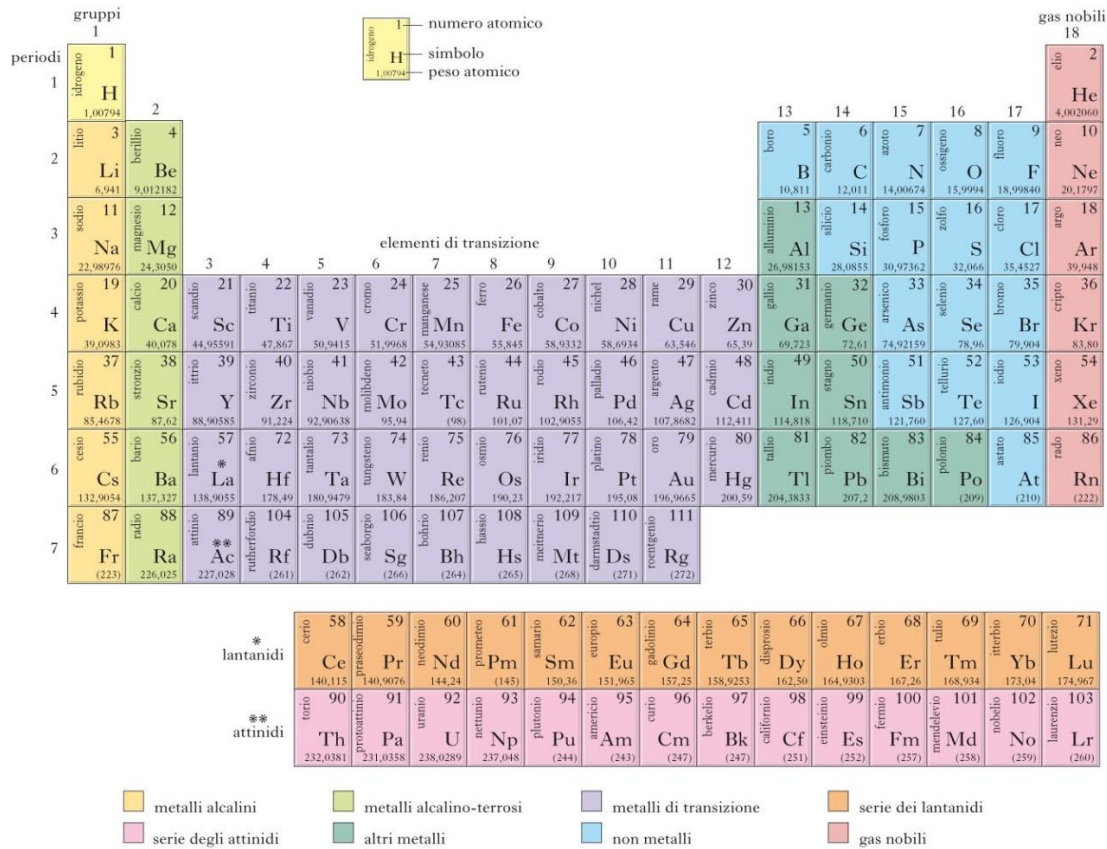


METALLI E LEGHE

1. Metalli e legame metallico

I **metalli** costituiscono la maggior parte degli elementi del Sistema periodico e sono posizionati a sinistra della diagonale che va dal Boro (B) all'Astato (At), che costituiscono i semimetalli; a destra della suddetta diagonale sono presenti i non metalli.



In realtà questa distinzione è oggi in parte superata ma è utile per distinguere le caratteristiche tipiche dei metalli, che, a loro volta, si possono suddividere in:

- metalli alcalini del 1° Gruppo
- metalli alcalino-terrosi del 2° Gruppo
- metalli di transizione, caratterizzati dal riempimento progressivo degli orbitali atomici d

Abbondanza relativa degli elementi chimici nella crosta terrestre

Elemento	ppm (g/ton)	Elemento	ppm (g/ton)	Elemento	ppm (g/ton)	Elemento	ppm (g/ton)
O	455000	Cl	126	Th	8,1	Tl	0,7000
Si	272000	Cr	1222	Sm	7,0	Tm	0,5000
Al	83000	Ni	99	Gd	6,1	I	0,4600
Fe	62000	Rb	78	Er	3,5	In	0,2400
Ca	46600	Zn	76	Yb	3,1	Sb	0,2000
Mg	27640	Cu	68	Hf	2,8	Cd	0,1600
Na	22700	Ce	66	Cs	2,6	Ag	0,0800
K	18400	Nd	40	Br	2,5	Hg	0,0800
Ti	6320	La	35	U	2,3	Se	0,0500
H	1520	Y	31	Sn	2,1	Pd	0,0150
P	1120	Co	29	Eu	2,1	Pt	0,0100
Mn	1060	Sc	25	Be	2,0	Bi	0,0080
F	544	Nb	20	As	1,8	Os	0,0050
Ba	390	N	19	Ta	1,7	Au	0,0040
Sr	384	Ga	19	Ge	1,5	Ir	0,0010
S	340	Li	18	Ho	1,3	Te	0,0010
C	180	Pb	13	Mo	1,2	Re	0,0007
Zr	162	Pr	9,1	W	1,2	Ru	0,0001
V	136	B	9,0	Tb	1,2	Rh	0,0001

I metalli sono abbondanti nella crosta terrestre, insieme ai non metalli con i quali si combinano. L'**abbondanza relativa** nella crosta terrestre è indicata nella tabella precedente. Il metallo più comune è l'Al, seguito da Fe, Ca e Mg. Vi sono anche alcuni dati interessanti: il Ti è decisamente più abbondante del Cu, che sembrerebbe invece molto più diffuso; l'Au è molto raro, come l'Ag, il Pt, il Pd e anche l'Hg.

Occorre ricordare che gli elementi chimici presenti sulla terra derivano dalla **origine del sistema solare**, formatosi da una nebulosa gassosa circa 4,5 miliardi di anni fa. Gli elementi di tale nebulosa derivano, a loro volta, dalla nucleosintesi stellare: le stelle producono la fusione nucleare degli elementi più leggeri come H e He e formano, durante la loro evoluzione, che può durare miliardi di anni, gli elementi più pesanti, fino al Fe. La fusione nucleare, causata dalla elevatissima temperatura del nucleo dovuta all'immensa gravità delle stelle, derivante dalla loro enorme massa, libera quantità inimmaginabili di energia, a causa del difetto di massa $E = m \cdot c^2$ che si verifica nel processo, ovvero una parte della massa stellare viene convertita in energia e liberata sotto forma di radiazioni elettromagnetiche di ogni genere.

La sintesi di elementi più pesanti del Fe comporterebbe assorbimento di energia e non emissione: pertanto quando una stella arriva a sintetizzare il Fe è prossima alla morte; quando il nucleo è diventato ferroso, non libera più sufficiente energia per compensare la gravità che tende a farla collassare. Se ha una massa di almeno 9-10 volte quella del Sole in pochi secondi gli strati esterni della stella implodono e, rimbalzando contro il nucleo di ferro denso, producono una esplosione detta "supernova", che raggiunge milioni o miliardi di gradi e produce la sintesi di tutti gli elementi più pesanti del Fe, che vengono dispersi nello spazio per formare le nebulose gassose, dalle quali si formano nuove generazioni di stelle e relativi sistemi planetari.

I metalli sono stati essenziali nell'**evoluzione tecnologica dell'uomo**: dopo l'Età della pietra, in cui venivano utilizzati attrezzi ottenuti dalla lavorazione della selce e di altre rocce, si sono succeduti altri periodi, nei quali sono stati prodotti oggetti e attrezzi metallici costituiti da rame, bronzo e ferro, senza dimenticare manufatti preziosi ottenuti dalla lavorazione di oro e argento. In particolare:

- alla fine del Neolitico circa 7000 fa si cominciò ad usare il rame, abbastanza diffuso sotto forma di Cu nativo (Età del Rame)
- intorno a 6000 anni fa, probabilmente per caso, si scoprì l'uso della lega Cu-Sn che dà luogo al bronzo (Età del Bronzo)
- 3200 anni fa gli Hittiti, un popolo della Mesopotamia, misero a punto la prima tecnologia metallurgica che consentì loro di produrre il ferro (Età del Ferro)
- 2500 anni fa gli Etruschi produssero per primi il ferro con piccoli forni a tumulo
- 500 anni fa, nel Rinascimento, furono messe a punto nuove tecniche per la produzione e la fusione del bronzo
- nel XVIII° secolo la Rivoluzione Industriale con lo sviluppo della siderurgia, mise a disposizione grandi quantità di metalli e leghe ferrose di ogni genere

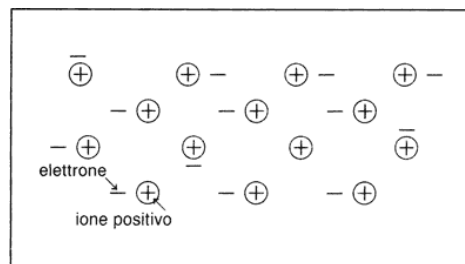
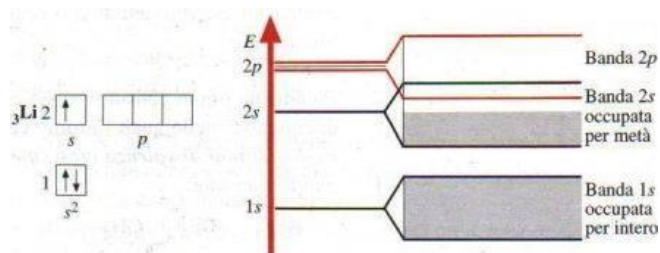
Solo in tempi molto più recenti l'umanità ha imparato ad utilizzare le leghe di vari metalli, come ghisa e acciaio, fino ad arrivare all'utilizzo sempre più sofisticato di altri metalli come Cr, Al, Ni, Ti, ecc. nella produzione di manufatti di ogni genere.

Alcuni metalli sono indispensabili alla vita: ad esempio il Fe è necessario all'emoglobina, la proteina di trasporto dell'O₂ e della CO₂ nel sangue, il Mg è presente nei vari tipi di clorofilla, il pigmento fotosintetico dei vegetali, numerosi elementi metallici (Co, Se, Zn, ecc.) sono indispensabili in tracce per il corretto funzionamento di svariati enzimi, i catalizzatori biologici che consentono il metabolismo cellulare.

I metalli sono dei solidi cristallini caratterizzati dalla presenza di un particolare tipo di legame, detto **legame metallico**. Si tratta di un legame simile al legame covalente ma esteso all'intera struttura cristallina del metallo. Nella descrizione del legame utilizzando la teoria OM (orbitale molecolare), le funzioni d'onda dei diversi orbitali atomici si combinano linearmente per formare i relativi orbitali molecolari σ leganti e σ^* antileganti ma nei metalli tale combinazione riguarda in pratica tutti gli atomi del reticolo cristallino e quindi dà luogo ad un gran numero di orbitali molecolari, con energia molto vicina tra loro.

Tenendo conto delle particolari caratteristiche del legame metallico, nel 1928 è stata elaborata da Bloch una particolare teoria per la descrizione delle proprietà metalliche, detta teoria delle bande. Nella **teoria delle bande** che deriva dalla teoria OM, gli orbitali molecolari formati sono così vicini da formare due bande: quelli leganti formano la **banda di valenza**, quelli antileganti (vuoti o parzialmente riempiti, formano la **banda di conduzione**, sovrapposta a quella di valenza nei solidi metallici.

Di seguito è mostrata la situazione del ${}^3\text{Li}$, che possiede 3 elettroni: gli orbitali atomici 1s formano una banda di valenza piena; gli orbitali 2s formano una banda di valenza parzialmente occupata, che si sovrappone alla banda 2p vuota, che costituisce la banda di conduzione.



