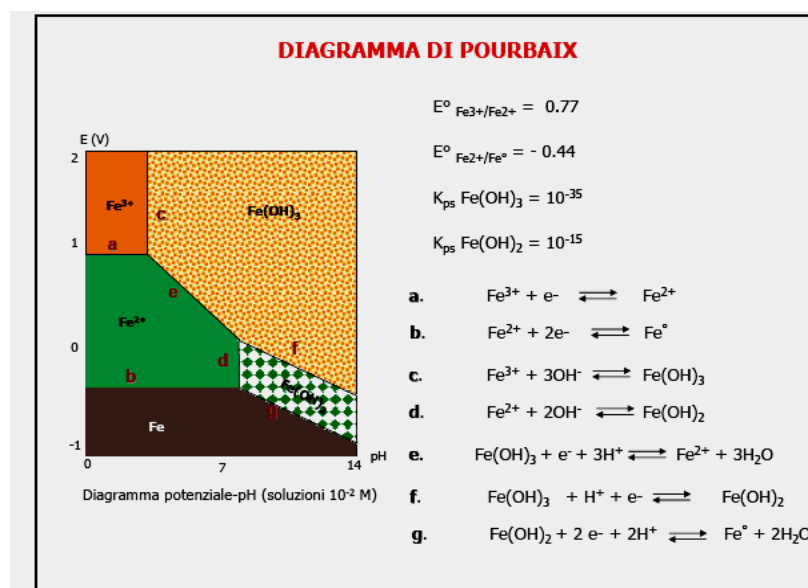
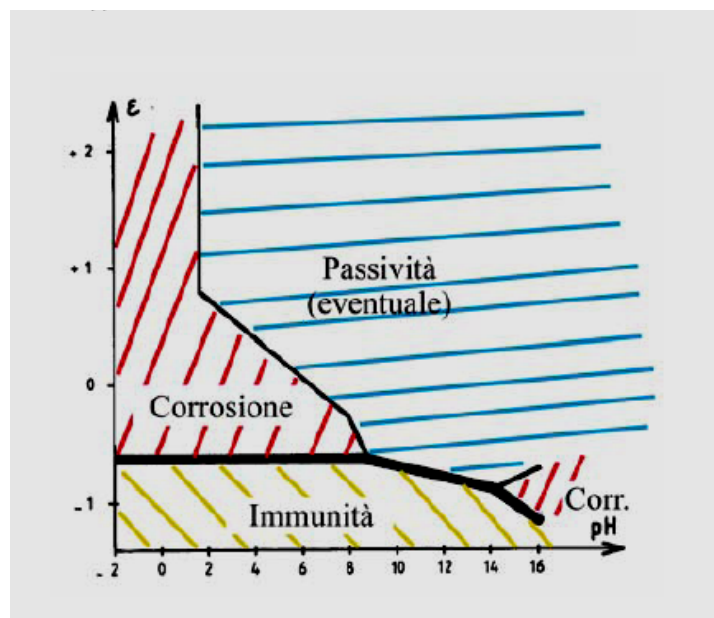
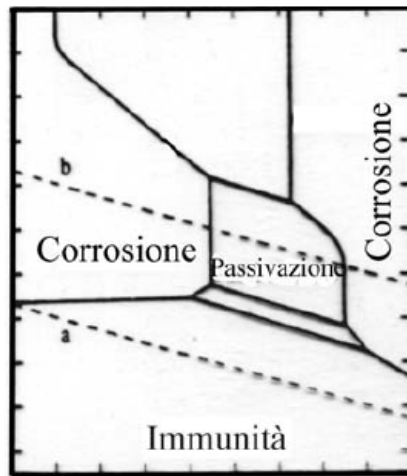
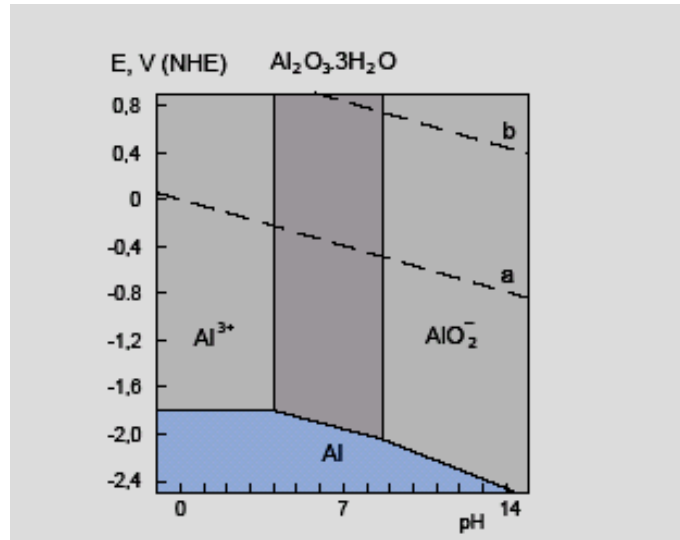
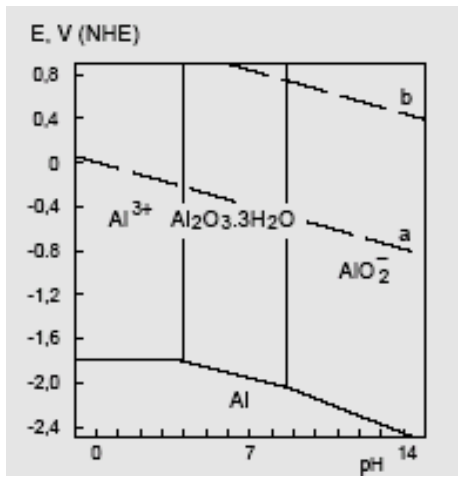


