

“ Corrosione “

“ Quando si progetta un manufatto bisogna porsi il problema di dove questo sia messo in opera”

Generalità:

Possiamo classificare la corrosione come l'anti-metallurgia, ossia, al contrario dell'ultima citata, qui ci troviamo nel caso in cui un generico metallo tende, per cause legate alla sua morfologia, a tornare nello stato di minor energia, ossia l'ossido. Quando questo accade si vuol dire che il materiale ha seguito un processo di decadimento.

Lo studio di questa reazione chimica è importante dal punto di vista tecnico perché ha ripercussioni, a volte di natura catastrofica sull'ambiente che ci circonda, infatti, da un semplice danno, dovuto alla corrosione, quale potrebbe essere la rottura di una sezione di un pozzo petrolifero in zona marina si possono succedere danni anche all'ecosistema circostante.

Questo semplice e per fortuna raro incidente ci mostra che, parlando di corrosione, si hanno sempre dei costi indiretti, notevolmente superiori a costi diretti.

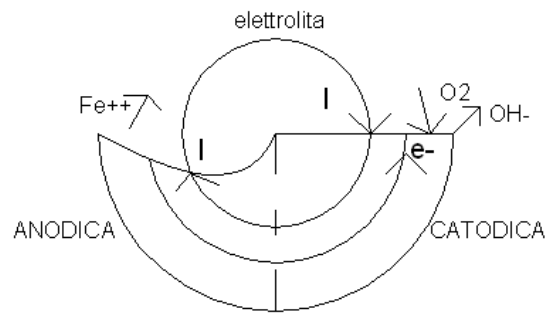
Tipi di corrosione e sua propagazione:

In natura esistono principalmente due tipi di corrosione, a secco, in cui la temperatura è molto maggiore di quella ambiente e ad umido, cioè a temperatura ambiente. L'umidità è senza dubbio condizione necessaria per favorire la reazione dato il fatto che senza di essa, la corrosione, ossia la reazione diretta fra metallo ed ossigeno, non potrebbe avvenire.

Nella reazione per via umida ci si trova quindi in presenza di acqua, vi è quindi un elettrolita, ossia una soluzione di sali disciolti, che, a contatto con la superficie del metallo, provoca l'inizio del processo.

Meccanismo elettrochimico: (vedi disegno)

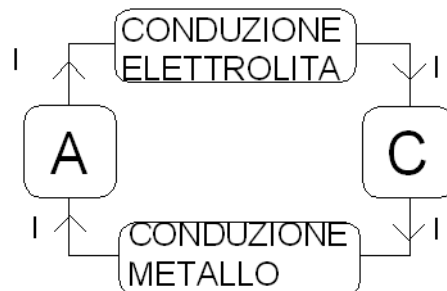
Rif 01/01- anodo –catodo



Se analizziamo dettagliatamente la superficie di un metallo, per descrivere la sua situazione nel processo di corrosione dovremo distinguere due zone, l'anodo ed il catodo, che, a contatto con l'elettrolita ed alla conduzione elettrica sia in quest'ultimo, che nel metallo danno luogo al processo corrosivo.

Più dettagliatamente si può dire che nella reazione anodica si ha l'ossidazione del materiale metallico e quindi la liberazione di elettroni nella fase metallica, mentre nella reazione catodica questi elettroni vengono consumati nella riduzione di specie chimiche presenti nell'ambiente.

Rif 01/02 -schema 4 blocchi



Il meccanismo avviene quindi solo se tutti i quattro processi, anodico, catodico, di conduzione nel metallo e di conduzione nell'elettrolita sono attivi, basta solo il blocco o la scomparsa di uno di questi perché la reazione non abbia ad avvenire.

Es: Mancata presenza di ossigeno mancata corrosione.

La misura della velocità di corrosione è data dalla corrente che circola in questo processo, corrente che è costituita dagli ioni metallo che vanno in soluzione e dalla quantità di molecole di ossigeno che si riducono. Più atomi passano in soluzione nel quantum di tempo, maggiore sarà la velocità.

Morfologia:

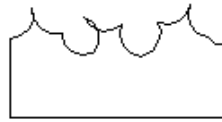
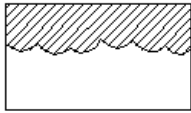
Morfologicamente, la corrosione è di differenti aspetti.

Assume il nome di generalizzata quando interessa tutte le zone del pezzo, se la perdita di spessore del pezzo è omogenea si parla di corrosione generalizzata uniforme, in caso

contrario si ha la corrosione generalizzata non uniforme. Dal punto di vista elettrochimico nella corrosione generalizzata lo stesso punto del materiale si comporta sia da anodo che da catodo.

corrosione generalizzata

Rif 02/01 – unif / non unif



Corrosione uniforme Corrosione

non uniforme

Questo tipo di corrosione è facilmente notabile anche dal punto di vista dell'osservatore inesperto, ossia che non ha alle spalle specifiche conoscenze tecniche al riguardo. I danni legati da questo tipo di fenomeno non sono solo diretti ma anche indiretti, se prendiamo per esempio il caso di un contenitore empio di sostanza potabile, oltre al danneggiamento del contenitore si può verificare anche l'inquinamento di ciò che vi è contenuto, tramite la dissoluzione, che quindi va a ripercuotersi sulla salute di chi ne entra in contatto. La corrosione generalizzata è tipica di quei materiali che non resistono alla corrosione, ad esempio l'acciaio al carbonio.

corrosione localizzata

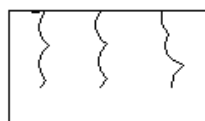
Rif 02/02 - pit/ ulcere /pta.spillo



Per corrosione localizzata si intende quella dove, solo in certi punti si verifica un attacco incisivo. A seconda della forma si possono presentare a forma di spillo, mentre se sono di dimensioni più grandi questi attacchi prendono il nome di ulcere. Dal punto di vista dei problemi, a differenza della corrosione generalizzata qui non si hanno grossi problemi indiretti, nonostante ciò, proprio per il suo carattere di agire in punti localizzati è un tipo di corrosione difficile da individuare. Sotto l'ordine della velocità di penetrazione si parla di ordini intorno a 1, 2 millimetri annui.

Questo tipo di decadimento prende il nome di *PIT-Vaiolatura*.

Rif 02/03 - cricche

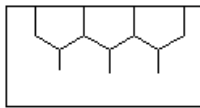


La corrosione localizzata su elementi sottoposti a sollecitazione prende invece il nome di corrosione localizzata *sotto sforzo*, è molto difficile da notare dato che le cricche che origina si presentano all'incirca delle dimensioni di una frazione di capello, è molto dannosa perché, una volta che la cricca arriva al suo punto critico, si auto-alimenta e porta

al cedimento, per collasso, della struttura. Si presenta per un determinato tipo di materiale, in determinate condizioni ambientali e naturalmente in un materiale sotto sforzo.

Altro tipo è la corrosione *selettiva*, essa interessa i materiali disomogenei, l'ambiente scioglie una fase del materiale e non un'altra, ad esempio nelle ghise grigie si sciolgono le molecole di ferro e rimane solo il reticolo della grafite (grafitizzazione delle ghise). A sua volta la corrosione selettiva può essere di tipo *intergranulare* o *dealligante*, nel primo caso discioglie i grani dell'elemento e, avanzando lungo cammini preferenziali nel materiale lo porta alla rottura. Nel secondo caso agisce su elementi in lega, tipicamente gli ottoni, ove scioglie lo zinco e lascia il rame facendo perdere al materiale le sue qualità meccaniche.

Rif 02/04 - corrosione intergranulare



Danno:

Il danno si esprime dalla velocità di corrosione, la velocità di corrosione assume diversi significati a seconda della morfologia.

Nella corrosione generalizzata, ad esempio, si deve guardare alla variazione della massa nell'unità di superficie, in prova pratica peso prima il pezzo su cui faccio esame e compio una successiva misura del peso una volta che il pezzo è stato attaccato, per differenza peso nell'unità di tempo posso conoscere la velocità di corrosione.

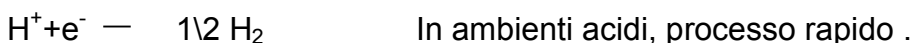
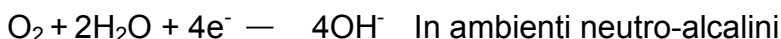
La sua unità di misura è il milligrammo su decimetro cubo al giorno, in lingua anglosassone mmd.

Un altro modo per esprimerla è la velocità di assottigliamento nel tempo, chiamando "x" lo spessore perso nel tempo. L'unità di misura è il micron annuo.

In carattere generale si parla di velocità alta quando si hanno valori di 100 micron all'anno, bassa intorno a 1 micron all'anno, come valore di transizione si può adottare il 20 micron all'anno è comunque soggettivo a seconda della situazione in cui la corrosione si verifica. Molto spesso si utilizza la I_{corr} ossia l'intensità della corrente di corrosione che ha come unità di misura il millimetro annuo.

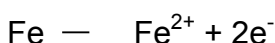
Processi catodici:

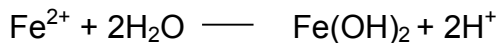
Processi che avvengono al catodo :



Processi anodici:

Processi che avvengono all'anodo :





Osservazioni:

_ Al catodo abbiamo sempre un aumento dell'alcalinità.

_ All'anodo si ha formazione di acidità.

L'ambiente all'anodo è sempre il più aggressivo.

Il processo può quindi essere riassumibile a quello di una pila in corto-circuito, il metallo si corrode solo se circola corrente, la quale circola se esiste una differenza di potenziale dall'anodo verso il catodo, positiva. Se $V_{BA} > 0$ la corrente circola in modo tale che il metallo si corrode.

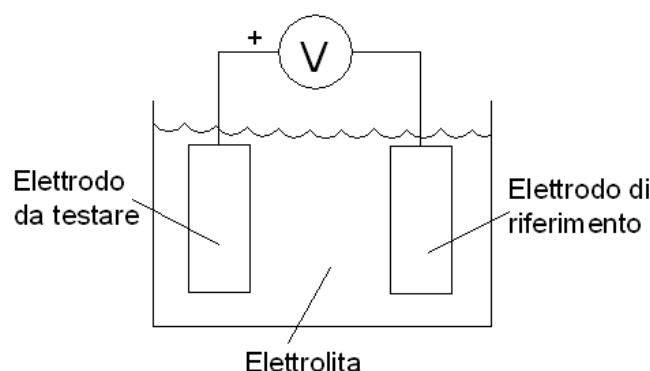
Possiamo misurare questo potenziale mediante un elettrodo di riferimento, generalmente di platino e, avendo ben chiaro il concetto che le zone in cui c'è corrosione sono proprie di un valore di potenziale al loro relativo, veniamo a conoscenza dello stato di corrosione del materiale.

Misure di potenziale

Per effettuare questo tipo di misure su di un materiale (conduttore) è necessario riprodurre il seguente schema:

- un recipiente contenente una soluzione elettrolitica in grado di consentire il passaggio di corrente elettrica nel quale vengono inseriti due elettrodi
- un campione di materiale da testare (1° elettrodo)
- un elettrodo di riferimento (2° elettrodo)
- un voltmetro collegato ai capi dei due elettrodi dove è possibile leggere la misura del potenziale.

Riferimento 03.01 – becker con elettrodi

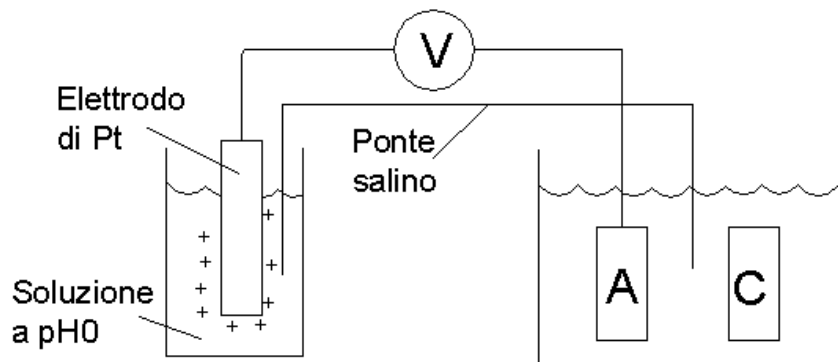


Ogni materiale ha un valore *assoluto* di potenziale caratteristico dello stato in cui si trova in natura, tipicamente stato ridotto o stato ossidato, tale valore non è misurabile singolarmente a meno di un confronto con un potenziale noto. Un potenziale così ottenuto è quindi di *riferimento* poiché riferito appunto ad un elemento chimico, l'idrogeno, assunto a potenziale uguale a zero mV (millivolt).

L' elettrodo di riferimento standard all'idrogeno (SHE) avendo così un potenziale noto serve per la misura di un elettrodo il cui potenziale sia incognito. Questo elettrodo è

formato da una bacchetta di platino-platinato (particolare trattamento superficiale per aumentarne la superficie attiva) immersa in una soluzione acida 1M (molare) e sulla quale viene fatto gorgogliare dell'idrogeno gassoso.

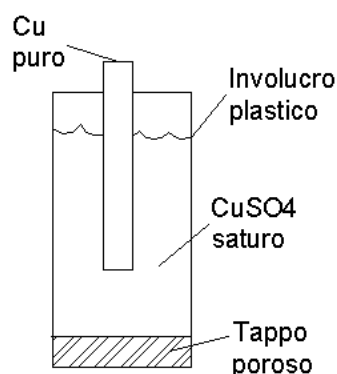
Riferimento 03.02 – elettrodo SHE



La scelta di un elettrodo SHE non è casuale, ma dovuta alla grande stabilità del potenziale dell'idrogeno; questo elettrodo presenta però degli svantaggi, il platino è molto costoso ed inoltre per il gorgogliamento del gas è necessario avere una bombola, risultando così poco pratico l'utilizzo in campo. Esistono quindi altri elettrodi standard come il CSE, Ag/AgCl molto versatili e con un'ottima riproducibilità di misura.

L'elettrodo standard al rame (CSE) è formato da una bacchetta di Cu inserita in un cilindro di plastica chiuso in fondo con un tappo poroso di legno o ceramica; l'interno del cilindro è riempito con una soluzione di CuSO_4 satura. Viene usato per le misure sui gasdotti e oleodotti.

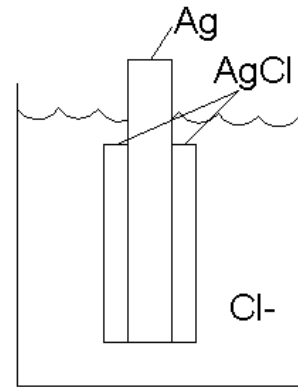
Riferimento 03.03 – elettrodo CSE



L'elettrodo standard all'Ag/AgCl è formato da una bacchetta di Ag inserita in un cilindro di plastica contenente una soluzione di AgCl; il cilindro viene immerso in una soluzione elettrolitica contenente ioni Cl^- in concentrazione variabile. Viene usato per misure in ambienti marini.

Riferimento 03.04 – elettrodo argento

ANODO CATODO	SHE	CSE	Ag/AgCl
SHE	0	300	250
CSE	-300	0	-50
Ag/AgCl	-250	50	0



Collegando i tre elettrodi standard a due a due otteniamo i seguenti potenziali (mV):

Il significato del segno meno deve essere interpretato in questo modo: Secondo lo schema 03.01 la corrente elettrica esce dall'anodo; ricordando inoltre che le convenzioni assunte in elettrotecnica stabiliscono che la corrente elettrica fluisce da un punto a potenziale maggiore ad un punto a potenziale minore, quindi nel nostro caso il potenziale maggiore deve trovarsi all'anodo; collegando allora all'anodo un elettrodo Ag/AgCl (250mV) e al catodo un elettrodo CSE (300mV) la misura letta sul voltmetro sarà:

$$E = E_{\text{anodo}} - E_{\text{catodo}} = -50\text{mV}$$

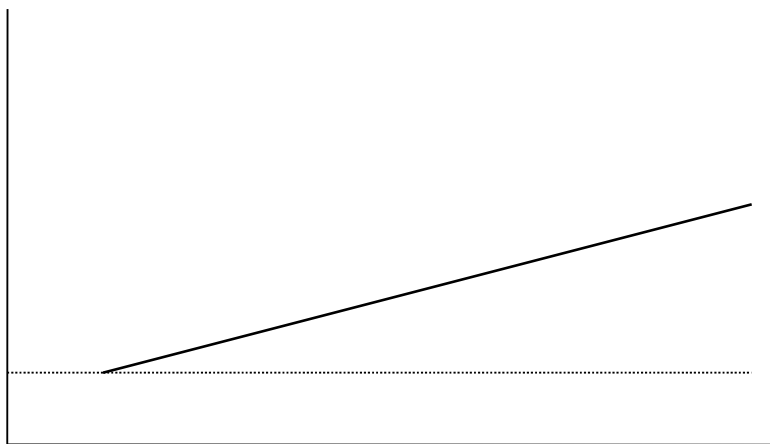
Ovviamente se invertiamo i collegamenti il potenziale cambia di segno.

Cinetica di corrosione

Come abbiamo visto un sistema è caratterizzato da un determinato potenziale e da un valore di densità di corrente. Questi due parametri sono legati da una legge lineare, rappresentabile quindi su un diagramma semilogaritmico, dove in ascissa poniamo il logaritmo in base dieci della densità di corrente, sulle ordinate i valori di potenziale; un simile diagramma prende il nome di *caratteristiche di elettrodo*.

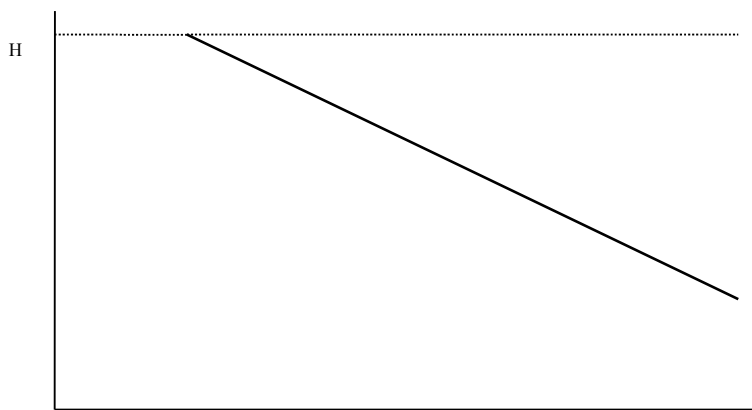
La il segno della pendenza m della retta distingue se il processo è anodico ($m > 0$) o catodico ($m < 0$).

Processo anodico , dissoluzione di un metallo.



Dato che la funzione è una retta, possiamo dedurre che il comportamento del metallo è attivo, e che il potenziale aumenta al crescere della velocità di corrosione, ricordando che la densità di corrente è sinonimo di velocità di corrosione ($1\text{mA}/\text{anno} = 1\text{m}/\text{anno}$). In generale il valore di m per un metallo è di $120\text{ mV}/\text{dec}$ con buona approssimazione. Il valore di E_{eq} (pot. di equilibrio) è importante perché identifica il minimo valore di potenziale per cui quel metallo si può corrodere, e quindi dissolvere nell'ambiente come ione metallico. Al di sotto di E_{eq} , invece, non avviene corrosione, viene favorita la reazione contraria (riduzione) con conseguente deposito di metallo se nell'ambiente sono presenti ioni metallici (casi rarissimi!).

