

Contributo allo studio della corrosione uniforme mediante le leggi della termodinamica dei fenomeni irreversibili

M. Bestetti

Il presente articolo ha per argomento il principio della massima velocità di produzione di entropia applicato alla descrizione del fenomeno della corrosione uniforme. La superficie del metallo che si corrode è vista come un insieme di microcelle che si muovono su di essa in maniera casuale. La teoria permette di calcolare sia il rapporto tra le aree anodiche e quelle catodiche, sia la corrente di corrosione, nell'ipotesi che le polarizzazioni di concentrazione (η_c) e le cadute ohmiche (η_Ω) siano trascurabili.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE UNIFORME - TERMODINAMICA DEI FENOMENI IRREVERSIBILI - LEGGE DI TAFEL - MISURE DI PERDITA IN PESO - DENSITÀ DI CORRENTE DI CORROSIONE

INTRODUZIONE

L'argomento della corrosione uniforme è introdotto nei libri di testo di corrosione in modi differenti e talvolta contraddittori tra loro. Quanto riportato in appendice è riassumibile con le seguenti affermazioni [1-5]:

1. la corrosione è uniforme perché vi sono aree anodiche e aree catodiche che si muovono in maniera casuale sulla superficie;
2. i siti anodici e catodici possono essere molto piccoli, anche di pochi atomi;
3. nel caso limite (matematico), la superficie è allo stesso tempo anodica e catodica.

Nella quasi totalità dei libri di testo la corrosione uniforme è vista come un insieme di microcelle che si muovono sulla superficie ed è su questa base che svilupperemo la teoria nelle pagine seguenti.

Dal 1938 la corrosione uniforme viene descritta mediante la teoria dei potenziali misti [6]. La figura 1 mostra un grafico che identifica il potenziale di libera corrosione di un metallo in ambiente acido come potenziale misto (ϵ_m) e permette di estrapolare la densità di corrente di corrosione (i_{corr}) dal comportamento anodico e da quello catodico della superficie metallica. Secondo le leggi della termodinamica possiamo scrivere $-\frac{\Delta G}{zF} = \eta$, ossia il lavoro motore della reazione di cella è pari alla somma di tutte le dissipazioni che intervengono nella circolazione della corrente di corrosione. Se le cadute ohmiche ed i gradienti di concentrazione sono trascurabili, e potendo separare i termini anodici da quelli catodici allora si ha $E_a + \eta_a (i_a) = E_c + \eta_c (i_c) = \epsilon_m$. Questa è la formula che definisce il potenziale misto.

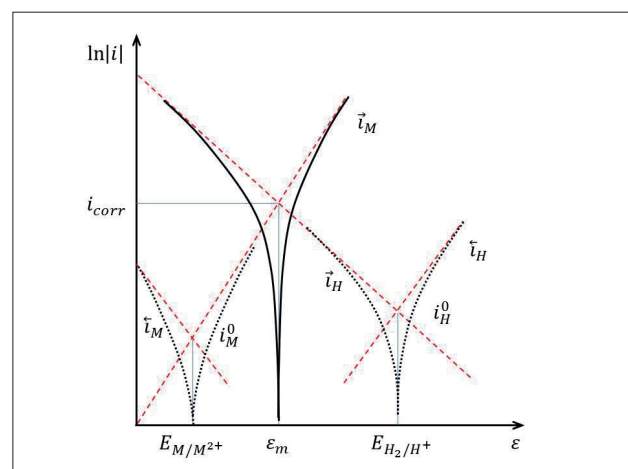


Fig. 1 - Curva potenziale - densità di corrente (adattata da p.121, [1]).

Potential - current density curves (adapted from p. 121, [1]).

Massimiliano Bestetti
 Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica,
 Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta",
 Laboratorio di Ingegneria delle Superfici
 ed Electrochimica Applicata "R. Piontelli",
 Via Mancinelli 7, 20131 Milano (Italia).

Università Politecnica di Tomsk,
 Dipartimento di energetica dell'idrogeno
 e di tecnologie dei plasm,
 Viale Lenin 30, 634050 Tomsk (Russia).

Le complicazioni nascono quando vogliamo calcolare la densità di corrente di corrosione. Infatti, se la superficie del metallo che si corrode viene considerata allo stesso tempo anodo e catodo, abbiamo come conseguenza che la densità di corrente catodica è uguale a quella anodica, ossia uguale alla densità di corrente di corrosione. La densità di corrente di corrosione viene determinata incrociando il ramo anodico della curva caratteristica per la coppia M/M^{2+} e il ramo catodico della curva caratteristica per la coppia H_2/H^+ . Ipotizzando che sia $A_a = A_c$, si ottiene l'equazione $E_a + \eta_a(i) = E_c + \eta_c(i)$ che risolta fornisce il valore della densità di corrente di corrosione. Le sovratensioni $\eta_a(i)$ e $\eta_c(i)$ sono funzioni della densità di corrente e contengono i parametri densità di corrente di scambio (i_0) e coefficiente di trasferimento di carica (α) per i due processi elettrochimici considerati singolarmente. Non sarebbe privo di contraddizione il significato che dovremmo dare alle densità di corrente di scambio ed ai coefficienti di trasferimento della carica, determinati in base al presupposto che la superficie sia sede di una sola reazione elettrochimica, nel caso in cui la superficie fosse viceversa anodica e catodica allo stesso tempo.

