



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia,
dell'Ambiente ed Urbanistica

Studio della deposizione minerale su substrati di acciaio al carbonio in acqua di mare naturale per polarizzazione catodica

Study of mineral deposition on carbon steel substrates in natural seawater by cathodic polarization

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Valeria Magnano

Correlatrice:

Ing. Annamaria Viceré

Anno accademico 2019/2020

Sommario

1	Introduzione	4
2	Principi dei processi di corrosione	6
2.1	Generalità dei fenomeni corrosivi	6
2.2	Energia libera	7
2.3	Termodinamica elettrochimica.....	8
2.3.1	Potenziale assoluto d'elettrodo	8
2.3.2	Potenziale reversibile e reazioni elettrochimiche	9
2.3.3	Analogia elettrica.....	9
2.4	Semielemento di idrogeno (elettrodo di idrogeno).....	10
2.5	Elettrodi di riferimento	12
2.6	Applicazione della termodinamica alla corrosione	13
2.7	Diagrammi potenziale - pH di Pourbaix.....	13
2.8	Cinetica dei processi di corrosione.....	16
2.9	Corrente di libero scambio	16
2.9.1	Velocità dei processi di corrosione.....	17
2.9.2	Sovratensioni	18
2.10	Teoria dell'elettrodo misto	18
2.10.1	Corrosione mediante la riduzione dell'idrogeno	19
2.10.2	Corrosione mediante la riduzione dell'ossigeno.....	21
2.11	Comportamento attivo-passivo.....	23
2.12	Metodi di polarizzazione	24
2.13	Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)	26
3	Protezione catodica	30
3.1	Concetti base ed applicazioni di protezione catodica.....	30
3.1.1	Sistemi ad anodi galvanici	30
3.1.2	Sistemi a correnti impresse	31
3.2	Principio di funzionamento della protezione catodica	31
3.3	Normativa di riferimento.....	33
4	Acqua di mare	34
4.1	Introduzione.....	34
4.2	Sali disciolti.....	34
4.3	Solubilità dell'ossigeno	35
4.4	Fouling.....	35

4.5 Acciaio al carbonio in acqua di mare	35
4.6 Precipitazione del carbonato di calcio	36
4.7 Deposizione minerale indotta	37
4.8 Caratteristiche del deposito calcareo	40
5 Realizzazione della stazione di lavoro	41
5.1 Introduzione.....	41
5.2 Prima cella.....	41
5.2.1 Preparazione dei campioni.....	41
5.2.2 Elettrodo di riferimento	42
5.2.3 Strumento di acquisizione dati.....	42
5.2.4 Realizzazione della cella.....	43
5.2.5 Prove eseguite	44
5.3 Seconda cella.....	44
5.3.1 Rotating Disk Electrode.....	44
5.3.2 Preparazione dei campioni.....	46
5.3.3 Realizzazione della cella.....	46
5.3.4 Prove eseguite	47
5.4 Terza cella	47
5.4.1 Preparazione dei campioni.....	47
5.4.2 Elettrodi di riferimento	48
5.4.3 Costruzione del quadro elettrico	49
5.4.4 Strumento di acquisizione dati.....	49
5.4.5 Realizzazione della cella.....	50
5.4.6 Prove eseguite	51
6 Risultati e discussione.....	53
6.1 Curve potenziodinamiche della prima e seconda cella	53
6.2 Polarizzazione catodica della prima cella	54
6.3 Curva potenziodinamica della terza cella.....	57
6.4 Polarizzazione catodica della terza cella	58
6.5 Misure di impedenza elettrochimica EIS	62
7 Conclusioni	66
Bibliografia	67

1 Introduzione

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica largamente utilizzata per la prevenzione e la protezione dalla corrosione di strutture metalliche poste in ambiente umido. Tale tecnica consiste nel ridurre il potenziale che il metallo assumerebbe senza protezione, rendendolo catodo della cella elettrochimica, mediante la circolazione di una corrente catodica erogata da una sorgente esterna sulla superficie metallica da proteggere.

Solitamente la protezione delle strutture poste in acqua di mare può essere attiva o passiva o una combinazione di entrambe.

La protezione catodica attiva viene attuata quando la superficie di queste strutture è direttamente esposta, in cui per una buona progettazione, la distribuzione delle correnti deve essere il più possibile uniforme su tutta la superficie, evitando le cosiddette zone d'ombra, ovvero quelle parti della struttura su cui la corrente non arriva o che risulta essere insufficiente.

Mentre la protezione passiva si ha quando la struttura è dotata di rivestimenti isolanti (bituminosi, a base di polietilene, o di prodotti termoindurenti, o fasce termorestringenti) i quali riducono gli scambi di corrente tra l'agente aggressivo e il metallo, limitando quindi i fenomeni corrosivi. Tale isolamento può essere considerato efficace solo nel caso in cui risulti essere integro, privo di strappi, e quindi ben aderente al supporto metallico per tutta la durata dell'opera.

Spesso anche per le strutture rivestite viene previsto un sistema di protezione catodica, perciò utilizzando in maniera combinata una tecnica di protezione passiva (gli strati isolanti) ed una tecnica di protezione attiva (la protezione catodica) si hanno degli enormi benefici in termini di sicurezza e nel lungo periodo anche di costi.

Tra i fattori più importanti che influenzano l'efficacia di tale tecnica elettrochimica sono presenti la distribuzione degli anodi rispetto alla struttura, la scelta del materiale anodico, la conducibilità ionica dell'elettrolita e la complessità geometrica del problema. Generalmente la conducibilità dell'acqua di mare risulta essere sufficientemente elevata grazie ai sali disciolti in essa e quindi favorisce un'elevata conducibilità per i flussi di corrente dall'anodo alla superficie della struttura, anche per distanze piuttosto elevate.

La protezione catodica, in acqua di mare, porta inoltre alla precipitazione di carbonato di calcio, il quale si forma dal bicarbonato di calcio e la sua precipitazione dipende: dalla concentrazione di bicarbonati, dalla concentrazione di calcio, dall'aumento del pH e dalla temperatura.

Nell'acqua di mare i carbonati e i bicarbonati sono in equilibrio e l'alcalinizzazione provocata dalla riduzione dell'ossigeno e dell'idrogeno, incrementata dalla protezione catodica, porta al raggiungimento del prodotto di solubilità dei carbonati che precipitano sulla struttura, formando così dei depositi calcarei che riducono la corrosione, ostacolando la riduzione dell'ossigeno sulla superficie della struttura metallica da preservare, e determinando una non trascurabile riduzione della corrente richiesta per la protezione.

Le caratteristiche del deposito calcareo sono determinate dal pH all'interfaccia metallo-acqua, che è condizionato dalla temperatura, dalla pressione e dalla densità di corrente applicata, perciò questi aspetti devono essere ottimizzati per ottenere un deposito il più uniforme e compatto possibile per una buona protezione.

Oltre ad essere vantaggioso dal punto di vista economico, è anche indicato come un rivestimento ecologico per la protezione delle strutture in acqua di mare dalla corrosione.

Questa tesi, più che uno studio rivolto alla protezione catodica dell'acciaio, tratta una sperimentazione relativa all'individuazione delle condizioni più adatte all'ottenimento di questo strato minerale sulla superficie del metallo e del "grado di protezione" da esso offerto, mediante l'impiego di tre celle elettrochimiche con diverse configurazioni, le quali sono state utilizzate per effettuare polarizzazioni potenziodinamiche, polarizzazioni potenziostatiche e misure di impedenza elettrochimica EIS, a temperatura ambiente con acqua di mare naturale a pH neutro.

Lo studio è stato svolto misurando direttamente la variazione dei valori di densità di corrente e di potenziale durante la formazione del deposito calcareo sotto polarizzazione catodica a corrente impressa, erogata da anodi di titanio attivato.

2 Principi dei processi di corrosione

2.1 Generalità dei fenomeni corrosivi

La corrosione è un processo elettrochimico irreversibile che comporta il deterioramento dei materiali in seguito alla loro interazione con l'ambiente a cui sono esposti. [1] Tale fenomeno può determinare alterazioni delle proprietà del metallo e compromettere la funzionalità del metallo, stesso, dell'ambiente o dell'impianto tecnico di cui fanno parte provocando esiti indesiderati.

In base al tipo di ambiente dove avviene il fenomeno si fa distinzione tra:

- *corrosione a secco, o a caldo*, ovvero in ambiente gassoso in assenza di umidità in cui si ha una sensibile velocità di corrosione solo alle alte temperature e la specie che si combina con il materiale metallico generalmente è l'ossigeno;
- *corrosione ad umido*, quando l'ambiente contiene acqua allo stato condensato, avviene tramite meccanismo elettrochimico il quale prevede una serie di processi complementari: reazione anodica all'interfaccia metallo/soluzione, passaggio degli elettroni attraverso il materiale metallico fino a raggiungere la superficie catodica, reazione catodica che usa gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo che si corrode e infine la chiusura del circuito mediante passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita.

In un processo di corrosione le semireazioni a cui si fa riferimento sono le seguenti:

- reazione anodica (dove avviene l'ossidazione) in cui il metallo si discioglie rendendo disponibili elettroni nella fase metallica del tipo:



- reazione catodica in cui si verifica la riduzione delle specie presenti nell'ambiente aggressivo con un consumo degli elettroni liberati dall'ossidazione del metallo. Portando l'esempio di una soluzione "aerata" (contenente ossigeno) tale reazione può essere scritta come:



mentre in soluzione "deaerata" si ha una riduzione dell'idrogenione, che in una soluzione ad ambiente acido è:



ed in una soluzione neutra è:



Quindi andando a sommare le reazioni scritte sopra si ha che, la dissoluzione del metallo in un ambiente "aerato" sarà descritta da:



mentre in un ambiente acido “deaerato” l’equazione sarà:



2.2 Energia libera

Il fenomeno di corrosione segue le leggi della termodinamica. Tutti i materiali, ad esclusione dell’oro, tendono spontaneamente a reagire con l’ambiente che li circonda e a ritornare allo stato di composti, che sono specie energeticamente più stabili. Questa reazione chimica è spontanea e comporta sempre una diminuzione dell’energia libera del sistema: l’energia libera dei reagenti è maggiore rispetto a quella dei prodotti. [1]

$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}} < 0 \quad 2.7$$

Voler riportare i prodotti di corrosione a metalli allo stato elementare, con contenuto energetico maggiore, comporta chiaramente cessione di energia da parte dell’ambiente al sistema. In questo caso la reazione è tutt’altro che spontanea e la variazione di energia libera è positiva ($\Delta G > 0$). [1]

Per una comprensione più diretta è possibile paragonare i concetti appena espressi ad un esempio meccanico di più facile interpretazione (figura 2.1). Si può notare che la variazione di energia potenziale per un sistema meccanico, così come la variazione di energia libera nel caso di una reazione chimica, non dipende dal percorso seguito dal sistema, ma soltanto dallo stato iniziale e finale del sistema stesso. [1]

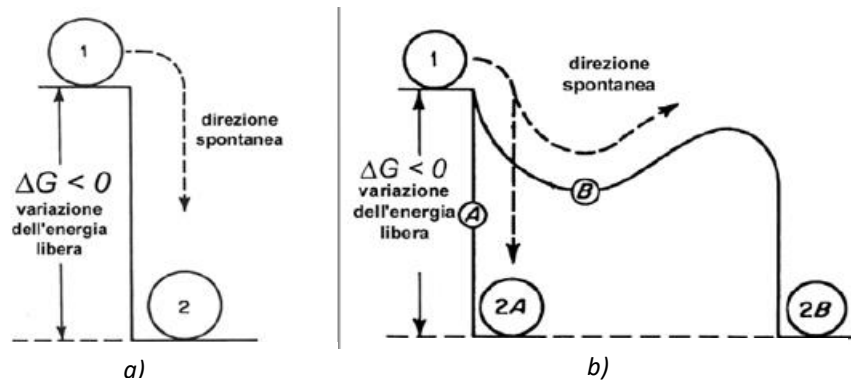
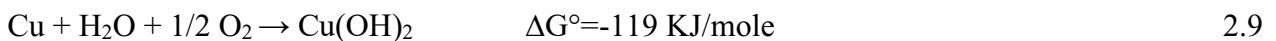
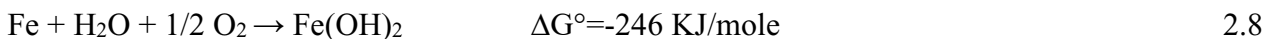


Figura 2.1 a) Analogia meccanica per la variazione dell’energia libera; b) Effetto del profilo energetico sulla cinetica della reazione

Quanto appena detto viene confermato dalle seguenti semireazioni:



Come si può notare il ferro e il rame hanno una variazione dell’energia libera negativa, sono quindi reazioni spontanee, mentre l’oro presenta una variazione di energia libera positiva, questo indica che non ha tendenza a reagire spontaneamente in un ambiente naturale per dare prodotti di corrosione.

In generale, la termodinamica è insufficiente per lo studio della corrosione dei metalli in soluzioni acquose perché i fenomeni di corrosione in queste soluzioni non sono unicamente chimici, ma sono soprattutto elettrochimici e quindi bisogna tenere in considerazione anche dei potenziali elettronici dei vari materiali.

2.3 Termodinamica elettrochimica

2.3.1 Potenziale assoluto d'elettrodo

In generale l'elettrodo viene definito come un conduttore metallico che trasporta la corrente elettrica attraverso una soluzione acquosa, ma per quanto riguarda lo studio della corrosione viene definito come l'interfaccia tra metallo e soluzione attraverso la quale avviene un passaggio di carica elettrica tramite l'evolversi di una o più reazioni elettrochimiche. [1]

Si consideri ora di immergere una barretta di rame in acqua pura. La concentrazione di ioni rame Cu^{2+} nel metallo è molto più grande rispetto alla soluzione acquosa e si crea un potenziale chimico, che tende ad equalizzare la concentrazione portando all'espulsione di ioni rame Cu^{2+} dal metallo, lasciando sul metallo stesso un eccesso di elettroni.

Si ottiene una separazione di cariche all'interfaccia del metallo e soluzione che dà vita a un doppio strato elettrico. I cationi formano uno strato caricato positivamente nel lato soluzione dell'interfaccia mentre gli elettroni formano uno strato caricato negativamente nella parte metallica dell'interfaccia (Figura 2.2).

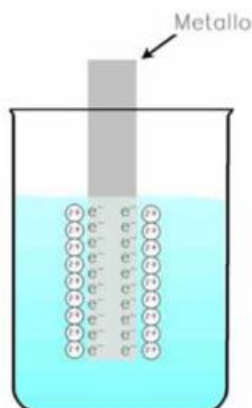
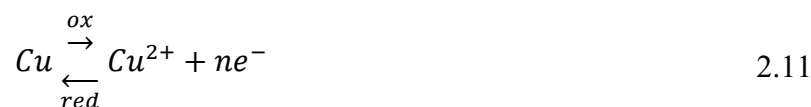


Figura 2.2 Elettrodo metallico con rappresentazione schematica del doppio strato elettrico

Si forma di conseguenza una forza elettrica di attrazione che si oppone alla forza chimica di dissoluzione. L'equilibrio elettrochimico nell'interfaccia si raggiunge quando si ha l'uguaglianza di queste due forze [1]:

Forza chimica di dissoluzione = Forza elettrica di attrazione

Tale equilibrio può essere rappresentato anche con la seguente semireazione elettrochimica:



In generale:



Questo meccanismo della formazione del doppio strato risulta un semplice e utile approccio alla moderna interpretazione degli elettrodi e dei loro processi, compresi i processi di corrosione.

2.3.2 Potenziale reversibile e reazioni elettrochimiche

Il potenziale dell'elettrodo viene detto potenziale reversibile ed è sede di una reazione all'equilibrio [1]. Le due specie Me e Me^{n+} coesistono e non c'è né la tendenza netta all'ossidazione né alla riduzione. Il potenziale d'equilibrio è caratterizzato solamente dall'equilibrio della reazione elettrochimica che avviene all'interfaccia, quindi dalla natura chimica del metallo, dalla concentrazione degli ioni Me^{n+} nella soluzione.

Il suo valore dipende dal tipo e dalla concentrazione delle specie che partecipano al processo di ossidoriduzione e dalla temperatura.

Tale valore viene calcolato utilizzando l'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{ox}]}{[\text{red}]} \quad 2.13$$

dove E^0 corrisponde al potenziale standard della coppia red-ox considerata, cioè misurato alla temperatura di 298 K, alla pressione di 1 bar, e alla concentrazione di reagenti e prodotti della reazione pari a 1 M, R è la costante universale dei gas, T è la temperatura assoluta, F è la costante di Faraday $[\text{ox}]$ e $[\text{red}]$ sono le concentrazioni rispettivamente della specie ossidata e di quella ridotta.

2.3.3 Analogia elettrica

Il processo elettrochimico all'interfaccia metallo/soluzione può essere rappresentato mediante un'analogia elettrica. Il doppio strato elettrico, formato da due strati affacciati di cariche opposte, non può essere costituito solo da un condensatore, poiché la corrente elettrica può passare attraverso l'interfaccia metallo/soluzione, affinché questo avvenga deve esserci anche una resistenza. L'elettrodo, quindi può caricarsi e contemporaneamente scambiare carica con la soluzione, e può così essere rappresentato da un condensatore C_{dl} in parallelo con una pseudo-resistenza R_{ct} chiamata *resistenza a trasferimento di carica* o *resistenza faradica*. La variazione di potenziale che risulta dal passaggio di corrente, però, non segue la legge di Ohm, ma un'altra legge (sovratensione), per questo motivo R_{ct} è una pseudo-resistenza. [2]

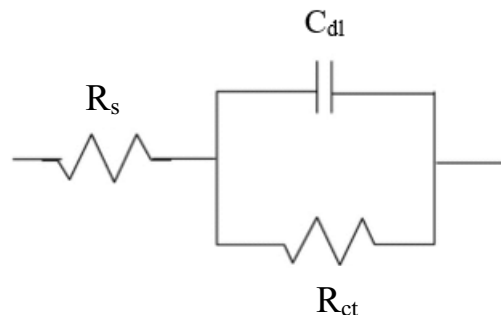


Figura 2.3 Circuito elettrico equivalente semplice

dove

- R_s : resistenza dell'elettrolita
- R_{ct} : resistenza del trasferimento di carica
- C_{dl} : condensatore non ideale che rappresenta il doppio strato elettronico.

2.4 Semielemento di idrogeno (elettrodo di idrogeno)

Il semielemento di idrogeno è costituito da un elettrodo di platino platinato attorno al quale gorgoglia idrogeno gassoso, immerso in una soluzione contenente ioni H^+ [1].

La reazione relativa all'equilibrio elettrodico vale:



Facendo riferimento all'equazione di Nernst (equazione 2.13) si riporta di seguito l'espressione del potenziale relativo all'equilibrio elettrodico precedentemente scritto.

$$E = E^0 + \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]}{[H_2]} \quad 2.15$$

Se si opera in un ambiente a $p=1$ atm e a $T=25^\circ C$, in cui le concentrazioni della specie ossidata $[H^+]$ e di quella ridotta $[H_2]$ sono pari a 1 M, l'espressione del potenziale diventa:

$$E = E^0 \quad 2.16$$

Dove il termine E^0 è il potenziale standard del semielemento di idrogeno che è stato posto convenzionalmente pari a 0 V (IUPAC,1953). A tale potenziale viene riferito il potenziale di ogni altro semielemento.

Qualsiasi reazione di tipo redox all'equilibrio può essere trattata come un semielemento al quale è associato un potenziale che generalmente viene riferito all'elettrodo standard di idrogeno (SHE) [1].

Di seguito vengono riportati in Tabella 2.1 i valori dei potenziali standard di alcuni semielementi riferiti all'elettrodo standard di idrogeno.

Tabella 2.1 Potenziali standard di alcuni semielementi riferiti all'elettrodo standard di idrogeno. [1]

Semireazione	E_0 (V)	Semireazione	E_0 (V)
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,040	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,081
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,931	$S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$	0,142
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,868	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} (HCl\ 1F)$	0,151
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,7109	$Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,372	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,2681
$H_3O^+ + e \rightleftharpoons H_2O + H$	-2,10	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,342
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,662	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,630	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0,521
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,215	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,535
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,185	$O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$	0,682
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0,913	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,8277	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,7973
$Te + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Te + 2H_2O$	-0,783	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,7996
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,7618	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 6H_2O$	0,803
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,744	$NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + 4H_2O$	0,934
$As + 3H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons AsH_3 + 3H_2O$	-0,608	$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 6H_2O$	0,957
$H_3PO_2 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-0,508	$Br_{2(l)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,447	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	1,118
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,407	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 6H_2O$	1,224
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6H_2O$	1,229
$Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Se + 2H_2O$	-0,400	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$	1,232
$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0,336	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,358
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277	$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 9H_2O$	1,451
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,257	$PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 6H_2O$	1,455
$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,200	$MnO_3 + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	1,507
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,1374	$HClO + H_3O^+ + e \rightleftharpoons \frac{1}{2}Cl_2 + 2H_2O$	1,611
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,1263	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 4H_2O$	1,776
$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$	0	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} (H_2SO_4\ 2F)$	1,83
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0,01	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2,866

In base ai valori del potenziale standard d'elettrodo è possibile dare una collocazione dei vari metalli rispetto alla loro "nobiltà termodinamica". In particolare, si può affermare che tanto più positivo è il potenziale tanto più nobile è un metallo e tanto più questo in teoria dovrebbe essere resistente alla corrosione. [1]

Nella realtà le reazioni che si verificano, quando un metallo si sta corrodendo, sono più di una e in particolare irreversibili, contrariamente a quanto affermato dalla termodinamica. Inoltre, non si è in grado di conoscere con che velocità avviene il processo.

Si definisce allora una scala di "nobiltà pratica", riportata in Figura 2.4, che considera la passivazione dei metalli. In particolare, vi sono dei materiali termodinamicamente scadenti, come ad esempio l'alluminio e il titanio, che in pratica si passivano, cioè si forma un film di ossidi sulla superficie del metallo, delle volte dell'ordine dei nm, e quindi anche invisibili che schermano efficacemente la superficie sottostante dall'attacco dell'ambiente corrosivo, riducendo così la velocità di corrosione e aumentandone di conseguenza la resistenza alla corrosione. Lo spessore del film è variabile a seconda del materiale che si sta trattando. [1]

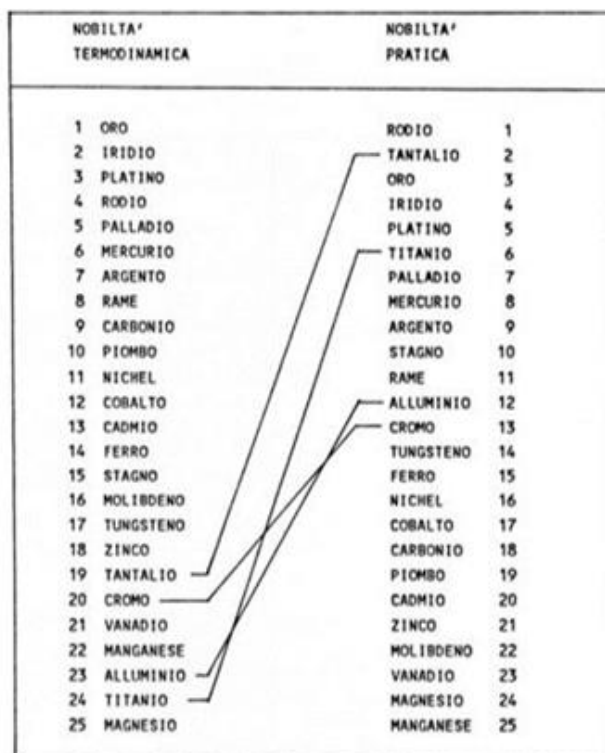


Figura 2.4 Scala di nobiltà termodinamica e pratica dei metalli

2.5 Elettrodi di riferimento

L'elettrodo di idrogeno è l'elettrodo di riferimento ideale però è poco pratico poiché richiede l'erogazione di idrogeno gassoso alla pressione di 1 atm, condizione realizzabile con difficoltà. Vengono quindi utilizzati nella pratica altri elettrodi di riferimento. Uno dei più comuni è il calomelano saturo SCE (saturated calomel electrode). Vi è poi l'elettrodo di rame/solfato di rame saturo CSE (copper sulphate electrode) impiegato per misure di potenziale su strutture reali, utilizzato nei terreni e infine l'elettrodo argento/argento cloruro (Ag/AgCl) impiegato in acqua di mare.

