

"... per favorire la ricerca, lo studio e la diffusione delle discipline meccaniche, impiantistiche ed organizzative ..."

ASSOCIAZIONE MECCANICA

presso FONDAZIONE ALDINI VALERIANI
Via Bassanelli, 9/11
40129 BOLOGNA
Tel. e Fax 051.632 12 20

Codice fiscale 80153060373
CC/P n°17222407
<http://www.associazionemeccanica.it>
e-mail: info@associazionemeccanica.it



Materiali metallici a prestazioni incrementate

L.Ceschini, C.Martini

Dipartimento di Ingegneria Industriale (DIN)

Università di Bologna

Fondazione Aldini Valeriani

Via Bassanelli 9-11, Bologna

Mercoledì 4 Maggio, Mercoledì 11 Maggio e Giovedì 12 Maggio 2016 – ore 15-18,30



Materiali metallici a prestazioni incrementate

- PARTE I - Modulo 1b (4/05/2016): Meccanismi di danneggiamento delle superfici: fenomeni di corrosione**

Prof.ssa Carla Martini

Dip. DIN – Gruppo Metallurgia

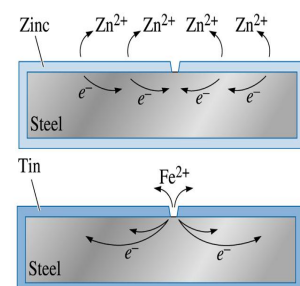
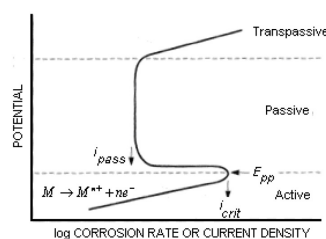
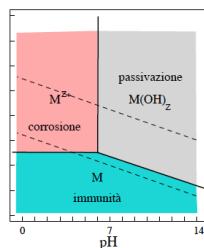
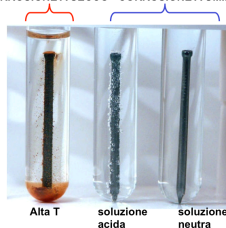
<http://www.unibo.it/docenti/carla.martini>



E-MAIL

carla.martini@unibo.it

CORROSIONE A SECCO CORROSIONE A UMIDO



Corrosione

Fenomeno spontaneo di decadimento del materiale per interazione con un ambiente aggressivo.

La conseguenza è un degrado delle proprietà chimico-fisiche del materiale, di diversa entità in funzione della nobiltà del metallo coinvolto.

G.Bianchi, F.Mazza "Corrosione e protezione dei metalli" Ed. AIM

Insieme a **fatica** ed **usura**, la **corrosione** è una delle principali cause di degrado/cedimento dei materiali metallici

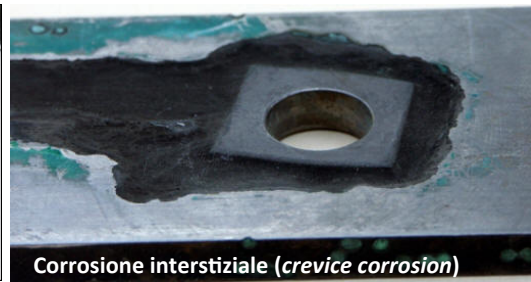


Tensocorrosione

30/04/16



Dezincificazione ottone

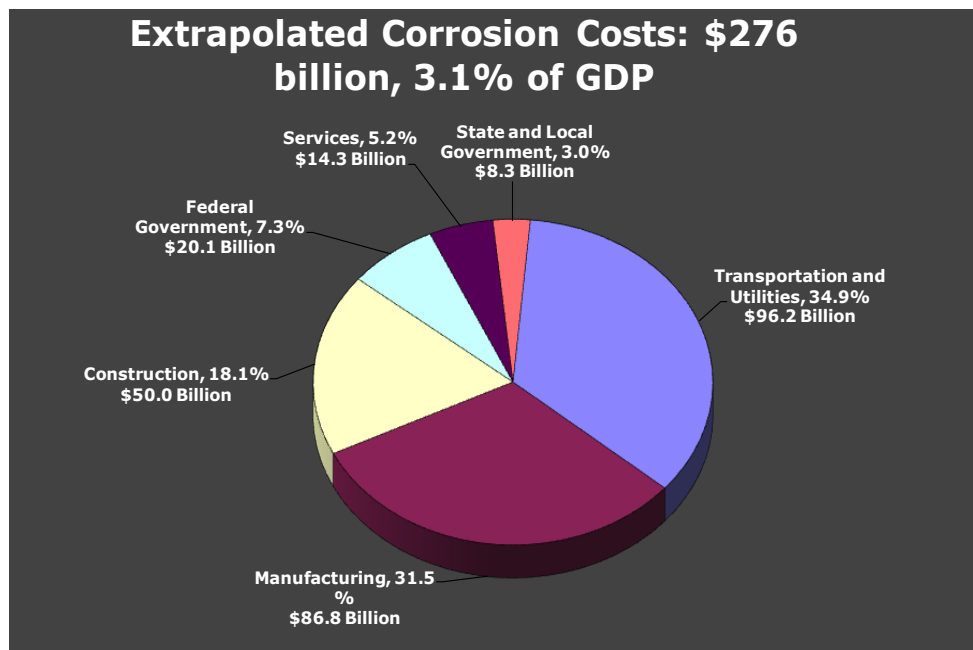


Corrosione interstiziale (crevice corrosion)

C.Martini - 1. Corrosione

3

Costi della corrosione



NACE 2002

→ La corrosione è responsabile di costi corrispondenti al 3-6% del PIL USA

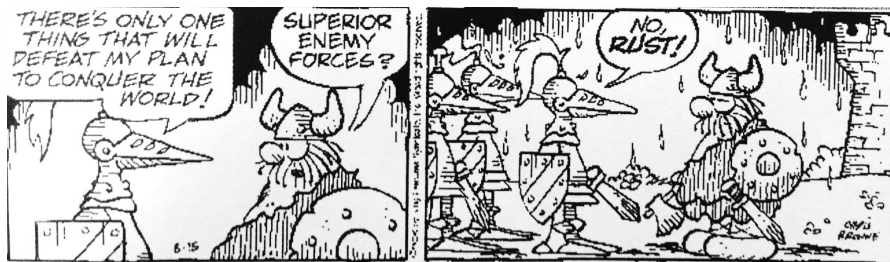
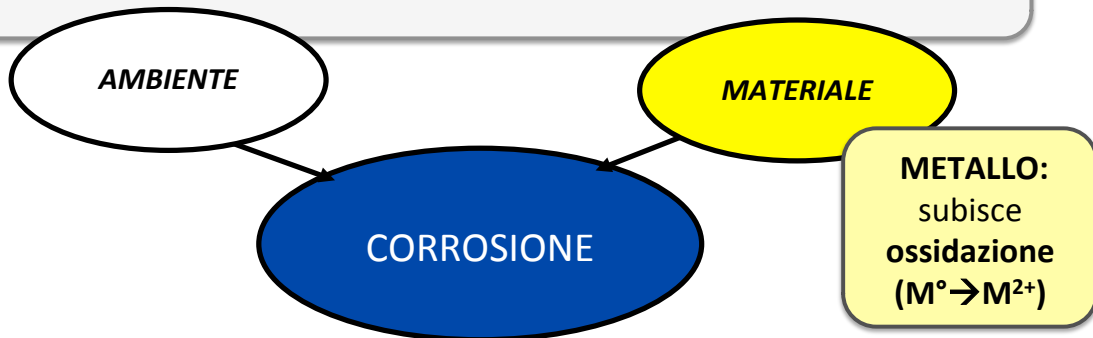
30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

4

Corrosione

La resistenza a corrosione è una **proprietà di SISTEMA**:
 dipende sia dal **materiale** che dall'**ambiente**.



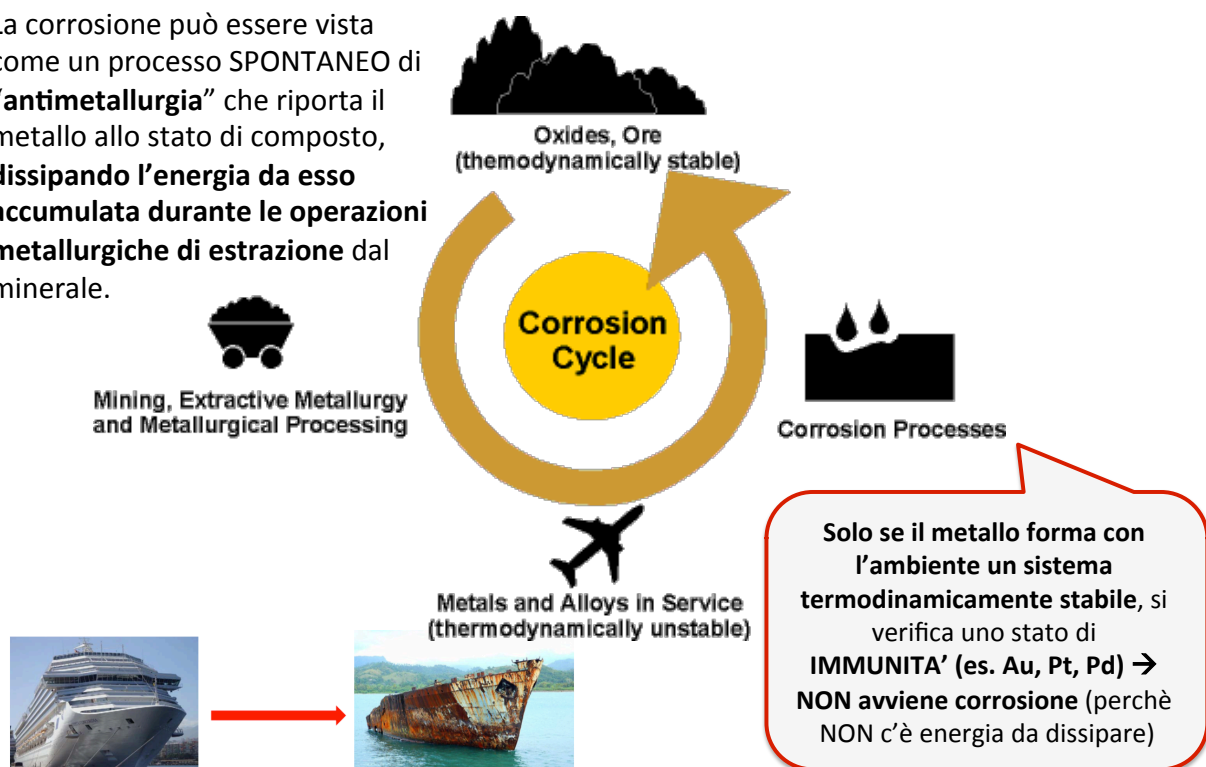
30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

5

Corrosione

La corrosione può essere vista come un processo SPONTANEO di "antimetallurgia" che riporta il metallo allo stato di composto, **dissipando l'energia da esso accumulata durante le operazioni metallurgiche di estrazione dal minerale**.



30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

6

Corrosione elettrochimica/chimica

I materiali metallici, a contatto con ambienti aggressivi liquidi o gassosi, tendono a raggiungere uno stato termodinamicamente più stabile (→ **trasformazione spontanea**). Le reazioni che ne conseguono si manifestano con il fenomeno della corrosione.

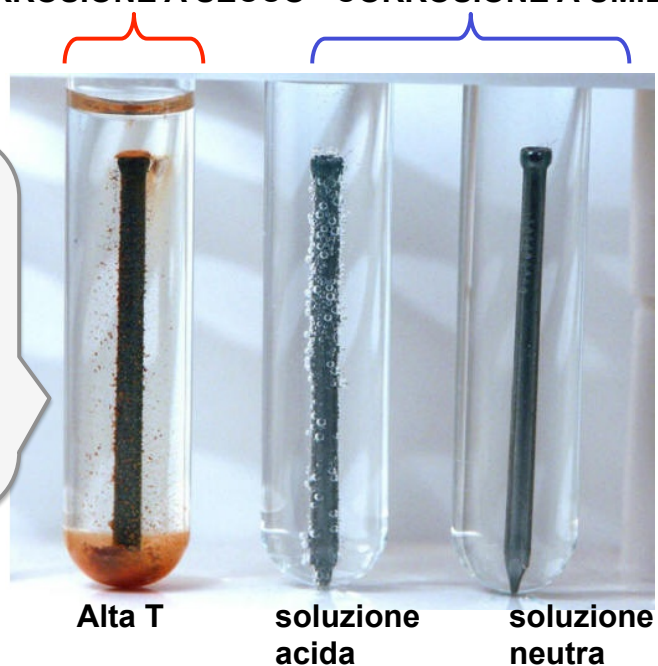
Si possono distinguere:

- **corrosione elettrochimica** (o **ad umido**): si ha in ambienti dove è presente **acqua allo stato liquido o di vapore**.
- **corrosione chimica** (o **a secco**, oppure ad alta temperatura): si ha in ambienti privi di acqua allo stato di liquido o di vapore, ad **alta temperatura** o in **liquidi non elettrolitici (sali o metalli fusi, soluzioni non acquose)**.

Corrosione a umido/a secco

CORROSIONE A SECCO CORROSIONE A UMIDO

Stesso materiale in diversi ambienti → diverso comportamento a corrosione
La resistenza a corrosione è una **proprietà di sistema** (**materiale+ambiente**)



Corrosione a secco

Assenza di acqua condensata

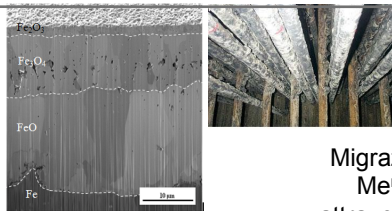


Fig. 8. Pure iron exposed in dry O₂ for 24 hours at 600°C. Total oxide thickness is 34 μm. The hematite, magnetite and wüstite are 2, 11 and 21μm, respectively. The sample was tilted 52° [10].

Migrazione ioni Meⁿ⁺ e O²⁻ attraverso ossido (scarsam. protettivo)



alta temperatura

temperatura ambiente

grosse "scaglie" di prodotti di corrosione su superfici di scambio termico (es. camere di combustione, tubi caldaie lato fumi)

strati sottili di prodotti di ossidazione (es. annerimento Ag, colorazione rosso-bruna rame e bronzo)

→ meccanismo di natura chimica

influenzato da:

- adesione dei prodotti
- conducibilità ionica ed elettronica
- volume specifico

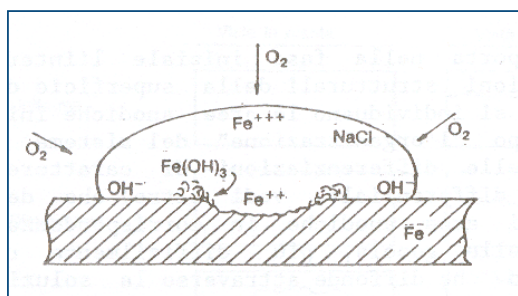
degli ossidi che si formano



In assenza di umidità, i gas naturali e inquinanti, presenti nell'atmosfera, causano danni modesti alle strutture metalliche

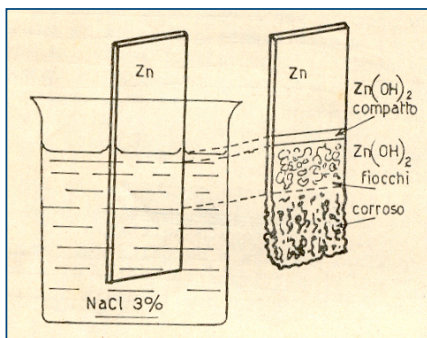
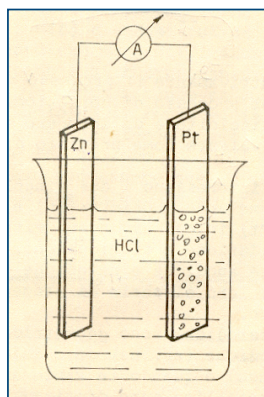
Corrosione a umido

Presenza di acqua condensata



I casi più frequenti di corrosione dei metalli avvengono in presenza di un elettrolita (acqua + ioni + gas disciolti)

La corrosione **atmosferica, nel terreno e delle strutture sommerse** sono esempi di corrosione "umida"

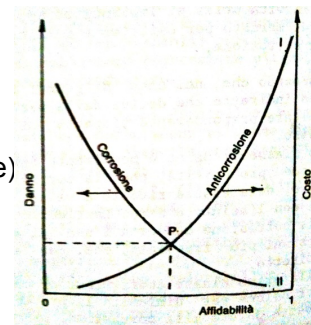
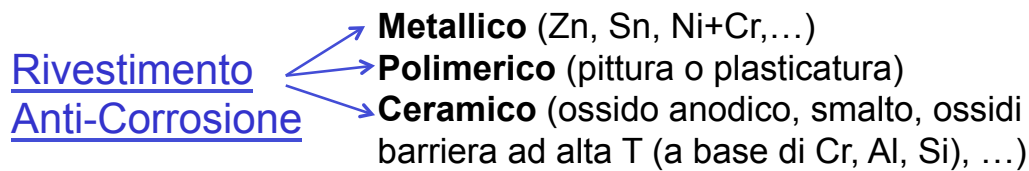


→ meccanismo di natura elettrochimica (Red-Ox)

- **ossidazione:** una specie chimica cede uno o più elettroni ossidandosi;
- **riduzione:** una specie chimica acquista uno o più elettroni riducendosi.

COME CONTRASTARE LA CORROSIONE

- migliorando la **resistenza intrinseca** del materiale
- modificando il **disegno** del componente
- rendendo meno aggressivo l'**ambiente** d'esercizio
- proteggendo mediante l'applicazione di un rivestimento**
- proteggendo mediante **protezione catodica/anodica**
- proteggendo con **inibitori**



30/04/16

C.Martini - TRSM./1Corrosione

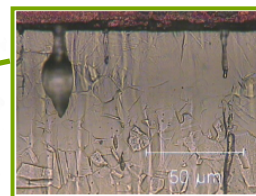
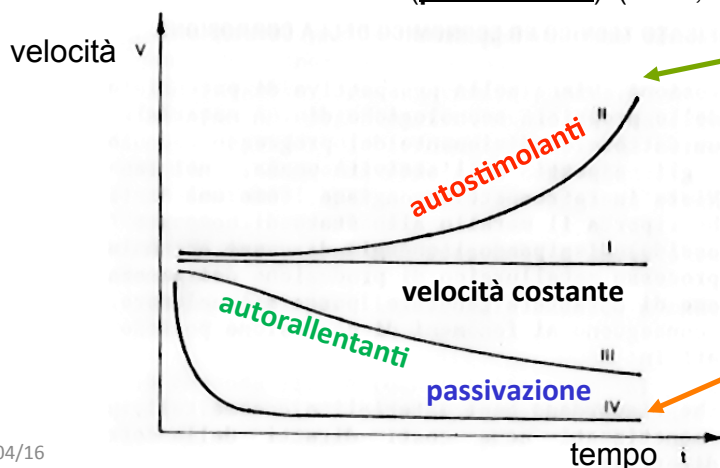
11

Corrosione: spontaneità & velocità

Le **condizioni termodinamiche (=spontaneità)** determinano se un fenomeno corrosivo può avvenire, ma l'entità del danno dipende dalla cinetica (=VELOCITA') con cui esso avviene e dalla **MORFOLOGIA**.

Andamenti della **velocità di corrosione nel tempo**:

- I) processi a velocità costante
- II) processi autostimolanti (es. *cancro del bronzo*, *pitting in amb. marino*)
- III) processi autorallentanti (es. *patine nobili del bronzo*, *acciaio Cor-Ten*)
- IV) processi che tendono ad annullarsi (**passivazione**) (es. *Al*, *Ti*)



30/04/16

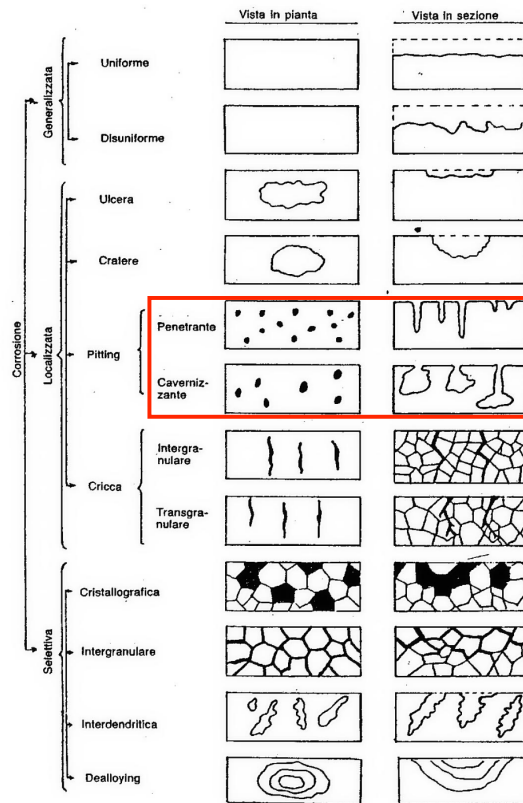
12

Corrosione: morfologia

Generalizzata →

Localizzata →

Selettiva →



PITTING

Fattore di penetrazione
= profondità max pit /
diminuzione media
spessore

In componenti
rivestiti, la
corrosione
localizzata può
essere dovuta a
difetti **intrinseci** o
accidentali dello
strato protettivo

30/04/16

13

Velocità di corrosione

Corrosione = perdita di massa

• **Intensità di corrosione**: variazione di **peso** Δw riferita all'unità di superficie e all'unità di tempo [mg/(dm²giorno) (m.d.d)]

• **Velocità di corrosione** (v_{corr}) diminuzione di **spessore** per unità di tempo (es. mm/anno o $\mu\text{m}/\text{anno}$), indipendente dalla superficie esposta.

