

CORROSIONE DEI MATERIALI



Prof. Gianfranco Dell'Agli
Ufficio Piano -1/Laboratorio Materiali

CONTATTI



- Tel. 0776-2993682; fax 0776-2993711
- e-mail: dellagli@unicas.it
- Ricevimento: lunedì 15,00 - 17,00; giovedì (11,00 -13,00)
- Indirizzo di posta elettronica comune per comunicazioni veloci ed invio materiale (su www.yahoo.it è gratis e con 250 MB)



ORGANIZZAZIONE DEL CORSO

- Lezioni, esercitazioni in classe ed esercitazioni in laboratorio;
- L'esame prevede la sola prova orale;
- Libri di testo (presenti nella biblioteca di Facoltà):
Bianchi-Mazza, *Corrosione e Protezione dei Metalli*, Masson
D.A. Jones, *Principles and Prevention of Corrosion*, Prentice Hall
P. Pedferri, *Corrosione e Protezione dei Metalli*, CLUP (MI)

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

3



ORGANIZZAZIONE DEL CORSO

- Altro materiale didattico:
 - Dispense a cura del docente
 - Lucidi sul sito web del corso (<http://webuser.unicas.it/dweb/new/index>).
 - Norme UNI

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

4



CONTENUTI DEL CORSO

- Aspetti elettrochimici, sia termodinamici che cinetici, nella corrosione "umida";
- Morfologia della corrosione e fattori di localizzazione dell'attacco;
- Corrosioni tipiche in ambienti naturali;
- Cenni sulle problematiche di degrado dei materiali ceramici e polimerici;
- Ossidazione ad alta temperatura;
- Metodologie sperimentali per la misura della velocità di corrosione con accenni alla normativa.

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

5



COMPETENZE ACQUISITE

- Riconoscere le tipologie di attacco;
- Prevedere a livello progettuale le problematiche di corrosione;
- Saper valutare l'andamento nel tempo del fenomeno;
- Saper misurare la velocità di un attacco corrosivo

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

6



DEFINIZIONE DI CORROSIONE

- Si definisce *Corrosione* l'interazione chimica (molto spesso elettrochimica) tra un materiale (metalli di norma, ma non solo) e l'ambiente circostante che produce un degrado del materiale e delle sue proprietà tale da comprometterne la funzionalità.



PERCHÉ I METALLI SI CORRODONO

- La corrosione dei metalli (tranne quelli nobili) è un processo *spontaneo* come l'acqua di una cascata che scende giù. L'energia libera G diminuisce durante la corrosione.
- La corrosione come antimetallurgia: inversione dei processi chimici metallurgici.
- Le trasformazioni che portano alla corrosione sono frequentemente di tipo *elettrochimico*.

GENERALITÀ

- Problema noto fin dall'antichità;
- Esempi in cui l'ingegnere deve fronteggiare importanti problemi di corrosione: industria aerea e navale, impianti di produzione energia, processi chimici, impianti manifatturieri, strutture in calcestruzzo;
- Significativi vantaggi economici dal riconoscimento preliminare delle future problematiche corrosive;
- Molto onerosi gli interventi di recupero a posteriori dovuti a non applicazione delle appropriate tecniche di prevenzione e protezione dalla corrosione;

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

9

COSTI DELLA CORROSIONE

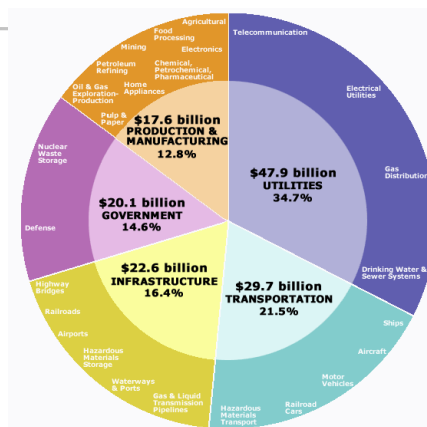
■ Costi diretti:

- Sostituzione componenti;
- Uso materiali più costosi;
- Applicazione rivestimenti;
- Protezioni attive.