D'altro canto, ipotizzando aree anodiche e catodiche differenziate, anche se molto piccole ed in continuo movimento casuale sulla superficie, possiamo in generale scrivere $A_a \neq A_c$ e $i_a \neq i_c$. Il calcolo della densità di corrente di corrosione può quindi essere effettuato utilizzando il teorema descritto nel seguito dell'articolo. Negli anni '50 sono stati fatti i primi studi circa l'applicazione della termodinamica dei processi irreversibili nell'interpretazione dei fenomeni elettrochimici [7-10]. Dato un sistema termodinamico lontano dall'equilibrio, esiste una corrispondente funzione che raggiunga un valore estremo, quando il sistema si trovi in uno stato stazionario? Piontelli propose per i sistemi elettrochimici il seguente criterio: "il valore e le leggi di ripartizione della corrente, in un sistema di data configurazione chimico-fisica, sono tali da conferire alla velocità di creazione di entropia (cioè alla velocità di sfruttamento delle sorgenti: esterne ed interne di lavoro motore) il suo massimo valore, compatibile con le leggi locali di dissipazione" [7,8]. Questa affermazione, leggermente modificata ma identica nella sostanza, è riportata a pag. 9 del

libro di G. Bianchi e F. Mazza "Corrosione e protezione dei metalli" (Masson, 1989), tuttavia ad essa nel testo non fa seguito alcuna deduzione o applicazione pratica del criterio. Sulla validità generale di tale criterio non possiamo dire nulla. Cionondimeno, il presente articolo descrive il fenomeno della corrosione uniforme mediante un modello semplificato, e dimostra in forma di teorema che, sotto alcune ipotesi semplificative, l'entropia allo stato stazionario soddisfa il criterio di massima velocità di produzione.

DEFINIZIONE DEL PROBLEMA

In base alle leggi della termodinamica applicate all'elettrochimica, quando un metallo (M, per esempio bivalente) corrode in soluzione acida, il lavoro motore (ΔG) della reazione $M(s) + 2H^+(aq) \rightarrow M^{2+}(aq) + H_2(g)$ viene dissipato in produzione di entropia ($\frac{dS}{dt}$) secondo le equazioni

$$-\frac{\Delta G}{zF} = \eta \quad (1a)$$

e

$$\eta I = T \frac{dS}{dt} \quad (1b)$$

Nel seguito, ipotizziamo che le condizioni idrodinamiche (agitazione della soluzione, del metallo, l'intenso sviluppo di idrogeno, ...) siano tali da annullare i gradienti di concentrazione (sovratensione di concentrazione), ossia $\eta_v = 0$. La superficie che si sta corrodendo è composta da zone anodiche zone catodiche ($A = A_a + A_c$, in generale $A_a \neq A_c$) e tali aree crescono, si muovono e collasano sulla superficie in modo casuale, così da rendere uniforme l'attacco (figura 2). Inoltre, escludiamo qualsiasi effetto dovuto alla carica o alla scarica di doppi strati. La corrente anodica ($M(s) \rightarrow M^{2+}(aq) + 2e^-$) è in valore assoluto uguale alla corrente catodica ($2H^+(aq) \rightarrow H_2(g) + 2e^-$), ossia $I_a = |I_c| = I_{corr}$ (per semplicità I). Le densità di corrente e le sovratensioni sono funzioni della posizione sulla superficie metallica.



Fig. 2 - Aree anodiche e catodiche a t_1 e t_2 . Allo stato stazionario, le zone grigio scuro si muovono sulla superficie ma la loro area totale resta costante.

Anodic and cathodic sites at t_1 and t_2 . In steady state condition the grey areas moves on the surface but their sum remains constant.

La figura 3 mostra l'andamento qualitativo delle linee di livello a corrente costante in funzione della distanza dal confine tra due regioni adiacenti a polarità opposta. Sulla linea di confine, la densità di corrente locale, che dovrebbe essere in linea di prin-

cipio infinita, è in realtà finita a causa delle limitazioni imposte dal trasporto di materia (escluso nel presente sistema modello) e dalle cinetiche di reazione.

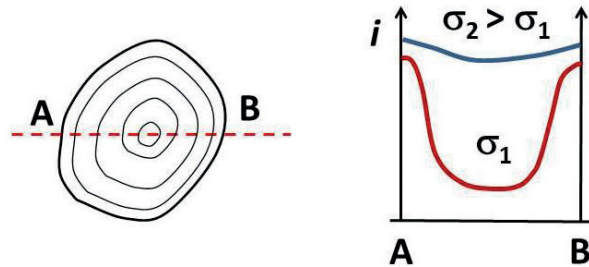


Fig. 3 - Densità di corrente in funzione della distanza dal confine tra due aree adiacenti, nel caso di due elettroliti a differente conducibilità σ_1 e $\sigma_2 (> \sigma_1)$.
Current density as a function of the distance from the boundary between neighboring areas, for two electrolytic solutions at different conductivity σ_1 and $\sigma_2 (> \sigma_1)$.

Siano $\mathcal{A}(i)$ e $\mathcal{C}(i)$ le distribuzioni rispettivamente delle aree anodiche e di quelle catodiche in funzione della densità di corrente.