## Diagrammi potenziale – pH (o diagrammi di Pourbaix)

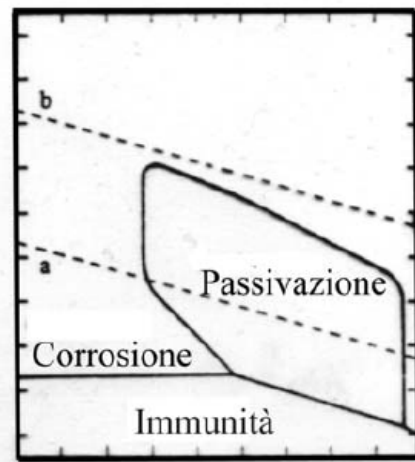
Una raccolta dei potenziali di equilibrio al variare del pH per le reazioni che possono avere luogo alla superficie dei metalli a contatto con ambienti acquosi è data dai diagrammi potenziale/pH. Questi diagrammi sono molto utili nel determinare la disponibilità di lavoro elettrico per il prodursi dei vari processi di corrosione e quindi consentono di caratterizzare le cosiddette condizioni di immunità termodinamica dei metalli e quelle, invece, di possibile corrosione o di intervento di fenomeni di passivazione. Inoltre si ha un quadro delle condizioni di equilibrio anche per le reazioni chimiche che possono prodursi alla superficie metallica e quindi si possono individuare i campi di potenziale e di pH all'interno dei quali è possibile la separazione di composti, ossidi, idrossidi.... a cui è spesso legata la possibilità di auto-protezione dei metalli e quelli in cui, viceversa, tale separazione è da escludere.

A titolo di esempio sono riportati i diagrammi di Pourbaix di Fe, Al, Cu, Cr, Sn e Ag.

