a) e diagramma potenziale - pH (b) costruito in base a dati sperimentali per il ferro in soluzione acquosa agitata a 25 °C.

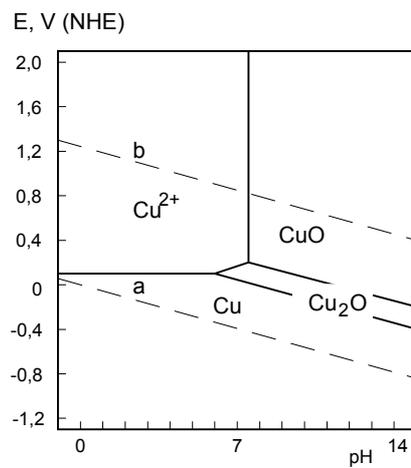
I diagrammi di Pourbaix riflettono strettamente le premesse con cui sono costruiti: la presenza nelle situazioni reali di specie chimiche che non siano considerate nel diagramma di un metallo, può dare luogo comportamenti diversi da quelli attesi.

Nella [figura 1.9](#) sono raccolti i diagrammi di Pourbaix di alcuni metalli di interesse corrosionistico.<sup>10</sup>

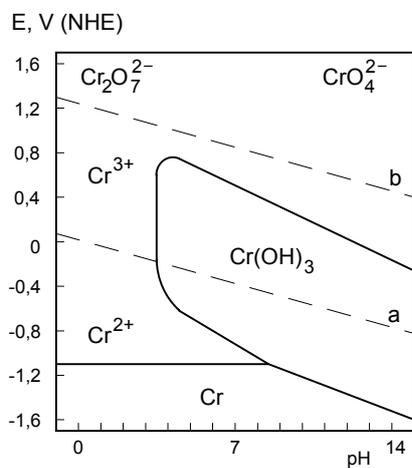
<sup>10</sup> I diagrammi di Pourbaix riportati sono costruiti sulla base di una concentrazione degli ioni metallici pari a  $10^{-6}$  moli per litro, concentrazione questa più rappresentativa delle situazioni reali di quanto non sia quella unitaria.



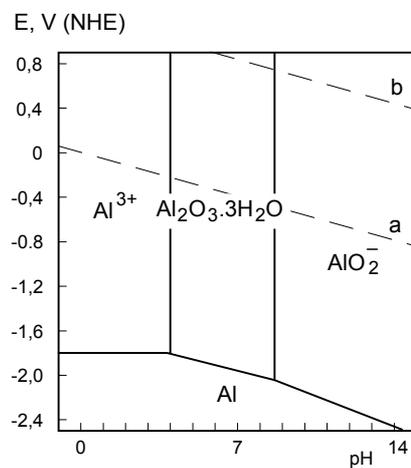
(a)



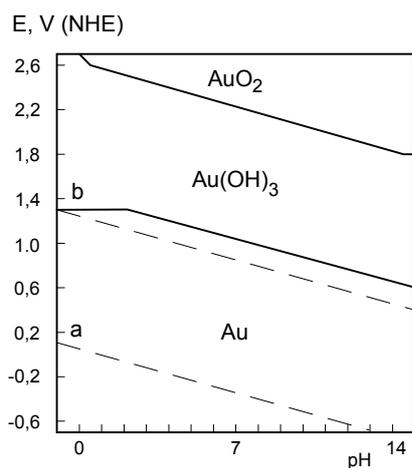
(b)



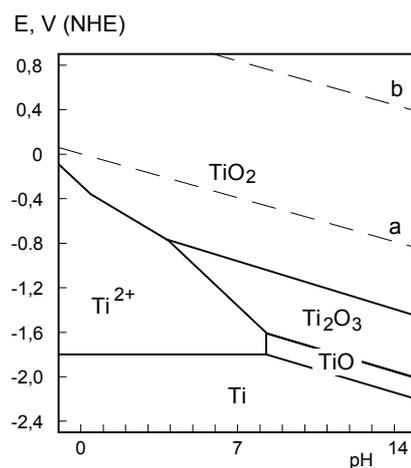
(c)



(d)



(e)



(f)

Fig. 1.9. Diagrammi di Pourbaix dello zinco (a); del rame (b); del cromo (c); dell'alluminio (d); dell'oro (e); del titanio (f).

