



Scuola di Ingegneria Industriale e dell'Informazione
Insegnamento di **Chimica Generale**
083424 - CCS *CHI* e *MAT*

 POLITECNICO DI MILANO



Corrosione Metallica (cap. 19)

Prof. ATTILIO CITTERIO

Dipartimento CMIC "Giulio Natta"
Ufficio: Sede Mancinelli (St. 5.1.15)
Telefono: 02-23993082
e-mail: attilio.citterio@polimi.it

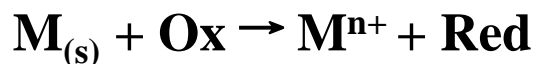
<http://iscamap.chem.polimi.it/citterio/it/education/general-chemistry-lessons/>





Corrosione di Metalli

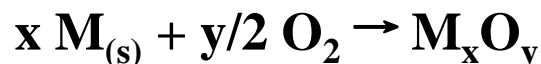
La Corrosione è un processo che porta **all'ossidazione di un metallo** da parte di un agente ossidante (con formazione di ioni del metallo o metallo in alti stati di ossidazione).



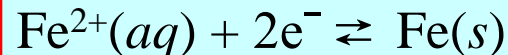
$$O_x = H^+, H_2O, O_2 \dots \quad E_{Ox/Red} > E_{M^{n+}/M}$$

Agenti ossidanti comuni sono gli acidi (H^+) e l'ossigeno (O_2) e (per metalli molto elettropositivi) l' H_2O , ma in ambienti "chimici" molte sono le specie in grado di corrodere i metalli (alogeni, H_2S , $CO_2 + H_2O$, ecc.).

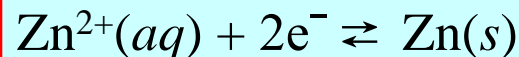
La **corrosione** da Ossigeno è particolarmente importante.



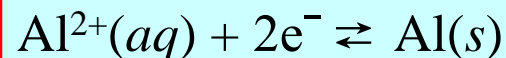
$$\Delta G^{\circ}_f \text{ e } \Delta H^{\circ}_f \ll 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$$



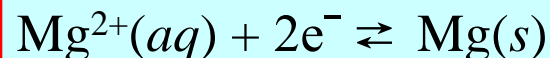
$$E^0 = -0.45 V$$



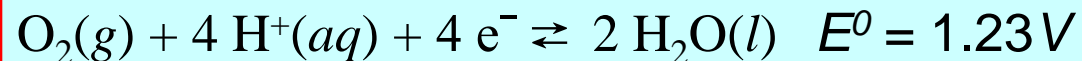
$$E^0 = -0.76 V$$



$$E^0 = -1.66 V$$



$$E^0 = -2.37 V$$



$$\Delta G^{\circ} < 0$$

Passivazione - Anodizzazione

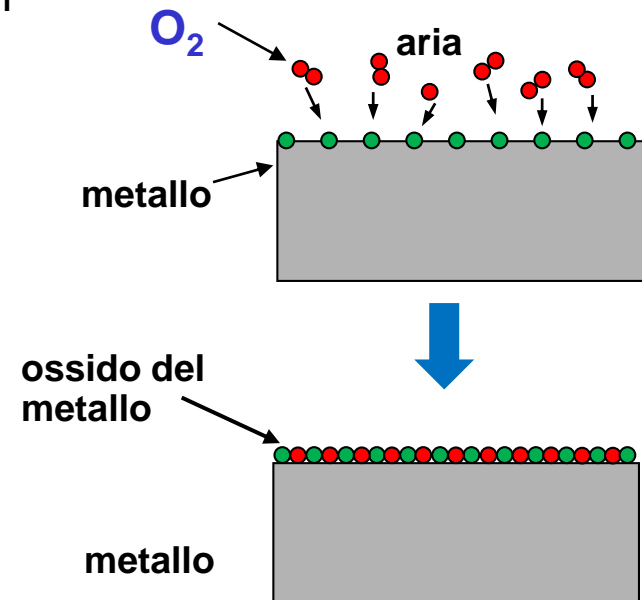
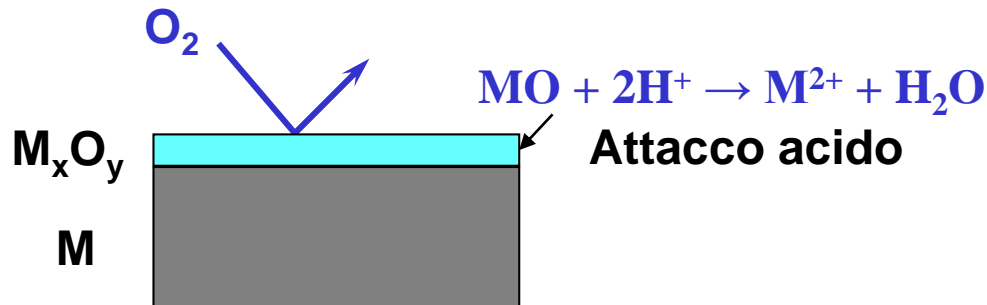
L'ossidazione di un metallo da parte di O_2 è un processo eterogeneo (esotermico e spontaneo) e porta alla formazione di ossidi a partire dalla superficie a contatto con l'atmosfera gassosa, dove è presente l'ossigeno.

L'ossidazione superficiale (pochi Å) di un metallo è in realtà un ottimo metodo di **protezione** del metallo se lo strato di ossido è compatto e/o poco solubile (**passivazione**), prevenendo la diffusione dell'ossigeno.

In alcuni casi si favorisce la formazione di tali ossidi con ossidazioni elettrochimiche per garantire una barriera protettiva profonda (Al **anodizzato**).