Esempi famosi: Tour Eiffel, Statua Libertà;

■ Costi indiretti:

- Arresti di produzione;
 - Perdita di prodotti e/o contaminazioni
 - Perdite vite umane, feriti, ecc.
- Eventi disastrosi con morti e feriti



Dati estrapolati nel 1998: 276 G\$

Fonte: www.corrosioncost.com

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

10

ESEMPI MOLTO FAMOSI

- **Tour Eiffel.**

Realizzata in acciaio per l'Esposizione Universale del 1889 di Parigi. Soffre di corrosione atmosferica e deve essere periodicamente ridipinta interamente (220000 m² di superficie). Questa operazione è fatta a mano da operai specializzati ogni 5 anni (7 nel passato), dura molti mesi e richiede 50 tonnellate di pittura, con un costo dell'ordine dei M€.



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

11

ESEMPI MOLTO FAMOSI

- **Statua della Libertà.**

Realizzata nel 1884 con una struttura portante in acciaio ed un rivestimento in rame ha sofferto di intensa corrosione galvanica, che ha portato circa 20 anni fa ad un restauro completo con sostituzione di materiali, con un costo di 230 M\$. Approfondiremo la questione quando parleremo di corrosione galvanica.



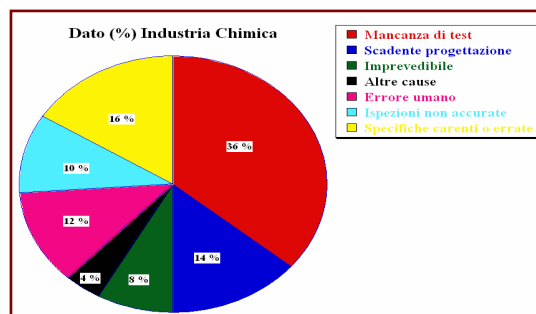
Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

12

ESEMPI TRISTEMENTE FAMOSI: DISASTRI CONNESSI ALLA CORROSIONE

- Esplosione di una fognatura a Guadalajara in Messico (22-4-92) con 215 vittime;
- Corrosione nelle infrastrutture in calcestruzzo;
- Svariate sciagure aeree.

CAUSE DEGLI INCIDENTI CONNESSI ALLA CORROSIONE NELL'INDUSTRIA CHIMICA



VALUTAZIONE DELLA CORROSIONE

- L'attacco corrosivo può essere valutato come:
 - **Intensità della corrosione:** diminuzione di massa per unità di superficie e per unità di tempo

$$J_{corr} = \Delta m / (A \Delta t)$$
 unità di misura pratica mdd (mg per dm² al giorno)
 - **Velocità di corrosione** (o di penetrazione):
 diminuzione dello spessore per unità di tempo

$$v_{corr} = \Delta s / \Delta t$$
 unità di misura pratica mm/anno; nella letteratura anglosassone è ancora usato il mpy (millipollici per anno);

VALUTAZIONE DELLA CORROSIONE

- J_{corr} utile soprattutto per valutare fenomeni di contaminazione da materiale corrosivo;
- v_{corr} importante per seguire l'assottigliamento della parete del materiale nel tempo.

Tabella di conversione tra le varie unità di misura

	mA/cm ²	mm/anno	mpy	mdd
mA/cm ²	1	3.27 M/zd	129 M/zd	89.5 M/z
mm/anno	0.306 z d/M	1	39.4	27.4 d
mpy	0.00777 z d/M	0.0254	1	0.696 d
mdd	0.0112 z/M	0.0365/d	1.44/d	1

mpy = milli-pollici per anno; mdd = milligrammi per dm² al giorno
 z = valenza, M = massa atomica e d = densità (g/cm³) del metallo

EVOLUZIONE TEMPORALE DELLA CORROSIONE

- In funzione dei parametri chimico-fisici che saranno esaminati nel seguito, si possono individuare 4 andamenti caratteristici:

- A velocità costante (I);
- Autostimolanti (II);
- Autorallentanti (III);
- Processi che si annullano (IV)