Si riporta di seguito in Tabella 2.2 il potenziale degli elettrodi sopra elencati rispetto a quello dell'elettrodo di idrogeno.

Tabella 2.2 Valore del potenziale degli elettrodi di riferimento più usati nel settore dell'elettrochimica rispetto a quello dell'elettrodo di idrogeno

Elettrodo di riferimento	Descrizione	Reazione	E (V vs SHE)
Standard a idrogeno (SHE)	$H_2 (1 \text{ atm}) H^+(a=1)$	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0
Calomelano	$Hg Hg_2Cl_2, KCl (sat)$	$Hg_2Cl_2 + 2e^- = 2Hg + 2Cl^-$	+ 0,241
Argento/cloruro di argento (0,1M)	$Ag AgCl, KCl (0,1M)$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,288
Argento/argento cloruro/acqua mare	$Ag AgCl, acqua mare$	$AgCl + e^- = Ag + Cl^-$	+ 0,250
Rame/solfato di rame saturo	$Cu CuSO_4 (sat)$	$Cu^{2+} + 2e^- = Cu$	+0,318

2.6 Applicazione della termodinamica alla corrosione

La termodinamica è comunque molto utile nella previsione di come si potrà comportare un metallo in un determinato ambiente.

La spontaneità di una reazione chimica dipende dal segno della variazione di energia libera, perciò per stabilire se la reazione è termodinamicamente possibile basta calcolare tale variazione.

Le reazioni di corrosione sono reazioni di tipo elettrochimico (reazioni redox) e possono essere considerate somma di due semireazioni, una di riduzione (reazione definita catodica) e una di ossidazione (reazione definita anodica).

La variazione di energia libera che accompagna una reazione elettrochimica può essere calcolata con la seguente relazione [1]:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad 2.17$$

dove F è la carica trasportata da una mole di elettroni e vale 96494 coulomb/mole, n è il numero di elettroni trasferiti nella reazione e ΔE è la differenza di potenziale, praticamente il lavoro disponibile, espressa in volt, tra il valore del potenziale d'equilibrio della semi-reazione catodica e della semi-reazione anodica ricavati dalla formula di Nernst.

$$\Delta E = E_{(eq,c)} - E_{(eq,a)} = \text{lavoro motore disponibile} \quad 2.18$$

Sapendo che n ed F sono costanti, se la reazione è spontanea cioè $\Delta G < 0$ allora $\Delta E > 0$. Tale condizione risulta essere necessaria, ma non è sufficiente per lo svolgersi del processo.

Se però il lavoro motore disponibile risulti essere nullo o negativo il fenomeno corrosivo è da escludere: si dice che il materiale è in condizioni di immunità termodinamica.

Maggiore sarà il valore di ΔE e più negativo risulterà il ΔG , di conseguenza "più spontaneo" dal punto di vista termodinamico dovrebbe essere il processo di corrosione.

Si può affermare che in ogni reazione elettrochimica la specie chimica con il potenziale redox più negativo tende spontaneamente ad ossidarsi quando è accoppiata con una specie con un potenziale redox più positivo. [1]

In generale conoscendo i valori di potenziale d'elettrodo per le reazioni sopra scritte e tenendo conto del segno di ΔE è possibile conoscere a priori se una reazione è termodinamicamente permessa o no. [1]

2.7 Diagrammi potenziale - pH di Pourbaix

Sono diagrammi che permettono di sapere subito se un materiale metallico può essere corroso mediante la riduzione dell'idrogeno o dell'ossigeno, consentendo di stabilire le condizioni di immunità dei metalli, corrosione o passivazione, cioè la separazione alla loro superficie di ossidi o di altri composti.

Tali diagrammi riportano il potenziale redox del sistema sull'asse delle ordinate e la scala dei pH sull'asse delle ascisse.

Poiché nella pratica, l'ossidazione del metallo è accompagnata da riduzione di idrogeno e/o dell'ossigeno (Tabella 2.3), i valori di potenziali di queste due semireazioni vengono sempre riportati nei diagrammi di Pourbaix e vengono identificati grazie alla presenza di due rette:

- retta a: indica i valori di potenziale della riduzione d'ossigeno al variare del pH;
- retta b: indica i valori di potenziale della riduzione dell'idrogeno al variare del pH.

Tabella 2.3 Potenziali d'elettrodo a 25 °C, per le reazioni di riduzione dell'idrogeno e dell'ossigeno [1]

Reazioni elettrode						
(i due gruppi di reazioni sotto scritte altro non sono che forme diverse che esprimono due semireazioni: la semireazione di riduzione dell'idrogeno e la semireazione di riduzione dell'ossigeno sciolto in acqua)						
Ambiente	riduzione dell'idrogeno ($H^+ \longrightarrow H^0$)	$E_{st; NHE}$ (V)		riduzione dell'ossigeno ($O^0 \longrightarrow O^=$)	$E_{st; NHE}$ (V)	
acido (pH=0)	$2H^+ + 2e^- = H_2$	0.000		$O_2 + 4H^+ + 4e^- = 2H_2O$	+1.23	
neutro (pH=7)	$H^+ + H_2O + 2e^- = H_2 + OH^-$	-0.414		$O_2 + 2H^+ + 4e^- = 2OH^-$	+0.815	
basico (pH=14)	$2H_2O + 2e^- = H_2 + 2OH^-$	-0.828		$O_2 + 2H_2O + 4e^- = 4OH^-$	+0.401	

Da notare che il potenziale di riduzione o di sviluppo di ossigeno risulta sempre di 1,23 V superiore a quello relativo al processo di sviluppo di idrogeno.

Nelle figure 2.5-2.6 si mostra il diagramma di Pourbaix del ferro. I campi di stabilità delle varie specie esprimono la stabilità termodinamica di quella specie per certe possibili combinazioni E-pH. Questo vuol dire che se il metallo è portato a lavorare nel campo di stabilità del suo ione Fe^{2+} o dello ione Fe^{3+} , questo si corroderà perché in tali condizioni è stabile lo ione ossidato del metallo (condizioni di *attività*). Se il metallo è portato a lavorare nel campo di stabilità del ferro metallico, quest'ultima sarà la forma stabile e, pertanto, il metallo non si corroderà (condizioni di *immunità*). Infine, se il metallo è portato a lavorare in condizioni di potenziale e pH ambientale dove è stabile un ossido, per esempio Fe_3O_4 , sulla superficie metallica si formerà quest'ultimo, in linea di massima capace di proteggere almeno parzialmente il metallo sottostante (condizioni di *passività*).

Pertanto, la condizione di corrosione del metallo in un ambiente naturale che contenga solo H^+ (deareato) o anche O_2 (ossigenato) può essere immediatamente deducibile.

Nonostante l'utilità dei diagrammi di Pourbaix, bisogna tenere conto dei loro limiti. Essi, infatti, sono riferiti a metalli puri in specifiche condizioni di equilibrio a 25°C, validi solo in presenza di H_2O , quindi ben differenti dalla pratica, caratterizzata da condizioni ambientali differenti e da materiali costituiti da leghe. Inoltre, essi non danno alcuna informazione sulla velocità dei processi di corrosione e quindi la velocità di attacco del metallo.

In buona sostanza, i diagrammi di Pourbaix costituiscono un ottimo strumento per chi si occupa di corrosione dei metalli e sono un punto di partenza per uno studio di un caso di corrosione, per il quale però, vanno successivamente presi in considerazione altri fattori come gli elementi in lega nei materiali metallici e i particolari ambienti con cui questi si troveranno a contatto.

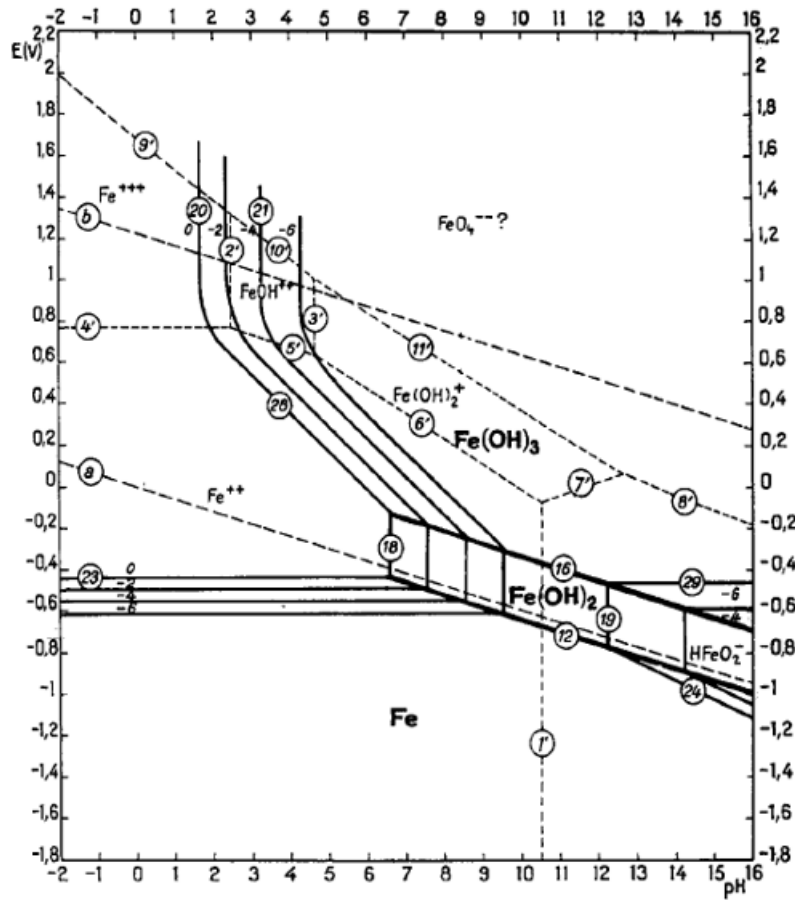


Figura 2.5 Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma dettagliata. [1]

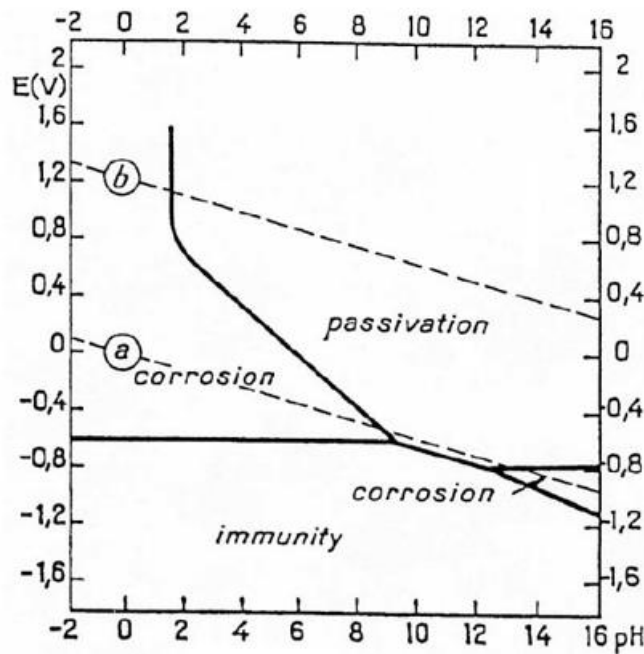


Figura 2.6 Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma semplificata. [3]

2.8 Cinetica dei processi di corrosione

Definite le condizioni termodinamiche, per la caratterizzazione pratica del processo di corrosione resta da affrontare lo studio dal punto di vista cinetico. A questo scopo sarà introdotta la relazione che vi è tra la densità di corrente che passa attraverso un elettrodo e il suo valore di potenziale, necessaria per conoscere la velocità di corrosione.

2.9 Corrente di libero scambio

Quando si immerge un metallo in una soluzione, all'interfaccia si verificano dei fenomeni di scambio di materia tra metallo e soluzione; cioè avvengono le due semi-reazioni, quella anodica e quella catodica, e si manifestano contemporaneamente e con la stessa velocità. Per tale motivo l'equilibrio viene detto dinamico. [1]

A tali semi-reazioni all'equilibrio è associato un potenziale d'elettrodo che non è dato di conoscere in valore assoluto, ma che può essere misurato rispetto ad un elettrodo a potenziale noto. Ad ognuna delle semi-reazioni è associato un passaggio di cariche elettriche, quindi di una corrente, che riferita all'unità di superficie diventa densità di corrente, la quale viene indicata con " i_a " per la reazione anodica e con " i_c " per quella catodica.

Nelle condizioni di equilibrio si dovrà quindi verificare che:

$$i_a = i_c = i_0 \quad 2.19$$

Dove il termine " i_0 " è definito come densità di corrente di libero scambio, per determinarla bisogna riportare su un grafico il logaritmo della densità di corrente in funzione del potenziale E.

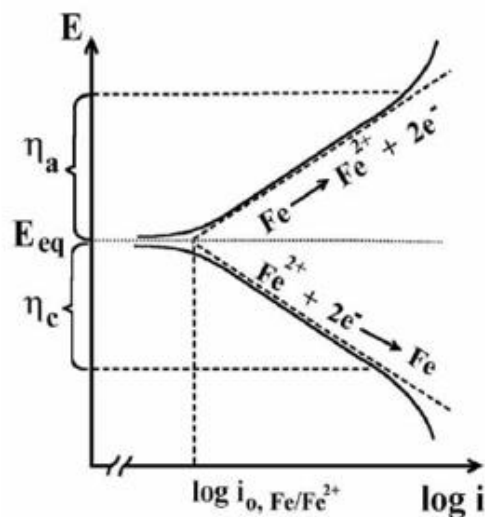


Figura 2.7 Rappresentazione schematica della caratteristica per il sistema Fe^{2+}/Fe in forma logaritmica

Estrapolando le curve lungo il tratto rettilineo dove è valida l'equazione di Tafel, queste s'incontrano in un punto in cui la corrente anodica è uguale alla corrente catodica. Tale punto è caratterizzato dal potenziale di equilibrio e dalla densità di corrente di libero scambio i_0 e rappresenta l'elettrodo su cui hanno luogo due semireazioni all'equilibrio termodinamico. [1]

2.9.1 Velocità dei processi di corrosione

Lo sviluppo del processo di corrosione comporta necessariamente il procedere della reazione catodica e della reazione anodica con il relativo scambio di elettroni: ciò comporta uno scostamento dai rispettivi potenziali di equilibrio. Tale scostamento è definito come sovratensione η funzione della densità di corrente i , che per valori sufficientemente elevati di i segue le leggi di Tafel indicate in (2.19):

$$\eta_c = b \log \frac{i_c}{i_0} \quad \eta_a = b \log \frac{i_a}{i_0} \quad 2.20$$

che possono essere espresse anche nella forma:

$$\eta_c = a + b \log \frac{i_c}{i_0} \quad \eta_a = a + b \log \frac{i_a}{i_0} \quad 2.21$$

in cui con i_0 è indicata la corrente di scambio, a è una costante che dipende dal processo considerato, b è il coefficiente angolare che dipende dalla generica specie coinvolta nella reazione, dalla temperatura e da altri parametri fisici. Il pedice a ed il pedice c si riferiscono rispettivamente al processo anodico ed al processo catodico.

Il significato fisico della sovratensione η consiste nella dissipazione di energia per la realizzazione del fenomeno elettrochimico.

Il potenziale che un elettrodo assume al variare della densità di corrente applicata, cioè quando viene polarizzato, dovrà seguire le seguenti relazioni:

- nel caso in cui l'elettrodo viene polarizzato catodicamente ($i_c > i_a$), il potenziale è spostato verso valori più negativi rispetto a quello di equilibrio

$$E_c = E_{eq,c} - |\eta_c| \quad 2.22$$

- nel caso in cui l'elettrodo viene polarizzato anodicamente ($i_a > i_c$), il potenziale è spostato verso valori più positivi rispetto a quello di equilibrio

$$E_a = E_{eq,a} - |\eta_a| \quad 2.23$$

Polarizzando catodicamente si ha una corrente impressa netta pari a:

$$i = i_c - i_a \quad 2.24$$

Polarizzando anodicamente si ha una corrente impressa netta pari a:

$$i = i_a - i_c \quad 2.25$$

Di seguito viene riportato un grafico in cui i concetti appena espressi sono applicati al caso del ferro (figura 2.7).

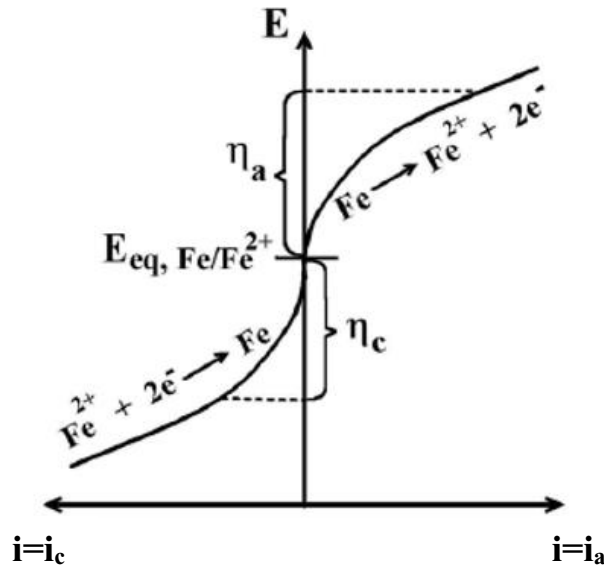


Figura 2.7 Rappresentazione schematica della curva caratteristica E/i per il sistema Fe^{2+}/Fe [4].

Nel caso di un materiale metallico che si corrode liberamente, i processi anodici e catodici non possono prodursi indipendentemente: dovranno avvenire alla stessa velocità, corrispondente alla velocità di corrosione. Il materiale quindi si porterà al potenziale chiamato potenziale di corrosione il quale rende verificata questa uguaglianza.

2.9.2 Sovratensioni

Si è visto come la velocità di corrosione dipenda oltre che dalla disponibilità del lavoro motore anche dalle resistenze di reazione, corrispondenti alle sovratensioni anodica e catodica. Tali dissipazioni possono essere direttamente correlate al processo elettrodico vero e proprio, che ha luogo sulla superficie metallica, oppure possono essere connesse con il trasporto di materia nell'elettrolita, oppure anche alla formazione di film superficiali generati dai prodotti di protezione.

2.10 Teoria dell'elettrodo misto

La teoria dell'elettrodo misto fu introdotta da Wagner e Traud nel 1938 [5]; tale formulazione si basa sulla semplice ipotesi in base alla quale due (o più) processi elettrochimici evolvono contemporaneamente sulla stessa superficie metallica senza che venga applicata nessuna corrente esterna, essi decorrono allo stesso potenziale che è intermedio tra i potenziali di equilibrio del processo anodico E_A e catodico E_C . Tale potenziale è definito "potenziale misto", anche chiamato potenziale di corrosione E_{corr} e la superficie metallica è un "elettrodo misto". Il funzionamento di questa teoria può essere efficacemente raffigurato dalle rispettive rette di Tafel dei due processi che avvengono sulla superficie dell'elettrodo. I diagrammi che riportano tali rette e che descrivono sinteticamente i processi sono chiamati diagrammi di Evans (Figura 2.8).

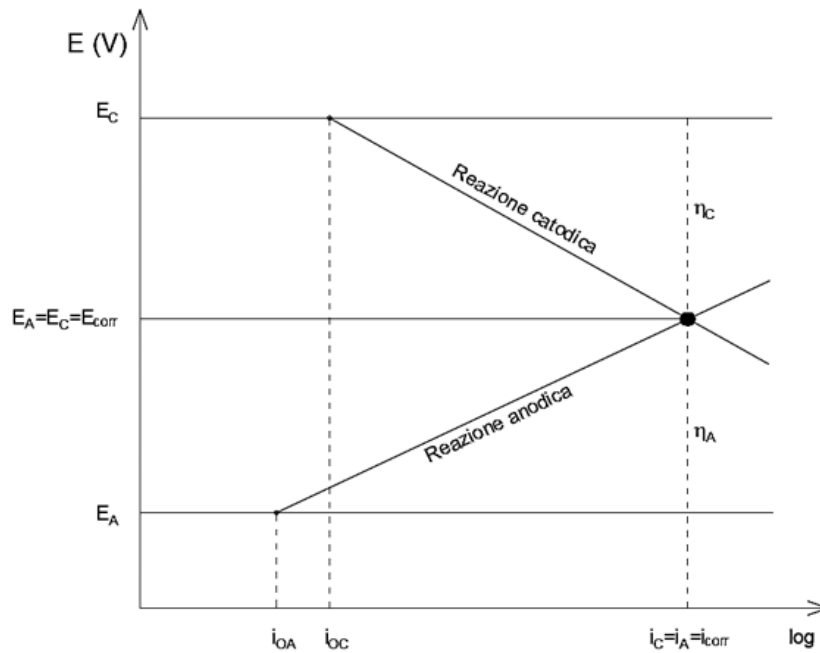


Figura 2.8 Diagramma di Evans tra una generica reazione catodica ed anodica

Infatti, combinando insieme sullo stesso grafico i due processi che sono coinvolti nel fenomeno della corrosione del metallo in un determinato ambiente, la situazione, espressa graficamente, permette di schematizzare tutte le semireazioni possibili per ciascun sistema coinvolto e capire meglio come si determina il valore del potenziale di corrosione. Il punto d'incontro delle due rette determina il potenziale di corrosione, E_{corr} e la densità di corrente di corrosione i_{corr} che è proporzionale, mediante la legge di Faraday, alla velocità di corrosione del ferro.

2.10.1 Corrosione mediante la riduzione dell'idrogeno

Se si immerge una barretta di ferro in una soluzione acida si ottiene l'ossidazione del ferro con la concomitante riduzione degli ioni H^+ secondo le seguenti semireazioni:

- $\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$ 2.26
- $2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{H}_2$ 2.27

Queste due semireazioni avvengono contemporaneamente sulla superficie della barretta di ferro; una è la dissoluzione del metallo che libera elettroni e l'altra è la riduzione dell'idrogeno che consuma gli elettroni liberati dall'ossidazione del ferro, sviluppandosi dalla soluzione in forma gassosa.