In caso di corrosione uniforme (generalizzata):

$$v_{corr} = 3.65 \times 10^2 \frac{\Delta w}{\rho}$$

[mm/anno] [mg/dm²/giorno] Densità [g/cm³]

→ **Necessario intervento di protezione quando $v_{corr} > 0.1 \text{ mm/anno}$**

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

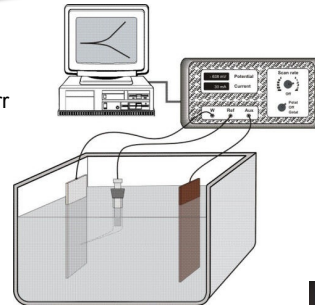
14

Misurare la corrosione

Veloci, in condizioni controllate ma lontane dal caso reale

• Prove elettrochimiche (in soluzione)

- misure di potenziale di libera corrosione E_{corr}
- misure di resistenza a polarizzazione R_p
- prove potenziodinamiche
- spettroscopia di impedenza (EIS)



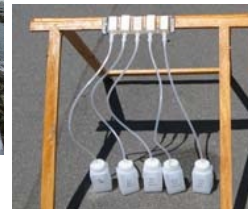
• Prove accelerate di esposizione in ambiente controllato

- camere climatiche (nebbia salina etc.)
- cicli alternati wet/dry,



• Esposizione naturale

Lenta, in condizioni difficili da controllare ma vicine al caso reale



30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

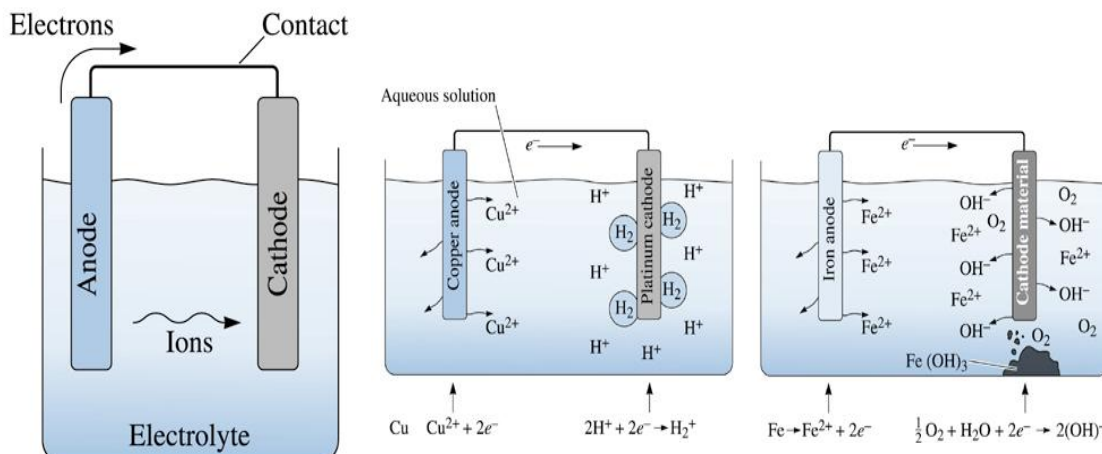
15

Corrosione a umido

Per comprendere queste differenze di comportamento e scegliere un adeguato sistema di protezione → analizzare i MECCANISMI DI CORROSIONE

CORROSIONE UMIDA = processo elettrochimico

(analogia di comportamento tra una cella galvanica ed un metallo messo a contatto con una soluzione acquosa)



30/04/16

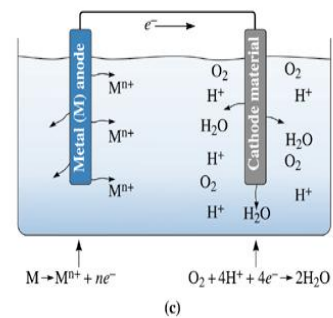
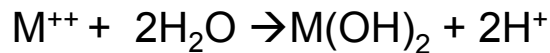
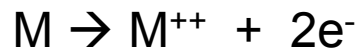
C.Martini – 1. Corrosione

16

Corrosione a umido (meccanismo elettrochimico)

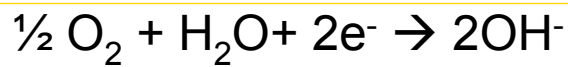
Reazione Anodica

(Dissoluzione del metallo):

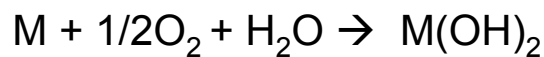


Reazione Catodica

(Per esempio, la riduzione dell'ossigeno, in ambiente neutro)



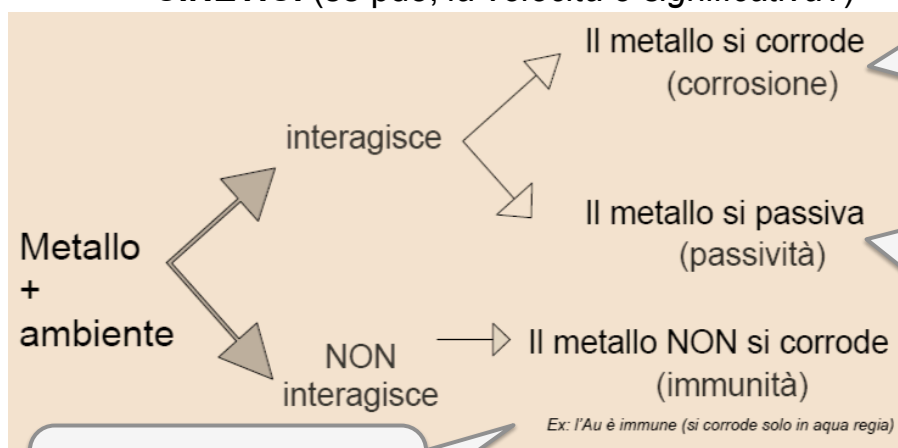
Il processo corrosivo risulta globalmente:



Corrosione a umido (meccanismo elettrochimico)

L'effettiva attuazione di un processo di corrosione richiede che vengano soddisfatti requisiti:

- **TERMODINAMICI** (*può avvenire?*)
- **CINETICI** (*se può, la velocità è significativa?*)



Corrosione
termodinamicamente
IMPOSSIBILE (es. Au)

Corrosione
termodinamica
-mente
possibile e
citicamente
realizzabile
(es. Fe)

Corrosione
termodinamica
-mente
possibile ma
NON
citicamente
realizzabile
(es. Ti)

Corrosione: TERMODINAMICA

- **AREE ANODICHE:** aree della superficie metallica, sedi di **reazioni d'ossidazione** (ovvero il metallo si ossida cedendo elettroni, Es: $\text{Me} \rightarrow \text{Me}^{2+} + 2\text{e}^-$) → **consumo metallo**
- **AREE CATODICHE:** le aree della superficie, sedi di **reazioni di riduzione** (l'ambiente corrosivo si riduce acquistando elettroni)

La reazione è spontanea se l'energia libera del sistema diminuisce

$$\Delta G < 0 \leftarrow E_{\text{cat}} > E_{\text{an}}$$

$$\text{con } \Delta G = -(\Delta E)nF = -(E_{\text{cat}} - E_{\text{an}})nF$$

ΔE : differenza di potenziale elettrochimico fra catodo e anodo ($E_{\text{cat}} - E_{\text{an}}$)

n : numero di elettroni scambiati fra catodo e anodo

F : costante di Faraday ($F = 96500$ Coulomb/mole)

Corrosione: TERMODINAMICA

Potenziale standard di un elettrodo → potenziale di una cella in cui l'elettrodo ad idrogeno standard funge da anodo.

Differenza di potenziale tra anodo e catodo → *misura della tendenza della reazione elettrochimica a procedere (per stadi di equilibrio)*

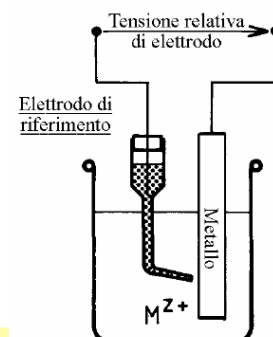
Legge di Nernst

$$E = E^{\circ} - \frac{RT}{nF} (\ln Q)$$

Q = quoziente della reazione

$F = 96500$ C/mol e $T = 298\text{K}$

$$E_{\text{Me}} = E^{\circ}_{\text{Me}} + \frac{0.059}{n} \log[\text{Me}^{n+}]$$



esprime l'effetto della concentrazione delle specie in soluzione sul potenziale di un elettrodo (*semireazione catodica o anodica*).

Potenziali elettrochimici standard (E°)

Serie elettrochimica degli elementi

NB: attività unitaria (le condizioni reali possono essere molto diverse!)

Nobiltà elettrochimica ↑

REAZIONE	E° (V)
$Au^{+++} + 3e \rightarrow Au$	1,498
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^-$	1,359
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^{++} + 6e \rightarrow 2Cr^{+++} + 7H_2O$	1,33
$O_2 + 4H^{++} + 4e \rightarrow 2H_2O$	1,229
$Pt^{++} + 2e \rightarrow Pt$	1,2
$Ag^+ + e \rightarrow Ag$	0,799
$Hg_2^{++} + 2e \rightarrow 2Hg$	0,792
$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$	0,771
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^-$	0,401
$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
$Sn^{++++} + 2e \rightarrow Sn^{++}$	0,14
$2H^+ + 2e \rightarrow H_2$	0,000
$Pb^{++} + 2e \rightarrow Pb$	-0,126
$Sn^{++} + 2e \rightarrow Sn$	-0,140
$Ni^{++} + 2e \rightarrow Ni$	-0,23
$Cd^{++} + 2e \rightarrow Cd$	-0,402
$Fe^{++} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
$Cr^{+++} + 3e \rightarrow Cr$	-0,74
$Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
$Al^{+++} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{++} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
$Na^+ + e \rightarrow Na$	-2,698

Metalli difficili da estrarre dal minerale!

Nobiltà pratica

NB → la formazione di strati protettivi (“**passivazione**”) in un determinato ambiente, a seguito della corrosione, può portare a cambiamenti significativi dal punto di vista pratico nell’ordine di “nobiltà” termodinamica (vedi **Ti, Al, Cr**) – **effetti cinetici!**

Tab. 7.2. SCALA DI NOBILTÀ "TERMODINAMICA" E "PRATICA" DI METALLI IN AMBIENTE ACQUOSO, IN PRESENZA DI OSSIGENO.

NOBILTÀ TERMODINAMICA	NOBILTÀ PRATICA
1 ORO	RODIO 1
2 IRIDIO	TANTALIO 2
3 PLATINO	ORO 3
4 RODIO	IRIDIO 4
5 PALLADIO	PLATINO 5
6 MERCURIO	TITANIO 6
7 ARGENTO	PALLADIO 7
8 RAME	MERCURIO 8
9 CARBONIO	ARGENTO 9
10 PIOMBO	STAGNO 10
11 NICHEL	RAME 11
12 COBALTO	ALLUMINIO 12
13 CADMIO	CROMO 13
14 FERRO	YUNGSTENO 14
15 STAGNO	FERRO 15
16 MOLIBDENO	NICHEL 16
17 TUNGSTENO	COBALTO 17
18 ZINCO	CARBONIO 18
19 TANTALIO	PIOMBO 19
20 CROMO	CADMIO 20
21 VANADIO	ZINCO 21
22 MANGANESE	MOLIBDENO 22
23 ALLUMINIO	VANADIO 23
24 TITANIO	MAGNESIO 24
25 MAGNESIO	MANGANESE 25

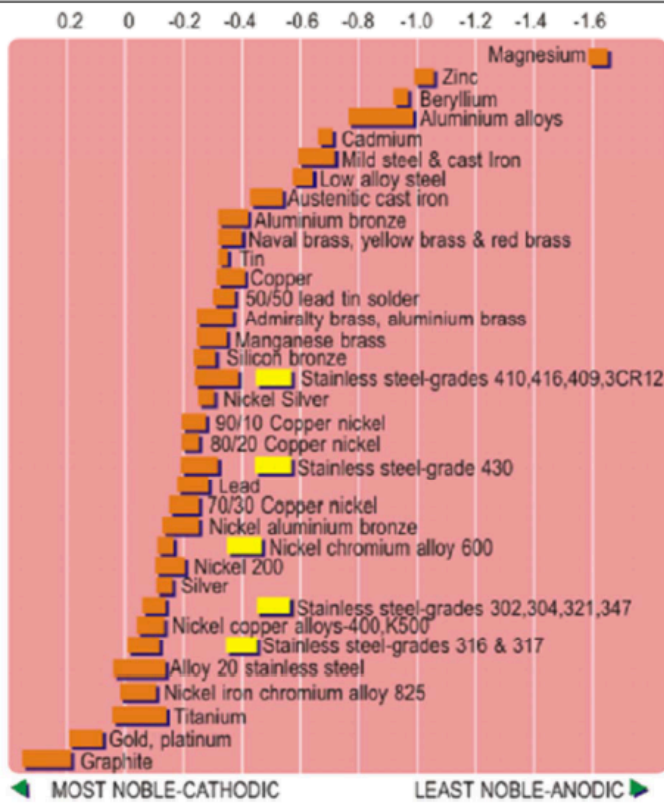
Nobiltà pratica

Serie elettrochimica degli elementi in acqua di mare fluente

NOBILTÀ PRATICA: potenziale di corrosione assunto dal metallo in un dato ambiente (si differenzia dalla nobiltà termodinamica, definita invece dal potenziale di equilibrio) e dipende dalla capacità del metallo di auto-protegersi ("passivazione") formando strati superficiali.

La nobiltà pratica può essere significativamente diversa dalla nobiltà termodinamica.

30/04/16



23

Nobiltà pratica

NB→ un processo di corrosione è sempre il risultato dell'interazione materiale + ambiente: in ambienti diversi la scala di nobiltà cambia!

Tab. 7.3. SCALA DI NOBILTÀ DI MATERIALI METALLICI COMMERCIALI, IN AMBIENTE MARINO.

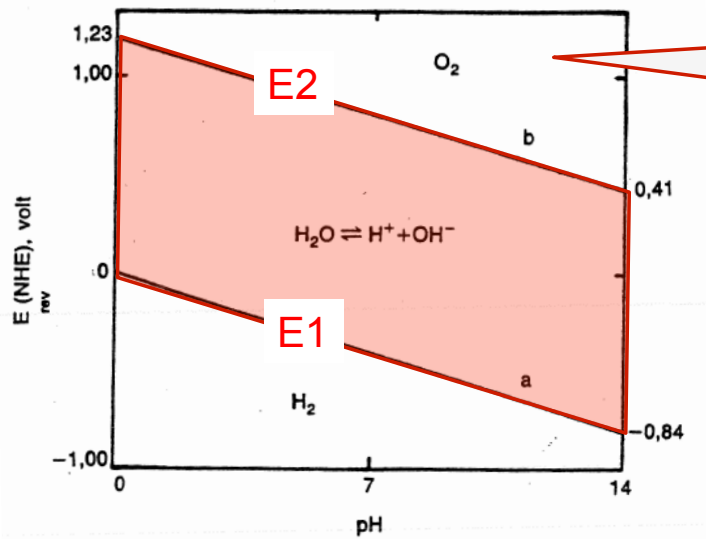
1 ORO	23 BRONZI
2 GRAFITE	24 BRONZI AL SILICIO
3 PLATINO	25 BRONZI AL MANGANESE
4 LEGHE Ni, Cr, Mo (Hastelloy C)	26 OTTONI AMMIRAGLIATO
5 TITANIO	27 OTTONI ALL'ALLUMINIO
6 LEGHE Ni, Cr, Mo, Cu, Si (Hastelloy B)	28 LEGA SALDANTE Pb/Sn
7 LEGHE Ni, Fe, Cr (Incoloy 825)	29 RAME
8 Leghe 20 (Fe,Cr,Ni,Mo)	30 STAGNO
9 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 316, 317, passivo)	31 OTTONE NAVALE (Giallo, Rosso)
10 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 302, 304, 321, 347 Passivo)	32 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 316, 317, attivo)
11 ARGENTO	33 LEGHE Ni, Cr (Incoloy 600, attivo)
12 NICHEL	34 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 302, 304, 321, 347, attivo)
13 LEGHE SALDANTI ALL'Ag	35 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 430, attivo)
14 LEGHE Ni, Cr (Incoloy 600)	36 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 410, 416, attivo)
15 BRONZI AL Ni ED Al	37 GHISE AL NICHEL
16 RAME - NICHEL 70/30	38 ACCIAI BASSO LEGATI
17 PIOMBO	39 ACCIAI, GHISE COMUNI
18 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 430, passivo)	40 CADMIO
19 RAME - NICHEL 80/20	41 LEGHE DI ALLUMINIO
20 RAME - NICHEL 90/10	42 BERILLIO
21 NICHEL - ARGENTO	43 ZINCO
22 ACCIAIO INOSSIDABILE (Tipo 410, 416, passivo)	44 MAGNESIO

Strato passivante instabile in presenza di ioni Cl-

30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

Diagrammi di Pourbaix (1945)



strumento termodinamico
("condizione necessaria") per
previsioni di comportamento

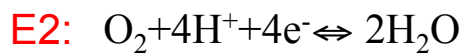
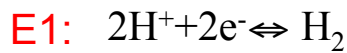
dominio di stabilità dell'acqua
(H^+ , OH^-)

delimitato dalle seguenti frontiere:

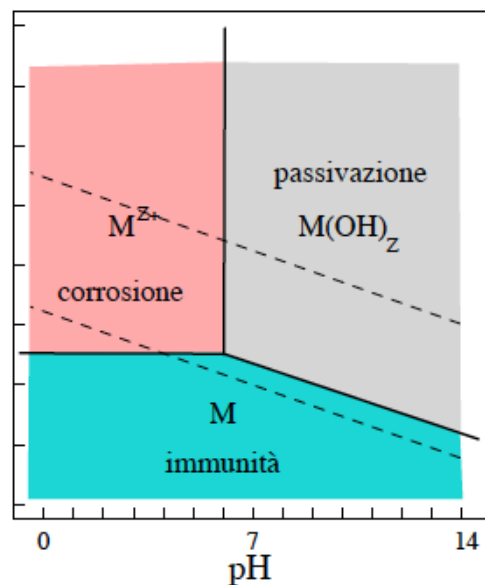
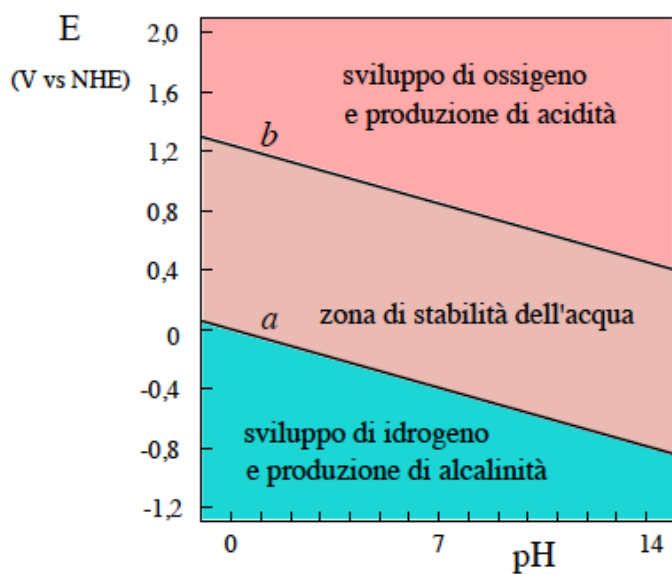
E1 = - 0.06 pH (a)