I metalli che formano ossidi poco compatti sono facilmente corrosi.

Gli ossidi sono aggrediti da acidi con formazione di ioni e perdita dello strato di passivazione.

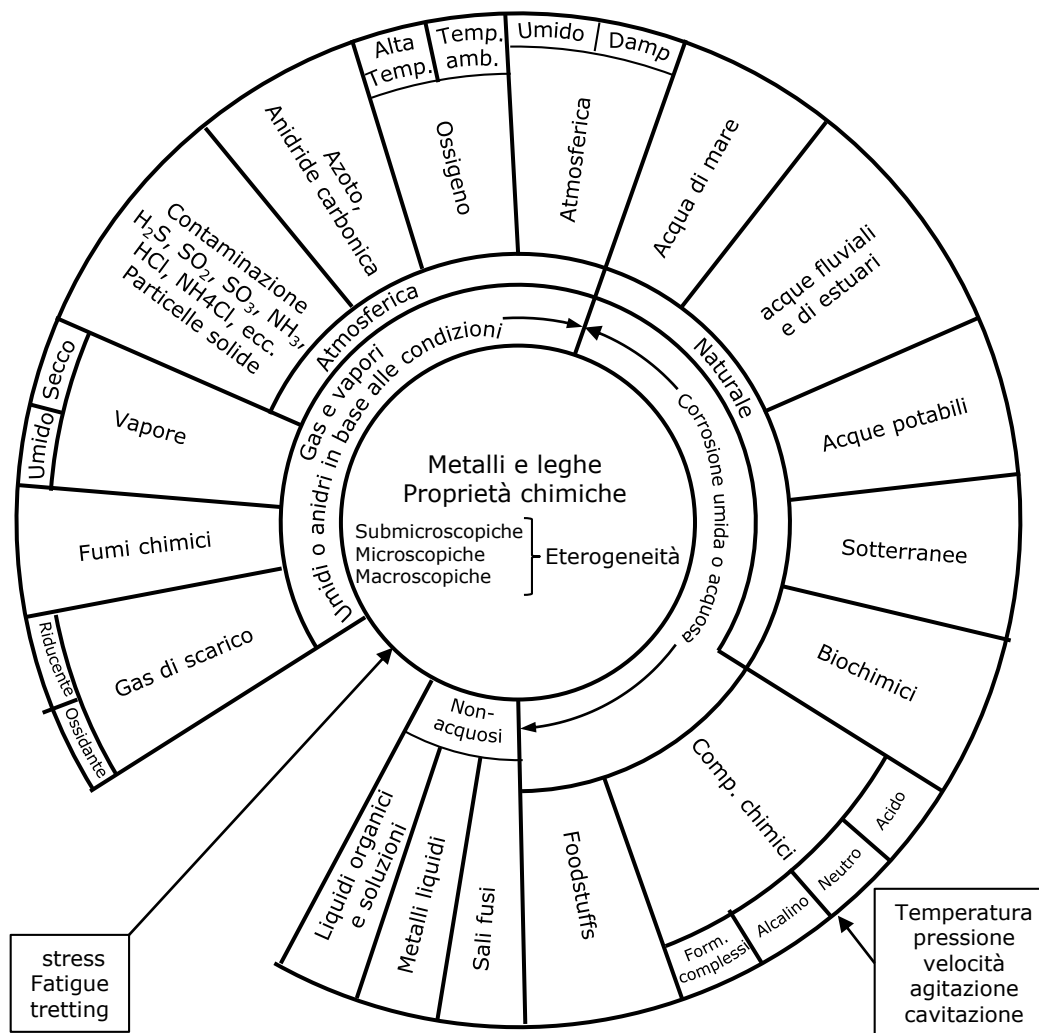




Fattori Ambientali Influenzanti la Corrosione

- Particelle di polvere e PM
- Inquinamento provocato dall'uomo – CO, NO, metano, NaCl, SO₂, acido solforoso, acido nitrico, acido solforico, ecc.
- Temperatura – alta T e alta umidità accelerano la corrosione.
- Pioggia – un eccesso dilava i materiali corrosivi e i residui ma, se poca, può lasciare gocce d'acqua isolate
- Umidità – causa condensazione ad acqua liquida.
- Vicinanza al mare
- Ambienti acquosi ricchi di H₂S e CO₂ (pozzi petroliferi)
- Metalli immersi in acque stagnanti

Cause della Corrosione



¹Sheir, L.L., R.A. Jarman, and G.T. Burstein, eds. Corrosion. 3rd ed. Vol. 1. 2000, Butterworth-Heinemann: Oxford.



N.	Ambiente	Materiale adeguato
1	Acido Nitrico	Acciaio
2	Soda Caustica	Nichel e leghe di nichel
3	Acido fluoridrico	Monel (Ni-Cu)
4	Acido cloridrico caldo	Hastelloy (Ni-Cr-Mo) (Chlorimets)
5	Acido solforico diluito	Piombo



N.	Ambiente	Materiale Adatto
6	Esposizione atmosferica non corrosiva	Alluminio
7	Acqua distillata	Stagno
8	Soluzione calda di forte ossidante	Titanio
9	Resistenza Ultima	Tantalio
10	Acido solforico concentrato	Acciaio



I danni sono economici e di sicurezza:

- Ridotta robustezza
- Degradazione delle apparecchiature
- Fuoriuscita di fluidi
- Perdita di proprietà di superficie
- Ridotto valore dei beni

Le conseguenze della corrosione sono molteplici e varie con effetti su sicurezza, affidabilità ed efficienza operativa delle apparecchiature o strutture spesso più serie della semplice perdita di massa del metallo. Cedimenti di vario tipo e la necessità di costose sostituzioni si possono verificare anche se la quantità di metallo distrutto è molto poca.