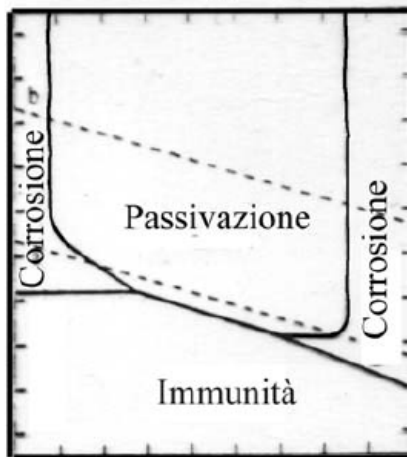




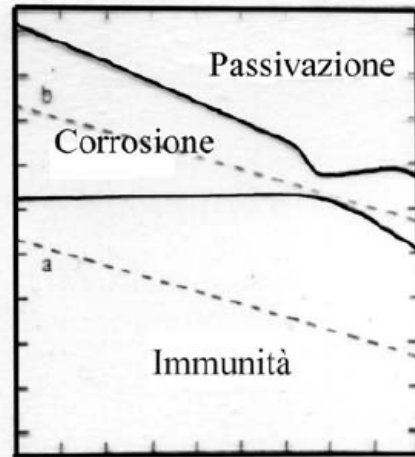
Cu



Cr



Sn

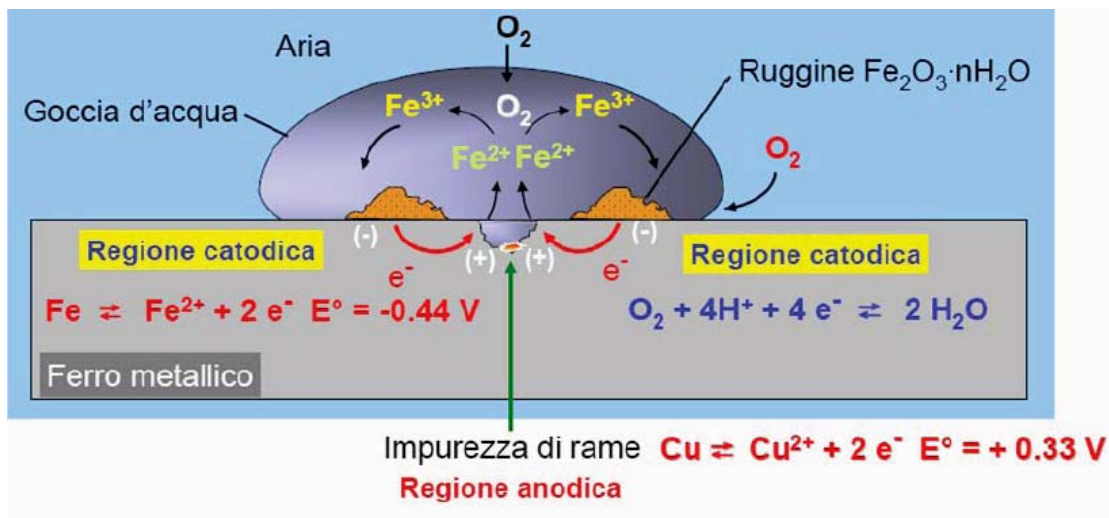
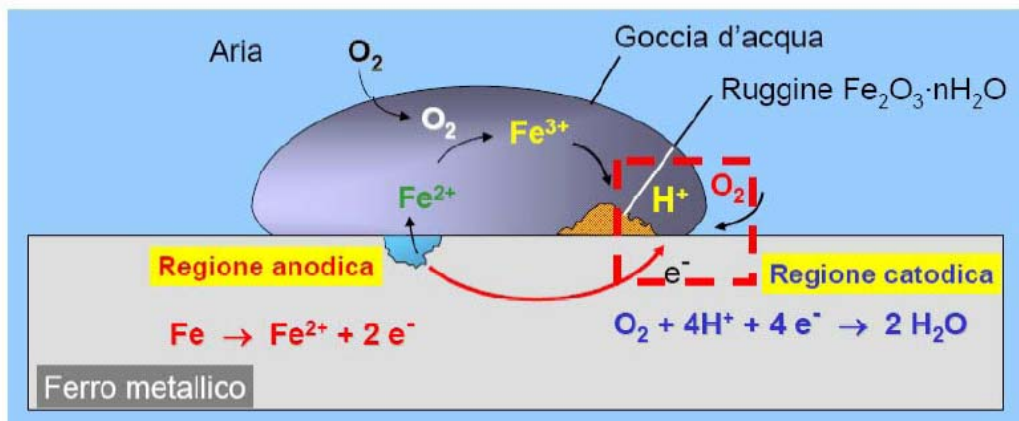