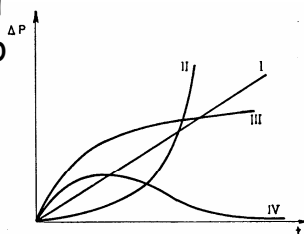


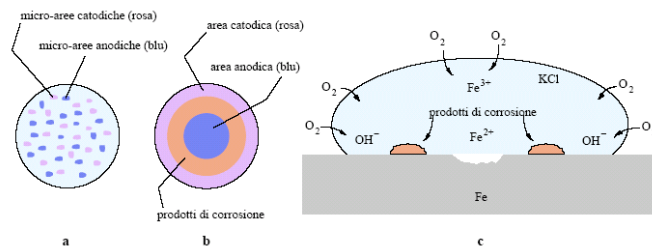
Fig. 1 - Andamenti della intensità di corrosione nel tempo:
I) Processi a velocità costante; II) Processi auto-stimolanti; III) Processi autorallentanti; IV) Processi che tendono ad annullarsi.

LA CORROSIONE COME PROCESSO ELETTROCHIMICO

- Per una parte importante del corso faremo riferimento a corrosione "umida" (presenza di H_2O condensata) di metalli e leghe;
- In questo contesto la corrosione è un fenomeno elettrochimico;
- Esperienze di Evans intorno al 1925

ESPERIENZE DI EVANS

- Goccia di soluzione di KCl (con indicatori) su ferro



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

19

ESPERIENZE DI EVANS

- Aree a comportamento anodico (ossidazione):
 - $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2e^-$
- Aree a comportamento catodico (riduzione):
 - $\text{O}_2 + 4e^- + 2\text{H}_2\text{O} \rightarrow 4\text{OH}^-$
- Diffusione dei prodotti di corrosione e precipitazione di solidi insolubili:
 - $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

20



RICHIAMI DI ELETTROCHIMICA

- Studio delle trasformazioni chimiche in cui sono coinvolti anche trasferimenti di elettroni.
- Reazioni di ossido-riduzioni (RedOx):
 - Semireazione di ossidazione:
$$M \rightarrow M^{+z} + ze^- \text{ (M cede } z \text{ elettroni)}$$
 - Semireazione di riduzione:
$$Ox + ye^- \rightarrow Red \text{ (Ox acquista } y \text{ elettroni)}$$



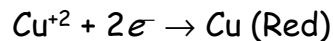
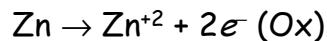
RICHIAMI DI ELETTROCHIMICA

- Molto spesso le reazioni elettrochimiche hanno luogo su una superficie metallica, chiamata elettrodo (può partecipare oppure no alla trasformazione); interesse verso reazioni elettrochimiche su interfaccia elettrodo/soluzione acquose, in cui sono coinvolti flussi di elettroni (sistema eterogeneo).

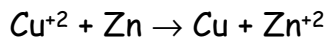
ESEMPIO DI REAZIONE ELETTROCHIMICA

- Pezzo di Zn metallico in una soluzione acquosa di CuSO_4

- Semireazioni:

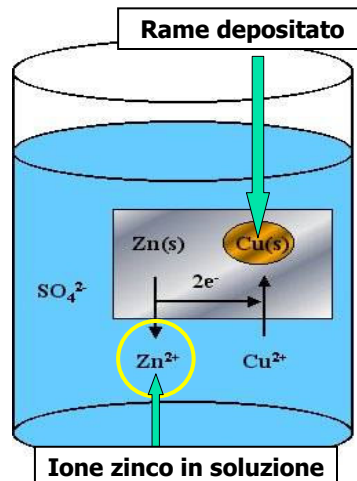


Reazione totale:



Zn passa in soluzione (si corrode).

Cu si deposita sullo Zn e ne ricopre la superficie.