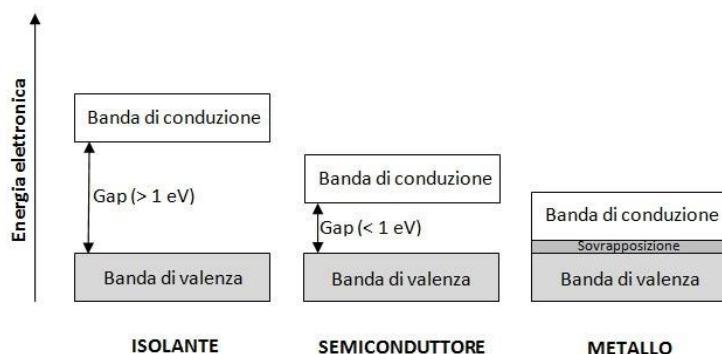
I metalli possono quindi essere considerati come un insieme di ioni positivi, che occupano le posizioni del reticolo ed un "gas" di elettroni, libero di muoversi in tutto il reticolo, in quanto non localizzati come in un vero e proprio legame covalente, ma diffusi in tutta la struttura del solido e quindi delocalizzati. In un vero legame covalente la coppia di elettroni del legame è invece localizzata tra i due atomi tra i quali si stabilisce il legame chimico.

Tutto ciò spiega molto bene le caratteristiche **proprietà metalliche**:

- **conducibilità elettrica**: i metalli sono buoni conduttori di corrente elettrica. Se ad un pezzo di metallo viene applicata una d.d.p. gli elettroni della banda di valenza acquistano energia cinetica e vengono promossi nella banda di conduzione, sovrapposta alla precedente e quindi possono fluire liberamente in tutto il conduttore metallico, proprio come un gas fluisce da un recipiente all'altro per effetto di una differenza di pressione
- **lucentezza metallica**: i metalli assorbono tutte le radiazioni del VIS grazie alla promozione degli elettroni dalla banda di valenza alla banda di conduzione e, subito dopo, le riemettono nello stesso campo spettrale a tutte le lunghezze d'onda, producendo quindi la caratteristica lucentezza metallica, che non è quindi semplice luce riflessa ma emessa dagli elettroni delocalizzati all'interno del metallo
- **malleabilità, duttilità, ecc.**: la facile lavorabilità dei metalli si spiega con la delocalizzazione degli elettroni. Gli atomi del reticolo possono facilmente scorrere su piani paralleli perché il legame metallico non è direzionale e quindi il cristallo metallico si deforma senza rompersi, al contrario di un cristallo ionico

La teoria delle bande si applica anche agli altri materiali. Dal punto di vista della conducibilità elettrica i materiali si distinguono in:

- **conduttori**: sono i metalli, in cui la banda di valenza e di conduzione sono sovrapposte
- **isolanti**: non conducono la corrente elettrica poiché la banda di valenza e di conduzione sono nettamente separate, con un elevato gap di energia
- **semiconduttori**: sono materiali, come il Si, in cui le bande di valenza e di conduzione sono vicine e separate da un piccolo gap energetico. Gli elettroni possono passare facilmente dalla banda di valenze alla banda di conduzione assorbendo una piccola quantità di energia. Quindi i semiconduttori in determinate condizioni si comportano da isolanti, in altre si comportano da conduttori. Ciò spiega perché il Si è utilizzato nella costruzione dei chip per i PC, basati sul linguaggio binario dei bit: 1 (conduttore e quindi passaggio di corrente), 0 (isolante).



I metalli vengono utilizzati come tali o, più spesso, insieme ad altri elementi metallici o non metallici per formare delle miscele dette **leghe**. Gli elementi chimici miscelati al metallo sono detti **elementi di lega o alliganti** e conferiscono al prodotto particolari proprietà fisiche, chimiche o meccaniche. Dal punto di vista strutturale esistono vari **tipi di lega**:

- soluzioni solide, in cui gli elementi di lega sono "sciolti" nel reticolo cristallino del metallo principale, che li ospita all'interno delle sue cavità
- composti intermetallici, con composizione definita ma che non seguono i normali rapporti stechiometrici, come nel caso della cementite Fe_3C , un composto intermetallico presente in ghise e acciai
- miscele eterogenee di cristalli, semplici miscele meccaniche di metalli diversi

2. Processi metallurgici

La **metallurgia** è l'insieme di processi che permette la **riduzione** di un minerale metallico allo stato di metallo elementare. Pochi metalli esistono in natura anche come elementi nativi (Au, Ag, Pt, ecc.) mentre gli altri sono presenti in varie forme ossidate: carbonati, solfuri, solfati, ossidi, ecc., più stabili rispetto all'elemento metallico nativo.

I processi opposti che spontaneamente tendono ad avvenire nei metalli (antimetallurgia) sono i processi di **corrosione**: sono processi redox di **ossidazione** che devono essere contrastati perché provocano gravi danni ai manufatti metallici, dato che tendono ad ossidare nuovamente il metallo, formano gli stessi composti chimici dai quali era stato ottenuto (ossidi, carbonati, ecc.).



Il problema sta nel fatto che i **processi metallurgici non sono spontanei** e quindi occorre studiare con attenzione le migliori condizioni per farli avvenire mentre, al contrario, i processi di corrosione sono spontanei. Tutto ciò viene giustificato sia dalla Termodinamica che dalla Cinetica chimica.

La **serie elettrochimica degli elementi**, che rappresenta la tendenza di un elemento ad ossidarsi o a ridursi, evidenzia che la maggior parte dei metalli è più stabile in forma combinata rispetto alla forma di elemento.

Di seguito è riportata la **serie elettrochimica di alcuni metalli**, con i relativi potenziali standard E^0 a 25°C. Nella tabella le redox sono scritte nel senso dell'ossidazione e non come riduzione, come vorrebbe la IUPAC, pertanto la posizione degli elementi è opposta a quella consueta, che inizia da valori positivi e termina con valori negativi.

Tenendo conto che in questa tabella il potere ossidante aumenta dall'alto verso il basso, ovvero dal Li al Au, si deduce che il Li è il riducente più forte e quindi, più di tutti, tende ad ossidarsi, cioè la reazione scritta nella tabella avverrà spontaneamente verso destra. Ciò accade per tutti i **metalli che precedono l'H** e quindi tali metalli saranno più stabili nelle loro forme ossidate, cioè combinate con altri elementi (O, S, ecc.); sono i metalli non nobili come Ca, Mg, Al, Fe, Ni, Sn, Pb, ecc. Si tratta dei metalli che in natura non esistono in forma nativa ma come minerali metallici.

Al contrario i **metalli che seguono l'H** sono gli ossidanti più forti e quindi tenderanno a ridursi, cioè la reazione scritta nella tabella avverrà spontaneamente verso sinistra. Tali metalli sono detti nobili e sono più stabili come elementi nativi non combinati, come Ag, Hg, Pt, Au, ecc. In natura esisteranno anche come elementi metallici nativi e come tali potranno essere sfruttati direttamente per produrre oggetti metallici.

Potenziali normali dei metalli a 25 °C (Serie elettrochimica dei metalli).

Processo	E^0 (volt)	Processo	E^0 (volt)
$\text{Li} \rightleftharpoons \text{Li}^+ + e^-$	- 3,02	$\text{In} \rightleftharpoons \text{In}^{3+} + 3 e^-$	- 0,34
$\text{K} \rightleftharpoons \text{K}^+ + e^-$	- 2,92	$\text{Co} \rightleftharpoons \text{Co}^{2+} + 2 e^-$	- 0,277
$\text{Ba} \rightleftharpoons \text{Ba}^{2+} + 2 e^-$	- 2,90	$\text{In} \rightleftharpoons \text{In}^+ + e^-$	- 0,25
$\text{Sr} \rightleftharpoons \text{Sr}^{2+} + 2 e^-$	- 2,89	$\text{Ni} \rightleftharpoons \text{Ni}^{2+} + 2 e^-$	- 0,230
$\text{Ca} \rightleftharpoons \text{Ca}^{2+} + 2 e^-$	- 2,87	$\text{Sn} \rightleftharpoons \text{Sn}^{2+} + 2 e^-$	- 0,136
$\text{Na} \rightleftharpoons \text{Na}^+ + e^-$	- 2,712	$\text{Pb} \rightleftharpoons \text{Pb}^{2+} + 2 e^-$	- 0,126
$\text{Mg} \rightleftharpoons \text{Mg}^{2+} + 2 e^-$	- 2,34	$\text{H}_2 \rightleftharpoons 2 \text{H}^+ + 2 e^-$	$\pm 0,000$
$\text{Ti} \rightleftharpoons \text{Ti}^{2+} + 2 e^-$	- 1,75	$\text{Cu} \rightleftharpoons \text{Cu}^{2+} + 2 e^-$	+ 0,345
$\text{Al} \rightleftharpoons \text{Al}^{3+} + 3 e^-$	- 1,67	$\text{Rh} \rightleftharpoons \text{Rh}^{2+} + 2 e^-$	+ 0,6
$\text{Mn} \rightleftharpoons \text{Mn}^{2+} + 2 e^-$	- 1,05	$\text{Ag} \rightleftharpoons \text{Ag}^+ + e^-$	+ 0,800
$\text{Zn} \rightleftharpoons \text{Zn}^{2+} + 2 e^-$	- 0,762	$\text{Hg} \rightleftharpoons \text{Hg}^{2+} + 2 e^-$	+ 0,854
$\text{Cr} \rightleftharpoons \text{Cr}^{3+} + 3 e^-$	- 0,71	$\text{Pd} \rightleftharpoons \text{Pd}^{2+} + 2 e^-$	+ 0,83
$\text{Fe} \rightleftharpoons \text{Fe}^{2+} + 2 e^-$	- 0,441	$\text{Pt} \rightleftharpoons \text{Pt}^{2+} + 2 e^-$	+ 1,20
$\text{Cd} \rightleftharpoons \text{Cd}^{2+} + 2 e^-$	- 0,402	$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^{3+} + 3 e^-$	+ 1,25
$\text{Tl} \rightleftharpoons \text{Tl}^+ + e^-$	- 0,336	$\text{Au} \rightleftharpoons \text{Au}^{3+} + 3 e^-$	+ 1,42

Esistono in natura numerosi **minerali metallici** da cui partire per ottenere il corrispondente metallo. Seguono alcuni esempi:

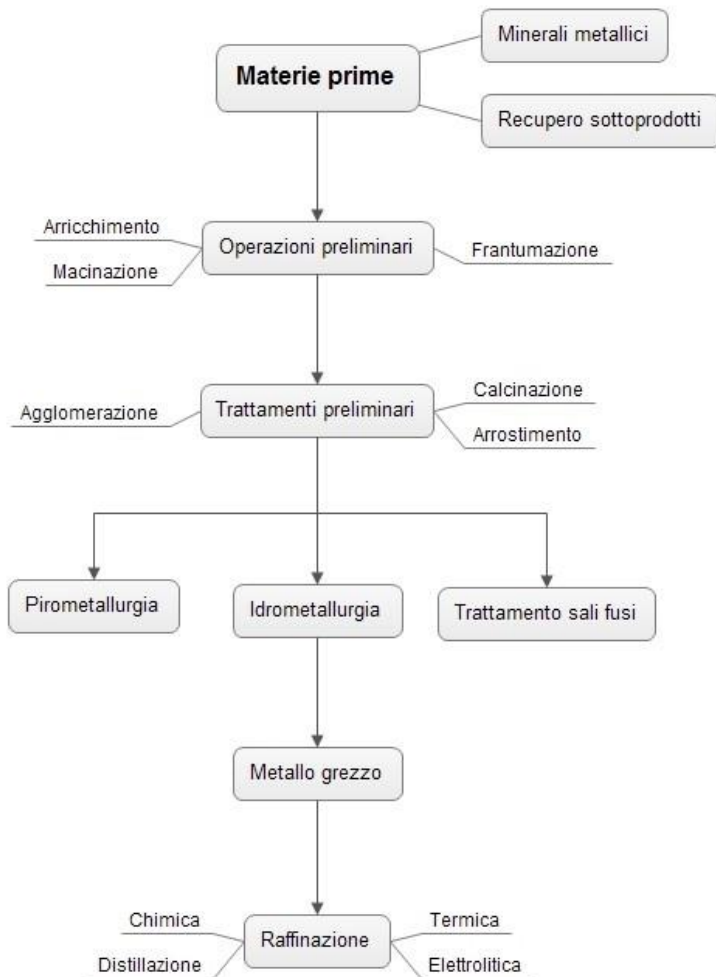
- ferro: ossidi (magnetite Fe_3O_4 , limonite $2\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$), carbonati (siderite FeCO_3), solfuri (pirite FeS_2)
- rame: ossidi (cuprite Cu_2O), solfuri (calcopirite CuFeS_2), silicati (crisocolla $(\text{Cu,Al})_2\text{H}_2\text{Si}_2\text{O}_5(\text{OH})_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$)
- alluminio: ossidi (bauxite $\text{AlO}(\text{OH})$)
- magnesio: carbonati (dolomite $\text{CaCO}_3 \cdot \text{MgCO}_3$, magnesite MgCO_3)
- titanio: ossidi (rutilo TiO_2 , ilmenite FeTiO_3)