Possiamo scrivere $I_a = \int_0^\infty \mathcal{A}(i)idi$ e $I_c = \int_{-\infty}^0 \mathcal{C}(i)idi$.

Inoltre $A_a = \int_0^\infty \mathcal{A}(i)di$ e $A_c = \int_{-\infty}^0 \mathcal{C}(i)di$.

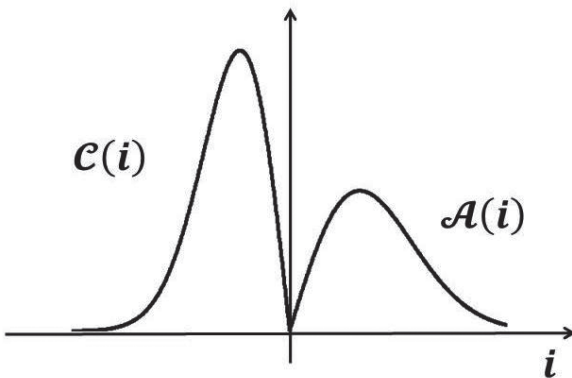


Fig. 4 - Distribuzione delle aree anodiche e catodiche in funzione della densità di corrente.
Distribution of anodic and cathodic area as a function of current density.

Le sovratensioni di elettrodo sono correlate alle velocità delle reazioni, ossia alla densità di corrente locale dei due processi elettrochimici. Semplifichiamo il problema ipotizzando che le cor-

renti anodiche e catodiche siano uniformemente distribuite e che si possa scrivere $i_a = I_a/A_a$ e $i_c = I_c/A_c$. Introduciamo il parametro ω , definito come rapporto di partizione delle aree, da cui $A_a = (1-\omega)A$ e $A_c = \omega A$. La dissipazione totale (η) è la somma di quattro termini positivi: sovratensioni anodiche e catodiche, e cadute ohmiche nel metallo e in soluzione. Facciamo uso dell'equazione di Tafel per descrivere le sovratensioni di elettrodo. Le cadute ohmiche in soluzione e nel metallo dipendono dalla conducibilità dei mezzi e dalla distribuzione delle linee di corrente. Lo scopo del presente lavoro è quello di determinare la corrente di corrosione e il rapporto di ripartizione delle aree ω , utilizzando il criterio di massima velocità di produzione di entropia.

CRITERIO DELLA MASSIMA PRODUZIONE DI ENTROPIA

L'interfaccia metallo-soluzione è un sistema aperto: H^+ ed M "entrano" mentre M^{2+} ed H_2 "escono" dal sistema. L'entropia del sistema aperto cambia nel tempo perché vi è un flusso di entropia, che dipende dallo scambio di materia e dallo scambio di calore, ed un termine dovuto alla irreversibilità dei fenomeni fuori equilibrio. Il contributo dissipativo $T \frac{d_{irr}S}{dt}$, somma di termini del tipo "forza generalizzata per velocità generalizzata", ed è sempre positivo (fuori equilibrio) o nullo (equilibrio) [11,12]. Sul termine dissipativo si focalizza l'analisi teorica seguente.

Siamo alla ricerca del punto di stazionarietà della funzione potenza dissipata \mathcal{P} (da (1b))

$$\mathcal{P}(I, \omega) \equiv \left(\frac{RT}{\alpha_c zF} \ln \frac{I}{\omega A i_{0,c}} \right) I + \left(\frac{RT}{\alpha_a zF} \ln \frac{I}{(1-\omega) A i_{0,a}} \right) I + \mathcal{R} I^2 = T \frac{d_{irr}S}{dt} \quad (2)$$

Utilizzando la (1a) definiamo la funzione di vincolo per le tensioni

$$f(I, \omega) \equiv \frac{\Delta G}{zF} + \frac{RT}{\alpha_c zF} \ln \frac{I}{\omega A i_{0,c}} + \frac{RT}{\alpha_a zF} \ln \frac{I}{(1-\omega) A i_{0,a}} + \mathcal{R} I = 0 \quad (3)$$

dove $\eta_c = \frac{RT}{\alpha_c zF} \ln \frac{I}{\omega A i_{0,c}}$ e $\eta_a = \frac{RT}{\alpha_a zF} \ln \frac{I}{(1-\omega) A i_{0,a}}$ sono le sovratensioni di attivazione (scritte con segno positivo). Il problema del ricerca del massimo o minimo vincolato viene

risolto utilizzando il metodo dei moltiplicatori di Lagrange. Introduciamo la funzione ausiliaria lagrangiana definita come

$$\mathcal{L} = \mathcal{P}(I, \omega) + \lambda f(I, \omega) = \left[f(I, \omega) - \frac{\Delta G}{zF} \right] I + \lambda f(I, \omega) = (I + \lambda) f(I, \omega) - \frac{\Delta G}{zF} I \quad (4)$$

Per poter trovare il punto di stazionarietà (I, ω, λ) poniamo le derivate prime di \mathcal{L} uguali a zero