## 1.5 DIAGRAMMI POTENZIALE - CORRENTE

Per descrivere i sistemi di corrosione, è conveniente ricorrere a diagrammi, proposti nel 1945 da Evans, potenziale (E), in ordinate, e densità di corrente (i), in ascisse, sui quali vengono riportate le curve, dette *curve caratteristiche*, delle semireazioni anodiche e catodiche. Questi grafici sono costruiti a partire da una serie di parametri elettrochimici caratteristici di ogni semireazione elettrochimica, considerata nelle specifiche condizioni di concentrazioni delle specie chimiche, temperatura e pressione, agitazione, in cui essa avviene. Le curve caratteristiche possono anche essere determinate sperimentalmente, utilizzando ad esempio le tecniche potenziometriche: in quest'ultimo caso, tuttavia quello che viene determinata è la curva, a un dato potenziale, risultante dalla somma algebrica delle correnti dei singoli processi anodico e catodico.

Le curve caratteristiche sono costruite a partire, sull'asse delle ordinate, dal potenziale di equilibrio di una semireazione: all'aumentare della corrente circolante, in senso anodico o catodico, il potenziale della semireazione si scosta dal potenziale di equilibrio. Questi scostamenti, cioè la differenza tra il potenziale di equilibrio e il potenziale ad una certa corrente, sono detti *sovratensioni*, e sono indicate con la lettera greca  $\eta$ . Le sovratensioni hanno segno positivo quelle anodiche, negativo quelle catodiche. Le sovratensioni sono dei termini dissipativi che vengono spesi quando la reazione procede, e sono tanto più elevati quanto più è elevata la velocità della semireazione, misurata appunto dalla corrente.<sup>11</sup>

Per la semireazione di equilibrio tra metallo M e ioni metallici,  $M^{z+}$ , si hanno scostamenti verso potenziali più positivi quando la reazione decorre in senso anodico, cui corrispondono sovratensioni  $\eta_a$ , positive; scostamenti verso potenziali più negativi, e sovratensioni negative,  $\eta_b$ , quando la reazione decorre in senso catodico (figura 1.10).

---

<sup>11</sup> Per meglio definire le sovratensioni di elettrodo si deve pensare ad una semireazione come risultato di diversi stadi in serie, quali ad esempio: trasporto dei reagenti dalla massa della soluzione alla superficie elettrodica o viceversa dei prodotti nella massa della soluzione; reazione chimica omogenea o eterogenea di un reagente o di un prodotto; trasferimento di carica con passaggio di elettroni. Le dissipazioni si localizzano negli stadi che più si sono scostati dalle condizioni di equilibrio. Se un solo stadio, intrinsecamente lento, assorbe praticamente tutta l'energia disponibile lasciando gli stadi che seguono e precedono in condizioni prossime all'equilibrio, tale stadio determina da solo la velocità del processo elettrodico. Si avranno quindi tipi diversi di sovratensione in relazione allo stadio particolare che controlla la velocità globale.

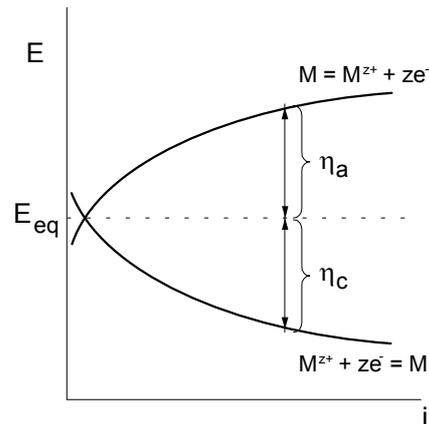


Fig. 1.10. Curve caratteristiche per equilibrio tra metallo M e ioni metallici,  $M^{z+}$ .

Per una reazione di corrosione, sullo stesso grafico potenziale - corrente vengono riportate le curve caratteristiche delle due semireazioni, e precisamente il ramo anodico per quella anodica e il ramo catodico per quella catodica. Questo consente di individuare graficamente il potenziale di corrosione e la corrente di corrosione, in corrispondenza al punto di incontro delle due curve: **figura 1.11**. Con ciò si visualizza il significato fisico del potenziale di corrosione, come potenziale effettivo, e misurabile, del sistema metallo ambiente, in corrispondenza al quale sono uguali la corrente anodica e quella catodica.