Si riescono a schematizzare tutte le semireazioni possibili per ciascun sistema coinvolto, riportando le curve di polarizzazione dei due sistemi redox su un unico grafico (Figura 2.9).

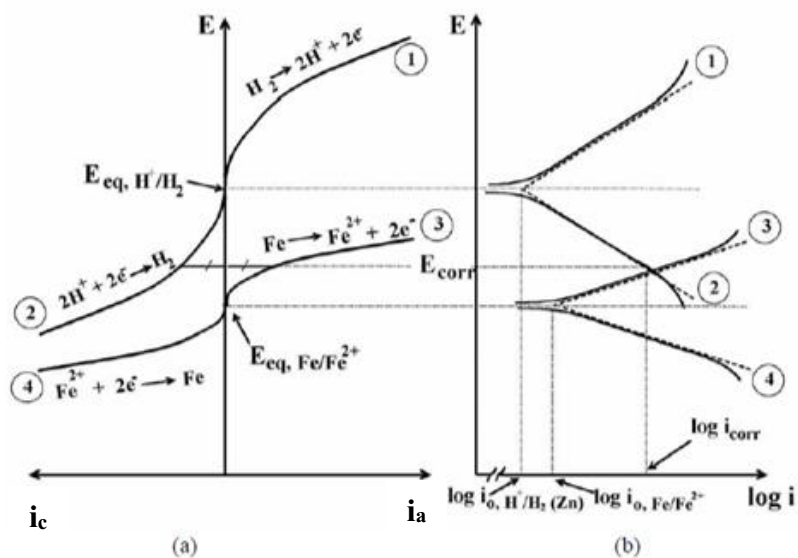


Figura 2.9 Rappresentazione schematica del sistema misto costituito dai due sistemi redox Fe/Fe²⁺ e H₂/2H⁺: (a) rappresentazione con le caratteristiche E/i; (b) rappresentazione logaritmica

Nel processo di corrosione avvengono solamente la semi-reazione catodica dell'idrogeno (curva 2) e la semi-reazione anodica del ferro (curva 3), che vengono indicate nel diagramma di Evans (Figura 2.10).

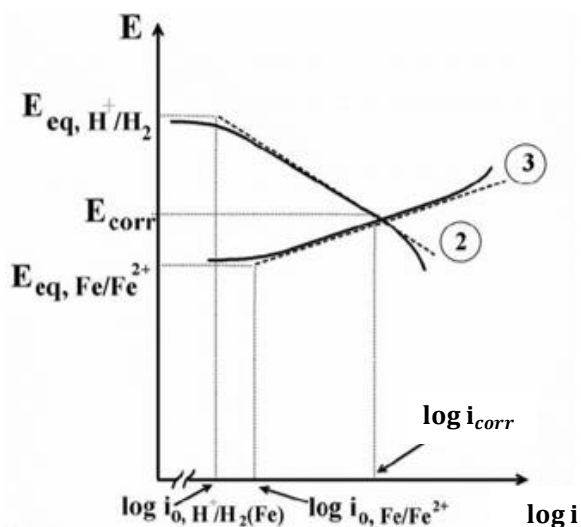


Figura 2.10 Diagramma di Evans della corrosione del ferro in ambiente acido

La loro intersezione individua il valore del potenziale che assume l'elettrodo di ferro che si corrode, E_{corr} , e la densità di corrente di corrosione i_{corr} che è proporzionale, mediante la legge di Faraday, alla velocità di corrosione del ferro. I due valori individuati dipendono dalle pendenze delle due curve quindi dalla sovratensione dei due processi, quello anodico e quello catodico.

2.10.2 Corrosione mediante la riduzione dell'ossigeno

Nella maggioranza dei casi di corrosione è l'ossigeno disciolto nell'acqua che si riduce consumando gli elettroni liberati dall'ossidazione del metallo secondo le seguenti equazioni, a seconda se ci si trova in soluzioni acide oppure neutre/alcaline:



In tale processo la diffusione dell'ossigeno nella soluzione gioca un ruolo fondamentale. Essendo inoltre la concentrazione dell'ossigeno, in condizioni normali, piuttosto bassa (circa 8mg/litro) il trasporto è consentito principalmente dai moti convettivi, in quanto si tratta di una molecola elettricamente neutra, quindi non risente di nessun campo elettrico.

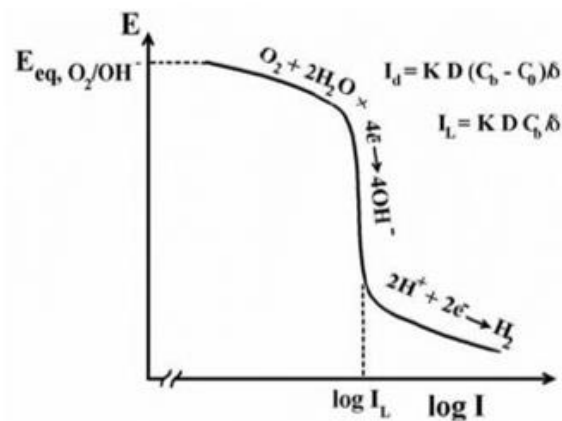


Figura 2.11 Curva di polarizzazione catodica dell'ossigeno. [1]

In figura 2.11 viene rappresentato l'andamento della curva catodica di polarizzazione dell'ossigeno, partendo dal valore di equilibrio dell'ossigeno e diminuendo il potenziale si ha un primo tratto che segue l'andamento tipico della sovratensione di attivazione, poi la corrente rimane costante per un certo tratto per tornare a crescere quando si raggiungono valori per i quali si ha riduzione dell'idrogeno. La corrente corrispondente al tratto verticale viene detta corrente limite (I_L) ed è relativa alla massima diffusione dell'ossigeno sulla superficie dell'elettrodo. [1]

La corrente di diffusione dell'ossigeno sulla superficie dell'elettrodo non risente del potenziale d'elettrodo, ma solo del gradiente di concentrazione tra l'ossigeno nella massa della soluzione (bulk) e quella all'interfaccia elettrodo/soluzione. Il suo valore è esprimibile con la seguente relazione [1]:

$$I_d = \frac{KD(C_b - C_0)}{\delta} \quad 2.30$$

dove:

- D è il coefficiente di diffusione della specie in esame;

- $K = nF$; n: numero di elettroni, F: costante di Faraday. È una costante che lega il flusso di materia al flusso di carica;
- C_b è la concentrazione dell'O₂ nella massa della soluzione;
- C_0 è la concentrazione dell'O₂ all'interfaccia elettrodo/soluzione;
- δ è lo spessore dello strato di diffusione.

Nel caso in cui la concentrazione dell'ossigeno all'interfaccia sia nulla ($C_0=0$) si ha il massimo gradiente di diffusione il quale corrisponde I_L .

$$I_L = \frac{KDC_b}{\delta} \quad 2.31$$

La conoscenza di tale valore è molto importante nel meccanismo della corrosione, perché generalmente è proprio la disponibilità dell'ossigeno sul materiale metallico che regola la velocità di corrosione.

I fattori che influenzano il valore della corrente limite sono:

- Temperatura
- Agitazione
- Salinità della soluzione.

Un aumento di temperatura provoca un aumento di corrente limite (per lo meno fino a 60°C, in quanto oltre questo valore la solubilità diminuisce); l'agitazione della soluzione aumenta la corrente limite di diffusione poiché riduce lo spessore dello strato di diffusione. Aumentando la concentrazione di cloruro di sodio, si ha un aumento della corrosione a causa dell'aumento della conducibilità elettrica della soluzione. A concentrazioni di sale piuttosto alte però la velocità di corrosione diminuisce a causa della riduzione di solubilità dell'ossigeno.

La figura 2.12 mostra schematicamente la relazione tra l'aumento della concentrazione d'ossigeno e l'andamento della curva di polarizzazione catodica.

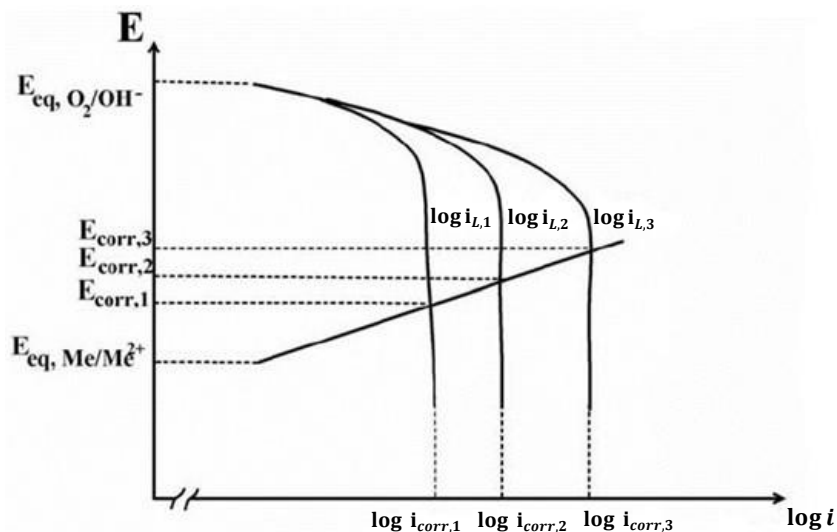


Figura 2.12 Incremento della velocità di corrosione dovuto ad un aumento della agitazione

2.11 Comportamento attivo-passivo

Non tutti i materiali metallici si comportano in maniera attiva, sia per le loro caratteristiche sia per quelle dell'ambiente in cui si trovano ad operare, infatti gran parte di loro mostrano un comportamento attivo-passivo.

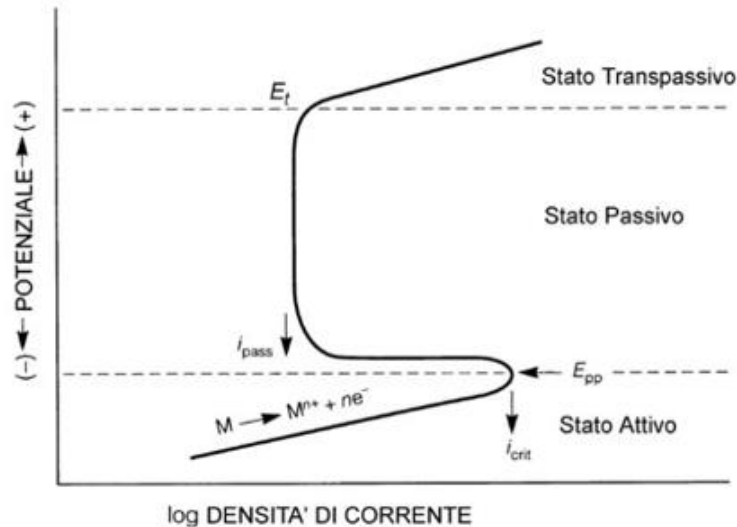


Figura 2.13 Rappresentazione schematica della caratteristica in forma logaritmica per un materiale avente comportamento attivo-passivo

A bassi valori di potenziale, caratteristici di soluzioni acide deareate, ovvero nello stato attivo, la densità di corrente, che influenza la velocità di corrosione cresce fino al valore i_{crit} a cui si produce il film di ossido. Per valori superiori di potenziale la densità di corrente si riduce notevolmente fino a i_{pass} e si mantiene tale per tutto il tratto compreso tra il potenziale di prima passivazione E_{pp} ed il potenziale transpassivo E_t , chiamato stato passivo. Per potenziali più elevati di E_t si giunge allo stato transpassivo in cui la velocità riprende a crescere per rottura del film passivo. Aumenti di acidità, temperatura, di concentrazione degli ioni aggressivi (soprattutto cloruri) diminuiscono l'intervallo di passività ed aumentano i_p ed i_{crit} .

Il comportamento attivo o passivo di un materiale dipende sia dalla caratteristica anodica dello stesso sia dall'ambiente in cui si trova esposto (Figura 2.14).

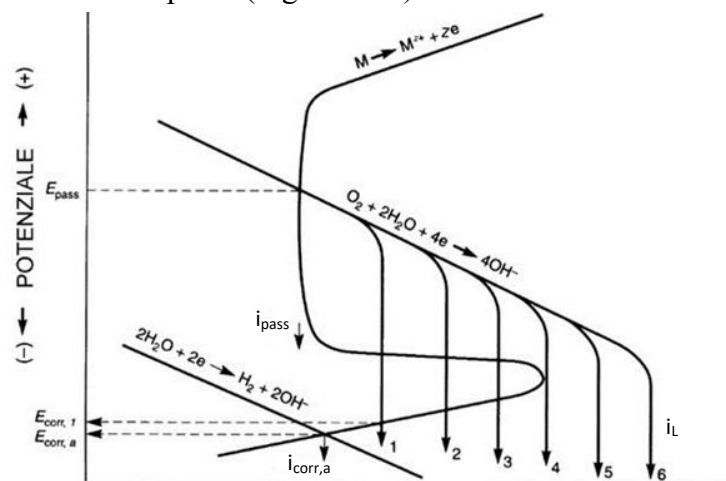


Figura 2.14 Casi di corrosione o passivazione per un metallo in base all'ambiente in cui è esposto

In base a dove la curva anodica incontra quella catodica di riferimento si possono avere diverse condizioni di lavoro.

In ambiente deaerato, ossia in ambiente privo di ossigeno, si fa riferimento alla curva catodica di riduzione dell'idrogeno. In questo caso il materiale si corroderà in modo attivo con velocità di corrosione proporzionale a i_a perché l'intersezione tra la curva di riduzione dell'idrogeno e quella di polarizzazione anodica del materiale avviene nel tratto attivo.

In ambiente aerato, invece, si possono avere comportamenti diversi a seconda della corrente limite dell'ossigeno. Nei casi 4, 5 e 6 il materiale si comporta in maniera passiva perché l'intersezione tra la curva di riduzione dell'ossigeno e quella di polarizzazione anodica del materiale avviene nel tratto passivo. In questo caso la velocità di corrosione è pari alla corrente di passivazione. Nei casi 1, 2 e 3 la curva anodica incontra le varie curve catodiche di riduzione dell'ossigeno in vari punti e il materiale può comportarsi in modo passivo o attivo a seconda dei casi. In questo caso le velocità di corrosione sono diverse: nel caso 3 la velocità di corrosione risulta più elevata rispetto ai casi 1 e 2 perché è maggiore la corrente limite di riduzione dell'ossigeno.

2.12 Metodi di polarizzazione

È possibile ottenere le curve di polarizzazione per via sperimentale utilizzando specifiche apparecchiature. Un sistema molto utilizzato è quello della stazione di lavoro a tre elettrodi. In figura 2.15 è riportato una figura esemplificativa di tale sistema.

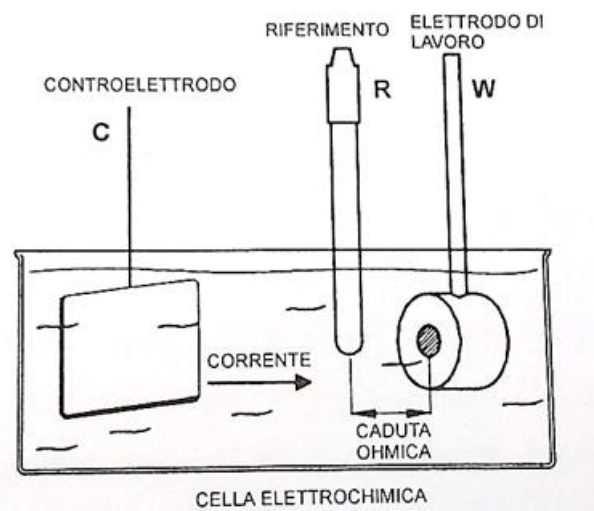


Figura 2.15 Schema di una cella elettrochimica di polarizzazione. [4]

Per ottenere le curve di polarizzazione, l'attrezzatura che viene impiegata per applicare una sovratensione anodica o catodica al campione di studio, rispetto al potenziale di libera corrosione E_{corr} che esso assume nell'ambiente con cui sta a contatto, è il potenziostato. [4] L'apparecchiatura utilizzata comprende una sorgente che può provvedere ad un segnale di potenziale costante o variabile nel tempo, un amplificatore operazionale di potenza e la cella elettrochimica con configurazione a tre elettrodi: controelettrodo (Counter, C), riferimento (Reference, R) e lavoro (Working, W).

L'elettrodo di lavoro è il campione da studiare, l'elettrodo di riferimento può essere, per esempio, l'elettrodo a calomelano mentre il contro elettrodo è costituito da una barretta di metallo inerte, come ad esempio il platino [4] e rappresenta l'elettrodo dove non avvengono le reazioni elettrochimiche, il suo unico scopo è quello di chiudere il circuito all'interno della cella elettrochimica.

I tre elettrodi sono disposti in modo tale che la superficie esposta del campione sia rivolta verso l'elettrodo di riferimento e sia il più possibile vicina ad esso in modo tale da minimizzare la resistenza ohmica della soluzione.

La configurazione a tre elettrodi è di fondamentale importanza per lo studio del processo elettrochimico che avviene sul campione in esame (elettrodo di lavoro). Con il potenziostato in modalità potenziostatica, viene imposto un potenziale controllato a W rispetto a R e viene misurata la corrente prodotta tra W e C. All'incremento del potenziale corrisponde una variazione di corrente come quella indicata con il tratto continuo in Figura 2.16, che è del tutto simile a quella teorica (linea tratteggiata). In questo caso è possibile apprezzare tutti i parametri caratteristici dei materiali con comportamento attivo-passivo compresa la corrente di passivazione.

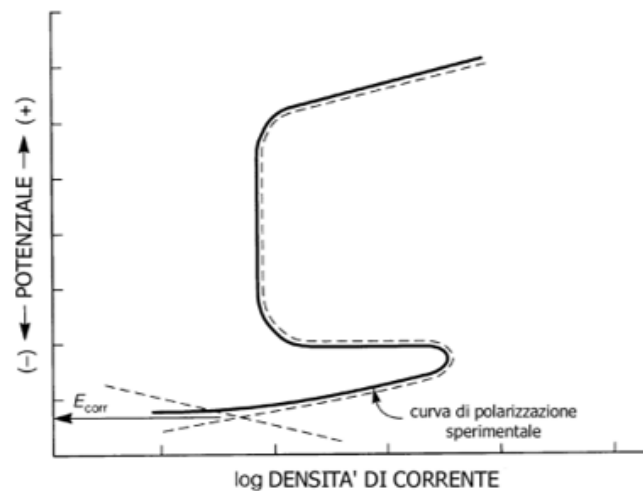


Figura 2.16 Polarizzazione di una lega con comportamento attivo-passivo con metodo potenziostatico

È possibile operare con lo stesso dispositivo in modalità galvanostatica facendo variare in modo definito la corrente che passa attraverso W e C e misurando con un elettrometro differenziale la differenza di potenziale tra W e R ottenuta. Se si applica una corrente imposta nel verso anodico (Figura 2.17), al materiale metallico in esame, a partire dal potenziale di corrosione, questa genera un corrispondente incremento del potenziale. Tuttavia, quando la corrente applicata è pari alla corrente di picco, il potenziale subisce un rapido incremento per variazioni molto piccole di corrente. Successivamente il potenziale riprende gradualmente a salire per progressivi incrementi della corrente applicata. In pratica, il tratto verticale al quale corrisponde l'incremento brusco del potenziale riguarda il tratto in cui il materiale dovrebbe essere passivo, perciò si perde l'informazione del valore della corrente di passivazione, che è un parametro molto importante per valutare il comportamento passivo del materiale. A causa di ciò tale metodo è poco utilizzato.

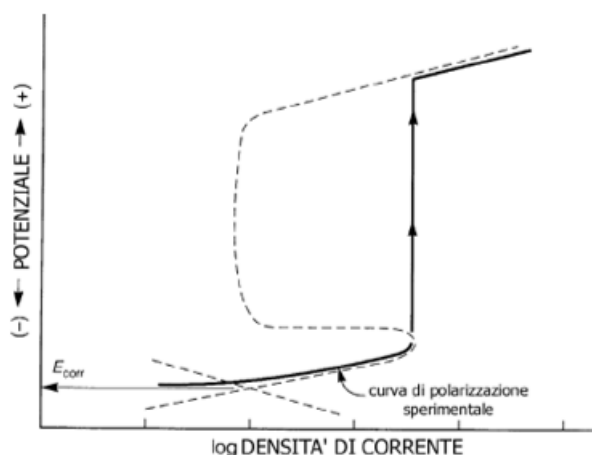


Figura 2.17 Polarizzazione di una lega con comportamento attivo-passivo con metodo galvanostatico

2.13 Spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è un metodo non distruttivo di analisi di frequenza per studiare il meccanismo delle reazioni della corrosione. Tale tecnica prevede l'applicazione di una tensione alternata di bassa intensità ($5 \div 20$ mV rms vs E_{corr}) tra W e R di una cella elettrochimica a tre elettrodi, interpreta la risposta di corrente alternata tra W e C per ogni frequenza e ne studia l'impedenza elettrica che varia in funzione della frequenza, fornendo uno spettro di impedenza elettrochimica della cella. L'impedenza è una grandezza elettrica che indica quanto un mezzo si oppone al passaggio della corrente. Nei circuiti in corrente alternata un potenziale sinusoidale E può essere espresso come:

$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad 2.32$$

con ω frequenza angolare pari a 2π volte la frequenza convenzionale in Hertz:

$$\omega = 2\pi f \quad 2.33$$

Si è soliti considerare questo potenziale come un vettore rotante, un fasore, la cui lunghezza è pari a E_0 e la cui frequenza di rotazione sia uguale a ω . Una necessità frequente è quella di considerare la relazione che esiste tra due segnali sinusoidali quali ad esempio la corrente I e il potenziale E . Ciascun segnale può essere rappresentato come un singolo fasore, I e E , rotanti ad un'uguale frequenza. Qualora i due segnali non fossero in fase allora i due fasori sarebbero separati da un angolo di fase φ . Generalmente E è preso come riferimento e φ è misurato nei suoi confronti. Dal punto di vista analitico ciò equivale a scrivere:

$$I = I_0 \sin(\omega t + \varphi) \quad 2.34$$

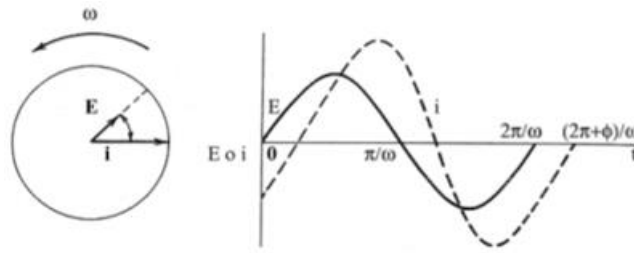


Figura 2.18 Diagramma dei fasori che mostra la relazione fra la corrente alternata e il potenziale alla frequenza ω

Nei circuiti in corrente alternata vale sempre la legge di Ohm, ma il parametro resistenza prende il nome di impedenza (Z) e rappresenta la versione più generale della resistenza. La suddetta equazione espressa in termini di fasori:

$$E = Z \cdot I \quad 2.35$$

è quindi l'espressione più generale dell'equazione di Ohm. Il potenziale e la corrente alternata (AC) sono associabili a dei vettori definiti da una direzione e un modulo. Di conseguenza anche l'impedenza è un vettore, che essendo una grandezza complessa, può essere scomposto in vettori componenti dove l'impedenza totale è rappresentata dalla diagonale della figura formata dai rispettivi componenti vettori (Figura 2.19).