La Corrosione del Ferro

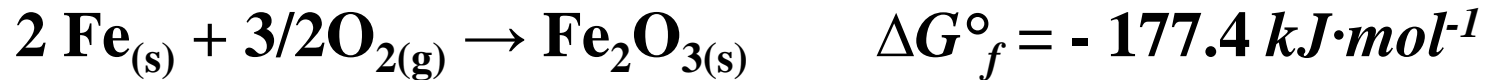
Circa il 25% dell'acciaio prodotto nel mondo è fatto proprio per sostituire l'acciaio già in uso che è stato corrosato. La ruggine deriva da una complessa serie di processi elettrochimici.

- 1) Il Ferro non arrugginisce in aria secca: deve esser presente umidità perché la corrosione si verifichi.
- 2) Il Ferro non arrugginisce in acqua priva di aria: ci deve essere ossigeno.
- 3) La perdita di ferro e la deposizione della ruggine avviene spesso su zone *differenti* sullo *stesso* oggetto.
- 4) Il Ferro arrugginisce più in fretta a bassi pH (alta $[H^+]$).
- 5) Il Ferro arrugginisce più in fretta in contatto con soluzioni ioniche.
- 6) Il Ferro arrugginisce più in fretta in contatto con un metallo meno attivo (Cu) e più lentamente in contatto con un metallo più attivo (Zn), il quale viene corrosato al suo posto.



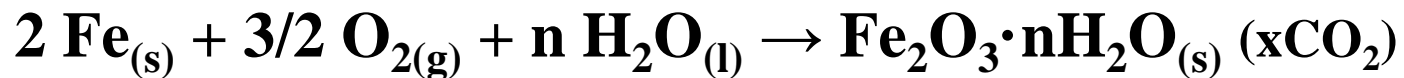
Corrosione Galvanica del Ferro

L'ossidazione del Ferro da parte dell'ossigeno è molto spontanea e forma spesso ossidi poco compatti e poco protettivi verso l'ulteriore corrosione.



Il Fe in polvere è infiammabile all'aria, ma in oggetti di dimensioni discrete il processo è lento. L'eterogeneità del sistema e le basse temperature rendono il Ferro relativamente stabile nel tempo.

In **presenza di H₂O** però la corrosione si accelera. Il fenomeno è attivato dalla **presenza di metalli più nobili** (impurezze di Cu, Sn) (**corrosione galvanica**) per creazione di una pila cortocircuitata.



Reazione generica di corrosione del Fe

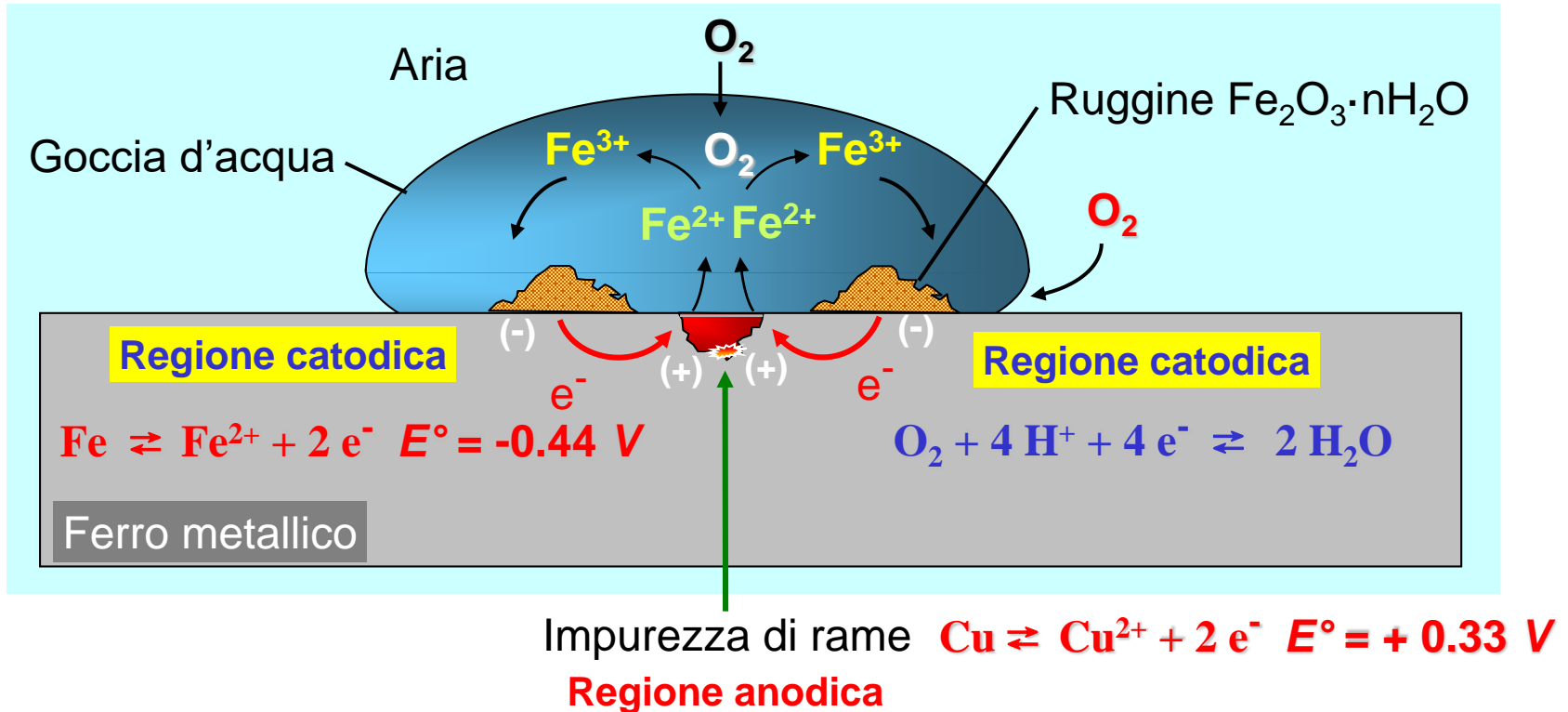


La corrosione ad umido / acquosa è la forma di corrosione più comune. In base all'aspetto del metallo corroso, la corrosione a umido si può classificare come:

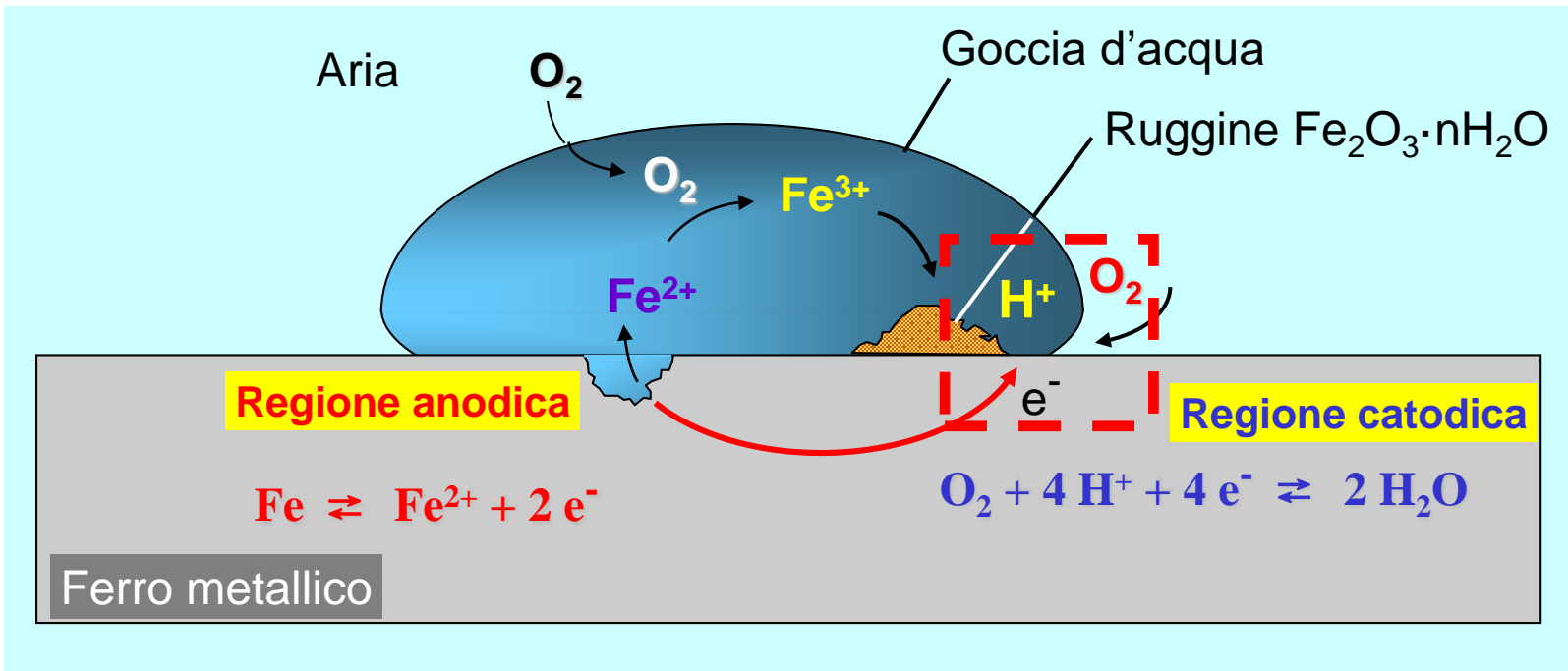
- ⊕ Uniforme o Generale
- ⊕ Galvanica o a due-metalli
- ⊕ A crepe (crevice)
- ⊕ A foro (pitting)
- ⊕ Intergranulare
- ⊕ Assistita dalla velocità
- ⊕ Per infrazioni assistite dall'ambiente



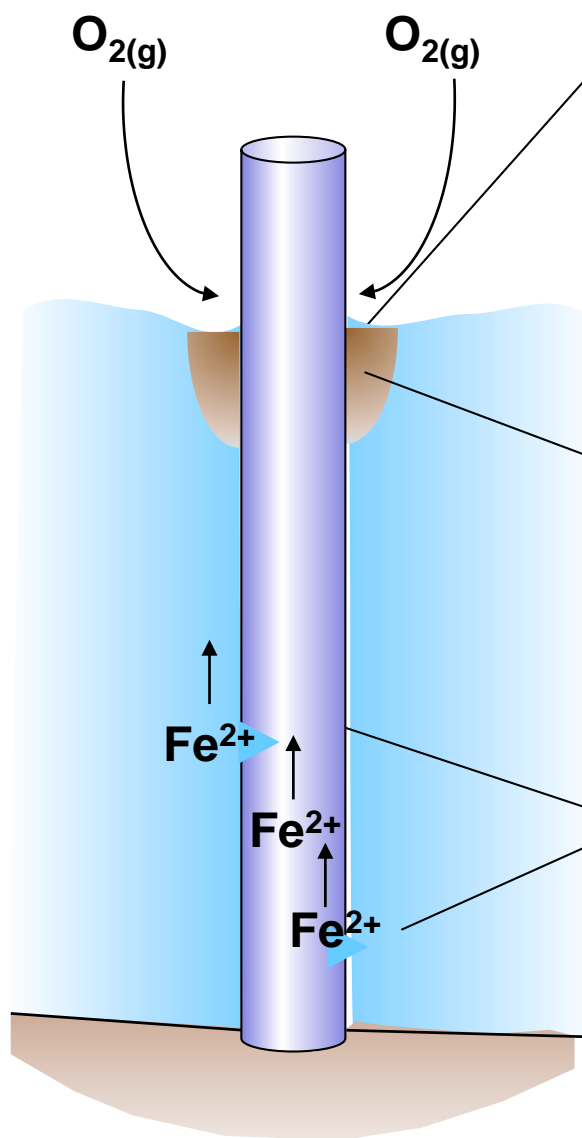
Corrosione Galvanica (Impurezze Nobili)