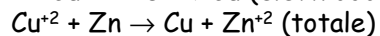
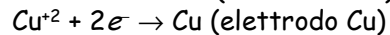
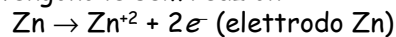


Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

23

ESEMPIO DI REAZIONE ELETTROCHIMICA

- Separazione delle regioni dove avvengono le semireazioni:



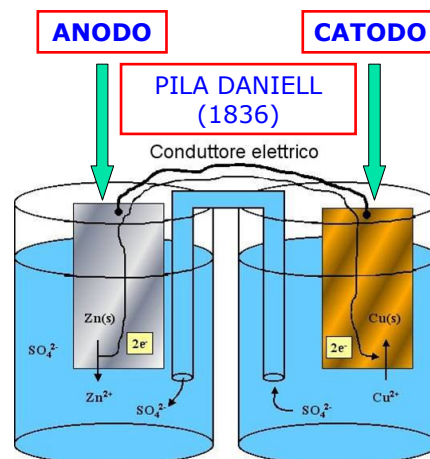
CATODO: elettrodo sede della reazione di riduzione (lamina di Cu)

ANODO: elettrodo sede della reazione di ossidazione (lamina di Zn)

Reazione catodica = **riduzione**

Reazione anodica = **ossidazione**

Cella elettrochimica (pila).



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

24

EVOLUZIONE DELLE REAZIONI ELETTROCHIMICHE

- Perché Zn si ossida e Cu^{+2} si riduce e non avviene il contrario?
- Risposta: per $\text{Cu}^{+2} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{+2}$
 $\Delta G < 0 \Rightarrow$ trasformazione spontanea.
- Per conoscere l'andamento spontaneo delle reazioni elettrochimiche occorrerebbe conoscere il ΔG per ognuna di esse.

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

25

POTENZIALE ELETTROCHIMICO

- Si dimostra che $\Delta G = -zFE$, con:
z = elettroni scambiati, F costante di Faraday (96485 C/mol), E è il potenziale elettrochimico, o potenziale (V)
- In elettrochimica si usa E e non G
- $\text{Cu}^{+2} + \text{Zn} \rightarrow \text{Cu} + \text{Zn}^{+2}$ $E = E_{\text{cella}}$
- $\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{+2} + 2e^-$ $E = E_{\text{an}}$
- $\text{Cu}^{+2} + 2e^- \rightarrow \text{Cu}$ $E = E_{\text{cat}}$
- $E_{\text{cella}} = E_{\text{an}} + E_{\text{cat}}$
- Spontaneità per $E_{\text{cella}} > 0$ ($\Delta G_{\text{reaz}} < 0$)

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

26

Dimostrazione

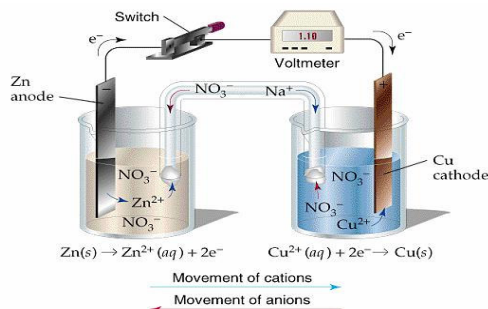
$$\begin{aligned}
 & W_{el} = E \times Q = E \times I \times t \\
 & Q = z \times F \\
 & \Rightarrow W_{el} = z \times F \times E \\
 \\
 & G = H - TS \quad \Rightarrow \quad \Delta G = \Delta H - T\Delta S \\
 \\
 & q = \Delta U + W_{es} + W_a \\
 & q = T\Delta S \\
 & W_{es} = p\Delta V \\
 & \Rightarrow T\Delta S = \Delta U + p\Delta V + W_a \\
 \\
 & \Delta H = \Delta U + p\Delta V \quad \Rightarrow \quad T\Delta S = \Delta H + W_a \quad \Rightarrow \quad \Delta H - T\Delta S = \Delta G = -W_a \\
 \\
 & \Delta G = -W_{el} = -zFE
 \end{aligned}$$

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

27

POTENZIALE DI CELLA

Misura del E_{cella} per la cella precedente mediante voltmetro; il valore misurato in condizioni standard (attività unitarie per tutte le specie chimiche) è +1.10 V