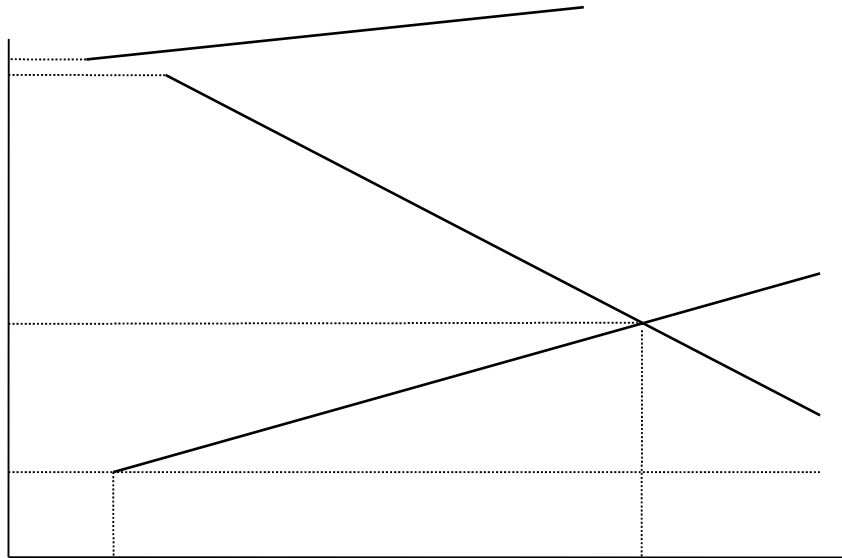
Processo catodico



Come si può notare nei processi catodici m è negativo, e in prima approssimazione è possibile assumere il valore di $m = -120\text{mV/dec}$.

Anche in questo caso il valore di E_{eq} è importante; per potenziali meno *nobili* (minori) è favorita la reazione di riduzione dell'idrogeno, per potenziali più nobili è favorita la reazione opposta.

La praticità di questi diagrammi diventa evidente quando sovrapponiamo i due processi,



infatti, ora è possibile dedurre due informazioni molto utili:

- se esiste intersezione allora la corrosione è termodinamicamente possibile
- la corrosione è possibile solo se potenziale di equilibrio catodico è più nobile del potenziale di equilibrio anodico.

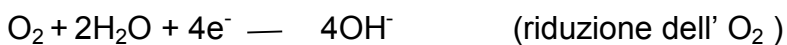
Consideriamo due metalli, per esempio Fe e Cu, posti in presenza di H^+ (idrogenione), quale sarà il loro comportamento?

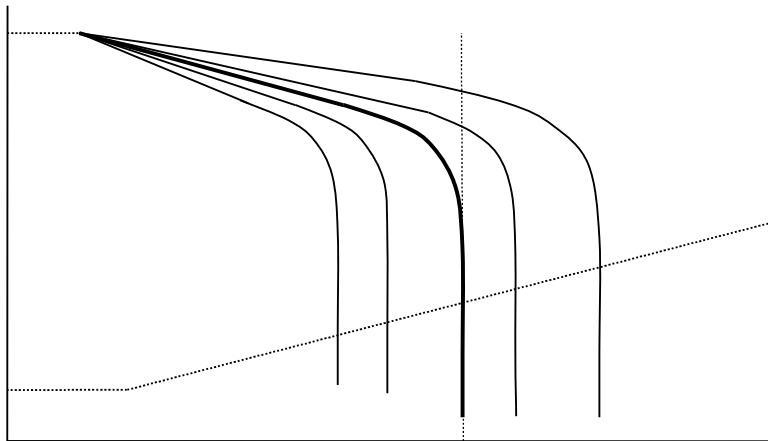
E' possibile trovare una risposta analizzando il diagramma; il Fe interseca la retta dell' H^+ e ha un E_{eq} meno nobile rispetto a quello dell' H^+ , quindi il Fe in ambienti acidi si corrode.

Il Cu non interseca la retta dell' H^+ e ha un E_{eq} più nobile rispetto a quello dell' H^+ , quindi il Cu in ambienti acidi non si corrode.

Un' intersezione individua due parametri fondamentali, E_{corr} detto potenziale dell'elettrodo misto e rappresenta il valore misurato su un metallo in quell' ambiente e i_{corr} rappresenta la velocità di corrosione.

Processo catodico





Il valore del potenziale $E_{eq}^{O_2}$ è molto nobile, inferiore solo a quello dell' Au e del F, quindi l'ossigeno può ossidare tutti gli altri elementi.

La curva di questo processo ha una caratteristica particolare, ha un andamento lineare nel primo tratto, e un andamento a tangenza verticale nel secondo. Questa osservazione ci permette di individuare un valore limite per la densità di corrente, i_{max} e rappresenta la velocità massima con cui si riduce l' O_2 , e ovviamente è anche la velocità di corrosione del Fe, come si vede dall'intersezione.

I potenziali di equilibrio dipendono dalle concentrazioni, e sono ricavabili dalla legge di Nerst. Quindi anche le velocità di corrosione dipendono dalle concentrazioni. Nel caso dell' O_2 scopriamo che esistono degli ulteriori parametri che influenzano le velocità, generando così una famiglia di curve:

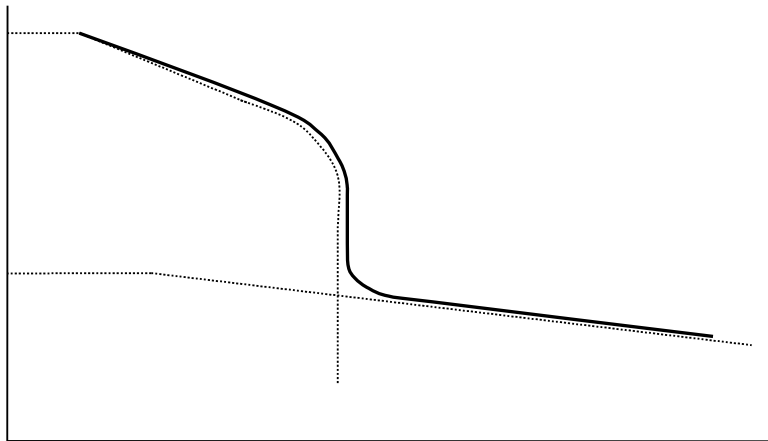
- la quantità disponibile di O_2 gas disciolta nell'ambiente (15ppm O_2/H_2O)
- se il moto del fluido è turbolento, aumenta la quantità di O_2 che raggiunge la superficie
- se il moto del fluido è a basso Re, l' O_2 raggiungerà la superficie da attaccare per *diffusione*
- eventuali sali che precipitano dalla soluzione depositandosi sulla superficie (calcare) creano una protezione contro l' O_2 .

La concentrazione di O_2 e l'agitazione (meccanica) del fluido *favoriscono* la velocità di corrosione (curve spostate a destra); i depositi salini *rallentano* la velocità di corrosione.

Nella distribuzione dell'acqua potabile alla popolazione si utilizzano tubi in acciaio al carbonio, essendo a contatto con acqua (con O_2 disciolto) per un tempo di alcune decine di anni dovrebbero essere a rischio di foratura per corrosione, ma non è così; evidentemente il calcare che si deposita è in grado di rallentare moltissimo la velocità di corrosione.

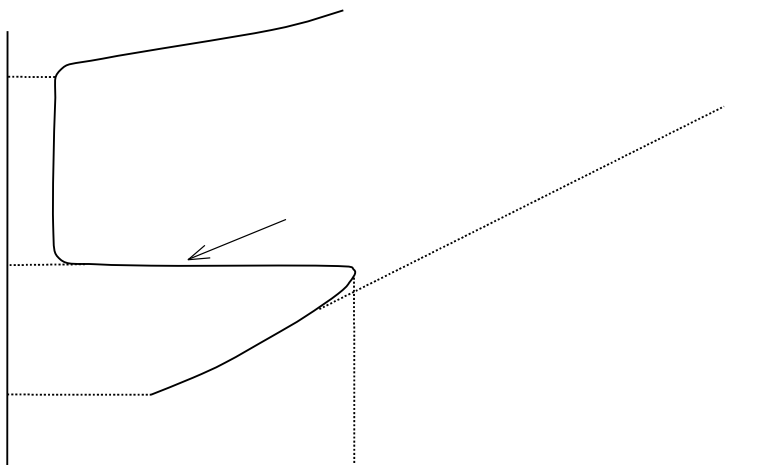
Un altro parametro interessante potrebbe essere la temperatura, la quale favorisce la velocità di corrosione fino a $50^\circ C$, poi intervengono fenomeni di *strippaggio* dell' O_2 , che riducono la concentrazione di O_2 .

Nell'acqua sono presenti O_2 e H^+ , sono allora possibili entrambe i processi di riduzione. Sommando le due curve caratteristiche:



Se il potenziale di corrosione E_{corr} (pot. di intersezione) è inferiore a E_{eq}^{H} , sono possibili entrambe le riduzioni.

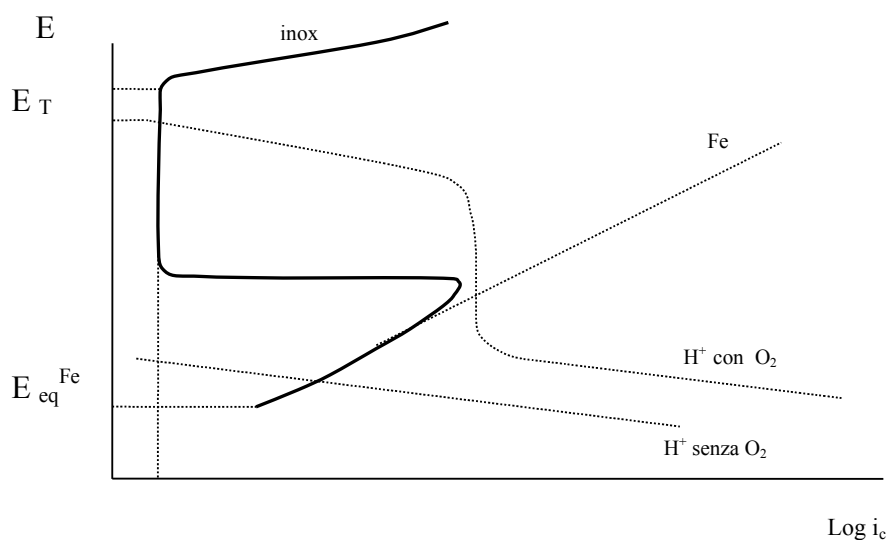
Esistono dei metalli che hanno un comportamento *attivo - passivo*, e con una curva anodica non lineare su tutto il diagramma, tipico dei materiali resistenti alla corrosione come, acc. Inox, Al, Cr, Ni, Pb, Cu, Ti, Zn.



Questi materiali formano un *film protettivo* superficiale in grado di passivarli dalla corrosione. La passivazione è una situazione di corrosione a bassissime velocità.

In generale il film **è un prodotto della corrosione primaria** tra metallo e ambiente; nel caso degli acciai inox il film è composto da ossido di cromo che si deposita in superficie. La formazione del film è una caratteristica del metallo e dell'ambiente (pH) in cui è posto. Nel calcestruzzo (cls) l'acciaio delle armature non si dovrebbe corrodere perché a contatto con un ambiente alcalino, ma non è così, la CO_2 dell'ambiente annulla l'alcalinità del cls rendendolo adatto alla corrosione delle armature.

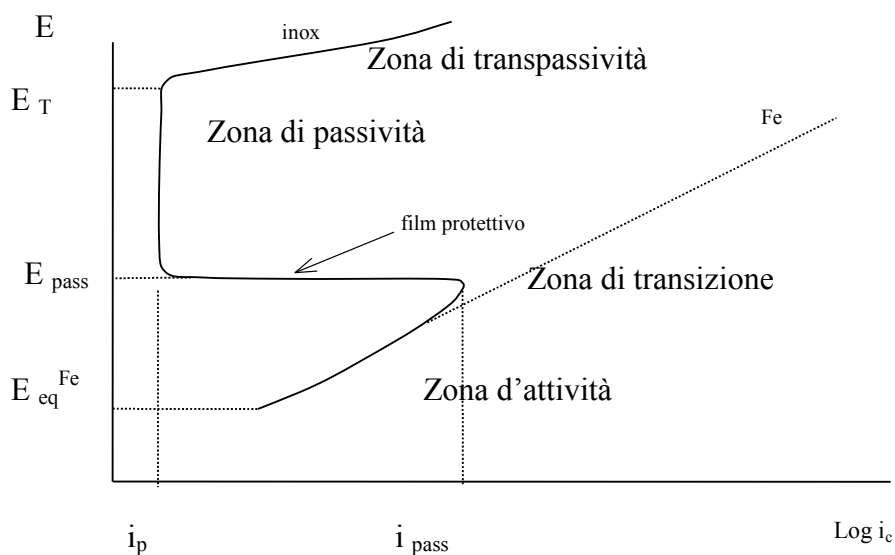
In questo diagramma sovrapponiamo una curva caratteristica di un acc. Inox con la curva $\text{O}_2 + \text{H}^+$, e con la curva di ac. acetico senza O_2 .



Analizzando le intersezioni delle curve vediamo che l'acc. Inox non ha intersezioni con la curva dell' $O_2 + H^+$, quindi non si corrode, mentre si corrode in ambiente acido privo di ossigeno.



Approfondiamo ora la caratteristica anodica dei materiali metallici a comportamento *attivo-passivo* citata precedentemente , cercando di analizzare a fondo le varie tipologie di meccanismi di corrosione.



Dal diagramma riportato sopra, possiamo notare che al crescere della tensione la densità di corrente anodica è crescente fino ad un tratto più o meno ampio in cui rimane costante, poi diminuisce bruscamente fino a valori apprezzabili per un certo intervallo. Soltanto a tensioni elettroniche molto

alte, $E > E_T$, la corrente riprende a salire. Le diverse regioni del diagramma prendono il nome di *zone d'attività, di transizione, di passività e di transpassività*.

Nella zona d'attività, il metallo non è ricoperto da nessuno strato e quindi subisce la corrosione passando in soluzione nella forma ionica di valenza meno nobile;

Nella zona di transizione avvengono modificazioni superficiali con formazione di *film* che provocano un aumento considerevole della sovratensione anodica quindi la densità di corrente diminuisce fino a valori molto bassi;

Nella zona di passività non si ha la dissoluzione perché il metallo si è ricoperto da un *film protettivo* superficiale che si comporta come una barriera nei confronti dell'attacco anodico;

Nella zona di transpassività intervengono processi anodici concorrenti a quello di usuale dissoluzione del metallo. In particolare, può avvenire il processo di sviluppo dell'ossigeno o il passaggio in soluzione di ioni metallici a nobiltà più elevata (es. per l'acciaio inox possono avvenire altre reazioni ma che non corrodono tale materiale, però si crea un ambiente acido il quale può sciogliere il film protettivo). In altri casi è il film protettivo che si può ossidare e quindi non può più proteggere il metallo. Questo fenomeno è chiamato rottura ossido o transpassività.

Da quanto detto possiamo affermare che l'attitudine di un materiale metallico alla passivazione non può essere caratterizzata, in modo univoco, da una sola grandezza, ma dipende da una serie di parametri ricavabili dalla curva di polarizzazione anodica. Essi sono:

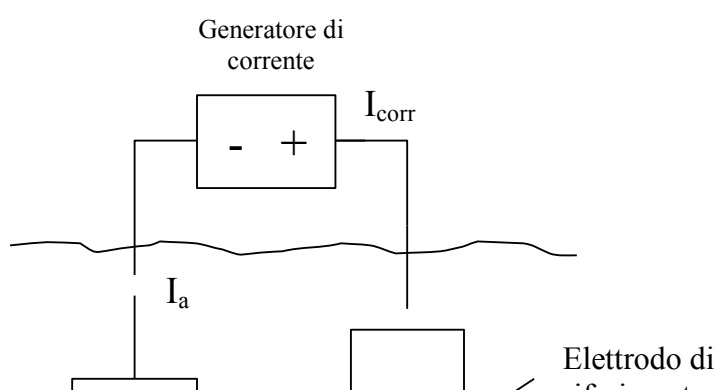
- Il valore della densità di corrente critica di passivazione i_{pass} ;
- Il valore della densità di corrente nel campo passivo i_p ;
- Il valore della tensione di passività E_p ;
- Il valore della tensione di transpassività E_T ;

Un materiale metallico ha una tendenza alla passivazione tanto maggiore, quanto minore è la densità critica di passivazione i_{pass} e le condizioni di passività, sono tanto più stabili quando più bassa è la densità di corrente circolante nel campo di passività i_p e quanto più ampio è l'intervallo ($E_T - E_p$).

I valori di queste grandezze dipendono principalmente dalla natura del materiale metallico (composizione chimica) e dalle proprietà ambientali (pH, ossigeno, temperatura, anioni, ecc.). Ad esempio anioni aggressivi come i cloruri, distruggono la caratteristica di passività del metallo data dal film protettivo.

Anche il tempo d'esposizione in determinati ambienti può modificare la caratteristica anodica.

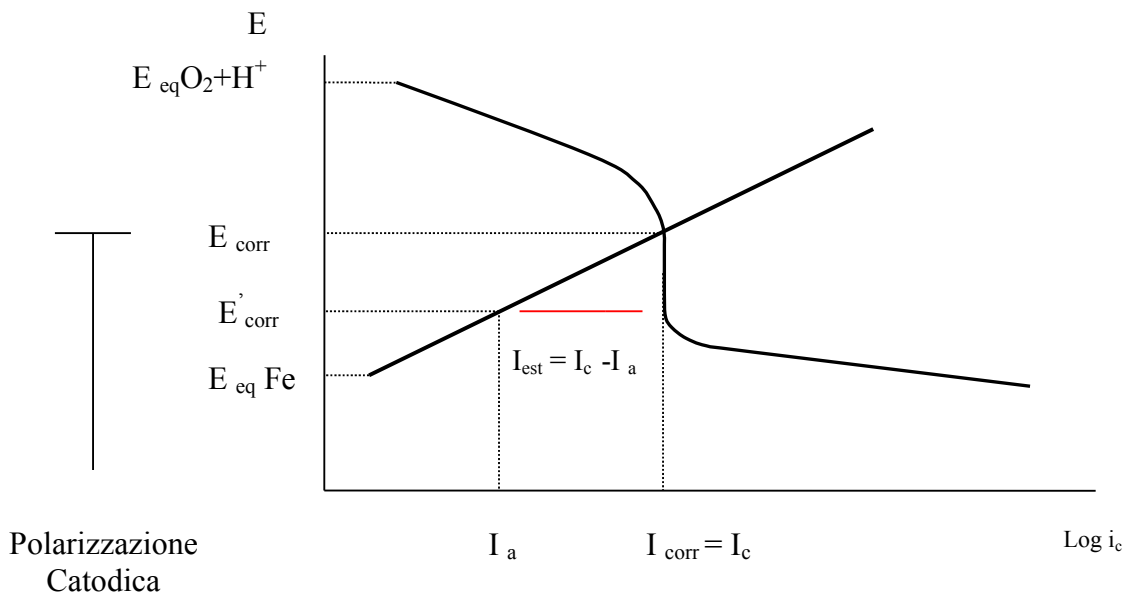
A questo punto proviamo ad imporre una corrente esterna I al metallo Me tramite un generatore di corrente, il tutto collegato con un elettrodo di riferimento (vedi figura).