Un semplice calcolo stechiometrico dimostra che i minerali di partenza più convenienti per ottenere il metallo sono gli **ossidi**, perché l'O è uno degli elementi non metallici più leggeri e quindi, a parità di massa, gli ossidi contengono una percentuale superiore di metallo. Ad esempio nel caso del Fe si confrontano due minerali naturali del ferro utilizzati per la sua estrazione, come la pirite FeS_2 e la magnetite Fe_3O_4 : $\text{FeS}_2 = 120 \text{ g/mol}$, $\text{Fe}_3\text{O}_4 = 232$, $\text{Fe} = 56 \text{ g/at}$

per la pirite FeS_2 : $\frac{56}{120} = \frac{\%}{100}$ $\% = 47\%$ di Fe

per la magnetite Fe_3O_4 : $\frac{56 \cdot 3}{232} = \frac{\%}{100}$ $\% = 72\%$ di Fe

E' evidente che conviene partire dalla magnetite perché più ricca in Fe oppure, se tale minerale non è disponibile, partire da pirite, effettuare un trattamento preliminare di ossidazione con aria (arrostimento) per produrre l'ossido ferrico, da cui ottenere per riduzione il Fe metallico. Per inciso l'arrostimento della pirite produce SO_2 che può in seguito essere ossidato a SO_3 e quindi ad H_2SO_4 , un prodotto chimico inorganico di grandissimo consumo. Tenendo conto di quanto detto, esistono svariati **processi metallurgici**, riassunti nel seguente schema.



Le materie prime vengono sottoposte a operazioni preliminari quali la frantumazione e la macinazione, che ne riduce la granulometria e le predispone per i trattamenti successivi, come ad esempio l'arricchimento per flottazione, in cui si aumenta la quantità di minerale utile e si eliminano i restanti materiali.

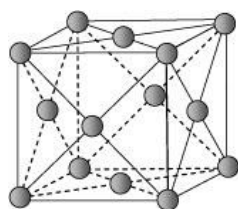
Si passa quindi ai trattamenti preliminari, come la calcinazione (riscaldamento e relativa decomposizione termica) e l'arrostimento (ossidazione a caldo con aria), allo scopo di produrre ossidi, che sono percentualmente più ricchi nel metallo da estrarre.

Successivamente si passa ai processi metallurgici propriamente detti. La **pirometallurgia** prevede una riduzione del metallo e una prima fusione per effetto del calore a temperature superiori a 1000°C. L'**idrometallurgia** prevede l'attacco del minerale con acqua o soluzioni acide e successive separazioni e riduzioni fisiche, chimiche o elettrolitiche. Il trattamento di **sali fusi** prevede la riduzione elettrolitica dei sali fusi del metallo da produrre. Il metallo grezzo così ottenuto, contenente varie impurezze, viene in seguito raffinato con diversi metodi: chimici, per distillazione, termici ed elettrolitici, a seconda dei casi.

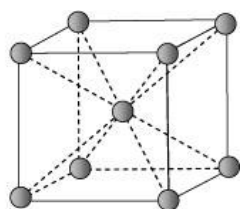
3. Ferro e leghe ferrose

Le leghe ferrose vengono ottenute mediante un particolare insieme di processi metallurgici detti **siderurgia** nei quali si effettua la riduzione dei minerali ferrosi presenti in natura. Le leghe ferrose sono i materiali da costruzione di gran lunga più usati; l'elemento più abbondante in tali leghe è il Fe mentre il C, sempre presente perché introdotto durante il processo metallurgico di riduzione dei minerali ferrosi, è contenuto in quantità inferiore al 5%; vi possono essere poi altri elementi, in quantità variabile, che impartiscono alla lega ferrosa particolari proprietà. Il Fe metallico è un **elemento polimorfo**, che può esistere in tre diverse forme cristalline, a seconda della temperatura:

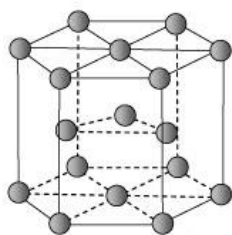
- Fe- α , forma stabile a basse temperature e fino a 912°C, con struttura cubica a corpo centrato (CCC, ovvero BCC - Body Centered Cubic)
- Fe- γ , forma stabile da 912°C a 1394°C, con struttura cubica a facce centrate (CFC, ovvero FCC - Face Centered Cubic)
- Fe- δ , forma stabile da 1394°C fino a 1538°C oltre la quale il ferro fonde, con struttura cubica a corpo centrato (CCC)



Face centered cubic (fcc)



Body centered cubic (bcc)



Hexagonal close-packed (hcp)

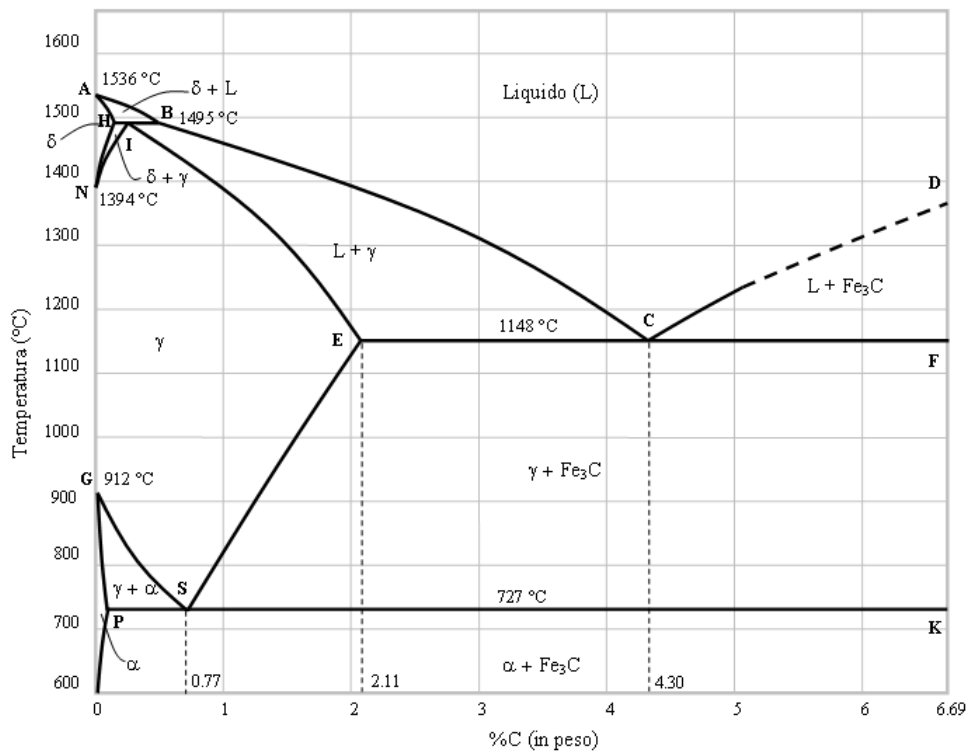
A fianco sono rappresentate le strutture reticolari cubica BCC e FCC e la struttura HCP, che caratterizzano i cristalli metallici. Tali strutture non sono le uniche in natura: esistono 14 modi diversi con i quali si strutturano le sostanze cristalline, che formano altrettanti reticoli le cui celle elementari sono dette **reticoli di Bravais**.

Ovviamente al variare del reticolo variano le proprietà meccaniche e la capacità di sciogliere il C all'interno del reticolo del Fe: in particolare il Fe- γ (reticolo CFC) ha spazi ottaedrici nel reticolo in grado di accogliere una maggiore quantità di carbonio rispetto al reticolo CCC, dove gli spazi sono tetraedrici e quindi possono accogliere una quantità minore di atomi di carbonio.

I metalli presentano anche un terzo tipo di reticolo, detto esagonale compatto (EC, ovvero HCP - Hexagonal Close-Packed). Questa tipologia di reticolo non è posseduta dal Fe metallico.

3.1. Diagramma Fe-C

Le varie tipologie di leghe ferrose sono descritte dal diagramma Fe-C. Di seguito è riportato il **diagramma Fe-C**, in realtà il diagramma di stato del **sistema Fe-Fe₃C** (cementite) un composto interstiziale con apparente stechiometria Fe₃C. Sull'asse orizzontale è riportata la % di C, con il punto più a destra che corrisponde alla cementite Fe₃C con una percentuale di carbonio del 6,69%, mentre il punto più a sinistra corrisponde al Fe puro. Sull'asse verticale è riportata la temperatura (°C).



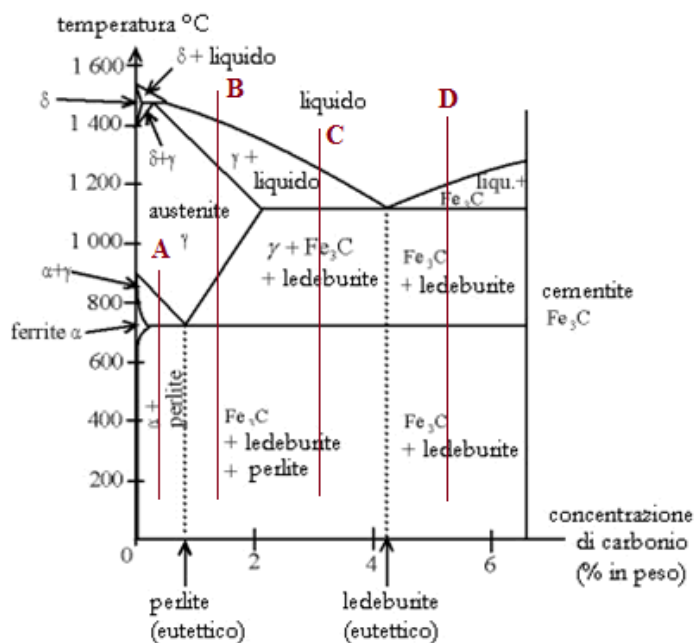
Esistono due principali leghe ferrose:

- **ghise**, con una percentuale di C superiore convenzionalmente al 2,11%
- **acciai**, con una percentuale di C inferiore convenzionalmente al 2,11%

Le caratteristiche di tali leghe e la loro composizione è descritta dal diagramma Fe-C, molto utile nella siderurgia per valutare l'efficacia e le condizioni dei vari trattamenti. Si tratta un diagramma di stato molto complesso, in cui si evidenziano numerose fasi (aree), curve di equilibrio tra fasi e punti di invarianza (S, E, C, ecc.). A fini analitici è sufficiente considerare il nome e le caratteristiche delle fasi principali:

- zona α : campo di esistenza della **ferrite**, una soluzione solida di C nel Fe- α con reticolo CCC
- zona γ : campo di esistenza della **austenite**, una soluzione solida di C nel Fe- γ con reticolo FCC (ovvero FCC). Da notare che la zona γ è molto più estesa delle altre verso destra per la maggiore solubilità del C in questa fase, legata alle più ampie cavità interne ottaedriche del reticolo FCC
- zona δ : campo di esistenza del **ferro δ** , una soluzione solida di C nel Fe- δ con reticolo CCC
- punto S: corrisponde all'eutettoide ferrite-cementite detto **perlite** costituito da una miscela di Fe- α e Fe₃C. Si dice eutettoide perché si ottiene da una fase solida (Fe- γ) che per raffreddamento origina una miscela di due altri solidi (il Fe- α e la Fe₃C)
- punto C: corrisponde all'eutettico austenite-cementite detto **ledeburite**, costituito da una miscela di Fe- γ e Fe₃C. Si dice eutettico perché si ottiene da una fase liquida (L) che per raffreddamento origina una miscela di due solidi (il Fe- γ e la Fe₃C)
- punto E: definisce il limite del campo di formazione degli **acciai**, che sono infatti leghe Fe-C con composizione non superiore al 2,11% di C. Per composizioni superiori al 2,11% di C, a destra del punto E nel diagramma, si hanno le **ghise**

Raffreddando la fase liquida, si ottengono prodotti solidi diversi (acciai o ghise) con struttura differente a seconda della % di C presente, attraverso una serie di trasformazioni molto complessa, ma comunque descrivibile con l'uso del diagramma Fe-C.