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial I} = f(I, \omega) + (I + \lambda) \frac{\partial f(I, \omega)}{\partial I} - \frac{\Delta G}{zF} = 0 \quad (5)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \omega} = (I + \lambda) \frac{\partial f(I, \omega)}{\partial \omega} = 0 \quad (6)$$

$$\frac{\partial \mathcal{L}}{\partial \lambda} = f(I, \omega) = 0 \quad (7)$$

Dalla (6) si ottengono due soluzioni $\lambda = -I$ e $\frac{\partial f(I, \omega)}{\partial \omega} = -\frac{RT}{\alpha_c zF} \frac{1}{\omega} + \frac{RT}{\alpha_a zF} \frac{1}{1-\omega} + I \frac{d^2 \mathcal{R}}{d\omega^2} = 0$. La soluzione $\lambda = -I$ viene scartata poiché, assieme alla (5), fornisce $\frac{\Delta G}{zF} = 0$. Il sistema di equazioni diventa infine

$$(I + \lambda) \frac{\partial f(I, \omega)}{\partial I} - \frac{\Delta G}{zF} = 0 \quad (8)$$

$$\frac{\partial f(I, \omega)}{\partial \omega} = 0 \quad (9)$$

$$f(I, \omega) = 0 \quad (10)$$

Dalla (3) otteniamo

$$\frac{\partial f(I, \omega)}{\partial I} = \frac{RT}{zF} \left(\frac{\alpha_c + \alpha_a}{\alpha_c \alpha_a} \right) \frac{1}{I} + \mathcal{R}$$

Per verificare se il punto di stazionarietà è un massimo o un minimo, calcoliamo il determinante della matrice hessiana orlata in corrispondenza della soluzione (I, ω, λ) del sistema di equazioni

$$\mathcal{H} = \begin{bmatrix} 0 & \frac{\partial f}{\partial I} & \frac{\partial f}{\partial \omega} \\ \frac{\partial f}{\partial I} & \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial I^2} & \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \omega \partial I} \\ \frac{\partial f}{\partial \omega} & \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial I \partial \omega} & \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \omega^2} \end{bmatrix} = - \left(\frac{\partial f}{\partial I} \right)^2 \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \omega^2} + 2 \frac{\partial f}{\partial \omega} \frac{\partial f}{\partial I} \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial I \partial \omega} - \left(\frac{\partial f}{\partial \omega} \right)^2 \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial I^2} \quad (11)$$

Dalla (9) in (11) si ottiene $\mathcal{H} = - \left(\frac{\partial f}{\partial I} \right)^2 \frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \omega^2}$. Inoltre, poiché $\frac{\partial^2 \mathcal{L}}{\partial \omega^2} = (I + \lambda) \frac{\partial^2 f}{\partial \omega^2}$ possiamo scrivere $\mathcal{H} = -(I + \lambda) \frac{\partial^2 f}{\partial \omega^2} \left(\frac{\partial f}{\partial I} \right)^2$ e con la (8) si ricava $\mathcal{H} = -\frac{\Delta G}{zF} \frac{\partial^2 f}{\partial \omega^2} \frac{\partial f}{\partial I}$. Infine, mediante la derivata seconda $\frac{\partial^2 f}{\partial \omega^2} = \frac{RT}{\alpha_c zF} \frac{1}{\omega^2} + \frac{RT}{\alpha_a zF} \frac{1}{(1-\omega)^2} + I \frac{d^2 \mathcal{R}}{d\omega^2}$ possiamo ottenere

$$\mathcal{H} = -\frac{\Delta G}{zF} \left[\frac{RT}{\alpha_c zF} \frac{1}{\omega^2} + \frac{RT}{\alpha_a zF} \frac{1}{(1-\omega)^2} + I \frac{d^2 \mathcal{R}}{d\omega^2} \right] \left[\frac{RT}{zF} \left(\frac{\alpha_c + \alpha_a}{\alpha_c \alpha_a} \right) \frac{1}{I} + \mathcal{R} \right] \quad (12)$$

Analizziamo il segno dei fattori nella (12)

1. $-\frac{\Delta G}{zF}$ è positivo (corrosione libera di un metallo in acido),
2. $\left[\frac{RT}{\alpha_c zF} \frac{1}{\omega^2} + \frac{RT}{\alpha_a zF} \frac{1}{(1-\omega)^2} + I \frac{d^2 \mathcal{R}}{d\omega^2} \right]$ è positivo (si veda più avanti la discussione su $\frac{d^2 \mathcal{R}}{d\omega^2}$),
3. $\left[\frac{RT}{zF} \left(\frac{\alpha_c + \alpha_a}{\alpha_c \alpha_a} \right) \frac{1}{I} + \mathcal{R} \right]$ è positivo.

Il determinante della matrice hessiana orlata è positivo e questo implica che il punto di stazionarietà corrisponda alla massima

velocità di produzione di entropia. Per una discussione generale su tale principio si veda il rif. [13].

CADUTA OHMICA

Per poter risolvere il sistema di equazioni, abbiamo bisogno una formula esplicita per \mathcal{R} . Distinguiamo due casi: \mathcal{R} costante e \mathcal{R} funzione di ω .