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

28



POTENZIALI

- E_{cella} è misurabile; il valore dipende dai parametri chimico-fisici (T, p, concentrazioni)
- E_{an} e E_{cat} **NON** sono misurabili
- Necessità di un **Elettrodo di riferimento**
- L'elettrodo standard a idrogeno (SHE) è quello di riferimento prescelto; si basa sulla reazione:



$$(a(H^+) = 1 \text{ e } a(H_2) = 1)$$

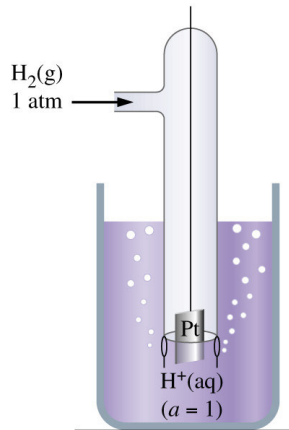


DEFINIZIONE DI ATTIVITÀ

- L'attività equivale alla concentrazione "efficace" di una specie in soluzione.
- Nelle soluzioni ideali le molecole o ioni di soluto non interagiscono tra loro: attività = concentrazione.
- Nelle soluzioni reali c'è sempre una certa interazione: attività < concentrazione.
- Soluzioni molto diluite sono praticamente ideali.
- Per gli scopi del corso: solidi e liquidi hanno sempre attività 1 (uno), per gli ioni in soluzione l'attività coincide con la molarità, per i gas essa coincide con la pressione parziale in atm.

ELETTRODO STANDARD A IDROGENO (SHE)

- L' H_2 alla pressione di 1 atm gorgoglia sull'elettrodo di Pt immerso in soluzione acida con $[H^+] = 1\text{ M}$.
- $E^\circ_{H^+/H_2} = 0.00\text{ V}$ (convenzionale)
- I potenziali di tutte le altre semireazioni (elettrodi) si misurano accoppiando l'elettrodo corrispondente con SHE e misurando il potenziale di cella.



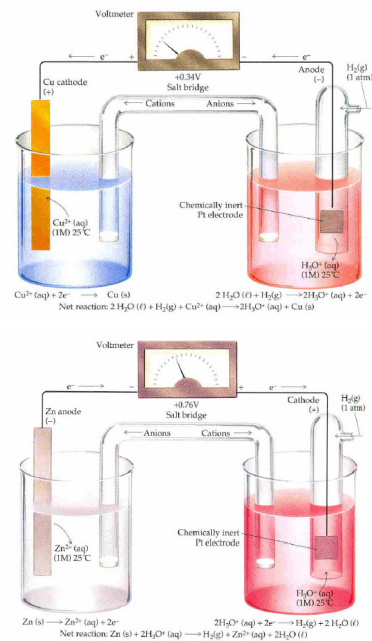
Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

31

MISURA DEI POTENZIALI STANDARD

L'elettrodo SHE può funzionare da catodo oppure da anodo in funzione dell'elettrodo di lavoro.

La tensione misurata dal voltmetro è detto potenziale standard (RedOx) di equilibrio (la reazione avviene in ammontare trascurabile); esso ha un valore e un segno (simbolo: $E^\circ_{Ox/Red}$): segno "-" elettrodi "meno ossidanti" di SHE che funziona da catodo; segno "+" nel caso opposto.



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

32



SERIE POTENZIALI RED-OX

È stato misurato il potenziale di elettrodo in condizioni standard (attività unitaria) per moltissimi elettrodi. I valori misurati costituiscono la serie elettrochimica della quale è riportata a lato una parte. In alto ci sono gli elementi fortemente ossidanti (E° molto elevato); in basso gli elementi fortemente riducenti (E° negativo e elevato in modulo).