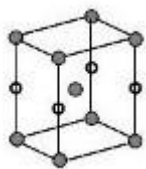
Seguendo le rette verticali A, B, C e D il diagramma indica quali sono i prodotti che si ottengono dal raffreddamento della corrispondente composizione iniziale.

Ad esempio raffreddando un liquido di composizione C, inizialmente si separa l'austenite (Fe-γ) solida in equilibrio col liquido, quindi si ottiene la formazione di una miscela solida di austenite, ledeburite e cementite (Fe₃C) e infine, proseguendo nel raffreddamento, si passa nel campo di esistenza di una miscela solida formata da perlite (Fe-α), ledeburite e cementite.

Da notare che i vari eutettici e eutettoi, pur essendo miscele, si comportano come se fossero componenti puri.

Seguendo la retta D di raffreddamento, il prodotto finale sarà un acciaio (% di C maggiore del 2%) costituita da cementite e ledeburite.

Il diagramma può anche spiegare processi particolari come la **tempra**, conosciuto fin dall'antichità, che aumenta in modo sensibile la durezza dell'acciaio. L'acciaio viene riscaldato tra 727°C e 912°C, a seconda del contenuto di C: la perlite si trasforma in austenite, modificando il proprio reticolo da CCC a CFC; se l'acciaio riscaldato viene raffreddato rapidamente l'austenite non riesce più a ritrasformarsi in perlite, perché gli atomi non hanno più una adeguata mobilità, ma viene bloccata in uno stadio intermedio, detto **martensite**, con un reticolo CCC deformato da atomi di C che si collocano lungo gli spigoli verticali della cella elementare.

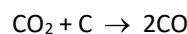
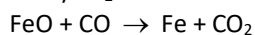
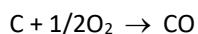
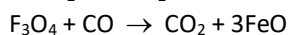
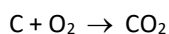


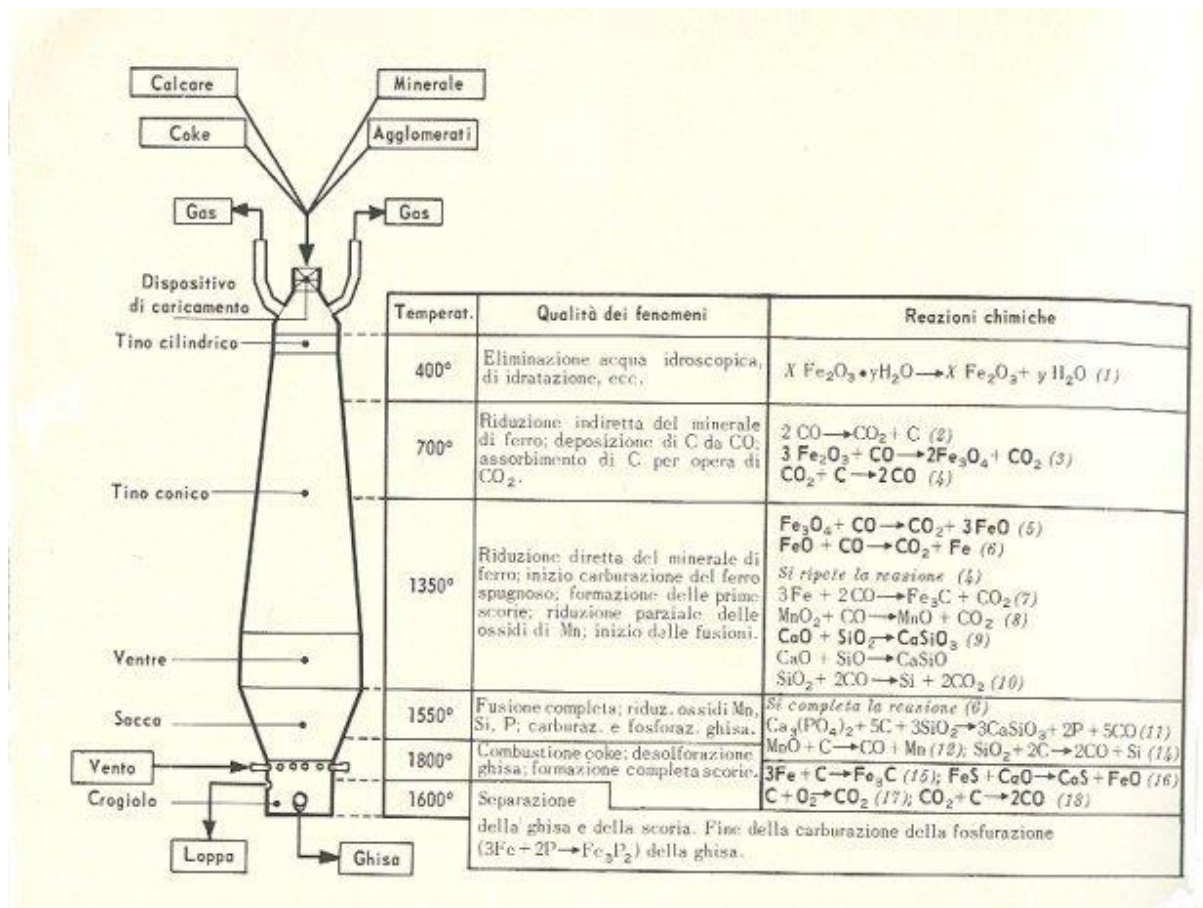
Si tratta di un materiale molto duro e fragile, che viene sottoposto a successivo rinvenimento in cui l'acciaio martensitico viene di nuovo riscaldato ma a temperatura inferiore all'austenizzazione, in modo da eliminare in parte le tensioni interne. Dall'insieme dei processi di tempra e rinvenimento, detto **bonifica**, si ottiene l'acciaio temprato, di tipo martensitico, molto più duro di quello iniziale e resistente alle sollecitazioni.

3.2. Produzione delle ghise

La ghisa è il prodotto ottenuto direttamente dalla riduzione con coke dei minerali ferrosi nell'**altoforno**, dove in presenza di aria il C del coke si trasforma in CO che agisce da riducente, mentre la massa fusa ingloba il restante carbonio. Il **coke** è un carbone artificiale ottenuto per distillazione secca (riscaldamento al di fuori del contatto con l'aria) del litantrace: si sviluppano varie sostanze volatili e rimane come residuo del C quasi puro, detto coke. In realtà oggi la maggior parte delle ghise e degli acciai viene prodotto dal **recupero dei rottami ferrosi**.

L'altoforno, costituito da una grande struttura verticale rivestita di mattoni refrattari, viene caricato a strati alterni di coke e di minerali ferrosi, insieme ad altre sostanze che favoriscono la fusione del minerale ferroso e la compattazione delle scorie. Dal basso si insuffla aria (vento) che brucia parte del coke, aumentando la temperatura: oltre a produrre CO₂ in parte si produce CO, che riduce i minerali ferrosi. Immaginandoli come costituiti da magnetite Fe₃O₄, un ossido di ferro spinello formato da una miscela equimolecolare di FeO e F₂O₃, avvengono le seguenti reazioni:





A causa dell'elevata temperatura raggiunta l'intera massa fonde ed il C residuo si scioglie in parte nel ferro fuso, producendo una soluzione solida detta **ghisa di prima fusione**, che cola dalla parte bassa dell'altoforno, mentre sulla superficie della ghisa fusa galleggiano le scorie (loppa) che vengono eliminate. La ghisa fusa viene lasciata raffreddare in stampi e stoccata sotto forma di lingotti (pani).

Le ghise contengono il 3-5% di C e sono sempre presenti altri elementi come Si, Mn, P, S, in parte derivanti dal coke, in parte presenti nel minerale di partenza. Il C si trova combinato sotto forma di carburo Fe₃C, detto cementite, oppure libero sotto forma di grafite. La ghisa di prima fusione viene per la maggior parte convertita in acciaio e per la restante parte nuovamente fusa, per eliminare la maggior parte delle impurezze, producendo la ghisa di seconda fusione o **getti di ghisa**, utilizzata come materiale industriale (monoblocchi dei motori, ecc.)

3.3. Produzione degli acciai

Gli **acciai al carbonio** sono quelli più comuni e si ottengono per **affinazione** della ghisa, bruciando in appositi apparecchi detti **convertitori** una parte del C delle ghise mediante aria o O₂ puro. Anche in questo caso è largamente diffusa la produzione mediante **recupero dei rottami ferrosi**. Hanno un contenuto di C non superiore a circa il 2% e possono presentare, a seconda dei trattamenti che subiscono, una composizione molto complessa: infatti oltre agli stessi elementi della ghisa ed alla cementite compaiono altre fasi, che sono illustrate nel diagramma Fe-C. Hanno migliori proprietà meccaniche della ghisa ed hanno trovato una larghissima diffusione in moltissime applicazioni.

Poiché esistono centinaia, forse migliaia di acciai diversi e ne vengono continuamente introdotti di nuovi, esistono **forme di nomenclatura (designazione)** internazionale degli acciai: basta infatti sostituire o aggiungere piccole quantità di un elemento di lega, per modificare struttura cristallina e proprietà dell'acciaio. Le principali normative per gli acciai sono: ISO internazionale, UNI in Italia, AISI e ASTM in USA, DIN in Germania. Ovviamente si tratta di denominazioni utili in campo tecnologico e produttivo, meno in campo chimico analitico, nel quale è sufficiente la **classificazione** seguente:

- acciai non legati (al carbonio)
- acciai debolmente legati, in cui gli alliganti sono compresi tra lo 0,5% e il 4-8%

- acciai fortemente legati, in cui gli alliganti possono raggiungere percentuali superiori. Il comune acciaio inossidabile 18-8 contiene il 18% di Cr e l'8% di Ni. Sono anche detti **acciai speciali** perché contengono oltre al Fe ed al C ulteriori elementi che impartiscono particolari proprietà, modificando la struttura cristallina originale dell'acciaio al carbonio

Gli **elementi aggiunti agli acciai** sono molto numerosi. Seguono alcuni esempi:

- Al: data la sua affinità per l'O è un disossidante e quindi elimina i gas disciolti nell'acciaio
- Co: indurisce la ferrite e aumenta la resistenza all'abrasione
- Mn: è sempre presente negli acciai ma in quantità inferiore all'1%. Viene aggiunto in quantità maggiore per produrre acciai al manganese, caratterizzati da particolare durezza e resistenza all'usura (rotaie dei treni)
- Cr: ha la capacità di passivarsi, cioè di ricoprirsi di Cr_2O_3 molto stabile e resistente. Insieme al Ni, che amplia la zona di esistenza dell'austenite anche a temperatura ambiente, costituisce gli acciai inossidabili resistenti alla corrosione
- Mo e V: aumentano la resistenza alla trazione, l'elasticità e duttilità e la resistenza all'urto. Hanno caratteristiche simili gli acciai al W, utilizzati nella produzione di molle. Gli acciai al Cr-W hanno durezza molto elevata e quindi vengono utilizzati per costruire utensili per macchine come torni, trapani, ecc.