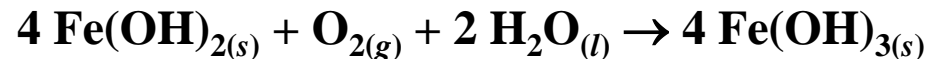
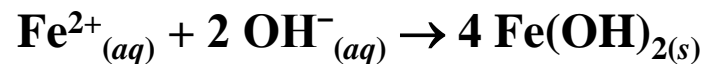
Corrosione per Aerazione Differenziale



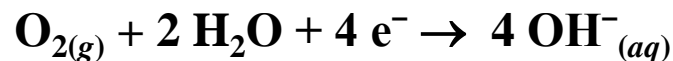
Corrosione di un Pilone di Ferro



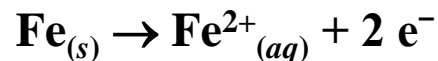
Formazione di ruggine:



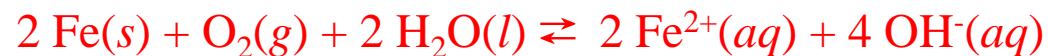
Catodo:



Anodo:



Complessiva:





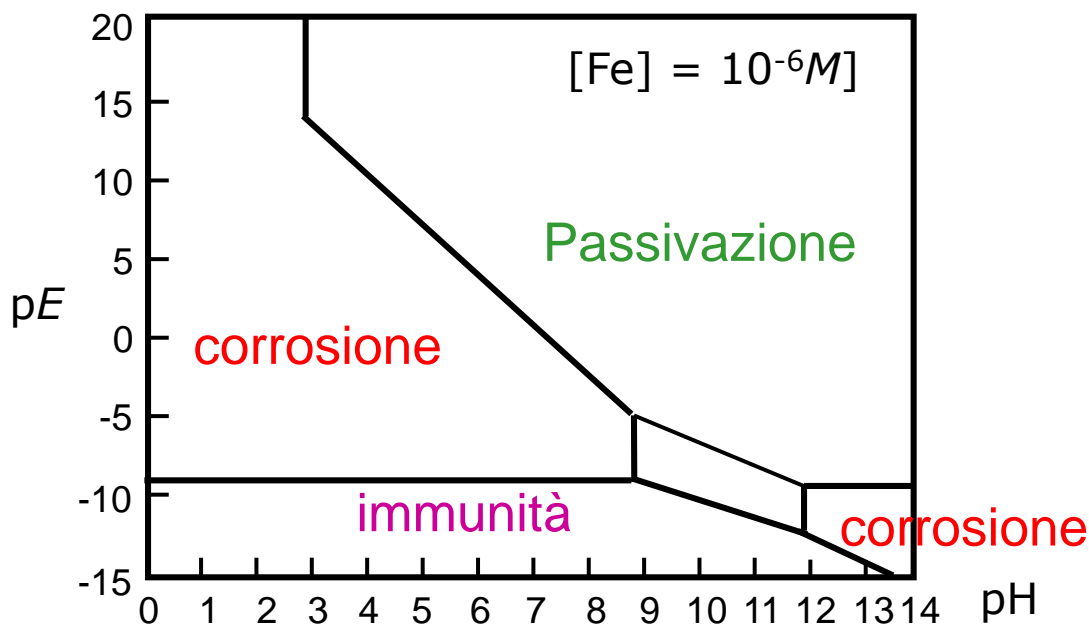
Corrosione del Ferro

Il diagramma di Pourbaix (sotto riportato a $c = 10^{-6} M$) fornisce un approccio per chiarire i concetti di **corrosione**, **passivazione** e **immunità** :