Ag

## La corrosione: Rust never sleeps (Prof. Pedferri - Neil Young)

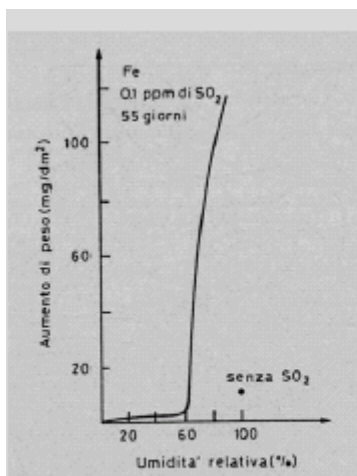
I poeti e gli artisti parlano della corrosione dei metalli e del degrado delle cose pensando in effetti alla vita dell'uomo e alla sua precarietà. Ad esempio Shakespeare nel *King Lear* accosta, nel momento culminante della tragedia, la rovina del re a quella della natura e del mondo: “*O ruin'd piece of nature! This great world shall so wear out to nought!*”; l'evangelista Matteo, riportando il discorso della montagna, ammonisce: “*Non accumulatevi tesori sulla terra dove il tarlo e la ruggine logorano*”; il cantante rock Neil Young in uno dei suoi più importanti dischi *Rust never sleeps* (1979), canta l'angoscia per la vita che si consuma - perché, appunto, “*la ruggine non dorme mai*” -, e il sogno dei romantici di tutti i tempi di viverla intensamente a costo di bruciarla: “*It is better to burn out than it is to rust*”. I corrosionisti, che ben conoscono la tendenza dei metalli a ritornare alla polvere dei loro ossidi e dei loro sali da cui la metallurgia li aveva estratti, e ogni giorno sperimentano come questo ritorno effettivamente si produca per il venir meno, sotto i colpi del tempo che passa, di condizioni di passività, di barriere protettive o di inibizioni corrosionistiche, sono i primi a capire perché tanti poeti, artisti o santi possano vedere nella vita dei metalli e nel loro ritorno alle condizioni iniziali di combinazione con sostanze ambientali, una metafora della propria vita e del proprio destino. Ciononostante non guardano con timore a questo fenomeno. Per molti di loro la corrosione è un'occasione per scoprire, pensare, operare, cioè per realizzarsi scientificamente o professionalmente. Per qualcuno è addirittura uno strumento per fantasticare e giocare, cioè per vivere. Per gli addetti ai lavori la corrosione è una medicina. Altro che malattia!