La componente sull'asse X si riferisce alla parte reale, mentre quella sull'asse Y alla parte immaginaria. L'utilizzo di questo approccio al processo di corrosione di un metallo, a contatto con un dato ambiente elettrolitico aggressivo, permette di ottenere molte informazioni sui fenomeni che si verificano all'interfaccia di questo sistema. [5]

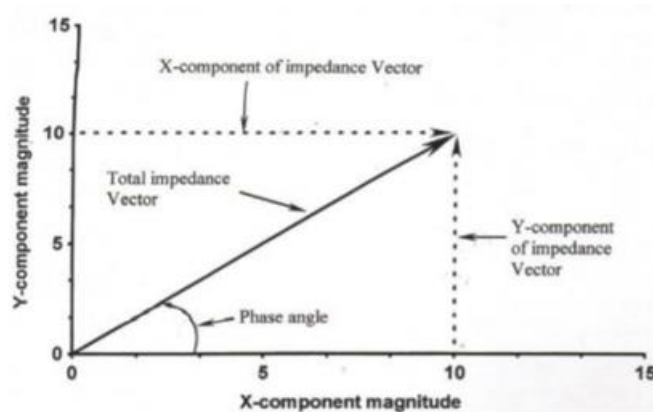


Figura 2.19 Vettore impedenza totale

I dati di impedenza per celle elettrochimiche nella maggior parte dei casi vengono rappresentati nei grafici di Bode (Figura 2.20) e di Nyquist (Figura 2.21).

Il diagramma di Bode presenta il modulo dell'impedenza e l'angolo di fase in funzione della frequenza. Poiché nella maggior parte dei casi il range delle frequenze impiegato è ampio, il grafico di Bode presenta una scala logaritmica per le ascisse.

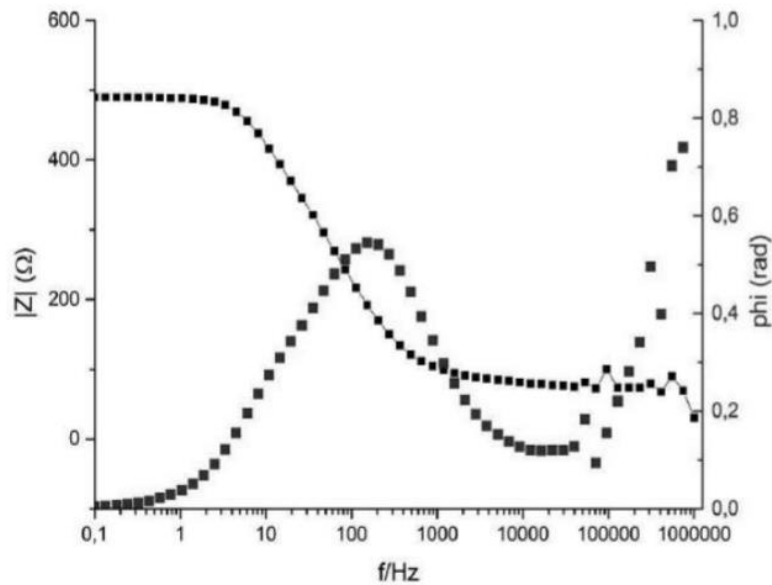


Figura 2.20 Esempio di diagramma di Bode

Il diagramma di Nyquist è un piano complesso, con in ascissa la parte reale dell'impedenza ed in ordinata la parte immaginaria, cambiata di segno. La prima componente rappresenta i contributi puramente resistivi del sistema, mentre la parte immaginaria è indicativa dei comportamenti capacitivi e induttivi della cella.

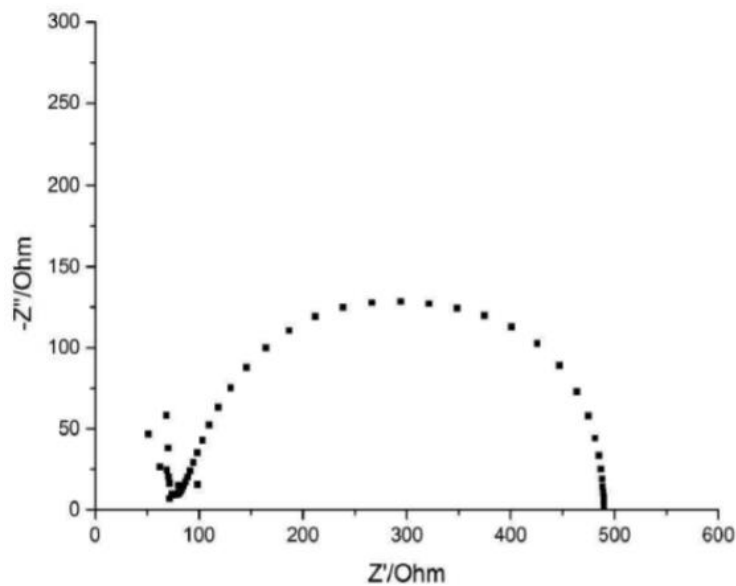


Figura 2.21 Esempio di diagramma di Nyquist

Come metodo di interpretazione e studio delle misure EIS, si prevede abbastanza comunemente l'impiego di modelli circuitali elettrici (denominati "circuiti equivalenti") per riprodurre i dati sperimentali, nel caso di corrosione attiva di un metallo in un dato ambiente, potrebbe essere impiegato il modello circuitale mostrato in Figura 2.3 nel paragrafo 2.3.3.

Nel dettaglio, il diagramma di Nyquist è un diagramma parametrico nei confronti della frequenza; nel semicerchio presente in Figura 2.21, questa grandezza aumenta in direzione antioraria. Ad alte frequenze la componente immaginaria $-Z''$ si annulla ed è possibile determinare la resistenza della soluzione R_s ; la stessa cosa si verifica a basse frequenze, dove si può determinare la somma di R_s+R_p , misurabile con i metodi elettrochimici in corrente continua. Essa è approssimabile alla resistenza di polarizzazione R_p nel caso in cui la resistenza della soluzione R_s sia molto piccola (soluzioni caratterizzate da elevata conducibilità elettrolitica).

Tali risultati possono essere ottenuti in modo più accurato facendo, mediante opportuni software, un fitting non lineare dei punti sperimentali una volta nota l'equazione $Z(f)$ del circuito equivalente. In questo modo, oltre alle resistenze prese in esame si può ottenere anche condensatore non ideale C_{dl} , che rappresenta il doppio strato elettronico. [6]

3 Protezione catodica

3.1 Concetti base ed applicazioni di protezione catodica

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica utilizzata per prevenire la corrosione di strutture metalliche poste in ambienti corrosivi caratterizzati da un'adeguata conducibilità elettrica.

Il funzionamento di tale tecnica si basa sulla circolazione di una corrente catodica continua sulla superficie della struttura da proteggere. Tale corrente viene generata da un anodo che è posto nell'ambiente corrosivo e collegato alla struttura stessa tramite un conduttore metallico. Il passaggio di corrente elettrica determina un abbassamento del potenziale del materiale, con l'effetto di ridurre o addirittura azzerare la corrosione.

Possiamo definire due tipi di protezione catodica; protezione ad anodi galvanici (o sacrificali) oppure protezione a corrente impressa (figura 3.1).

Sistemi di protezione catodica

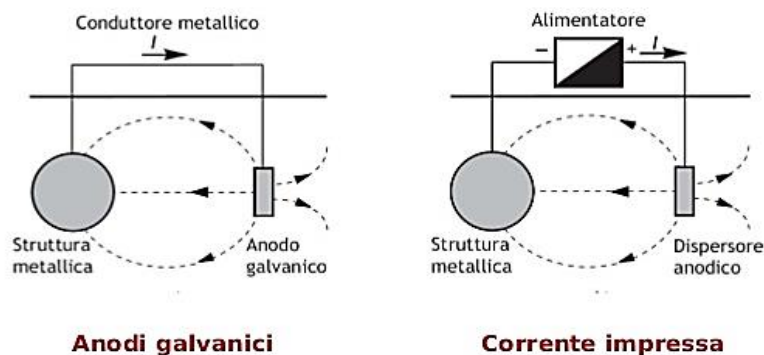


Figura 3.1 Principio di funzionamento della protezione catodica

I settori in cui questa tecnica viene utilizzata sono parecchi e riguardano soprattutto applicazioni in ambienti costituiti da sistemi aperti come, ad esempio, un terreno o l'acqua di mare: in particolare si è avuto un notevole sviluppo tecnologico con l'avvento del trasporto dei combustibili liquidi e gassosi nelle tubazioni in pressione e nella costruzione di strutture off-shore. Al giorno d'oggi altre utili applicazioni sono: la protezione di strutture interrate; la protezione di serbatoi e boiler adibiti alla produzione d'acqua calda; la prevenzione dalla corrosione dei ferri di armature nelle opere in calcestruzzo armato fortemente esposte alla contaminazione da cloruri. [10]

3.1.1 Sistemi ad anodi galvanici

In questo caso, la protezione si realizza accoppiando elettricamente le strutture con un materiale metallico meno nobile (con un potenziale elettrochimico più basso). Si costituisce così una pila dove il terreno o l'acqua di mare è l'elettrolita, la struttura da proteggere il catodo e il materiale meno nobile l'anodo. La struttura viene quindi protetta a scapito dell'anodo che si sacrifica. Zinco, magnesio o alluminio vengono usati per proteggere l'acciaio.

In soluzioni acquose può essere una buona scelta l'utilizzo di anodi in alluminio quando la resistività è inferiore a 500 Ωm , lo zinco quando la resistività è compresa fra 500 e i 1000 Ωm e il magnesio per resistività fino a 1500 Ωm . [8] Nel caso di protezione di strutture interrato gli anodi vengono posti in un letto di posa costituito da bentonite e gesso, per diminuire l'effetto della caduta ohmica ed i rischi connessi alla passivazione del magnesio.

3.1.2 Sistemi a correnti impresse

Con questo metodo la struttura da proteggere viene resa catodo di una cella elettrolitica (alimentata con corrente continua proveniente da una sorgente esterna). L'anodo ausiliario di questa cella è comunemente insolubile (grafite, titanio attivato, ossia titanio ricoperto di ossidi di metalli nobilio parzialmente solubile o completamente solubile).

La distanza tra anodo e struttura può arrivare ad alcune centinaia di metri (anodo remoto). In acqua di mare il dispersore è direttamente esposto all'ambiente, mentre per i terreni bisogna prevedere un letto di posa (backfill), che può essere costituito per esempio in polvere di carbone. Tale accorgimento serve ad aumentare le effettive dimensioni del dispersore e quindi diminuire la resistenza anodica (tale resistenza è data dalla somma di tre contributi: resistenza ohmica interna all'anodo, la resistenza ohmica del letto di posa e la resistenza ohmica dell'ambiente).

3.2 Principio di funzionamento della protezione catodica

Come già detto nell'introduzione, la protezione catodica è un metodo elettrochimico di prevenzione della corrosione basato sulla circolazione di una corrente catodica sulla struttura metallica da proteggere. Da un punto di vista prettamente termodinamico l'effetto benefico della protezione catodica è dovuto all'abbassamento del potenziale del metallo che, come si può osservare dal diagramma di Pourbaix relativo al ferro riportato in figura 3.2, deve ricadere all'interno delle aree di immunità per escludere il generarsi di fenomeni corrosivi. [10]

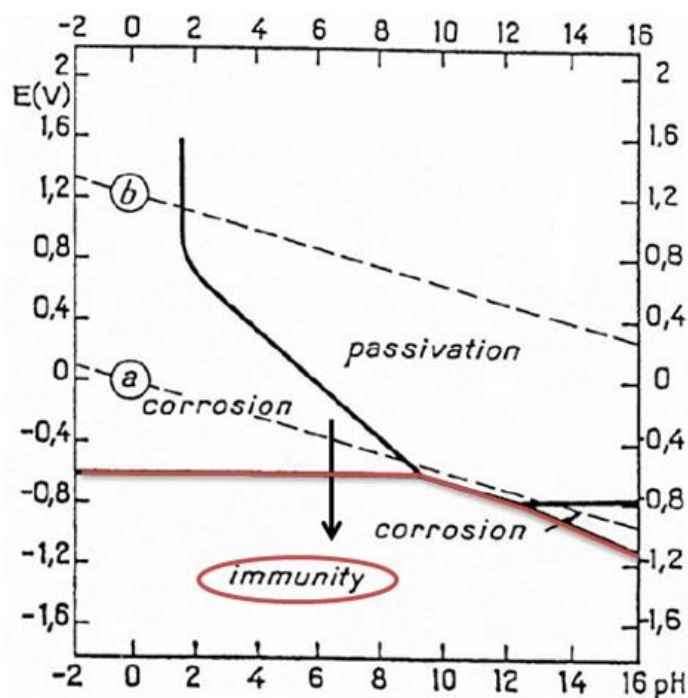


Figura 3.2 Diagramma potenziale/pH per il ferro in cui è evidenziata in rosso il limite della zona di immunità

Per la trattazione da un punto di vista cinetico, in Figura 3.3 sono riportate le curve caratteristiche potenziale-corrente di due ipotetici processi elettrodici che avvengono sulla superficie di una struttura metallica posta in ambiente aggressivo.

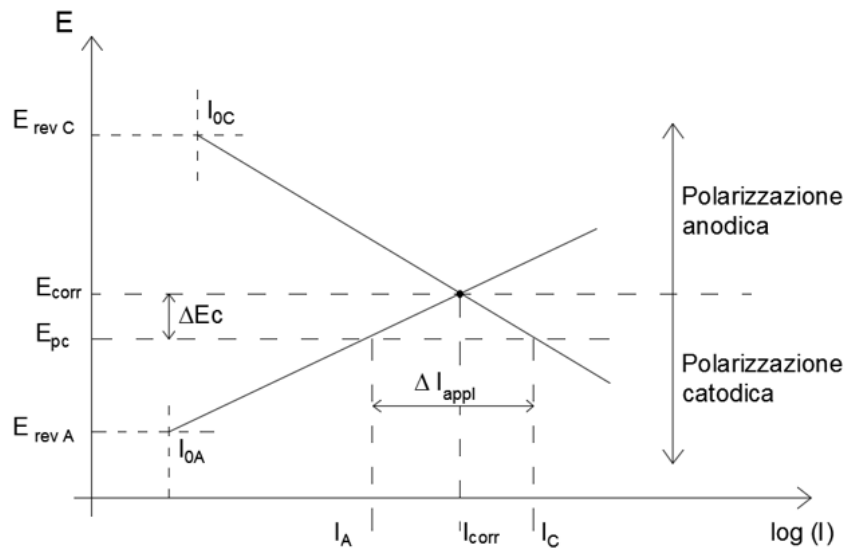


Figura 3.3 Instaurazione del potenziale di polarizzazione catodica E_{pc} per circolazione di corrente catodica esterna

E_{corr} ed I_{corr} sono rispettivamente il potenziale e la corrente di libera corrosione; se si fa passare tra anodo e struttura una corrente ΔI_{appl} , gli elettroni resi disponibili nell'unità di tempo alla superficie catodica dalla corrente esterna (ΔI_{appl}) e dal processo anodico I_A devono essere consumati nello stesso tempo dal processo catodico I_C , quindi una struttura si porta al potenziale che verifica il bilancio di cariche:

$$\Delta I_{appl} + I_A = I_C \rightarrow \Delta I_{appl} = |I_C| - I_A \quad 3.1$$

Si avrà quindi che la corrente anodica I_A sarà più piccola del valore I_{corr} , la corrente catodica I_C assumerà un valore maggiore e che la differenza $I_A - I_C$ corrisponderà alla corrente esterna ΔI_{appl} .

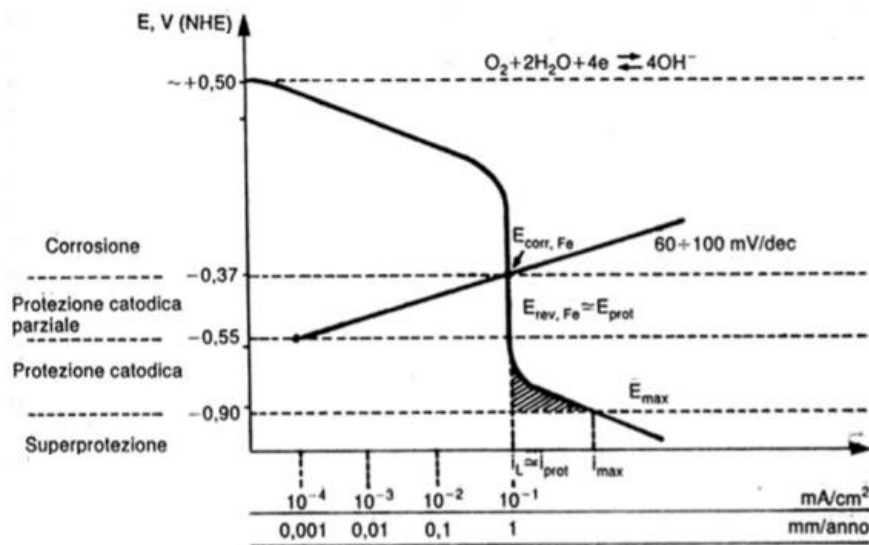


Figura 3.4 Diagramma potenziale/densità di corrente di corrosione in ambiente neutro

Per potenziali notevolmente bassi, si ha la sovrapprotezione, che va generalmente evitata perché porta a un potenziale in cui la reazione catodica è la riduzione dell'idrogeno dall'acqua, in cui si può avere infragilimento da idrogeno, dove essendoci sviluppo di gas, si può inoltre provocare il distacco di un eventuale rivestimento (disbonding). [2]

3.3. Normativa di riferimento

Gran parte delle applicazioni di protezione è coperta da normativa, nazionale ed internazionale. Le norme applicabili sono riconducibili ai seguenti enti normatori principali:

- CEN, European Committee for Standardisation
- UNI, Ente Nazionale Italiano di Unificazione
- DNV, Det Norske Veritas
- ISO, International Organization for Standardization
- NACE international

Le principali aree tematiche trattate dalla normativa sono:

- la progettazione
- la qualifica degli addetti
- i materiali
- le misure dei controlli
- Introduzione alle condotte sottomarine

Nella maggior parte dei paesi del mondo le specifiche dei materiali utilizzati per la costruzione di condotte per il trasporto di idrocarburi fanno riferimento alle specifiche API 5L (American Petroleum Institute; [11]), che identificava la resistenza meccanica di un acciaio, attraverso il suo carico di snervamento, per esempio X52 o X60, dove il numero identificava il carico di snervamento del materiale espresso in migliaia di libbre per pollice quadrato (kpsi).

In pratica, la sigla X52, ad esempio, identifica un materiale con carico di snervamento di 52.000 libbre per pollice quadrato, pari a 358 MPa. Nel 1999 l'API 5L è stata convertita nella specifica internazionale ISO 3183, che riguarda la scelta e l'utilizzo dei materiali per la costruzione di condotte con e senza saldatura longitudinale e tubi a spirale. [12]

4 Acqua di mare

4.1 Introduzione

Le proprietà chimico-fisiche e la composizione dell'acqua di mare svolgono un ruolo fondamentale nei confronti dei fenomeni corrosivi: temperatura, quantità di ossigeno, turbolenze locali e valori di pH sono parametri che vanno a incidere direttamente su tali processi. Di fondamentale importanza sono anche l'equilibrio chimico carbonati/bicarbonati e le attività dei microorganismi marini. Tali parametri cambiano sia su grande scala sia su scala ridotta. Nelle zone vicino alle coste, per esempio, le proprietà chimiche dell'acqua risentono dell'effetto delle attività antropiche e dell'immissione in mare di acque fluviali a basso contenuto di sali; all'interno di bacini chiusi si avvertono forti cambiamenti a seconda del grado di evaporazione. Anche con l'aumentare della profondità si hanno sensibili differenze: nella parte meno profonda i moti ondosi omogeneizzano le caratteristiche chimiche, temperatura e densità. Per strati più profondi tali valori variano in maniera lineare. [10]

4.2 Sali disciolti

La salinità è definita come la quantità di sale disciolto. Essa viene comunemente espressa come grammi di sale in un chilogrammo di acqua, ma spesso anche come g/L. Si riporta nella Tabella 4.1 un elenco degli indici maggiormente presenti in acqua marina.

La conducibilità elettrica specifica (σ) e il contenuto delle specie ioniche in soluzione sono grandezze strettamente connesse.

In letteratura sono presenti delle relazioni empiriche che esprimono il legame tra salinità, temperatura T e conducibilità specifica.

$$\sigma = 1/\rho = 0.55(0.15 + 0.05 \times T)(\text{salinità } \text{‰}) \quad 4.1$$

dove σ è espressa in S/m e la resistività ρ in $\Omega \cdot \text{m}$.

Tabella 4.1 Specie chimiche in acqua di mare, di salinità 35 g/L e di densità 1.023 g/cm³ a 25°C. [13]

Specie chimica	Concentrazione	
	(mm/L)	(g/kg)
Na ⁺	468.5	10.77
K ⁺	10.21	0.399
Mg ²⁺	53.08	1.29
Ca ²⁺	10.28	0.412
Sr ²⁺	0.09	0.0079
Cl ⁻	545.9	19.354
Br ⁻	0.842	0.0673
F ⁻	0.068	0.0013
HCO ₃ ⁻	2.3	0.14
SO ₄ ²⁻	28.23	2.712
B(OH) ₃	0.416	0.0257

4.3 Solubilità dell'ossigeno

La solubilità dell'ossigeno nell'acqua dipende dalla temperatura e dalla salinità. Per valori di salinità di circa 35 g/L varia tra i 9 ppm a 0°C fino 30°C per poi diminuire a 3 ppm a 60°C. Tali concentrazioni decrescono all'aumentare della salinità tanto che a valori di 150g/L la solubilità dell'ossigeno si annulla.

In ambiente marino naturale si può verificare una situazione di sovrasaturazione d'ossigeno, fino anche al doppio, considerando l'attività di fotosintesi. [10]

4.4 Fouling

Si riferisce all'insieme di organismi microscopici di natura animale e vegetale che si sviluppano sulla parte immersa delle strutture. Tra i problemi maggiori attribuibili al fouling ci sono la distruzione o il degrado dei rivestimenti protettivi o la corrosione localizzata dovuta all'aerazione differenziale causata da organismi di tipo solfato riduttori che possono creare condizioni anaerobiche. [10]

4.5 Acciaio al carbonio in acqua di mare

Essendo la riduzione dell'ossigeno il processo catodico associato alla corrosione dell'acciaio al carbonio, la sua velocità di corrosione è determinata dalla quantità massima di ossigeno che può arrivare sulla superficie della struttura.

Le condizioni idrodinamiche che si instaurano sulla superficie del metallo giocano un ruolo fondamentale.