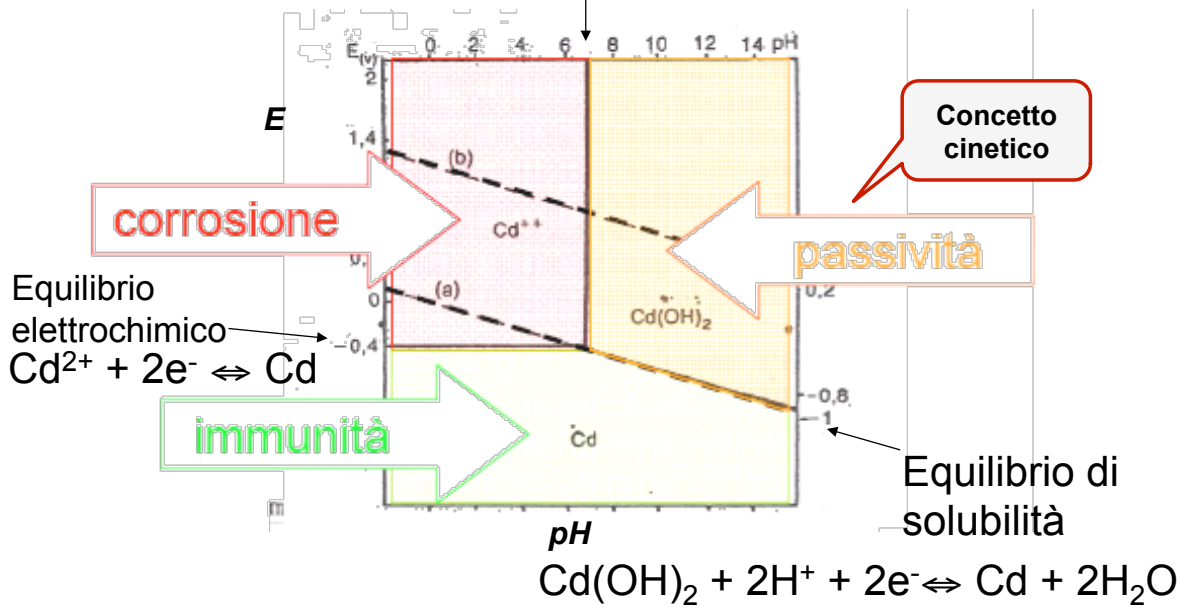
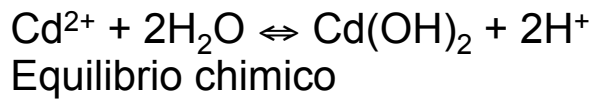
E2 = 1.23 - 0.06 pH (b)

corrispondenti rispettivamente agli
equilibri:



Diagrammi di Pourbaix

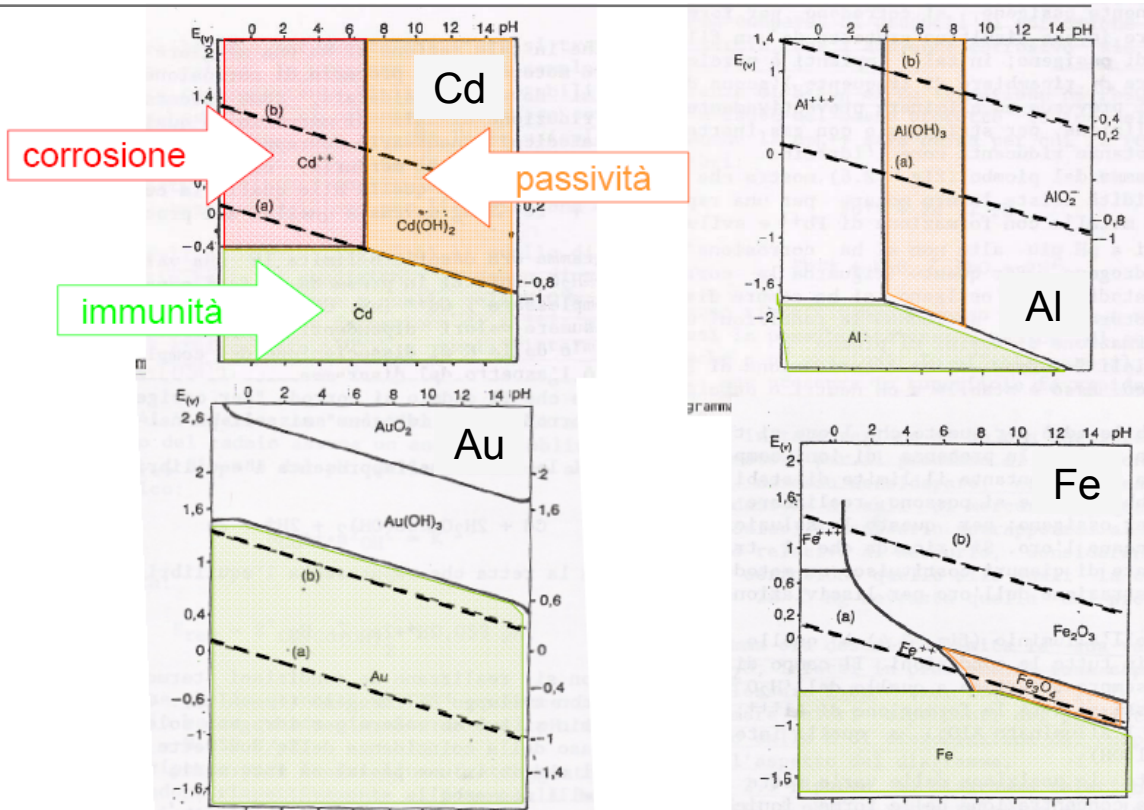




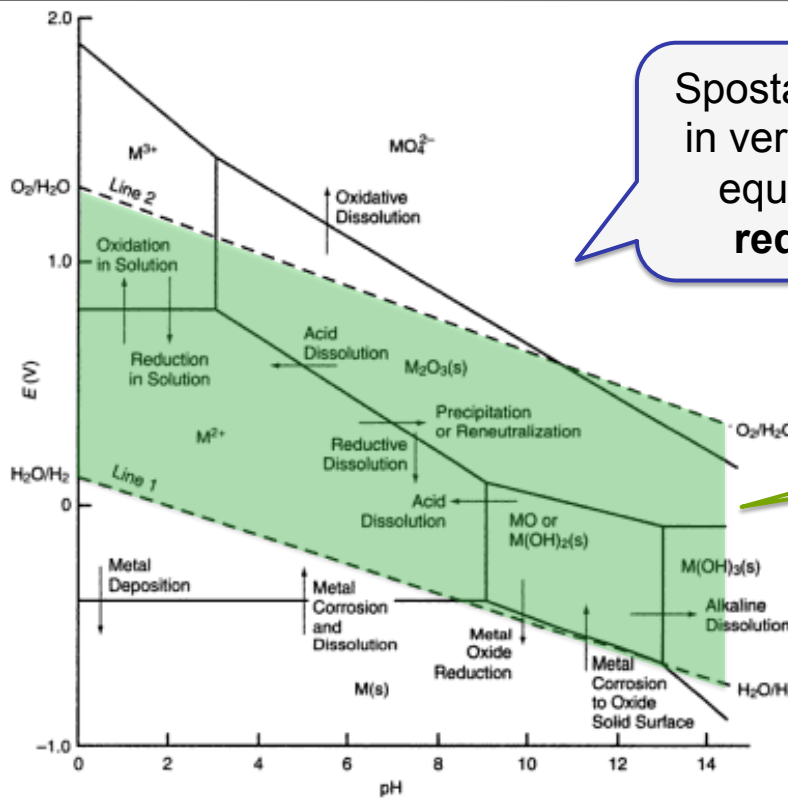
→ Il diagramma di Pourbaix è uno **strumento termodinamico** che consente di stabilire in quali condizioni un metallo si corrode, è immune da corrosione o può essere protetto ("passivato") dai suoi prodotti di corrosione (NB: no info cinetiche)

Diagrammi di Pourbaix

Sviluppati in base a considerazioni termodinamiche



Diagrammi di Pourbaix

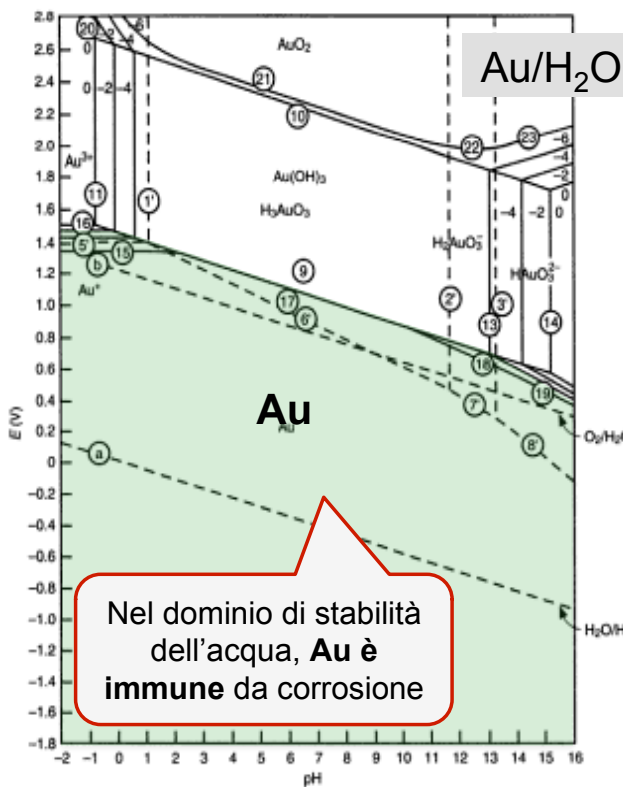


Spostamenti
in verticale:
equilibri
redox

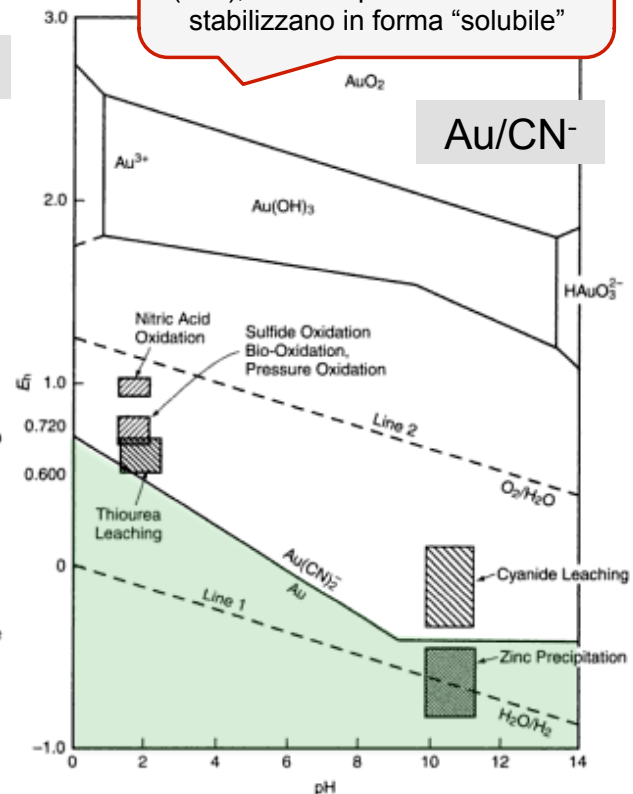
Quali fasi sono stabili
nel dominio di H₂O?

Spostamenti
in orizzontale:
equilibri **pH**

Diagrammi di Pourbaix (Au)

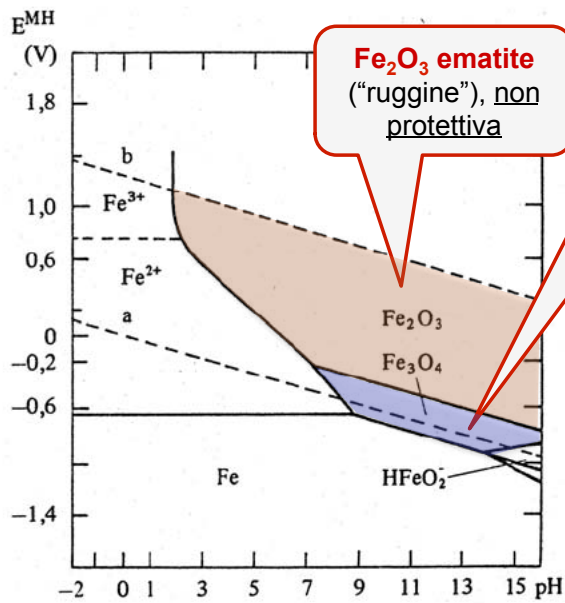


Nel dominio di stabilità
dell'acqua, **Au** è
immune da corrosione



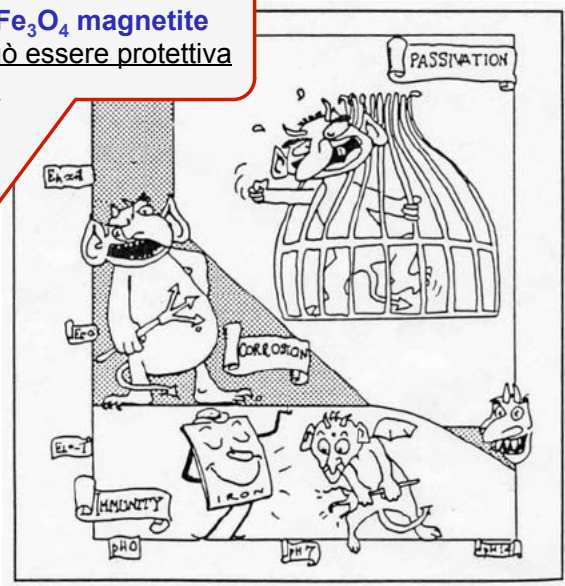
Il campo di immunità di Au si restringe in ambiente di cianuri (CN⁻), che complessano Au²⁺ e lo stabilizzano in forma "solubile"

Diagrammi di Pourbaix (Fe-H₂O)



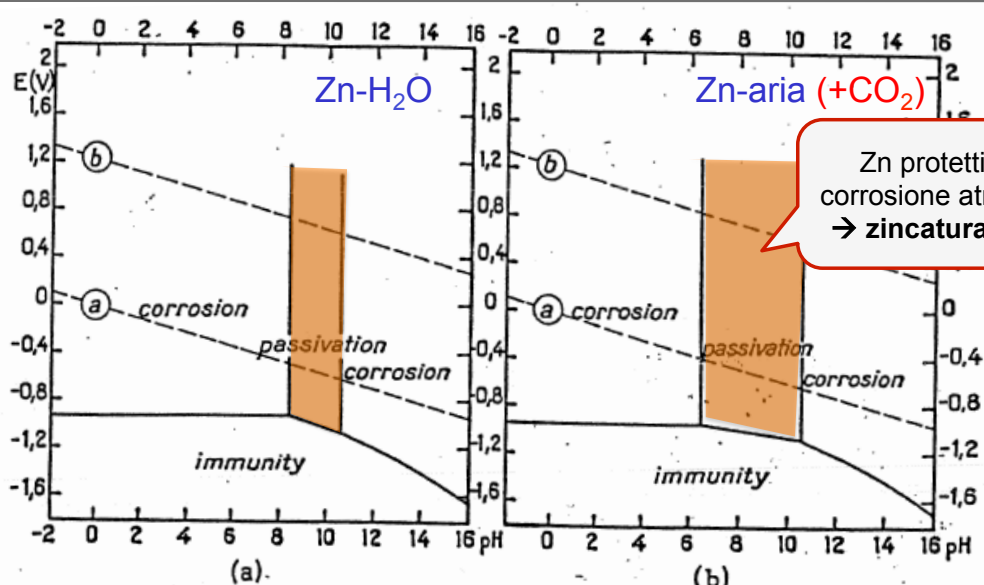
Fe_2O_3 ematite
("ruggine"), **non**
protettiva

Fe_3O_4 magnetite
può essere **protettiva**



Nel dominio di stabilità dell'acqua, Fe non è immune e non si passiva efficacemente → è **necessaria protezione**

Diagrammi di Pourbaix (Zn)

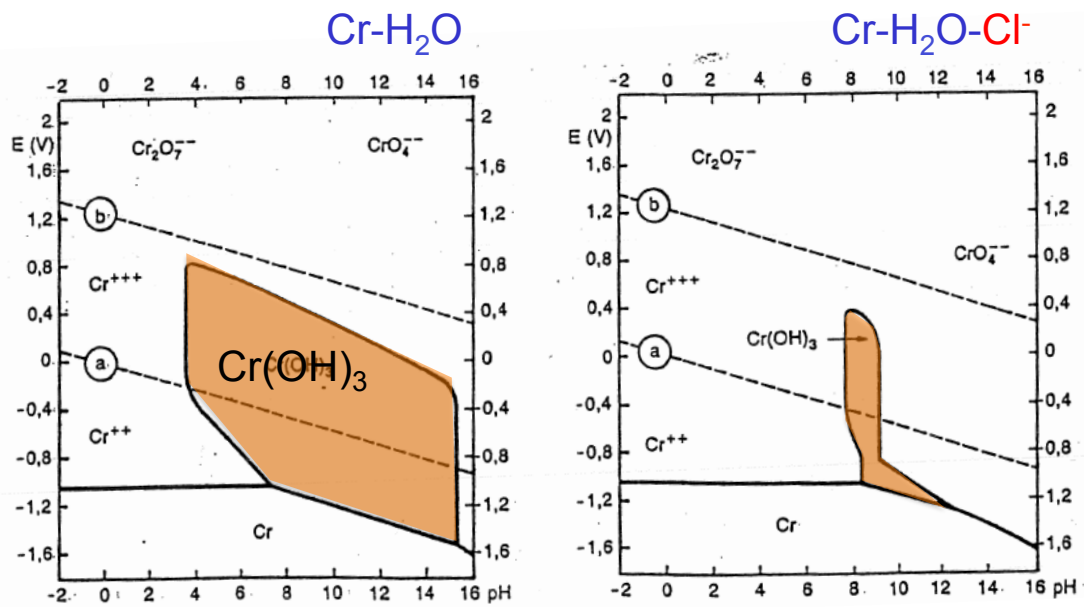


Zn protettivo per
corrosione atmosferica
→ **zincatura a caldo**

(a) Deduced from Fig. 1, for solutions free from CO₂. (b) For solutions containing CO₂ (1 g-mol/l).

Zn ha una spiccata tendenza a corrodersi in qualsiasi ambiente; tuttavia, a pH 7÷9 il prodotto di corrosione più stabile è **Zn(OH)₂ solido** e quindi **potenzialmente protettivo**.
→ Zn è dotato di una certa resistenza alla corrosione atmosferica, grazie alla presenza di **CO₂** che allarga il campo di passività (formazione di pellicola protettiva di **carbonato basico di Zn**)

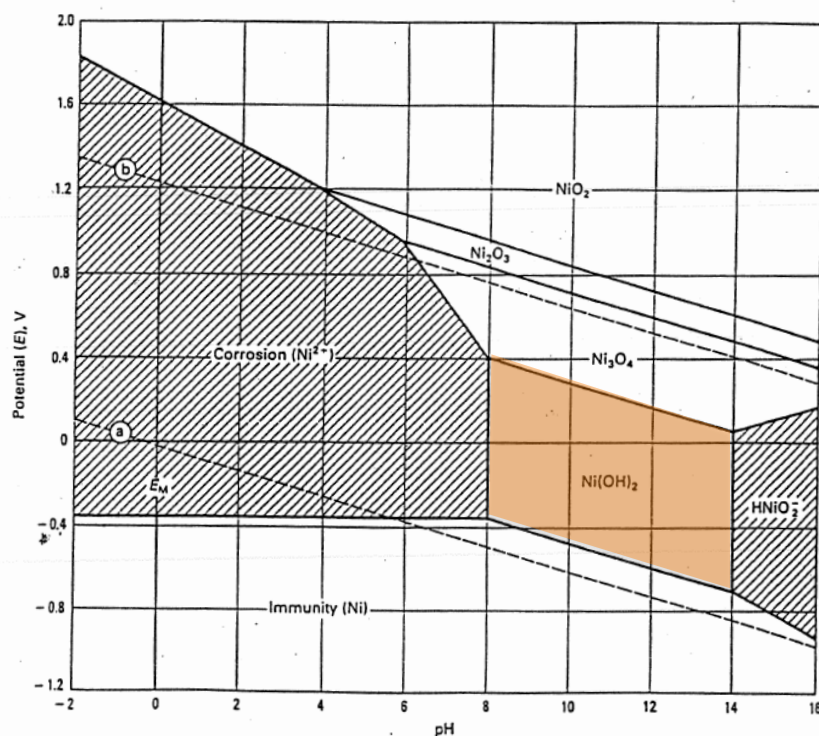
Diagrammi di Pourbaix (Cr)



→ gli ioni Cl^- limitano fortemente la passività di Cr e tendono a **distruggere la pellicola protettiva** degli acciai inossidabili.