Reazioni di elettrodo	Potenziale standard E° (V vs SHE)	Reazioni di elettrodo	Potenziale standard E° (V vs SHE)
$F_2 + 2H^+ + e^- = 2HF$	+3,030	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
$O_3 + 2H^+ + e^- = O_2 + H_2O$	+2,070	$2D^+ + 2e^- = D_2$	-0,0034
$Co^{3+} + 3e^- = Co$	+1,842	$Fe^{3+} + 3e^- = Fe$	-0,036
$Au^+ + e^- = Au$	+1,68	$Pb^{2+} + 2e^- = Pb$	-0,126
$Au^{3+} + 3e^- = Au$	+1,498	$Sa^{2+} + 2e^- = Sa$	-0,136
$MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- = Mn^{2+} + 4H_2O$	+1,491	$Ce^{4+} + 4e^- = Ce$	-0,150
$PbO_2 + 4H^+ + 2e^- = Pb^{2+} + 2H_2O$	+1,467	$Mo^{6+} + 3e^- = Mo$	-0,200
$Cl_2 + 2e^- = 2Cl^-$	+1,358	$Ni^{2+} + 2e^- = Ni$	-0,250
$Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- = 2Cr^{3+} + 7H_2O$	+1,33	$Co^{3+} + 2e^- = Co$	-0,277
$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1,229	$Mn^{3+} + 3e^- = Mn$	-0,283
$CrO_4^{2-} + 8H^+ + 3e^- = Cr^{3+} + 4H_2O$	+1,195	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,342
$Pt^{2+} + 2e^- = Pt$	+1,190	$Cd^{2+} + 2e^- = Cd$	-0,403
$Br_2 + 2e^- = 2Br^-$	+1,087	$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	-0,410
$HNO_3 + 3H^+ + 3e^- = NO + 2H_2O$	+0,960	$Fe^{2+} + 2e^- = Fe$	-0,440
$2Hg^{2+} + 2e^- = Hg_2^{2+}$	+0,920	$Cu^+ + e^- = Cu$	-0,744
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,851	$Zn^{2+} + 2e^- = Zn$	-0,763
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 7)	+0,820	$V^{3+} + 3e^- = V$	-0,876
$Ag^+ + e^- = Ag$	+0,799	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	-0,913
$Hg_2^{2+} + 2e^- = 2Hg$	+0,796	$NO^{2+} + 3e^- = NO$	-1,100
$Fe^{3+} + e^- = Fe^{2+}$	+0,770	$Mn^{2+} + 2e^- = Mn$	-1,180
$O_2 + 2H^+ + 2e^- = H_2O_2$	+0,682	$V^{5+} + 2e^- = V$	-1,180
$Hg_2SO_4 + 2e^- = 2Hg + SO_4^{2-}$	+0,620	$Ti^{3+} + 3e^- = Ti$	-1,210
$MnO_4^- + 2H_2O + 3e^- = MnO_2 + 4OH^-$	+0,588	$Zr^{4+} + 4e^- = Zr$	-1,530
$I_2 + 2e^- = 2I^-$	+0,534	$Ti^{2+} + 2e^- = Ti$	-1,63
$Cu^+ + e^- = Cu$	+0,522	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0,828
$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$ (pH 14)	+0,401	$Al^{3+} + 3e^- = Al$	-1,662
$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,337	$Mg^{2+} + 2e^- = Mg$	-2,363
$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+0,220	$Na^+ + e^- = Na$	-2,714
$Cu^{2+} + e^- = Cu^+$	+0,158	$Ca^{2+} + 2e^- = Ca$	-2,860
$Sa^{2+} + 2e^- = Sa$	+0,150	$K^+ + e^- = K$	-2,925
$2H^+ + 2e^- = H_2$	0	$Li^+ + e^- = Li$	-3,050