4. Analisi delle leghe ferrose

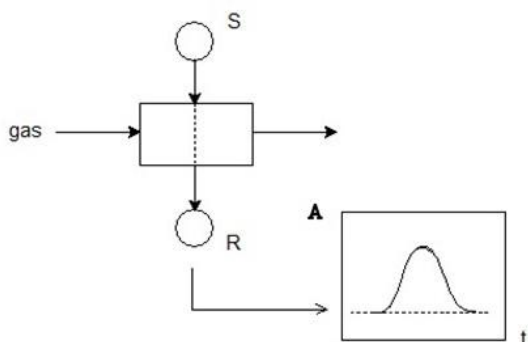
I metalli e le loro leghe vengono sottoposti a numerose analisi, a scopo di **controllo di qualità**, per verificare se il prodotto possiede le caratteristiche necessarie al suo impiego. Esistono molte tipologie di analisi:

- **analisi fisiche:** misurano una qualche proprietà fisica del materiale
 - o prove di trazione
 - o durezza
 - o esami metallografici
- **analisi chimiche:** controllano la composizione chimica del materiale, sia qualitativa che quantitativa
 - o analisi per via secca: senza attacco del campione. In questa tipologia di analisi rientrano la spettrografia/quantometria e la fluorescenza ai raggi X (XRF - X-Ray Fluorescence), una tecnica non distruttiva in cui il campione viene irradiato con raggi X e in risposta emette uno spettro di eccitazione dei suoi elettroni interni, che consente l'individuazione degli elementi che emettono la luce ed una loro valutazione quantitativa
 - o analisi per via umida: il campione viene attaccato con un opportuno reattivo acido e/o ossidante e portato in soluzione. Ogni tipo di lega ha i suoi metodi specifici di attacco: i più comuni reattivi per la dissoluzione del campione sono: HCl, HCl + $HClO_4$, HNO_3 , miscela fosfo-solforica ($H_3PO_4 + H_2SO_4$), acqua regia (HCl + HNO_3) per i metalli nobili

Le seguenti analisi sono comuni a **tutte le leghe ferrose**

4.1. Determinazione del C

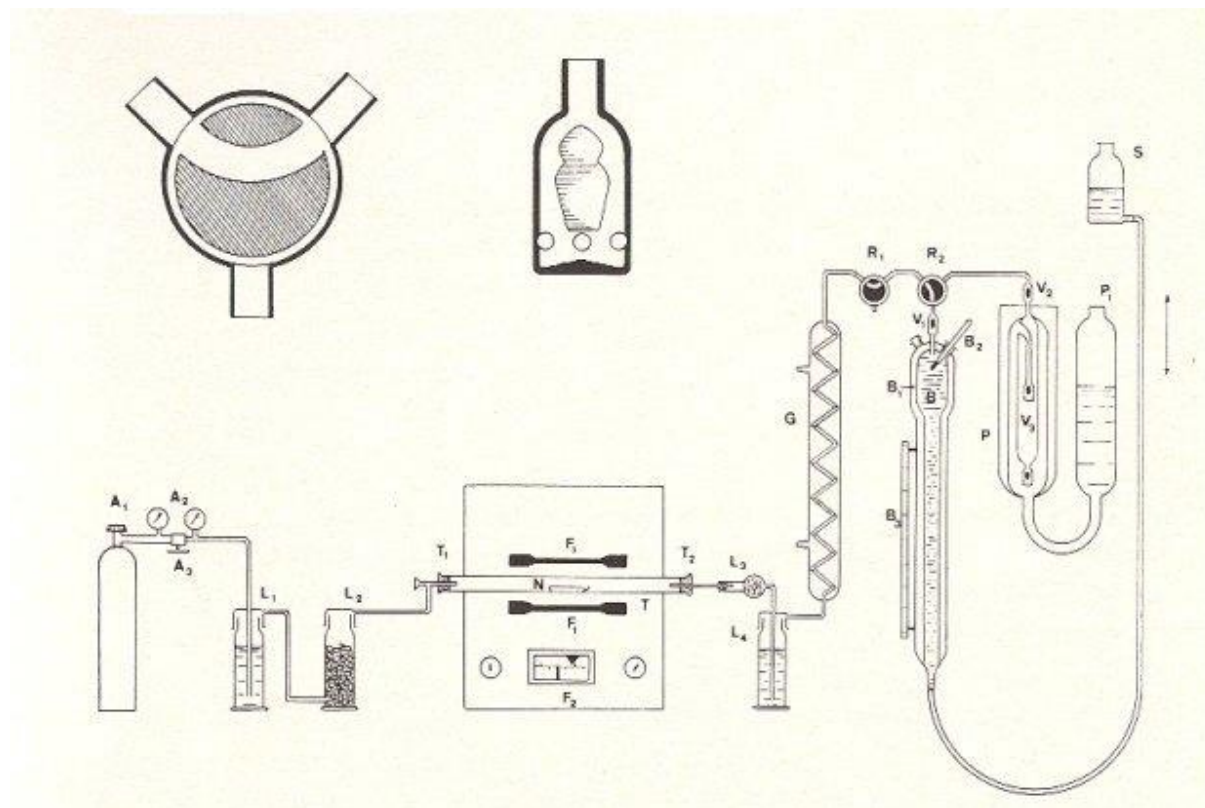
Spettrofotometria IR: è oggi il metodo più diffuso di determinazione del C in tutte le leghe ferrose. Si sfrutta l'assorbimento nell'IR della CO_2 dovuto alle sue caratteristiche vibrazioni.



Un campione di peso noto di una lega ferrosa (ghisa o acciaio) viene ossidato in corrente di O_2 in un forno tubolare di ceramica ed i gas di combustione passano in una cella a flusso continuo, dove un fotometro IR a λ fissa invia tramite la sorgente S una radiazione caratteristica, che viene assorbita dalla CO_2 .

Il rivelatore infrarosso R registra l'assorbimento della CO_2 e fornisce un segnale transiente nel tempo di tipo gaussiano che, opportunamente integrato, fornisce mediante una retta di lavoro la quantità di anidride carbonica presente nei gas e, dopo calibrazione, la % di C nell'acciaio.

Metodo gasvolumetrico di Strohlein: è stato utilizzato fino a qualche anno fa; si impiegava un apposito apparecchio in cui un campione di ghisa o acciaio viene ossidato a 1200°C in corrente di O₂



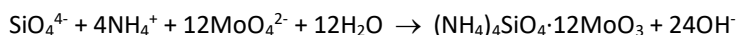
L'apparecchio di Strohlein comprende 3 parti: l'alimentazione dell'O₂, il forno di combustione, l'apparato di assorbimento e misura.

- alimentazione dell'O₂: l'ossigeno ha la doppia funzione di ossidare il C a CO₂ e di trasportare quest'ultima all'apparato di assorbimento e misura. L'O₂ viene fornito dalla bombola A₁, ne viene regolato il flusso mediante i manometri A₂ e A₃, quindi lavato nella bottiglia L₁ (NaOH o calce sodata) per eliminare la CO₂ e nella bottiglia L₂ (CaCl₂ o gel di silice) per eliminare l'umidità
- forno di combustione: il campione pesato di lega ferrosa viene inserito nella navetta di porcellana N nel tubo di quarzo, circondato da resistenze F₁ che portano il campione alla temperatura prevista dal termostato F₂ (di solito circa 1200-1300°C). I gas uscenti contengono la CO₂ prodotta nell'ossidazione del C del campione
- apparato di assorbimento e misura: i gas di combustione passano attraverso della lana di vetro contenuta in L₃ dove vengono filtrate le minutissime particelle di Fe trascinate, quindi in L₄ si ossida l'SO₂ prodotta nella combustione a SO₃ mediante K₂Cr₂O₇ e successivamente viene assorbita in H₂SO₄. I gas così depurati vengono raffreddati nel refrigerante G e quindi, tramite un sistema di rubinetti a più vie R₁ e R₂ vengono fatti entrare nella buretta di misura B, contenente una soluzione al 25% di NaCl acida e colorata, dove viene misurato il loro volume. Quindi mediante la boccia di livello S, che viene alzata ed abbassata in modo opportuno, e grazie alle valvole di gorgogliamento V₂ e V₃ i gas vengono fatti passare nella boccia di assorbimento P, che contiene KOH al 30%: qui viene trattenuta la CO₂ prodotta dalla combustione del C. Una successiva manovra della boccia S ed una opportuna apertura di rubinetti di collegamento, riporta i gas nella buretta di misura B, dove si misura il nuovo volume, inferiore al precedente vista la fissazione della CO₂. Dalla differenza dei due volumi, grazie ad una scala tarata B₃ posta sul fianco di B, si risale alla quantità di CO₂ prodotta e quindi alla % di C presente nel campione

Si trattava di un metodo analitico complesso da mettere a punto, ma una volta calibrato l'apparecchio permetteva di raggiungere risultati di notevole precisione. Oggi è stato abbandonato perché troppo lungo.

4.2. Determinazione del silicio

Metodo spettrofotometrico: è basato sulla reazione del silicio col reattivo molibdico, costituito dal molibdato ammonico $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$, con formazione del silico-molibdato di ammonio che viene poi ridotto con SnCl_2 a blu di molibdeno, determinato colorimetricamente a 820 nm mediante una retta di taratura.



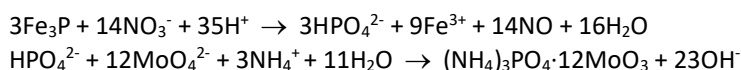
Interferisce il fosforo che forma, con reazione analoga, il fosfomolibdato di ammonio, anch'esso riducibile a blu di molibdeno

Metodo spettrografico: il campione ridotto in polvere viene eccitato mediante arco o scintilla, analizzando l'emissione della sua riga analitica, che viene di solito accoppiata con una riga analitica del Fe, che costituisce lo standard interno. Questo metodo è oggi sostituito dalla quantometria o dall'emissione al plasma.

4.3. Determinazione del fosforo

Il fosforo, che si trova in forma combinata sotto forma di fosfuro di ferro Fe_3P , impartisce fragilità alle ghise ed all'acciaio e quindi il suo contenuto non deve superare un certo valore. Si determina mediante:

Metodo spettrofotometrico: in modo analogo alla determinazione nelle acque, il fosforo viene determinato mediante ossidazione con HNO_3 e quindi reazione col reattivo molibdico (molibdato ammonico $(\text{NH}_4)_2\text{MoO}_4$):

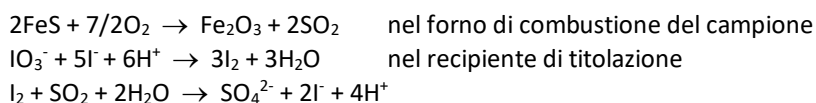


Il complesso fosfomolibdico viene in seguito ridotto a blu di molibdeno con SnCl_2 o acido ascorbico e determinato colorimetricamente nel VIS a 650 nm.

Metodo spettrografico: non è molto utilizzato perché il P presenta poche righe analitiche sfruttabili, anche a causa dell'interferenza degli altri elementi delle leghe ferrose. Questo metodo è oggi sostituito dalla quantometria o dall'emissione al plasma.