Diagrammi di Pourbaix

Ni-H₂O

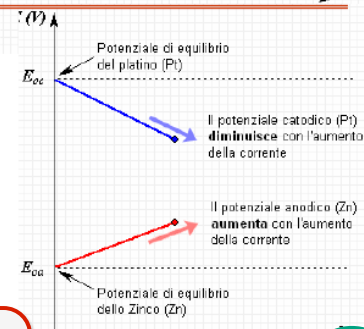
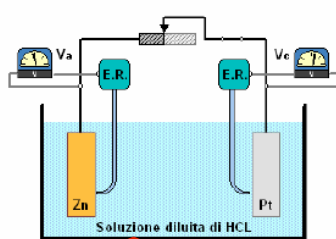
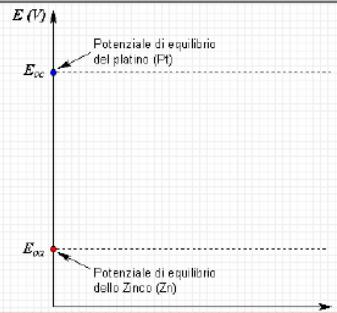
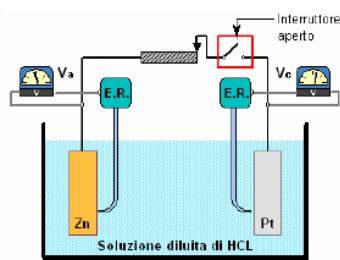


Ni resiste bene alla corrosione atmosferica ed acquosa in generale grazie al valore non troppo negativo del suo potenziale ed al **carattere relativamente protettivo della sua pellicola di ossido**; questa, tuttavia, rende **scura ed opaca** la sua superficie.

Per evitare questo fenomeno, conosciuto come **"staining"**, il Ni viene ricoperto da un sottilissimo (~0.5 μm) strato di **Cr elettrolitico**.

Cr è molto più attivo di Ni ma, in un intervallo di pH abbastanza ampio, si **passiva**, cioè si ricopre subito di una pellicola di ossido sottile (<1nm) e trasparente ma protettiva.

Corrosione: CINETICA



Dopo la chiusura del circuito, anodo e catodo scambiano elettroni
→ il potenziale E di entrambi cambia

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

35

Corrosione: CINETICA

Possibilità cinetica di realizzazione del processo di corrosione

→ una volta accertata la disponibilità di lavoro motore per la realizzazione del processo di corrosione, a che velocità avviene?

Fattori che determinano la cinetica del processo di corrosione:

- **Temperatura;**
- **Alcalinizzazione** delle aree catodiche (la riduzione dell'ambiente produce OH^- , con possibile formazione di composti protettivi);
- **Velocità di diffusione** delle specie partecipanti al processo catodico (es. O_2);
- Uso di eventuali **inibitori** di corrosione

→ $\Delta G < 0$ condizione necessaria ma non sufficiente:

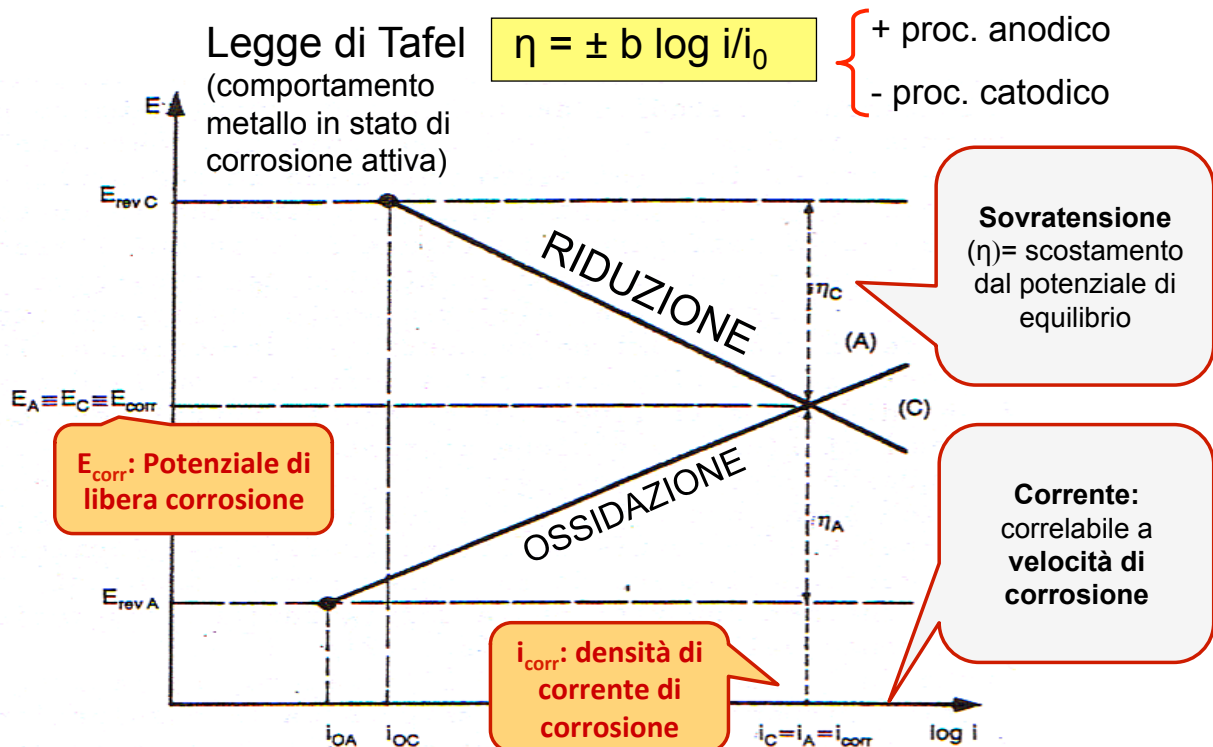
può succedere che la corrosione sia termodinamicamente possibile, ma cineticamente bloccata! (es. passività e inibizione)

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

36

Corrosione: CINETICA e sovratensione



30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

37

Legge di Faraday

La legge di Faraday permette di correlare la densità di corrente alla massa coinvolta in una reazione elettrochimica, tramite il numero di moli di elettroni scambiati:

$$i \times A \times t = z \times n \times F$$

dove:

n : numero di moli della specie chimica coinvolta [mol]

A : area [m²];

t : tempo [s];

i : densità di corrente elettrica [A/m²];

z : numero di elettroni scambiati;

F : costante di Faraday [C/mol].

30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

38

Relazione $i_{\text{corr}} \rightarrow v_{\text{corr}}$

La densità di corrente di corrosione i_{corr} è una grandezza direttamente correlabile alla velocità di corrosione v_{corr} :

$$i_{\text{corr}} \propto \frac{\Delta w}{P_E} \rightarrow v_{\text{corr}} \propto \frac{\Delta w}{\rho}$$

n : numero di moli di elettroni scambiati per effetto della corrosione

P_E : peso equivalente (g/eq)

Δw : perdita di peso normalizzata (mg/dm² giorno)

i_{corr} : densità di corrente di corrosione ($\mu\text{A}/\text{cm}^2$)

ρ : densità (g/cm³)

Intensità di corrosione

Corrosione: CINETICA e sovratensione

Il procedere delle reazioni anodiche e catodiche (il passaggio di corrente attraverso una cella galvanica) comportano uno **scostamento dai rispettivi potenziali di equilibrio E_{rev}** , detto **sovratensione**, η , definito dalla **legge di Tafel**:

$$\eta = \pm b \log i/i_0$$

+ proc. anodico
- proc. catodico

i_0 corrente di scambio all'equilibrio

b coefficiente angolare che dipende dalla natura del metallo e dalla T

η basso \rightarrow cinetiche veloci // η alto \rightarrow cinetiche lente

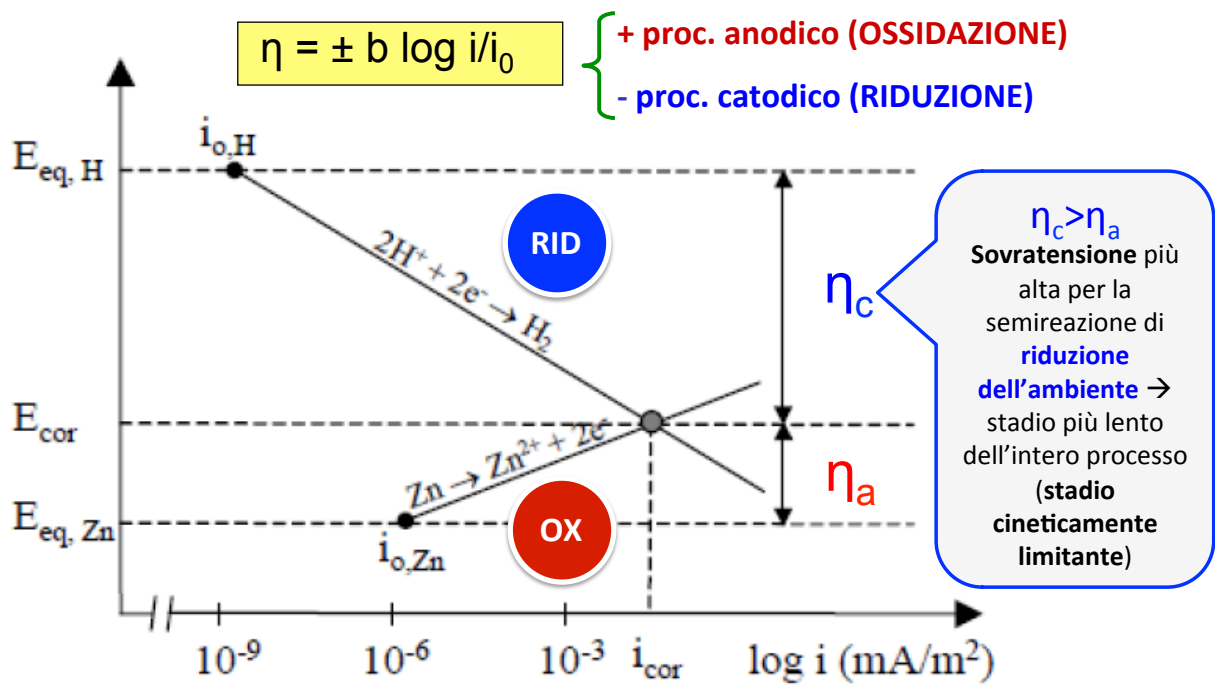
$\eta \rightarrow$ Dissipazione E all'elettrodo per la realizzazione del processo elettrochimico

Cinetica processi anodici \rightarrow attività/passività

Cinetica processi catodici \rightarrow diffusione dell'ossigeno

- Lo stadio più lento è lo stadio cineticamente determinante del processo di corrosione.
- **Conoscere i processi controllanti la cinetica (controllo anodico, catodico, di diffusione) significa sviluppare metodi di prevenzione efficaci!**

Corrosione: CINETICA e sovratensione



Diagrammi di Evans (E vs. Log(I))

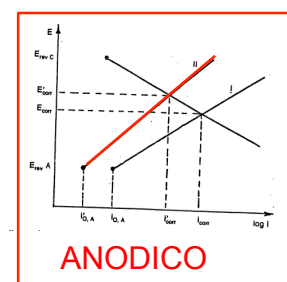
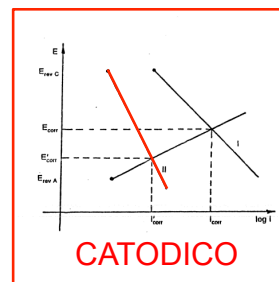
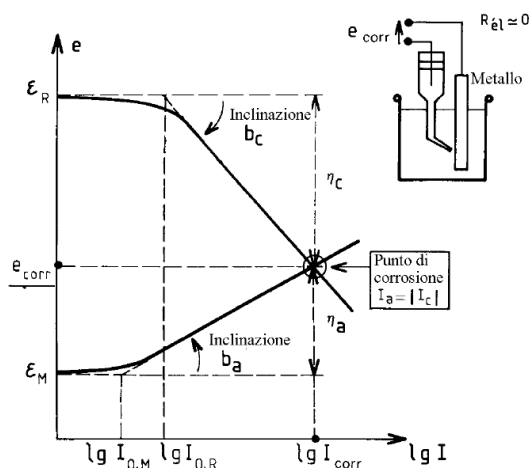
Il diagramma di Evans dimostra che è possibile abbassare il valore di i_{corr} e quindi di v_{corr} in diversi modi:

- diminuendo il lavoro motore ΔE_{rev}
- riducendo il valore delle densità di corrente di scambio i_0
- aumentando la pendenza delle rette di Tafel

protezione catodica

PROTEZIONE ATTIVA

inibitori di corrosione



Metodi di protezione dalla corrosione

Metodi cinetici: permettono di agire direttamente sui parametri cinetici (densità di corrente di scambio anodica e catodica, coefficienti di Tafel anodici e catodici, aree anodiche e catodiche). In tale categoria possono essere ricordati:

- l'impiego di inibitori
- l'impiego di **rivestimenti protettivi** ← **PROTEZIONE PASSIVA**
- la **passivazione anodica** (es. *anodizzazione Al/Ti/Mg, trattamenti PEO*).

Metodi termodinamici: consistono nel diminuire $E_{rev,C} - E_{rev,A}$ fino addirittura a rendere tale differenza negativa ($\Delta G > 0$). Si possono citare in tale categoria:

- la **scelta del metallo;**
- la **protezione catodica**, che permette di posizionare il metallo nella sua zona di immunità (*vedi diagrammi di Pourbaix*).

Il fenomeno della passivazione

La passivazione corrisponde alla trasformazione di una superficie attiva in via di corrosione in una superficie quasi inattiva, grazie alla formazione di uno strato di passivazione.

Lo stadio iniziale di formazione di questo strato può essere l'adsorbimento di ioni OH^- che porta alla formazione di un composto di adsorbimento che evolve rapidamente (Al, Ti, Zr, Nb, Ta) o molto più lentamente (Cr, Fe, Co, Ni) verso un ossido.

I diagrammi di Pourbaix (termodinamici) permettono di definire i domini di **passività possibile** (anche se il composto che si forma nella realtà è spesso differente da un composto stabile e termodinamicamente definito).

I diagrammi di Evans (cinetici) permettono di definire le condizioni di passività in termini cinetici, fornendo indicazioni su **campi di potenziale e valori di corrente** relativi ai diversi stadi del fenomeno.

Corrosione: CINETICA

La cinetica del processo di corrosione si studia mediante prove dette “potenziodinamiche” (con scambio di elettroni in corso fra gli elettrodi) nelle quali:

- si fa **variare il potenziale E** in modo controllato;
- si **misura la densità di corrente i** (A/cm^2), che è correlata all’entità dello scambio di elettroni quindi alla velocità di corrosione.

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

45

Prove potenziodinamiche

- **Cella standard**

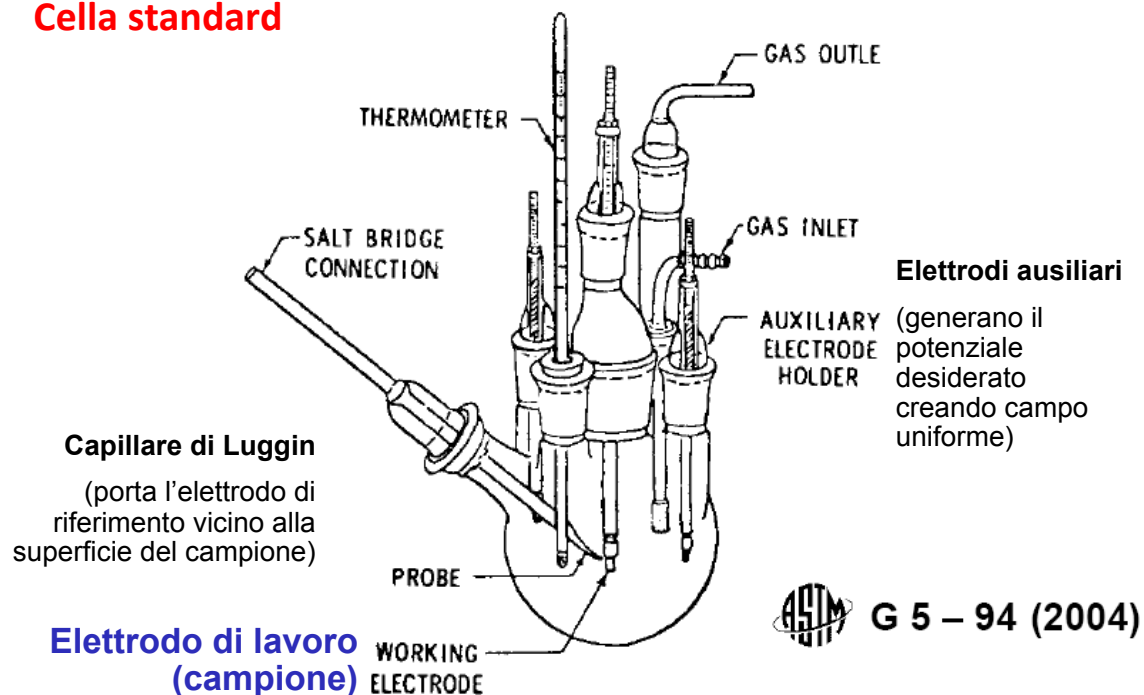


FIG. 3 Schematic Diagram of Polarization Cell (1)

30/04/16

46

Misure potenziodinamiche

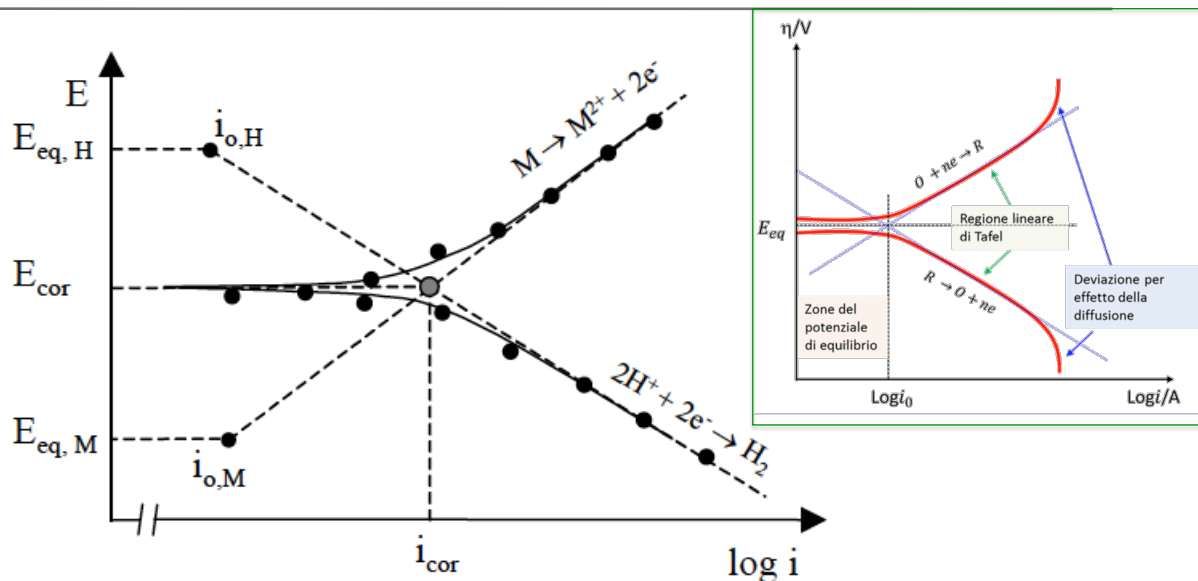
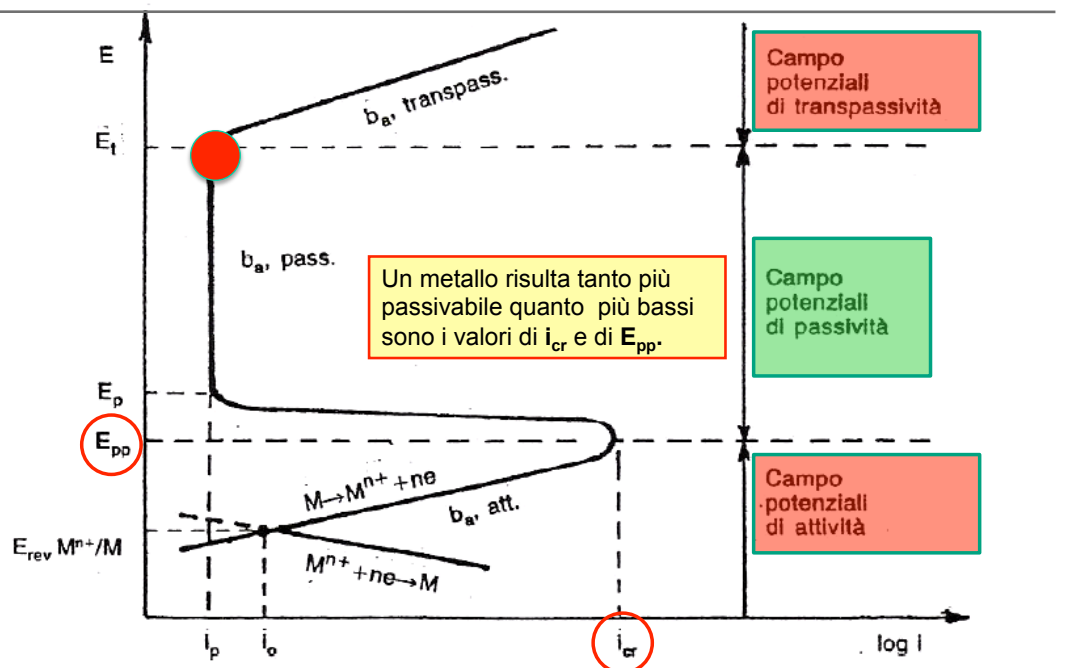


Diagramma schematico potenziale (E) /corrente (i) per un metallo M in ambiente acido, illustrante il legame tra le **curve ricavabili sperimentalmente** (prove di polarizzazione; linee continue qui sopra o linee rosse nel grafico nel riquadro verde a destra) e le **rette di Tafel** (tratteggiate qui sopra o in azzurro a destra).

