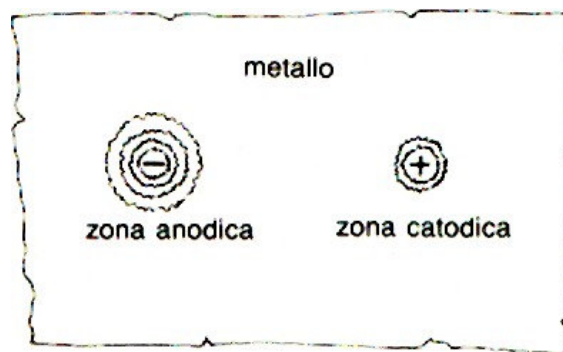


Corrosione galvanica

La corrosione galvanica è dovuta alla formazione sulla superficie del metallo di minuscole celle galvaniche cortocircuitate, con il che si verifica la dissoluzione (anodica) di zone più o meno estese e più o meno superficiali del metallo stesso. Infatti ciascuno di questi microelementi galvanici è costituito da un elettrolita, un catodo (+) e un anodo (-), in cui l'elettrolita è quasi sempre l'acqua o l'umidità atmosferica condensata sulla superficie del metallo nella quale sono disciolti i gas contenuti nell'aria ed altre impurezze; il catodo (+) è una zona del metallo nella quale si è formato un microsemelemento galvanico il cui potenziale di riduzione è più positivo rispetto a quello di un altro microsemelemento galvanico che si è formato in un'altra zona del metallo stesso; quest'ultima costituisce l'anodo della microcella. Poiché questi due microsemelementi sono in corto circuito, dato che al loro collegamento provvede il metallo stesso sul quale si sono formati, si verifica che la zona anodica del metallo si corrode.



Due microsemelementi cortocircuitati sulla superficie di un metallo

Per chiarire meglio quanto è stato detto, consideriamo un manufatto di rame fissato con bulloni di ferro. Su di esso possiamo distinguere due differenti sistemi redox:

a) uno formato da ferro metallico in contatto con alcuni cationi Fe^{2+} passati in soluzione nell'umidità atmosferica condensata sulla superficie del metallo;

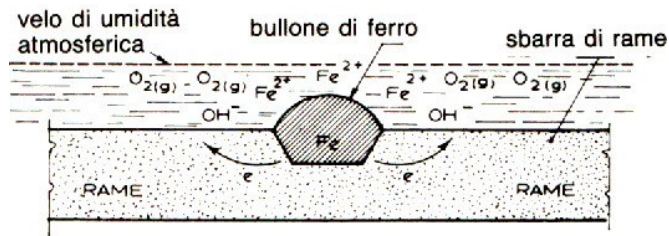
b) uno formato da rame metallico in contatto con alcuni cationi Cu^{2+} passati in piccolissima quantità sempre nell'umidità atmosferica condensata sulla superficie del metallo.

Poiché il potenziale standard di riduzione a 25 °C del sistema Cu^{2+}/Cu è uguale a 0,34 V, mentre quello del sistema Fe^{2+}/Fe è uguale a -0,44 V, possiamo senz'altro affermare che la zona catodica (+) è localizzata sulla superficie del rame, mentre quella anodica (-) è localizzata sulla superficie del ferro. Poiché i due sistemi sono cortocircuitati, nell'interno del materiale metallico si verifica un flusso di elettroni diretti dal ferro al rame, mentre contemporaneamente avvengono nelle due piccole semicelle le seguenti reazioni spontanee:

anodo (-) $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2 \text{e}^-$ ossidazione

catodo (+) $\text{Cu}^{2+} + 2 \text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ riduzione

con effetto finale il passaggio in soluzione di ferro metallico (*dissoluzione anodica*). Gli elettroni che man mano pervengono sulla superficie di rame, vengono poi ceduti all'ossigeno atmosferico disciolto nel velo di umidità condensata secondo la reazione: $\text{O}_{2(\text{g})} + 2 \text{H}_2\text{O} + 4 \text{e}^- \rightarrow 4 \text{OH}^-$.



