Lezione del 5 Aprile - Corrosione

Esistono essenzialmente due tipi di corrosione:

- a umido: ciò comporta la presenza di una fase acquosa, liquida ⇒ ovvero temperature relativamente basse, è un processo di tipo elettrochimico, ovvero regolato dalla termodinamica e cinetica elettrochimica → vuol dire che nella schematizzazione del processo elettrochimico c'è una cella galvanica con uno o più reazioni di ossidazione e uno o più processi di riduzione.
- a secco: non è presente una fase condensata ⇒ avviene perciò a temperature più alte. È un processo di tipo chimico - regolata da cinetica e termodinamica chimica.

Ciò che è importante della corrosione sono i danni che causa → 3-4% del P.I.L. di un paese, sia diretti che indiretti (sono più decisivi).

↳ non dobbiamo ricapitare! Bisogna trovare un compromesso fra costo e durata del pezzo.

Ambiente naturale

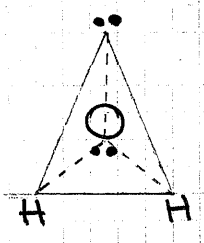
Esistono essenzialmente due reazioni che possono portare a ossidazione - Ricordiamo che la maggior parte dei metalli si trova in natura sotto forma ossidata ed è compito della metallurgia portarli in forma pura / metallica fornendo energia ⇒ la corrosione fa l'opposto: riporta in forma ossidata i metalli puri → è l'anti metallurgia. Reazioni:

- lo sviluppo di idrogeno dall'acqua, di riduzione del H_3O^+, del tipo: $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2 \uparrow$
- la reazione di riduzione dell'ossigeno, ovvero: $\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$

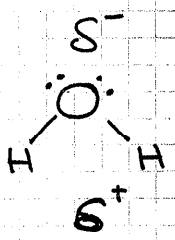
Come e quanto è disciolto l'ossigeno nell'acqua? La legge di Henry regola la solubilità in base alle pressioni parziali → ma il vero fattore è il fatto che l'acqua sia una

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

molecola polare. Presenta infatti un legame di tipo di polo-di polo (legami secondari, forze di Van Der Waals).
Perché l'acqua è un composto polare? Per la geometria della molecola, disegniamo la struttura di Lewis e poi riconsideriamola prendendo solo la materia:



Ossigeno al centro, idrogeno sui due vertici, due doppietti di avanzo sugli altri due vertici del tetraedro => tetraedro perché si hanno quattro doppietti esterni per l'ossigeno che si dispongono in modo tale da essere il più lontano possibile fra loro.
Infatti l'ossigeno ha 4 orbitali del guscio esterno incompleto 1s e 3p -> creerà degli orbitali ibridi sp^3 di uguale energia.
Lewis-solo materia:



Vicino all'ossigeno è molto alta la densità di carica negativa, vicino all'idrogeno quella positiva -> Struttura angolata
Avere questo sbilanciamento innesca il legame a idrogeno -> in ragione di questo quando l'acqua solidifica ha una densità minore che da liquida => questo comporta che invece di avere gli oceani ghiacciati, si hanno gli iceberg che galleggiano.
E' anche il motivo per cui l'acqua ha un calore specifico, una temperatura di ebollizione e un calore latente molto alto rispetto al peso molecolare modesto => ideale come fluido termovettore.
L'ossigeno è un ossidante potente - cioè ossida e si riduce -> alla base della corrosione.
Prendiamo in considerazione i ΔG di reazione dei metalli con l'idrogeno e l'ossigeno => otteniamo una classificazione dei metalli

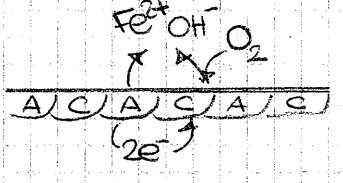
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

	$2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$	Metalli	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Fe/Fe^{2+}	$\Delta G < 0$	Attivi	$\Delta G < 0$
Zn/Zn^{2+}	$\Delta G < 0$		$\Delta G < 0$
Cu/Cu^{2+}	$\Delta G > 0$	Semi nobili	$\Delta G < 0$
Ag/Ag^{+}	$\Delta G > 0$		$\Delta G < 0$
Au	$\Delta G > 0$	Nobili	$\Delta G > 0$
Pt	$\Delta G > 0$		$\Delta G > 0$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Processo corrosivo: prendiamo un pezzo di ferro e lo esponiamo a un ambiente corrosivo.

amb. cor.



Una reazione elettrochimica è sempre composta da una reazione anodica e una catodica → la superficie del ferro avrà una microstruttura → composta da grani, il cui centro sarà meno reattivo dei suoi bordi, ciò significa che i bdg sono la zona anodica e il cuore quella catodica.

Anodo: avviene l'ossidazione e il ferro passa in soluzione come Fe^{++} rilasciando due elettroni alla matrice metallica ⇒ catodo: questi due elettroni si spostano qua dove arriva la specie ossidante a ridursi, cioè l'ossigeno che si riprende secondo la reazione scritta sopra.