Curva di polarizzazione di metallo passivabile



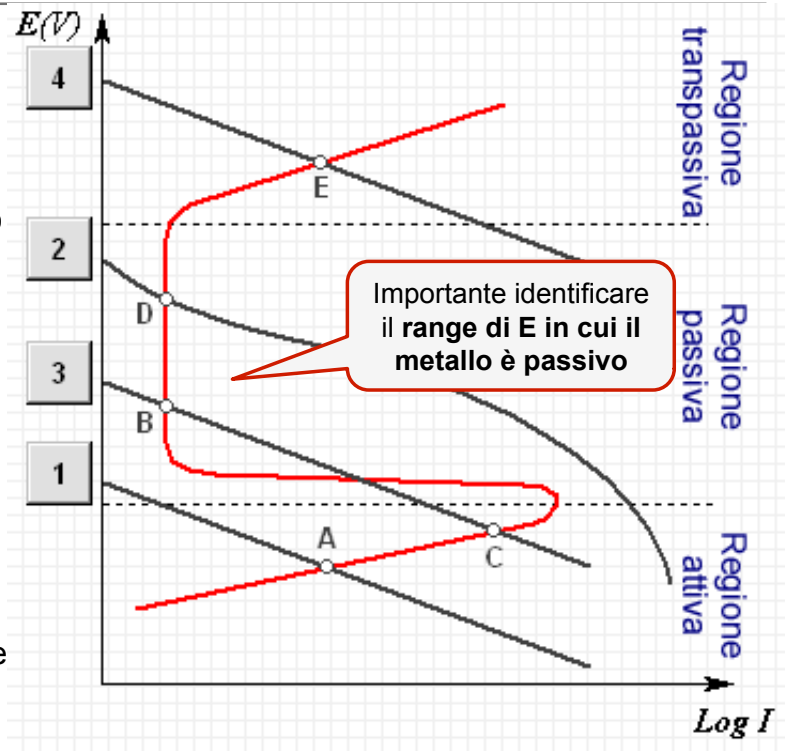
E_{pp} potenziale primario di passività (o passivazione)
 E_p potenziale di passività
 E_t potenziale di transpassività
 E_{rev} potenziale reversibile (detto anche E_{corr} potenziale di libera corrosione o di circuito aperto, $i=0$)

i_p corrente di passività (o passivazione)
 i_{cr} corrente critica di passivazione

Curva di polarizzazione di metallo passivabile

Alcuni metalli si passivano, ovvero formano uno strato sottile di prodotti di corrosione che riducono fortemente la v_{corr} .

Uno stesso metallo può variare fortemente il comportamento a corrosione a seconda dell'ambiente di esercizio. (es: **Fe, Ni, Cr, Ti** e leghe che li contengono): **1-4**: rette catodiche (semireazione di riduzione in un dato ambiente)



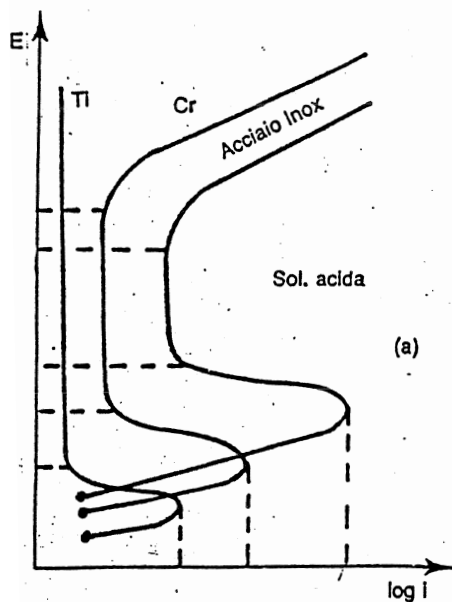
30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

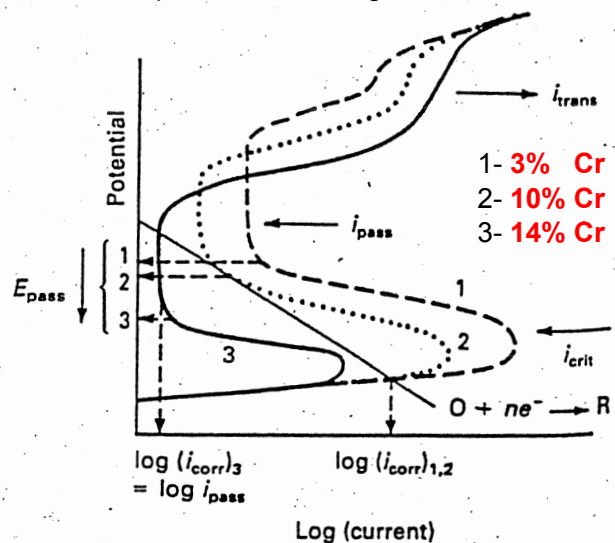
49

Passivabilità di diversi metalli a confronto

- A parità di ambiente:



Influenza della %Cr sulla passivabilità di lega Fe-Cr



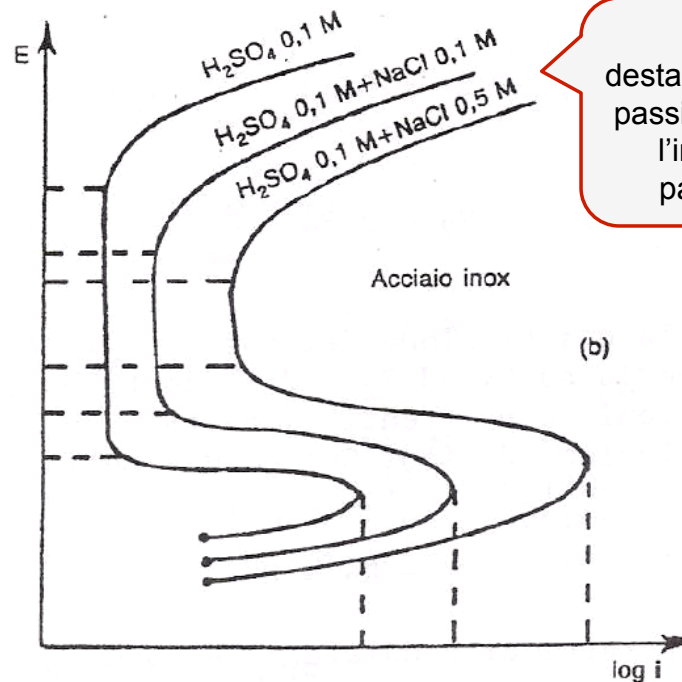
30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

50

Passivabilità inox in diversi ambienti

- Acciaio inossidabile:

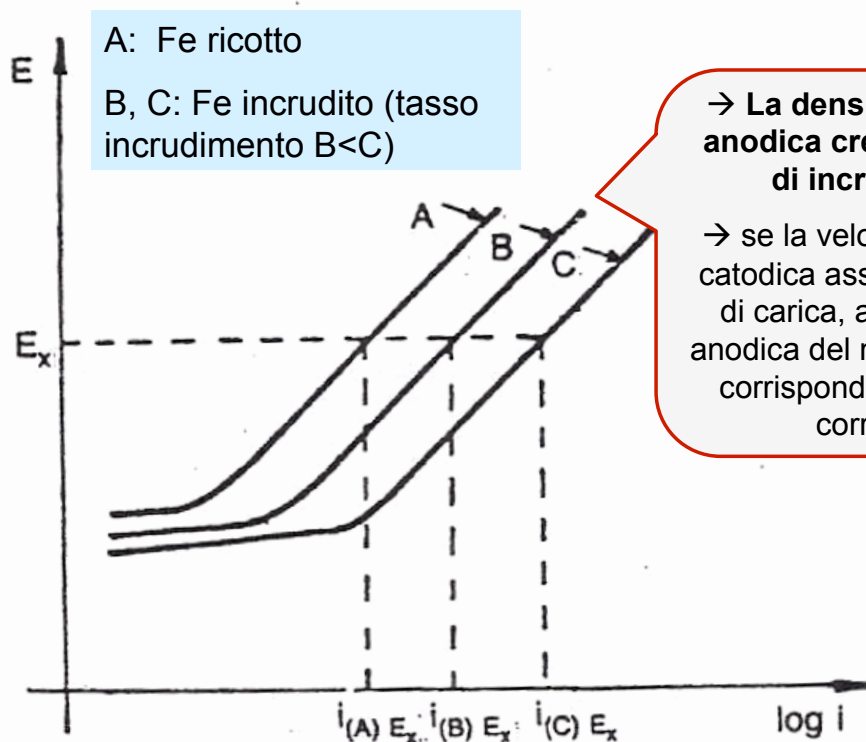


30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

51

Effetto incrudimento (Fe)



A: Fe ricotto
B, C: Fe incrudito (tasso incrudimento B<C)

→ La densità di corrente anodica cresce col tasso di incrudimento
→ se la velocità della reaz. catodica assicura il bilancio di carica, alla > reattività anodica del metallo incrudito corrisponde > velocità di corrosione

30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

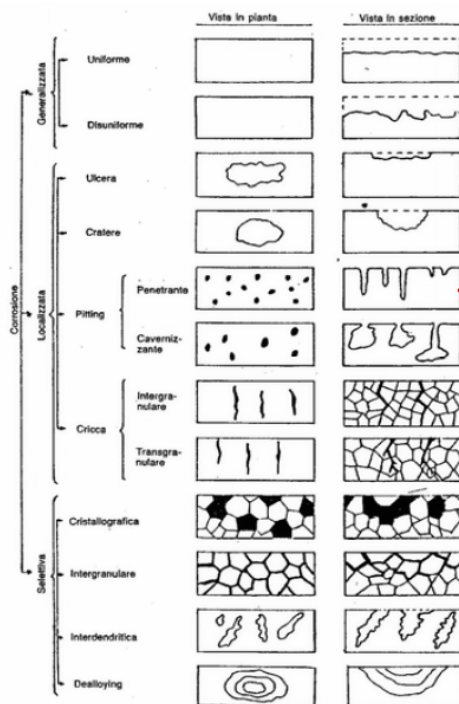
52

MORFOLOGIE di corrosione

Morfologie di corrosione:

- Generalizzata
- Localizzata
- Selettiva

→ dipendono da fattori ambientali, microstrutturali, geometrici, meccanici



A parità di velocità, la morfologia determina l'entità del danno

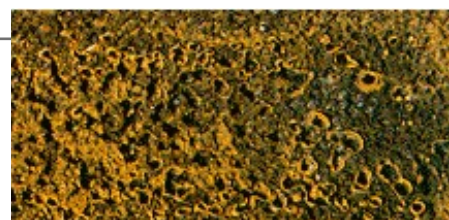
30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

53

Corrosione generalizzata

DANNO → assottigliamento uniforme dello spessore del metallo a contatto con l'ambiente aggressivo (o **perdita di peso**).



- Velocità di Corrosione Generalizzata:

$$V_m = \frac{\text{Perdita di peso } \Delta m}{\text{Tempo } t \times \text{Area esposta } A}$$

$$\text{Velocità di penetrazione } V_p = \frac{V_m}{\text{densità del metallo}}$$



CATEGORIA	VELOCITA' DI CORROSIONE	
trascurabile	< 50	μm/anno
bassa	50 ÷ 100	μm/anno
modesta	100 ÷ 500	μm/anno
severa	500 ÷ 1000	μm/anno

30/04/16

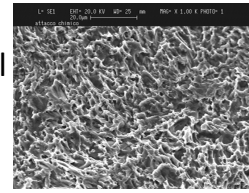
C.Martini - 1. Corrosione

54

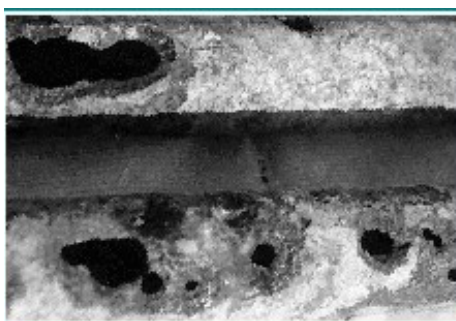
Corrosione generalizzata “costruttiva”

La corrosione generalizzata in alcuni casi può risultare costruttiva:

- per ottenere condizioni ottimali di **rugosità superficiale** (es. nel caso di impianti ortopedici per favorire l’osteointegrazione →)
- per realizzare **finiture perfettamente lucide**;
- per creare su superfici metalliche opportunamente schermata **pattern** particolari (ad esempio su **stampi o su matrici artistiche**);
- nel **decapaggio** dei metalli, effettuato per asportare ossidi e prodotti vari dalle superfici metalliche prima di un rivestimento o un trattamento superficiale;
- nell’**attacco metallografico**, che consente di metterne in evidenza la microstruttura.



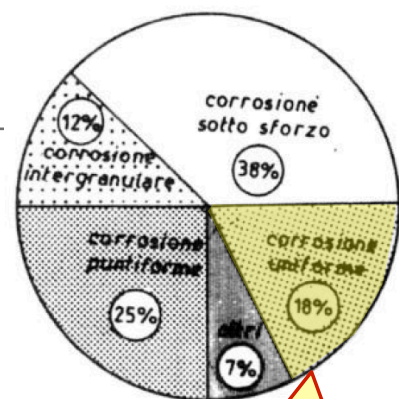
Corrosione localizzata



Estremamente pericoloso
→ **Prevenzione!**

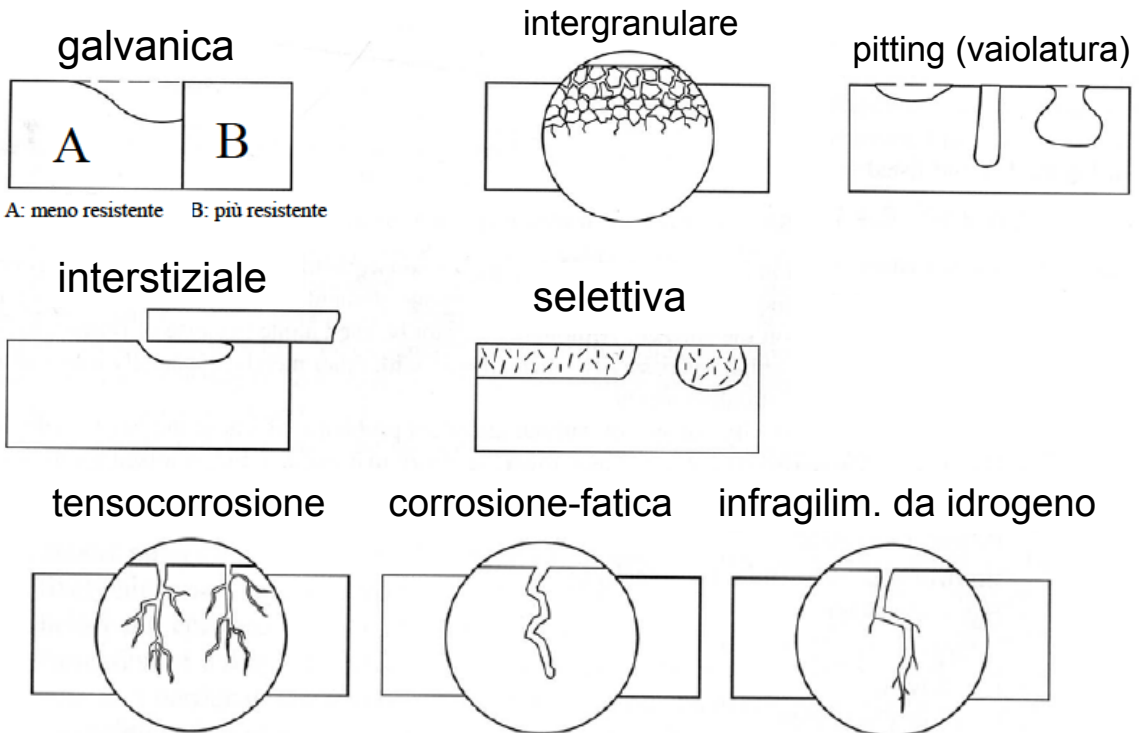
DANNO → attacco localizzato, foratura della parete o decadimento strutturale **prima che si verifichi una perdita di peso consistente.**

Agenti chimici quali cloruri o H_2S aumentano la probabilità di corrosione localizzata



Secondo un’indagine giapponese, la corrosione uniforme incide solo per il **18%** sul totale dei fenomeni corrosivi in ambito industriale

Corrosione localizzata



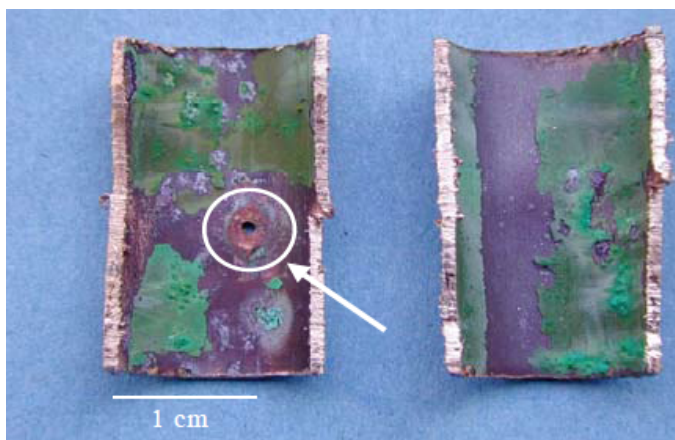
30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

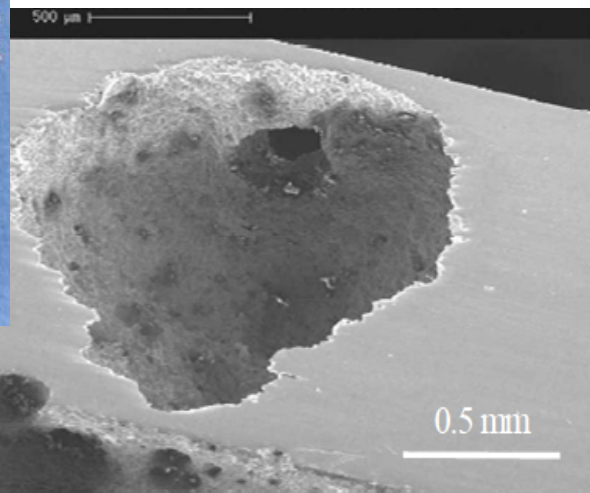
57

Corrosione per vaiolatura (localizzata): PITTING

Corrosione localizzata, con effetto perforante, che rapidamente può portare a deterioramento della struttura metallica.