L'acqua di mare presenta importanti benefici legati alla formazione del deposito calcareo. La densità di corrente ideale è proprio quella che deve portare alla formazione del migliore e più protettivo deposito calcareo. La formazione dello strato di protezione avviene per passi successivi. Man mano che il deposito aumenta, la densità di corrente di protezione richiesta decresce col tempo. I valori medi utilizzati in diversi posti geografici per la protezione di strutture off-shore di acciaio non rivestito sono riportati in Tabella 4.2

Tabella 4.2 densità di corrente di protezione di progetto per i diversi mari [14]

	Densità di corrente di protezione (mA/m ²)	
	Iniziale	Medio
Zone artiche	250	120
Mare del nord	200	100
Mediterraneo	140	80
Golfo Persico	140	70
India	140	70
Australia	150	90
Brasile	140	90
Africa occidentale	140	90
Indonesia	140	80
Tubazioni interrate	50	20
Risers caldi (in acqua in movimento)	250	140
Risers caldi (in acqua stagnante)	150	100
Fango del fondo	25	20

Tutti i fattori che modificano l'apporto di ossigeno fanno variare anche la corrente limite di diffusione e quindi anche la densità di corrente di protezione. Tra questi fattori si ricorda:

- tenore di ossigeno;
- temperatura;
- velocità e turbolenza dell'acqua;
- presenza di solidi in sospensione, se causano azioni abrasive;
- composizione, porosità e spessore del deposito calcareo;
- fouling;
- vibrazioni della struttura,
- rivestimenti ecc.

Per quanto riguarda la velocità dell'acqua, essa condiziona il valore della densità di protezione di una struttura e influisce negativamente sulla formazione del deposito calcareo.

In caso di forte turbolenza, la densità di corrente aumenta rispetto ad acque calme almeno del 40-50% e soprattutto nei mari freddi anche del 100%.

Il deposito calcareo agisce da un lato come barriera protettiva che limita la diffusione di ossigeno e dall'altro mantiene il pH alcalino in prossimità della superficie metallica che perciò tende a passivarsi. Questo potere protettivo è maggiore al diminuire della porosità e all'aumentare dell'aderenza e dello spessore del deposito. Tutte queste caratteristiche dipendono dalla natura e dalla struttura del deposito.

La presenza di uno strato superficiale dei prodotti di corrosione (ossidi di ferro) da un lato funge da barriera alla diffusione dell'ossigeno e dall'altro può, almeno in parte, venire ridotto e quindi fornire esso stesso il reagente catodico. La densità di corrente di protezione di strutture arrugginite è di conseguenza più bassa rispetto a quelle non ricoperte da ossido, anche perché all'interno dei pori dello strato di ruggine, la separazione del deposito calcareo risulta favorita.

La temperatura esercita numerose influenze e delle volte anche opposte sulla densità di corrente di corrosione: maggiore sarà la temperatura maggiore sarà la velocità delle reazioni chimiche ed elettrochimiche e maggiore sarà anche la velocità di diffusione dell'ossigeno, mentre aumenterà la velocità di formazione del deposito calcareo e l'attività biologica. In conclusione, a causa della complessità e dell'interdipendenza dei fenomeni risulta molto difficile stabilire una relazione tra la temperatura e la densità di corrente di corrosione.

4.6 Precipitazione del carbonato di calcio

Uno strato minerale sulle superfici protegge i materiali attivi, come l'acciaio al carbonio, dalla corrosione.

Il deposito di CaCO_3 si forma dal bicarbonato di calcio, secondo la reazione:



La precipitazione del carbonato di calcio, che corrisponde allo spostamento a destra della reazione sopra scritta, dipende:

- dalla concentrazione di bicarbonati,
- dalla concentrazione di calcio (e magnesio),
- dall'aumento del pH,
- dalla temperatura: l'aumento di temperatura decompone i bicarbonati e diminuisce la solubilità del CaCO_3

In presenza di un deposito la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio è notevolmente ridotta dall'ostacolo alla diffusione dell'ossigeno.

Per la formazione di un deposito calcareo occorre che la quantità di ioni Ca^{2+} e CO_3^{2-} superino il prodotto di solubilità del CaCO_3 solido, altrimenti l'acqua risulta aggressiva. Da qui si evince che è bene che l'acqua debba avere un leggero grado di sovrasaturazione in CaCO_3 . A tal proposito risulta utile ricorrere all'indice di Langelier o indice di saturazione definito come:

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s \quad 4.3$$

dove pH rappresenta il pH effettivo dell'acqua, e pH_s rappresenta il pH di saturazione, ossia quello che essa dovrebbe avere se si trovasse all'equilibrio con il corpo di fondo costituito da CaCO_3 solido.

Se $I_L > 0$ l'acqua è incrostante, e porta alla precipitazione dei minerali, se $I_L < 0$ essa è aggressiva.

I termini aggressiva e corrosiva riferiti ad un'acqua non sono affatto equivalenti, infatti è corrosiva un'acqua che provoca l'attacco delle superfici metalliche, mentre l'acqua aggressiva ha il potere di disciogliere il carbonato di calcio. Queste due caratteristiche si trovano spesso riunite in una stessa acqua, ma non sempre. Un esempio tipico è quello dell'acqua di mare, fortemente corrosiva verso le leghe ferrose, ma non aggressiva nei riguardi del calcare.

L'indice I_L è essenzialmente una quantità termodinamica che indica solo la tendenza e non la velocità. Perciò, non spiegherà la sovrasaturazione imprevedibile di CaCO_3 , o il tempo richiesto a far precipitare un film protettivo. Inoltre, potrebbero depositare altri ioni disciolti e alterare anche la capacità e la velocità della deposizione di CaCO_3 .

4.7 Deposizione minerale indotta

Durante il processo di corrosione del ferro in ambiente marino a pH neutro i processi catodici coinvolti sono la riduzione dell'ossigeno che consuma ossigeno disciolto producendo ossidrili:



E il processo in cui viene prodotto idrogeno gassoso dalla riduzione dell'acqua quando si raggiungono potenziali molto negativi:



La produzione di questi ioni ossidrili provoca un aumento locale del pH dell'elettrolita in prossimità della superficie del metallo che può portare alla precipitazione di sali insolubili come CaCO_3 e Mg(OH)_2 , processi che possono essere descritti dalle seguenti reazioni:



Queste reazioni provocano la formazione di un deposito sulla superficie del metallo. In letteratura c'è accordo comune sul fatto che il carbonato di calcio precipita a un pH alcalino più basso rispetto al pH in cui precipita l'idrossido di magnesio. Questa affermazione può essere confermata dai calcoli sul pH che verranno presentati di seguito.

Il pH in cui precipita il carbonato di calcio può essere calcolato dalla costante del prodotto di solubilità $K_{ps}(\text{CaCO}_3)$

$$K_{ps}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3.8 \times 10^{-9} \quad \text{a } 20^\circ\text{C} \quad 4.9$$

$$\text{Con } [\text{Ca}^{2+}] = 0,412 \frac{\text{g}}{1000\text{g}} = 0.01 \text{ M} \quad 4.10$$

Quindi, la concentrazione di $[\text{CO}_3^{2-}]$ quando il carbonato di calcio comincia a precipitare, può essere calcolata nel modo seguente:

$$\text{Con } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}(\text{CaCO}_3)}{[\text{Ca}^{2+}]} = 3,8 \times 10^{-7} \text{ M} \quad 4.11$$

La concentrazione di OH^- richiesta per la precipitazione del carbonato di calcio può essere determinata come spiegato di seguito. La precipitazione di carbonato di calcio avviene quando si è formato $[\text{CO}_3^{2-}]$ in base alla reazione (4.6) dove la concentrazione stechiometrica di OH^- diviene uguale alla concentrazione di $[\text{CO}_3^{2-}]$. Quindi la concentrazione di OH^- deve essere:

$$[\text{OH}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = 3.8 \times 10^{-7} \text{ M} \quad 4.12$$

Infine, il pH dell'acqua di mare all'inizio della precipitazione può essere calcolato dalla costante di dissociazione dell'acqua $K(\text{H}_2\text{O})$

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14} \quad 4.13$$

Da cui

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = 2.63 \times 10^{-8} \text{ M} \quad 4.14$$

Quindi il pH, quando il carbonato di calcio comincia a precipitare, è:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 7.58 \quad 4.15$$

Questi risultati sembrano mostrare che il carbonato di calcio è già prontamente precipitato nell'acqua di mare senza l'aiuto della protezione catodica. Comunque, con valori differenti dei coefficienti di attività, i calcoli portano a un pH di 8.7 per la precipitazione del carbonato di calcio, valore che risulta più coerente con quello che accade nella pratica.

In maniera simile, per precipitare $\text{Mg}(\text{OH})_2$ con la costante del prodotto di solubilità $K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ pari a:

$$K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 6 \times 10^{-10} \quad 4.16$$

E con una concentrazione di $[\text{Mg}^{2+}] = 1,29 \frac{\text{g}}{1000\text{g}} = 0.053 \text{ M}$ è richiesto un più alto pH confrontandolo con quello necessario affinché avvenga la precipitazione del carbonato di calcio. L'idrossido di magnesio precipita secondo la (4.8) con

$$K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \times 10^{-10} \quad 4.17$$

Quindi la concentrazione di OH^- quando precipita l'idrossido di magnesio può essere calcolata dal prodotto di solubilità $K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ nel seguente modo:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{\text{ps}}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \times 10^{-10}}{5.3 \times 10^{-2}}} = 1.06 \times 10^{-4} \text{ M} \quad 4.18$$

La concentrazione $[\text{H}^+]$ all'inizio della precipitazione dell'idrossido di magnesio sarà:

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,06 \times 10^{-4}} \approx 10^{-10} \text{ M} \quad 4.19$$

Quindi il pH per la precipitazione dell'idrossido di magnesio è intorno a 10. [15]

Calcoli effettuati indicano valori di pH di circa 11 in condizioni limite di diffusione di ossigeno e senza sviluppo di idrogeno, mentre se si sviluppa idrogeno, in condizioni di sovrapprotezione, si raggiunge anche un pH di 12. [14]

Nell'acqua di mare i carbonati e i bicarbonati sono in equilibrio e un aumento del pH aumenta il rapporto carbonati/bicarbonati. In tal modo si raggiunge il prodotto di solubilità dei carbonati che precipitano sulla struttura. Teoricamente il prodotto di solubilità del carbonato di calcio si raggiunge a pH relativamente bassi, compresi tra 8-8,7, ma la precipitazione si produce a pH più elevati, superiori a 10, per fenomeni di sovrasaturazione. Infatti, l'acqua di mare, per la sua forza ionica, può tenere in soluzione il carbonato di calcio in concentrazioni 3-6 volte maggiori rispetto a quella di saturazione. [14]

4.8 Caratteristiche del deposito calcareo

La formazione del deposito calcareo su acciaio protetto catodicamente in acqua di mare è controllata dal pH all'interfaccia metallo-acqua. Ogni fattore, che altera il pH all'interfaccia, condizionerà la formazione del deposito calcareo, come ad esempio la *temperatura*, infatti il pH all'interfaccia a un dato potenziale è più alto a 3 °C rispetto a 25 °C.

Poiché $Mg(OH)_2$ è favorito a valori alti di pH, la velocità di Ca/Mg di depositarsi è più lenta alle basse temperature. Si forma minor deposito a temperature <10 °C a causa dell'inibizione del magnesio. La calcite è la fase predominante del carbonato di calcio, $CaCO_3$, alle basse temperature, e il magnesio inibisce la deposizione della calcite sia nella fase di nucleazione che di crescita dei cristalli. Mentre a temperature più alte, la fase stabile del carbonato di calcio è l'aragonite, la quale, è sempre un minerale costituito da $CaCO_3$, come la calcite, ma ha una struttura cristallina diversa, perciò l'aragonite e la calcite sono due polimorfi del carbonato di calcio e il magnesio inibisce la nucleazione ma non la crescita dei cristalli dell'aragonite. [16]

Poiché il campo di stabilità di questi polimorfi dipende anche dalla *pressione*, l'aragonite è stabile solo alle pressioni molto elevate mentre a pressioni più basse è stabile la calcite. La maggior parte dell'aragonite che si trova in natura si forma però a bassa pressione, al di fuori del proprio campo di stabilità e la cristallizzazione stabile è dovuta ad altri fattori come la presenza di ioni di Mg, di cui il mare è ricco, che favorisce la crescita cristallina dell'aragonite anziché della calcite, e dal grado di sovrasaturazione dell'acqua.

Inoltre, l'aragonite ha una maggiore densità, dovuta alla maggiore coordinazione del calcio, e a differenza della calcite è difficilmente sfaldabile, ovvero meno tendente a dividersi parallelamente ai piani cristallografici. [17]

Il pH dipende anche dalla *densità di corrente applicata*. Aumentando quest'ultima aumenta anche il contenuto di magnesio. La densità di corrente e la durata dell'applicazione devono essere ottimizzate per ottenere un deposito poco solubile, poco poroso e sufficientemente spesso. Densità elevate, superiori a 1000 mA/m², per tempi brevi consentono di ottenere depositi porosi. [18]

La porosità risulta minima quando il tenore di $CaCO_3$ e $Mg(OH)_2$ sono uguali. Inoltre la solubilità del deposito risulta inferiore se aumenta il rapporto tra $CaCO_3$ e $Mg(OH)_2$, ossia diminuisce la densità di corrente applicata. Per densità minori di 200 mA/m² si ottiene un deposito duro, fortemente aderente e insolubile, ma sono necessari tempi lunghi per la sua formazione. D'altra parte, ad una densità pari a 1000 mA/m² i tempi diminuiscono ma in questo modo il deposito ottenuto risulta poco compatto e più solubile perché ricco di $Mg(OH)_2$.

Un valore di 500 mA/m² è ritenuto ottimale sia in termini di tempi di formazione sia di qualità del deposito.

Considerando il potenziale anziché la corrente, è possibile ottenere un ottimo deposito calcareo imponendo potenziali iniziali pari a -850 mV oppure -1 V. [19]

Risultati accettabili si otterrebbero anche a valori di potenziali maggiori: a -0,70 V, la velocità di corrosione risulta diminuita di alcune decine di volte. Tale soluzione prolungherebbe la vita dell'opera oltre la sua vita produttiva.

5 Realizzazione della stazione di lavoro

5.1 Introduzione

L'obiettivo della sperimentazione è stato quello di valutare la formazione dello strato minerale sulla superficie del metallo posto in acqua di mare, in modo tale da individuare le condizioni ideali tali da fornire uno strato protettivo che diminuisca la riduzione dell'ossigeno.

Per lo studio sono state realizzate tre celle elettrochimiche: due con una configurazione a tre elettrodi, la terza con più elettrodi di lavoro.

Gli esperimenti sono stati analizzati tramite la misurazione dei potenziali e delle correnti che si sviluppano sulla superficie del metallo quando è attivato un sistema di protezione catodica. Successivamente sono state eseguite, a temperatura ambiente, polarizzazioni potenziodinamiche, polarizzazioni potenziostatiche e misure di impedenza elettrochimica EIS, utilizzando acqua di mare naturale a pH neutro.

In questo capitolo, verranno trattate in dettaglio le scelte progettuali e le fasi esecutive che hanno portato alla realizzazione della stazione di lavoro utilizzata per la realizzazione dell'esperimento.

5.2 Prima cella

Il primo esperimento ha la classica configurazione di una cella elettrochimica a tre elettrodi.

5.2.1 Preparazione dei campioni

L'elettrodo di lavoro è costituito da una lamina di acciaio al carbonio di dimensioni 10 x 4 cm (superficie totale esposta di 80 cm²), precedentemente sottoposta a decapaggio in una soluzione di acido cloridrico al 15% per circa 60 minuti, per eliminare lo strato di ossido nero (calamina) formatosi durante i processi siderurgici a caldo.

Per l'interconnessione tra la lamina e il potenziostato, a essa, è stato saldato un cavo elettrico rivestito da una guaina in silicone, capace di garantire buone condizioni di lavoro anche sott'acqua. La saldatura è stata poi isolata con una resina epossidica nera.



Figura 5.1 Foto della superficie della lamina

5.2.2 Elettrodo di riferimento

In questo caso si è utilizzato l'elettrodo a calomelano saturo (SCE), caratterizzato da un potenziale ben noto e stabile, indipendentemente dall'intensità di corrente che attraversa la cella e dalla composizione della soluzione in cui viene immerso. Il potenziale è pari a + 0,241 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno, così da permettere il riconoscimento e il controllo del potenziale dell'elettrodo di lavoro. L'elettrodo è formato da un tubo contenente mercurio liquido, calomelano (Hg_2Cl_2) e cloruro di potassio (KCl), inserito in un altro tubo contenente una soluzione satura di KCl. Vi è un piccolo foro che collega entrambi i tubi e un setto poroso che funge da ponte salino.

5.2.3 Strumento di acquisizione dati

Per ottenere i dati della sperimentazione si è utilizzato un avanzato strumento di misura, costituito da un'unità di acquisizione multicanale (mod. 34901 Agilent Technologies) che permette di monitorare grandezze fisiche come temperatura, differenze di potenziale, correnti, ecc. Tramite l'utilizzo di un software, l'unità si interfaccia con un computer in cui vengono registrati i dati su files per la successiva elaborazione.

All'interno di ogni modulo è presente una serie di morsetti elettrici: ogni coppia di morsetti corrisponde ad un canale. Ogni canale è costituito da un morsetto di ingresso (identificato con la lettera H) e da un morsetto di uscita (identificato con la lettera L). Una volta collegati i canali provenienti dagli elettrodi, ogni modulo è stato inserito all'interno di uno slot all'interno dell'unità di acquisizione collegata al computer.



Figura 5.2 Unità di acquisizione dati Agilent 34970A

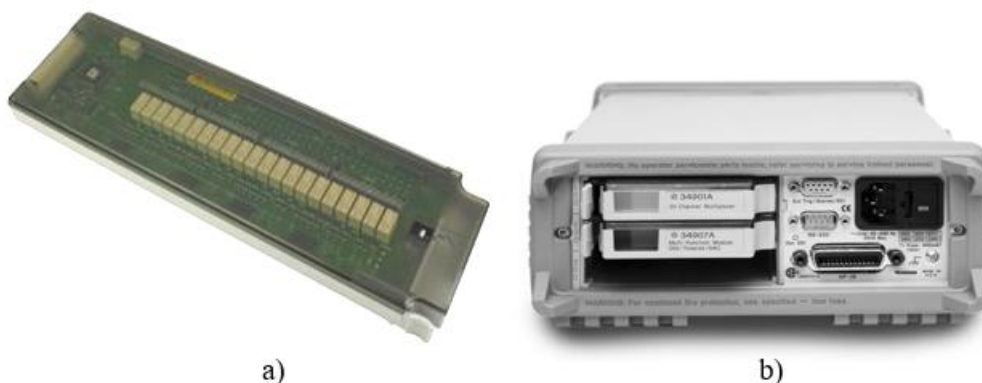


Figura 5.3 a) Modulo Multiplexer Mod. 34901; b) Slot di inserimento dei moduli all'interno dell'unità di acquisizione dati.

5.2.4 Realizzazione della cella

La cella è costituita da un contenitore in polipropilene di 27 cm di diametro e altezza pari a 32 cm, con una capacità volumetrica di circa 10 L, in cui è stato montato un supporto in PVC per alloggiare gli elettrodi necessari a ottenere la configurazione di una cella elettrochimica a tre elettrodi, costituita dall'elettrodo di lavoro, da un elettrodo di riferimento a calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs SHE) e da un contro elettrodo costituito da una spirale in titanio attivato, i quali sono stati collegati al potenziostato (mod. 2049 Amel).



Figura 5.4 Potenziostato mod. 2049 Amel

Questo contenitore è stato riempito per ogni prova con acqua di mare naturale prelevata nel mar Adriatico nella zona di Ancona. La movimentazione dell'acqua all'interno della cella è garantita da una pala in vetro immersa nella soluzione azionata da un motore che ne regola la velocità di rotazione. La prova si è svolta a temperatura ambiente di circa 25°C.

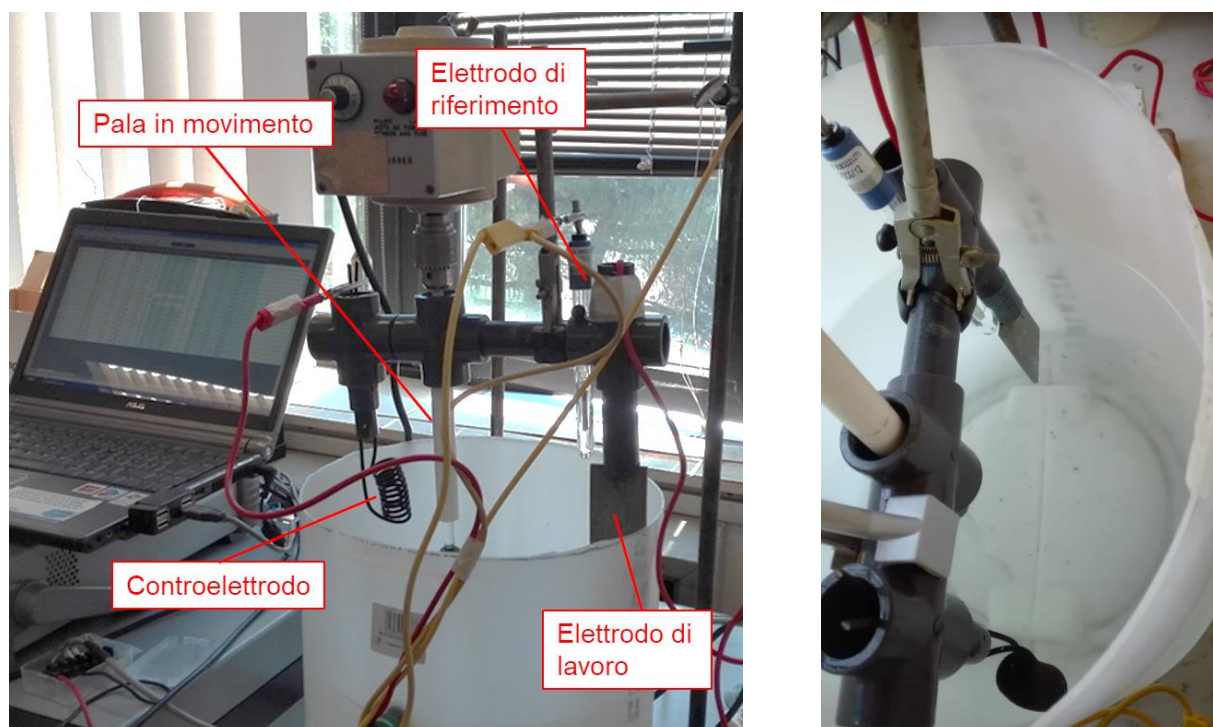


Figura 5.5 Cella elettrochimica 1

5.2.5 Prove eseguite

Prima di iniziare le prove di deposizione minerale indotta sulla lamina, sono state effettuate delle prove potenziodinamiche in modo da controllare la sua caratteristica catodica nelle condizioni idrodinamiche di prova, determinate dalla pala di vetro rotante.