**Ecco schematizzate le due principali forme di corrosione:**

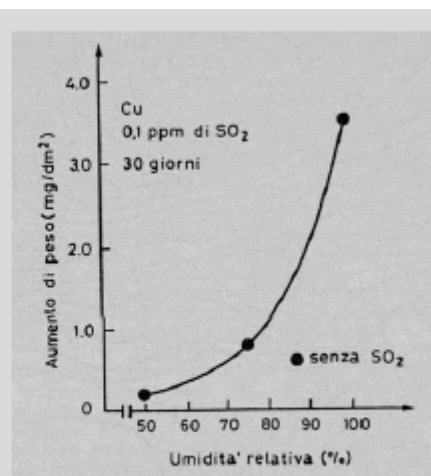




**ESEMPIO PRATICO: CHIUDI di FERRO CONSERVATI IN ACQUA DEAREATA E AREATA**



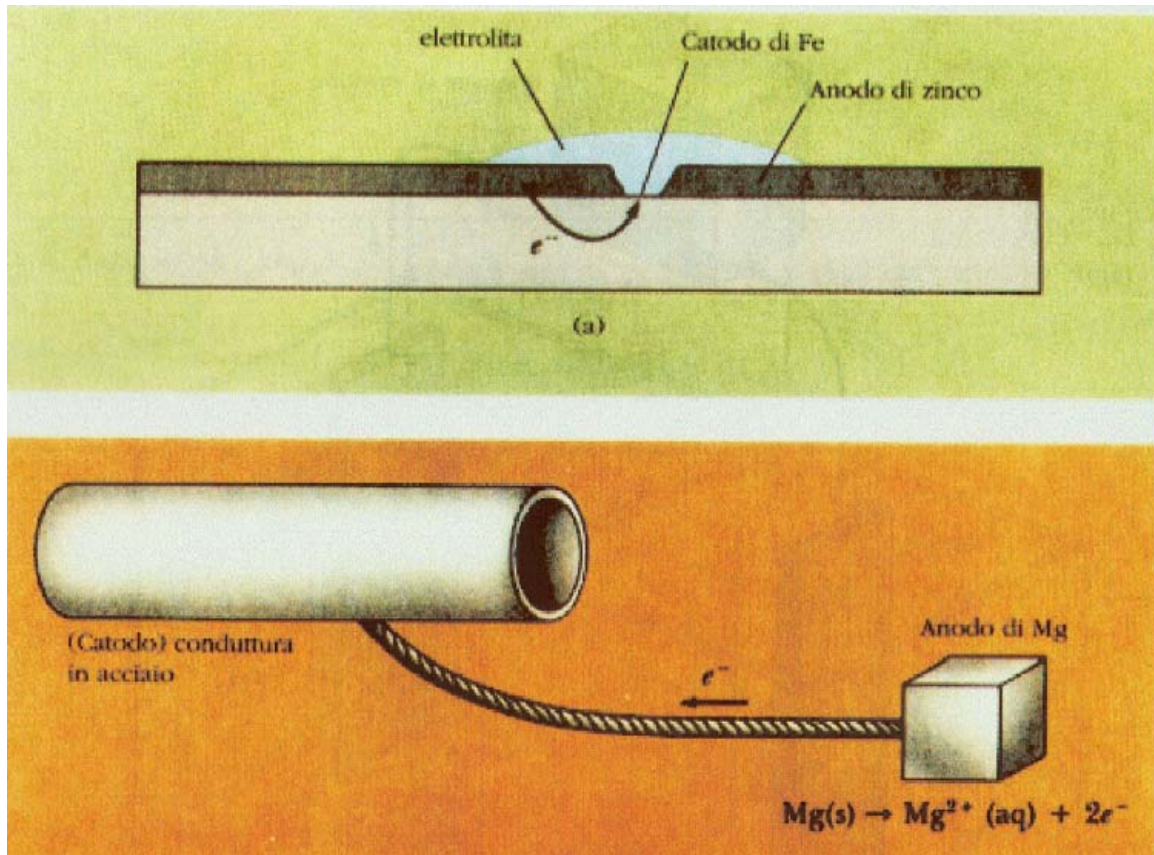
A



B

28.1 Aumento di peso del ferro (dopo 55 giorni) e del rame (dopo 30 giorni) al variare dell'umidità relativa in atmosfera contenente 0,1 ppm di anidride solforosa.

**Esempi di protezione dalla corrosione: rivestimenti metallici, la protezione catodica e la passivazione (auto protezione)**



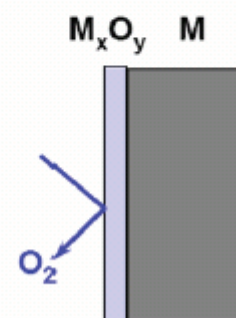
L'ossidazione di un metallo è un processo eterogeneo (esotermico e spontaneo) e porta alla formazione di ossidi a partire dalla superficie a contatto con l'atmosfera gassosa, dove è presente l'ossigeno.

L'ossidazione superficiale (pochi Å) di un metallo è in realtà un ottimo metodo di **protezione** del metallo se lo strato di ossido è compatto e/o poco solubile (**passivazione**), prevenendo la diffusione dell'ossigeno.