Se la corrente I è imposta a Me in senso catodico, su di esso si generano altri elettroni che si sommano con quelli già prodotti dal processo elettrochimico già visto. Essendo uguali le superfici di scambio dei due elettrodi, possiamo tranquillamente parlare di *densità di corrente*; a questo punto, la relazione che lega tali densità diventa:

$$i_c = i_a + i_{c \text{ est}}$$

Dove $i_{c \text{ est}} = I_{\text{corr}}/S$ (densità di corrente del generatore).



Questo processo è chiamato Polarizzazione Catodica.

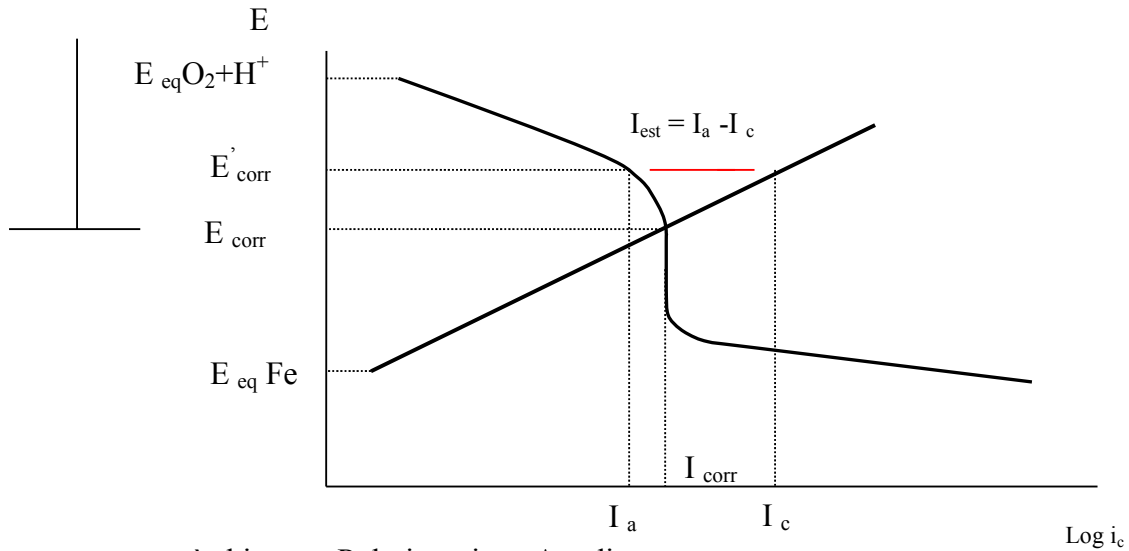
Si ha come conseguenza che su di un materiale a comportamento *attivo*, ad una polarizzazione catodica corrisponde sempre una *diminuzione della velocità di corrosione*.

Se scendo al di sotto di $E_{\text{eq}}\text{Fe}$ il materiale non si corrode.

Analogamente una corrente I imposta ad Me in senso anodico, deve soddisfare la seguente relazione:

$$i_c = i_a - i_{c \text{ est}}$$

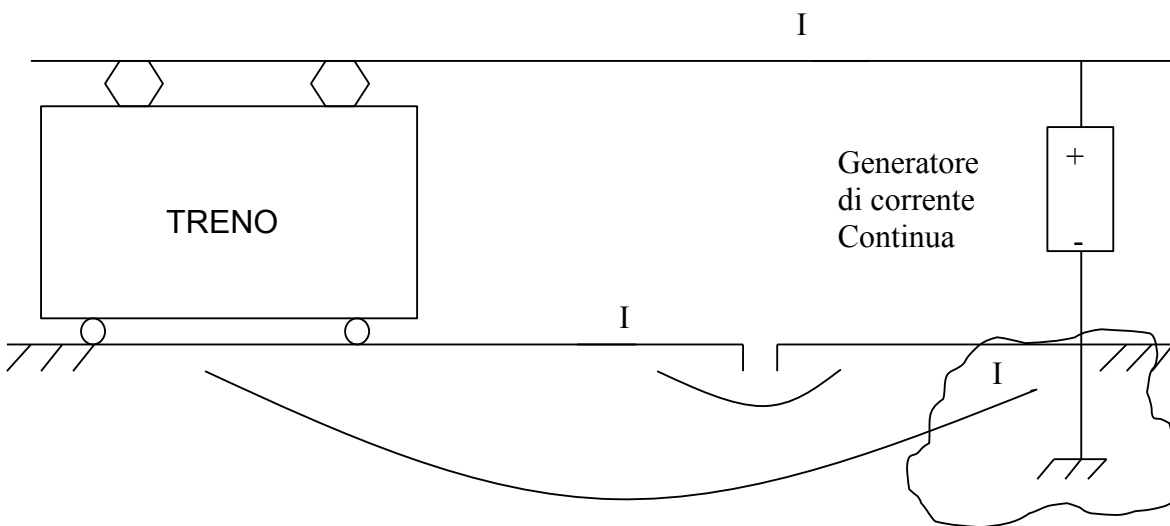
Polarizzazione
Anodica



Questo processo è chiamato Polarizzazione Anodica.

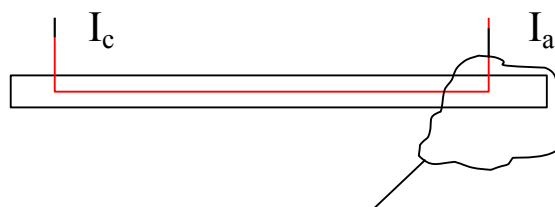
Ritroviamo quindi come conseguenza che su di un materiale a comportamento *attivo*, ad una polarizzazione anodica corrisponde sempre un *aumento della velocità di corrosione*.

Questo fenomeno si verifica nella Corrosione da correnti disperse tipica di ambienti posti nelle vicinanze di linee ferroviarie o tranviarie, cioè in quelle zone dove vi è la possibilità di dispersione di correnti nel terreno.



Si crea una corrente che proviene dal treno.

Se nelle vicinanze ci sono dei condotti di metallo, la corrente dispersa entra nel condotto e poi fuoriesce.



Avviene la

Per far sì che questo processo di corrosione avvenga, deve esserci un “anello chiuso” dove la corrente possa entrare in un punto preciso ed uscire in un altro punto del condotto. Le velocità di corrosione possono essere dell'ordine dei 10 mm/Anno.

Per un materiale attivo-passivo, invece, una corrente scambiata in *sensu anodico*, ne può trasferire il comportamento dal campo attivo a quello passivo e quindi portarlo in condizioni di protezione. Su quest'effetto è basato il metodo della *protezione anodica con corrente impressa*.

Viceversa una corrente *catodica* imposta allo stesso materiale che si trovi in condizioni di passività, lo può portare dal campo passivo a quello attivo e quindi esaltarne i fenomeni corrosivi.

Forme di corrosione :

Il fenomeno di corrosione è presente in natura sotto varie morfologie di aspetti, si entrerà ora nello studio dei particolari che le caratterizzano.

.Corrosione generalizzata uniforme:

Interessa generalmente le opere in acciaio, sulle quali causa un assottigliamento della parete dell'opera, la sua velocità di corrosione è variabile in ordine di grandezza dal trascurabile fino ad arrivare ai 2 mm\anno, i fattori di influenza sono le condizioni ambientali ma ancor prima il PH. Per valori di ph al di sotto di 3.5, ossia in presenza di un forte attacco acido, la velocità ha un andamento molto drastico per effetto proprio dell'attacco da idrogeno, mentre in condizioni di ph superiore a 11.5 la corrosione non avviene più o avviene in modo fortemente rallentato dato il fatto che l'acciaio subisce il fenomeno della passivazione. Nel range tra 3.5 e 11.5 la corrosione vive una fase di velocità omogenea in quanto è presente l'attacco da ossigeno.

In acque naturali avremo alte velocità di corrosione se ci troveremo ad avere un valore alto di corrente limite e cioè quando si avrà agitazione del liquido, quando è alta la concentrazione di ossigeno nell'ambiente e dalla qualità dell'elettrolita, se questo contiene molti sali disciolti la velocità di corrosione sarà elevata. Al contrario la corrosione generalizzata uniforme sarà minore in bassa presenza di ossigeno ed in presenza di deposito di calcare sulla superficie, infatti tale composto riduce fortemente il contatto tra il metallo e l'elettrolita.

In linea di principio un'acqua non è aggressiva, ossia non è dannosa in termine tecnico quando permette di incrostarsi, analiticamente sopra i dieci gradi francesi.

.Corrosione per accoppiamento galvanico:

Se siamo in presenza di due materiali metallici diversi in condizioni di contatto elettrico l'uno con l'altro, sottoposti all'azione di un ambiente aggressivo, noteremo un aumento della velocità di corrosione del materiale a potenziale più basso rispetto all'altro.

In termini pratici il materiale con potenziale di corrosione più basso si comporta da anodo e quello a potenziale più alto si comporta da catodo. Questo tipo di corrosione si può verificare anche tra un metallo ed un materiale non metallico, esempio la grafite o la

magnetite, basta che questi siano dotati di conducibilità elettronica. Si intende dunque per nobiltà pratica il fenomeno per cui un materiale ha comportamento passivo e l'altro attivo, per noi la nobiltà pratica consta nel valore del potenziale di corrosione libera dei due singoli materiali, il valore del potenziale dipende da numerosi fattori ambientali, quali composizione, temperatura ecc.

Per quanto riguarda i principali fattori che determinano la corrosione da attacco galvanico possiamo riassumerli nella resistività dell'elettrolita, dal rapporto anodo\catodo, dalla distanza fra anodo e catodo.

Al diminuire della resistività gli effetti galvanici dell'accoppiamento sono più intensi e si fanno sentire a distanze più elevate, mentre una superficie anodica più piccola di quella catodica è sfavorevole perché l'attacco corrosivo si concentrerà in un'area limitata.

.Corrosione localizzata:

E' da interpretare in un attacco estremamente localizzato, dannoso soprattutto se presente in opere che contengono un fluido, dove da luogo a foratura.

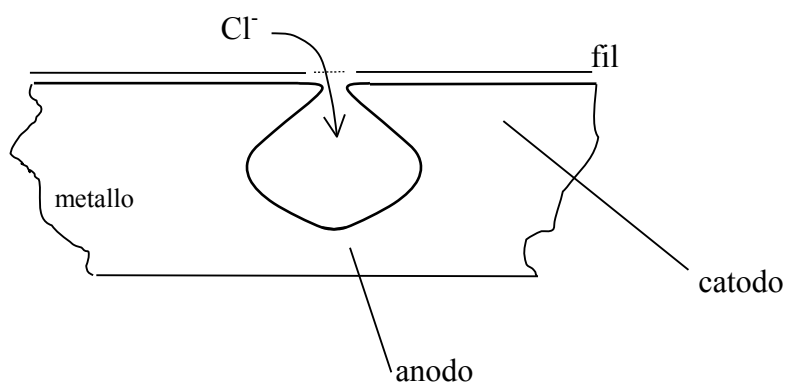
Questa forma interessa particolarmente quei metalli che hanno un comportamento attivo\passivo.....

Corrosione per vaiolatura PIT

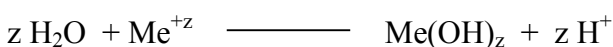
Questo tipo di attacco rientra nella classe delle corrosioni localizzate, infatti si presenta come effetti altamente dannosi (forature) concentrati in punti sulla superficie del metallo.

Le forature sono considerate un problema molto pericoloso laddove il materiale in utilizzo contenga fluidi in pressione, perché possono dare luogo a perdite o **rotture improvvise**.

I materiali a rischio di pitting (vaiolatura) sono quelli a comportamento passivo inseriti in un ambiente caratterizzato dalla presenza di ioni cloruri (Cl^-). Buone concentrazioni di cloruri attaccano il film di passività, sciogliendolo in punto e iniziando la formazione di una cavità molto rapidamente.

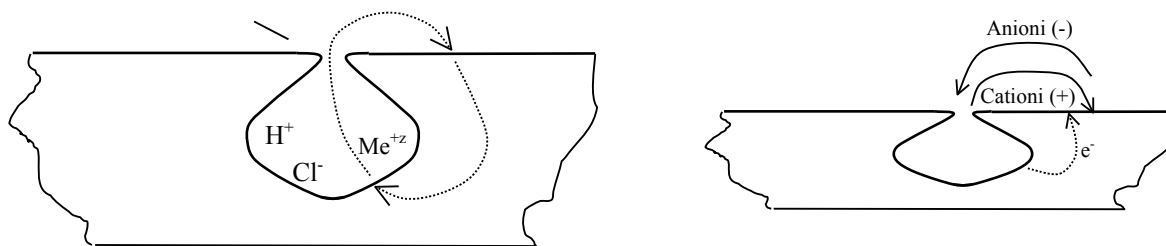


I particolari punti dove avviene l'attacco **diventano** zone anodiche dove parte del metallo si ossida, sciogliendosi nell'elettrolita e con formazione di ioni H^+ , quindi aumento dell'acidità:



Nella cavità dunque è possibile individuare il solito meccanismo elettrochimico di corrosione:





Grazie alla presenza di una differenza di potenziale **locale** la corrente i è garantita dalla migrazione dei cationi verso l'esterno della cavità; mentre gli anioni (cloruri) vengono attirati all'interno.

Quindi nella cavità troviamo un ambiente molto aggressivo: presenza di forte acidità e di ioni Cl^- . L'idrossido del metallo prodotto dalla reazione anodica si scioglie nella cavità, perché solubile in ambienti acidi; all'esterno della cavità il pH tende alla neutralità, e in queste condizioni l'idrossido precipita formando un coperchio permeabile detto *opercolo*.

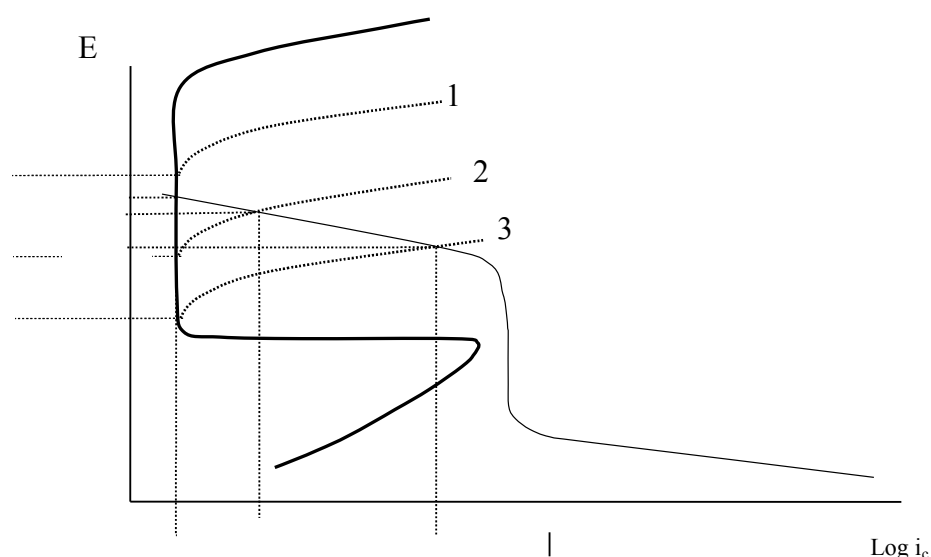
Questa situazione è molto pericolosa, infatti la cella occlusa (cavità chiusa) non si può più passivare e il processo diventa *autoesaltante*, cioè continua con una velocità sempre maggiore.

L'attacco localizzato di pitting è quindi caratterizzato da due fasi:

- *innesco*, definito come il tempo necessario ai cloruri per rompere il film di passività
- *propagazione*, processo continuo senza possibilità di blocco, togliendo l'elettrolita sulla superficie la corrosione nella cella continua, perché è occlusa e l'ambiente interno è impossibile da rimuovere.

Un tipico esempio di attacco per pitting può essere l'acciaio al carbonio delle armature del cls posto in ambienti con presenza di cloruri (viadotti cosparsi di sale come antigelo). Il pH del cls è molto basico, in questa situazione l'acciaio al carbonio si passiva, ma data la porosità del cls i cloruri riescono a diffondere fino alle armature, iniziando l'attacco localizzato, erodendo fino al taglio i tondini.

I cloruri riescono ad attaccare il film di passività modificando la caratteristica anodica del metallo, abbassando il potenziale di transpassività, che in questo caso prende il nome di potenziale di rottura o di pitting (E_{PIT})



Le curve 1,2,3 rappresentano la caratteristica dell'acciaio inox in presenza di concentrazioni crescenti di cloruri. E' evidente che più alta è la concentrazione, più basso sarà il valore di E_{PIT} . La corrente i_2 o i_3 è dovuta al movimento degli ioni nell'elettrolita. La condizione necessaria affinché possa avvenire il pitting è quella in cui il potenziale di corrosione è maggiore del potenziale di pitting, e quindi:

$$E_{cor} > E_{PIT}$$

Analizzando le intersezioni tra la curva catodica e le tre curve (1,2,3), vediamo che la condizione sopracitata non è rispettata per la curva 1; quindi, con quella particolare concentrazione il pitting non si innesca. Per le altre due curve, le intersezioni individuano dei potenziali di corrosione superiori ai rispettivi potenziali di pitting; questa situazione permette il pitting. E' possibile individuare una *concentrazione critica di cloruri* al di sotto della quale il materiale non si corrode per pitting. Se l'ambiente è ricco di O_2 la concentrazione critica è dell'ordine delle decine di ppm, mentre in assenza di O_2 la concentrazione deve essere molto alta. Esistono anche altri parametri che stimolano la corrosione per pitting, sono la temperatura e il moto del fluido. La temperatura dell'ambiente influenza l'insorgere del fenomeno, elevate temperature abbassano il potenziale di pitting; l'agitazione del fluido rende più difficile attacco dei cloruri, mentre ambienti stagnanti risultano altamente aggressivi. Per l'AISI 304 la concentrazione critica è 50 ppm a 40°C (si sconsiglia l'uso per scambiatori di calore che utilizzano l'acqua di mare), mentre per l'AISI 316 il limite è 2000 ppm (acque salmastri).