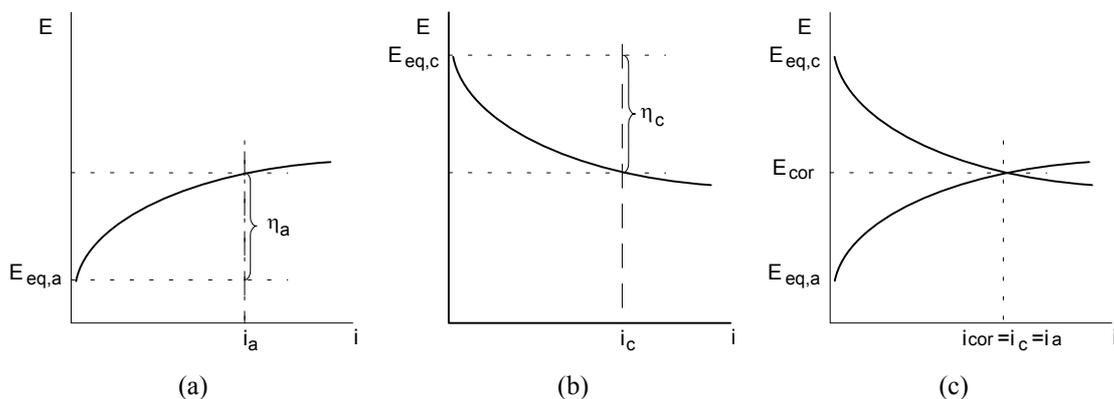


Fig. 1.11. Curve caratteristiche anodica (a) e catodica (b); combinazione delle due (c) con individuazione per via grafica di potenziale e corrente di corrosione.

Più comunemente, si adottano diagrammi dove in ascisse viene riportato il logaritmo decimale della densità di corrente, in **figura 1.12**, i cui vantaggi sono:

- la possibilità di rappresentare le curve caratteristiche su un intervallo di corrente molto ampio, di alcuni ordini di grandezza;
- la rappresentazione come rette delle curve caratteristiche nei tratti di attività; questo deriva dalla relazione di tipo lineare (legge di Taffel) che si osserva per le semireazioni di elettrodo quando non intervengano condizioni di passività o di controllo di trasporto.

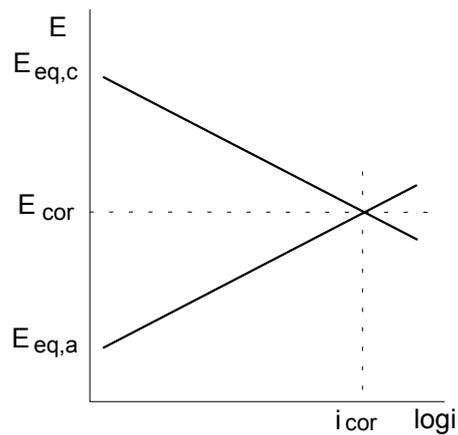


Fig. 1.12. Diagramma potenziale - logaritmo della densità di corrente.

Su un diagramma potenziale logaritmo della corrente è illustrata nella [figura 1.13](#) la generica curva anodica di un metallo a comportamento attivo - passivo; su di essa si individuano:

- il potenziale di passività,  $E_P$ , al di sopra del quale si instaurano le condizioni di passività;
- il potenziale di transpassività,  $E_T$ , al di sopra del quale si ha distruzione dello stato di passività.

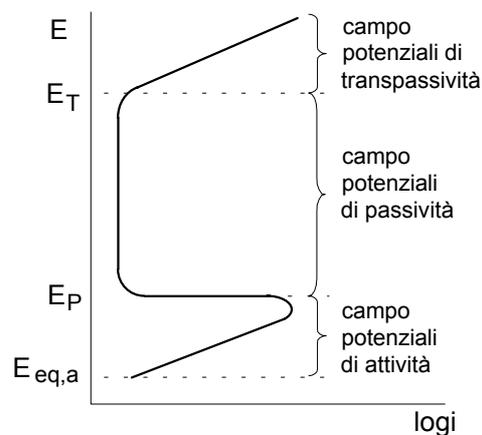


Fig. 1.13. Diagramma potenziale - logaritmo della densità corrente di un metallo a comportamento attivo - passivo.

La [figura 1.14](#) illustra per un generico metallico  $M$  che dà luogo a ioni  $M^{z+}$  e all'ossido  $MO$  la relazione tra potenziali di equilibrio come compaiono sul diagramma di Pourbaix e curve caratteristiche sul diagramma potenziale - logaritmo della corrente.

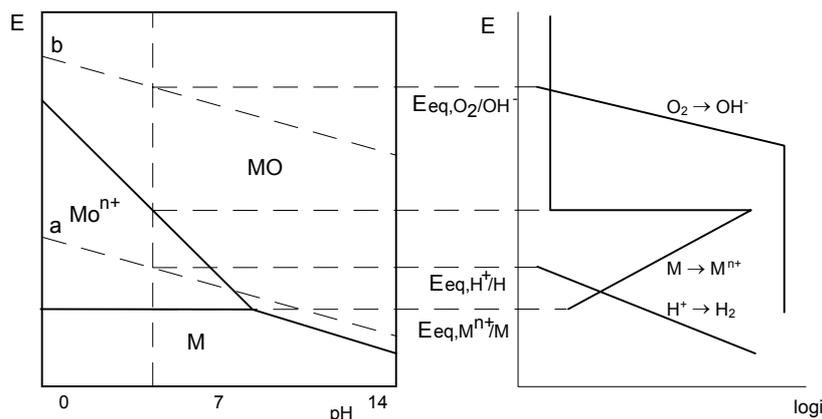


Fig. 1.14. Diagrammi di Pourbaix e potenziale - logaritmo della densità corrente di un metallo a comportamento attivo - passivo.