La polarizzazione è stata effettuata partendo da 5 mV al di sopra del potenziale di libera corrosione fino ad arrivare a un potenziale finale di -1,4 V, che permettesse di registrare il tratto di curva dello sviluppo di idrogeno. con una velocità di scansione di 0,5 mV/s. La superficie esposta del campione all'acqua di mare è pari a 80 cm².

Con questa cella sono state effettuate successivamente due differenti prove di deposizione minerale: la prima con una durata complessiva di 7 giorni e la seconda di 14 giorni.

In entrambe, non appena la lamina è stata immersa nella soluzione di prova costituita da acqua di mare naturale, è stata subito portata in protezione catodica al potenziale di -0,85 V, per evitare la formazione di ruggine sulla sua superficie, che avrebbe potuto ostacolare la successiva deposizione minerale. Successivamente il potenziale è stato diminuito gradualmente fino a -1,00 V, condizione in cui a occhio nudo non è stato possibile osservare bolle di idrogeno gassoso. La scelta di questo potenziale è emersa dai risultati ottenuti nelle sperimentazioni precedenti, che hanno mostrato che a potenziali di polarizzazione più negativi il deposito formato non risultava omogeneo e meccanicamente stabile. Quindi si è scelto di mantenere costante per tutta la durata della prova questo potenziale in modo da valutare se il deposito minerale ottenuto potesse risultare meccanicamente più stabile e coeso alla superficie del metallo.

Per la prima prova lo strumento di misura, nella fase iniziale, è stato mantenuto a intervalli di registrazione di 3 secondi per 20 minuti, successivamente è stato cambiato a 1 minuto per 5 ore, ed è stato mantenuto a intervalli di 10 minuti per il resto dei 7 giorni.

Per la seconda prova l'intervallo di acquisizione è stato fissato a 3 secondi per le prime 3 ore, dopodiché il monitoraggio è stato mantenuto a un intervallo di 10 minuti per 14 giorni.

5.3 Seconda cella

La seconda cella ha una configurazione a tre elettrodi, in cui l'elettrodo di lavoro è costituito da un elettrodo a disco rotante, (Rotating Disk Electrode, RDE) che è un particolare elettrodo di lavoro, il quale, durante l'esecuzione delle prove elettrochimiche, ruota a un numero di giri/minuto (rpm) regolabili, attraverso un motore elettrico, all'interno della soluzione in cui è immerso, consentendo di avere una "condizione idrodinamica controllata" con cui si è cercato di riprodurre le condizioni della cella con la lamina.

5.3.1 Rotating Disk Electrode

Sul disco dell'elettrodo è presente dapprima un flusso assiale seguito poi da quello radiale che permette un continuo ricambio di soluzione in tutti i punti dell'elettrodo (Figura 5.4). La superficie è quindi in maniera uniforme accessibile alle reazioni delle specie in gioco. L'RDE opera secondo un flusso laminare per un numero di Reynold $Re < 1,7 \times 10^5$, mentre secondo un flusso turbolento se $Re > 3,5 \times 10^5$ e il flusso risulta di transizione per i valori compresi tra essi. Per l'RDE in letteratura la correlazione ottenuta per il trasporto di massa laminare è data da Levich:

$$Sh = 0,621 \cdot Re^{0,5} \cdot Sc^{0,33}$$

5.1

Dove Sh rappresenta il numero di Sherwood che definisce la velocità di trasferimento di massa e Sc il numero di Schmidt che quantifica una relazione tra il coefficiente di diffusione D e la viscosità cinematica ν .

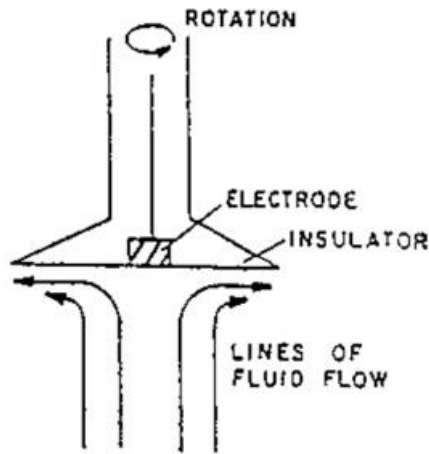


Figura 5.6 Sezione trasversale dell'elettrodo rotante

La densità di corrente limite è quindi data da:

$$i_L = 0,621 nFD^{2/3} C_b \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

Dove

5.2

- n è il numero di elettroni trasferiti quando metà della reazione è completata una sola volta;
- F è la costante di Faraday;
- D è il coefficiente di diffusione per la specie che reagisce in cm^2/s ;
- C_b è la concentrazione al bulk della specie che reagisce in mol/cm^3 ;
- ν è la viscosità cinematica in cm^2/s ;
- ω è la velocità angolare in rad/s . [20]

Se invece la velocità angolare viene espressa in rpm la densità di corrente limite diviene [21]:

$$i_L = 0,201 nFD^{2/3} C_b \nu^{-1/6} \omega^{1/2}$$

5.3

Quindi se la velocità di corrosione è determinata dal trasporto di massa dell'ossigeno alla superficie dell'elettrodo per sostenere la riduzione dell'ossigeno, allora la velocità di corrosione aumenterà in funzione della velocità angolare elevata alla $1/2$ ($\omega^{1/2}$) e linearmente con la concentrazione di ossigeno disciolto.

Per evitare il moto turbolento, la cella in cui viene inserito l'elettrodo rotante deve avere forma cilindrica e avere un volume più grande possibile e in aggiunta l'RDE deve essere inserito al centro.

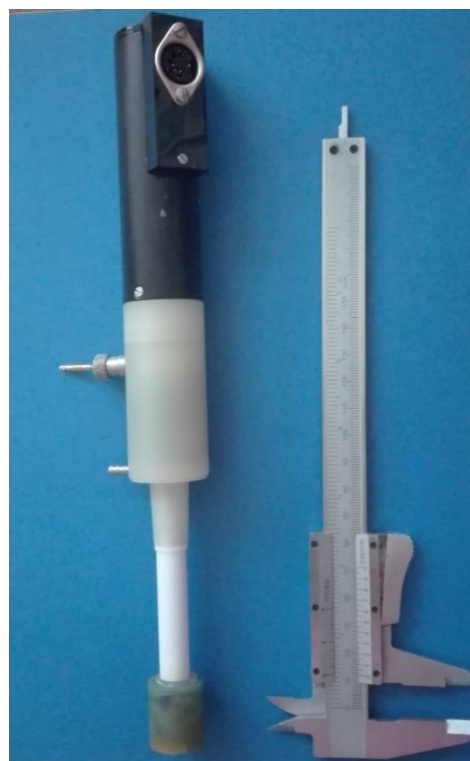
Da questa espressione, è possibile ricavare un valore indicativo del numero di giri da imporre all'RDE per poter replicare le condizioni della prima cella, usata come riferimento, conoscendo la corrente limite ottenuta da quest'ultima.

5.3.2 Preparazione dei campioni

Il campione utilizzato per questa sperimentazione è costituito da un cilindro di acciaio al carbonio, di diametro $\varnothing = 18$ mm (superficie totale esposta di $2,54$ cm²) inglobato in una resina, su cui è stato realizzato un foro filettato per essere collegato al corpo dell'RDE. La superficie del campione è stata poi lucidata alle lappatrici con una carta abrasiva da 1200 grit.



a)



b)

Figura 5.7 a) Foto della superficie del campione b) RDE con campione montato

5.3.3 Realizzazione della cella

Per ogni prova di polarizzazione potenziodinamica è stato riempito un becher, con una capacità volumetrica di 800 mL, di acqua di mare naturale in cui sono stati inseriti l'elettrodo di lavoro, ovvero l'RDE, un elettrodo di riferimento SCE e un contro elettrodo costituito da un anello di titanio attivato, in modo da ottenere ancora una volta una tipica cella elettrochimica a tre elettrodi. Gli elettrodi della cella elettrochimica sono stati tutti collegati al potenziostato Gamry Reference 600, per effettuare le prove potenziodinamiche facendo ruotare l'RDE a diversi rpm: 0, 40, 50, 60, 70, 80, 1100 e 1400 rpm.

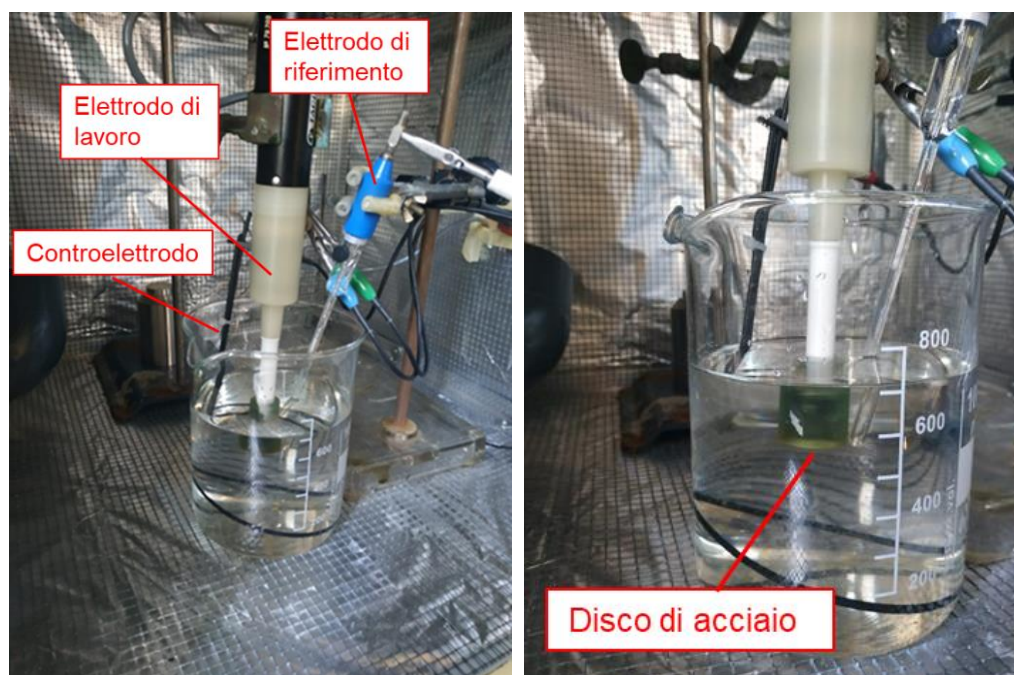


Figura 5.8 Cella elettrochimica 2

5.3.4 Prove eseguite

I parametri utilizzati per le prove di polarizzazione potenziodinamica sono gli stessi utilizzati per la prima cella (Paragrafo 5.2.5). La superficie esposta del campione all'acqua di mare è pari a 2,54 cm².

In una prima serie di esperimenti, gli rpm impostati per le prove effettuate con l'RDE sono stati scelti, in base ai valori ricavati dai calcoli effettuati, in modo da ottenere una curva catodica il più possibile simile a quella ottenuta nelle condizioni di prova della cella elettrochimica 1, che è quella di riferimento per la deposizione minerale indotta sulla lamina.

5.4 Terza cella

Per la terza prova si è scelto di adottare più elettrodi di lavoro, quindi di non avere un solo campione, bensì n campioni, ognuno isolato elettricamente dagli altri per garantire un funzionamento autonomo, in modo da poter vedere come si evolve il deposito calcareo nel corso di 14 giorni, estraendo man mano i campioni.

Per ottenere una cella elettrochimica con la classica “configurazione a tre elettrodi”, sono stati installati otto catodi di acciaio che costituivano un unico elettrodo di lavoro, con collegamenti elettrici separati per la misura delle correnti parziali, e otto elettrodi di riferimento (uno in corrispondenza di ciascun catodo), di cui uno SCE ($E=+0,241$ V vs SHE) e sette rame/solfato di rame (Cu/CuSO₄, CSE, $+0,318$ V vs SHE); infine è stato installato al centro del contenitore un controelettrodo costituito da una spirale in titanio attivato (anodo a corrente impressa).

5.4.1 Preparazione dei campioni

Per la prova, sono stati previsti 8 campioni, i quali sono stati ricavati da tondini di acciaio precedentemente torniti e troncati in modo da ottenere dei provini cilindrici aventi diametro $\varnothing = 40$ mm (superficie totale esposta di 10,75 cm²) e altezza pari a 10 mm.

La composizione dell'acciaio è riportata in Tabella 5.1

Tabella 5.1 Composizione chimica dell'acciaio utilizzato per i campioni

%Mn	%C	%Cu	%Si	%Cr	%S	%Ni	%Pb	%Sn	%Co	%Mo	%Nb
1.44	0.316	0.174	0.099	0.0978	0.0958	0.0879	0,042	0.013	<0,01	0.0055	0.0029

Successivamente i campioni sono stati inglobati in una resina epossidica, con una superficie metallica esposta di 10,75 cm² ed è stato ricavato un foro in cui avvitare una barra filettata, per ottenere il contatto elettrico, in modo da poterli utilizzare come elettrodo di lavoro durante le prove.

I campioni sono stati poi lucidati mediante delle lappatrici utilizzando solamente una carta abrasiva di 800 grit, poiché nella pratica la finitura delle strutture off-shore risulta piuttosto grossolana.

Successivamente è stata realizzata una gola tra il campione e la resina, in cui è stato steso una resina bicomponente trasparente per evitare che si verifichi la corrosione interstiziale tra la superficie del campione e la resina epossidica.

Infine, è stata avvitata, su ogni campione, una barra filettata rivestita da un tubo in polietilene e per garantire la tenuta il collegamento è stato sigillato mediante la stessa resina bicomponente.

5.4.2 Elettrodi di riferimento

L'obiettivo della sperimentazione prevede la misura dei potenziali e delle correnti per ogni elemento d'acciaio, in maniera tale da valutare il deposito nel tempo. A tal fine è stato realizzato un sistema costituito da 8 elettrodi di riferimento, di cui 7 al rame/solfato di rame (CSE, +0,318 V vs SHE) e uno al calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs SHE), posto sull'ottavo campione W8, l'ultimo che sarà prelevato.

Per la realizzazione di un singolo elettrodo sono stati utilizzati i seguenti materiali:

- Contenitore di plastica cilindrico costituito da un tubo in polietilene di diametro esterno 8 mm;
- Soluzione di solfato di rame satura;
- Setaccio molecolare;
- Filo di rame di lunghezza 5cm;
- N.2 tappi in silicone.

Al termine delle fasi realizzative è stato eseguito un test di verifica per garantire il corretto funzionamento degli elettrodi, andando a misurare la differenza di potenziale tra gli elettrodi rame/solfato di rame e l'elettrodo al calomelano saturo, che invece è commerciale.

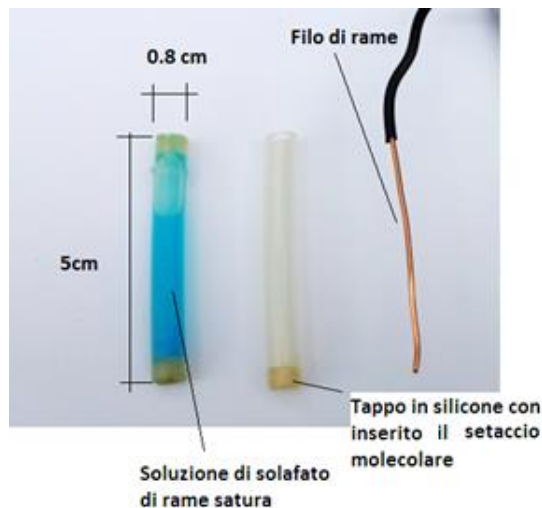


Figura 5.9 Componenti costruttivi dell'elettrodo CSE rame/solfato di rame saturo. [10]

5.4.3 Costruzione del quadro elettrico

Il mezzo necessario per la connessione tra il dispositivo d'acquisizione dati di potenziali e correnti (mod. 34901 Agilent Technologies) e la stazione di misura è il quadro elettrico.

Per la realizzazione del quadro è stata utilizzata una scheda forata su cui sono state montate due serie di morsetti elettrici:

- una è servita per l'inserimento dei cavi provenienti dagli elettrodi di riferimento
- una è servita per i cavi provenienti dagli elementi d'acciaio dagli elettrodi.

La misura della corrente è stata effettuata facendo circolare la corrente di un singolo elemento all'interno di una resistenza elettrica calibrata di shunt di 1ohm e misurando la differenza di potenziale ai capi, così da ricavare il valore della corrente. Le correnti, una volta passate attraverso le resistenze di shunt sono state cortocircuitate in un contatto elettrico comune che verrà poi collegato al potenziostato.

La misura sul potenziale di un elemento d'acciaio viene effettuata direttamente dallo strumento, misurando la differenza di tensione tra il terminale dell'elettrodo di riferimento e dell'elemento d'acciaio corrispondente. Per la lettura delle tensioni, ai capi delle resistenze di shunt e delle differenze di potenziale degli elementi metallici con i rispettivi elettrodi di riferimento, sono stati utilizzati dei pettini che collegati a dei cavi multipolari schermati hanno permesso la trasmissione dei segnali allo strumento di acquisizione dati (si rimanda al paragrafo successivo).

5.4.4 Strumento di acquisizione dati

Il modulo multiplexer (Figura 5.3 a) è il dispositivo su cui sono stati collegati tutti i cavi multipolari provenienti dal quadro elettrico.

Per la misurazione della corrente dello *i*-esimo elemento metallico, è stato prelevato il segnale dal capo di ingresso della resistenza di shunt corrispondente e portato al morsetto H di un canale del modulo; l'altro capo della stessa resistenza è stato collegato al morsetto L dello stesso canale.

Per la misurazione dei potenziali: al morsetto H di uno specifico canale è stato collegato l'elemento metallico mentre al morsetto L il rispettivo elettrodo di riferimento. Una volta che tutti i canali sono stati collegati ogni modulo è stato inserito all'interno di uno slot (Figura 5.3 b) all'interno dell'unità di acquisizione collegata al computer.

5.4.5 Realizzazione della cella

Per la prova è stato utilizzato un contenitore con una capacità volumetrica di circa 25L. Sulla parete del contenitore sono stati fissati simmetricamente gli 8 campioni mediante delle fascette, in prossimità di ogni campione è stato posto un elettrodo di riferimento, sui primi sette quelli rame/solfato di rame sull'ottavo campione quello al calomelano. Nel centro, si è posizionato il controelettrodo costituito da una spirale in titanio attivato. Per garantire la movimentazione dell'acqua all'interno della cella è stata inserita una pala in vetro azionata da un motore che regola la velocità di rotazione dell'acqua. Al potenziostato sono stati collegati: come elettrodo di lavoro il comune proveniente dal quadro elettrico, l'elettrodo al calomelano al riferimento e la spirale di titanio attivato al controelettrodo. A questo punto il contenitore è stato riempito con acqua di mare naturale prelevata nel mar Adriatico nella zona di Ancona, e contemporaneamente venivano monitorati sia i valori di potenziale che di correnti elettriche dei vari elementi. La prova si è svolta a temperatura ambiente di circa 25°C.

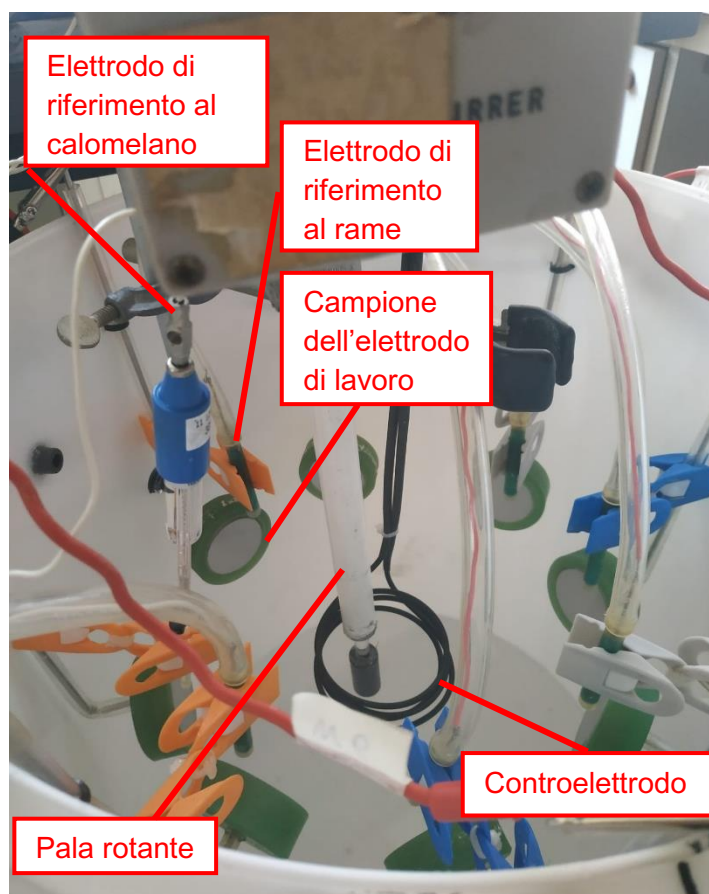


Figura 5.10 Cella elettrochimica 3

5.4.6 Prove eseguite

Prima della prova di deposizione minerale indotta sui campioni, è stata effettuata una prova potenziodinamica su un campione analogo a quelli usati nella prova, ma privo di deposito, W0, per controllare la caratteristica catodica nelle condizioni idrodinamiche della cella, determinate dalla pala di vetro rotante, imponendo gli stessi parametri utilizzati per la prima cella (Paragrafo 5.2.5). La superficie esposta del campione alla soluzione di prova è pari a 10,75 cm².

La prova di deposizione minerale è stata effettuata impostando la polarizzazione a -1,0 V vs SCE per il solo catodo a cui era associato l'elettrodo di riferimento a calomelano; pertanto, gli altri elettrodi di riferimento CSE, posti in corrispondenza dei rimanenti sette catodi, sono stati utilizzati per verificare che questi ultimi si mantenessero a $-1,0 \pm 0,01$ V vs SCE. In questo modo non è stato realizzato un singolo sistema di polarizzazione catodica, ma otto linee parallele di polarizzazione catodica governate da un unico anodo, così da valutare sia la corrente totale che passava nel circuito del potenziostato sia quella parziale che passava nei singoli catodi, attraverso delle resistenze di shunt. La realizzazione di questo sistema, costituito da più catodi, è stata inoltre utilizzata al fine di poter osservare e analizzare la crescita del deposito minerale indotto nel corso del tempo di tutta la prova, estraendo in modo progressivo, a tempi prestabiliti, riportati in Tabella 5.2.

Tabella 5.2 Tempo di permanenza dei campioni nella cella

CAMPIONI	TEMPO DALL'ATTIVAZIONE
W1	20 h
W2	27 h
W3	48 h
W4	5 gg
W5	7 gg
W6	9 gg
W7	12 gg
W8	14 gg

Nella fase iniziale di questo esperimento, non appena immersi in acqua di mare, i campioni di acciaio sono stati subito portati in condizioni di “prevenzione catodica” al potenziale di -0,85 V vs SCE, per evitare la formazione di ruggine sulla loro superficie, che avrebbe potuto perturbare la successiva deposizione minerale. Successivamente il potenziale è stato poi diminuito gradualmente fino a -1,0 V vs SCE. Si è scelto di mantenere costante per tutta la durata della prova questo potenziale in modo da valutare la crescita del deposito minerale nel tempo e se tale deposito, così ottenuto, ai differenti tempi stabiliti, potesse risultare meccanicamente più stabile e coeso alla superficie del metallo. La durata totale della prova è stata di circa 14 giorni.