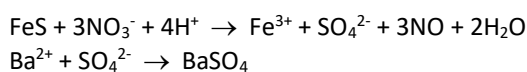
4.4. Determinazione dello zolfo

Metodo volumetrico: un campione di acciaio viene ossidato a 1200°C in corrente di O_2 , che ossida lo S a SO_2 ; questa viene fatta gorgogliare in una soluzione di KI, acida per HCl e addizionata di salda d'amido, che viene contemporaneamente titolata con una soluzione a titolo noto di KIO_3 :



Lo I_2 sviluppato nella reazione tenderebbe a colorare la salda d'amido, se non fosse invece continuamente consumato dall'anidride solforosa proveniente dal forno di combustione; quando l' SO_2 cessa di arrivare, l'ulteriore addizione di KIO_3 provoca la comparsa della colorazione permanente della salda d'amido e ciò segnala il punto finale della titolazione. Con il calcolo stechiometrico si risale al contenuto di zolfo

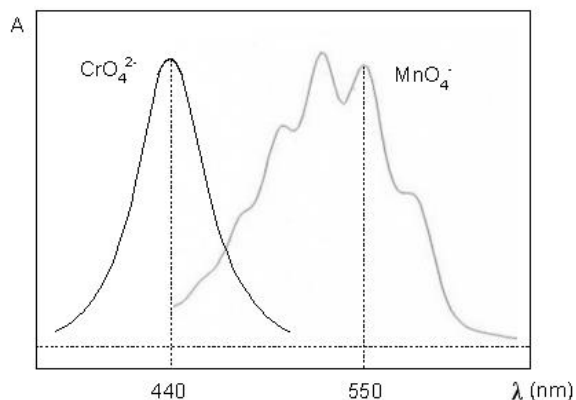
Metodo gravimetrico: l'acciaio viene attaccato con HNO_3 , che trasforma lo S in solfato, determinato in seguito gravimetricamente con BaCl_2 e conseguente precipitazione come BaSO_4 :



Dal peso di BaSO_4 ottenuto si calcola il tenore di zolfo iniziale. E' un metodo lungo ma altamente specifico per lo S, che fornisce risultati molto precisi.

4.5. Determinazione del manganese

Metodo spettrofotometrico: di solito vengono determinati contemporaneamente Mn e Cr, sfruttando il metodo della additività delle assorbanze. Il campione di acciaio viene attaccato con HNO₃ concentrato o miscela fosfosolforica (H₃PO₄ + H₂SO₄) a seconda del tipo di acciaio: gli elementi Cr e Mn vengono ossidati a Cr³⁺ e Mn²⁺. In seguito la soluzione viene trattata con persolfato di potassio K₂S₂O₈ che, essendo un forte ossidante, ossida il Cr a CrO₄²⁻ e il Mn a MnO₄⁻. Entrambe le specie chimiche assorbono intensamente nel VIS ma i loro massimi di assorbimento sono sufficientemente lontani: la lunghezza d'onda analitica del Cr è 440 nm, quella del Mn è 550 nm



Si determinano mediante standard opportuni i coefficienti di assorbanza del Cr(VI) e del Mn(VII) a 440 nm ed a 550 nm; in seguito, mediante un sistema di equazioni in cui l'assorbanza totale è la somma delle assorbanze delle singole specie, si determinano le concentrazioni incognite di Cr e Mn e quindi il loro contenuto nel campione di acciaio.

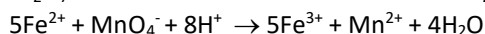
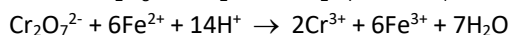
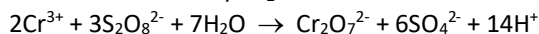
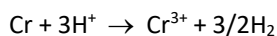
Metodo spettrografico: si utilizzano spettrografi col metodo della curva di taratura o dello standard interno (SI). Questo metodo è oggi sostituito dalla quantometria o dall'emissione al plasma.

Metodo in assorbimento atomico: l'acciaio viene attaccato con HCl, quindi ossidato con HNO₃ ed infine nebulizzato in una fiamma aria/acetilene, utilizzando una retta di taratura prodotta con acciai a titolo noto di Mn, ovvero dei CMS.

Le seguenti analisi vengono effettuate sugli **acciai speciali**

4.6. Determinazione del Cr

Metodo volumetrico: l'acciaio viene attaccato con H₂SO₄ diluito a caldo, quindi si ossida il Cr(III) a Cr(VI) mediante persolfato di ammonio (NH₄)₂S₂O₈; si aggiunge in seguito un eccesso di FeSO₄ che viene retrotitolato con KMnO₄ a titolo noto. Contemporaneamente si conduce una prova in bianco utilizzando la stessa quantità di FeSO₄: dalla differenza dei due volumi si risale alla quantità di Cr nell'acciaio:



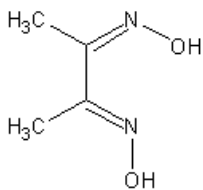
Metodo spettrofotometrico: di solito vengono determinati contemporaneamente Cr e Mn

Metodo spettrografico: viene effettuato con le consuete modalità. Questo metodo può essere oggi sostituito dalla quantometria o dall'emissione al plasma.

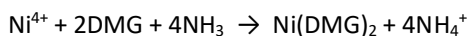
Metodo in assorbimento atomico: la soluzione analitica viene preparata in modo analogo al Mn e quindi nebulizzata in una fiamma N₂O/C₂H₂, che riduce le interferenze dovute al Fe ed al Ni

4.7. Determinazione del Ni

Metodo spettrofotometrico: il Ni viene portato in soluzione come Ni(II) e quindi ossidato a Ni(IV) con acqua di bromo o iodio; successivamente si forma un complesso rosso mattone con la dimetilgliossima solubile in etanolo, che viene dosato nel VIS a 530 nm; il Fe interferisce e quindi viene complessato con l'acido citrico



Dimetilgliossima (DMG)



Il complesso Ni-DMG è intensamente colorato in rosso mattone. Se il Ni è in grandi quantità si forma un precipitato che tende a flocculare; se invece è presente in minor quantità produce solo una colorazione, che viene estratta in etanolo.

Metodo in assorbimento atomico: non presenta particolari interferenze chimiche e viene effettuata con una fiamma aria/acetilene

Metodo spettrografico: può essere utilizzato per qualsiasi tipo di acciaio al Ni e non presenta particolari interferenze. Questo metodo può essere oggi sostituito dalla quantometria o dall'emissione al plasma.

5. Rame e leghe di rame

Il Cu è un metallo di largo impiego, inferiore solo al Fe e all'Al, grazie alla sua elevatissima conducibilità elettrica ed alle buone doti di malleabilità e di resistenza delle sue leghe. Le due leghe più importanti di rame sono:

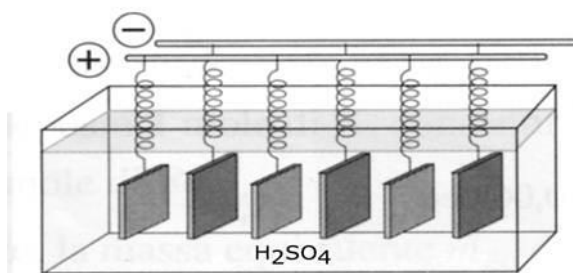
- i **bronzi** (Cu-Sn) con una composizione media: Cu = 65-95%, Sn = 2-30%, Pb = 0-3%, Fe = 0-2%; sono inoltre presenti quantità variabili di Mn, Al, Be, Ni, P, ecc.
- gli **ottoni** (Cu-Zn), con una composizione media: Cu = 50-80%, Zn = 20-40%, Sn = 0-4%, Pb = 0-3%; anche qui sono presenti quantità variabili di P, Al, Fe, Mn, ecc.

Il Cu esiste in natura anche allo stato nativo ma oggi viene ottenuto soprattutto dai suoi minerali solforati come la calcopirite CuFeS_2 , attraverso il seguente **processo metallurgico del rame**:

- il minerale estratto dalla miniera viene frantumato e macinato, per ottenere una granulometria opportuna.
- arricchimento mediante **flottazione**: in una vasca si insuffla aria in presenza di tensioattivi; la schiuma formata ingloba e porta in superficie i granuli di minerale ricco in Cu ancora legato allo zolfo, che ha caratteristiche idrofobe, mentre sul fondo rimangono le scorie idrofile e quindi più facilmente bagnabili
- **arrostimento**: i fanghi ottenuti dalla flottazione, ricchi in Cu, vengono essiccati e quindi arrostiti in un forno con aria, per decomporre la calcopirite in CuO e FeS , che fondono. Viene addizionato del Si, che si lega a FeO formando il silicato ferroso, che galleggia come scoria e viene eliminato
- **raffinazione termica**: in un successivo forno si insuffla nuova aria che mantiene il bagno fuso e quindi si addiziona un tronco di pino verde (pinaggio), che bruciando parzialmente libera gas riducenti ricchi di CO , che producono il Cu metallico grezzo
- **raffinazione elettrolitica**: le lastre di Cu grezzo vengono immerse in un bagno elettrolitico con H_2SO_4 dove fanno da anodo, mentre il catodo è costituito da lastre di Cu purissimo.

Raffinazione elettrolitica del rame

catodo (-) : deposizione del rame
anodo (+) : dissoluzione del rame



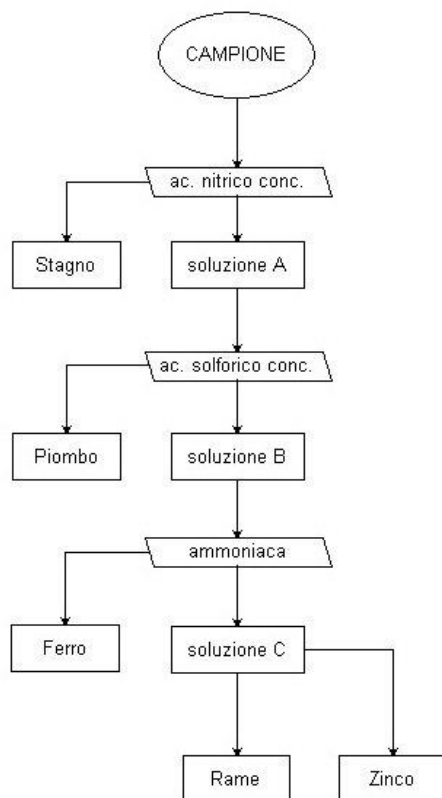
Facendo passare corrente, l'anodo passa in soluzione ossidandosi e il rame che ossidandosi all'anodo è passato in soluzione si rideposita al catodo come Cu di elevata purezza. I fanghi anodici residui contengono significative quantità di metalli nobili come Ag, Au, Te (Tellurio) e Pt che possono essere recuperati.

I metodi di analisi sono comuni per **bronzi e ottoni**.