### 1.5.1 Il processo catodico di riduzione dell'ossigeno

La semireazione di riduzione dell'ossigeno è il principale processo catodico nelle reazioni che avvengono negli ambienti naturali. Come già detto, l'ossigeno che partecipa ai processi di corrosione a umido è quello disciolto nell'acqua, in equilibrio con l'ossigeno presente come gas nell'atmosfera. La solubilità dell'ossigeno nell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura - diviene praticamente nulla a 100 °C - e all'aumentare del contenuto di sali disciolti nell'acqua.<sup>12</sup>

In ambienti con pH superiore a 4, al di sotto del quale è sensibile il processo di evoluzione di idrogeno, la corrosione dell'acciaio è dovuta alla presenza di ossigeno disciolto nell'acqua. Per contro, quando l'ossigeno è assente, la corrosione risulta assente: un esempio di interesse pratico ne è la corrosività trascurabile nei circuiti di riscaldamento degli edifici. Trattandosi di sistemi chiusi, l'ossigeno è presente inizialmente al momento di carica dell'impianto, ma viene consumato per corrosione in un tempo breve, trascorso il quale l'acqua è deaerata e non corrosiva.

Nelle acque, l'azione corrosiva dell'ossigeno è di norma limitata dal trasporto dalla massa della soluzione alla superficie metallica. La reazione di corrosione determina infatti un consumo dell'ossigeno che, affinché il processo corrosivo continui, deve essere rimpiazzato da nuovo ossigeno disponibile all'interfaccia metallo soluzione (figura 1.15). In condizioni stazionarie, la velocità di corrosione è pari al flusso di ossigeno dalla massa della soluzione all'interfaccia elettrolitica. A sua volta, tale flusso dipende primariamente dall'agitazione della soluzione: tanto più la soluzione è agitata, tanto più è intenso il flusso di ossigeno; il viceversa in condizioni stagnanti.

<sup>12</sup> In acqua pura a 0 °C la solubilità dell'ossigeno è pari a 10 ml/l e si riduce, a 30 °C, a 5,28 ml/l. In acqua di mare, di salinità circa 36 g/l, la solubilità dell'ossigeno è di 8 ml/l a 0 °C e 4,33 ml/l a 30 °C.

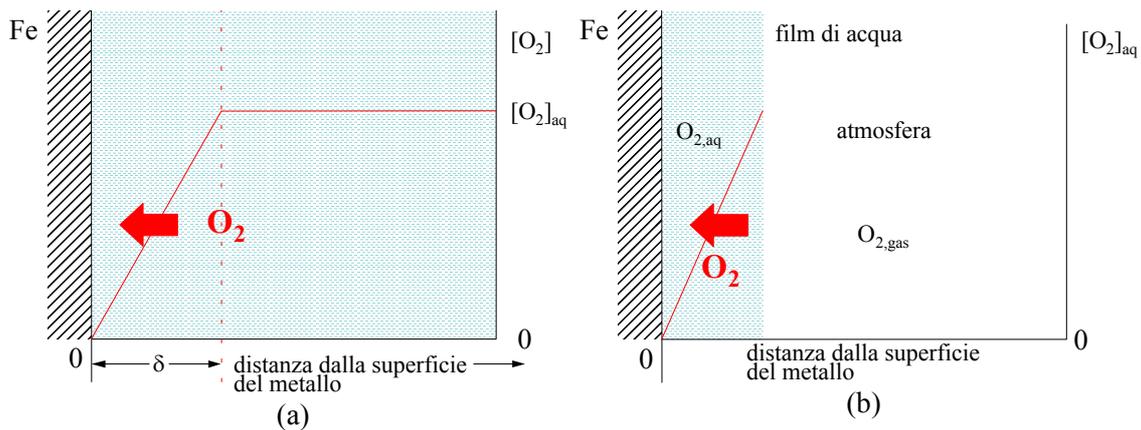


Fig. 1.15. Flussi di ossigeno in condizioni di immersione (a) e di esposizione ad atmosfera umida (b).

L'effetto dei fenomeni di trasporto dell'ossigeno in soluzione si riflette nella curva caratteristica, che ha l'andamento illustrato in [figura 1.16 \(a\)](#). La curva caratteristica è contraddistinta da un valore di soglia della corrente, detto corrente limite di diffusione,  $i_{L,O_2}$ , che rappresenta la massima velocità con cui può procedere la riduzione di ossigeno in relazione al trasporto di ossigeno molecolare in soluzione.

