

La Corrosione

Nei processi industriali si tende generalmente a sottovalutare o addirittura a non valutare per niente l'impatto che la chimica dei metalli provoca negli impianti e nelle strutture. Spesso, infatti, si trovano a diretto contatto tra di loro o in fusione e in soluzioni tra le più disparate metalli, non metalli, liquidi, composti chimici.

Il problema non è così semplice come potrebbe sembrare a prima vista o agli occhi di una persona non addetta ai lavori, ma al contrario è molto serio, merita una attenta valutazione perché potrebbe portare anche a situazioni di grave pericolo.

E' con questa tesi che si vogliono porre le basi per un approccio a questa materia, richiamando volutamente l'attenzione sulle persone che per motivi di lavoro devono trattare questi argomenti, ma anche evidenziano le particolari conclusioni e considerazioni che il mio lavoro di chimico professionista dell'industria mi ha portato a conoscere nel tempo. E' grazie a questa professione e alla passione agli studi del settore che mi ha portato a considerare con grande attenzione la casistica dei trattamenti delle acque e dei processi di corrosione e le interpretazioni a cui sono giunto sono in questo modo a disposizione di chiunque si voglia cimentare.

Alla base di tutte le considerazioni che verranno sta una operazione molto semplice. Se si immerge in acqua un pezzo di metallo puro, si verificano una serie di processi più o meno complessi. In linea di massima però, il primo di questi processi è sempre lo stesso: atomi di metallo perdono uno o più elettroni e lasciando la fase solida passano in fase liquida sotto forma di ioni positivi. Questo causa la rottura dell'equilibrio elettrico, visto che il metallo, possedendo un eccesso di elettroni acquisisce una carica negativa, mentre nel liquido si forma una nuvola ionica positiva nelle vicinanze della superficie del metallo. Questa nuvola viene mantenuta nelle vicinanze del metallo a causa delle forze elettrostatiche che intercorrono tra cariche di segno opposto. Si crea così un cosiddetto doppio strato elettrico, la cui intensità di campo dipende dalla densità della nube ionica, ossia dal numero di ioni metallici che si sono staccati dal metallo.

All'inizio questo campo è debole, ma aumenta gradualmente di intensità, tuttavia questo processo non può aumentare indefinitamente in quanto tutti gli ioni che si staccano dalla superficie metallica urtano questo campo, in modo che questo processo si autolimita.

E' a questo punto che subentra la prima intuizione in quanto mi chiedo: perché mai gli atomi di metallo abbandonano il loro posto all'interno del reticolo cristallino per passare in fase liquida?

Nei vecchi libri di chimica il problema veniva risolto attribuendo al metallo una tensione di soluzione, ma in realtà una simile definizione non spiega il fenomeno osservato in quanto si ripresenta il problema del perché i metalli sono sottoposti a questa tensione.

Per rispondere a questa domanda è necessario considerare il secondo principio della termodinamica che afferma sostanzialmente che la materia tende ad uno stato di disordine.

Lo ione è dunque sottoposto a due tendenze energetiche: lasciando il reticolo cristallino può cedere energia, urtando contro il campo elettrico della nuvola ionica esso può assorbire energia.

Finché non intervengono forme di energia esterna, gli ioni possono uscire solo fino a quando l'energia liberata dal loro distacco riesce a vincere il campo elettrico che si va costituendo. L'aumentata concentrazione della nuvola ionica crea però una situazione, in cui questa condizione non è più mantenuta e pertanto un ulteriore passaggio di ioni è reso impossibile. Da tenere presente che questi processi si susseguono con tale rapidità, che in pratica questo stato finale di equilibrio viene raggiunto istantaneamente.

Per cui si può introdurre il seguente enunciato:

Il valore della differenza di potenziale di un elettrodo metallico dipende dalla concentrazione già presente in soluzione degli ioni responsabili dello stabilirsi della differenza di potenziale.

Trascurare questo enunciato nell'esame dei problemi connessi alla corrosione può portare a conclusioni errate; esso è valido in un senso più ampio di quanto non lasci immaginare la discussione precedente.

Infatti, esso ha valore anche quando gli ioni metallici non hanno alcuna parte nello stabilirsi di una differenza di potenziale. E' il caso dei cosiddetti elettrodi gassosi, tra i quali soprattutto l'elettrodo a idrogeno e quello a ossigeno rivestono una fondamentale importanza nello studio della corrosione. In pratica, questi elettrodi gassosi sono costituiti da metalli immersi in soluzione, alla cui superficie determinati gas possano formare ioni e immetterli in soluzione, o viceversa possano formarsi per unione di ioni già presenti in soluzione. Il metallo ha il solo compito di assorbire gli elettroni o, nel caso opposto, di cederli. Teoricamente, qualunque metallo può svolgere questa funzione.