\mathcal{R} costante

Il sistema di equazioni diventa

$$-\frac{RT}{\alpha_c zF} \frac{1}{\omega} + \frac{RT}{\alpha_a zF} \frac{1}{1-\omega} = 0 \quad (13)$$

$$\frac{\Delta G}{zF} + \frac{RT}{\alpha_c zF} \ln \frac{i}{\omega i_{0,c}} + \frac{RT}{\alpha_a zF} \ln \frac{i}{(1-\omega) i_{0,a}} + \mathcal{R}I = 0 \quad (14)$$

Dalla (13) otteniamo il rapporto di partizione tra le aree anodiche e quelle catodiche

$$\omega = \frac{\alpha_a}{\alpha_c + \alpha_a} \quad (15)$$

e dalla (14) si ricava la corrente di corrosione. Potendo trascurare la caduta ohmica (elevata conducibilità della soluzione) rispetto alle dissipazioni di elettrodo si ricava la formula per la densità di corrente di corrosione

$$i_{corr} = \left\{ (\omega i_{0,c})^{\frac{1}{\alpha_c}} ((1-\omega) i_{0,a})^{\frac{1}{\alpha_a}} e^{-\Delta G/RT} \right\}^{\frac{\alpha_c \alpha_a}{\alpha_c + \alpha_a}} \quad (16)$$

\mathcal{R} funzione di ω

Il calcolo della dissipazione per caduta ohmica in un mezzo continuo di conducibilità σ è un problema molto complicato. La resistenza elettrica tra due elettrodi complanari sulla superficie di un mezzo semi-infinito (soluzione e metallo) dipende dalla distanza relativa tra gli elettrodi, la loro estensione e dalla conducibilità del mezzo (σ_{sol} , σ_{met}). Sotto le ipotesi stabilite in precedenza, la superficie che si corrode è composta da \mathcal{N} microcelle identiche e all'interno di ciascuna microcella le linee di corrente formano tubi di flusso che connettono le aree anodiche (S_a) e quelle catodiche (S_c). L'area totale di una microcella è $S_a + S_c$. Ciascun tubo di flusso porta una corrente I_k .

La somma delle correnti che fluisce nelle microcelle è pari alla corrente totale di corrosione $I = \sum I_k$.

I tubi di flusso possono essere visti come resistenze (\mathcal{R}_k) in parallelo, e pertanto possiamo scrivere $\frac{1}{\mathcal{R}} = \sum \frac{1}{\mathcal{R}_k}$, quindi $I = \mathcal{N} I_k$ e $\mathcal{R} = \frac{\mathcal{R}_k}{\mathcal{N}}$.

La dissipazione ohmica totale è pari alla somma delle dissipazioni in ciascuna microcella, ossia $\sum \mathcal{R}_k I_k^2 = \mathcal{N} \mathcal{R}_k I_k^2 = \mathcal{N} (\mathcal{N} \mathcal{R}) \left(\frac{I}{\mathcal{N}}\right)^2 = \mathcal{R} I^2$.

Il numero di microcelle è dato dalla area totale A diviso per l'area di ciascuna microcella S , ossia $\mathcal{N} = \frac{A}{S_a + S_c}$.

La resistenza elettrica in un tubo di flusso che connette S_a con S_c è data da $\mathcal{R}_k = \frac{1}{\sigma} \int_0^l \frac{dl}{S(l)}$.

La formula esplicita di $S(l)$ non è nota, ma possiamo scrivere $dS = S' dl$ e pertanto la resistenza totale diventa

$$\mathcal{R} = \frac{\mathcal{R}_k}{\mathcal{N}} = \frac{\frac{1}{\sigma} \int_{S_a}^{S_c} \frac{dS}{S \times S'}}{\frac{A}{S_a + S_c}} = \frac{S_a + S_c}{A} \frac{1}{\sigma} \int_{S_a}^{S_c} \frac{dS}{S \times S'} \quad (17)$$

Poniamo per semplicità che $S' \cong \frac{S_c - S_a}{\Lambda}$ in cui Λ (parametro

costante e positivo) è correlato alla lunghezza ed alla freccia dell'arco che connette i centri delle due aree.

Si ha $\mathcal{R} = \frac{\Lambda}{\sigma A} \frac{S_a + S_c}{2\omega - 1} \ln \frac{S_c}{S_a}$. Essendo $S_a = (1 - \omega)S$ possiamo scrivere

$$\mathcal{R} = \frac{\Lambda}{\sigma A} \frac{1}{2\omega - 1} \ln \frac{\omega}{1 - \omega} \quad (18)$$

La derivata seconda of \mathcal{R} è ovunque positive (figura 5). Modelli simili forniscono equazioni differenti per \mathcal{R} ma tutte con forma ad "U".

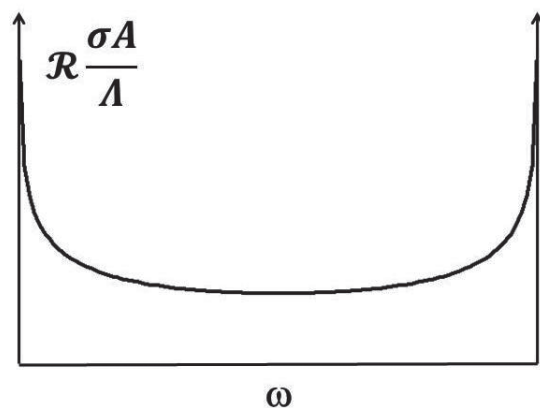


Fig. 5 - Resistenza elettrica in funzione del rapporto tra le aree anodiche e catodiche.
Electrical resistance as function of the ratio between anodic and cathodic area.