Corrosione: zone del diagramma con specie solubili

Passivazione: zone del diagramma con specie ossidate insolubili

Immunità: zone del diagramma dove esiste il metallo



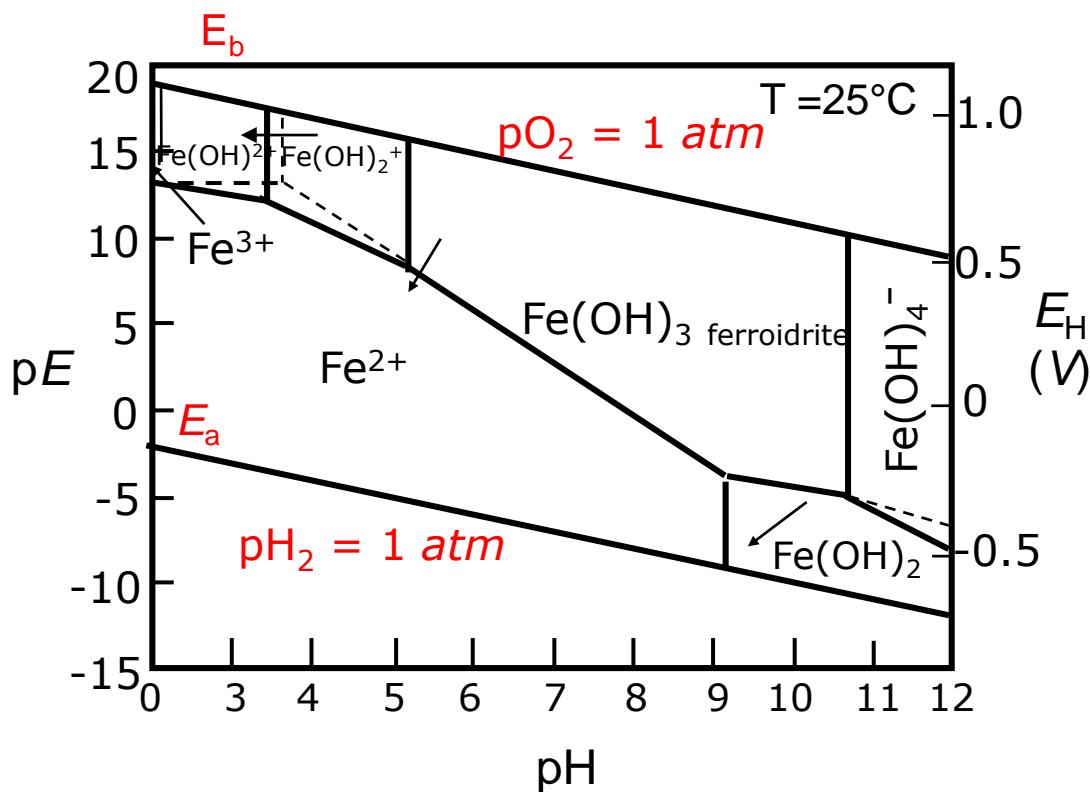
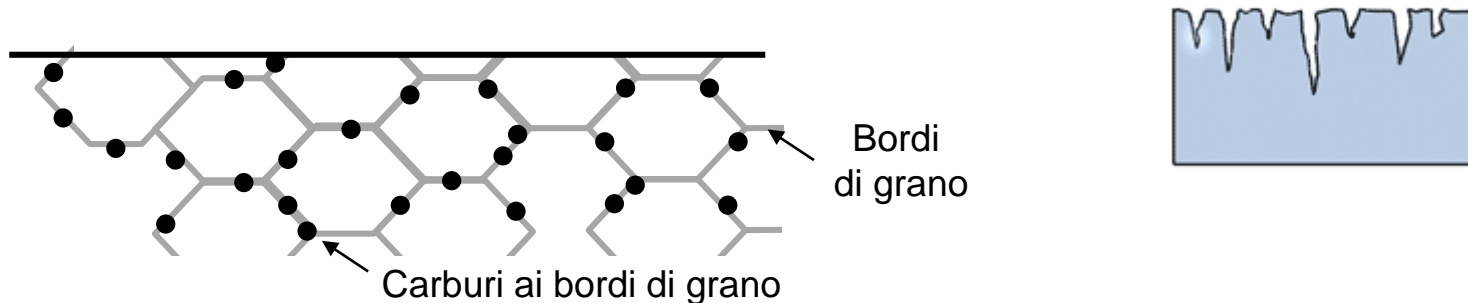


Diagramma pe-pH per il sistema Fe-O-H₂O con ferridrite come ossido ferrico, inclusi gli idrossicazioni di Fe³⁺. Le linee tratteggiate corrispondono al grafico precedente, mentre quelle piene corrispondono all'attività delle specie disciolte di Fe a 10⁻⁶ M.

Corrosione a Buchi (Pitting)

- ✓ Una forma d'attacco molto localizzato che produce buchi nel metallo
- ✓ Una delle forme più distruttive di natura autocatalitica
- ✓ Difficile da individuare e misurare - Meccanismo



Prevenzione della corrosione a buchi :

- (1) Usare materiali con appropriati elementi per leghe progettati per minimizzare la suscettibilità al pitting. Per es. molibdeno in acciai.
- (2) Ottenere una superficie uniforme per adatta pulitura, trattamento termico e finitura superficiale.
- (3) Ridurre la concentrazione di specie aggressive nel mezzo, quali Cl^- , SO_4^{2-}
- (4) Usare inibitori per minimizzare l'effetto del pitting, ove possibile.
- (5) Predisporre superfici del campione lisce e lucide e non lasciar depositare alcuna impurezza sulla superficie.



Corrosione Intergranulare

I bordi dei grani nei metalli sono più attivi dell'interno dei grani perché in tali zone si segregano le impurezze e diminuiscono gli elementi protettivi. Perciò si osserva attacco preferenziale lungo i bordi di grano, per es. decadimento delle saldature nell'acciaio.

Metodi di Prevenzione

I metodi per prevenire la corrosione intergranulare su acciaio austenitici al nichel-cromo tipicamente sono :

- a) Acquistare e usare acciai in condizioni di ricottura per cui non ci sono precipitati pericolosi. Ciò si applica solo quando l'acciaio non si deve esporre a temperature sensibilizzanti.
- b) Scegliere acciai a basso tenore di carbonio con un massimo di 0.03% C, come il 304 L. Ciò dovrebbe prevenire la formazione del dannoso carburo di cromo in fase di produzione.



Corrosione Assistita dalla Velocità

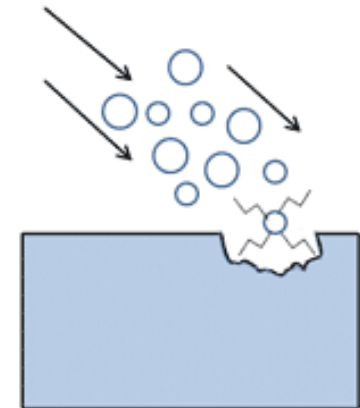
La movimentazione veloce di liquidi (specie in presenza di solidi abrasivi) causa sui metalli :

- a) Corrosione da Erosione,
- b) Attacco da impatto, e
- c) Danni da cavitazione nei metalli



Danni da Cavitazione:

La cavitazione è un caso speciale di corrosione da erosione. In sistemi ad alta velocità, le riduzioni locali di pressione creano bolle di vapor d'acqua che rimangono adese alla superficie metallica e scoppiano all'aumento della pressione, causando danni irreversibili al metallo.