Corrosione galvanica di un materiale ferroso a contatto con il rame

Gli anioni OH^- che vengono a formarsi, si combinano con i cationi Fe^{2+} passati in soluzione nell'umidità, formando l'idrossido ferroso $\text{Fe}(\text{OH})_2$ che poi si ossida a ferrico per azione di altro ossigeno. Infine, la CO_2 disciolta nell'umidità reagisce con una parte di questi idrossidi formando i rispettivi carbonati, e quindi si forma la *ruggine* che è appunto un miscuglio di idrossido, di ossido e di carbonato di ferro.

Lo strato di ruggine che così si forma sulla superficie del manufatto di ferro, non può proteggere il metallo sottostante come un velo protettivo contro gli agenti esterni, in quanto essendo poroso e poco compatto, non può impedire all'umidità dell'aria di venire in contatto con nuovi strati sottostanti di ferro puro.

Pertanto la corrosione una volta iniziata, potrebbe continuare fino alla completa dissoluzione anodica del ferro se non si provvedesse ad opportune misure protettive.

In base ai potenziali standard di riduzione tabellati (25 °C), è possibile in linea generale, prevedere quale, fra due o più metalli costituenti uno stesso manufatto, è più soggetto a corrodarsi. Questo perché subisce di preferenza la corrosione galvanica, il sistema il cui potenziale standard di riduzione è minore (meno positivo). Per esempio nel contatto rame ($E^\circ=0,34 \text{ V}$) e stagno ($E^\circ=-0,14 \text{ V}$) si corrode di preferenza lo stagno; nel contatto ferro ($E^\circ=-0,44 \text{ V}$) e magnesio ($E^\circ=-2,36 \text{ V}$) si corrode di preferenza il magnesio.

Spesso, per proteggere il ferro dalla corrosione galvanica, lo si ricopre con uno strato di metallo più nobile, come rame, nichel, stagno ecc. il quale però deve ricoprire perfettamente la superficie da proteggere in modo da non lasciare scoperta nessuna zona del materiale ferroso; se così non fosse si formerebbe un microelemento galvanico in cortocircuito il cui anodo (-), e cioè la zona che passa in soluzione per ossidazione, è il sistema Fe^{2+}/Fe il cui potenziale di

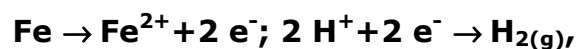
riduzione è infatti meno positivo del metallo protettivo. Le norme di accoppiamento dei materiali metallici scaturiscono da una serie sperimentale che classifica alcuni fra metalli e leghe tecnicamente più importanti in ordine decrescente di attitudine a corrodarsi, cioè di tendenza crescente a conservarsi ("nobiltà"): se due metalli o leghe occupano posti molto vicini, la loro tendenza a formare coppie galvaniche corrosive è molto ridotta, perché in tal caso il comportamento elettrochimico dei due materiali è poco differente.

È interessante notare che il fenomeno della corrosione galvanica non si verifica solo quando c'è un contatto tra due metalli diversi, ma può manifestarsi anche su un manufatto di metallo puro. Infatti, a causa di distorsioni del reticolo cristallino dovute ai trattamenti termici e meccanici cui il metallo è stato sottoposto, ma anche alle imperfezioni naturali del reticolo stesso, la sua superficie non è perfettamente omogenea dal punto di vista fisico, e pertanto la solubilità del metallo è diversa nei diversi punti della sua superficie.

Per questa ragione si creano sulla superficie del metallo puro dei microsemelementi galvanici in cortocircuito, dei quali subisce l'ossidazione quello il cui potenziale di riduzione è meno positivo, e cioè quello nel quale è minore la concentrazione degli ioni metallici passati in soluzione nell'umidità atmosferica (in pratica questo sistema è rapportabile ad una micropila a concentrazione cortocircuitata).

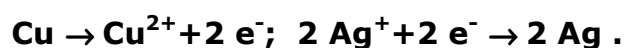
Un fenomeno del tutto analogo a quello ora descritto, si verifica anche quando un medesimo blocco di metallo è stato posto in opera in due ambienti diversi uno dei quali è più umido dell'altro, di conseguenza la solubilità del metallo è diversa nei due ambienti.