5.1. Analisi dei bronzi e degli ottoni

Metodi chimici: la lega viene attaccata chimicamente e quindi si determinano in successione i suoi componenti:

- attacco: si effettua con HNO₃ concentrato, diluendo in seguito con acqua; tutti i cationi passano in soluzione ad eccezione dello Sn che precipita come acido metastannico H₂SnO₃
- determinazione dello Sn: si filtra il precipitato e si lava con HNO₃ all'1%, unendo le acque di lavaggio al filtrato (soluzione A); il precipitato è calcinato in stufa a 800°C e dosato gravimetricamente come SnO₂
- determinazione del Pb: la soluzione viene trattata con H₂SO₄, concentrata riducendone il volume e quindi raffreddata: si ha la precipitazione del PbSO₄, che viene filtrato e dosato gravimetricamente, mentre il filtrato costituisce la soluzione B
- determinazione del Fe: la soluzione B viene trattata con un eccesso di NH₃: si ha la precipitazione del Fe(OH)₃, che viene recuperato mediante filtrazione mentre il filtrato costituisce la soluzione C. L'idrossido ferrico solido viene ridissolto con HCl e quindi determinato secondo **Zimmermann**. Il metodo di Zimmermann è specifico per il dosaggio del Fe(II), non è molto rigoroso ma è molto usato per analisi di routine. Si basa sull'ossidazione del Fe(II) a Fe(III) con KMnO₄ a titolo noto e prevede le seguenti fasi
 - o il campione contenente Fe(III), viene ridotto con un eccesso di SnCl₂:
 $2\text{Fe}^{3+} + \text{Sn}^{2+} \rightarrow 2\text{Fe}^{2+} + \text{Sn}^{4+}$
 - o l'eccesso di Sn(II), che interferirebbe nella titolazione con KMnO₄, viene eliminato per trattamento con un eccesso di HgCl₂; si forma il calomelano Hg₂Cl₂ insolubile, che forma un precipitato bianco sericeo:
 $\text{Sn}^{2+} + 2\text{Hg}^{2+} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{Hg}_2\text{Cl}_2 + \text{Sn}^{4+}$
 - o prima della titolazione vera e propria si aggiunge la soluzione di Zimmermann: MnSO₄, H₂SO₄ conc. e H₃PO₄ all'85% allo scopo di impedire la successiva ossidazione di Cl⁻ a Cl₂, abbassando il potenziale di ossidazione della coppia Fe³⁺/Fe²⁺ al di sotto di quello della coppia Cl₂/Cl⁻ tramite la formazione del complesso FeHPO₄⁻
 - o titolazione vera e propria con KMnO₄ a titolo noto, che ossida in modo quantitativo il Fe²⁺ a Fe³⁺, fino a colorazione rosa persistente per almeno 15". In base al volume di KMnO₄ consumato si risale al contenuto di Fe del campione
- determinazione del Cu: dalla soluzione C viene eliminata per ebollizione l'NH₃ in eccesso; in seguito il Cu viene determinato iodometricamente: si aggiunge H₂SO₄, un eccesso di KI e si titola con Na₂S₂O₃ a titolo noto
- determinazione dello Zn: in alternativa, sulla soluzione C si elimina il Cu per totale deposizione elettrolitica catodica e quindi si determina la Zn complessometricamente con EDTA



Metodi elettrogravimetrici: la lega viene attaccata con HCl all'ebollizione. Si scarica per primo al catodo il Cu a potenziale controllato (applicando -0,3 V tra catodo e SCE); al termine si lava, si pesa e si secca l'elettrodo, determinando per pesata il titolo in Cu. Immergendo nuovamente lo stesso elettrodo, ancora ricoperto di Cu, nella soluzione residua, si possono realizzare successive deposizioni di Bi, Sn e Pb, sempre operando a potenziale controllato, controllando ogni volta l'incremento di peso dell'elettrodo al Pt.

Metodi spettrofotometrici: il rame può essere complessato con NH₃, formando il complesso [Cu(NH₃)₄]²⁺ rame tetrammino, intensamente colorato in azzurro e quindi dosato nel VIS mediante retta di taratura. In modo analogo possono essere determinati:

- il Fe per formazione del complesso con solfocianuro SCN⁻ intensamente colorato in rosso; la soluzione proveniente dall'attacco viene trattata con NH₃, che precipita l'Fe(OH)₃, che viene ridissolto e successivamente fatto reagire con NH₄SCN, che forma il complesso Fe(SCN)₄⁻ di colore rosso caratteristico, dosato nel VIS
- il Mn viene determinato nel VIS per ossidazione a MnO₄⁻ mediante persolfato di ammonio (NH₄)₂S₂O₈
- il Ni viene determinato mediante formazione del complesso con dimetilglossina e quindi dosato nel VIS

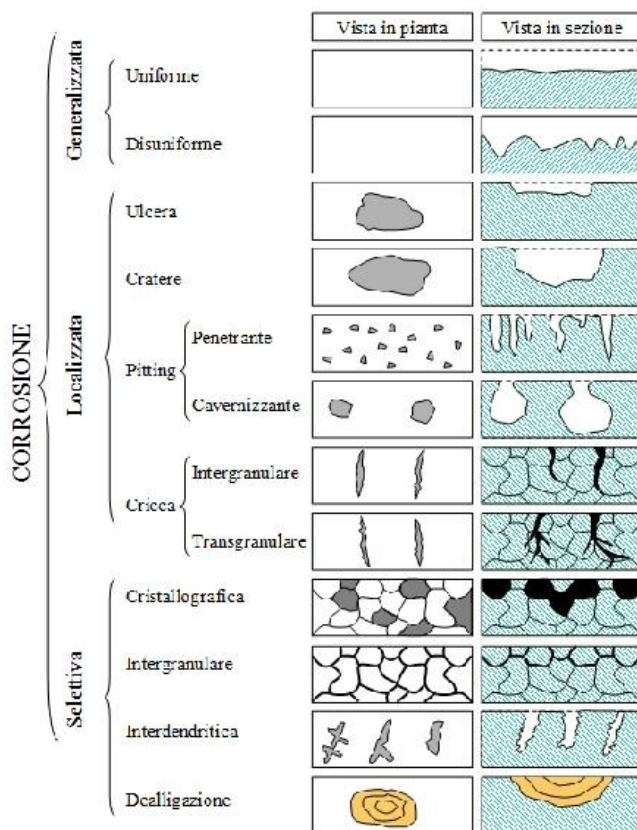
In tutti i casi è necessaria la preventiva deposizione elettrolitica del Cu, che interferirebbe.

Metodi spettrografici: si possono determinare tutti i costituenti delle leghe di rame in ampi intervalli di concentrazione, mediante eccitazione a scintilla in bassa tensione. Questo metodo può essere oggi sostituito dalla quantometria o dall'emissione al plasma.

Metodi in assorbimento atomico: il principale vantaggio del metodo consiste nella possibilità di determinare tutti i componenti della lega in un'unica soluzione analitica, che viene analizzata in tempi successivi a diverse lunghezze d'onda analitiche e con lampade opportune. La lega di Cu viene attaccata con un acido non ossidante come HCl per evitare la precipitazione dell'acido metastannico, che impedirebbe la solubilizzazione dello Sn. Si utilizzano fiamma ad aria/acetilene, utilizzando le opportune righe analitiche per i vari elementi.

6. Corrosione dei metalli

La corrosione è un **fenomeno di natura elettrochimica**, causato cioè da reazioni redox che avvengono spontaneamente, che interessa i materiali metallici. La corrosione provoca **danni gravissimi**: i materiali metallici nel tempo perdono le loro proprietà di resistenza meccanica e/o chimica e quindi richiedono continui e costosi interventi di manutenzione, sostituzione e prevenzione.



A causa della corrosione si possono avere gravi fattori di rischio in seguito a esplosioni o fuoriuscite di sostanze chimiche aggressive o tossiche (ad esempio da un serbatoio, da una conduttura o da un reattore chimico in pressione).

Sono soggetti alla corrosione tutti i manufatti metallici: strutture di ponti, ferrovie, macchine, conduttori, tralicci, caldaie, serbatoi, ecc. e quindi la corrosione è un fenomeno che incide notevolmente sui costi di produzione e di esercizio dei diversi impianti.

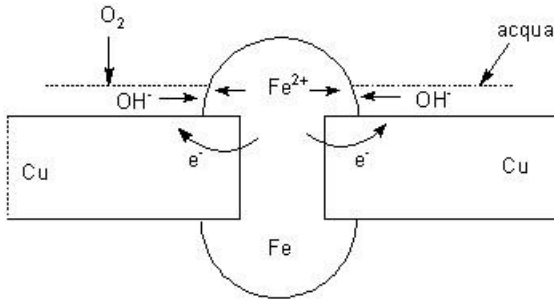
Nei processi corrosivi **il metallo si ossida** spontaneamente e ritorna alla sua forma più stabile: ad esempio il Fe metallico viene ossidato prima a Fe²⁺ e quindi a Fe³⁺, come nei minerali in cui si trova in natura.

La corrosione può manifestarsi con **diverse morfologie**, rappresentate a fianco. Si va da una corrosione più o meno uniforme, la meno pericolosa, a forme come il pitting o la cricca, che sono localizzate e quindi molto pericolose, specie in presenza di sforzi del materiale (stress), che possono propagare la zona corrosa molto rapidamente e provocare rotture improvvise del manufatto metallico.

6.1. Corrosione galvanica

E' dovuta alla formazione sulla superficie del metallo soggetto a corrosione di minuscole celle galvaniche (pile) cortocircuitate. Una **microcella galvanica**, in pratica una pila microscopica, si forma quando due zone adiacenti del metallo assumono un potenziale elettrochimico diverso; ciò può avvenire in presenza di un elettrolita (di solito acqua, anche sotto forma di umidità atmosferica) che permette il flusso degli ioni. In questo caso una delle due zone fa da catodo, l'altra fa da anodo: nella zona anodica, sede di ossidazioni, si ha la corrosione del materiale perché una parte del metallo si ossida e passa in soluzione, in seguito al passaggio spontaneo di una piccola corrente elettrica tra la zona anodica e la zona catodica, conseguente alla formazione della micropila.

La corrosione galvanica è tipica quando si mettono a contatto due metalli diversi. Ad esempio si ha la seguente situazione: una lastra di Cu in cui sono inseriti dei chiodi di Fe, in presenza di aria (O_2) e di umidità atmosferica che può condensare sulla lastra metallica formando un sottile velo di acqua liquida:



Dalla tabella dei potenziali standard:

$$E^0_{Cu^{2+}/Cu} = 0,34 \text{ V}$$

$$E^0_{Fe^{2+}/Fe} = -0,44$$

Gli ioni Cu^{2+} ed Fe^{2+} necessari per costituire gli elettrodi, cioè le coppie redox in equilibrio, si formano, seppure in quantità minima, a contatto col velo di acqua liquida che deriva dalla condensazione dell'umidità atmosferica sui materiali metallici. Anche tali minime quantità di ioni sono sufficienti per costituire la micropila cortocircuitata.

Dall'esame dei potenziali standard si nota che le due coppie redox hanno potenziali diversi e quindi avranno tendenza a scambiarsi elettroni. Si deduce che il maggior potere ossidante compete al Cu che di conseguenza tenderà a ridursi facendo da catodo nella pila mentre il Fe tenderà ad ossidarsi assumendo il ruolo di anodo. Nella zona di contatto Cu-Fe si forma la microcella galvanica cortocircuitata, nel senso che avverrà direttamente uno scambio di elettroni tra i due elettrodi tramite le seguenti redox spontanee:

- zona anodica: è costituita dal Fe che si ossida: $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$ Gli elettroni fluiscono dal Fe al Cu e gli ioni Fe^{2+} passano in soluzione
- zona catodica: è costituita dal Cu che acquista gli elettroni $Cu + 2e^- \rightarrow Cu^2-$

In realtà il Cu non si riduce (è già ridotto!) fa solo da trasportatore di elettroni perché, a contatto con l'acqua in cui sono disciolte piccole quantità di O_2 , avviene la seguente reazione: $Cu^{2+} + \frac{1}{2}O_2 + H_2O \rightarrow Cu + 2OH^-$ In ultima analisi è quindi l'ossigeno a ridursi a ione OH^- . Il velo di acqua che ricopre il metallo diventa quindi rapidamente molto basico e quindi reagisce con gli ioni Fe^{2+} presenti in soluzione:

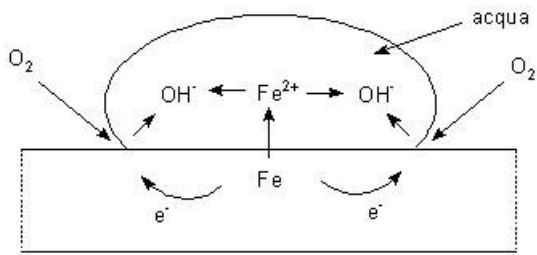
$Fe^{2+} + 2OH^- \rightarrow Fe(OH)_2$ ruggine L'idrossido ferroso è poco solubile ($K_{ps} = 8 \cdot 10^{-16}$) e ciò favorisce lo spostamento dell'equilibrio verso la formazione dell'idrossido, che si deposita sotto forma di ruggine nella zona di contatto con il Fe. L'ossidazione anodica del Fe produce quindi gli elettroni che fluendo al catodo (Cu) provocano, in presenza di acqua e di ossigeno, la formazione della ruggine. Il processo dura nel tempo e produce la completa corrosione della parte in Fe: infatti a corrodersi è sempre la zona anodica della microcella galvanica.