← Foratura (pitting) in un tubo di rame per il trasporto dell'acqua calda



Pitting in una lamiera in AISI 304 → in ambiente contenente cloruri

30/04/16

C.Martini - 1. Corrosione

58

Corrosione per vaiolatura (localizzata): PITTING

Tipicamente si verifica in:

- Metalli/leghe a comportamento attivo-passivo → **Fe, Ni, Al, Mg, Zr, Cu, Sn, ottone e acciai inox.**
- Ambienti a debole carattere ossidante → **Acqua di mare, terreno.**
- In presenza di **ioni aggressivi (es. Cl⁻)** che destabilizzano il film passivo

Meccanismo:

1. Innesco

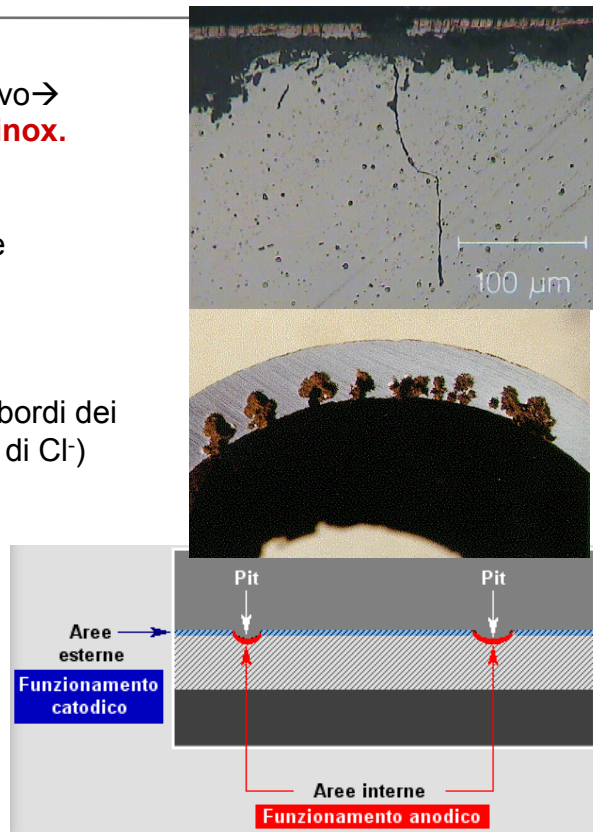
(rottura del film passivo nei punti deboli - bordi dei grani, segregazioni, inclusioni - ad opera di Cl⁻)

2. Accrescimento

(cinetica autostimolante; *occluded cell*)

N.B - Rapporto area catodo/anodo >>1 (fino 10⁵)

30/04/16



Corrosione localizzata

effetti della ≠ area anodica e catodica

$$I_A = I_C$$

$$i = I/A$$

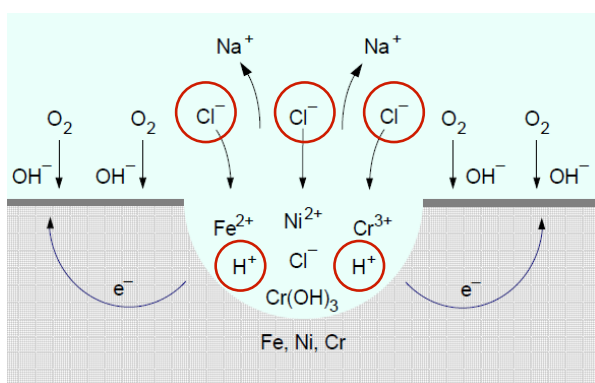
$$i_A \cdot A_A = i_c \cdot A_c$$

I: intensità di corrente [A]
i: **densità di corrente** [A/cm²], proporzionale a velocità di corrosione (v_{corr})

→ Se $A_c \gg A_A$, allora, per mantenere l'uguaglianza $I_A = I_C$:

$$i_A (\propto v_{\text{corr}, A}) \gg i_c$$

Pitting: effetti autostimolanti



30/04/16

1. gli ioni metallici (M^{z+}), concentrandosi all'interno del *pit*, danno luogo a reazione di idrolisi:

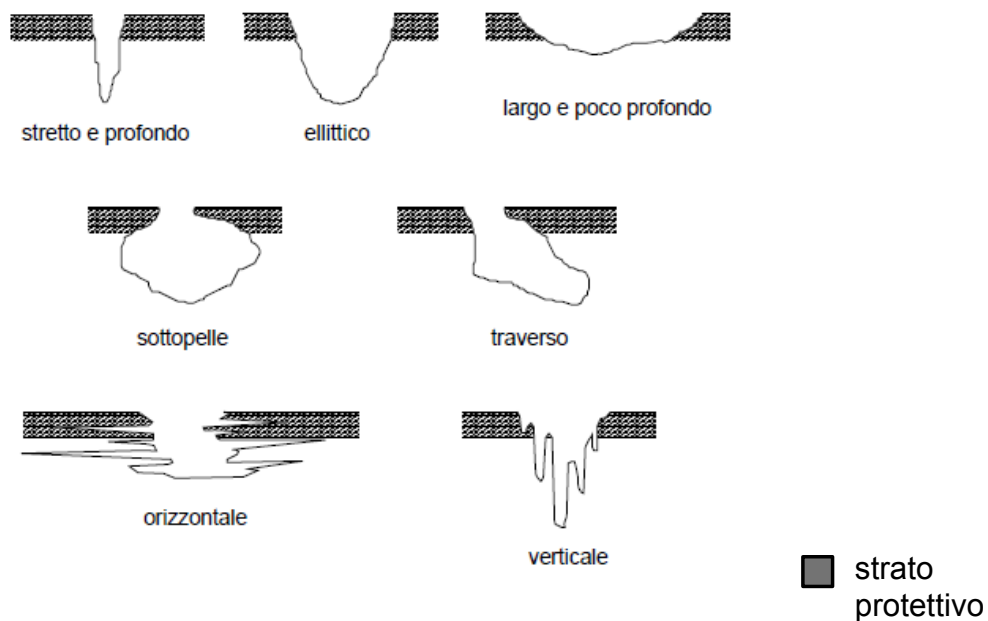


→ progressiva acidificazione

2. il campo elettrico in soluzione che si instaura tra area anodica e area catodica determina un flusso per migrazione di ioni: i **Cl⁻ (aggressivi!)** in particolare si muovono dall'esterno verso l'interno del pit (attratti dalle cariche (+) in via di formazione)

60

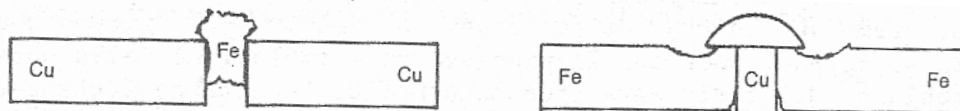
Corrosione per PITTING: morfologie



Corrosione GALVANICA

Corrosione in un sistema costituito da due metalli di diversa nobiltà posti a **contatto** tramite elettrolita, sui quali avviene **una sola reazione catodica** (es. riduzione O_2) → procederà solo il processo anodico termodinamicamente favorito.

COPPIA GALVANICA { **Metallo meno nobile: area anodica → si corrode**
Metallo + nobile: area catodica → non si corrode



N.B. se area anodica << area catodica
→ attacco corrosivo molto maggiore, perché concentrato!!

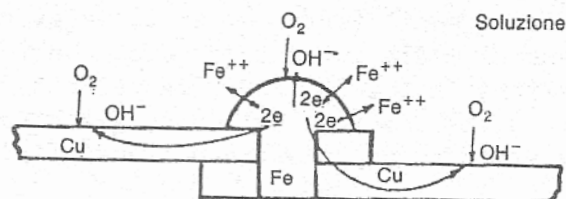
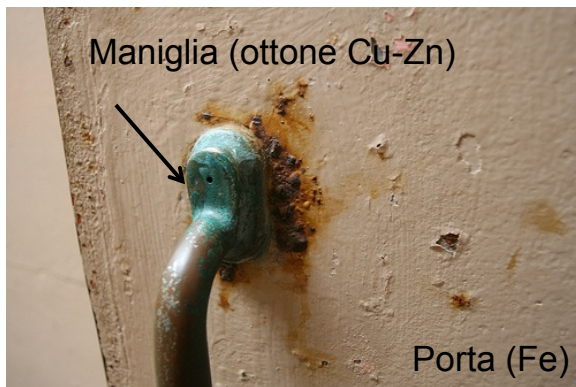
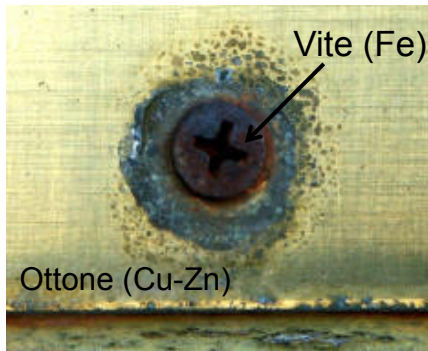
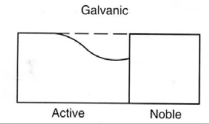
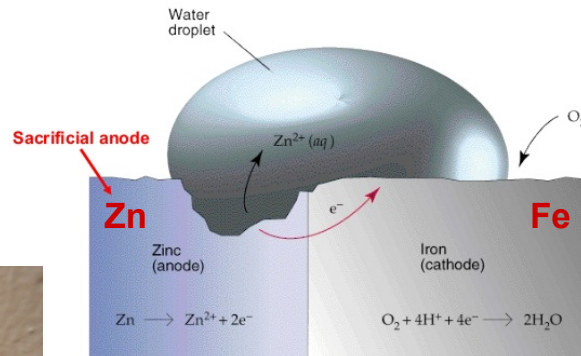


Fig. 7.5. Riduzione catodica dell'ossigeno su ferro e rame e dissoluzione del solo ferro. E' il classico esempio della corrosione galvanica di un chiodo di ferro su una piastra di rame.

Corrosione GALVANICA



Preventing the Corrosion of Iron (cathodic protection/sacrificial anode)



Gli effetti della corrosione galvanica possono essere sfruttati per **proteggere i metalli con anodi sacrificali** (a bassa nobiltà) → **protezione catodica**

30/04/16

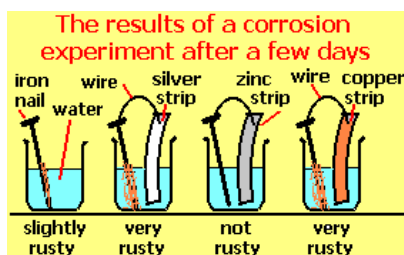
C.Martini – 1. Corrosione

63

Corrosione GALVANICA

POTENZIALI STANDARD DI OSSIDORIDUZIONE, E°

Serie elettrochimica degli elementi

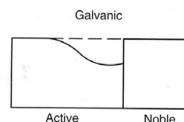


Nobiltà elettrochimica ↑

REAZIONE	E° (V)
$Au^{+++} + 3e \rightarrow Au$	1,498
$Cl_2 + 2e \rightarrow 2Cl^{-}$	1,359
$Cr_2O_7^{--} + 14H^{+} + 6e \rightarrow 2Cr^{+++} + 7H_2O$	1,33
$O_2 + 4H^{+} + 4e \rightarrow 2H_2O$	1,229
$Pt^{+++} + 2e \rightarrow Pt$	1,2
$Ag^{+} + e \rightarrow Ag$	0,799
$Hg_2^{++} + 2e \rightarrow 2Hg$	0,792
$Fe^{+++} + e \rightarrow Fe^{++}$	0,771
$O_2 + 2H_2O + 4e \rightarrow 4OH^{-}$	0,401
$Cu^{++} + 2e \rightarrow Cu$	0,337
$Sn^{++++} + 2e \rightarrow Sn^{++}$	0,14
$2H^{+} + 2e \rightarrow H_2$	0,000
$Pb^{++} + 2e \rightarrow Pb$	-0,126
$Sn^{++} + 2e \rightarrow Sn$	-0,140
$Ni^{++} + 2e \rightarrow Ni$	-0,23
$Cd^{++} + 2e \rightarrow Cd$	-0,402
$Fe^{++} + 2e \rightarrow Fe$	-0,440
$Cr^{+++} + 3e \rightarrow Cr$	-0,74
$Zn^{++} + 2e \rightarrow Zn$	-0,763
$Al^{+++} + 3e \rightarrow Al$	-1,66
$Mg^{++} + 2e \rightarrow Mg$	-2,37
$Na^{+} + e \rightarrow Na$	-2,698

30/04/16

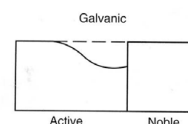
Corrosione GALVANICA



Metallo	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
1 Oro, platino, rodio e argento	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
2 Monel, Inconel, Haslelloy	B	-	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A
3 Cupronichel, leghe per saldatura all'argento, bronzi all'alluminio, bronzi allo stagno, bronzo al piombo		B/C	-	A	A	A	A	A	A	A	B/C	B	A	B/C	B/C	A
4 Rame, ottone, alpacca	C	B/C	B/C	-	B/C	B/C	A	A	A	A	B/C	B/C	A	B/C	B/C	A
5 Nichel	C	B	A	A	-	A	A	A	A	A	B/C	B/C	A	B/C	B/C	A
6 Piombo, stagno, leghe per saldatura allo stagno	C	B/C	B/C	B/C	B	-	A/C	A	A/C	A	B/C	B/C	B/C	B/C	B/C	A
7 Acciaio e ghisa	C	C	C	C	C	C	-	A	A	A	C	C	C	C	C	B
8 Cadmio	C	C	C	C	C	B	C	-	A	A	C	C	C	C	C	B
9 Zinco	C	C	C	C	C	B	C	B	-	A	C	C	C	C	C	C
10 Magnesio, leghe di magnesio	D		D	D	D	C	D	B/C	B/C	-	C	C	C	C	C	B/C
11 Inox Cr-Ni 18/8	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A	A	A
12 Inox 18 Cr -2% Ni	C	A/C	A/C	A/C	A	A	A	A	A	A	A	-	A	A	A	A
13 Inox 13% Cr	C	C	C	C	B/C	A	A	A	A	A	C	C	-	C	C	A
14 Cromo	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-	A
15 Titanio	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	A	-
16 Alluminio e leghe di alluminio	D	C	D	D	C	B/C	B/C	A	A	A	B/C	B/C	B/C	B/C	C	-

Scala di pericolosità dei vari accoppiamenti metallici secondo **Evans & Rance**: influenza trascurabile (A), leggera (B), forte in ambienti aggressivi (C), forte anche in ambienti blandamente corrosivi (D)

Corrosione GALVANICA



Fattori principali che regolano la corrosione galvanica:

1. differenza tra la **nobiltà pratica** dei due metalli accoppiati in un dato ambiente;
2. proprietà catalitiche del **metallo più nobile** nei confronti della **reazione catodica** (=riduzione dell'ambiente),
3. **conducibilità elettrica** dell'elettrolita,
4. **rapporto tra le aree** dei due metalli accoppiati, effettivamente funzionanti da anodo e da catodo
 → *situazione molto sfavorevole se il meno nobile occupa un'area limitata.*

Corrosione GALVANICA: effetti ambientali

In condizioni di contatto fra metalli diversi, l'effetto di aumento della velocità di corrosione del metallo meno nobile è regolato anche dalla **conducibilità dell'ambiente** ed è tanto maggiore quanto più la conducibilità è elevata.

ambiente di alta resistività



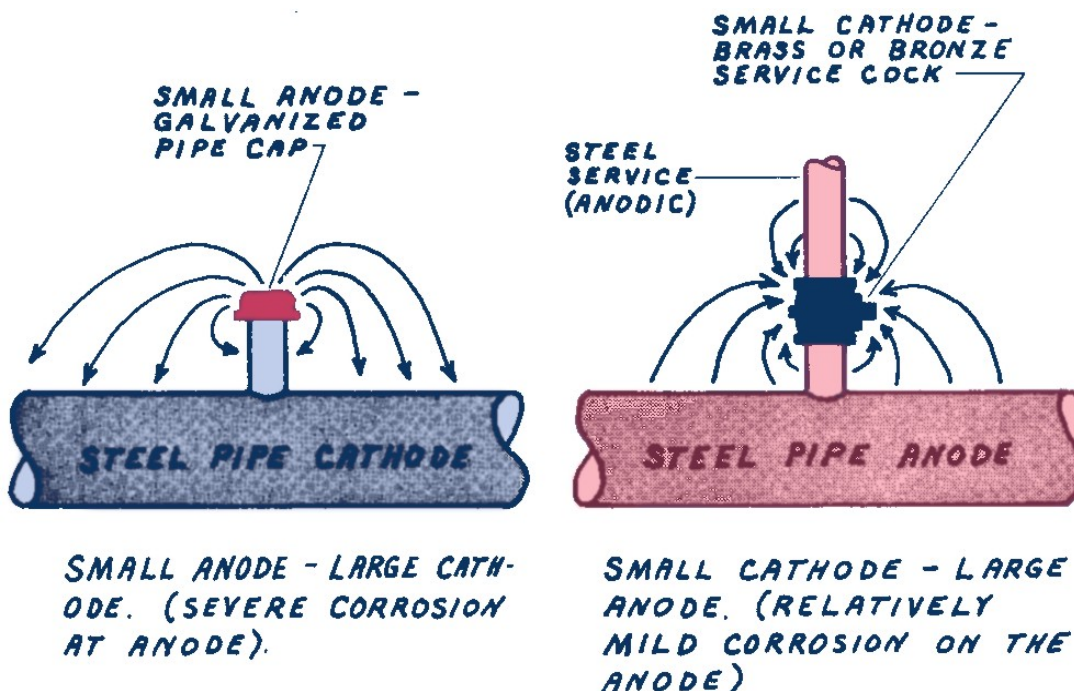
Negli ambienti resistivi, l'attacco corrosivo per effetto dell'accoppiamento galvanico è **localizzato e circoscritto** alle zone dove i due metalli sono vicini tra loro.

ambiente di bassa resistività

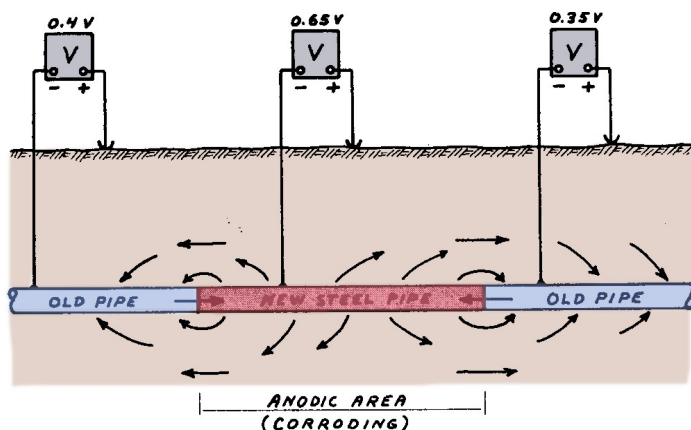


In ambienti a conducibilità elevata, (ad es. in acqua di mare) **l'effetto si estende** anche alle aree geometricamente separate.

Corrosione GALVANICA: effetti dimensionali



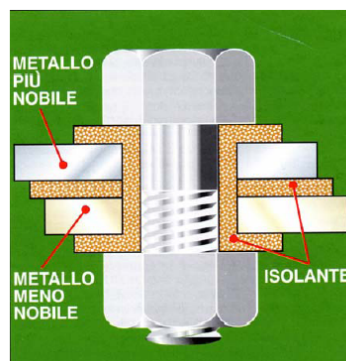
Corrosione GALVANICA



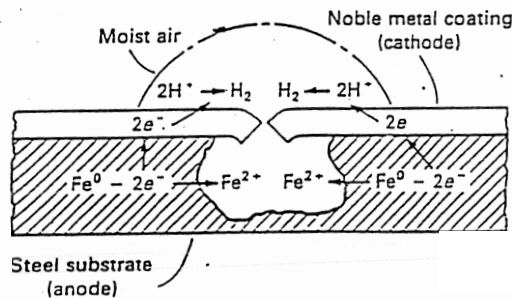
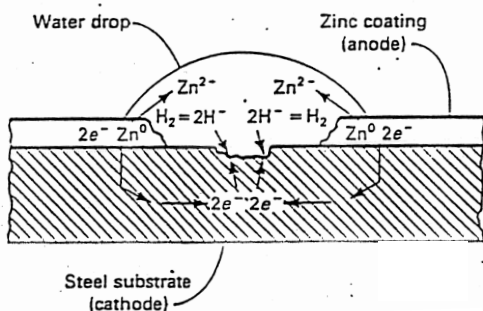
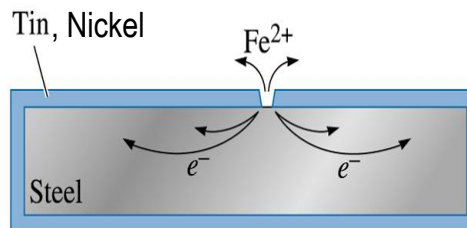
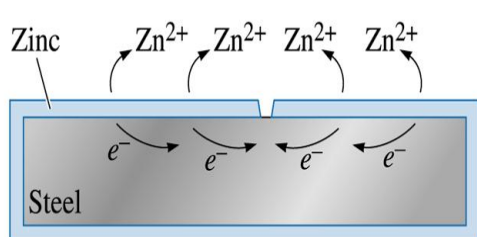
L'accoppiamento dello stesso materiale a tempi diversi di stabilizzazione in ambiente può portare a effetti di corrosione galvanica: il materiale "nuovo", non protetto da una patina stabile, risulta sacrificale rispetto a quello "vecchio"

Protezione dalla corrosione galvanica

Se non è possibile cambiare materiale, è necessaria l'interposizione di **materiali isolanti**, per realizzare il collegamento meccanico senza contatto elettrico. Nel caso di tubazioni si ricorre a flange isolanti con interposizione di guarnizione plastica o elastomerica e rondelle/manicotti isolanti su tutti i tiranti.