L'importanza della corrente limite di ossigeno risiede nel fatto che per molti sistemi la velocità di corrosione coincide con la corrente limite, come illustrato in [figura 1.16 \(b\)](#), per il ferro in acqua di mare.

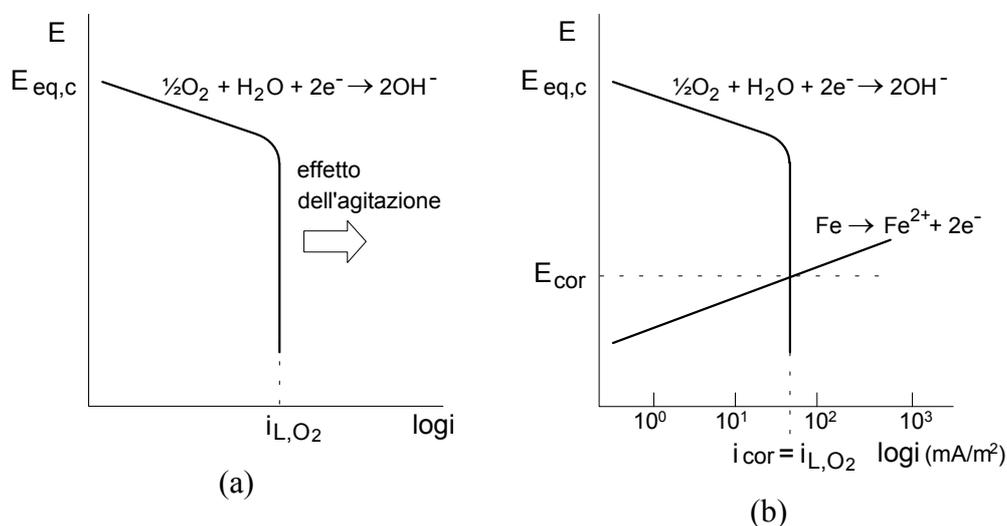


Fig. 1.16. Curva caratteristica per la reazione di riduzione dell'ossigeno: effetto dell'agitazione (a). Corrosione del ferro in condizioni di controllo limite di diffusione (b).

### 1.5.2 Corrosione per macrocoppie

In senso elettrochimico, la superficie di un metallo che si corrode quando è a contatto con un ambiente aggressivo svolge una doppia funzione: è infatti contemporaneamente sede della reazione di ossidazione, di dissoluzione del metallo, e supporto - si dice *elettrodico* - per la semireazione catodica. Quando le superfici su cui avvengono le due reazioni sono geometricamente coincidenti, in accordo alla terminologia elettrochimica, si parla di *elettrodo misto*. L'effetto, dal punto di vista della corrosione, è l'attacco uniforme della superficie metallica.

Diverse invece sono le situazioni dove le due semireazioni procedono su superfici distinte tra loro: come già visto ciò è possibile perché le semireazioni anodiche e catodiche sono processi separati, seppure vincolate elettrochimicamente tra loro. Si parla in questo caso di *elementi galvanici in corto circuito*.<sup>13</sup> Più familiarmente, i corrosionisti utilizzano per descrivere questa situazione il termine *macrocoppia*.

In una macrocoppia si ha circolazione di elettroni nel metallo, dall'area anodica a quella catodica, e circolazione di ioni nella soluzione: quelli positivi migrano dall'area anodica verso l'area catodica e viceversa quelli negativi.

Al potenziale di corrosione, per una macrocoppia, si devono sostituire i potenziali dell'area anodica e di quella catodica che sono diversi e tanto più distinti quanto più sono elevate le cadute ohmiche nella soluzione, indicati nella figura come prodotto tra la corrente di macrocoppia,  $I$ , e la resistenza,  $R$ , del circuito che collega le aree anodiche e catodiche nella soluzione. Le cadute ohmiche dipendono dalla conducibilità della soluzione e dalla distanza tra le aree anodica e catodica. Gli effetti della corrosione risultano ovviamente essere non omogenei: dove sul metallo prevale la semireazione anodica si ha corrosione; dove invece prevale la semireazione catodica, la corrosione è più bassa.

Le cause che determinano l'instaurarsi di una macrocoppia sono molteplici; per gli acciai, ad esempio, la separazione tra aree anodiche e aree catodiche ha luogo per diversa disponibilità di ossigeno, caso questo detto di corrosione per aerazione differenziale (si veda l'esperimento della goccia di Evans in Appendice).