Data l'alta aggressività degli ambienti contenenti cloruri, viene spontaneo pensare a quali materiali siano in grado di resistere a questo tipo di attacco. La scelta deve essere rivolta verso acciai inossidabili con alte percentuali di alliganti, dato che ne aumentano la resistenza alla corrosione. Nella scelta tra una serie di acciai inox diversi può risultare comodo utilizzare una regola pratica che permette il calcolo della resistenza alla corrosione esprimendola con un valore, detto indice di pitting: IP o PRE (pitting resistance equivalent)

$$PRE = \% Cr + 3,3 * \% Mo + [(16 - 32) * (\% N)]$$

Il Cr crea il film di passività, il Mo blocca al corrosione localizzata stabilizzando il film, mentre l'azoto aumenta la resistenza alla corrosione. L'azoto viene aggiunto in una quantità massima di 0,2% solo negli acciai austenitici e duplex, perché solo in questi riesce a disperdersi nella matrice senza precipitare.

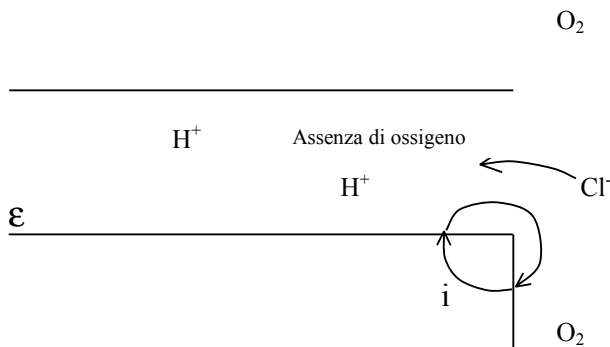
Nella produzione di acciai inox moderni viene aggiunto del Mn come sostituto del Ni, alzando di parecchio la resistenza alla corrosione.

Ovviamente più è alto l'indice, maggiore sarà il potenziale di pitting, quindi la resistenza; per un ambiente marino stagnante è consigliato scegliere acciai con $PRE > 42$ (AISI 316).

Corrosione in fessura

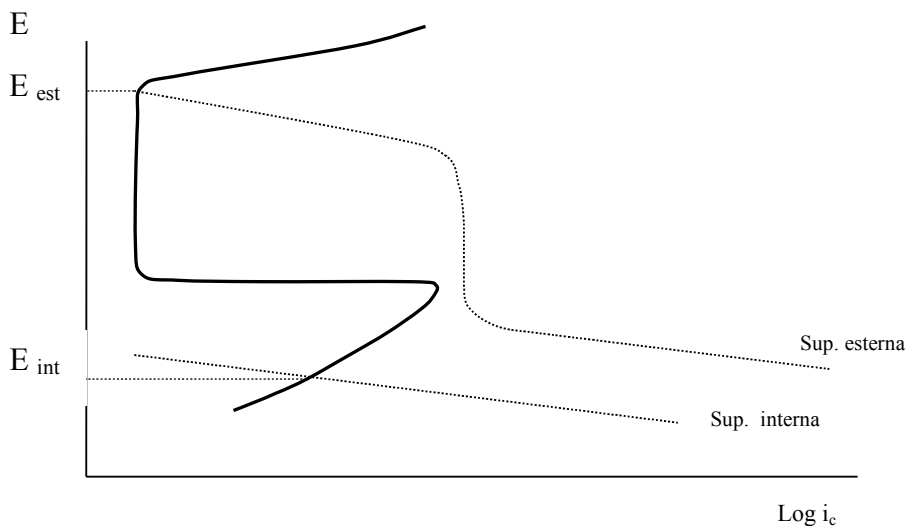
Questo attacco è tipico negli accoppiamenti tra un metallo e un altro materiale, soprattutto se a comportamento attivo-passivo è molto diffuso, si sviluppa dove in presenza di un'intercapedine a contatto con l'elettrolita, nelle giunzioni, nelle bullonature e nelle sedi delle guarnizioni, ecc.

In questa fessura entra un piccolo volume di elettrolita, dato il piccolo spessore, distribuito su una grande superficie, cosicché l' O_2 si consuma molto rapidamente; il metallo delle due lastre si discioglie nell'elettrolita con produzione di H^+ , la tensione tra anodo e catodo muove gli ioni cloruro all'interno delle



La corrosione in fessura è caratterizzata da valori critici (T_c , conc. critica cloruri) inferiori rispetto ai limiti della corrosione per pitting, facilmente riscontrabili negli ambienti naturali; quindi ha un innesco più facile.

Il meccanismo di corrosione è basato sulla *aerazione differenziale*, dove abbiamo un sistema conduttore (due metalli accoppiati) esposto a discrete concentrazioni di O_2 sulla superficie esterna e assente sulle superfici interne.



Il diagramma rappresenta bene le due curve dei processi catodici che avvengono all'interno e all'esterno della superficie. Se la differenza di potenziale è inferiore ai 100 mV possiamo ricondurre il nostro sistema ad un accoppiamento galvanico, dove una porzione di superficie è *protetta* (sup. esterna), mentre quella interna si corrode, generando delle grandi cavità. Anche in questo caso è possibile che gli idrossidi prodotti dall'ossidazione si depositino in modo da occludere l'ingresso della fessura.

Un caso particolare della corrosione in fessura è la corrosione sotto deposito, infatti il meccanismo è lo stesso, e agisce sulla superficie di contatto tra il metallo e l'incrostazione; come accade per i materiali posti in mare, vengono ricoperti da microrganismi incrostanti (*fawling*).

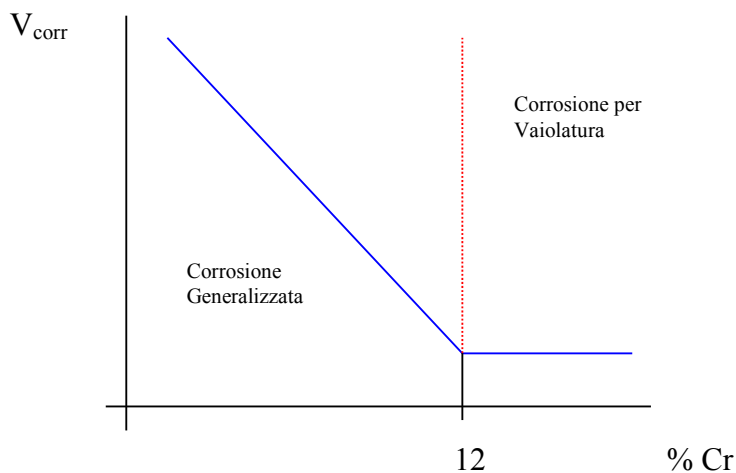
CORROSIONE SELETTIVA

Corrosione intergranulare

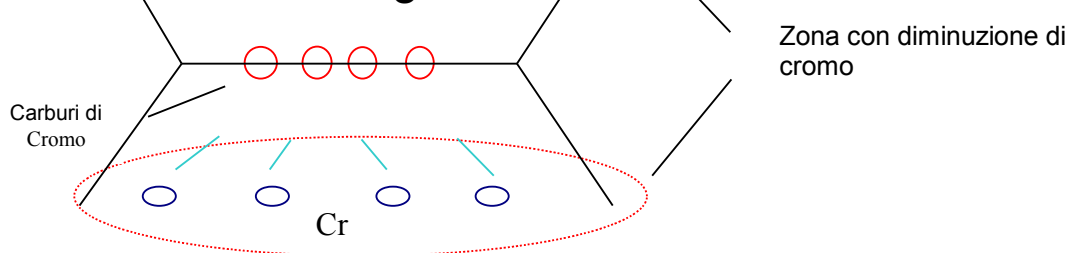
In un materiale metallico con disuniformità chimiche a seguito di trattamenti termici, meccanici, ecc., il contorno dei bordi di grano può diventare più aggredibile del cuore con l'insorgenza di un

attacco localizzato. Queste disuniformità sono legate soprattutto dall'impoverimento di uno degli elementi di lega. Nel caso degli acciai inossidabili austenitici tal elemento è rappresentato dal cromo Cr. Tale tipo d'attacco localizzato, può condurre allo scollamento di un grano rispetto all'altro con gravi effetti sulle proprietà meccaniche dell'elemento interessato alla corrosione.

Gli acciai inossidabili austenitici sono suscettibili a tale corrosione in un ambiente aggressivo quando siano stati raffreddati lentamente o siano rimasti per lungo tempo in un intervallo di temperatura compreso tra 500-750°C. In questo intervallo di temperatura avviene la precipitazione dei carburi di cromo del tipo $(Cr, Fe, Ni)_{23}C_6$, al bordo di grano. Questo fenomeno genera un notevole impoverimento di cromo, mentre al centro il suo tenore rimane invariato. Il materiale si dice sensibilizzato.



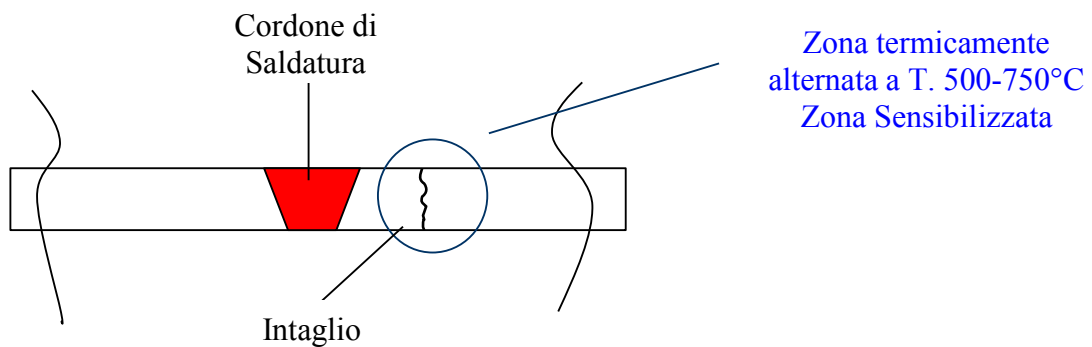
Si può osservare come il tenore di Cr possa scendere anche al di sotto del 12%, che è la concentrazione minima necessaria per la passivazione dell'acciaio in molti ambienti e al di sotto della quale la resistenza alla corrosione diminuisce di vari ordini di grandezza.



I mezzi più sicuri e più diffusamente applicati per prevenire la corrosione intergranulare sono quelli che permettono di evitarne la sensibilizzazione e consistono:

1. Nell'eseguire un trattamento termico di solubilizzazione dei carburi. Questo trattamento, si esegue con un riscaldamento a 1050°C dell'acciaio austenitico e con un successivo brusco raffreddamento a temperature inferiori a 500°C. Si ottiene così un materiale esente da carburi al bordo dei grani.
2. Nell'impiego d'acciai a basso tenore di carbonio. Al di sotto dello 0,03% di carbonio (acciai della serie AISI 300 contrassegnati dalla lettera L) la suscettibilità dell'acciaio all'attacco intergranulare diminuisce notevolmente. Ad esempio l'acciaio AISI 304 L non risulta sensibilizzato dopo una permanenza di due ore nell'intervallo critico di temperatura (500-800°C).
3. Nell'aggiunta di stabilizzanti. Esistono degli elementi di lega capaci di formare carburi più stabili di quelli del cromo che si separano indifferentemente nel cuore o al contorno dei grani. L'aggiunta di questi elementi, bloccando il carbonio disponibile, impedisce la precipitazione dei carburi di cromo e quindi la sensibilizzazione prima e la corrosione intergranulare poi degli acciai inossidabili. Questi elementi sono il Ti e Nb presenti, ad esempio, nell'acciaio AISI 321 e AISI 347.

Un esempio tipico di tale fenomeno si ha nel cosiddetto decadimento da saldatura. Infatti, durante la saldatura di strutture in acciaio inossidabile, il materiale metallico vicino al cordone di saldatura subisce un ciclo di trattamenti termici che dipende dalla distanza del cordone di saldatura stesso.



Si hanno pertanto due regioni del materiale disposte simmetricamente rispetto al cordone di saldatura e parallele ad esso, nelle quali la lega permane nell'intervallo critico per un tempo sufficiente a sensibilizzarsi. Su queste due regioni una volta venute a contatto con l'ambiente aggressivo si produrrà la corrosione intergranulare. È evidente che la comparsa e la localizzazione delle zone sensibilizzate dipende non solo dalla temperatura localmente raggiunta, ma anche dal tempo di permanenza a questa temperatura. Così la sensibilizzazione è più probabile in lamiere di grosso spessore che si devono saldare con diverse passate rispetto a lamiere di piccolo spessore saldabili con una passata.

Su acciai inossidabili, dopo la saldatura, si possono verificare cedimenti strutturali causati da intagli che interessano anche tutto lo spessore del materiale, localizzati in prossimità del cordone di saldatura. Questo tipo d'attacco è denominato corrosione a lama di coltello.

Dobbiamo quindi essere certi che tali materiali metallici vadano in opera non sensibilizzati. Per poter far ciò dobbiamo utilizzare dei metodi diagnostici che sono contenuti nella norma STM A262 (per acciai inossidabili austenitici).

Pratica in acido ossalico (10%) attraverso un processo elettrochimico; corrente di $1A/m^2$ 1/2 min. Rende evidente la presenza di carburi disciogliendo le fasi ricche di cromo (carburi).

Se non \Rightarrow sono	Materiale non sensibilizzato;
Se ci \Rightarrow	Bisogna approfondire il test.

Per approfondire il test ci sono due differenti metodi che sono:

1. HUEY: acido nitrico bollente concentrato (96%). Eseguito in quattro periodi da 24 ore dove viene misurata la perdita di peso. Utilizzato per ambienti ad alto potere corrosivo.

2. STRAUS MODIFICATO: composto da 10% di H_2SO_4 , 10% $CuSO_4$ bollente, trucioli di Cu puro su cui viene adagiato il provino per 24 ore. Una volta estratto il provino, si piega ad U e si verifica che sulla zona di flessione non ci siano fessure causate dalla sensibilizzazione.

Attacchi per effetto di dealligazione delle leghe di rame

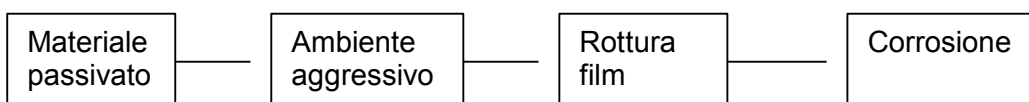
Un attacco selettivo nei confronti di un costituente del materiale metallico è abbastanza diffuso: l'esempio più importante è la dezincificazione degli ottoni facilmente diagnosticabile per la variazione di colore che subiscono le parti attaccate che vengono ad assumere l'aspetto del rame. Interessa sia gli ottoni gialli α e $\alpha+\beta$ (con $Zn > 20\%$ più suscettibili) sia gli ottoni rossi (con $Zn < 15\%$). Per quanto riguarda il meccanismo dell'attacco, in alcuni casi si ha effettivamente una corrosione selettiva dello zinco, in altri invece si produce il passaggio in soluzione sia dello zinco sia del rame cui fa seguito una rideposizione di quest'ultimo elemento. Se però ho la necessità di utilizzare leghe d'ottone con $Zn > 15\%$ si utilizzano leghe ammigragliate con l'1% di Sn, oppure ottoni inibiti con piccole quantità di As e Sb.

Altri attacchi selettivi sulle leghe sono:

- Dealluminificazione;
- Denichelificazione;
- Grafitizzazione delle ghise.

Corrosione per turbolenza, erosione:

Interessa tutti i tipi di materiali, a comportamento attivo e attivo – passivo.



E' caratterizzato da un'azione meccanica di distruzione del film e dalla corrosione delle zone scoperte. Meno è aderente è il film, più è facile la corrosione. Interessa prevalentemente le leghe di rame e normalmente la sollecitazione meccanica è costituita da fluido in movimento.

Un esempio tipico è la corrosione provocata dallo scorrimento di acqua in un tubo di Cupro-Nichel, la lega di rame più resistente: la corrosione interessa la zona dell'estradosso in cui l'acqua cambia direzione e le zone di turbolenza che si generano nella zona saldata.

Ogni materiale può lavorare fino ad una certa velocità di scorrimento del fluido:

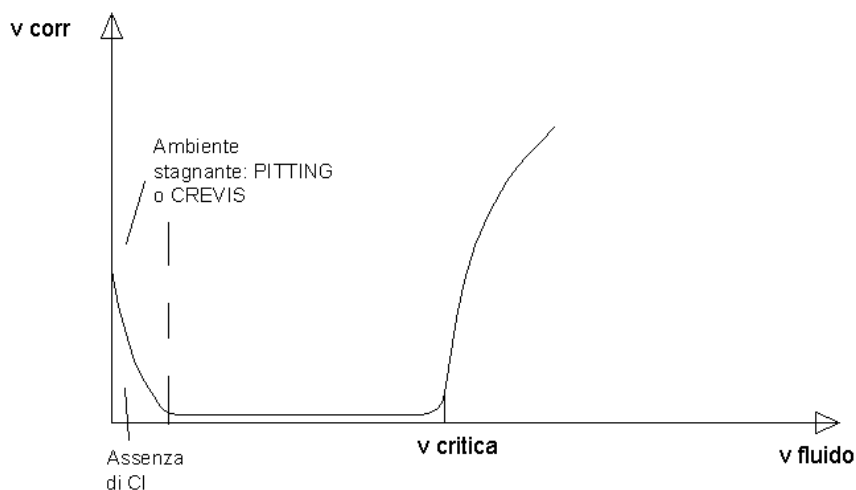
- Leghe di rame: $v = 1-2$ m/s
- Cupro-Nichel : $v = 4-6$ m/s
- Acciaio inox : $v = 50$ m/s
- Titanio : $v = 50$ m/s

Corrosione per cavitazione:

Interessa in particolare le giranti delle turbine e delle pompe e le eliche delle imbarcazioni. Consiste nel collasso di bolle di vapore che si formano quando la pressione del liquido scende al di sotto della tensione di vapore. Il collasso avviene per urto contro le superfici, provocando la rottura del film protettivo e favorendo la corrosione.

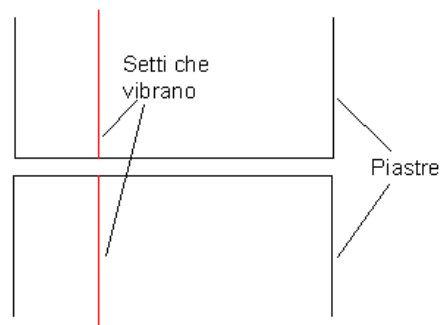
Corrosione Impingement:

E' causata da bolle d'aria imprigionate nel liquido, o più in generale da fluidi bifasici.