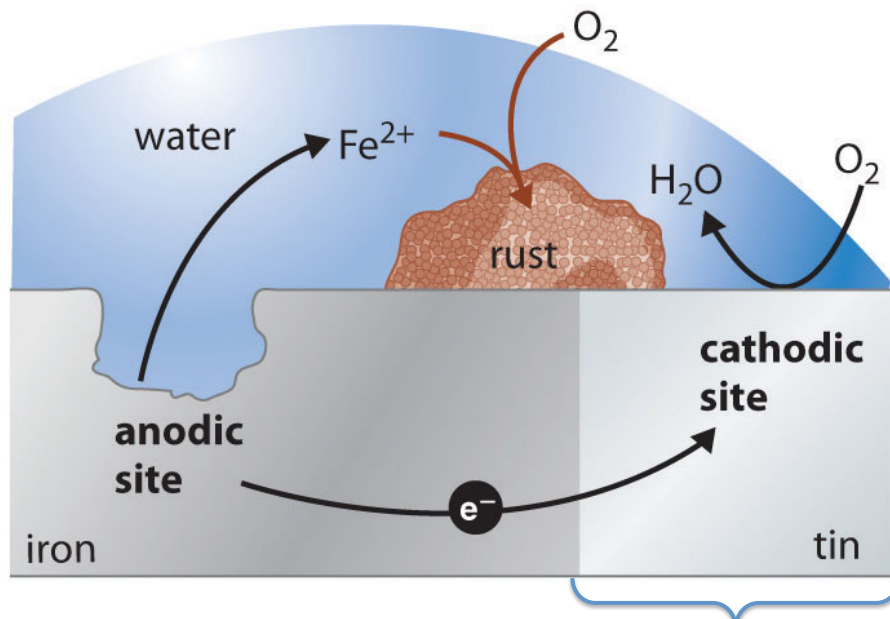
Corrosione GALVANICA: materiali rivestiti



- (1) Rivestimento meno nobile del substrato ($E_R < E_S$) (2) Rivestimento più nobile del substrato ($E_R > E_S$)

→ (2) più protettivo di (1) in un dato ambiente, ma pericoloso se non integro: l'area scoperta (piccola A → alta i → alta v_{corr}) diventa anodica con alta velocità di corrosione

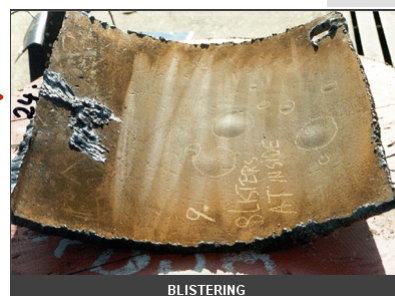
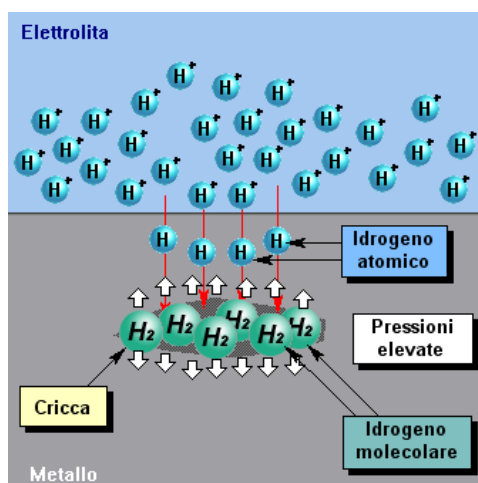
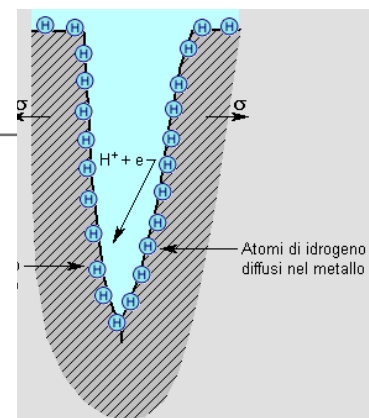
Corrosione GALVANICA: materiali rivestiti



Rivestimento in stagno (più nobile di Fe in ambiente contenente O_2)

Infragilimento da Idrogeno

Atomi di H diffusi nel metallo tendono a concentrarsi nelle zone dove c'è più spazio → apice della cricca, dove la struttura cristallina è più dilatata per effetto dello sforzo.



La formazione di idrogeno molecolare (H_2) a partire da idrogeno atomico (H) porta ad un aumento di volume che favorisce la propagazione di cricche.

Protezione dalla Corrosione

Metodi di Protezione:

Indispensabile monitoraggio!
→ **manutenzione**

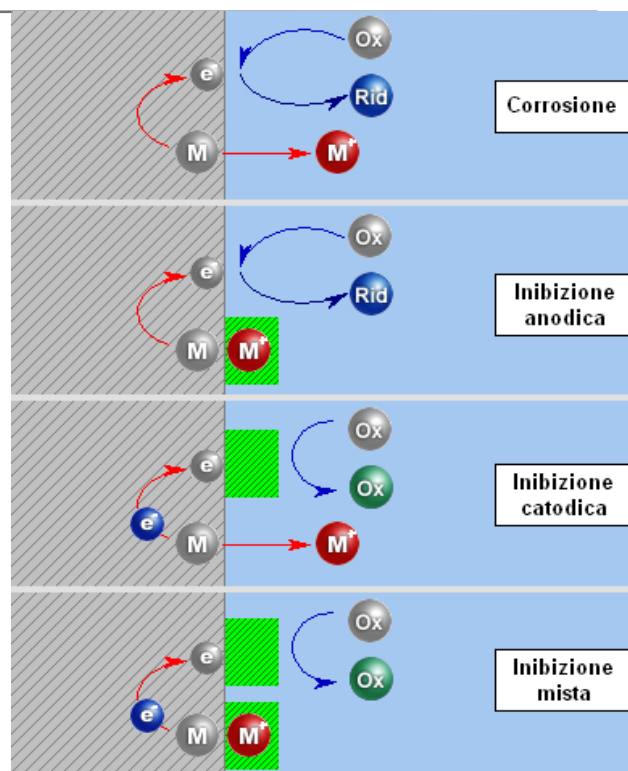
- Protezione attiva (inibitori di corrosione, passivanti, filmanti)
- Protezione passiva (rivestimenti barriera)
- Protezione catodica/anodica

Metodi di Protezione: INIBITORI

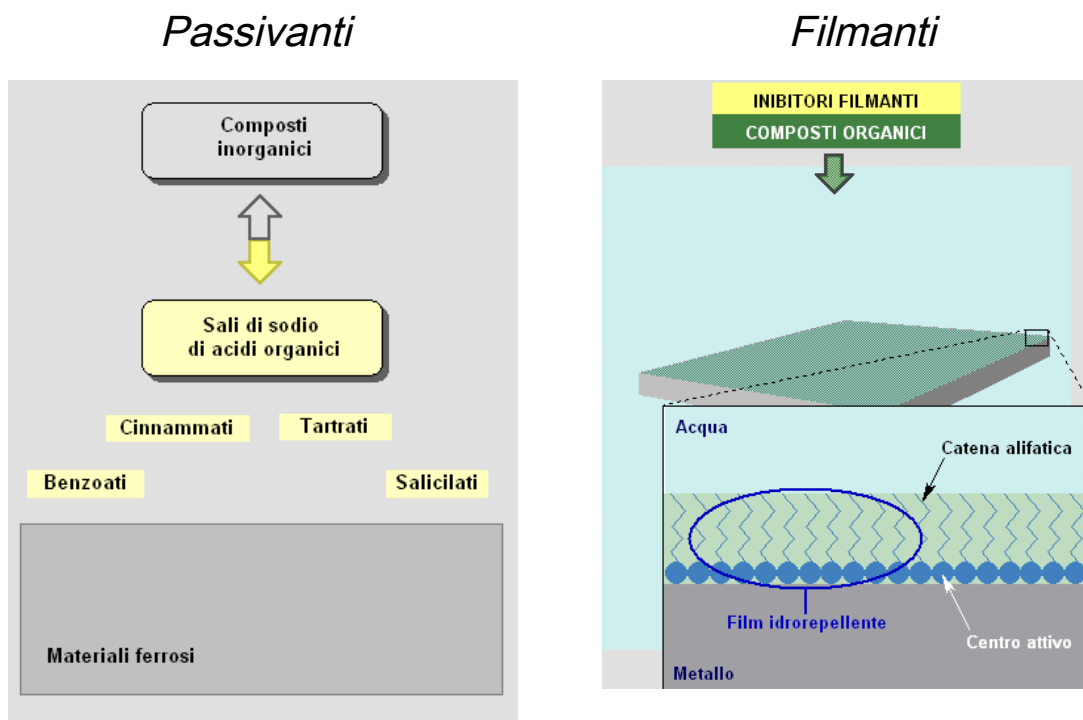
Inibitori anodici: ostacolano processi in aree anodiche (=dissoluzione metallo), promuovendo la formazione di uno **strato passivo** di ossidi del metallo base, es. **cromati**, nitriti, molibdati...

Inibitori catodici: ostacolano processi in aree catodiche (=riduzione ambiente), es. inibitori organici...

Inibitori misti: polifosfati, sali di Zn...



Metodi di Protezione: INIBITORI



30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

75

Metodi di Protezione: STRATI BARRIERA

Protezione PASSIVA: realizzazione di una **barriera fisica** di isolamento del metallo dall'ambiente

- Rivestimenti metallici
- Rivestimenti inorganici
- Pitture
- Rivestimenti organici a spessore

NB: molto pericoloso se la barriera si interrompe
(→ *corrosione localizzata con piccole aree anodiche*)

Il primo rivestimento

Allora Dio disse a Noè: <<Farai un'arca di legno di cipresso e la spalmerai di bitume dentro e fuori>>

Genesi, 6, 13.

Strati spessi, continui, aderenti

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

76

RIVESTIMENTI metallici: materiali

- Zinco
- Stagno
- Nichel
- Cromo
- Rame
- Metalli preziosi (oro, rodio)



→ Strati depositati prevalentemente da **soluzione acquosa** ($T < 100^\circ\text{C}$), a medio spessore ($10-100 \mu\text{m}$)

- **Riporti saldati** (es. strato di acciaio inox su acciaio comune) / **termospruzzati** ad alto spessore ($> 100 \mu\text{m}$)

Rivestimenti METALLICI anti-corrosione

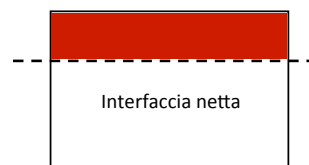
Tab.2.VII - Rivestimenti protettivi

Metodo di protezione	Vantaggi	Limitazioni	Applicazioni tipiche	Costo relativo
Elettrodeposizione (Zn, Cd, Ni, Cr, Sn, Ag, Cu, Au,...)	Ampia gamma di rivestimenti e di bagni Processi sia continui che discontinui Bassi costi di impianto e di esercizio	L'uniformità di spessore del rivestimento dipende dal tipo di bagno e dalla geometria del pezzo L'adesione dipende dal grado di preparazione della superficie	Protezione e finitura estetica di strutture e componenti per esterni e per ambienti poco corrosivi Applicazione di strati conduttivi su componenti elettronici	Medio (dipende dal tipo di metallo depositato)
Deposizione chimica (Ni, Co, Cu, Au)	Grande uniformità di spessore del rivestimento Possibilità di rivestire materiali non conduttori	Gamma limitata di materiali depositabili Alto costo e bassa efficienza dei bagni	Protezione di componenti in ambienti moderatamente aggressivi Dischi rigidi di memoria	Elevato
Deposizione da metallo fuso (Zn, Al, Zn-Al, Sn, Sn-Pb)	Alta velocità di deposizione Legame metallurgico con il sostrato Processo sia continuo che discontinuo	Si possono depositare solo metalli a basso punto di fusione Difficoltà di controllo dello spessore Alti costi energetici	Protezione di strutture e componenti d'acciaio in ambienti naturali	Basso
Metallizzazione diffusiva: alluminizzazione, cromizzazione, silicizzazione,	Legame metallurgico con il sostrato Formazione di strati superficiali di leghe resistenti all'ossidazione a caldo	Bassa velocità di deposizione Alti costi energetici Forte riscaldamento del componente trattato	Protezione di componenti in acciaio e super-leghe in ambienti corrosivi ad caldo	Da medio a elevato
Deposizione per spruzzatura termica (Zn, Al, Zn-Al, acciaio inox, ...)	Processo applicabile a manufatti in opera Elevati spessori di rivestimento	Bassa velocità di deposizione Limitazioni di forma del componente da rivestire Rivestimento poroso	Protezione e manutenzione di manufatti in opera	Da basso a medio

Metodi di Protezione: RIVESTIMENTI inorganici

- 1. Fosfatazione
 - 2. Cromatazione
 - 3. Ossidazione anodica
- } 1-3: Metodi di
CONVERSIONE
("passivazione
artificiale")

- 4. Termospruzzatura
 - 5. Smaltatura (strato vetroso)
- } 4-5: Strati spessi di
SOVRAPPOSIZIONE
("overlay")



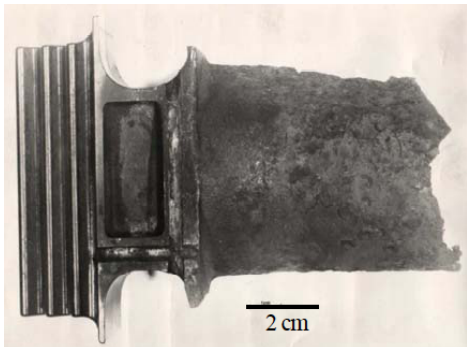
Rivestimenti INORGANICI anti-corrosione

Tab.2.VIII – Trattamenti superficiali e rivestimenti protettivi

Metodo di protezione	Vantaggi	Limitazioni	Applicazioni tipiche	Costo relativo
Fosfatazione (su acciaio, ghisa, Zn, Al e Cd)	Bassi costi di impianto e di processo Strato aderente e adatto a legare lubrificanti e rivestimenti polimerici Strato isolante	Strato sottile, poroso e friabile Protezione adeguata solo a seguito di sigillatura con olii o cere	Protezione solo temporanea dalla corrosione atmosferica Trattamento di preparazione alla verniciatura Abbassamento del coefficiente d'attrito	Basso
Cromatazione (su Zn, Al, Cd, Ag e leghe di Cu)	Bassi costi di impianto e di processo Strato aderente, protettivo e decorativo Capacità di legare rivestimenti polimerici	Pellicola sottile e microfessurata Scarsa resistenza all'usura Presenza di Cr-VI	Protezione dalla corrosione atmosferica Trattamento di preparazione alla verniciatura	Basso
Ossidazione (su acciaio, Al, Mg e Ti)	Strato aderente protettivo e decorativo Buona resistenza all'usura abrasiva	Su acciaio protezione adeguata solo dopo impregnazione con olii o cere	Protezione dalla corrosione e finitura estetica Miglioramento di resistenza all'abrasione Resistenza elettrica	Medio
Verniciatura e plasticatura (strati termoplastici e termiindurenti)	Facilità di applicazione e di manutenzione Grande varietà di rivestimenti per ogni applicazione	Il grado di protezione è proporzionale al costo del rivestimento Non hanno comportamento sacrificale Molti rivestimenti richiedono un trattamento di cottura	Protezione di manufatti esposti a vari ambienti corrosivi, di strutture immerse o interrato Finitura estetica	Da basso a elevato
Smaltatura ceramica (su acciaio, ghisa, Al e metalli preziosi)	Massima resistenza a corrosione, grande pulibilità e igienicità Elevata durezza superficiale e capacità di isolamento elettrico	Il metallo da rivestire deve essere resistente alle alte T di cottura dello smalto Il rivestimento è fragile e soggetto a scheggiature Non ha comportamento sacrificale	Protezione di componenti per impianti chimici, attrezzature sanitarie e apparecchiature domestiche Protezione di componenti esposti alle intemperie Finitura estetica	Da medio a elevato

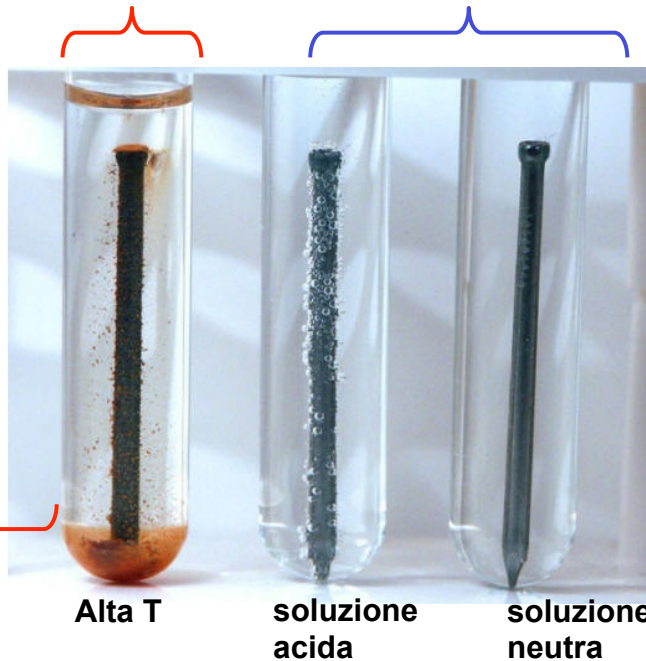
Corrosione a secco (o ad alta T)

CORROSIONE A SECCO CORROSIONE A UMIDO



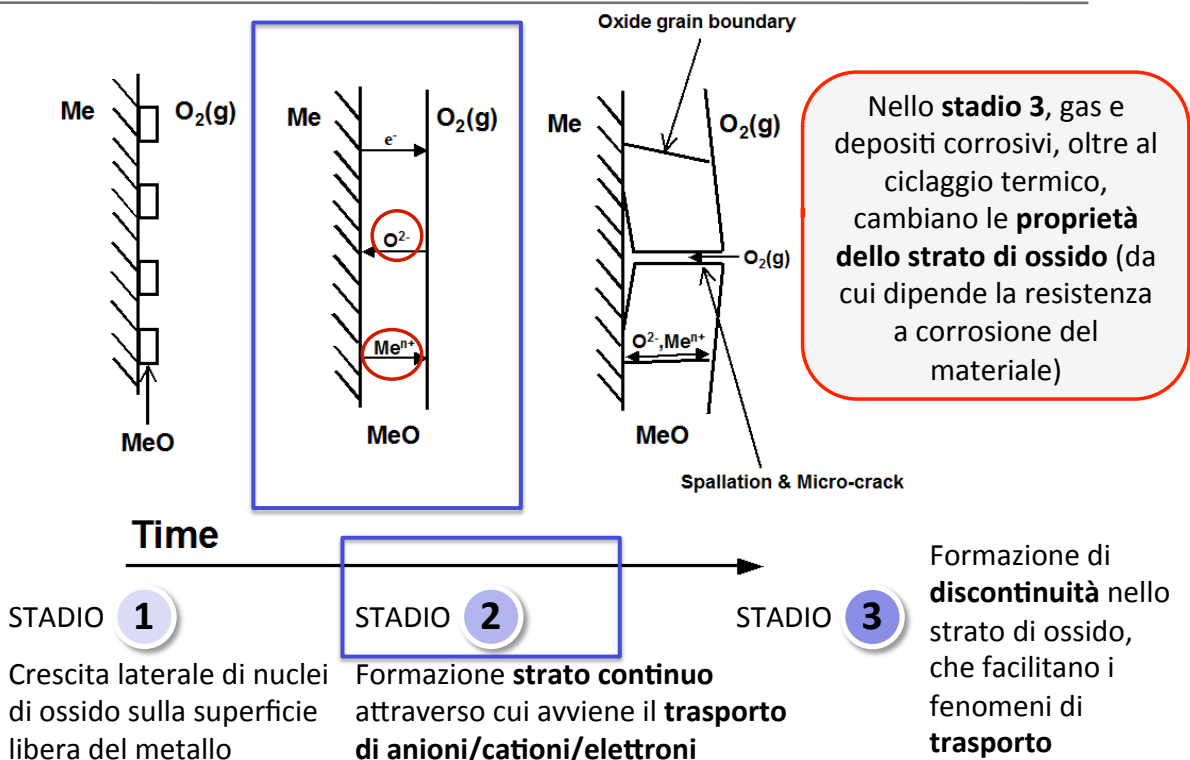
Corrosione (a caldo) di una paletta di una turbina gas

Alta T

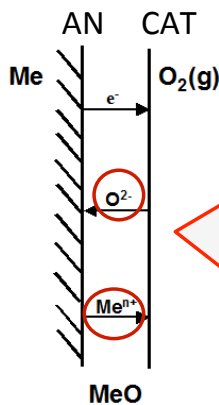


www.corrosion-doctors.org

Corrosione a secco: meccanismi di ossidazione



Corrosione a secco: meccanismi di ossidazione



STADIO **2**

Nello stadio 2, l'ossido cresce grazie a:

- **reazioni di ossido-riduzione** che hanno luogo alle interfacce metallo-ossido (reazione anodica) e ossido-atmosfera (reazione catodica).
- **trasporto** degli elettroni dall'area anodica a quella catodica e trasporto di materia (ioni Me^{n+} , O^{2-}) attraverso l'ossido MeO_x in via di formazione

NB: diversamente dal caso di corrosione a umido, dove è presente un film di acqua condensata sulla superficie del metallo, qui il **trasporto di elettroni e di materia si svolge esclusivamente attraverso l'ossido MeO_x**

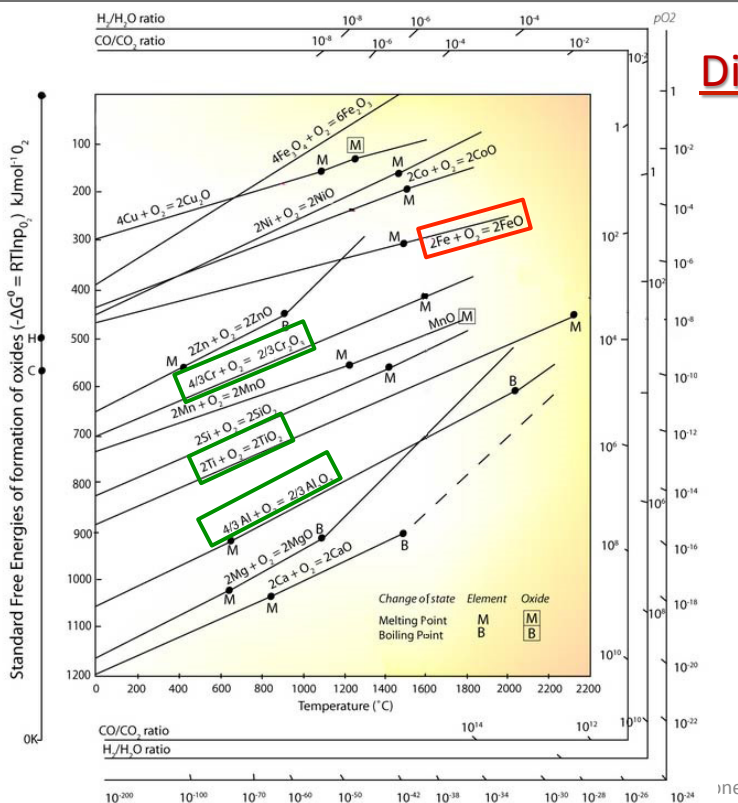
→ dato che il processo corrosivo richiede una **conducibilità sia ionica che elettronica** (ad alta T, le reazioni catodiche ed anodiche sono veloci quindi non cinematicamente limitanti, mentre lo è il trasporto di materia), un ossido poco conduttore (es. Al_2O_3) risulta protettivo!