Entrambe le reazioni avvengono sulla superficie del metallo. La reazione complessiva è la somma di quella anodica e catodica:

Reazione anodica	$Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
Reazione catodica	$\frac{1}{2}O_2 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2OH^-$
Reazione complessiva	$Fe + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Fe^{2+} + 2OH^-$

MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

A ridosso della superficie si innalzano le concentrazioni degli ioni, la K_{ps} si supera e i prodotti precipitano come cristalli: $Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$

$Fe(OH)_2$ si ossida in presenza di ossigeno diventando idrossido ferrico ($Fe(OH)_3$)
Ruggine rappresentata di solito come FeOOH
Queste precipitazioni avvengono in soluzione acquosa e poi si ammonticchiano sulla superficie.
Proprio per come si forma la ruggine non è molto protettiva infatti permette il passaggio dell'acqua essendo molto porosa.
Dei prodotti di corrosione è molto importante la compatezza perché determina il loro fattore di protezione → Ad esempio la classe degli acciai CORTEN (ovvero resistenti a corrosione e alto resistenziali), usati per i ponti e hanno delle aggiunte di fosforo, cromo e nichel che fanno si che i prodotti di corrosione abbiamo densità maggiori, siano amorfi leggermente e quindi più protettivi (3-4 volte meglio).
Un altro esempio sono le grondaie: sono di rame, sulla loro superficie precipitano i suoi ossidi e in base all'ambiente / composizione anche dei solfati/cloruri → che preservano a lungo il materiale sottostante, quelli più protettivi si chiamano patine nobili.
Lo stesso accade con lo zinco sull'acciaio, Zn è un metallo meno nobile del ferro però in atmosfera crea dei carbonati molto protettivi perché densi → riducendo molto la velocità di corrosione.
Principio fondamentale: in una qualsiasi reazione elettrochimica la velocità con cui si producono gli atomi, deve essere pari a quella con cui si consumano: $v_{anodici} = v_{catodici}$

Questo perché altrimenti il metallo sarebbe carico => questo deve essere valido anche quando si hanno più reazioni, ovvero:

$$\sum_{i=1}^{m} I_i^c = \sum_{J=1}^{m} I_J^a$$

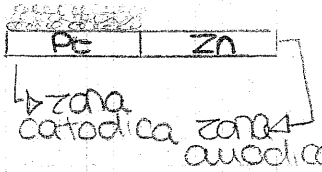
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Come deve essere rispettato anche il principio di elettroneutralità delle soluzioni => ioni positivi pa

ri a quelli negativi.

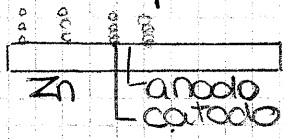
MASTER COPY
Tel. 050 8312126
Cell. 388 9837745

Esempio 1



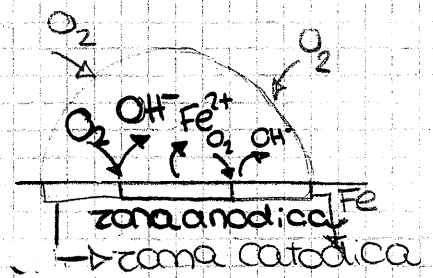
Due sbarrette unite una di zinco e l'altra di platino immerse in acqua → sul platino ci saranno le bollicine e sullo zinco la corrosione: ci fa capire che nella prima zona si hanno le reazioni catodiche e su Zn quelle anodiche
Le zone non sono completamente distinte come nelle celle galvaniche però è comunque un processo di tipo elettrochimico.

Esempio 2



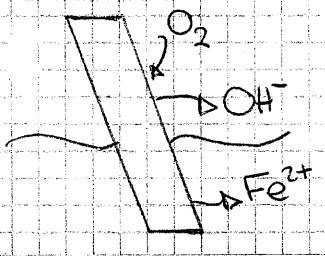
Una sbarretta di zinco commerciale immersa in acqua => ha come impurezza ~~essa~~ ie ferro che essendo più nobile gorgoglierà (zona catodica) e lo zinco si ossiderà (zona anodica).

Esempio 3



La differenziazione può derivare anche dall'ambiente corrosivo, ad esempio un pezzo di ferro con una goccia d'acqua – l'ossigeno nella goccia si esaurirà presto e dovrà essere reintegrato attraverso processi diffusivi dall'atmosfera => lento! Perciò si creerà un ambiente in cui l'esterno della goccia è più ricco d'ossigeno (zone anodiche) e l'interno ne ha meno (zona catodica): → esattamente l'opposto

Questo meccanismo prende il nome di <u>aerazione differenziale</u> → ancora più chiaro nell'esperienza di Evans: Esempio 4



Sbarra di metallo: immersa per metà nella sabbia e per metà nell'acqua → dopo un po' di tempo la parte in basso sarà tutta corrosa mentre l'altra