Lo strumento di misura è stato mantenuto a intervalli di registrazione di 5 secondi per circa 1 ora dall'avviamento della prova. Il monitoraggio è stato eseguito per i successivi 14 giorni dall'attivazione, a intervalli di acquisizione di 10 minuti, ma è stato cambiato a 5 secondi ogni volta che si prelevava un campione, per registrare le varie oscillazioni dovute al perturbamento del sistema.

Per studiare l'impedenza di superficie dei depositi ottenuti (quindi il "grado di protezione relativo" dalla corrosione) dei campioni analizzati sono state effettuate delle prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), utilizzando una cella elettrochimica a tre elettrodi costituita dall'elettrodo di lavoro, formato da ogni singolo catodo prelevato dalla cella elettrochimica secondo i tempi riportati in Tabella 5.2, dall'elettrodo di riferimento SCE e da un contro elettrodo costituito da una spirale in titanio attivato. Per effettuare le prove elettrochimiche, gli elettrodi della cella sono stati tutti collegati al potenziostato Gamry Reference 600.

La cella era costituita da un cristallizzatore riempito con circa 800 mL di acqua di mare naturale (Figura 5.11), lasciandolo al potenziale di libera corrosione per 5 minuti, per poi effettuare una misura di impedenza elettrochimica EIS. Questa prova è stata effettuata con un'ampiezza del segnale V_{AC} di 10 mV rms, 5 punti/decade in un intervallo di frequenza tra 100kHz e 10 mHz.

La stessa prova elettrochimica EIS è stata effettuata anche su un campione che non è stato sottoposto a polarizzazione catodica nella cella di Figura 5.10 (0 h di polarizzazione) e quindi privo di deposito minerale sulla sua superficie.

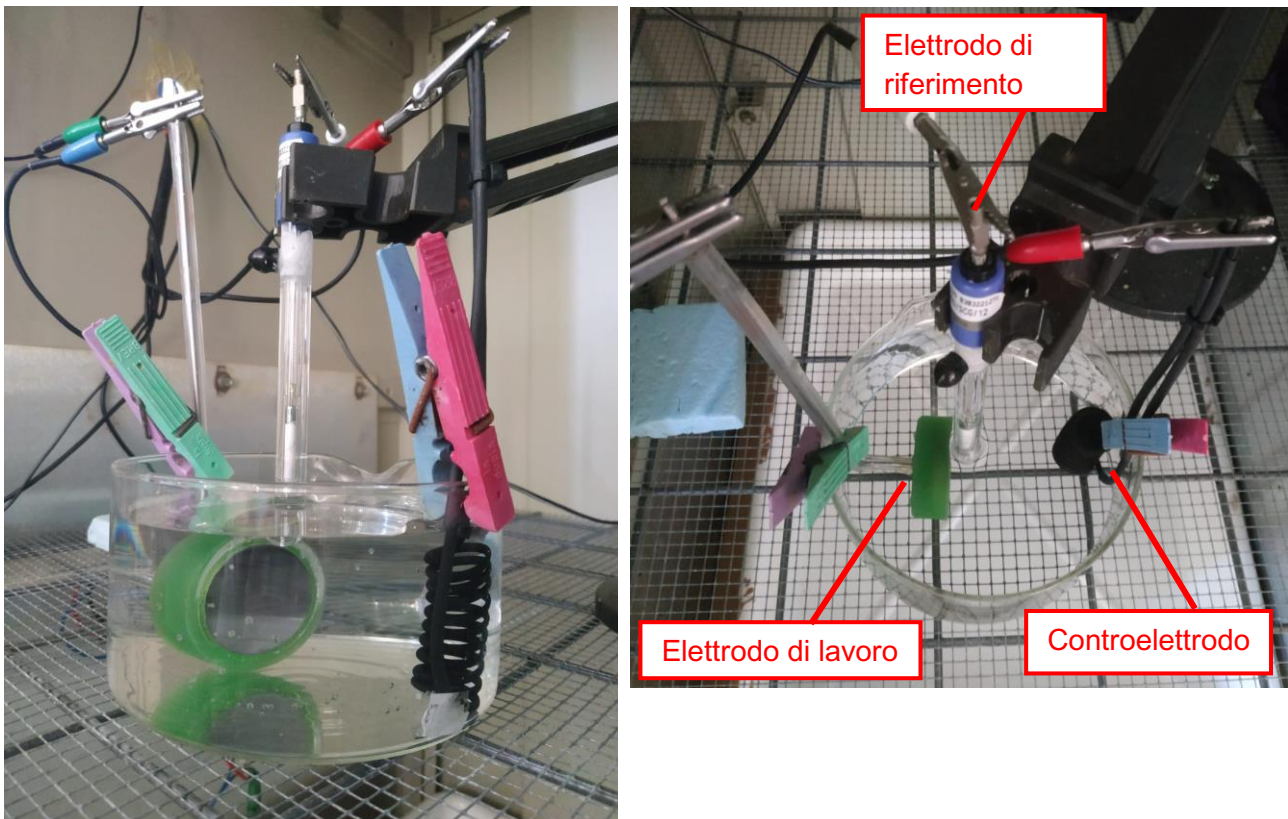


Figura 5.11 Cella elettrochimica per la misurazione dell'EIS sui campioni prelevati

6 Risultati e discussione

In questo capitolo verranno riportati i dati ottenuti dalle prove sperimentali: i risultati sono stati organizzati in una serie di grafici realizzati con EXCEL, che illustrano i valori di potenziale e i valori di densità di corrente ottenuti durante le prove di protezione catodica.

6.1 Curve potenziodinamiche della prima e seconda cella

La Figura 6.1 mostra le curve potenziodinamiche catodiche ottenute registrando la corrente passante tra il catodo (elettrodo di lavoro) e l'anodo (il contro elettrodo) al variare del potenziale assunto dal catodo rispetto all'elettrodo di riferimento SCE, utilizzando una velocità di scansione pari a 0,5 mV/s. Queste prove permettono quindi di comprendere l'andamento della corrente, riportata come densità di corrente su scala logaritmica, in funzione del potenziale assunto dal catodo rispetto all'elettrodo di riferimento.

Con la prima cella elettrochimica, in cui il campione è costituito dalla lamina, è stata registrata la curva (rossa in Figura 6.1) presa come riferimento per la deposizione minerale, dopodiché con la seconda cella sono state registrate le altre curve a diverse velocità di rotazione dell'RDE.

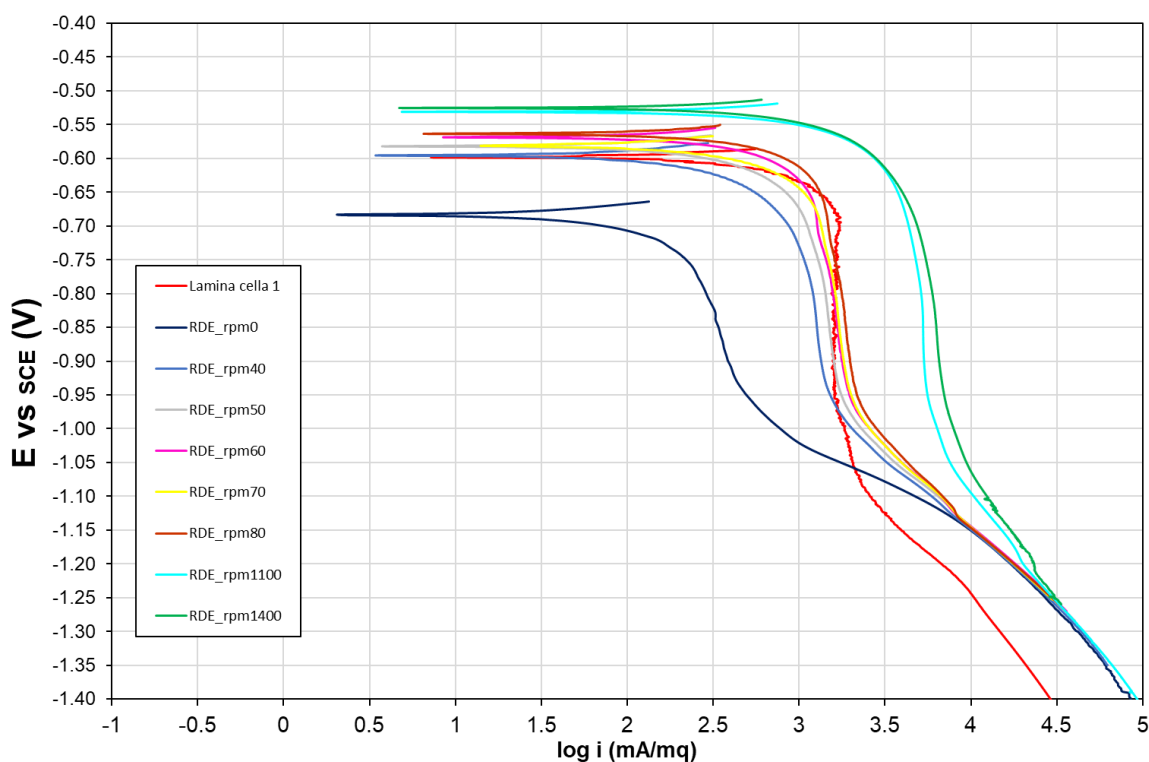


Figura 6.1 Curve potenziodinamiche ottenute sia con la cella elettrochimica 1 che con la 2.

Si può osservare che la curva ottenuta con l'RDE che più si avvicina mediamente alla curva derivata dalla polarizzazione della lamina, è quella con una velocità di rotazione pari a 70 rpm (curva gialla nella Figura 6.1). Quindi, in linea generale, le condizioni idrodinamiche della cella 1 possono essere riprodotte con l'RDE nella cella 2 facendolo ruotare a una velocità di 70 rpm. Sono anche riportate le curve acquisite con velocità nulla (0 rpm) e velocità di 1100 e 1400 rpm.

Per cui, l'RDE permette di controllare la deposizione minerale indotta in condizioni idrodinamiche differenti.

Da un'analisi delle curve rappresentate in Figura 6.1, è possibile osservare un aumento della densità di corrente limite all'aumentare della velocità angolare dell'elettrodo, confermando l'importanza del controllo delle condizioni idrodinamiche sul sistema in esame. Tutte le curve mostrano una variazione di pendenza nell'intorno di -1,00 V, che indica l'inizio del fenomeno di sviluppo di idrogeno gassoso, ottenuto dalla riduzione dell'acqua. Tale fenomeno produce maggiori quantità di idrogeno man mano che il potenziale dell'acciaio vs SCE si sposta verso potenziali più negativi.

6.2 Polarizzazione catodica della prima cella

Una volta stabilite le caratteristiche catodiche dell'acciaio anche dal punto di vista idrodinamico (Figura 6.1), sono stati eseguiti esperimenti di deposizione minerale indotta per polarizzazione catodica nella cella 1 (Figura 5.3) sulla lamina di acciaio a potenziale costante pari a -1,00 V vs SCE.

La Figura 6.2 mostra l'andamento nel tempo delle grandezze elettrochimiche caratteristiche acquisite nella prima prova della durata di circa 7 giorni (165 h). È possibile osservare una progressiva diminuzione della corrente (in grigio, Figura 6.2) fino al raggiungimento di una quasi stazionarietà intorno a 670 μA che si raggiunge dopo 40 h di polarizzazione.

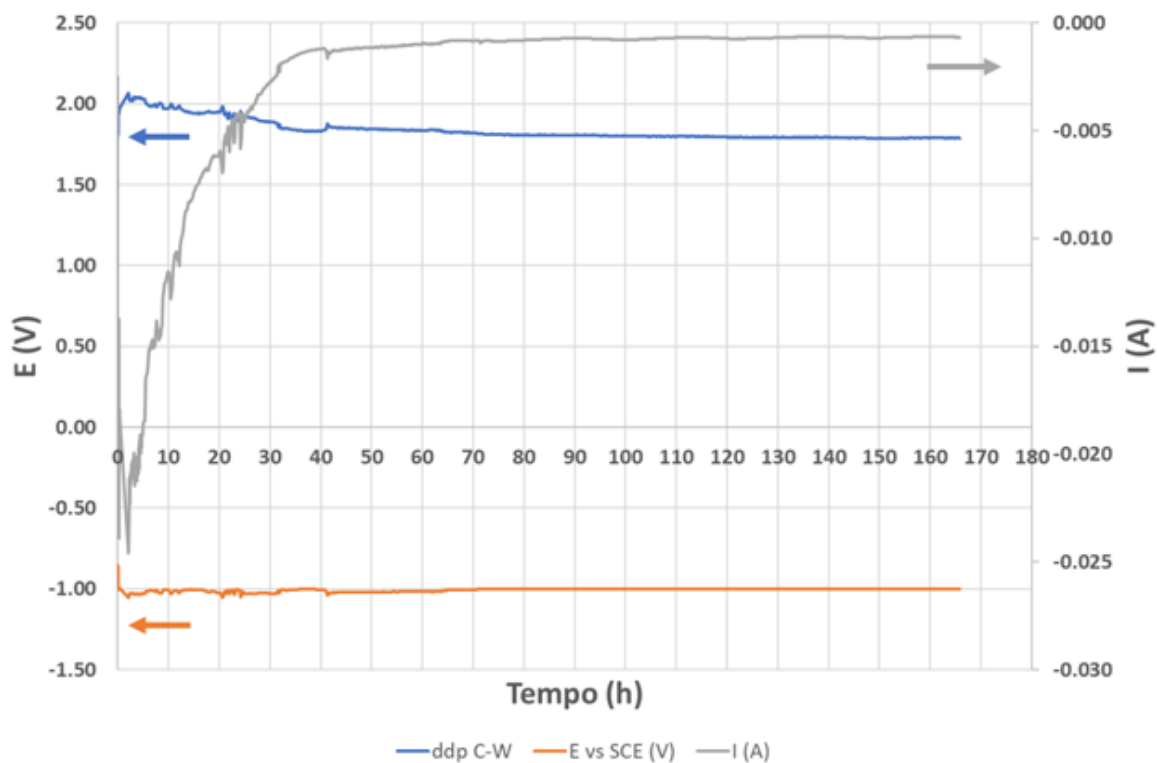
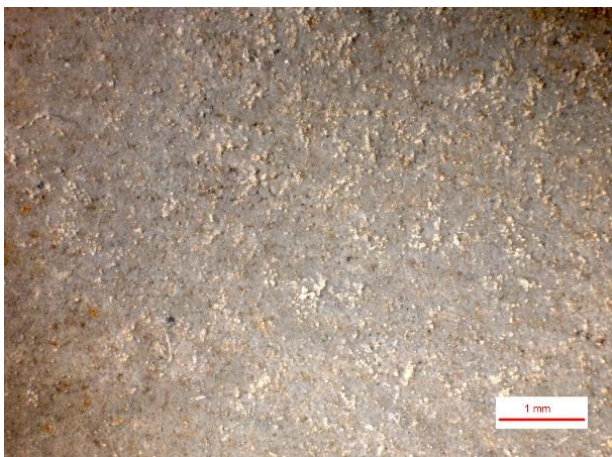


Figura 6.2 Risultati ottenuti dalle prove di polarizzazione della lamina, effettuate per la durata di 7 giorni. Nel diagramma sono rappresentati gli andamenti del potenziale applicato alla lamina di acciaio vs SCE (curva arancione), la corrente (curva in grigio) e la differenza di potenziale (curva in azzurro) tra l'anodo di titanio attivato e il catodo della cella elettrochimica, costituito dalla lamina di acciaio.

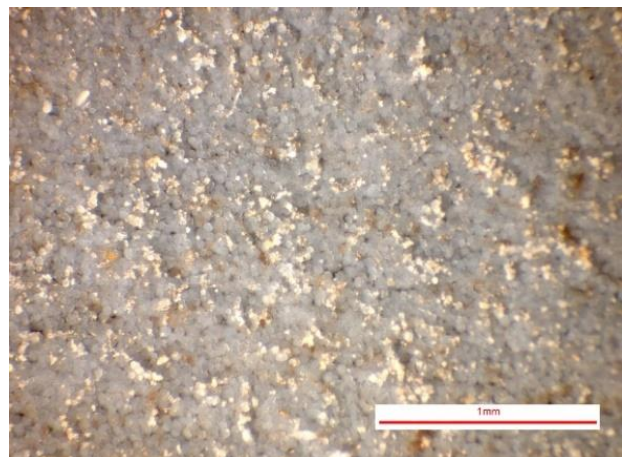
La figura 6.3 mostra la superficie della lamina di acciaio alla fine della sperimentazione, dopo che essa è stata sciacquata con acqua demineralizzata e successivamente asciugata delicatamente con carta da laboratorio. Il deposito che si è formato alla fine della prova, dopo 7 giorni, risulta abbastanza omogeneo e uniforme, come è possibile osservare anche dalle immagini acquisite al macroscopio ottico (Figura 6.4 a,b): il deposito sembra ben aderire alla lamina ed è caratterizzato da particelle che coalescono tra di loro assumendo quindi una forma “particellare-globulare”. Si ritiene che quest’ultimo aspetto in particolare sia importante per ottenere un deposito meccanicamente “duro” e quindi non fragile, come quelli prodotti precedentemente.



Figura 6.3 Foto della lamina alla fine della prova dopo 7 giorni.



a)Foto con ingrandimento 15,75x



b)Foto con ingrandimento 40x

Figura 6.4 Immagini a vari ingrandimenti acquisite al macroscopio ottico del deposito che si è formato alla fine della prova dopo 7 giorni.

In seguito (Figura 6.5), sono riportati i parametri caratteristici registrati durante la prova durata 14 giorni (circa 332 ore), condotta con le stesse modalità della precedente. Anche in questo caso la corrente catodica in valore assoluto tende a diminuire col passare del tempo, ma in maniera più significativa solo nelle prime 50 h e successivamente in maniera molto graduale raggiungendo quasi una stazionarietà intorno a 1,5 mA.

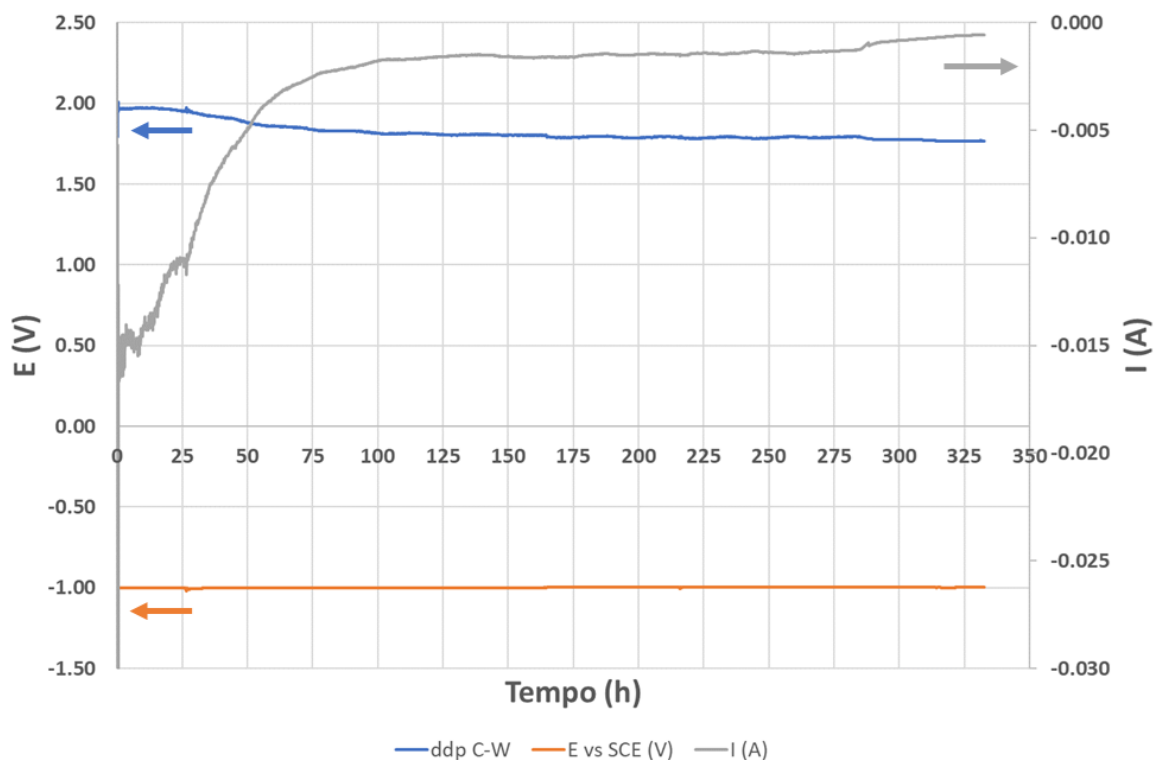


Figura 6.5 Risultati ottenuti dalle prove di polarizzazione della lamina, effettuate per la durata di 14 giorni. Nel diagramma sono rappresentati gli andamenti del potenziale applicato alla lamina di acciaio vs SCE (curva arancione), la corrente (curva in grigio) e la differenza di potenziale (curva in azzurro) tra l'anodo di titanio attivato e il catodo della cella elettrochimica, costituito dalla lamina di acciaio.

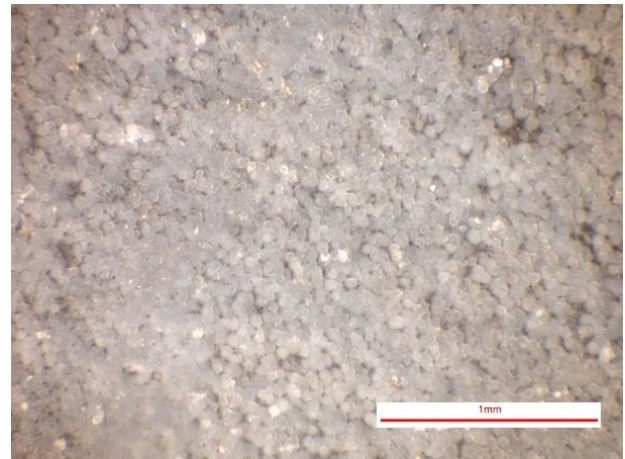
In Figura 6.6 è mostrata la superficie della lamina intera di acciaio alla fine dell'esperimento durato 14 giorni, dove è possibile osservare il deposito che si è formato in questo intervallo di tempo. Dopo 14 giorni, il deposito (Figura 6.7 a,b) risulta ancora omogeneo e ben aderente alla superficie della lamina e visivamente sembra di maggiore entità rispetto a quello osservato dopo 7 giorni (Figura 6.4 a,b). La morfologia del deposito minerale così ottenuto risulta allo stesso modo "globulare" e in alcuni punti le particelle risultano meno visibili poiché si sono aggregate formando una superficie più compatta.



Figura 6.6 Foto della lamina alla fine della prova dopo 14 giorni



a)Foto con ingrandimento 15,75x



b)Foto con ingrandimento 40x

Figura 6.7 Immagini a vari ingrandimenti acquisite al macroscopio ottico del deposito che si è formato alla fine della prova dopo 14 giorni

Va evidenziato che la velocità di crescita è qualitativamente piuttosto bassa e tendente nel tempo alla diminuzione, in concomitanza con la naturale diminuzione di corrente di polarizzazione catodica.