E' evidente che il fenomeno corrosivo è causato dalla diversità dei potenziali standard E^0 dei due metalli a contatto e si può limitare mettendo a contatto solo metalli con natura elettrochimica simile.

6.2. Corrosione per aerazione differenziale

Al contrario del caso precedente, questa corrosione si manifesta in zone specifiche di uno stesso metallo quando le zone sono sottoposte ad aerazione differenziale, cioè sono esposte ad una diversa concentrazione di O_2 . Anche in questo caso si forma una **micropila cortocircuitata** in cui la zona anodica è soggetta ad ossidazione e quindi a corrosione.

Si consideri il seguente esempio: una lastra di Fe ricoperta da goccioline di H_2O derivanti dalla condensazione dell'umidità atmosferica:



- zona anodica: è la zona meno ossigenata; è costituita dal Fe ricoperto dalla goccia di acqua, dove avviene l'ossidazione:

$$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$$
 Gli ioni Fe^{2+} passano in soluzione nella goccia e gli elettroni fluiscono alla zona catodica
- zona catodica: è la zona più ossigenata dove gli elettroni che giungono dalla zona anodica provocano la seguente riduzione:

$$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$$

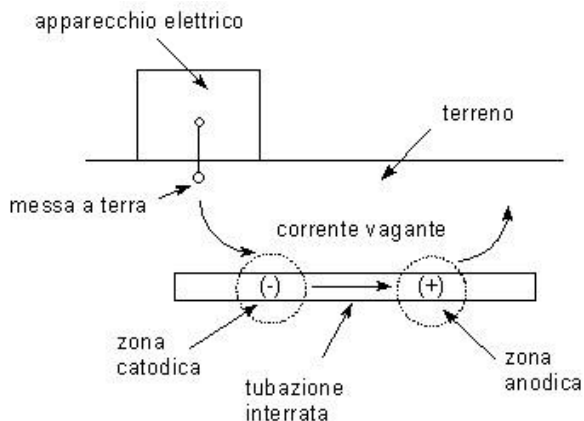
Gli OH^- formati nella goccia per riduzione dei O_2 nella zona catodica reagiscono con gli ioni Fe^{2+} e provocano la precipitazione della ruggine, costituita da idrossido ferroso: $\text{Fe}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Fe}(\text{OH})_2$

Si verifica quindi un fenomeno curioso: la corrosione del metallo e la deposizione di ruggine si ha nella zona più povera di ossigeno, cioè al di sotto delle goccioline di acqua e non nelle zone più ossigenate, come si potrebbe pensare inizialmente.

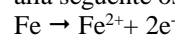
Anche in questo caso si ha un fenomeno di corrosione galvanica dovuto alla formazione di una microcella galvanica cortocircuitata: per effetto del passaggio di corrente elettrica (flusso di elettroni) dalla zona anodica a quella catodica si ha la corrosione dell'oggetto metallico proprio dove è presente la minore quantità di ossigeno.

6.3. Corrosione elettrolitica

Interessa le strutture metalliche interrate (tubazioni, serbatoi, oleodotti e gasdotti, armature del cemento armato, ecc.) in quanto il terreno è un buon conduttore di elettricità dato che contiene umidità permanente e sali disciolti nell'acqua stessa. La corrosione elettrolitica è provocata dalle **correnti vaganti** che circolano nel terreno provenienti a loro volta dalla messa a terra degli apparecchi elettrici (elettrodomestici, motori elettrici, tram, treni, ecc.):



La corrente vagante proveniente dalla messa a terra entra nel terreno, lo percorre per un tratto fino ad incontrare un migliore conduttore, come una tubatura metallica (ad esempio una lega ferrosa) interrata: la zona dove la corrente vagante entra è la zona catodica e non è soggetta a corrosione. La corrente percorre un tratto di tubatura fino a trovare un punto dove esce per ritornare nel terreno: la zona di uscita è la zona anodica ed è soggetta a corrosione in seguito alla seguente ossidazione:



In seguito gli ioni ferrosi reagiscono con l'umidità del terreno e formano la ruggine nella zona anodica.

In questo caso si è formata una cella elettrolitica attraversata dalla corrente vagante proveniente dal terreno: all'anodo di tale cella avviene l'ossidazione del Fe ed è quindi la zona interessata dal fenomeno corrosivo. Le correnti vaganti possono diventare molto intense in zone particolari del terreno: in vicinanza a ferrovie, linee tramviarie, tralicci dell'alta tensione; in dette zone i manufatti metallici interrati richiedono particolari sistemi di protezione.

6.4. Corrosione chimica

Si manifesta solo in casi particolari, quando un metallo o una sua lega viene a contatto con **fluidi corrosivi**, in grado di provocare ossidoriduzioni. I casi più importanti sono:

- contatto con fluidi acidi: ad esempio i metalli come lo Zn, che precedono l'H nella serie elettrochimica e quindi hanno un maggior potere riducente, tendono ad ossidarsi secondo la seguente reazione:

$$\text{Zn} + 2\text{H}^+ \rightarrow \text{Zn}^{2+} + \text{H}_2$$
- decarburazione di ghise e acciai: si ha in presenza di H_2 gassoso a temperature elevate:

$$\text{C} + 2\text{H}_2 \rightarrow \text{CH}_4$$

6.5. Protezione dalla corrosione

Considerato che i danni provocati dalla corrosione, sia a livello domestico che negli impianti industriali sono molto rilevanti, sono stati sviluppati numerosi metodi per prevenire e/o limitare i fenomeni di corrosione, anche se in realtà non è possibile eliminarli completamente, perché la maggior parte dei materiali metallici sono a contatto durante la loro vita con l'O₂ e con l'umidità atmosferici.

I principali **metodi di protezione dalla corrosione** sono i seguenti:

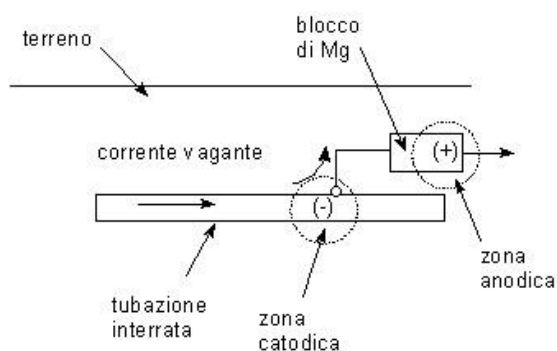
1. utilizzo di materiali metallici **resistenti alla corrosione**: ad esempio gli acciai al Cr ed al Ni-Cr sono inossidabili perché piccole quantità di questi elementi leganti modificano la struttura cristallina dell'acciaio e la rendono inattaccabile dall'ossigeno, a causa della passivazione del Cr che forma il Cr₂O₃ molto stabile
2. ricoprimento della superficie metallica con un **film protettivo**: in questo modo si elimina il contatto con l'umidità atmosferica e con l'aria, che sono i principali fattori scatenanti la corrosione galvanica. Se per cause meccaniche il film viene asportato anche in zone limitate, la corrosione procede anche al di sotto del film protettivo, a causa dell'aerazione differenziale.

Il ricoprimento può essere un **film metallico**: in questo caso si parla di **elettrodeposizione galvanica**, in cui l'oggetto da proteggere fa da catodo all'interno di una cella elettrolitica in cui si trova una soluzione di ioni dell'elemento da utilizzare come ricoprimento, che si riduce scaricandosi sull'oggetto metallico. Il metallo di ricoprimento utilizzato può essere

- a. metallo "più nobile" di quello da proteggere, cioè con un potenziale standard E⁰ più ossidante. Si hanno i processi di ramatura, argentatura, stagnatura. Ad esempio il Fe (E⁰ = -0,44 V) può essere ricoperto con il Cu (E⁰ = 0,34 V)
- b. metallo "meno nobile" ma con tendenza a passivazione, cioè a ricoprirsi di uno strato di ossido compatto protettivo. Un esempio è la cromatura, dove il Fe (E⁰ = -0,44 V) viene ricoperto con il Cr (E⁰ = -0,74 V) perché il Cr si passiva facilmente. Oppure si può utilizzare lo zinco nella zincatura: in questo caso lo Zn si ossida al posto del metallo da proteggere, avendo un basso potenziale di ossidazione

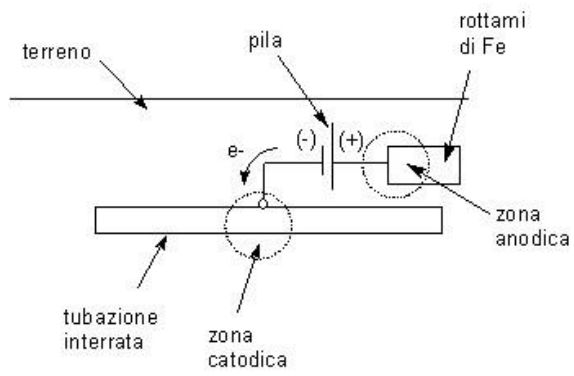
In alternativa si può usare un **film non metallico**:

- a. smalti e vernici protettive, come ad esempio il minio (PbO + PbO₂) che protegge i manufatti in Fe
 - b. film polimerici di vario genere come le resine epossidiche e i politetrafluoroetilene (Teflon)
3. **passivazione**: alcuni metalli come l'Al, pur avendo elevato potere riducente, cioè facilità ad ossidarsi, tendono a ricoprirsi di uno strato di ossido compatto e molto aderente alla superficie metallica (Al₂O₃), che protegge la parte interna del metallo da ulteriore corrosione. L'oggetto da proteggere viene sottoposto ad elettrolisi facendogli fare da anodo della cella: si ricopre in modo controllato di uno strato uniforme di ossido protettivo. Un esempio è l'anodizzazione degli oggetti di Al (cancellate, griglie metalliche, ecc.). Anche il Fe si ossida facilmente ma il suo ossido non è né compatto né aderente ed anzi, disgregandosi con facilità, espone sempre nuova superficie metallica alla corrosione. In questo caso si ricorre alla **fosfatazione**: l'oggetto in Fe viene ossidato anodicamente in presenza di H₃PO₄ che forma in superficie fosfati ferroso-ferrici molto aderenti e protettivi verso la parte metallica interna
 4. **protezione anodica**: è adatta per proteggere tubazioni metalliche interrato ed in genere grossi manufatti metallici, anche fuori terra (tralicci, ecc.). La struttura metallica da proteggere viene collegata ad un blocco di metallo con un E⁰ nettamente riducente (come ad esempio il Mg):

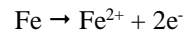


Il Mg protegge la tubazione dalla corrente vaganti: infatti la corrente vagante che attraversa la tubazione esce in corrispondenza del collegamento con il Mg (zona catodica), penetra nel blocco di Mg ed esce da questo ritornando nel terreno (zona anodica, soggetta a corrosione). Da notare che se non ci fosse il Mg la zona di uscita della corrente dalla tubazione sarebbe quella anodica, con relativa corrosione. Il Mg protegge quindi la tubazione corrodendosi al suo posto e perciò il metodo è detto "anodo sacrificale". Poiché si costituisce spontaneamente una pila si tratta di un metodo di protezione galvanico.

5. **protezione catodica**: è anch'essa adatta per oggetti metallici interrati o grossi manufatti fuori terra. La struttura metallica da proteggere viene direttamente collegata al catodo di una pila, mentre l'anodo è costituita da una grossa massa di rottami di Fe:



Poiché i rottami di Fe costituiscono la zona anodica saranno soggetti a corrosione:



La debole corrente elettrica prodotta dalla pila provoca la corrosione dei rottami di Fe e nel contempo protegge l'oggetto metallico interrato, nel quale la corrente entra e quindi costituisce il catodo del circuito. Poiché la corrente viene fornita dall'esterno si tratta di un metodo di protezione elettrolitico.