In presenza di strati di passività si instaurano macrocoppie ogni qual volta si ha rottura locale del film di passività: dove il film risulta assente o danneggiato si localizza la semireazione anodica e sulle superfici circostanti, dove è ancora presente il film protettivo, quella catodica.

---

<sup>13</sup> I sistemi designati elettrodo misto e elemento galvanico in corto circuito, devono essere distinti dai sistemi designati pile, o generatori, e dagli elettrolizzatori. Nelle pile avvengono le reazioni di riduzione e di ossidazione rispettivamente al polo positivo e al polo negativo. Negli elettrolizzatori avvengono le reazioni di riduzioni al catodo e quelle di ossidazioni all'anodo (cfr G. Bianchi, T. Mussini, 1979).

## 1.6 ALCUNI TESTI DI CORROSIONE

1. G. Bianchi, T. Mussini, "Elettrochimica", Tamburini Masson Editori, Milano, 1976.
2. G. Bianchi, F. Mazza, "Corrosione e Protezione dei Metalli", 3<sup>a</sup> edizione, Masson Italia Editori, Milano, 1989.
3. P. Pedefferi, "Corrosione e Protezione dei Materiali Metallici", 2a edizione, CLUP, Milano, 1978.
4. H.H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley & Sons Inc. 1986.
5. E. Mattsson, "Basic Corrosion and Technolgy for Scientists and Engineers", The Institute of Materials, 2<sup>nd</sup> Edition, 1996.
6. P.J. Gellings, "Introduction to Corrosion Prevention and Control for Engineers", Delft University Press, 1976.
7. J.C. Scully, "The Fundamentals of Corrosion", 2nd Edition, Pergamon Press, Oxford, 1975.
8. M.G. Fontana "Corrosion Engineering", 3rd Edition, McGraw-Hill Int. Editions, 1987.
9. K.R. Treadway, J. Chamberlain, "Corrosion for Students of Science and Engineering", Longman Scientific Technical.

## 1.7 APPENDICI

### 1.7.1 L'esperimento della goccia di Evans

Nell'esperimento della goccia, proposto da Evans nel 1926<sup>14</sup>, viene posta una goccia di soluzione acquosa di NaCl al 3 % su una superficie orizzontale di ferro appena pulita con carte abrasive; nella soluzione di NaCl vengono aggiunti anche: ferricianuro di potassio, che colora in blu la soluzione in presenza di ioni  $\text{Fe}^{2+}$ , e fenolftaleina, che vira al rosa in presenza di ioni  $\text{OH}^-$ , a pH circa 9.

Inizialmente, sulla superficie bagnata dalla goccia sono visibili piccoli punti di corrosione, evidenziati da macchioline blu, dove il ferro si corrode, e macchioline rosa, dove prevale la riduzione di ossigeno (figura A.1.1 - A). Successivamente, la corrosione evolve verso un forma *organizzata*, con al centro della goccia una zona a prevalente comportamento anodico con dissoluzione del ferro, evidenziata dalla colorazione blu dell'indicatore, e sulla superficie in corrispondenza al bordo della goccia una zona a prevalente funzionamento catodico, evidenziato dalla colorazione rosa della fenolftaleina. A distanza intermedia tra il centro e il bordo della goccia precipitano i prodotti di corrosione, che si formano dall'incontro tra gli ioni del ferro e l'alcalinità prodotta dalla semireazione catodica (figura A.1.1 - B e C).

L'evoluzione verso la forma organizzata con separazione tra aree anodica e catodica è provocata, trascorsa la fase iniziale, da un diverso apporto di ossigeno: quest'ultimo infatti si scioglie dall'atmosfera e raggiunge per diffusione più rapidamente il bordo piuttosto che il centro della goccia. La riduzione di ossigeno produce alcalinità che facilita la passivazione del ferro, consolidando il carattere appunto catodico del bordo.

L'esperimento è una conferma del meccanismo elettrochimico e evidenzia “che il meccanismo elettrochimico della corrosione comporta una *organizzazione* da cui derivano morfologie tipiche. La logica dell'organizzazione va ricercata nella determinazione di aree anodiche e di aree catodiche a formare elementi galvanici in base alla logica superiore di realizzare la massima velocità di dissipazione di energia compatibile con i vincoli del sistema”.<sup>15</sup>