Quando un metallo come il ferro (metalli di relativamente basso potenziale di riduzione) viene a contatto con ioni idrogeno H^+ , avviene:



con relativa corrosione del metallo e formazione di ruggine in ambiente aerato. Da notare che ciò è anche quello che avviene a causa dell'inquinamento atmosferico allorché l'umidità o la pioggia disciolgono certi gas come CO_2 , SO_2 , SO_3 , H_2S ecc.

Allo stesso modo un contatto metallo-ioni metallici può dare origine a corrosione. Ad esempio, quando una struttura di rame viene a trovarsi in soluzione contenente ioni argento (elemento di maggior potenziale di riduzione) avviene la seguente reazione:



Un altro fenomeno di corrosione si verifica quando un metallo è ricoperto da un liquido, per esempio acqua o umidità condensata, nella quale la concentrazione di ossigeno disciolto è diversa nei diversi punti. Questo fenomeno di corrosione, la cui teoria si deve all'inglese Evans (1960), è stato spiegato nel

seguinte modo: la superficie del metallo in contatto con l'ossigeno e con gli ioni OH⁻ dell'acqua, si comporta come un elettrodo ad ossigeno il cui potenziale teorico si può calcolare a 25 °C tramite l'equazione di Nernst $E = E^{\circ} + 0,059/4 \log P_{O_2}/[OH^-]^4$ in cui ovviamente P_{O_2} è la pressione parziale dell'ossigeno disciolto nell'acqua ed $[OH^-]$ è la concentrazione molare degli ossidrili.

Da questa relazione possiamo rilevare che la zona superficiale del metallo nella quale la pressione parziale dell'ossigeno è più elevata, è sede di potenziale di riduzione più positivo (+), mentre quella in cui la pressione dell'ossigeno disciolto è minore, è sede di un potenziale di riduzione meno positivo (-). Quest'ultima, rappresentando l'anodo della cella galvanica in cortocircuito, subisce di preferenza la corrosione che si traduce con la dissoluzione di questa zona del metallo.

Ne risulta quindi il paradosso apparente, secondo il quale la zona più ossigenata della superficie del metallo è quella meno soggetta a corrodersi.

Questa teoria, nota anche col nome di *teoria dell'aerazione differenziale*, spiega esaurientemente perché le superfici di una vite di ferro meno esposte all'aria sono soggette ad arrugginarsi di più rispetto alle superfici più esposte all'aria; o il perché le tubazioni di acqua si corrodono più facilmente nei punti in cui si ha un ristagno idrico (con conseguente minore ossigenazione), rispetto ai punti nei quali il flusso continuo di acqua corrente assicura una maggiore ossidazione.

Alcuni metalli poco nobili, come il cromo ($E^{\circ} = -0,74$ V), lo zinco ($E^{\circ} = -0,76$ V), l'alluminio ($E^{\circ} = -1,66$ V), non subiscono il fenomeno della corrosione galvanica, o meglio lo subiscono solo superficialmente, in quanto il velo di ossido di cui si ricoprono, essendo insolubile e molto compatto, impedisce all'umidità dell'aria o ad altri composti corrosivi di venire in contatto con gli strati più interni del metallo: questa peculiarità autoprotettiva di alcuni metalli poco nobili è nota col nome di *passivazione metallica*.

Riepilogando, si può avere corrosione galvanica a causa dei seguenti motivi:

- contatto metallo-metallo tra due specie differenti;
- imperfezioni congenite del reticolo cristallino, ovvero cagionate dai processi di lavorazione;
- variazioni di umidità;
- contatto con sostanze acide;
- contatto metallo-ioni metallici (di elemento con maggior potenziale di riduzione);
- aerazione differenziale.

In base alle teorie ora esposte, possiamo concludere che quanto più la superficie di un metallo è perfettamente levigata ed esente da impurezze e deformazioni reticolari, tanto meno essa è soggetta alla corrosione galvanica. Per esempio, una lastra di zinco purissimo con la superficie perfettamente levigata, non viene praticamente corrosa dall'acido cloridrico.