Rottura Assistita dall'Ambiente

Quando un metallo è soggetto a uno sforzo meccanico e a un mezzo corrosivo, può subire una rottura assistita dall'ambiente. Tre tipologie di situazioni sono identificabili:

- 1) Rottura per corrosione da sforzo
- 2) Infragilimento da idrogeno
- 3) Infragilimento da metallo liquido

La rottura per corrosione da sforzo (Stress Corrosion Cracking):
Sforzo per allungamento statico e specifici ambienti producono rotture.

Esempi:

- 1) Acciaio in mezzi caldi contenenti cloruri
- 2) Leghe di Titanio in tetrossido d'azoto
- 3) Ottone in ammoniacca



Approcci alla Prevenzione della Corrosione

La protezione dei metalli è un'operazione complessa affrontata con diverse tecniche, accorgimenti e strategie. Gli approcci più impiegati appartengono a tre diverse categorie.

- 1) Protezione a Barriera
- 2) Protezione Sacrificale
- 3) Protezione Catodica



Protezioni a Barriera

Per proteggere il ferro e gli altri metalli dalla corrosione si opera sulla superficie del metallo con approcci basati sulla protezione a barriera, suddivisibili in:

1) ricoperture metalliche

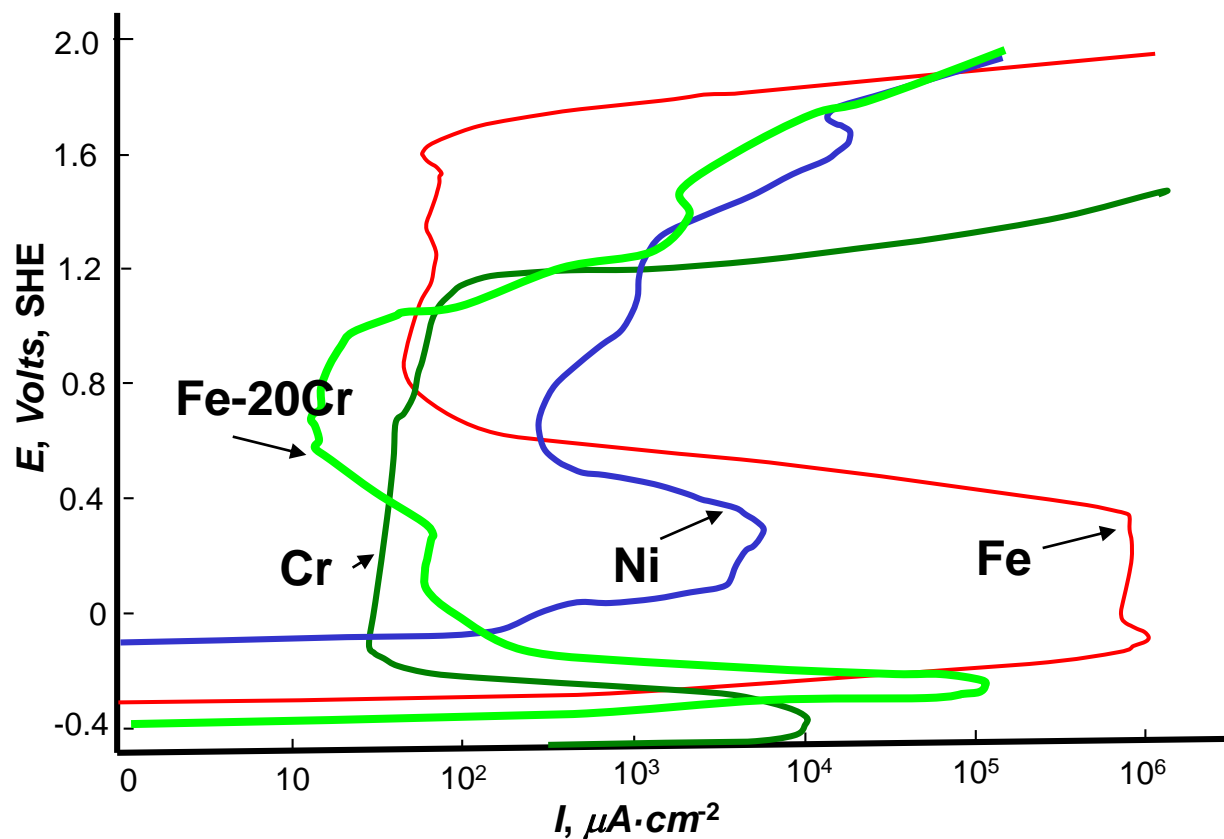
- con metalli più nobili (ramatura, stagnatura). Però, se il metallo sottostante è a contatto con l'aria la corrosione si accelera.
- Con leghe metalliche più resistenti (acciai).

2) ricoperture non metalliche (vernici, materie plastiche, smalti, minio, materiali ceramici, carbonio e grafite, polimeri perfluorurati).

3) trattamenti ambientali (rimozione dell'ossigeno, controllo del pH, uso di inibitori di corrosione (sostanze varie che si assorbono sulla superficie del metallo rallentandone la corrosione)).