Inoltre, non è possibile, almeno in linea teorica, determinare il potenziale di uno degli elettrodi. Immaginiamo di disporre di un pezzo di metallo immerso in un liquido e di un voltmetro. A capo dell'apparecchio verrà ovviamente collegato il metallo, ma all'altro capo si dovrà in qualche modo il liquido, ma, se immergiamo un filo nel liquido, subito esso diviene a sua volta un elettrodo, e il potenziale misurato non sarà il potenziale semplice che si cercava, bensì la somma di due potenziali elettrodi. Effettivamente, questo è un problema a cui la fisica non offre soluzione, bisogna quindi constatare che: il potenziale di un elettrodo singolo non può essere misurato. Altra spiegazione di questo fatto sta nell'impossibilità di determinare per via sperimentale i punti di zero assoluto per le scale di energia e di potenziale. Per fortuna, ciò non riveste importanza ai fini dello studio pratico della corrosione: basta riferire una volta per tutte i potenziali elettrodi ad un punto fissato arbitrariamente. In pratica, si sceglie un determinato elettrodo e lo si definisce elettrodo standard, attribuendogli un potenziale pari a zero.

I potenziali degli altri elettrodi vengono poi misurati in relazione all'elettrodo standard, si da ottenere valori paragonabili tra di loro. Attualmente, l'elettrodo standard è l'elettrodo a idrogeno che viene denominato elettrodo normale ad idrogeno. I potenziali misurati in relazione ad esso, vengono indicati con il simbolo EH. Per essi valgono le considerazioni già fatte, ed in particolare che dipendono dalla concentrazione degli ioni che determinano il potenziale.

Il punto zero della scala di potenziali elettrochimici è stato fissato per convenzione in modo che il potenziale normale dell'elettrodo a idrogeno sia uguale a zero per tutte le temperature, e sempre per convenzione i potenziali normali E_{0H} rilevati alla temperatura standard di 25° C. saranno considerati potenziali standard.

In tabella 1 si riportano alcuni potenziali standard di interesse pratico.

Elettrodi	E _{0H} / V
Mg/Mg ⁺⁺	-2,35
Al/Al ⁺⁺⁺	-1,66
Zn/Zn ⁺⁺	-0,762
Fe/Fe ⁺⁺	-0,44
Pb/Pb ⁺⁺	-0,1126
H ₂ /H ⁺⁺	0
Cu/Cu ⁺⁺	+0,345
Ag/Ag ⁺	+0,8
Au/Au ⁺⁺⁺	+1,5

Attenzione però che questa tabella può causare in errore, in quanto non fornisce le differenze di potenziale che si verificano in pratica tra due elettrodi metallici.

Immaginiamo per esempio di avere rame e ferro, vicini l'un l'altro in un circuito di raffreddamento. Sarebbe un grave errore ritenere in base alla tabella 1 che tra questi metalli esiste una ddp di 0,785 V. Infatti, nell'acqua fredda, né l'attività degli ioni Fe⁺⁺ né quella degli ioni Cu⁺⁺ è pari ad uno, e pertanto non si ottengono i potenziali standard, bensì altri valori qualsiasi.

Inoltre può succedere che uno dei due metalli divenga portatore di un elettrodo gassoso e ne assuma il potenziale. Nella corrosione dei metalli, ciò succede spesso e quindi devo ancora precisare che: il potenziale che un elettrodo assume non dipende principalmente dal metallo di cui esso è costituito, bensì dal processo elettrodico che si verifica alla sua superficie.

Inoltre una corrosione elettrochimica può avvenire soltanto in presenza di almeno due processi elettrodici, di cui l'uno fornisca elettroni, mentre l'altro ne consumi.

Bisogna altresì ricordare che nel corso della corrosione elettrochimica, la solubilizzazione del metallo e quindi la distruzione del materiale avviene sempre agli anodi, i catodi sono protetti dall'attacco. Con il procedere della corrosione, gli elettroni devono passare dall'anodo al catodo; ciò è possibile soltanto se l'anodo dispone di elettroni in eccesso rispetto al catodo. Espresso in termini fisici ciò significa che il catodo deve avere un potenziale maggiore a quello dell'anodo, per cui si deduce che affinché un qualsiasi metallo possa sciogliersi anodicamente, deve contemporaneamente svolgersi un processo catodico che fornisca un potenziale superiore a quello dell'elettrodo metallico considerato. E' per questo motivo che in acqua pura l'oro non si corrode. In base alla tabella 1, un anodo d'oro ha un potenziale molto elevato, esso potrebbe attivarsi soltanto se abbinato a un catodo di potenziale superiore, ma l'unico processo catodico che può svolgersi in acqua pura è la formazione dell'idrogeno a partire da ioni idrogeno. Tuttavia il potenziale dell'elettrodo ad idrogeno è troppo basso perché possa fungere da catodo nei confronti dell'elettrodo d'oro. Da cui si deduce che: in acqua pura (priva di ossigeno) possono essere soggetti a corrosione elettrochimica soltanto i metalli, il cui potenziale di solubilizzazione anodica sia inferiore al potenziale dell'elettrodo ad idrogeno.