Fretting:

E' un tipo di erosione causato dallo sfregamento tra due superfici in movimento alternato relativo, ad esempio un moto vibrazionale. Lo sfregamento causa il danneggiamento meccanico delle superfici e la successiva rottura del film. Casi di fretting corrosion si possono verificare ad esempio negli scambiatori di calore a fascio tubiero:



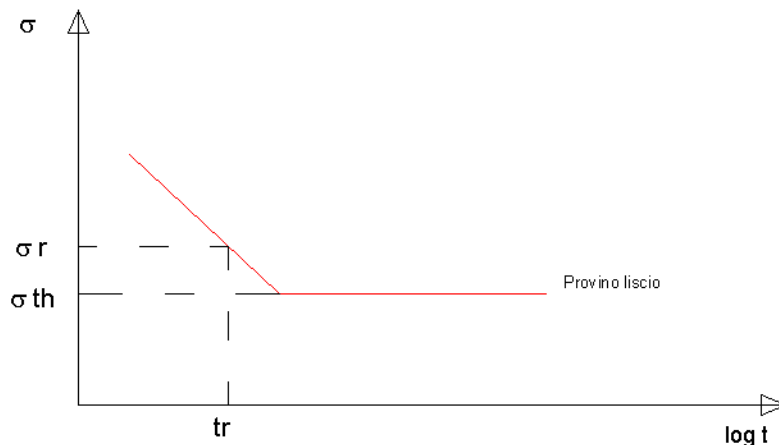
Corrosione sottosforzo:

Deriva dall'azione congiunta di una sollecitazione di trazione e da un ambiente aggressivo. Può causare la rottura anche molto prima di raggiungere il carico di snervamento. E' caratterizzata dall'innescarsi di cricche sulla superficie esterna a contatto con l'ambiente, che propagano e causano il cedimento meccanico del pezzo. La formazione delle cricche, che hanno struttura ramificata, avviene a causa dell'ambiente; non c'entrano quindi le cricche meccaniche.

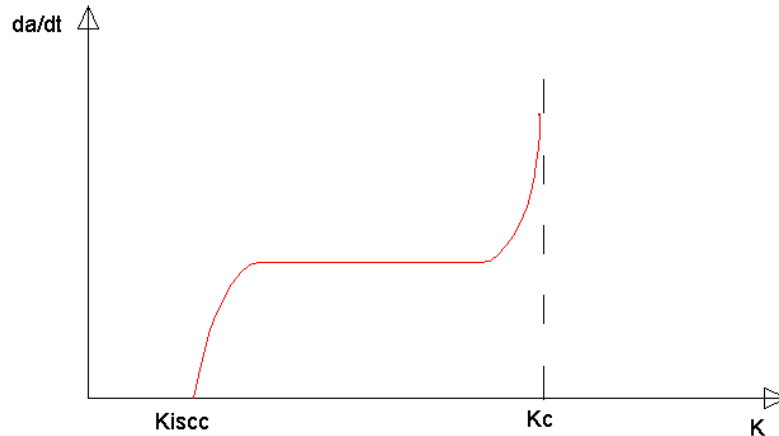
La corrosione sottosforzo riguarda numerosi tipi di materiali, ognuno associato ad un particolare ambiente e uno stato di sollecitazione applicato, ad esempio accoppiamenti meccanici, tensioni interne residue derivanti dal tipo di lavorazione... In quest'ultimo caso per prevenire la corrosione sottosforzo si possono eseguire trattamenti termici che eliminino le tensioni residue.

- Acciai inossidabili austenitici sotto tensione meccanica, presenza di cloruri, temperatura maggiore di quella ambiente (>40°C). Può essere il caso dei tiranti dei soffitti delle piscine.
- Ottoni, ambiente contenente ammoniacca, stato di sollecitazione.
- Acciai ad alta resistenza meccanica, presenza di solfuri

Si può realizzare un grafico che mette in relazione lo sforzo σ al logaritmo del tempo necessario per giungere alla rottura del provino:



σ_{th} è la sollecitazione di soglia al di sotto della quale non si ha rottura



$K = \beta \sigma (\pi a)^{1/2}$ è detto *fattore di intensità degli sforzi*, e nel grafico indica l'andamento della sollecitazione all'apice del difetto in funzione della velocità di avanzamento della cricca (da/dt , con un ordine di grandezza che va dai 10^{-6} ai 10^{-3} m/s)

a = lunghezza della cricca

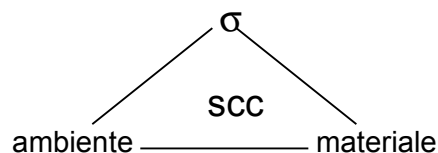
β = fattore di forma

σ = sollecitazione

K_{ISCC} (stress corrosion cracking) è il fattore di intensità al quale la cricca comincia a propagare. Quando si ha $K = K_C$ si ha l'improvvisa rottura del pezzo.

La corrosione sotto sforzo provoca dunque la rottura improvvisa del pezzo tramite l'insorgenza di numerose cricche, non vi sono altri meccanismi di tipo meccanico che possono portare a questa forma di rottura.

Il fenomeno della corrosione sotto sforzo è generalmente diviso in tre stadi, incubazione, dove si ha l'innesco delle cricche, propagazione, dove le cricche avanzano e cedimento, in cui si arriva alla rottura del materiale.



L'ambiente specifico è caratterizzato principalmente dai seguenti fattori:

- .Potenziale
- .Specie chimiche particolari, ad esempio cloruri
- .Temperatura
- .Ph

Per quanto riguarda il materiale invece la suscettibilità cambia a seconda di:

- .Per un certo materiale cresce all'aumentare della resistenza meccanica
- .Aumenta al diminuire della tenacità
- .Composizione chimica
- .Microstruttura

.Errori nei trattamenti termici

Meccanismi:

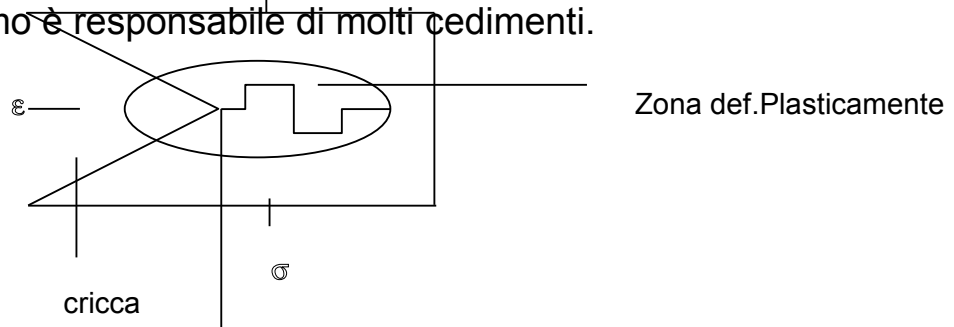
. Infragilimento da idrogeno

Quando si verifica corrosione sotto sforzo con meccanismo da infragilimento da idrogeno, la cricca avanza per rottura meccanica delle zone prossime all'apice della cricca a seguito dell'azione esercitata dall'idrogeno atomico penetrato all'interno del materiale a seguito del processo corrosivo.

Quando infatti opera il processo catodico complementare di sviluppo di idrogeno si forma come stadio intermedio l'idrogeno atomico che penetra all'interno del metallo dove si addensa all'interno di microvuoti generando tensioni interne.

L'apice della cricca è quindi influenzato da queste tensioni, quando subisce la deformazione plastica il film protettivo si rompe a causa dell'azione meccanica degli sforzi scoprendo così nuove aree di materiale che si corrodono favorendo l'avanzamento della cricca fino alla rottura del pezzo.

Questo meccanismo è responsabile di molti cedimenti.



rottura film e avanzam. Cricca

.Rottura\Dissoluzione

E' simile al precedente con la sola differenza che non entra idrogeno ma la rottura avviene a causa del continuo avanzamento della cricca per dissoluzione anodica del suo apice.

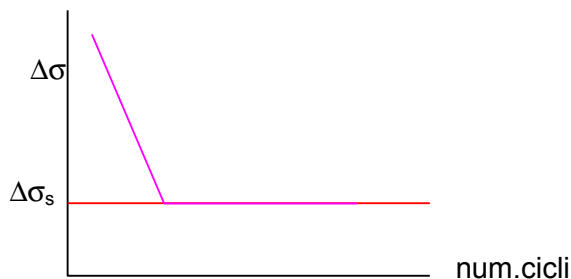
Per quanto riguarda gli acciai si può dire che gli unici che non risentono della corrosione sotto sforzo per infragilimento da idrogeno sono gli austenitici i quali però sono i primi ad accusare la corrosione sotto sforzo per dissoluzione.

Corrosione-Fatica

La corrosione-Fatica si ha quando si verifica un effetto sinergico della corrosione sulla fatica.

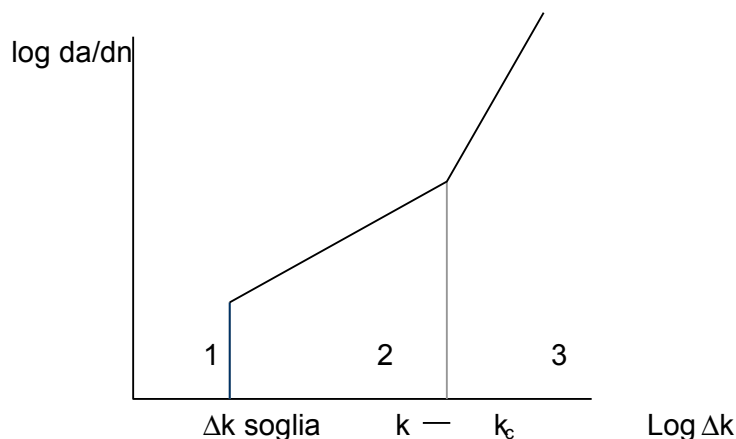
In un elemento strutturale sottoposto a sollecitazioni variabili e ripetute nel tempo può verificarsi l'insorgenza di cricche di fatica che si possono propagare fino alla rottura dell'elemento stesso anche quando il livello delle sollecitazioni è inferiore a quello che produrrebbe la rottura statica. In ambienti aggressivi il cedimento per fatica può essere accelerato. Mentre le cricche di fatica si propagano per lo più in modo transgranulare quelle di corrosione fatica possono risultare sia intergranulari che transgranulari mostrando spesso un andamento misto con entrambi i tipi di morfologia. Anche nella corrosione-fatica è possibile distinguere un aspetto relativo all'innesco delle cricche e uno inerente alla loro propagazione. La fatica si caratterizza attraverso:

.Diagramma di Wohler



In cui $\Delta\sigma$ è la variazione della sollecitazione e $\Delta\sigma_s$ è il limite di fatica.

.Retta di Paris



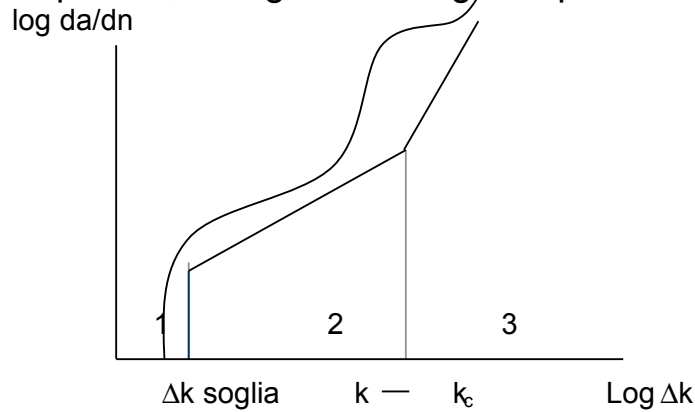
Nella zona 1 non si ha avanzamento ma diciamo un'incubazione della cricca, nella zona 2 avviene la propagazione all'interno del materiale e nella zona 3 si ha la rottura del pezzo. K descrive il campo di sollecitazione all'apice della cricca. Bisogna dire che comunque in presenza di un determinato ambiente le curve sono modificate rispetto ad un altro ambiente, lo stesso vale per le caratteristiche del materiale, infatti su di un provino corrosivo la fatica peggiora, oppure, un provino lucido ed uno precotto hanno un valore diverso di rottura a fatica. In aggiunta si nota che più rapida è la velocità dei cicli e più

difficilmente l'ambiente può intervenire, detto ciò la corrosione-fatica si ha generalmente per una bassa frequenza di cicli.

F — f > 10 hertz

Questo varia poi a seconda se l'ambiente sia aggressivo o meno, dove l'ambiente è aggressivo questo tipo di corrosione si ha anche a valori alti.

Più bassa è la frequenza, il diagramma seguirà questa curva:



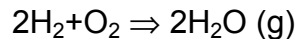
Infragilimento da idrogeno...

Blistering: avviene a basse temperature, quando nel pezzo sono contenute inclusioni di solfuro di manganese e di ferro. Lo ione idrogeno presente nell'ambiente viene assorbito dal pezzo, penetra al suo interno e si trasforma in H_2 molecolare gassoso che forma all'interno del materiale bolle che lo danneggiano.

Attacco da idrogeno: avviene ad alte temperature, quando l'acqua si dissocia in ossigeno e idrogeno gassosi: $2H_2O \Rightarrow 2H_2 + O_2$

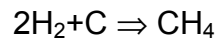
Si manifesta in materiali diversi:

- Leghe di rame che contengono ossigeno, sulle quali non è stata quindi effettuata disossidazione al fosforo. Idrogeno e ossigeno gassosi reagiscono, formando bolle di vapore acqueo imprigionate all'interno del materiale:



Quindi le leghe di rame destinate ad essere saldate devono essere prive di ossigeno o disossidate al fosforo. Altrimenti sono leghe non saldabili.

- Acciai al carbonio o basso-legati: si deve essere in condizioni di alta temperatura e di alta pressione di H_2 gassoso (ambienti tipici delle industrie chimiche). La reazione che avviene è la seguente:



Il metano prodotto rimane imprigionato all'interno dell'acciaio.

Metodi di protezione dalla corrosione

I metodi di protezione dalla corrosione sono pensati per:

- Portare la velocità di corrosione ad un valore basso relativamente alla vita della struttura da proteggere
- Realizzare un sistema di protezione in condizioni di economia
- Garantire la completa affidabilità della struttura, se il danno arrecabile non è quantificabile

I sistemi di protezione si dividono sostanzialmente in quattro categorie:

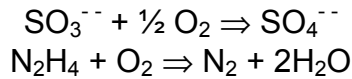
1. Progettazione: è un metodo preventivo di protezione, che consiglia di scegliere i materiali da utilizzare, il design dei pezzi e le relative condizioni di funzionamento in maniera appropriata.

I seguenti sono metodi di protezione aggiuntiva:

2. Rivestimenti: pitture (organiche), rivestimenti metallici, rivestimenti inorganici, conversione, cioè modifica della superficie.
3. Protezioni attive: protezione anodica, protezione catodica, che è il sistema più utilizzato in ambienti naturali aggressivi, ad esempio per strutture interrato, metanodotti, acqua di mare, come navi, porti, boe, sottomarini, ecc...
4. Interventi sull'ambiente: inibitori della corrosione.

Intervento sull'ambiente

Serve a rallentare svariati tipi di corrosione. Ad esempio per evitare l'attacco da idrogeno si può diminuire la temperatura dell'ambiente, oppure negli impianti di estrazione del petrolio, l'olio viene prelevato e convogliato nelle piattaforme e privato di H_2O , H_2S e CO_2 che corrodono le tubazioni, in seguito questi due gas vengono bruciati. Oppure ancora si possono eliminare i cloruri negli ambienti in cui sono presenti strutture di acciaio inox, o l'ossigeno per strutture di acciaio al carbonio. Per far questo si può alzare la temperatura, far gorgogliare N_2 o vapore (condizionamento chimico), oppure aggiungere sali. Esistono delle sostanze, dette *Oxygen scavenger*, presenti anche negli impianti di riscaldamento, che eliminano l'ossigeno. Si tratta di solfito SO_3^{2-} e di idrazina N_2H_4 . Le reazioni sono le seguenti:



Nel primo caso l'ossigeno ossida il solfito di sodio o ammonio, che deve essere presente in quantità adeguata, e va in ogni caso ad aumentare la conduzione dell'elettrolita, che con l'aggiunta dell'idrazina rimane invariata. Queste due sostanze hanno condizioni di utilizzo differenti; infatti il solfito si usa anche a temperatura ambiente, mentre l'idrazina agisce solo a partire da 140°C, ad esempio negli impianti di acqua calda. E' per questo che spesso vengono aggiunte *sostanze catalizzanti*, cioè sali aggiunti che permettono al processo di avvenire a partire già da 80°C.

E' importante sottolineare che il solfito e l'idrazina diminuiscono sì la velocità di corrosione, ma non sono veri e propri inibitori, poiché non intervengono in maniera diretta nel processo elettrochimico.

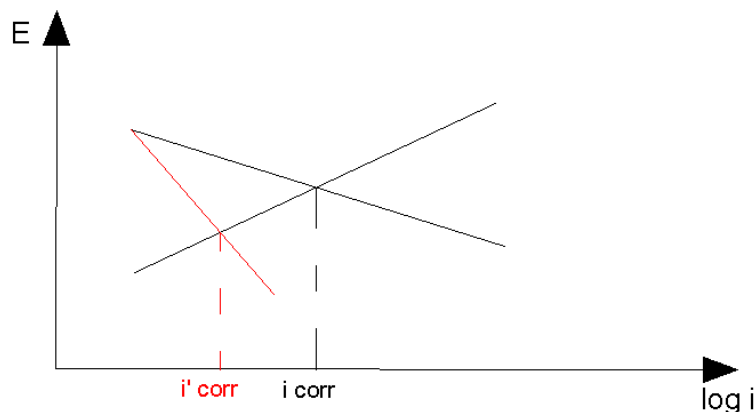
Inibitori

Sono vere e proprie sostanze che possono essere aggiunte con modalità differenti: tramite *polpetta dosatrice*, che inserisce in maniera continua una quantità sufficiente di sostanza. Ad esempio nei pozzi petroliferi l'inibitore può venire pompato in maniera continua sul fondo del pozzo. Tramite la *tecnica batch*, che consiste nell'inserimento, una volta ogni tanto, del sale. Ad esempio si inserisce la sostanza fino a formare una bolla nel pozzo che pian piano si esaurisce. Dopo un tot di tempo, si crea un'altra bolla. Infine esiste anche la *tecnica squize*: si impregna la roccia di fondo pozzo con il sale, che viene rimandato lentamente dal fondo.

Normalmente gli inibitori si acquistano a scatola chiusa, poiché la composizione è coperta da brevetto. E' possibile conoscerne solo il tipo, ed effettuare eventualmente un controllo dell'efficienza.

Gli inibitori possono essere *anodici*, *catodici* o *misti*.

1. Inibitori catodici: riducono il processo catodico dell'idrogeno (in ambiente acido) e dell'ossigeno (in ambienti neutri o basici).