33

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica



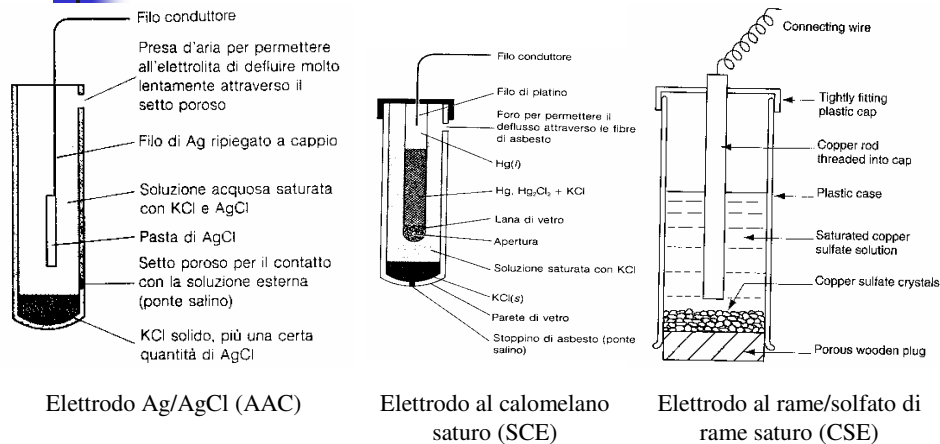
MISURE DI POTENZIALI

- Importanza delle misure elettrochimiche nello studio della corrosione;
- Elettrodi di riferimento:
 - Elettrodo standard a idrogeno (SHE);
 - Elettrodo al calomelano (Hg_2Cl_2) saturo (SCE);
 - $Hg_2Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ $E = + 0.241 \text{ V (SHE)}$
 - Elettrodo ad $Ag/AgCl$ (AAC);
 - $AgCl + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ $E = + 0.222 \text{ V (SHE)}$
 - Elettrodo a $Cu/CuSO_4$ (CSE);
 - $CuSO_4 + 2e^- \rightleftharpoons Cu + SO_4^{2-}$ $E = + 0.318 \text{ V (SHE)}$

34

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

SCHEMI DI TRE COMUNI ELETTRODI DI RIFERIMENTO



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

35

EQUAZIONE DI NERNST

- Come determinare i potenziali di equilibrio in condizioni non standard (quelle comuni in fenomeni di corrosione)?
- Equazione di Nernst:

$$E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 - \frac{RT}{zF} \ln \frac{\prod a_{Red}^i}{\prod a_{Ox}^i} \Rightarrow E_{Ox/Red} = E_{Ox/Red}^0 - \frac{0.0591}{z} V \log \frac{\prod a_{Red}^i}{\prod a_{Ox}^i}$$

- Le attività delle varie specie chimiche sono elevate ai corrispondenti coefficienti stechiometrici.
- La seconda espressione vale a 25 °C.

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

36

APPLICAZIONE EQUAZIONE DI NERNST

- L'equazione di Nernst si applica sia alla cella intera che ai singoli elettrodi.
- Le attività saranno sempre sostituite dalle concentrazioni molari (mol/l) per gli ioni e dalle pressioni parziali (in atm) per i gas. I solidi e i liquidi puri hanno sempre attività 1.
- Il potenziale di elettrodo calcolato dalla legge di Nernst è un potenziale di equilibrio detto anche reversibile (l'elettrodo è in equilibrio).

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

37

APPLICAZIONE EQUAZIONE DI NERNST

- Applicazione alla cella Cu-Zn.

$$E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}} = -0.763 \text{ V} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Zn}^{+2}]} \text{ essendo } E_{\text{Zn}^{+2}/\text{Zn}}^0 = -0.763 \text{ V}$$

$$E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}} = +0.337 \text{ V} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log \frac{1}{[\text{Cu}^{+2}]} \text{ essendo } E_{\text{Cu}^{+2}/\text{Cu}}^0 = +0.337 \text{ V}$$

$$E_{\text{cella}} = +1.10 \text{ V} - \frac{0.0591 \text{ V}}{2} \log \frac{[\text{Zn}^{+2}]}{[\text{Cu}^{+2}]}$$

$$\text{con } E_{\text{cella}}^0 = +0.337 \text{ V} - (-0.763 \text{ V}) = +1.10 \text{ V}$$

Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

38

ESEMPI DI SISTEMI ELETTROCHIMICI

- Pila: cella elettrochimica nella quale le reazioni avvengono in modo spontaneo, producendo energia elettrica a spese di energia chimica. Esse sono irreversibili (pile comuni) o reversibili. Esempi di pile irreversibili sono:

- Pila a secco allo zinco-carbone;
- Pile alcaline a lunga durata;
- Pile a mercurio.