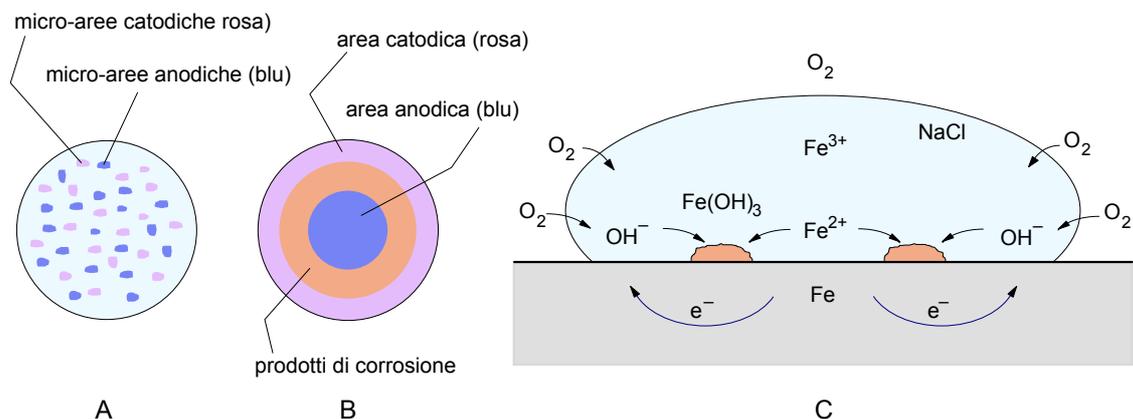


Fig. A.1.1. L'esperimento della goccia di Evans.

<sup>14</sup> U.R. Evans, Metal Ind. (London), **29**, 481 (1926).

<sup>15</sup> Citato da G. Bianchi, F. Mazza, 1989.

## 1.7.2 Leggi di Faraday e misure di corrosione

Si consideri la semireazione anodica di dissoluzione del ferro:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ . In base alla stechiometria della reazione, la quantità di elettroni prodotti è direttamente proporzionale alla quantità di ferro ossidato a ione  $\text{Fe}^{2+}$ ; per una mole di ferro che ha reagito, pari a 55,8 g (vedi tabella a.1), si liberano 2 moli di elettroni, pari a 2 volte N elettroni, dove N è il numero di Avogadro, pari a  $6,022137 \times 10^{23}$ . La quantità di elettricità che corrisponde ad una mole di elettroni, data dal prodotto tra la carica dell'elettrone, pari a  $1,602177 \times 10^{-19}$  C (Coulomb), e il numero di Avogadro, ammonta a 96485,3 C ed è chiamata Faraday.

La corrente associata ad una reazione di corrosione può pertanto essere utilizzata come misura della velocità di corrosione. Per un generico metallo M, una corrente di corrosione  $I_{\text{cor}}$  porta alla dissoluzione di una massa di ferro,  $m_M$ , data da:

$$m_M = \frac{I_{\text{cor}} \cdot t \cdot pm_M}{F \cdot n}$$

dove F è il Faraday, in C per equivalente; n il numero di elettroni che partecipano alla reazione; t il tempo di esposizione;  $pm_M$  il peso molecolare del metallo M, in g. Se si anziché alla corrente si fa riferimento alla densità di corrente, si può calcolare la velocità di corrosione espressa come penetrazione media come:

$$v_{\text{cor}} = \frac{i_{\text{cor}} \cdot pm_M}{F \cdot n \cdot d_M}$$

dove  $d_M$  è la densità del metallo M.

Nel caso ad esempio del ferro, una corrente di corrosione di 0,1 A per 1 anno di esposizione produce la corrosione di (si vedano i dati in tabella A.1.1):

$$m_{\text{Fe}} = \frac{0,1(\text{A}) \cdot 1(\text{anno}) \cdot 3,1536 \cdot 10^7 (\text{s/anno}) \cdot 55,8(\text{g})}{96485,3 \cdot 2} = 912(\text{g})$$

e una densità di corrente di  $0,1 \text{ A/m}^2$  corrisponde ad una velocità di corrosione,  $v_{\text{corr}}$ , pari a:

$$v_{\text{cor,Fe}} = \frac{0,1 \left(\frac{\text{A}}{\text{m}^2}\right) \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2}\right) \cdot 55,8(\text{g})}{96485,3 \cdot 2 \cdot 7,86 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} = 3,679 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right) = 0,0116 \left(\frac{\text{cm}}{\text{anno}}\right) = 0,116 \left(\frac{\text{mm}}{\text{anno}}\right)$$

Analogamente per lo zinco si ha:

$$v_{\text{cor,Zn}} = \frac{0,1 \left(\frac{\text{A}}{\text{m}^2}\right) \cdot 10^{-4} \left(\frac{\text{m}^2}{\text{cm}^2}\right) \cdot 65,38(\text{g})}{96485,3 \cdot 2 \cdot 7,14 \left(\frac{\text{g}}{\text{cm}^3}\right)} = 3,679 \cdot 10^{-10} \left(\frac{\text{cm}}{\text{s}}\right) = 0,0149 \left(\frac{\text{cm}}{\text{anno}}\right) = 0,149 \left(\frac{\text{mm}}{\text{anno}}\right)$$