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

83

Corrosione a secco: TERMODINAMICA



Diagrammi di Ellingham

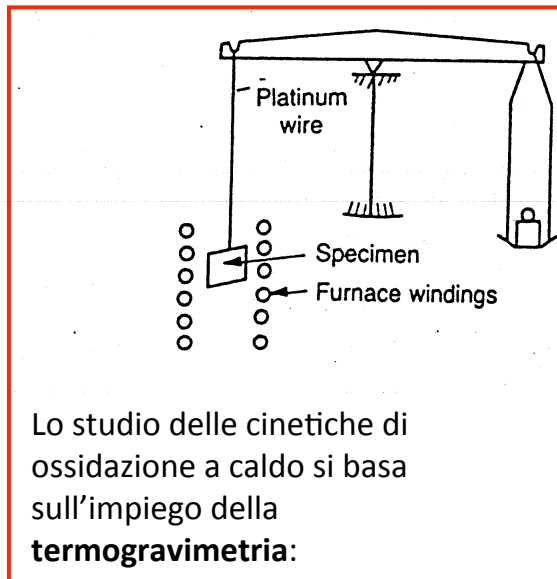
→ Esprimono la tendenza termodinamica all'ossidazione (ΔG_{OX}) al variare della **temperatura**

(ΔG di formazione dell'ossido basso = ossido stabile)

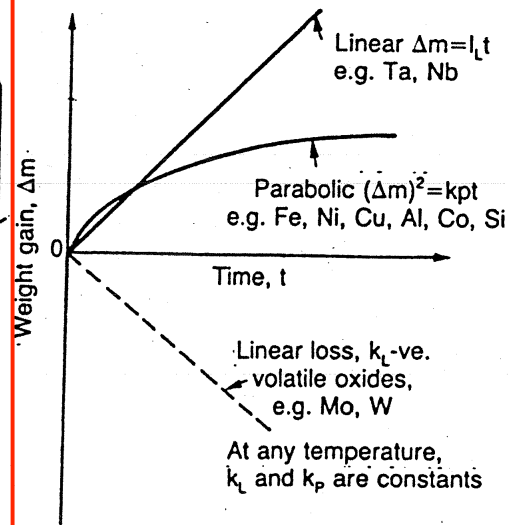
→ vedi *Ti*, *Al*, *Cr*

84

Corrosione a secco: CINETICA



Lo studio delle cinetiche di ossidazione a caldo si basa sull'impiego della **termogravimetria**:



→ Curve "variazione di peso" vs. "tempo" (a una data Temperatura)

Corrosione a secco: CINETICA

A caldo, si osservano, in generale, due principali tipi di comportamento:

a) ossidazione con legge lineare:

$$\Delta m = k_L t$$

← Δm : variazione di massa
← t : tempo

dove k_L è la costante cinetica.

Se l'ossido resta aderente al metallo, Δm e k_L sono >0 : per alcuni materiali come, per esempio, W e Mo, l'ossido sublima e quindi $k_L < 0$ (=perdita di massa).

b) ossidazione con legge parabolica:

$$\Delta m = k_p t^{1/2}$$

$$X = K \cdot (D \cdot t)^{1/2}$$

analogia con la legge Fick

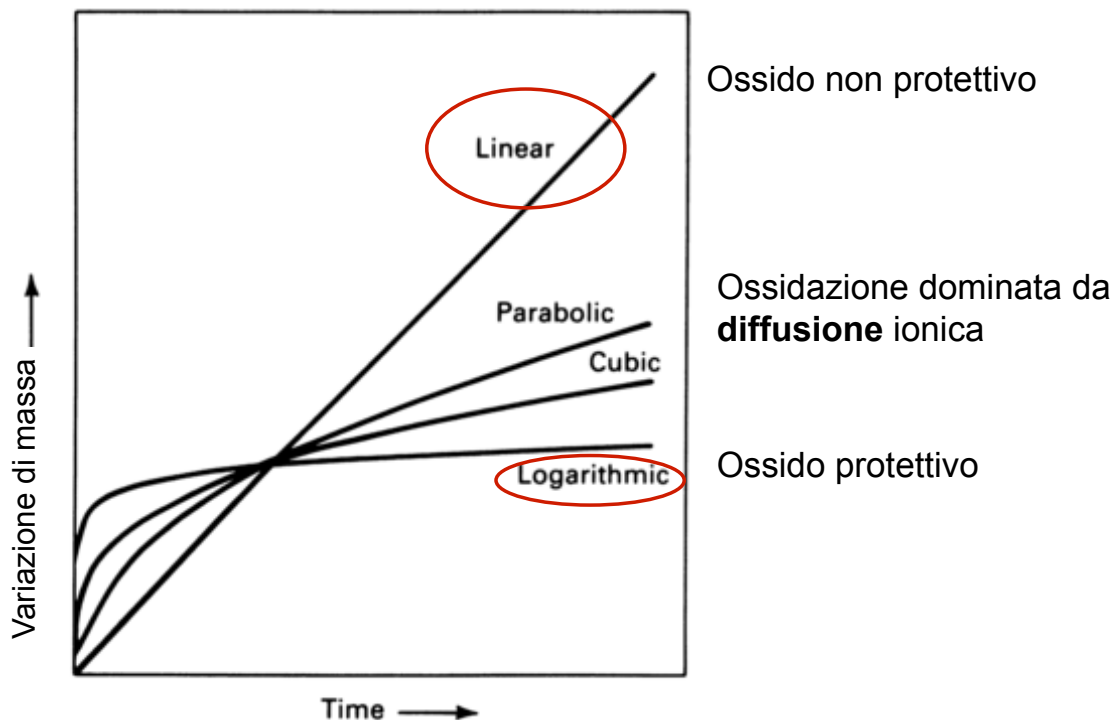
dove k_p è una nuova costante cinetica (sempre >0).

Le costanti cinetiche k_i seguono comunque una legge tipo Arrhenius:

$$(k \propto \exp(-E_{att}/(RT)))$$

→ la velocità di ossidazione aumenta esponenzialmente al crescere della temperatura T

Corrosione a secco: CINETICA



30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

87

Meccanismi di ossidazione: legge lineare

Il meccanismo diffusivo non spiega l'ossidazione con legge lineare, caratteristica di molti metalli refrattari e dei metalli alcalini e alcalino-terrosi.

→ L'ossidazione con legge lineare si verifica quando l'ossido non è sufficientemente protettivo (discontinuo o instabile meccanicamente/fisicamente).

Metalli refrattari: velocità di ossidazione costante e molto elevata, dato che i rispettivi ossidi (es. MoO_3 e WO_3) sono **volatili** e quindi scompaiono subito dopo la loro formazione, lasciando scoperta (=non protetta) la superficie metallica.

Quando l'ossido non sublima, l'ossidazione può ugualmente procedere a velocità costante, dopo un eventuale breve stadio di tipo parabolico, se esso si fessura o si distacca dal metallo base; questi **cedimenti di tipo meccanico** (*breakaway corrosion*, ad es. **Zr**) si verificano quando il volume specifico dell'ossido V_{OX} è molto diverso da quello del metallo base V_{M} .

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

88

Meccanismi di ossidazione: legge lineare

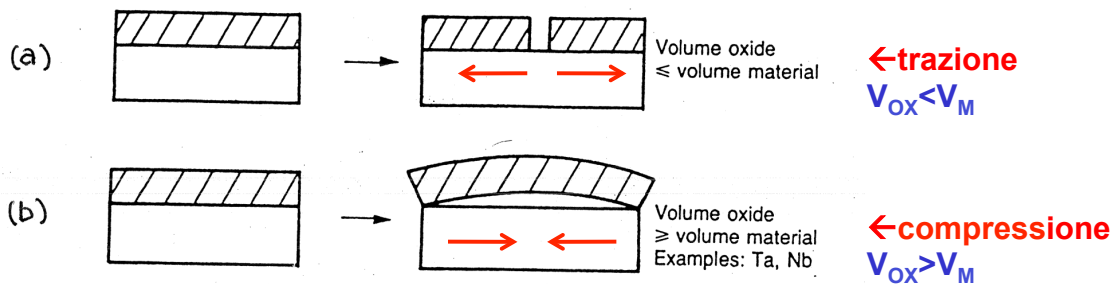


Fig. 2.51 - Fessurazione o distacco dello strato di ossido nell'ossidazione con legge lineare

Se $V_{OX} < V_M$, lo strato di ossido è sottoposto a sforzi di **trazione** che, oltre un certo spessore, ne provocano la frattura → attraverso le fessure passanti così generate, le molecole di O_2 raggiungono facilmente il metallo sottostante ossidandolo come se non fosse protetto.

Lo stesso discorso vale quando $V_{OX} > V_M$; in questo caso, lo strato di ossido viene a trovarsi in uno stato di **compressione** e, al crescere dello spessore, può staccarsi dal sostrato, facendogli mancare la sua azione protettiva.

Rapporto di Pilling-Bedworth (p_v)

Il rapporto $p_v = V_{OX}/V_M$ (rapporto dei **volumi molari** di ossido e metallo usato per formare l'ossido) viene definito *rapporto di Pilling-Bedworth*;

$$p_v = \frac{P_{mol}/densità_{ox}}{(P_{mol}/densità)_{Met} \cdot n. \text{ atomi di metallo nell'ossido}}$$

→ la cinetica risulta **lineare** quando $p_v < 0.8$ (porosità, tensioni di trazione) o > 2 (distacco, tensioni di compressione).

→ Il rapporto p_v può assumere diversi valori per i diversi elementi, che (solo indicativamente) possono essere correlati alle proprietà dello strato di ossido.

Rapporto di Pilling-Bedworth

Tab. 10.1 – Rapporto fra il volume dell'ossido e il volume del metallo (da N.D. TOMASHOV).

Caratteristiche di ossidazione del metallo	Metallo	Ossido	Rapporto di PILLING-BEDWORTH
Metalli ossidabili con strato di ossido poroso	Potassio	K ₂ O	0.45
	Sodio	Na ₂ O	0.55
	Litio	Li ₂ O	0.57*
	Calcio	CaO	0.64
	Bario	BaO	0.67
	Magnesio	MgO	0.81
Metalli più resistenti con strato di ossido compatto	Cerio	CeO	1.16*
	Cadmio	CdO	1.21
	Germanio	GeO ₂	1.23
	Alluminio	α-Al ₂ O ₃	1.28
	Piombo	PbO	1.31
	Stagno	SnO ₂	1.32
	Torio	ThO ₂	1.35
	Titanio	Ti ₂ O ₃	1.48
	Zinco	ZnO	1.55
	Zirconio	ZrO ₂	1.56
	Argento	Ag ₂ O	1.59*
	Palladio	PdO	1.60*
	Rame	Cu ₂ O	1.64
	Nickel	NiO	1.65
	Berillio	BeO	1.68
	Ferro	FeO	1.77
	Manganese	MnO	1.79*
	Silicio	SiO ₂	1.88
	Uranio	UO ₂	1.94
Cobalto	CoO	1.99*	
Cromo	Cr ₂ O ₃	2.07	
Ferro	Fe ₂ O ₄	2.10	
Metalli con strato di ossido che si distacca	Ferro	Fe ₂ O ₃	2.14
	Silicio	SiO ₂	2.27*
	Tantalio	Ta ₂ O ₅	2.33*
	Antimonio	Sb ₂ O ₅	2.35*
	Niobio	Nb ₂ O ₅	2.61*
	Vanadio	V ₂ O ₅	3.25
	Molibdeno	MoO ₃	3.27
Tungsteno	WO ₃	3.35	

0÷1: poroso (non protettivo)
(tensionato a trazione)

1÷2: protettivo
(leggermente tensionato a compressione)

>2: non protettivo
(eccessivamente tensionato a compressione → spalling)

* da B. CHALMER

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

91

Corrosione a secco: ossido protettivo

Caratteristiche di un **ossido protettivo** (es. ossido che si forma sulle leghe resistenti all'ossidazione a caldo):

- **Continuo** (non poroso, non polverulento)
- **Sottile e a crescita lenta** → **compatto**
- **Aderente** (anche a seguito di shock termici → coeff. espansione termica simile a substrato)
- **Bassa tensione di vapore** alla temperatura di lavoro (es.: diversamente da MoO₃, che tende a sublimare)
- **Alta temperatura di fusione** (es.: diversamente da V₂O₅ che fonde a 690°C)

30/04/16

C.Martini – 1. Corrosione

92

Corrosione a secco: metodi di protezione/1

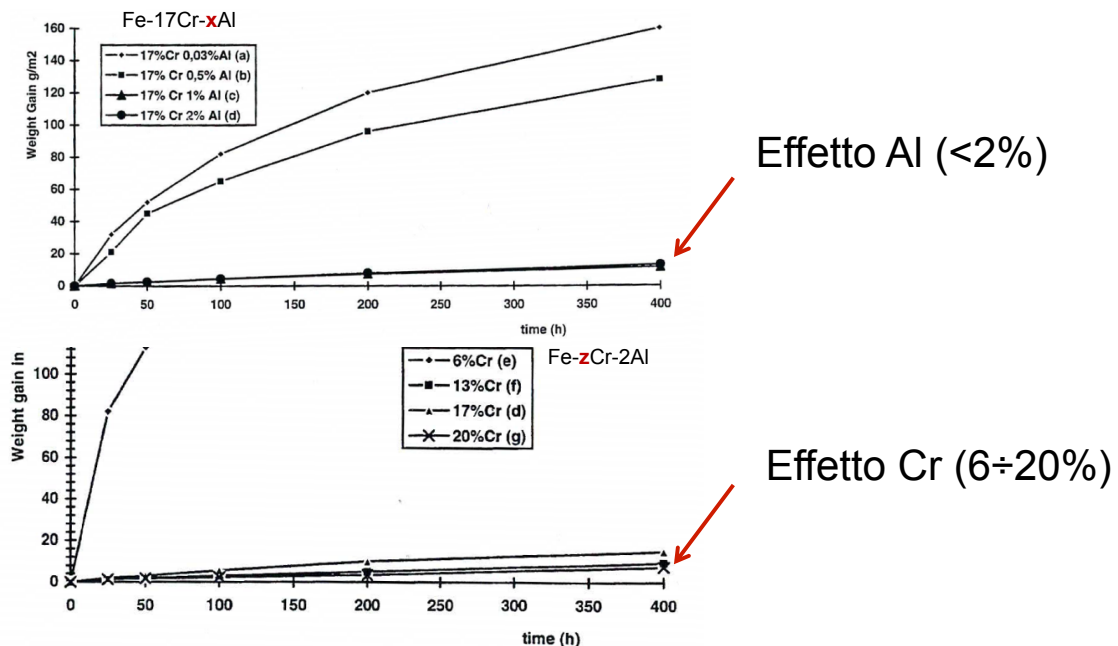
→ **Modificare la lega introducendo alliganti più ossidabili**, in grado di formare una pellicola continua di un ossido più protettivo (*vantaggio*: la pellicola di ossido si rigenera continuamente nelle zone in cui si danneggia). Esempi:

- Ossidazione del ferro:
 - Con + 20% **Cr** rallenta di circa 100 volte
 - Con + 5% **Al** e **Si** rallenta di 20-30 volte
- Cu può essere protetto per alligazione con Al (bronzi all'alluminio)
- Piccole aggiunte di Al o Si prevengono l'annerimento di Ag ad opera di H₂S

Gli **alliganti tipici che aumentano la resistenza all'ossidazione a caldo** sono **Cr, Al, Si** (sia per acciai che per leghe Cu o altre leghe metalliche)

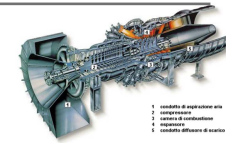
Corrosione a secco: metodi di protezione/1

Modificare la lega introducendo alliganti più ossidabili permette di formare una pellicola protettiva autocatrizzante (*self-healing*): **lega Fe, 1000°C in aria**



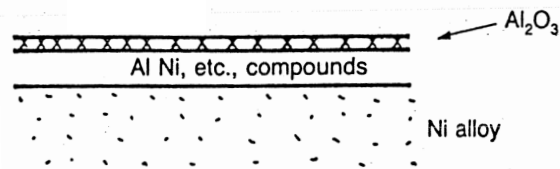
Corrosione a secco: metodi di protezione/2

→ Trattamenti termochimici di diffusione



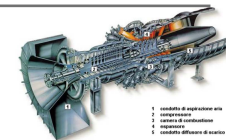
• **Applicazione:** Palette di turbine per motori a reazione in superlega di Ni (operano a circa 950°C: a questa T il metallo si ossida fino ad una profondità di circa 0.1 mm in sole 600h=25d).

1. Alluminizzazione (trattamento termochimico di diffusione ad alta T: 1040-1120°C) → si formano strati di **50-75 μm** a base di **intermetallici CoAl o NiAl**, che resistono all'ossidazione formando uno strato esterno di **Al₂O₃** protettiva



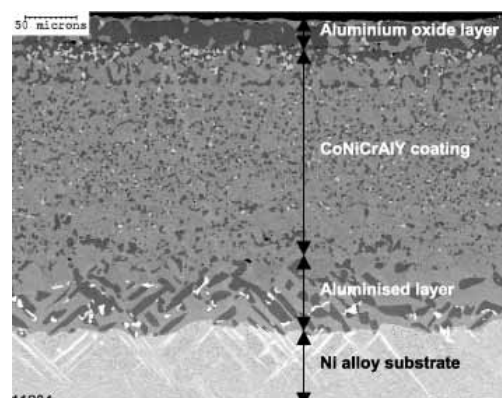
Corrosione a secco: metodi di protezione/2

→ Deposizione di rivestimenti



• **Applicazione:** Palette di turbine per motori a reazione in superlega di Ni (operano a circa 950°C: a questa T il metallo si ossida fino ad una profondità di circa 0.1 mm in sole 600h=25d).

2. Strati spessi (>200 μm) di MCrAl o MCrAlY (M=Fe, Ni o Co) depositati per **termospruzzatura da polveri**, poi trattati termicamente ad alta T (1040-1120°C) per produrre una situazione analoga al caso 1 (grazie alla diffusione)



Corrosione: Riferimenti bibliografici

- G.Bianchi, F.Mazza, “Corrosione e protezione dei metalli”, AIM.
- P.Pedefferri, “Corrosione e Protezione dei Metalli”, CLUP.
- G.M. Paolucci, “Appunti dalle lezioni di Metallurgia per la laurea in Ingegneria Meccanica” Vol.1, Edizioni Libreria Progetto, Padova.
- L.L.Shreir et al., (Eds.), “Corrosion”, Vol.1, Newnes Butterworths.

- **Diagrammi di Pourbaix interattivi:**
 - <http://aluminium.matter.org.uk/content/html/ENG/default.asp?catid=178&pageid=2144416648>
 - <http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/pourbaix/index.php>
- **Diagrammi di Ellingham interattivi:**
 - http://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/ellingham_diagrams/interactive.php