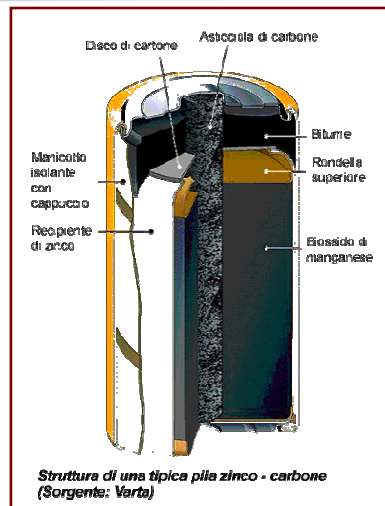
Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

39

ESEMPI DI SISTEMI ELETTROCHIMICI

- Pila a secco allo zinco-carbone (Pila Leclanché, 1866):
 - Catodo di grafite (C) in contenitore di Zinco (anodo), con l'elettrolita dato da pasta umida di NH_4Cl e ZnCl_2 in amido, insieme a MnO_2 e nerofumo;
 - Anodo: $\text{Zn}(s) \rightarrow \text{Zn}^{2+}(aq) + 2e^-$;
 - Catodo: $\text{MnO}_2(s) + \text{H}_2\text{O}(l) + e^- \rightarrow \text{MnO}(\text{OH})(s) + \text{OH}^-(aq)$
 - Tra gli ioni ossidrilici e gli ioni zinco avviene una reazione con gli ioni ammonio:

$$\text{Zn}^{2+}(aq) + 2\text{NH}_4^+(aq) + 2\text{OH}^-(aq) \rightarrow [\text{Zn}(\text{NH}_3)_2]^+(aq) + 2\text{H}_2\text{O}(l)$$
 - Il potenziale di questa pila è inizialmente circa 1.5 V e poi diminuisce fino a circa 0.8 V.



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

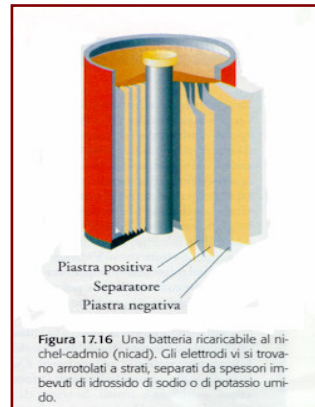
40

ESEMPI DI SISTEMI ELETTROCHIMICI

- Pile reversibili: pila al nichel-cadmio:
 - Anodo:

$$\text{Cd(s)} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Cd(OH)}_2\text{(s)} + 2e^-$$
 - Catodo:

$$\text{Ni(OH)}_3 + e^- \rightarrow \text{Ni(OH)}_2\text{(s)} + \text{OH}^-$$
- La reversibilità della pila è assicurata dalla insolubilità dei reagenti e dei prodotti delle due reazioni, che possono essere facilmente invertite attraverso una sorgente esterna di energia elettrica.

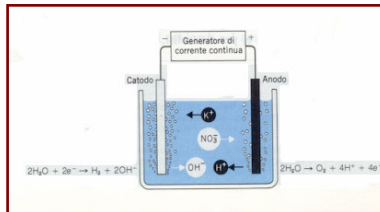


Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

41

ESEMPI DI SISTEMI ELETTROCHIMICI

- Celle per elettrolisi: nell'elettrolisi una sorgente esterna di elettroni viene applicata ad una cella elettrolitica per forzare delle reazioni in modo opposto a quanto avverrebbe spontaneamente (esempio della ricarica della pila)
- La cella per elettrolisi è alquanto diversa da quella della pila: gli elettrodi sono immersi nella stessa soluzione e le attività sono normalmente abbastanza lontane da quelle standard.



Corrosione dei Materiali – Introduzione. Cenni Elettrochimica

42