CONCLUSIONI

L'approccio al problema della corrosione uniforme descritto nell'articolo si basa sul concetto di velocità di produzione di entropia. Utilizzando un modello semplificato per la descrizione della corrosione di un metallo in soluzione, è stato possibile ricavare una espressione per la corrente di corrosione e l'estensione relativa tra le aree anodiche e catodiche. La teoria mostra che la velocità di produzione di entropia allo stato stazionario è massima, in accordo a quanto proposto da Piontelli negli anni '50. Infine, in appendice, viene presentato uno schema metodologico per lo studio della corrosione, ossia della misura della perdita di peso di metalli in un processo di corrosione uniforme e della relativa corrente di corrosione.

RINGRAZIAMENTI

Desidero ringraziare in maniera irreversibile Maria Francesca Brunella, Antonello Vicenzo, Luciano Lazzari, Gabriele Salvago e Umberto Ducati per aver letto il testo, per le molte chiacchierate, le critiche ed i suggerimenti.

Appendice 1 - Definizioni della corrosione unificata

Corrosione uniforme	Rif
<p>True uniform corrosion will be discussed later; before, we continue sketching history. In this connection, early work by de La Rive, and especially by Palmar has been important, although it was based on the erroneous assumption that galvanic cell action is the principle of aqueous corrosion. Cases of obvious uniform corrosion without separation of macroscopic anodes and cathodes then were explained by the action of what was, and still is, termed local cells. By definition, local cells are galvanic cell with tiny, microscopic anodes and cathodes present on the metal surface. There are, in fact, many cases of local cell action between, e.g., the matrix of a metal and heterogeneous inclusions, such as cementite inclusions in steel, or graphite inclusion in cast iron. Quite often, local cell action is indeed important, and may even quantitatively account the rate of corrosion. It still is erroneous to extend the local-cell concept to true uniform corrosion, where the metal is anode and cathode simultaneously. In the limiting cases of uniform corrosion case local electrodes would be single surface atoms, but this is a misconception, because parts of galvanic cells must be phases in the sense of thermodynamics.</p>	p.57, [1]
<p>A microelectrochemical cell model is proposed to explain the uniform corrosion phenomenon, based on the following assumptions:</p> <ol style="list-style-type: none"> 1. Many tiny microscopic anodes and cathodes form on a single piece of corroding metal surface. Anode and cathodes are distributed randomly over areas of the metal surface with different electrochemical properties. 2. Individual half-reactions occur in these microscopically separated half-cells, causing an anode to corrode and an electron transfer through an internal electrical circuit. Ions flow through a conducting solution on the metal surface. 3. Anode and cathode locations change dynamically, and a given area on a metal surface acts as both an anode and a cathode over any extended period of time. The averaging effect of these shifting local electrochemical cells results in a rather uniform attack and general loss of material and roughening of the surface. 	p.7, [2]
<p>In uniform corrosion, the metal is attacked more or less evenly over its entire surface. No portions of the metal surface are attacked more preferentially than others, and the metal piece is thinned away by the process of corrosion until the piece eventually fails. Examples include the corrosion of zinc in hydrochloric acid and the atmospheric corrosion of iron or steel in aggressive outdoor environments. In these cases, localized anodes and cathodes exist and operate as discussed earlier. However, the positions of these localized anodes and cathodes change with time and "dance" all over the metal surface so that the overall effect is that the metal is attacked uniformly.</p>	p.25, [3]
<p>Because the metallic phase is an electron conductor, it supports the electron transfer, allowing the two processes to occur at separate sites on the metal surface. In limiting cases, these processes occur within a few atom diameters on the surface with the sites constantly changing with time, thus producing uniform corrosion. Otherwise, the corrosion is non uniform.</p>	p.5, [4]
<p>For uniform corrosion to occur, the anodic reaction must not be localized at specific spots on the surface of a sample. Instead, the anodic reaction must occur at multiple sites across the surface and continually move to new sites, thereby evenly removing material across the surface over time. Similarly, the cathodic reaction must not be localized.</p>	p.727, [5]

Appendice 2 - Determinazione dei parametri cinetici da misure di perdita di peso

In letteratura è raro trovare esempi di prove di corrosione condotte a lavoro motore costante. Molto spesso, nelle prove, il metallo è immerso in soluzione e se ne misura, direttamente o indirettamente, la perdita di peso a istanti di tempo successivi. Nel corso della prova, la soluzione si modifica e questo implica che il lavoro motore della reazione cambi nel tempo e così pure le sovratensioni e le densità di corrente: non possiamo parlare di corrente di corrosione se non manteniamo il sistema in condizioni definite e stazionarie. Supponiamo di avere un campione

metallico e di avere condizioni tali per cui il campione si corrode in modo da mantenere l'area superficiale esposta costante. Ossia nel corso dell'esperimento di corrosione uniforme, l'estensione della superficie A ($L_1 \times L_2$, dove $L_1, L_2 \gg L_3$ spessore) di un campione metallico si mantiene per ipotesi costante durante la dissoluzione (L_1 e L_2 non cambiano, L_3 diminuisce). La misura della perdita in peso del provino (o del volume di gas liberato) è correlata alla diminuzione dello spessore. Come detto in precedenza, l'esperimento dovrebbe essere condotto a lavoro motore

(ΔG) costante, ossia mantenendo costante le concentrazioni delle specie chimiche, per esempio usando una grande quantità di soluzione rispetto alla quantità di metallo che si solubilizza, oppure rinnovando l'elettrolita per spillamento di soluzione esausta e introduzione di soluzione fresca. Misurando la perdita in peso del campione (o del volume di idrogeno liberato) in funzione del tempo, è possibile determinare i parametri cinetici dell'equazione di Tafel per le due reazioni elettrochimiche.