A questo punto possiamo pervenire a spiegare le ragioni primarie che sono alla base della corrosione dei metalli. Caratteristica comune dei metalli è di presentarsi allo stato solido sotto forma di reticoli ionici, questi ioni sono disposti nello spazio in modo da avere distanze ben determinate tra di loro nelle tre direzioni corrispondenti alle tre coordinate. Questo reticolo si mantiene unito a causa di forze elettriche e gli elettroni appartenenti agli ioni metallici si muovono liberamente all'interno del reticolo assicurando buona conducibilità termica ed elettrica ai metalli ed assicurandone contemporaneamente la coesione allo stato solido. Esistono molte sostanze dotate di minore o maggiore tendenza ad assorbire elettroni, i cosiddetti ossidanti.

Se queste sostanze vengono a contatto con la superficie del metallo, esse sottraggono elettroni al metallo, diminuendo la coesione del reticolo metallico; in seguito questi ioni passano in fase liquida iniziando così il processo di corrosione. Si può anche affermare che la corrosione rappresenta il passaggio da stati di instabilità termodinamica a stati di stabilità termodinamica, (vedremo questa affermazione in dettaglio più avanti). Naturalmente ci sono anche particolari ed elementari condizioni che consentono di prevedere subito il tipo di corrosione e che intensità può avere, almeno in modo molto approssimativo quanto immediato. Una corrosione forte si verificherà soprattutto nel caso di pH bassi, e cioè in soluzioni acide e pertanto questo tipo di corrosione viene denominato corrosione acida. Tuttavia questo termine non è esatto, dato che lo stesso tipo di corrosione può prodursi anche in soluzioni neutre; più esatta è la definizione di "corrosione da ioni idrogeno" poiché la scarica di ioni idrogeno al catodo costituisce la peculiarità di questa forma di corrosione. La forma assunta da questo tipo di corrosione è quasi sempre la stessa, ossia un'intaccatura uniforme ed estesa del metallo. Se ne deduce che in questo caso i catodi e gli anodi locali hanno estensione assai limitata e sono vicinissimi gli uni agli altri. In metalli molto puri e dalle superfici omogenee possono persino verificarsi delle oscillazioni; può cioè accadere che gli stessi punti della superficie svolgano alternativamente funzione anodica e catodica. Al contrario, in superfici non omogenee, può subentrare una corrosione selettiva, che se provocata ad arte può talvolta servire a proteggere un metallo dalla corrosione. Un esempio è la zincatura del ferro. Anche quando il rivestimento dello zinco sia stato parzialmente danneggiato, il ferro non si corrode, poiché in condizioni normali esso è più nobile dello zinco.

La superficie ferrosa che resta scoperta diviene pertanto il catodo di un elemento di corrosione e resta così protetta catodicamente, mentre lo zinco si scioglie anodicamente. Effetti simili possono essere ottenuti collegando elettricamente tubature o recipienti di ferro con elementi di zinco o di magnesio di forma idonea, come si verifica nel caso di una protezione del catodo con sacrificio dell'anodo. Interessante è una particolare forma di corrosione, provocata da un acido e che avviene con sviluppo di ossigeno, denominata corrosione da contatto.

Questo fenomeno si manifesta vicino ai solchi, che possono già essere presenti nel metallo o che possono derivare dal contatto con altri corpi, metallici e no. Dato che in questi solchi la diffusione degli ioni metallici che si liberano nel corso del processo di corrosione è resa difficoltosa, essi vi si accumulano in quantità. Ma non appena la concentrazione di ioni metallici diviene maggiore nel solco che non nel liquido circostante, aumenta anche il potenziale anodico nel solco. Si parla così di nobilitazione del solco proprio perché il potenziale metallico è più nobile nel solco che non nel metallo circostante. Si assiste qui alla formazione di elementi che sono da ricondurre a differenze di concentrazione nel liquido che circonda la superficie; in questo caso, si verifica una forte corrosione non già nel solco stesso, bensì nelle immediate vicinanze. Del tutto opposto è quanto accade per la corrosione da ossigeno, di cui vedremo in seguito. Le corrosioni di contatto che si producono in soluzioni neutre o debolmente alcaline sono contraddistinte da depositi di prodotti di corrosione entro e presso i margini dei solchi, questo provoca seri problemi nelle parti in movimento e negli attriti meccanici.