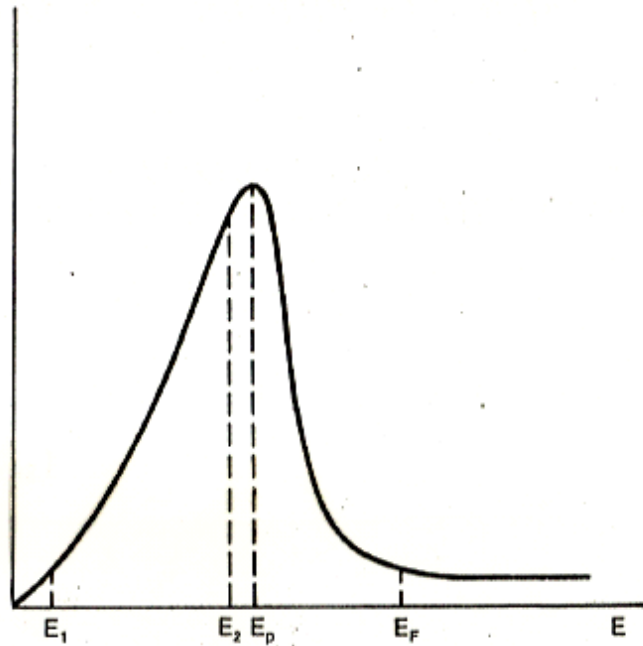
In alcuni casi si favorisce la formazione di tali ossidi con ossidazioni elettrochimiche per garantire una barriera protettiva profonda (Al **anodizzato**).

I metalli che formano ossidi poco compatti sono facilmente corrosi.

Gli ossidi sono aggrediti da acidi con formazione di ioni, con perdita dello strato di passivazione.



- Passivazione:  
 $E_1 \rightarrow E_2$  zona di corrosione;  
 $E_p$  potenziale di passivazione;  
 $E_F$  potenziale di Flade (oltre il quale si  
 ha la zona di passivazione).



## La colonna incorruttibile (da Newton, Ottobre 2002)

**Il caso: da secoli il pilastro di Delhi accoglie in India i visitatori diretti al minareto di Qutub. E' impossibile non vederlo: svetta proprio davanti ai portici di entrata. Venne eretto attorno al quarto secolo dopo Cristo: è alto 6,7 metri e la porzione nascosta nel terreno è soltanto di mezzo metro. Mentre i secoli passano e lasciano i segni sull'umanità, il pilastro di Delhi sembra indenne dallo scorrere del tempo. La questione è piuttosto misteriosa dato che, nonostante sia interamente fatto di ferro, non presenta ruggine. Eppure i templi indiani di Puri e Konark, eretti circa 700 anni fa, hanno travi di ferro vistosamente corrose. Quale misteriosa forza sta proteggendo la colonna di Delhi ?**

Il pilastro ha attirato l'attenzione degli scienziati di tutto il mondo, dagli archeologi ai chimici esperti di fenomeni corrosivi. Sono state proposte diverse teorie, ma alla fine è stato uno studioso del luogo, l'ingegnere dei materiali Ramamurthy Balasubramanian dell'Università di Kanpur, a scoprire il segreto della colonna. Dopo averne analizzato la superficie, Balasubramanian ha rilevato una patina sulla colonna, che presenta un'alta percentuale di fosforo. E' proprio quest'ultimo che, reagendo chimicamente con il ferro, ha formato una pellicola esterna che ha impedito all'ossigeno presente nell'aria di corrodere la colonna. Da dove arriva il fosforo? Sicuramente, sostiene lo scienziato, era già presente nel ferro, come impurità e si è concentrato in superficie proprio grazie allo stadio iniziale di formazione della ruggine, impedendo a questa ultima di evolversi. Di solito la corrosione si sviluppa quando si mettono a contatto, per esempio, due metalli diversi (corrosione galvanica), ma succede anche con i metalli puri che, dopo aver subito trattamenti termici e meccanici come nel caso della colonna di Delhi, presentano difetti (distorsioni reticolari). A livello microscopico si formano, infatti, delle micropile: il polo negativo è costituito dalla zona in cui il metallo è meno concentrato perché i suoi ioni tendono a sciogliersi nell'elettrolita. Questo è rappresentato dall'umidità atmosferica, che si condensa sulla superficie e che contiene i gas disciolti nell'aria, fra cui ossigeno, che corrode il metallo. Subito dopo essere stata esposta la colonna avrebbe dovuto fare i conti con la ruggine, perché la fusione e le martellate assestate per la forgiatura hanno indotto pericolosi microdifetti. Tuttavia il pilastro di Delhi ha un ingrediente particolare: il fosforo. Quest'ultimo accelera la formazione di un altro tipo di composto ed è questo composto che protegge la colonna, stroncando sul nascere i processi chimici legati alla corrosione (vedere articolo a pag.8). La spiegazione di Balasubramanian ha spazzato via un'altra teoria, detta 'ambientale', secondo la quale era il clima mite di Delhi a proteggere la colonna dalla corrosione. E' noto infatti che in quella zona l'umidità relativa supera raramente il 60%, mentre per corrodere il ferro è necessaria un'umidità critica che superi il 60% (vedi a pag.4). Solo in questo caso, infatti, l'aria diventa sufficientemente conduttiva per innescare le microcorrenti. A Delhi però un valore così alto di umidità si raggiunge soltanto per circa 20 giorni all'anno e supera il 70 per cento per poco più di due mesi. La colonna