Curve di Polarizzazione Anodica di Cr, Ni e Fe in Soluzione 0.5 M di H₂SO₄



Fonte: Beauchamp

Confronto delle Proprietà di Diversi Acciai

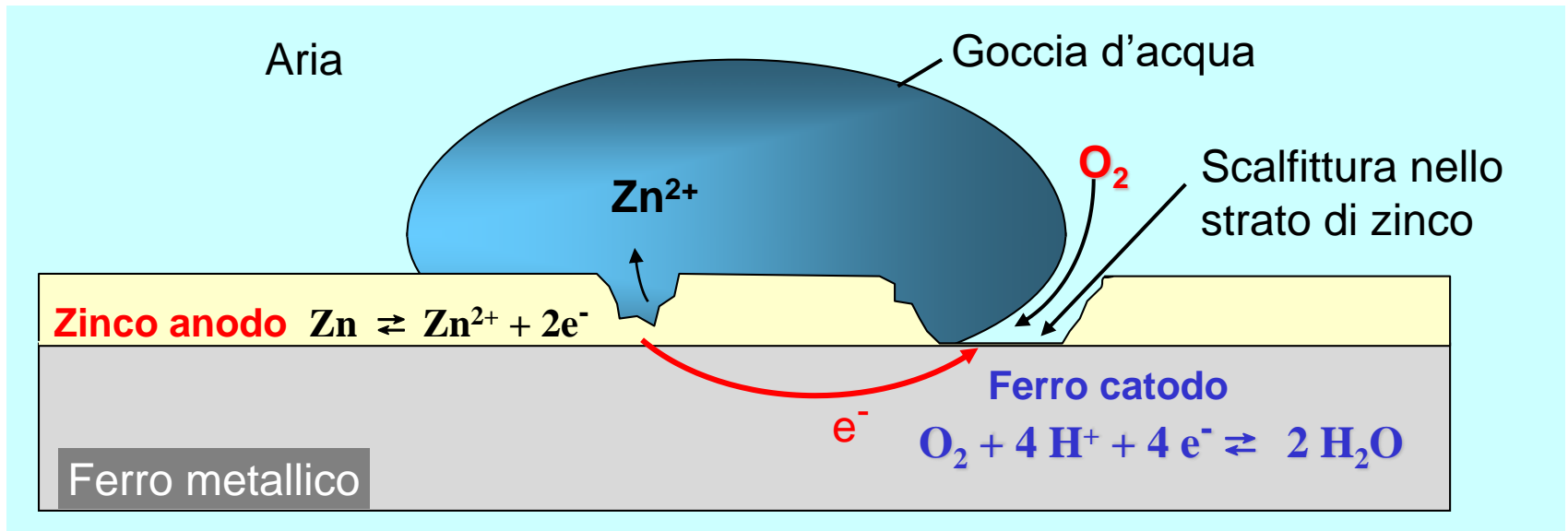
Proprietà	Astenitico	Ferritico	Duplex	Martensitico	Indurito per prec.
Robustezza	-	+	++	+++	+++
Resistenza all'usura	-	-	+	++	++
Formabilità	+++	++	++	-	+
Saldabilità	++	-	++	--	-
Resistenza alla corrosione	++	+	++	-	+
Resistenza al pitting	++	+	++	-	+
Resistenza alla corrosione da Cl ⁻	-	++	++	-	-

+ proprietà medie superiori, — proprietà medie inferiori.



Protezione Sacrificale

In questo caso, la superficie del ferro si ricopre con un metallo più elettropositivo come lo zinco o l'alluminio. Siccome questo metallo rilascia elettroni più efficacemente del ferro, la ruggine viene prevenuta. Fino a quando il metallo è presente, il ferro non arrugginisce. Questo tipo di protezione è detta 'sacrificale' perché il metallo viene perso al posto del ferro.

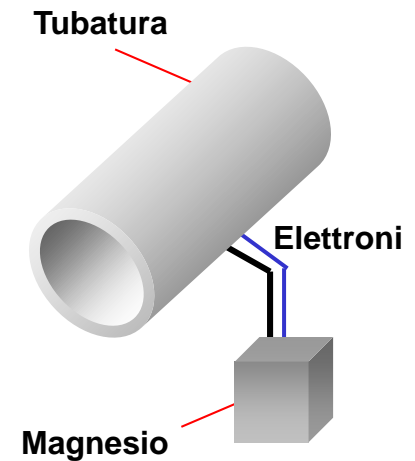
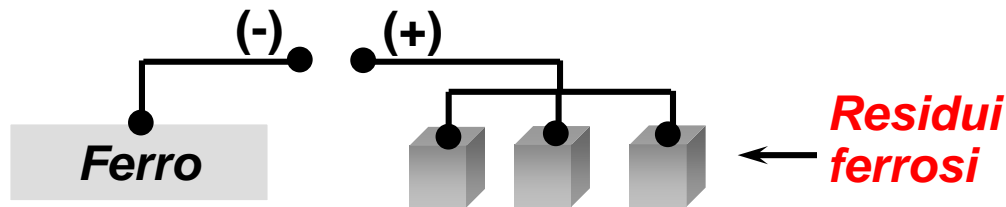


Lo strato protettivo di Zn sulla superficie del Fe una volta intaccato e messo a nudo il Fe si corrode preferenzialmente rispetto avendo un potenziale redox inferiore ($E^\circ = -0.77 \text{ V (Zn)}$ vs. $E^\circ = -0.44 \text{ V (Fe)}$).



Protezioni contro la Corrosione

- 4) protezione catodica. (si stabilisce una *d.d.p.* tra il manufatto in metallo e dei blocchi metallici interrati vicino; con metalli meno nobili (Al, Mg) - non si eroga *d.d.p.*).



- 5) protezione anodica. (si mantiene la struttura metallica ad un adatto potenziale (di Flade) nella zona di passivazione del metallo).