Gli inibitori catodici dell'idrogeno sono i cosiddetti *veleni della ricombinazione dell'idrogeno*, sostanze che contengono zolfo, cianuri, arsenico, antimonio. La reazione che normalmente avverrebbe è:



Dove H_{ASD} è l'idrogeno assorbito dalla superficie. I solfuri impediscono la seconda reazione, ma l'H penetra comunque nella superficie, causando infragilimento da

idrogeno. Quindi queste sostanze non devono essere usate. Gli inibitori acidi devono bloccare la prima reazione: $H^+ \Rightarrow H_{ASD}$

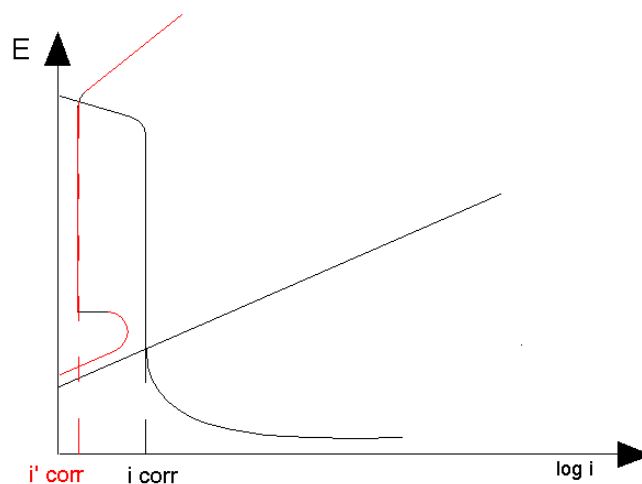
Si tratta di sostanze *ADSORBITE*, cioè sostanze che si bloccano sulla superficie e bloccano quindi l'assorbimento di idrogeno. Ad esempio si possono usare *grosse molecole organiche, con legami doppi o tripli, contenenti elementi come N, O, Cl che hanno doppietti in più (zuccheri, ammine...)*.

Ci sono dei limiti sull'utilizzo di queste sostanze, che a volte possono risultare pericolose per la salute dell'uomo.

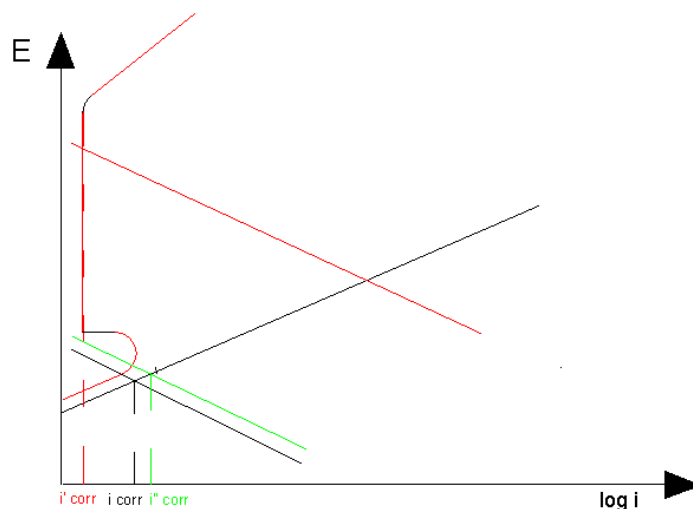
Gli inibitori catodici dell'O₂ sono normalmente *sali solubili di zinco, magnesio, calcio*.

Questi formano carbonati o idrossidi insolubili al di sopra di un determinato pH, e si sa che il pH aumenta nelle zone in cui avviene il processo catodico dell'ossigeno.

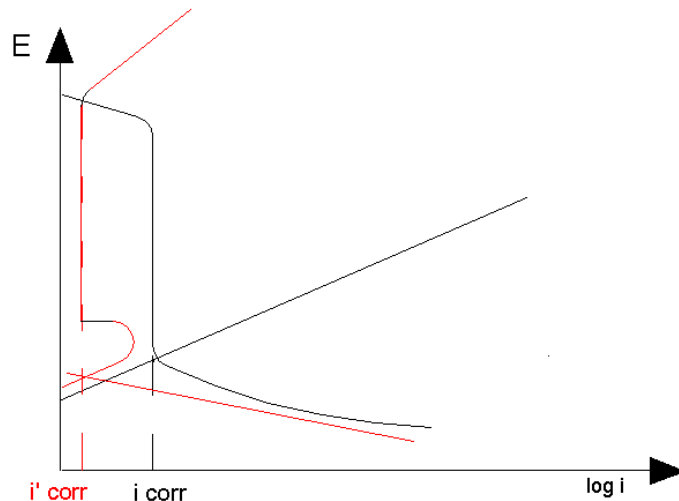
2. Inibitori anodici: modificano il processo anodico. Sono passivanti. Si dividono in *ossidanti e non ossidanti*.



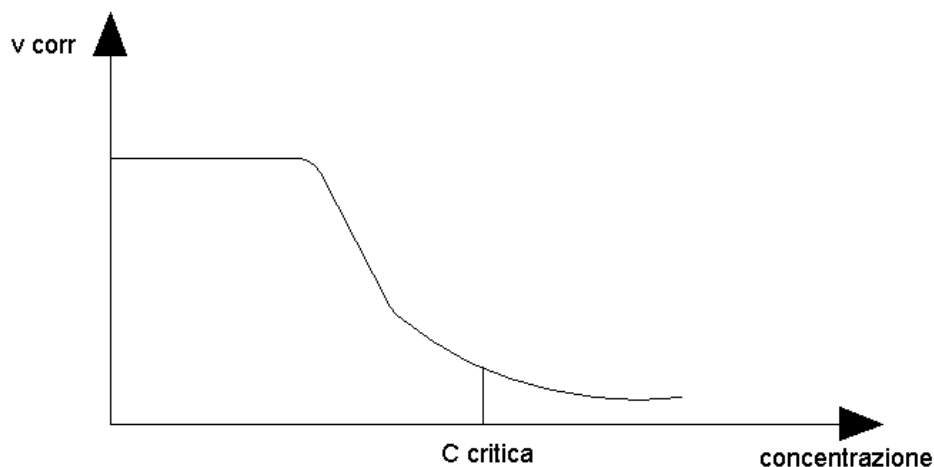
Gli inibitori ossidanti, come *nitriti, benzoati e cromati*, hanno un doppio effetto: rendono passiva la curva anodica, e si riducono, spostando quella catodica.



Gli inibitori non ossidanti, come *fosfati e silicati*, funzionano solo in presenza di O₂. Infatti se non ci fosse ossigeno, la diminuzione della velocità di corrosione non si avrebbe.



3. Inibitori misti o filmanti: formano film di adsorbimento che bloccano sia il processo anodico che quello catodico. Avvengono a potenziale costante. Si tratta di *inibitori volatili*, applicabili se l'umidità relativa è minore del 60%, o ancora minore se siamo in presenza di sali igroscopici. L'applicazione avviene tramite spruzzatura del prodotto su una base oleosa. Questi inibitori sono efficaci sia in ambiente acido che in ambiente basico.



L'inibitore, qualsiasi esso sia, deve essere aggiunto in quantità maggiori rispetto alla C_{cr} (concentrazione critica), per essere efficace anche nelle zone morte o in presenza di cloruri. Le superfici sporche devono essere pulite prima di applicare l'inibitore. Inoltre la concentrazione deve mantenersi maggiore di quella critica sempre, tenendo anche presente che gli ossidanti vengono consumati dall'ossigeno.

Gli inibitori possono essere *sicuri* o *pericolosi*. Gli inibitori ossidanti sono sempre pericolosi, poiché se la curva catodica non si alza abbastanza, la velocità di corrosione può anche aumentare, dando luogo a *corrosione localizzata*.

Infine è importante aggiungere che gli inibitori sono specifici per ciascun tipo di materiale. Ad esempio le ammine, inibitori del ferro, provocano corrosione sottosforzo sulle leghe di rame.

RIVESTIMENTI METALLICI

L'impiego dei rivestimenti metallici costituisce uno dei metodi più comuni di prevenzione della corrosione. Particolarmente importanti sono dal punto di vista corrosionistico la continuità o invece la presenza di difetti nel rivestimento (prodottisi nella fase di realizzazione, durante la lavorazione del pezzo rivestito o in esercizio). Se il rivestimento interessa tutto il manufatto, la corrosione interessa soltanto il rivestimento. Nel caso contrario si ha la formazione di coppie galvaniche in corto circuito, formate dal rivestimento e dalle aree del materiale base costituente il manufatto, il cui funzionamento, a seconda che il rivestimento funga da anodo o viceversa da catodo rispetto alla base stessa, può offrire a questa una protezione di tipo elettrico o invece può stimolare l'attacco.

Per quanto riguarda i metodi d'ottenimento dei rivestimenti metallici, è in primo luogo necessario sottolineare che l'efficacia di un rivestimento è spesso strettamente legata alla qualità e soprattutto alla pulizia della superficie su cui è deposto. I principali metodi utilizzati per la preparazione delle superfici sono:

- Ad azione meccanica: sabbiature, spazzolature;
- Ad azione termica: fiammatura, trattamenti termici;
- Ad azione di solventi: organici, emulsionabili;
- Ad azione di detergenti: bifasici, alcalini;
- Di reazione: chimica (decapaggio), elettrochimica.

I metodi d'ottenimento dei rivestimenti metallici possono essere divisi essenzialmente in tre gruppi:

- Meccanici (laminazione a caldo, a spruzzo);
- Fisici
 - o A bassa temperatura: evaporazione
 - o Ad alta temperatura: diffusione, immersione
- Chimici
 - o A bassa temperatura: spostamento, riduzione, elettrodeposizione
 - o Ad alta temperatura: spostamento, riduzione, dissociazione, elettrodeposizione.

Zincatura

I rivestimenti di zinco sono largamente utilizzati per la protezione dell'acciaio, in particolare per proteggere superfici esposte alla corrosione atmosferica. La resistenza di questi rivestimenti è funzione delle condizioni ambientali e la loro durata è proporzionale allo spessore.

Rivestimenti di circa 20µm hanno durata di circa 15-20 anni in atmosfera rurale, 10-15 anni in atmosfera industriale, 1-2 anni in ambiente marino.

In soluzioni acquose il comportamento dello zinco è buono in un intervallo di pH compreso tra 7 e 12.

La zincatura può essere realizzata con due tecniche principali: a caldo mediante immersione in bagno di zinco fuso a 450°C, oppure per via elettrolitica. Con la deposizione a caldo si deposita uno strato dello spessore di 40-200µm, mentre con l'elettrodeposizione non si superano in genere spessori di 2-5µm. Quest'ultima, in genere, è impiegata come primo strato protettivo successivamente ricoperto da vernici (ad esempio per carrozzerie automobilistiche) e prende il nome di zincatura duplex.

Prima di essere zincato, il manufatto deve essere preparato seguendo queste fasi:

- 1) Sgrassatura: elimina i residui d'olio e grasso mediante un bagno d'acqua e tensioattivi.
- 2) Decapaggio: elimina la ruggine e la calmina prodotta dalle lavorazioni meccaniche precedenti mediante soluzioni acide o basiche che sciolgono gli ossidi. Per gli acciai utilizzo dell'acido cloridrico con degli inibitori acidi che bloccano il processo catodico. Così ottengo una superficie pulita ma molto soggetta a corrosione.
- 3) Flussaggio: pulisce gli eccessi d'acido mediante una soluzione di zinco e sali d'ammonio creando un velo sottile di sali che blocca la corrosione fino alla zincatura del manufatto.
- 4) Pre-riscaldamento: elimino l'umidità residua sul manufatto e lo preparo a temperatura prossima a quella del bagno fuso di zinco.

Dopo queste fasi preliminari, il manufatto è pronto per essere immerso nel bagno caldo di zinco, per un tempo sufficiente a creare il giusto spessore di zincatura. Una volta tolto dal bagno fuso, il manufatto è fatto raffreddare e poi si procede all'eliminazione delle scorie.

Lo strato di protezione che si viene a creare, è costituito da zinco puro sulla superficie, e da lega di zinco man mano si scende verso il materiale base. Per acciai con contenuto di Si<0,2%, lo strato di zinco puro aumenta migliorando così l'effetto della zincatura.

Si deve prestare particolarmente attenzione su quei manufatti, in cui la zincatura è stata tolta accidentalmente o dopo un'operazione meccanica o di saldatura. In questi casi si ricopre la zona interessata con della pittura ad alto contenuto di zinco effettuando così una sorta di zincatura a freddo.

Una volta messo in opera un manufatto zincato, questo a distanza di sei mesi circa, si passiva formando una patina di carbonato basico di zinco che fa diminuire la velocità di corrosione di un ordine di grandezza. Questa patina permette al manufatto di essere verniciato, operazione che prima non poteva essere effettuata in quanto la zincatura lo rendeva estremamente lucido e la vernice non faceva "presa". In alternativa, tale verniciatura può essere effettuata entro le 24 ore dall'estrazione del manufatto dal bagno fuso di zinco.

Un altro aspetto molto importante da tener presente, è la fase di progettazione del manufatto su cui effettuare la zincatura. La dimensione del pezzo non deve superare la

dimensione della vasca in cui si esegue la zincatura che è in genere di 8-12 metri. Altro aspetto importante riguarda le tensioni che si generano nel materiale sottoposto al riscaldamento ed al suo raffreddamento, ed inoltre tutte le problematiche riguardanti le superfici da zincare sia esse interne che esterne.

Cromatazione

Un altro tipo di rivestimento metallico è la cromatazione, il cromo infatti, viene depositato a copertura del metallo sottostante in quanto, essendo più nobile, tende a proteggerlo.

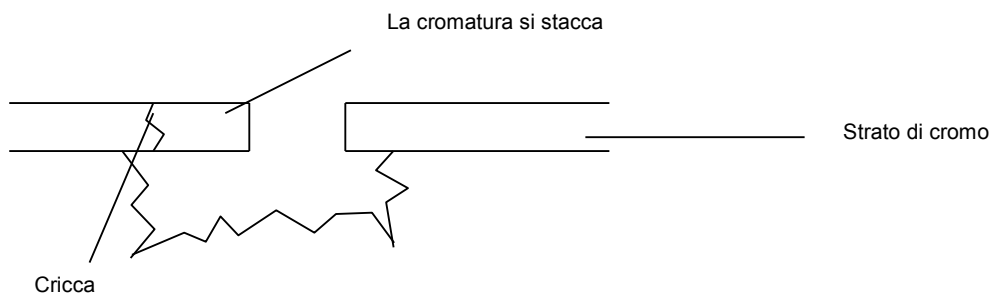
Sia lo zinco che il cromo infatti, presentano basse velocità di corrosione anche in ambienti particolarmente aggressivi.

La stesura del rivestimento di cromo, oltre agli aspetti di protezione è caratterizzata anche da un pregevole fattore estetico, motivo che le è valso un forte utilizzo sia in passato che, in modo meno marcato, nel presente, nel campo automobilistico.

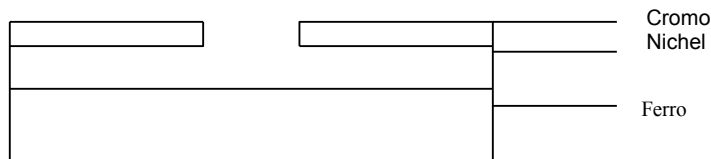
E' un ottimo rivestimento, l'unico problema è che non è continuo ma è caratterizzato da un fitto reticolo di cricche che vanno a condizionare il materiale sottostante, reticolo che può essere reso più o meno fitto ma che non è assolutamente eliminabile.

Se si dovesse verificare una corrosione attraverso queste cricche si andrebbe via via corrodendo il ferro sottostante, meno nobile del cromo sulla superficie, superficie che, a causa di questo fenomeno si presenterebbe bitorzoluta.

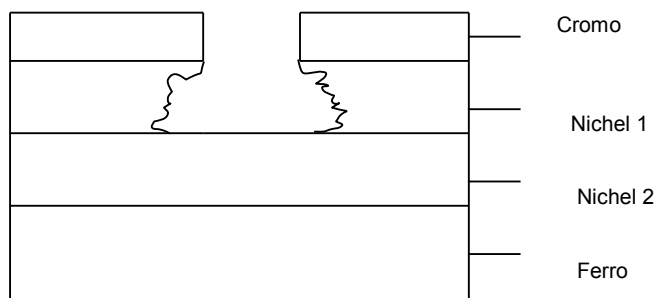
Con l'aumentare della corrosione poi, il vuoto tra una cricca e l'altra tenderebbe ad aumentare, pregiudicando la stabilità fisica della cromatazione, che si staccerebbe.



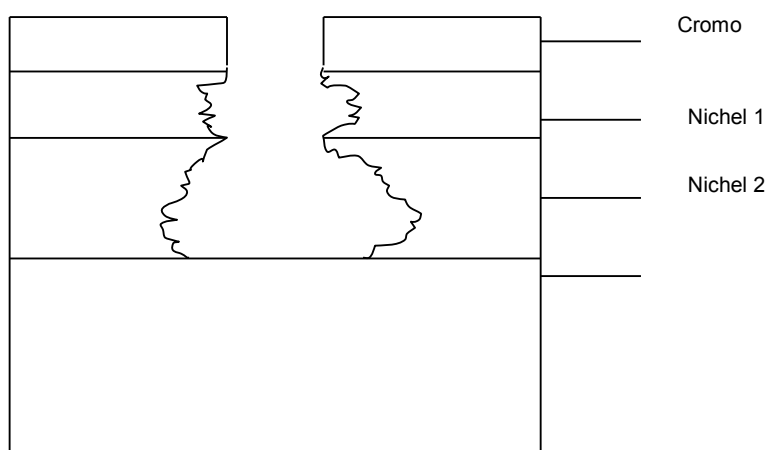
Per affrontare questo problema si possono adottare vari accorgimenti, il più importante dei quali è quello di interporre fra la cromatazione ed il metallo un altro materiale, ad esempio il nichel.



Il nichel infatti è uno dei metalli più utilizzati per proteggere l'acciaio a causa della sua alta resistenza alla corrosione, corrosione che, anche se fortemente sfavorita, è comunque presente ed in avanzamento. Quando la corrosione oltrepassa anche lo strato di nichel ci si ritrova al punto di partenza, si può allora fare un rivestimento con due strati di nichel, ognuno con proprie caratteristiche ed ottenuti con due differenti bagni, nichel 1 meno nobile del nichel 2.



Una volta iniziata la corrosione, essa consumerà tutto il nichel 1, che è meno nobile e, dato che il ferro è protetto dal nichel 2 non compariranno i suoi prodotti di corrosione, l'inconveniente è che una volta consumato il nichel 1 si verifica il distacco del cromo. L'ultimo intervento attualmente in campo prevede di usare tre strati di nichel, di cui il meno nobile è l'intermedio. Viene consumato lo strato centrale e non si va ad intaccare quello sottostante, il quale è più nobile, mentre quello superiore fa da appoggio al cromo.



Rivestimenti Organici

Possiamo suddividere i rivestimenti organici in base allo spessore in applicazione, ossia per spessori superiori ai tre millimetri, (bitumazione, resine epossidiche), tipiche delle tubazioni interrate, ed inferiori ad un millimetro, comprese generalmente fra 100 e 350 micron. Uno, ma non solo, dei compiti del rivestimento è la protezione dalla corrosione.

Cicli di pitturazione

Dopo un'adeguata ed importantissima operazione , quale la preparazione della superficie su cui si deve applicare il rivestimento, si passa ai cicli di pitturazione.