	<b>Fe</b>	<b>Cu</b>	<b>Zn</b>	<b>Mg</b>	<b>Al</b>
<b>peso atomico (g)</b>	55,84	63,54	65,38	24,31	26,98
<b>peso equivalente (g/eq)</b>	27,92	31,77	32,65	12,15	8,99
<b>valenza di dissoluzione</b>	2	2	2	2	3
<b>densità (g/cm<sup>3</sup>)</b>	7,86	8,92	7,14	1,74	2,70

Tab. A.1.1. Dati per il calcolo della velocità di corrosione di alcuni metalli.

### 1.7.3 Calcolo della corrente limite di ossigeno

Per stimare la densità di corrente di diffusione dell'ossigeno in soluzioni acquose aerate si consideri il modello in figura A.1.2.

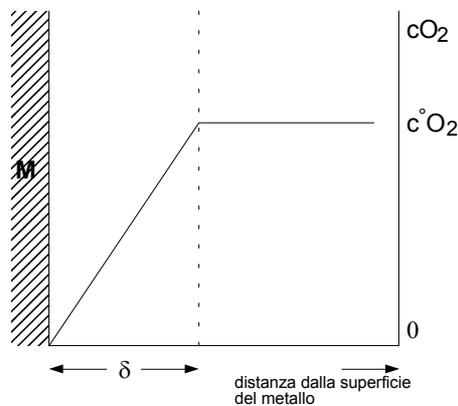


Fig. A.1.2. Profilo della concentrazione dell'ossigeno nello strato limite di diffusione dell'ossigeno.

La concentrazione di ossigeno in soluzione è mantenuta costante, e pari a  $c^0_{O_2}$ , dal rimescolamento della soluzione; è invece nulla sulla superficie del metallo dove si suppone che tutto l'ossigeno disponibile venga immediatamente ridotto ad acqua per effetto della corrosione del metallo stesso.

Lo strato di soluzione, di spessore  $\delta$ , a contatto con il metallo, a differenza della massa della soluzione è fermo e non risente dei moti convettivi che provocano il rimescolamento della soluzione. Lo spessore  $\delta$  dello strato, detto *strato limite*, è tanto più piccolo quanto più la massa della soluzione è agitata; è nell'ordine di 0,1 mm in acqua stagnante.

Sotto l'azione della differenza di concentrazione esistente a cavallo dello strato limite, le molecole di ossigeno diffondono dalla massa della soluzione, attraverso lo strato limite, verso la superficie di metallo, approvvigionando quest'ultima di nuovo reagente per la reazione catodica. Si capisce come la massima quantità di ossigeno disponibile sul metallo, e quindi la massima corrente limite di ossigeno, sia controllata dalla velocità con cui l'ossigeno si muove per diffusione attraverso lo strato limite, più precisamente dal flusso di ossigeno. Per calcolare quest'ultimo è applicabile la *legge di Fick*:

$$i_{L,O_2} = n \cdot F \cdot D_{O_2} \cdot \frac{c^0_{O_2} - c_{O_2}}{\delta}$$

dove:

$n$ , è il numero di elettroni scambiati per molecola di ossigeno che si riduce ( $n=4$ );

$F$ , è la costante di Faraday;

$D_{O_2}$ , è il coefficiente di diffusione dell'ossigeno in acqua; vale  $10^{-5}$  ( $\text{cm}^2/\text{s}$ ).

e ponendo  $c_{O_2} = 0$  nella soluzione immediatamente a contatto con il metallo:

$$i_{L,O_2} = n \cdot F \cdot D \cdot \frac{c^0_{O_2}}{\delta}$$

Ad esempio: per una concentrazione di ossigeno in soluzione pari a 8 mg/l, e in condizioni di turbolenza corrispondenti ad uno spessore dello strato limite,  $\delta$ , di 0,05 mm, si ha:  $c^0_{O_2} = 8 \cdot 10^{-3} / 32 = 2,5 \cdot 10^{-4}$ , ( $\text{mol/l} = 2,5 \cdot 10^{-7} \text{ mol/cm}^3$ ) e:

$$i_{L,O_2} = 4(\text{eq/mol}) \cdot 96485(\text{C/eq}) \cdot 1,7 \cdot 10^{-5}(\text{cm}^2/\text{s}) \cdot \frac{2,5 \cdot 10^{-7}(\text{mol/cm}^3)}{5 \cdot 10^{-3}(\text{cm})} = 1,3 \cdot 10^{-4}(\text{A/cm}^2)$$

corrispondenti a 130 mA/m<sup>2</sup>.