Consideriamo la situazione non stazionaria, ossia di lavoro motore non costante. Facciamo riferimento alla dissoluzione di un metallo bivalente in acido. Un campione di metallo di massa iniziale $m(0)$ si corrode in soluzione di acido cloridrico di volume V . A $t = 0$, le concentrazioni sono $[HCl]_0$ and $[MeCl_2]_0$. La corrente di corrosione è una funzione del tempo. La carica totale è data da $\int_0^t I(t) dt = Q(t)$ e quindi $I(t) = \frac{dQ(t)}{dt}$. Per il metallo abbiamo (una equazione analoga può essere scritta per l'idrogeno)

$$m(t) = m(0) - \int_0^t \left(\frac{dm}{dt} \right) dt = m(0) - \frac{MM_{Me}}{zF} \int_0^t I(t) dt = m(0) - \frac{MM_{Me}}{zF} Q(t) \quad (19)$$

Durante la corrosione del metallo, l'acido cloridrico viene consumato e la concentrazione di metallo cloruro aumenta. Pertanto

$$[MeCl_2] = [MeCl_2]_0 + \frac{1}{VzF} \int_0^t I(t) dt = [MeCl_2]_0 + \frac{Q(t)}{VzF}$$

$$[HCl] = [HCl]_0 - \frac{2}{VzF} \int_0^t I(t) dt = [HCl]_0 - \frac{2Q(t)}{VzF}$$

Dalla (14) si ottiene ($\eta_v=0$, concentrazioni al posto delle attività, ed $\mathcal{R} = 0$)

$$\frac{\Delta G^0}{RT} + \ln \frac{[MeCl_2]_0 + \frac{1}{VzF} \int_0^t I(t) dt}{[HCl]_0 - \frac{2}{VzF} \int_0^t I(t) dt} + \frac{1}{\alpha_c} \ln \frac{A_c}{i_{0,c}} + \frac{1}{\alpha_a} \ln \frac{A_a}{i_{0,a}} = 0 \quad (20)$$

Scriviamo $\frac{\Delta G^0}{RT} = -\ln K$. Passando alla carica totale Q al tempo t , la (20) diventa

$$\left[\frac{dQ(t)}{dt} \right]^{\frac{1}{\alpha_c} + \frac{1}{\alpha_a}} \frac{1}{K(A_c i_{0,c})^{\frac{1}{\alpha_c}} (A_a i_{0,a})^{\frac{1}{\alpha_a}}} \left[[MeCl_2]_0 + \frac{Q(t)}{VzF} \right] = \left[[HCl]_0 - \frac{2Q(t)}{VzF} \right]^2 \quad (21)$$

Per semplificare la (21) poniamo $\frac{1}{\alpha} \equiv \frac{1}{\alpha_c} + \frac{1}{\alpha_a}$ e $\beta \equiv \frac{1}{K(A_c i_{0,c})^{\frac{1}{\alpha_c}} (A_a i_{0,a})^{\frac{1}{\alpha_a}}}$

$$\left[\frac{dQ(t)}{dt} \right]^{\frac{1}{\alpha}} \beta \left[[MeCl_2]_0 + \frac{Q(t)}{VzF} \right] = \left[[HCl]_0 - \frac{2Q(t)}{VzF} \right]^2$$

quindi

$$\frac{dQ(t)}{dt} = \left\{ \frac{[VzF[HCl]_0 - 2Q(t)]^2}{\beta VzF[VzF[MeCl_2]_0 + Q(t)]} \right\}^{\alpha} \quad (22)$$

con la condizione iniziale $Q(0) = 0$. Abbiamo

$$\int_0^Q \left\{ \frac{\beta VzF[VzF[MeCl_2]_0 + Q]}{[VzF[HCl]_0 - 2Q]^2} \right\}^{\alpha} dQ = t$$

Negli esperimenti riportati in letteratura generalmente $[MeCl_2]_0 = 0$, e pertanto

$$(\beta VzF)^{\alpha} \int_0^Q \left\{ \frac{Q}{[VzF[HCl]_0 - 2Q]^2} \right\}^{\alpha} dQ = t \quad (23)$$

Si tratta di un integrale del tipo $\alpha \int_0^Q \left[\frac{x}{(b-2x)^2} \right]^{\alpha} dx = t$. Il grafico qualitativo di $Q(t)$ vs t è mostrato in figura 6. Misurando la perdita di peso del metallo (o il volume di idrogeno liberato) in funzione del tempo è possibile ottenere i parametri cinetici delle reazioni elettrochimiche ($\alpha_c, i_{0,c}, \alpha_a, i_{0,a}$). Abbiamo ipotizzato

che l'esperimento di misura della perdita in peso non soddisfi i requisiti di stazionarietà, e che tuttavia la determinazione dei parametri cinetici possa essere comunque ricondotta alle formule ricavate in precedenza per il caso di stato stazionario.