di Delhi è il più grande oggetto forgiato del mondo antico. Gli archeologi hanno scoperto che gli indiani utilizzavano tecniche molto sofisticate per la lavorazione del ferro, anticipando gli europei di ben mille anni. Sebbene gli antichi fabbri indiani non potessero sapere nulla di reazioni chimiche, Balasubramanian ritiene che probabilmente abbiano volutamente scelto del materiale ferroso che già aveva mostrato segni di resistenza alla corrosione, come per esempio la colonna di ferro situata al tempio di Mookambika a Kollur, sulle colline di Kodachadri della costa ovest. La base della colonna di Delhi appare piuttosto ruvida, probabilmente per una fusione poco accurata durante la lavorazione. Invece il resto del fusto si presenta liscio e pulito. La parte superiore della colonna è così ben rifinita che può essere scambiata per bronzo: il colore è dovuto probabilmente alle intrusioni di sabbia oppure a microscopici grumi di ossido ferrico

### Novità sulla Colonna di Ashoka 17 Gennaio 2003 (<http://www.antikitera.net>)

Gli esperti dell'Istituto Indiano di Tecnologia (ITT) hanno dichiarato di aver finalmente risolto il mistero che si celava nel pilastro di ferro di Delhi. La colonna di metallo purissimo risale verosimilmente a circa 1600 anni fa; alta più di 7 metri e del peso di più di 6 tonnellate, fu eretta da Kumara Gupta della dinastia omonima che governò l'India settentrionale nel 320-540 d.C.

Il pilastro, nonostante l'antichità, non si è mai corroso, a dispetto del clima severo della capitale indiana. I metallurgisti dell'ITT di Kanpur hanno scoperto che un sottile strato di misawite, un composto costituito da ferro, ossigeno, idrogeno ( $\delta\text{-FeOOH}$ ) e fosforo, ha protetto la straordinaria colonna dalla ruggine e dalla corrosione degli agenti atmosferici. La patina protettiva ha cominciato a formarsi all'incirca tre anni dopo la fusione del pilastro e, da allora, ha continuato ad incrementarsi. Secondo R. Balasubramanian dell'ITT, la patina ha raggiunto lo spessore di un ventesimo di millimetro dopo ben 1600 anni. In un rapporto, pubblicato dalla rivista scientifica "Current Science", lo studioso sostiene che la misawite si è formata cataliticamente, grazie alla presenza di una grande quantità di fosforo nel ferro, nell'ordine dell'1% contro lo 0,05% del ferro moderno. L'alto contenuto di fosforo è il risultato del peculiare processo di estrazione del ferro, usato dagli antichi indiani, che trasformava il minerale di ferro in acciaio, attraverso un unico passaggio, ovvero mescolandolo con della carbonella. Le moderne fornaci, invece, impiegano il calcare al posto della carbonella e, con un processo di separazione, dividono le scorie fuse dalla ghisa, che viene poi trasformata in acciaio. Nel processo moderno, la maggior parte del fosforo viene eliminata con le scorie.

