

# Fondamenti chimici della corrosione dei materiali metallici

Stefano Vecchio

La corrosione è un processo di decadimento che subiscono i materiali metallici a contatto con ambienti diversi. Sebbene la corrosione produca gli effetti maggiori in aree urbane ed industriali (dove sono presenti gas in tracce quali, ad esempio,  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$ ,  $\text{H}_2\text{S}$  e  $\text{NO}_2$ ) i principali fattori che regolano l'istaurarsi di questo fenomeno sono la presenza di ossigeno e vapor d'acqua. Quando un materiale metallico, in presenza dell'ossigeno atmosferico, è sottoposto a condizioni di elevata umidità relativa (rapporto percentuale fra la pressione parziale di  $\text{H}_2\text{O}$  e la pressione di vapor saturo di  $\text{H}_2\text{O}$  alla stessa temperatura almeno pari al 60%), si creano le condizioni ambientali favorevoli affinché si sviluppi la sua corrosione. Dal punto di vista termodinamico è possibile prevedere, facendo uso dei potenziali normali di riduzione delle coppie catione metallico/metallo, se un metallo abbia una maggiore tendenza all'ossidazione, e quindi alla corrosione rispetto ad un altro.

L'esperienza talvolta, però, contraddice questa previsione: alcuni metalli (es. Al ( $E^\circ_{\text{Al}^{3+}/\text{Al}} = -1.66 \text{ V}$ ) e Zn ( $E^\circ_{\text{Zn}^{2+}/\text{Zn}} = -0.76 \text{ V}$ )), pur avendo un potenziale normale di riduzione molto negativo, resistono alla corrosione più di altri (es. Fe) che hanno un potenziale normale più elevato ( $E^\circ_{\text{Fe}^{2+}/\text{Fe}} = -0.45 \text{ V}$ ). La maggiore tendenza all'ossidazione di metalli quali Al e Ti (ma anche Ti e Cr) rispetto al Fe favorisce la ricopertura della superficie di questi di un velo di ossido, insolubile e scarsamente reattivo, il quale costituisce una barriera alla corrosione del metallo sottostante. Questo fenomeno, assolutamente naturale in metalli con queste caratteristiche, è chiamato *passivazione* e rappresenta una sorta di difesa naturale dalla corrosione. Infatti, se lo strato di ossido superficiale venisse rimosso da questi metalli, questo si riformerebbe immediatamente dal momento che la sua formazione è, per essi, termodinamicamente favorita. Inoltre, all'interfase *metallo/ossido metallico* in metalli passivanti (Al, Ti, Zn e Cr) tali sistemi mostrano una sorta di "incastro" reticolare che rende gli stessi fortemente coesi dal punto di vista meccanico rispetto a quanto accade con metalli corrodibili, quali il Fe: è piuttosto semplice rimuovere meccanicamente lo strato di ruggine (il cui componente principale è l'ossido ferrico(III) idrato) dalla superficie del metallo.

Prima di intervenire con metodi di protezione sulla superficie di un materiale metallico è necessario conoscere nel dettaglio il meccanismo di corrosione, che dipende dal tipo di materiale e da variabili legate all'ambiente esterno nel quale esso si trova.

I meccanismi più comuni relativi alla corrosione sono riconducibili essenzialmente a due modelli: corrosione galvanica e corrosione per aerazione differenziale. Secondo il primo meccanismo, dove nel metallo corrodibile (es. Fe) sono presenti impurezze di metalli più nobili, si forma una pila chimica in cortocircuito ed il metallo meno nobile passa in soluzione e si attiva il processo di corrosione. Consideriamo una superficie di ferro contenente un'impurezza di Cu esposta all'aria e a diretto contatto con un velo di H<sub>2</sub>O. L'ossidazione è subita dal metallo più riducente (meno nobile), cioè il Fe:  $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$ , mentre gli elettroni sono acquistati, tramite il processo di riduzione, dal sistema più ossidante, cioè dall'ossigeno (non da ioni Fe<sup>2+</sup> o Cu<sup>2+</sup>):  $\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 4 e^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$ . Dalla reazione fra ioni Fe<sup>2+</sup> e OH<sup>-</sup>, prodotti dalle semi-reazioni di ossidazione e riduzione, si forma Fe(OH)<sub>2</sub>, composto poco solubile che, precipitando, sottrae ioni Fe<sup>2+</sup> alla soluzione attivando così il processo irreversibile (ed inarrestabile) della corrosione.

Il meccanismo per aerazione differenziale spiega efficacemente la corrosione nel caso di una superficie di ferro purissimo, anch'essa esposta all'ossigeno atmosferico, ed eventualmente immersa in acqua. L'ossigeno consumato nel processo di riduzione non è reintegrato con uguale velocità in tutti i punti dello strato che rappresenta il velo d'acqua a contatto con ferro purissimo. Infatti, nella zona centrale, dove lo strato di liquido è maggiore, l'ossigeno viene ripristinato più lentamente di quanto non avvenga nelle zone esterne. Ciò fa sì che si trovino, nei differenti punti della superficie, diverse concentrazioni (pressioni parziali) di ossigeno (aerazione differenziale), alle quali corrispondono, attraverso l'equazione di Nerst, differenti valori dei potenziali di riduzione. In particolare, i punti dove è maggiore la pressione parziale di ossigeno corrispondono a quelli dove è maggiore il potenziale di riduzione e viceversa. Ciò permette di identificare la zona centrale, quella meno ricca di ossigeno, come anodo, mentre quella ai bordi dello strato di liquido, più ricca in ossigeno, come catodo. Pertanto, gli elettroni si muovono lungo la superficie di ferro purissimo dal centro alla periferia.

La corrosione può essere limitata in vari modi tra i quali i più importanti sono lo sfruttamento del fenomeno naturale (e spontaneo) della passivazione, il ricoprimento con materiali metallici e non metallici e, nelle grandi strutture, la protezione elettrochimica, dove si fa funzionare tale struttura da catodo di una cella galvanica o di elettrolisi.