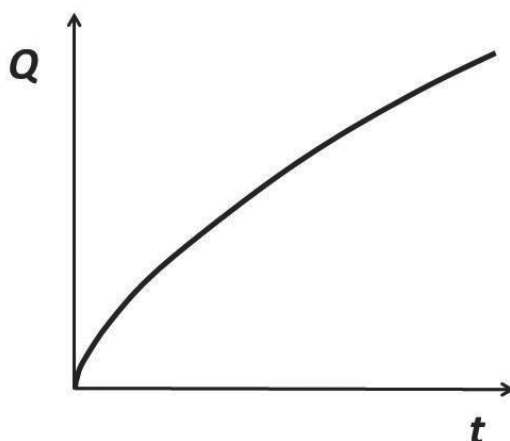


Fig. 6 - Carica elettrica $Q(t)$ circolata nel processo di corrosione in funzione del tempo.
Circulated electrical charge $Q(t)$ in the corrosion process as a function of time.

Appendice 3 - Simboli, grandezze e unità di misura

Simbolo	Grandezza	Unità
ΔG	Variazione di energia libera di Gibbs	J mol^{-1}
$I, I_a, I_c, I_{\text{corr}}$	Corrente	A
$i, i_a, i_c, i_{\text{corr}}$	Densità di corrente	A m^{-2}
F	Costante di Faraday	C mol^{-1}
z	Unità di carica	-
t	Tempo	s
T	Temperatura	K
S	Entropia	J K^{-1}
η	Sovratensione	V
$i_{a,0}, i_{c,0}$	Densità di corrente di scambio	A m^{-2}
α_a, α_c	Coefficiente di trasferimento di carica	-
A_a, A_c, S_a, S_c	Area superficie	m^2
\mathcal{N}	Numero di microcelle	-
$\mathcal{A}(i), \mathcal{C}(i)$	Funzioni di distribuzione	-
\mathcal{P}	Potenza dissipata	W
$\mathcal{R}, \mathcal{R}_k$	Resistenza ohmica	Ω
$\sigma, \sigma_{\text{sol}}, \sigma_{\text{met}}$	Conducibilità elettrica	S m^{-1}
Λ	Lunghezza caratteristica	m
$f(I, \omega)$	Funzione di vincolo	V
ω	Rapporto di partizione delle aree	-
\mathcal{L}	Funzione lagrangiana	W
λ	Moltiplicatore di Lagrange	A
\mathcal{H}	Matrice hessiana	$\text{V}^3 \text{A}^{-1}$
m	Massa	kg
Q	Carica	C
V	Volume di soluzione	m^3
K	Costante di equilibrio	-
L_1, L_2, L_3	Dimensioni dei campioni	m

BIBLIOGRAFIA

- [1] H. Kaesche, Corrosion of metals. Physicochemical principles and current problems, Springer (2003).
- [2] Y. M. Tan e R. W. Revie, Heterogeneous electrode processes and localized corrosion, John Wiley & Sons (2012).
- [3] E. McCafferty, Introduction to corrosion science, Springer (2010).
- [4] E. E. Stansbury, R. A. Buchanan, Fundamentals of electrochemical corrosion, ASM International (2000).
- [5] G. S. Frankel e R. A. Cottis, Principles of Corrosion in Liquids, in: Shreir's Corrosion, Vol.2, Ch.1, Edited by T. J.A. Richardson, Elsevier (2010) 725-730.
- [6] C. Wagner e W. Traud, Über die Deutung von Korrosionsvorgängen durch Überlagerung von elektrochemischen Teilvorgängen und über die Potentialbildung an Mischelektroden, Z. Electrochim., 44 (1938) 391-402.
- [7] R. Piontelli, Sulle leggi di ripartizione della corrente nei sistemi elettrochimici, Rend. Ist. Lomb. Sci. Lett. (13.05.1953), 86 (1953) 803-830.
- [8] R. Piontelli, Contributo allo studio dei fenomeni di polarizzazione elettrochimica. I. Alcuni problemi di impostazione e di metodologia, Rend. Ist. Lomb. Sci. Lett. (6.06.1958), A92 (1958) 367-413.
- [9] P. Van Rysselberghe, Electrochemical Affinity: Studies in Electrochemical Thermodynamics and Kinetics, Hermann et Cie., Paris (1955).
- [10] P. Van Rysselberghe, Chemical and electrochemical affinities of corrosion processes, Anti-corrosion methods and materials, 5 (1958) 49-62.
- [11] R. Haase, Rigorous derivation of entropy balance for electrochemical systems, Electrochimica Acta Vol. 31 (1986) 545-547.
- [12] R. Haase, Balance of thermodynamic quantities in electrochemical systems, Electrochimica Acta Vol. 35 (1990) 749-751.
- [13] L. M. Martyushev, Entropy and entropy production: old misconceptions and new breakthroughs, Entropy 15 (2013) 1152-1170.

Contribution to the study of uniform corrosion by the laws of thermodynamics of irreversible phenomena

KEYWORDS: UNIFORM CORROSION - THERMODYNAMICS OF IRREVERSIBLE PHENOMENA - TAFEL'S LAW - WEIGHT LOSS MEASUREMENTS - CORROSION CURRENT DENSITY.

The paper describes the application of the maximum entropy production rate to the calculation of uniform corrosion current density. The surface is described as ensemble of randomly moving microcells. In the assumption that both ohmic drops

(η_{Ω}) and polarization overvoltages (η_{ν}) are negligible, the theory allows to determine a formula for corrosion current density that takes into account the areal ratio between anodic and cathodic sites.