N.B. La ruggine non è costituita da un unico ossido di ferro.  $\text{Fe(OH)}_2$  segna l'inizio del processo di corrosione: tale idrossido viene ancora ossidato dall'ossigeno dell'aria a  $\text{Fe(OH)}_3$ , che poi dà ossidoidrato di Fe(III) ( $\text{Fe}_2\text{O}_3\cdot\text{H}_2\text{O}$ ). Con la parola ruggine si intende appunto questo insieme di composti, fra i quali è prevalente l'ossidoidrato di Fe (III).



In Delhi is a **1600** year old huge iron pillar (**7 m** tall, **6 tons** in weight; see picture) that does *not* rust. It was forged together from many pieces of wrought iron (ferro battuto) with low carbon content. Its "secret" has recently been unraveled: the relatively large amounts of **P** in the iron and in slag (scoria) particles within the iron, catalyzed the formation of **FeOOH** ("Misawite") and a layer of crystalline phosphates that together form a stable protective layer.

# On the corrosion resistance of the Delhi iron pillar

R. Balasubramaniam

*Department of Materials and Metallurgical Engineering, Indian Institute of Technology, Kanpur 208 016, India*

Received 19 February 1999; accepted 21 March 2000

## Abstract

The nature of the protective passive layer on the corrosion resistant Delhi iron pillar (DIP) has been addressed based on a detailed characterization of its rust. Rust characterization clearly established that the major constituents of the scale were crystalline iron hydrogen phosphate hydrate ( $\text{FePO}_4 \cdot \text{H}_3\text{PO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ),  $\alpha$ -,  $\gamma$ -,  $\delta$ - $\text{FeOOH}$  and magnetite. The iron oxide/oxyhydroxides were present in the amorphous form. The role of slag particles in the matrix of the DIP iron in enhancing the passive film formation is briefly addressed initially. The process of protective rust formation on DIP iron is outlined based on the rust analysis. Initially, the corrosion rate of iron is high due to the presence of slag particles. This results in enhancement of surface P content. In the presence of P, the formation of a protective amorphous compact layer of  $\delta$ - $\text{FeOOH}$ , next to the metal surface, is catalyzed and this confers the initial corrosion resistance. The critical factor contributing to the superior corrosion resistance of the DIP, however, is the formation of iron hydrogen phosphate hydrate, as a thin layer next to the metal-metaloxide interface. The formation of the crystalline modification of this phosphate from the amorphous form is aided by alternate wetting and drying cycles (i.e. the environmental factor). The rate of corrosion is further lowered due to the low porosity content of the crystalline phosphate phase. The passive film formation on the DIP has been contrasted with the rusting of normal and weathering steels. © 2000 Elsevier Science Ltd. All rights reserved.

**Keywords:** Delhi iron pillar; Corrosion resistance; Passive film; Mixed potential theory; Iron hydrogen phosphate; Microstructure

**Riquadro 28.1 La Delhi Pillar.** Esiste un monumento, la cosiddetta Delhi Pillar, una colonna di ghisa che risale al IV secolo dopo Cristo, particolarmente che ha particolarmente incuriosito i corrosionisti. La sua parte alta è perfettamente conservata: non presenta traccia di ruggine ma risulta ricoperta da uno strato d'ossido un colore bronzeo o bluastrò. Evidentemente le favorevoli condizioni ambientali (assenza di cloruri e di composti solforati) e, nel metallo, l'assenza di zolfo e la presenza di fosforo hanno consentito la formazione o la conservazione di un film protettivo compatto e aderente (magnetite?) e non degli usuali strati di ruggine porosa e non aderente. Durante i sedici secoli di vita la periodica esposizione a temperature elevate ha favorito la crescita del film che ha raggiunto spessori ragguardevoli.



Fig. 28.a La Delhi Pillar

Il buon comportamento della Delhi Pillar non può essere invocata per supportare l'opinione diffusa che i 'ferri' impiegati nel medioevo o nell'antichità fossero più resistenti di quelli attuali. Alla base del buono stato di conservazione di inserti ferrosi in molti edifici medioevali soprattutto è il fatto che hanno operato per secoli in condizioni di ridotta presenza di acqua e di assenza di inquinamento e probabilmente, solo in piccola in parte, anche al fatto che gli quegli inserti, essendo il ferro a quei tempi prodotto con carbone di legna, non contenevano zolfo.