Per ciclo di pitturazione si intende il rivestimento ottenuto attraverso strati successivi mediante una o più mani di una sostanza che è in grado di polimerizzare andando a costituire un polimero solido. Prima di effettuare il ciclo di pitturazione bisogna innanzi tutto trovare la pittura adeguata, adatta allo scopo che ci si prefigge di raggiungere. La pittura, che si diversifica in termoplastica o termoindurente è generalmente costituita da :

- Solvente
- Legante
- Pigmenti o cariche

Il legante , è il costituente delle pitture, capace di formare il film solido. Questa solidificazione può avvenire tendenzialmente in due modi diversi, per evaporazione e per reticolazione , ossia per via chimica . Nel caso in cui solidifichi per evaporazione, il solvente evapora e lascia le molecole di polimeri termoplastici. Per via chimica invece il legante porta alla formazione, sulla superficie, di un vero e proprio indurente. Si viene ad ottenere un prodotto che è costituito da un'unica molecola, meccanismo termoindurente.

Un esempio pratico nella realtà di tutti i giorni di quest'ultimo caso è la resina bi-componente.

Ai fini pratici si aggiunge anche la manutenzione di un rivestimento effettuato con resina epossidica, richiede prima una sabbiatura di spolvero, in linguaggio tecnico SA1.

In aggiunta ai casi precedentemente citati, è da annoverare fra le reticolazioni chimiche la zincatura con zincante inorganico, che consiste di zinco immerso in una resina sulla base del silicio, il quale da luogo a reticolazione.

L'importanza di quanto appena detto sta anche nel fatto che i silicati, essendo naturali non sono causa di problemi con impatto ambientale. Il solvente è la sostanza che, introdotta nella pittura, le conferisce le caratteristiche ottimali di applicazione, favorisce lo spianamento del film di pittura, concorre a creare una configurazione del polimero il più allungata possibile per permettere di esplicitare le migliori proprietà meccaniche.

Bisogna prestare attenzione al dosaggio, perché un eccesso di solvente diminuisce molto la densità della pittura e ne rovina l'effetto barriera permettendo il passaggio di agenti dannosi.

Attualmente vengono utilizzate in modo marcato le pitture high-build, le quali hanno un alto contenuto di sostanze solide e poco solvente, che danno luogo ad un film poco permeabile.

La parte solida che viene finemente suddivisa nel veicolo è costituita da pigmenti e da cariche. Si parla di pigmenti facendo di solito riferimento a sostanze ottenute sinteticamente, mentre per cariche si intendono materiali derivanti da attività minerali naturali (cave).

I pigmenti hanno ruolo nella protezione per barriera e nella protezione attiva, la protezione per barriera è solitamente resa migliore inserendo cariche di laminette di quarzo che favoriscono un concreto aumento dell'impermeabilità e una migliore riflessione della luce.

La protezione attiva, viene svolta con aggiunta di polvere di zinco o ossidi, questi prevengono la corrosione sottopellicolare, principale causa del decadimento delle pitture.

Gli ossidi hanno un'azione passivante, molto simile alla protezione anodica, contengono sostanze inibenti che vengono rilasciate e passavano la superficie.

Bisogna assolutamente prestare attenzione a non usarli sulla zincatura perché si creerebbe una macrocoppia molto favorevole alla corrosione. Nel passato, un posto di rilievo era dato al minio che non viene oggi più usato a causa dell'ossido di piombo, molto dannoso alla salute.

Metodi di utilizzo delle pitture

Le pitture solitamente non si applicano ne in strato unico, ossia non si ottiene lo spessore voluto con un'unica passata, ne si applicano in una mano sola.

Si adotta come optimum, una protezione caratterizzata da tre strati, ognuno dei quali potrebbe essere fatto da tantissime mani.

Lo strato a diretto contatto con il metallo è il primer, successivamente si trova lo strato intermedio, quello con lo spessore maggiore ed infine vi è lo strato di finitura.

Il primer ha lo scopo di garantire l'adesione con il metallo e con gli altri strati, intermedio e finale. L'intermedio ha le doti di barriera, più è alto il suo spessore, maggiore sarà l'effetto protettivo.

La finitura, esercita la vera e propria protezione del rivestimento e, dato che vive a stretto contatto con l'ambiente esterno, quindi soggetta all'azione aggressiva di quest'ultimo, richiede la specifica di durezza superficiale adeguata che solitamente viene attribuita alle pitture acriliche o poliuretatiche.

Lo spessore del rivestimento rimane comunque uno dei parametri più importanti, deve essere adeguato allo scopo che ci si vuole prefiggere e all'ambiente in cui viene ad operare la nostra struttura.

Per esempio, all'interno delle abitazioni, è sufficiente uno spessore di rivestimento di 120 micron, all'esterno invece è adatto l'uso di rivestimenti superiori ai 250 micron.

Eccezione trova lo zincante inorganico, importante primer su due strati da 70 micron l'uno, l'unico problema è dato dal fatto che non è manutenzionabile.

Nell'impiego di un rivestimento bisogna prestare inizialmente attenzione alla preparazione richiesta da quella pittura, preparazione che deve risultare perfetta da ogni punto di vista.

Inoltre bisogna progettare, ai fini di una buona protezione, un adeguato ciclo di manutenzione.

Se si prende come esempio una struttura in un arco di tempo di vent'anni, il primo intervento manutentivo sarà effettuato quando la superficie esterna della pittura sarà danneggiata di circa il tre per cento, con assenza però dei prodotti di corrosione del ferro che non è stato intaccato.

Il secondo intervento si farà con un lasso di tempo dell' 1.5 % dal primo, quando si avrà, anche qui in una quantità del tre per cento dell'intera superficie, la comparsa in quantità ridotta di prodotti di corrosione sul ferro.

Se i precedenti interventi sono stati effettuati in modo appropriato, il terzo intervento, quello completo, si dovrà effettuare dopo un lasso di tempo pari a T2 per 2.25 %.

In alternativa a questo ciclo di interventi posso farne uno unico costituito da una riparazione della superficie danneggiata e dal ciclo di pittura complessiva.

Fra le due modalità è però più conveniente, sotto il punto di vista economico, la prima metodologia.

Per applicare il rivestimento, si consigliano sempre attenzioni alle temperature della superficie su cui va posta la pittura, sull'umidità e sulla temperatura di rugiada.

Solamente in un caso ci deve essere umidità, per quanto riguarda lo zincante inorganico, che abbisogna dell'umidità atmosferica per reagire. Inoltre, è consigliabile non pitturare in caso di esposizione al sole, in quanto la pittura rimane disomogenea.

I sistemi per applicare la pittura sono vari, il pennello, che sposta anche la polvere dal manufatto, il rullo, più veloce, più veloce, ed i sistemi a spruzzo.

Lo spruzzo può essere ad aria, la quale deve essere pulita e priva di olio, separabili dal gas mediante attenta collocazione di trappole, e air-less, ossia senza aria.

Il liquido, o meglio, la pittura, viene trasportata all'esterno del recipiente grazie alla pressione.

Preparazione delle superfici

Nella protezione di una struttura con un rivestimento è necessario porre la massima attenzione alla preparazione delle superfici da proteggere. Infatti la durata di una protezione dipende fortemente dalla cura adottata nella pulizia delle superfici piuttosto che dal tipo di rivestimento utilizzato.

Spesso per strutture poste in esercizio in condizioni tali da richiedere la massima sicurezza, sono necessari controlli delle effettive condizioni di pulizia delle superfici. Queste verifiche vengono riferite a *standard fotografici*, validi a livello mondiale.

Esistono due norme di riferimento che classificano i diversi stati delle superfici e ne stabiliscono le modalità di preparazione e la rugosità:

SIS, normative svedesi

SSPC, normativa americana e sud-est asiatico

SIS

ST2 pulizia manuale

SA1 sabbiatura sgrossa

ST3 pulizia meccanica

SA2	sabbiatura commerciale	SA3	sabbiatura a metallo bianco (molto costosa)
SA2,5	sabb. metallo quasi bianco		
<u>SSPC</u>			
SP1	sgrassatura (solventi, acqua calda)		
SP2	pulizia con attrezzi manuali (raschietti, spatole)		
SP3	pulizia con metodi meccanici (dischi, spazzole rotanti)		
SP8	decapaggio		
SP7	sabbiatura	spazzolatura	
SP6	sabbiatura	commerciale	
SP10	sabb. metallo quasi bianco		
SP5	sabbiatura a metallo bianco		

La sabbiatura viene effettuata utilizzando sabbia silicea o graniglia metallica, le dimensioni del grano determinano la rugosità delle superficie. La migliore sabbiatura è quella a secco, ma è più utilizzata quella a acqua, meno dannosa per l'uomo, lascia però le superfici trattate bagnate.

Esistono anche parametri di tipo ambientale che possono influenzare la preparazione delle superfici; la percentuale di umidità non deve essere elevata, e la temperatura deve essere maggiore della temperatura di rugiada onde evitare la formazione di condensa sulla superficie da rivestire.

Rivestimenti

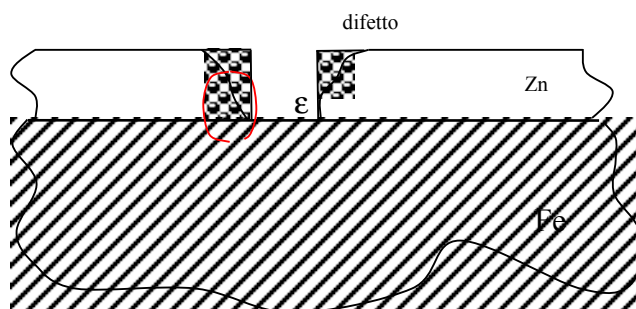
I principali tipi di rivestimenti sono:

- metallici (zincatura, cromatura, nichelatura, in generale potrei usare tutti i metalli)
- organici (pitture)
- inorganici (calcestruzzo)
- convertitori (sciogliono la ruggine e formano una patina protettiva)
- fosfatazione (aumenta la porosità delle superfici, migliora l'adesione delle pitture).

I rivestimenti metallici sfruttano il meccanismo dell'accoppiamento galvanico, infatti l'idea di base è quella di proteggere la nostra struttura favorendo la corrosione del rivestimento. Nella zincatura, l'acciaio viene rivestito con lo zinco, metallo meno nobile e quindi accoppiato funziona come anodo corrodendosi. Il vantaggio di una zincatura è che la velocità di corrosione dello zinco in ambienti normali (senza cloruri) è molto bassa, garantendo quindi una protezione durevole nel tempo.

Hanno un comportamento analogo l'alluminio e il cadmio, quest'ultimo non viene più utilizzato per la nocività.

E' importante ricordare che un rivestimento di questo tipo è *sempre* poroso e presenta difetti superficiali !

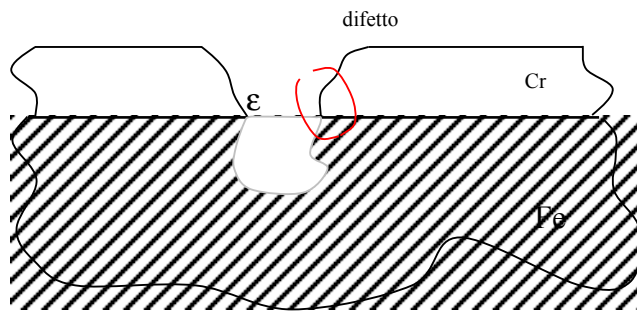


Nelle zone di difetto nella zincatura, l'acciaio esposto all'ambiente non si corrode perché riceve dallo zinco una corrente catodica che lo protegge; quindi gli effetti protettivi della zincatura sono due:

- E' una barriera molto longeva a (corrosione lenta).
- E' simile alla protezione catodica dell'acciaio.

Se il difetto fosse molto grande e se l'elettrolita fosse poco conduttivo, nelle zone esposte è possibile avere corrosione. Per esempio un difetto della dimensione di una capocchia di uno spillo posto in atmosfera non è grave, posto in ambienti marini (alta conducibilità) è molto pericoloso.

La zincatura ha inoltre la capacità di cicatrizzare i difetti con i propri prodotti di corrosione, infatti essendo insolubili si depositano tappando il difetto e riducendo la quantità di corrente, quindi il consumo di zinco.



I difetti nei rivestimenti con il Cr (cromatura) diventano critici per la resistenza alla corrosione, infatti il Cr tende a comportarsi da catodo mentre il Fe da anodo corrodendosi. Questa corrosione è molto penetrante.

STATI DI CONVERSIONE

Con questa denominazione si indicano quegli strati che vengono formati, per via chimica od elettrochimica, sulla superficie di vari materiali metallici, per aumentare la resistenza alla corrosione, migliorarne l'aspetto estetico o anche per servire da base per una successiva applicazione di un rivestimento protettivo. Possiamo suddividerli in:

- Fosfatazione (chimica)
- Cromatazione (chimica)
- Anodizzazione (elettrochimica)

Fosfatazione

Consiste nel trattamento di superfici metalliche mediante soluzioni di acido fosforico contenenti fosfati metallici, i quali, interagendo con il metallo, formano un rivestimento superficiale che è in grado di svolgere un'azione anticorrosiva. L'acido scioglie l'ossido e lo trasforma in fosfato di ferro. Normalmente però non si usa l'acido fosforico ma in alternativa si utilizzano soluzioni contenenti fosfati di magnesio e zinco.

Tale trattamento può essere utilizzato anche come pretrattamento superficiale per successivi processi di finitura (pitturazione, rivestimenti plastici, ecc.) favorendo l'ancoraggio degli strati da applicare, si parlerà quindi di rivestimenti duplex. Oppure, come pretrattamento superficiale alle operazioni di formatura di pezzi

metallici, in quanto, lasciando la superficie porosa, i lubrificanti si fissano meglio ad essa.

Tale trattamento viene impiegato in quegli ambienti non troppo aggressivi e non troppo umidi, per manufatti di acciaio, di zinco (o acciaio zincato) e di alluminio.

Il ciclo di fosfatazione comprende solitamente tre operazioni:

- la preparazione superficiale (scassatura, sabbiatura)
- la fosfatazione (per immersione o a spruzzo)
- trattamenti finali.

Cromatazione

Viene eseguita su vari metalli, quali: zinco, alluminio, rame, ottone, bronzo, argento, magnesio e berillio. Essa porta alla formazione di un film passivo colorato, la cui composizione è piuttosto variabile. Generalmente è di colore giallo, ma, per la presenza di cromati basici, può assumere altre colorazioni (nocciola o bronzo oliva) oppure essere trasparente o lucente. Può inoltre essere ulteriormente colorato di vari colori mediante coloranti organici. La cromatazione è impiegata principalmente come rivestimento finale anticorrosivo e per applicazioni elettriche, dove è richiesta una certa conducibilità elettrica superficiale oppure come pretrattamento sul quale applicare pitture oppure a scopo decorativo.

La soluzione impiegata, indipendentemente dal metallo trattato, contiene composti di ossidi cromati oltre a composti organici ed inorganici.

Lo schema generale del trattamento è il seguente:

- pretrattamento superficiale (grassaggio o elettrodeposizione del metallo)
- cromatazione (per immersione)
- lavaggio con eventuale processo di colorazione
- asciugamento.

Anodizzazione

L'anodizzazione (ossidazione anodica) è un processo elettrolitico realizzato per ispessire e stabilizzare il film di ossido su alcuni metalli e leghe. Il film prodotto anodicamente può servire da ancoraggio per successive pitturazione oppure può essere inteso come trattamento di passivazione anticorrosivo. È soprattutto usata per l'alluminio. Tale processo porta alla crescita di uno strato del materiale (ad esempio per l'alluminio si crea l'allumina). Si anodizzano meglio leghe pure di alluminio.

Gli stadi del processo di anodizzazione dell'alluminio sono:

- preparazione superficiale (pulizia meccanica e lucidatura meccanica)
- grassaggio (ed eventuale decapaggio)
- anodizzazione (con eventuale colorazione)
- sigillatura (eliminazione delle porosità del film).

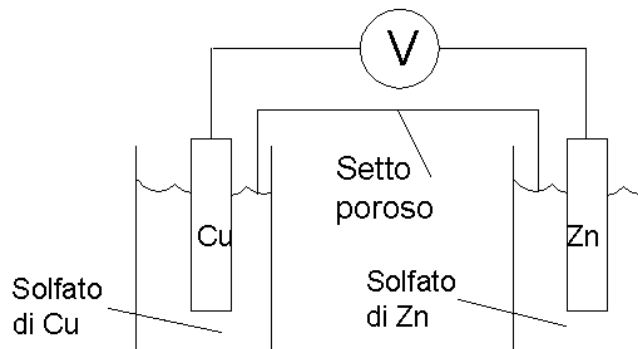
Esercitazione n°1 del 03.10.2002

Lo scopo della prima esercitazione di laboratorio è misurare i potenziali di corrosione di due metalli: rame e zinco.

In effetti non è possibile misurare il valore assoluto del potenziale E usando solo un voltmetro, quindi accoppiamo ciascun elettrodo con un altro di riferimento e misuriamo la *differenza di potenziale* tra i due.

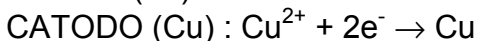
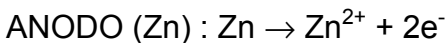
1. La prima misurazione consiste nell'immergere ciascun elettrodo di Cu e Zn in una soluzione contenente i rispettivi ioni, e determinarne la differenza di potenziale con un voltmetro, come da figura. Si tratta di una Pila Daniel, la più semplice da realizzare. Il setto poroso è costituito da un foglio di carta assorbente.

Rif E01-01

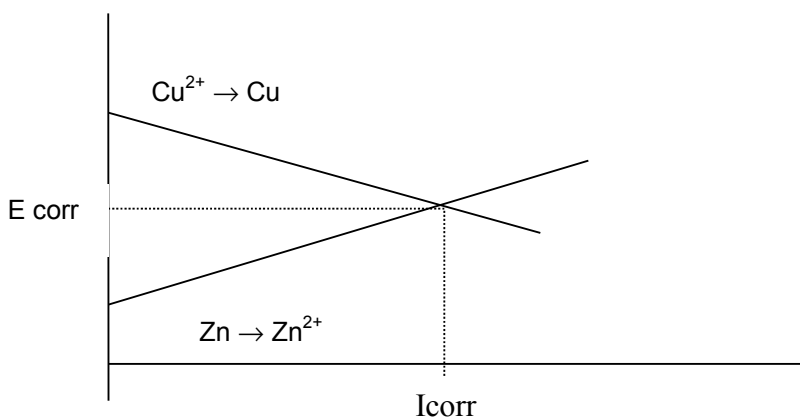


Sul display del voltmetro leggiamo una d.d.p. pari a $-1,1$ V. Poiché misuriamo una corrente positiva pari a $+243$ mA che va dal Cu allo Zn, possiamo concludere che:

$$E_{eq}(\text{Cu}) > E_{eq}(\text{Zn})$$

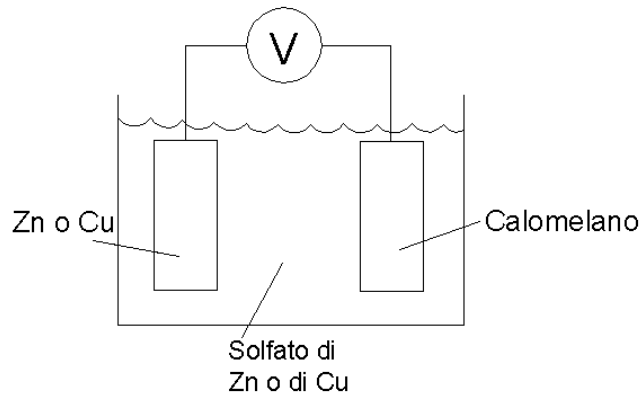


Cioè lo Zn rilascia elettroni che percorrono il circuito e raggiungono il Cu, si uniscono agli ioni Cu^{2+} in soluzione e si depositano sulla superficie del catodo di rame. Quindi lo Zn si consuma mentre il Cu aumenta la sua massa.



Ci interessa però conoscere i potenziali dei due metalli rispetto ad uno stesso potenziale di riferimento, per poterli confrontare. L'elettrodo di riferimento standard è l'elettrodo di Platino SHE, il cui potenziale è fissato convenzionalmente a 0, e rispetto ad esso si misurano tutti gli altri. In pratica però, per prove di laboratorio, si usa l'elettrodo al *calomelano*, un filo di Pt con Hg e HgCl, immerso in una soluzione satura di cloruro di potassio, che ha un potenziale noto e costante, pari a +0,24 V rispetto all'SHE.

Rif E01-02



Misuriamo quindi il potenziale di Cu e Zn rispetto a questo elettrodo, mantenendo cmq ciascun metallo immerso in una soluzione di propri ioni.

Otteniamo i seguenti valori di E rispetto al calomelano:

$$E \text{ di Zn} = -1,079 \text{ V}$$

$$E \text{ di Cu} = +0,029 \text{ V}$$

La differenza dei due valori deve essere uguale alla d.d.p. misurata precedentemente:

$$E (\text{Zn}) - E (\text{Cu}) = -1,18 \text{ V}$$

2. La seconda misurazione consiste nel trovare E di Cu e Zn rispetto al calomelano, stavolta immergendo gli elettrodi in una soluzione di acido solforico. Ci aspettiamo un valore diverso di potenziale rispetto a quello misurato precedentemente:

$$\text{In } \text{H}_2\text{SO}_4: \quad E \text{ di Zn} = -1,037 \text{ V}$$

$$E \text{ di Cu} = -0,067 \text{ V}$$

Quindi, rispetto all'SHE, i potenziali sono:

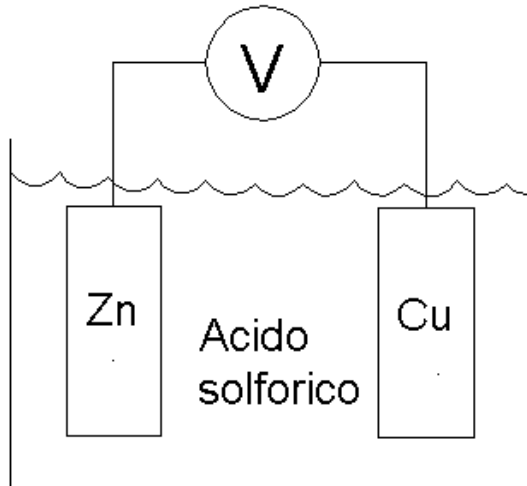
$$E \text{ di Zn} = -0,797 \text{ V}$$

$$E \text{ di Cu} = +0,173 \text{ V}$$

Cioè osservando le curve anodiche di Zn e Cu rispetto alla curva catodica dell' H^+ , possiamo concludere che in H_2SO_4 lo Zn si corrode e il Cu non si corrode. Quindi sullo Zn avvengono sia il processo anodico che quello catodico di formazione dell' H_2 , mentre sul Cu non succede nulla

Realizziamo ora la Pila Volta: immergiamo entrambi gli elettrodi metallici nella stessa soluzione di acido solforico e li colleghiamo con un voltmetro, misurando la d.d.p. e la corrente che generano, e osservando cosa accade sulla superficie di ciascun elettrodo.

Rif E01-03



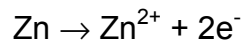
$$\text{Cu / Zn in H}_2\text{SO}_4 : E = 0,992 \text{ V}$$

$$i = 16,7 \text{ mA}$$

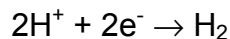
Naturalmente, come prima, E deve essere uguale alla differenza dei potenziali misurati in precedenza:

$$E (\text{Cu}) - E (\text{Zn}) = 0,97 \text{ V}$$

Dalle conclusioni precedenti, osserviamo che la corrosione vera e propria interessa solo Zn e H_2 contenuto nella soluzione, eppure si nota che il Cu, pur non corrodendosi, sulla sua superficie sviluppa idrogeno. In effetti sullo Zn avviene la reazione anodica:



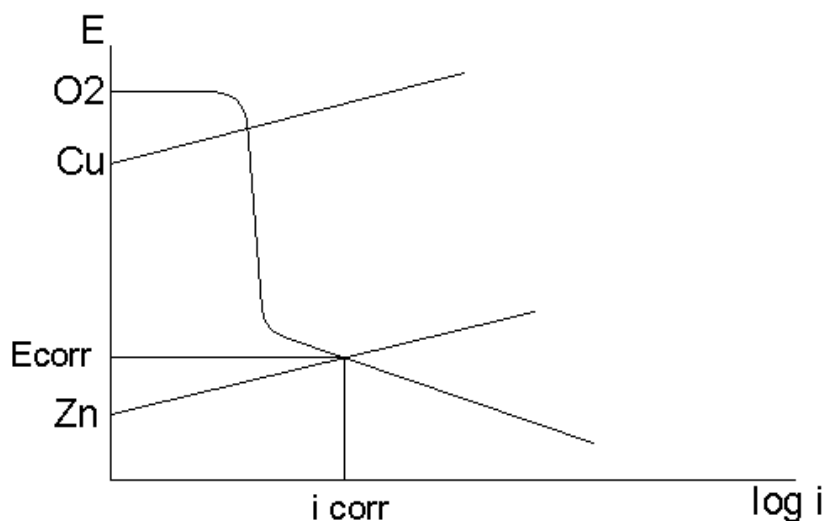
Gli elettroni passano attraverso il circuito e arrivano al Cu, che funziona solo da veicolo per trasportare e^- verso l' H^+ , il quale subisce la reazione catodica:



Rispetto al semplice Zn immerso da solo in acido solforico, stavolta i due processi anodico e catodico sono separati su due superfici diverse.

Quindi in conclusione la corrosione e il potenziale di corrosione di un determinato metallo dipendono dall'ambiente.

Rif E01-04



Esercitazione n°2 del 10.10.2002

Lo scopo dell'esercitazione è misurare i potenziali di corrosione di diversi metalli in differenti ambienti (a pH acido, neutro e alcalino) e la loro velocità di corrosione.

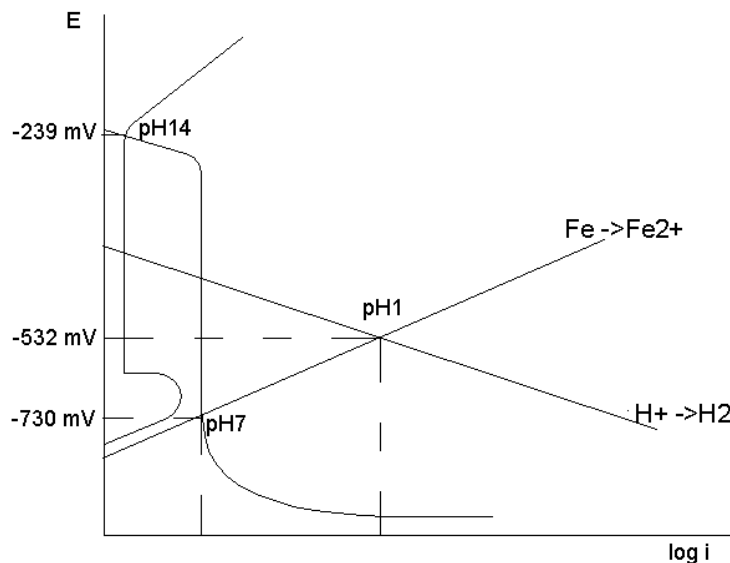
1. Nella prima parte dell'esercitazione abbiamo a disposizione tre diversi becker con tre differenti soluzioni, delle quali misuriamo il pH: la cartina tornasole diventa *rossa* in ambiente *acido*, *gialla* in ambiente *neutro*, e *blu* in ambiente a pH *basico* (o alcalino). La soluzione acida è costituita da HCl diluito. Immergiamo una bacchetta di Acciaio al carbonio in ciascuna delle tre soluzioni, lo colleghiamo al voltmetro a cui è collegato anche l'elettrodo di riferimento al calomelano, a sua volta immerso nella soluzione (NB: calomelano: 0,24 V SHE), e ne misuriamo il potenziale:

pH 1 (sol. acida) : - 0,532 V. Il metallo ha comportamento attivo. Non si nota nulla sulla superficie del metallo, poiché va in soluzione anche l'ossido.

pH 7 (sol. neutra) : - 0,730 V. Il metallo ha comportamento attivo.

pH 14 (sol. basica) : - 0,239 V. Il metallo si passiva.

Rif E02-01

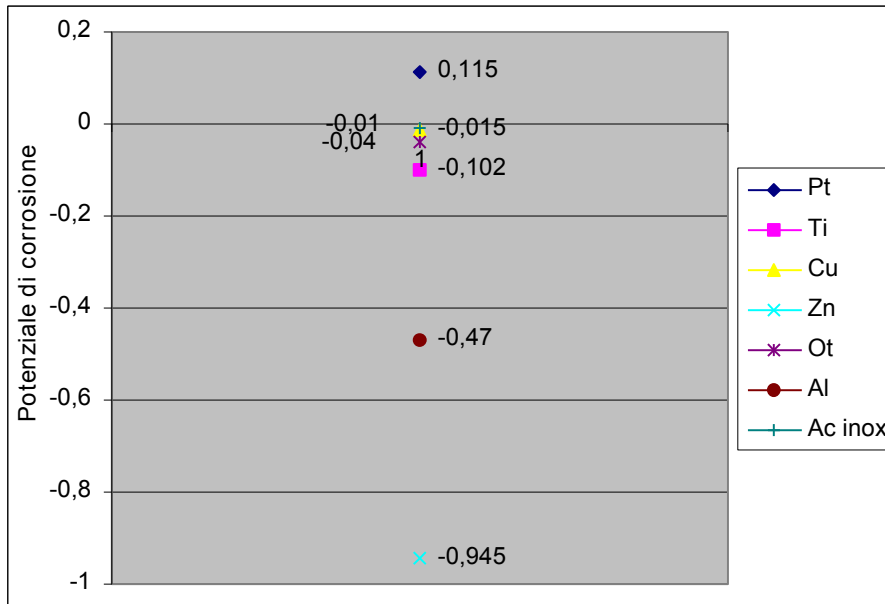


Dal grafico notiamo che, cambiando il pH della soluzione, cambia anche il punto di partenza della curva catodica dell' H^+ , che rimane comunque parallela a se stessa. Dipende dall'ambiente anche la caratteristica del metallo, e quindi il suo potenziale e la sua velocità di corrosione.

2. La seconda parte dell'esercitazione consiste nel misurare i potenziali di nobiltà pratica di differenti metalli in uno stesso ambiente: H_2O a pH 7 (neutro). Immergiamo ciascun metallo nella soluzione, insieme all'elettrodo di riferimento (calomelano), li colleghiamo entrambi al voltmetro, e misuriamo la differenza di potenziale:

METALLO POTENZIALE	
Platino (Pt)	+ 0,115 V
Titanio (Ti)	- 0,102 V
Rame (Cu)	- 0,015 V
Zinco (Zn)	- 0,945 V
Ottone	- 0,040 V
Alluminio (Al)	- 0,470 V
Acciaio inox	- 0,010 V

Si può costruire la scala di potenziali di nobiltà pratica:



3. La terza esperienza consiste nel misurare la velocità di corrosione di una placchetta di alluminio in una soluzione alcalina di NaOH. Il metallo ha comportamento attivo e si corrode. Per effettuare le misurazioni e i calcoli applichiamo la seguente procedura:

- Con un calibro misuriamo larghezza, altezza e spessore della placchetta
- Calcoliamo quindi la superficie esposta a corrosione (S)
- Pesiamo la placchetta su una bilancia con sensibilità pari a 0,01 mg (m_i)
- Immergiamo la placchetta in NaOH, facendo partire il cronometro;
- Dopo 10 minuti (T) togliamo la placchetta dalla soluzione, la asciughiamo e la pesiamo di nuovo (m_f)
- Utilizzando la formula $V_{corr} = (m_i - m_f) / (T * S)$ calcoliamo la velocità di corrosione

Larghezza	mm	39,2
Altezza	mm	23,4
Spessore	mm	4,1
Volume	mm ³	3760,848
Superficie	mm ²	2347,88
	dm ²	0,234788
Densità	mg/dm ³	2710000
Peso iniziale	mg	9834,29
Tempo di esposizione	min	10
	giorni	0,006944

Peso dopo T=10 min	mg	9811,47
Velocità di corrosione	mg/dm ² giorni	13995,95
	dm/giorno	0,005165

Peso dopo T=20 min	mg	9788,61
Velocità di corrosione	mg/dm ² giorni	14020,48
	dm/giorno	0,005174

Peso dopo T=30 min	mg	9765,96
Velocità di corrosione	mg/dm ² giorni	13891,68
	dm/giorno	0,005126

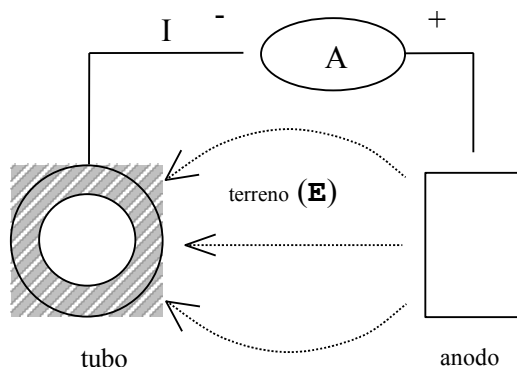
Esercitazione 3

Protezione catodica

Questa esercitazione ha lo scopo di verificare l'effetto protettivo della protezione catodica simulando la misura del potenziale di un campione con un metodo utilizzato nelle applicazioni reali, (es. tubazioni interrate).

Il principio della protezione catodica (P-cat) agisce abbassando il potenziale di corrosione (E_{corr}) e portandolo vicino al valore del potenziale di equilibrio (E_{eq}), con il risultato di ridurre la velocità di corrosione a valori molto piccoli, proteggendo quindi la struttura.

La corrente viene fornita dall'esterno con un generatore collegato in serie al sistema da proteggere (tubo) e ad un anodo non esauribile (insolubile), garantendo un verso tale della corrente entrante nell'anodo e uscente dal catodo. La chiusura del circuito è garantita dalla conducibilità del terreno. Questo sistema è possibile schematizzarlo come in figura:



Nell'esercitazione si è cercato di ricostruire l'ambiente tipico di un terreno, dove le proprietà (conducibilità, pH, cloruri, ...) ne caratterizzano l'aggressività. Le soluzioni da noi proposte sono due:

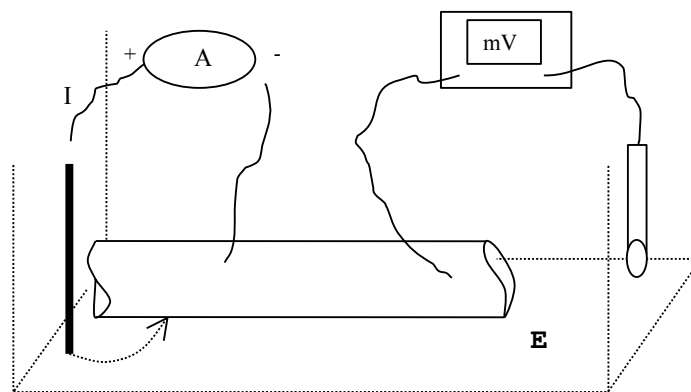
- ambiente resistivo, bassa conducibilità (acqua della rete idrica)
- ambiente alta conducibilità (acqua + cloruro di sodio)

Il sistema da proteggere è un campione di tubo in acciaio al carbonio, lungo 35 cm e di diametro 2cm. Nelle applicazioni reali i tubi vengono rivestiti lungo tutta la superficie esterna per isolare il contatto con il terreno; nella posa in opera, potrebbero verificarsi difetti locali nel rivestimento generando punti di innesco della corrosione.

Abbiamo allora tre tipi di campioni:

- tubo non rivestito
- tubo rivestito con isolante
- tubo rivestito con isolante con difetti locali.

Il nostro sistema per la misura del potenziale è dunque formato da un contenitore contenente l'acqua (resistiva o conduttiva), nel quale vengono immersi il campione, un elettrodo di grafite e un elettrodo di misura (CSE). Il tubo è collegato al generatore di corrente, che fornisce una corrente pari a I A, mentre il voltmetro è collegato in parallelo tra l'elettrodo il tubo.



La P-cat totale si ha quando $E_{tubo} < E_{eq}$, nel nostro caso, utilizzando un tubo in acc. al carbonio e un elettrodo CSE il valore di $E_{eq} = -850$ mV rispetto al SHE; quindi la misura del voltmetro dovrà essere inferiore a E_{eq} .

Nelle misure effettuate in campo il valore di potenziale letto (E_{ON}) non è quello reale del tubo, ma è più grande, infatti lo strato di terra che separa il tubo dall'elettrodo ha un effetto resistivo, introducendo una caduta ohmica (RI) che rende la misura affetta da errore.

Un metodo molto utilizzato per evitare questa imprecisione è quello delle *misure on-off*, infatti eliminando la corrente impressa I (spegnendo il generatore) nel terreno non circola più la corrente di P-cat, quindi la relativa caduta ohmica è nulla; in questo modo il potenziale misurato (E_{OFF}) è proprio quello che permette di individuare lo *stato di salute* del tubo.

$$E_{ON} = E_{OFF} + RI$$

In realtà la corrente impressa I sarebbe più corretto esprimerla come densità di corrente (I_p), dato che la *quantità* di corrente necessaria per la P-cat è proporzionale alla superficie da proteggere, quindi:

$$I_p = i_{corr} * Sup$$

dove i_{corr} è la velocità di corrosione dell'acc, in ambienti naturali.

Nel nostro caso le tre superfici *attive* dei campioni sono diverse:

$$Sup = L * \pi D \quad \text{tubo NON rivestito}$$

$$Sup = 0 \quad (\text{teorico}) \quad \text{tubo rivestito}$$

$$Sup = L * \pi D * (1 - \eta) \quad \text{tubo rivestito con il } \eta\% \text{ di difetti (1 - 5\%)}$$

	Acqua resistiva	Acqua conduttiva
NON rivest		
Rivest		
Difetti		