6.3 Curva potenziodinamica della terza cella

Dalla figura 6.8 si può notare come la curva potenziodinamica ottenuta dal campione W0 della terza cella elettrochimica, è paragonabile a quelle della prima cella con la lamina, questo evidenzia che le condizioni idrodinamiche delle due prove, sono simili.

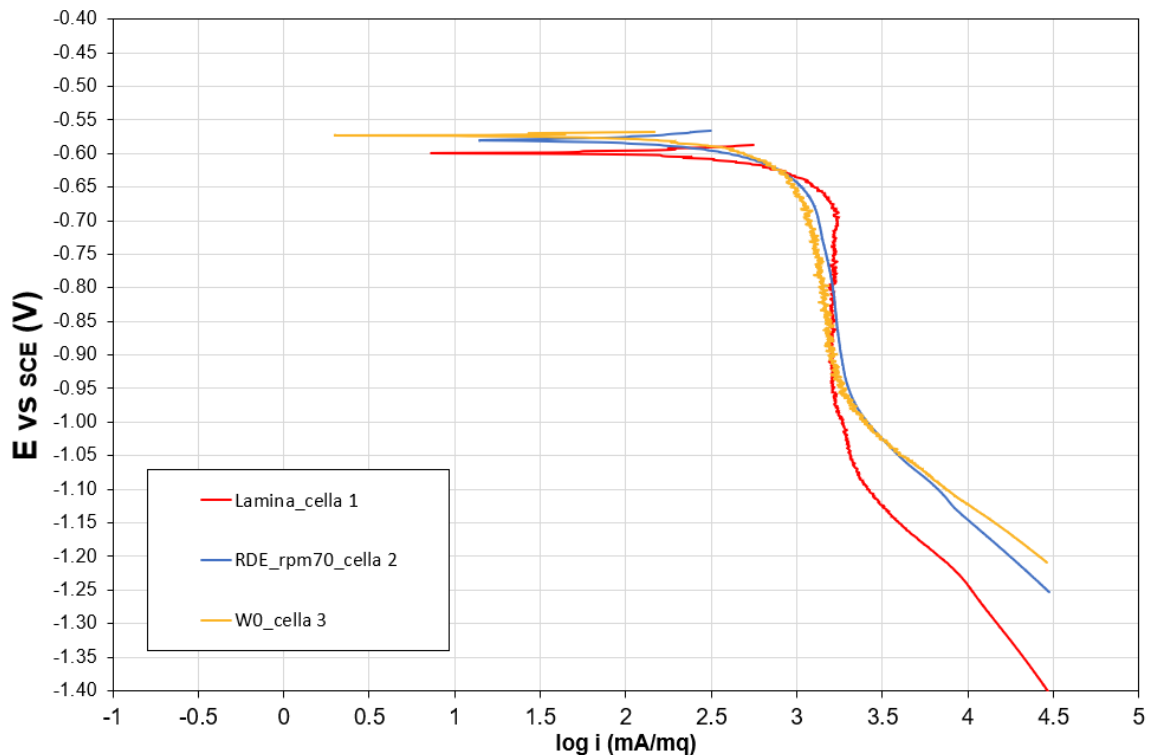


Figura 6.8 Curve potenziodinamiche ottenute con la cella 1, 2 e 3

6.4 Polarizzazione catodica della terza cella

La Figura 6.9 mostra l'andamento nel tempo delle grandezze elettrochimiche caratteristiche acquisite nella prova di deposizione minerale indotta per polarizzazione catodica nella cella 3 (Figura 5.7), durata 14 giorni, a potenziale costante pari a -1,00 V vs SCE.

Come per i precedenti casi, la corrente catodica in valore assoluto diminuisce progressivamente, soprattutto nelle prime 50 h, dopo le quali raggiunge una quasi stazionarietà intorno a 860 μA .

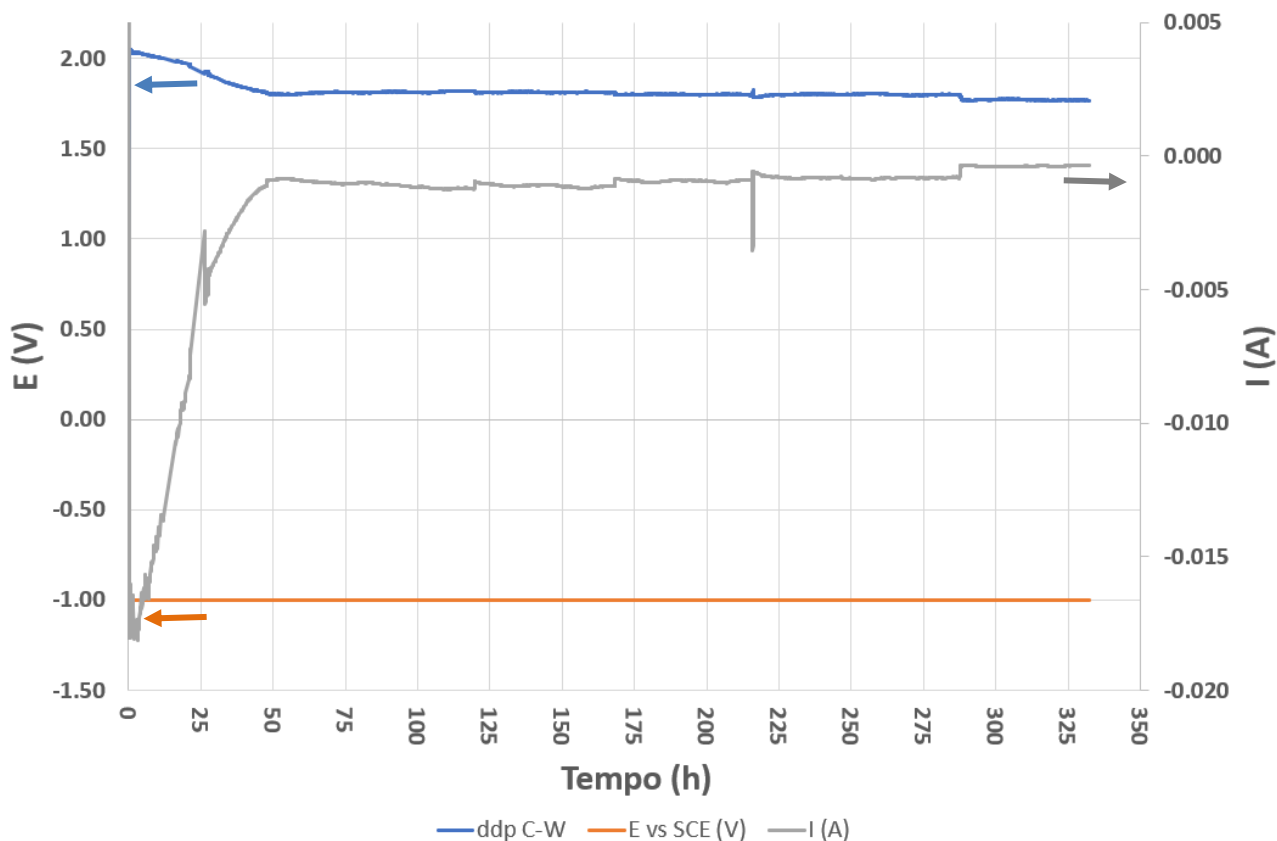


Figura 6.9 Risultati ottenuti dalla prova di polarizzazione degli 8 campioni, della terza cella. Nel diagramma sono rappresentati gli andamenti del potenziale applicato ai campioni vs SCE (curva arancione), la corrente (curva in grigio) e la differenza di potenziale (curva in azzurro) tra l'anodo di titanio attivato e il catodo della cella elettrochimica, costituito dagli elettrodi.

In Figura 6.10 è riportato il grafico che mostra l'andamento della densità di corrente circolante nell'intero sistema espressa in mA/m^2 , considerando che l'area totale diminuiva ogni volta che veniva prelevato un campione e tale prelievo è evidenziato dagli indicatori (pallini azzurri sul grafico). Una volta rimosso il campione di acciaio dalla cella si effettuava una prova EIS nella cella in Figura 5.11.

Come si può osservare dalla Figura 6.10 la corrente si stabilizza tra i 200 mA/m^2 e i 500 mA/m^2 , e come detto nel paragrafo 4.8, la corrente ottimale sarebbe di circa 500 mA/m^2 sia per qualità del deposito sia per tempi di formazione, mentre a correnti inferiori a 200 mA/m^2 avremmo un deposito duro, aderente e insolubile, ma in tempi più lunghi.

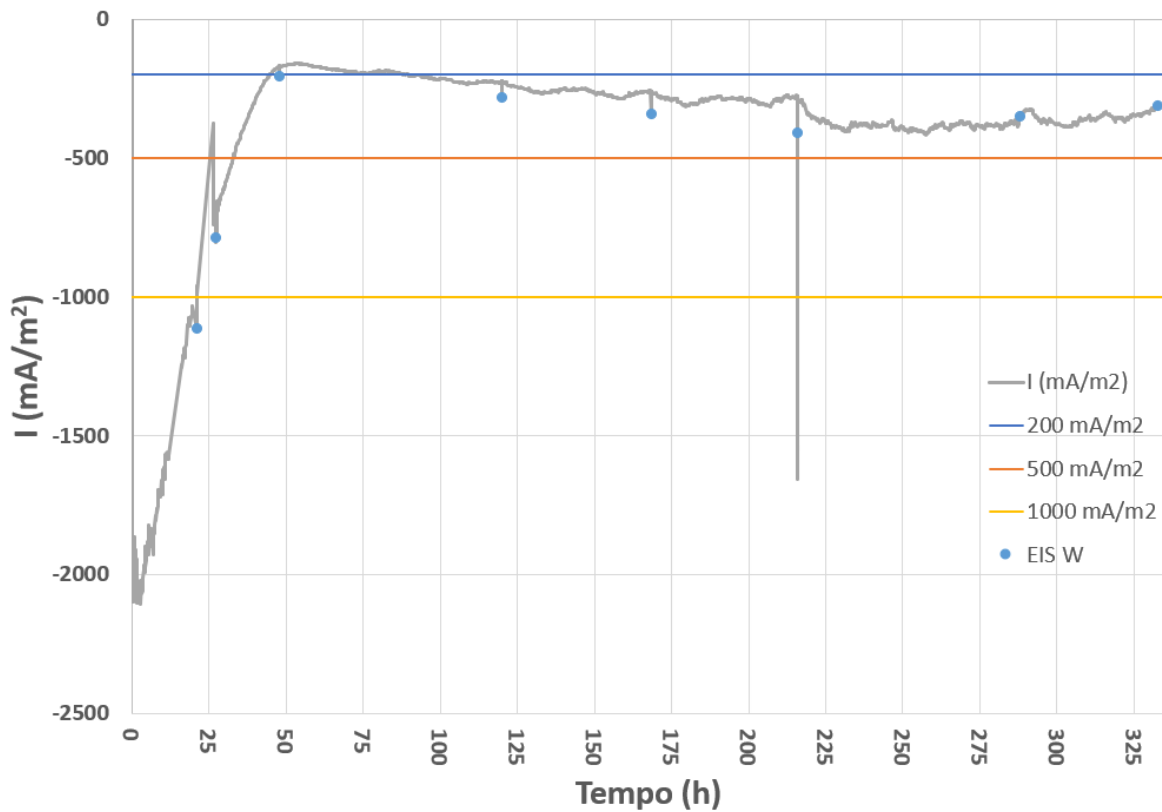


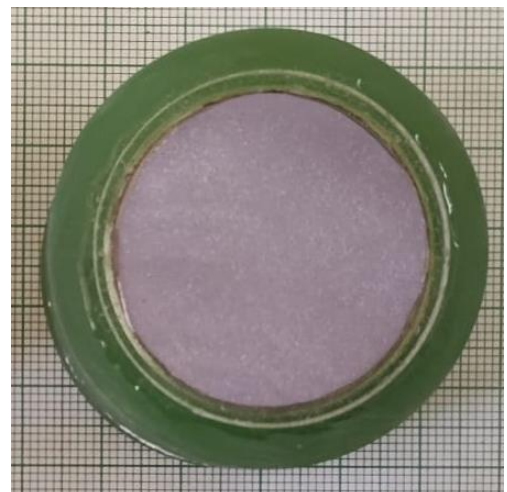
Figura 6.10 Andamento della densità di corrente totale nel tempo

La figura 6.11 mostra le superfici dei campioni di acciaio, dopo essere stati prelevati, sciacquati con acqua demineralizzata e asciugati delicatamente con carta da laboratorio. Il deposito che si è formato sui vari campioni risulta essere più coeso e omogeneo sui campioni rimasti per più tempo in polarizzazione catodica. Dalle immagini acquisite al macroscopio ottico (Figura 6.12) si può affermare che col progredire del tempo, il deposito aderisce maggiormente alla superficie ed è caratterizzato da particelle globulari, le quali, aggregandosi, rendono il deposito più compatto.

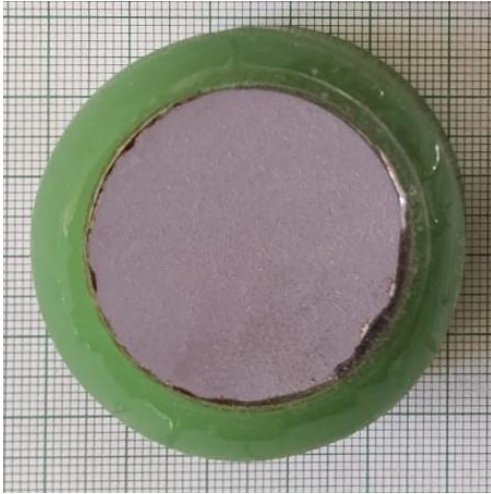
Infine, da un'analisi ai raggi X è risultato che sia sulle lamine della prima cella che su gli 8 campioni, si è depositata solamente aragonite. I diffrattogrammi non sono riportati per brevità.



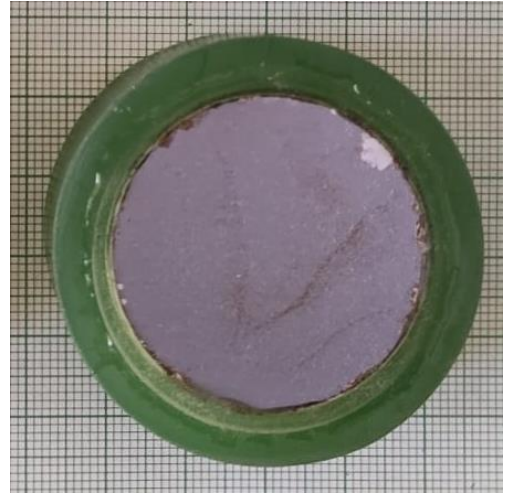
a)Foto del campione W1 (20h)



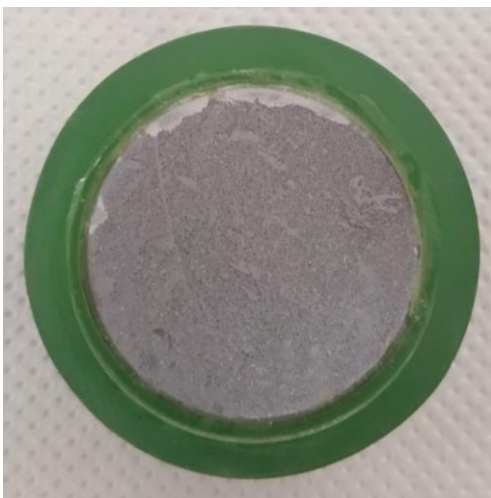
b)Foto del campione W2 (27h)



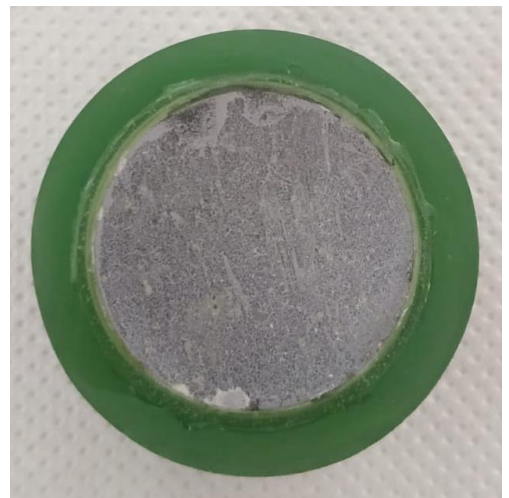
c)Foto del campione W3 (48h)



d)Foto del campione W4 (5gg)



e)Foto del campione W5 (7gg)



f)Foto del campione W6 (9gg)

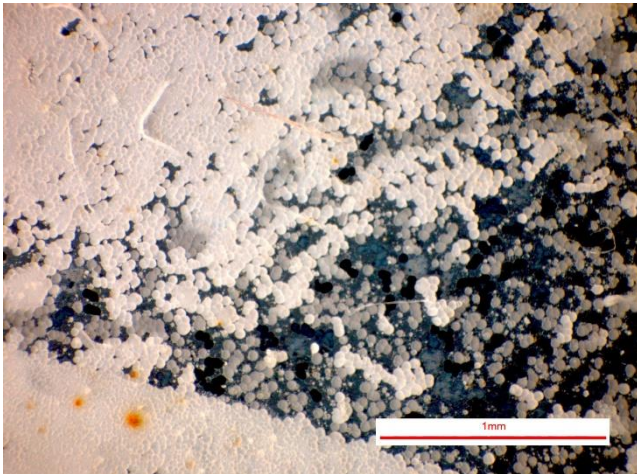


g)Foto del campione W7 (12gg)

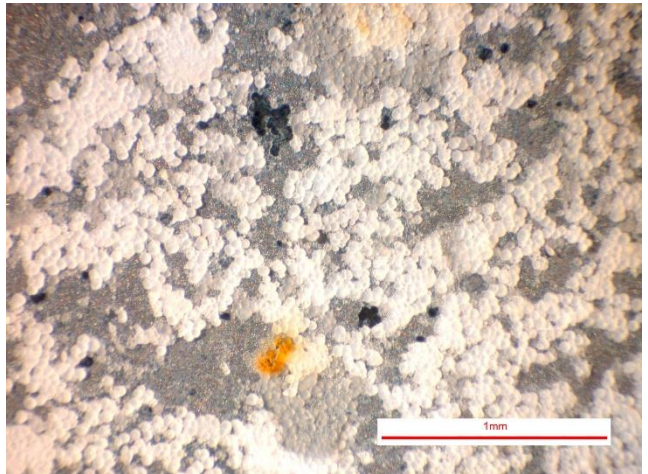


h)Foto del campione W8 (14gg)

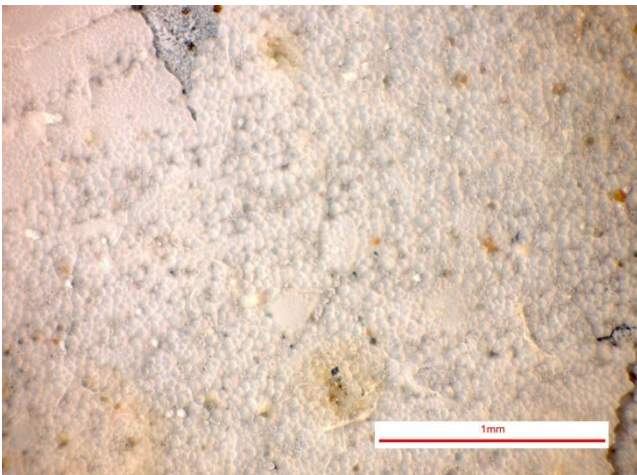
Figura 6.11 Immagini della superficie degli 8 campioni sottoposti a polarizzazione catodica: (a) campione W1 dopo 20h; (b) campione W2 dopo 27h; (c) campione W3 dopo 48h; (d) campione W4 dopo 5g;g (e) campione W5 dopo 7gg; (f) campione W6 dopo 9gg; (g) campione W7 dopo 12gg; (h) campione dopo 14gg



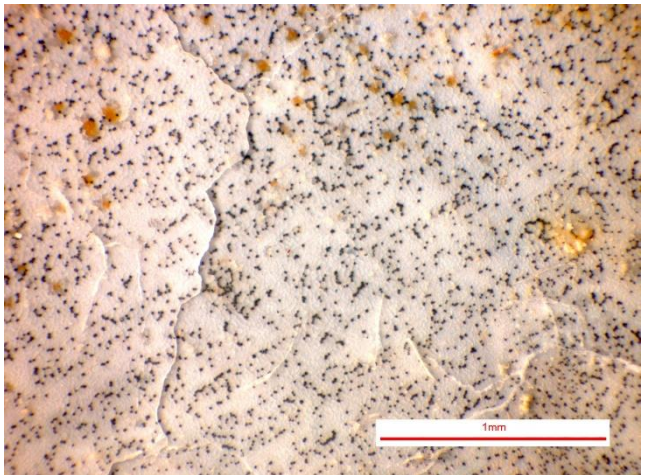
a)Foto del campione W1 (20h)



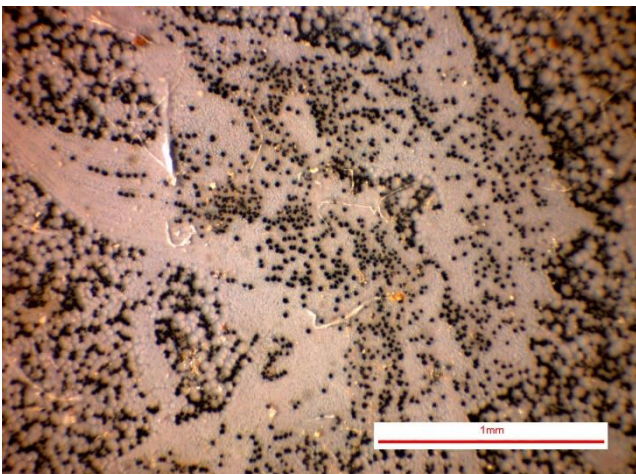
b)Foto del campione W2 (27h)



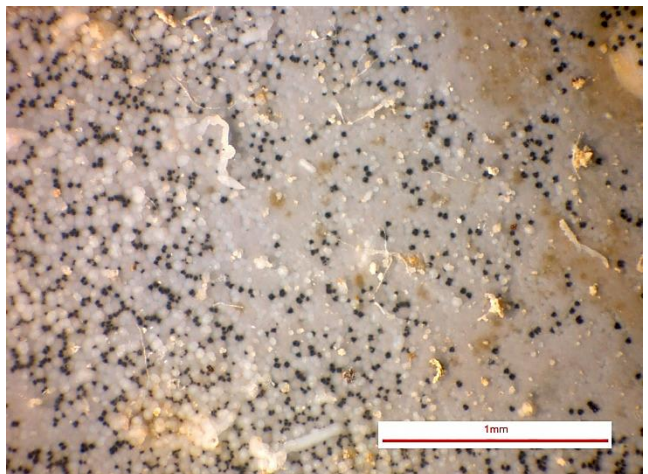
c)Foto del campione W3 (48h)



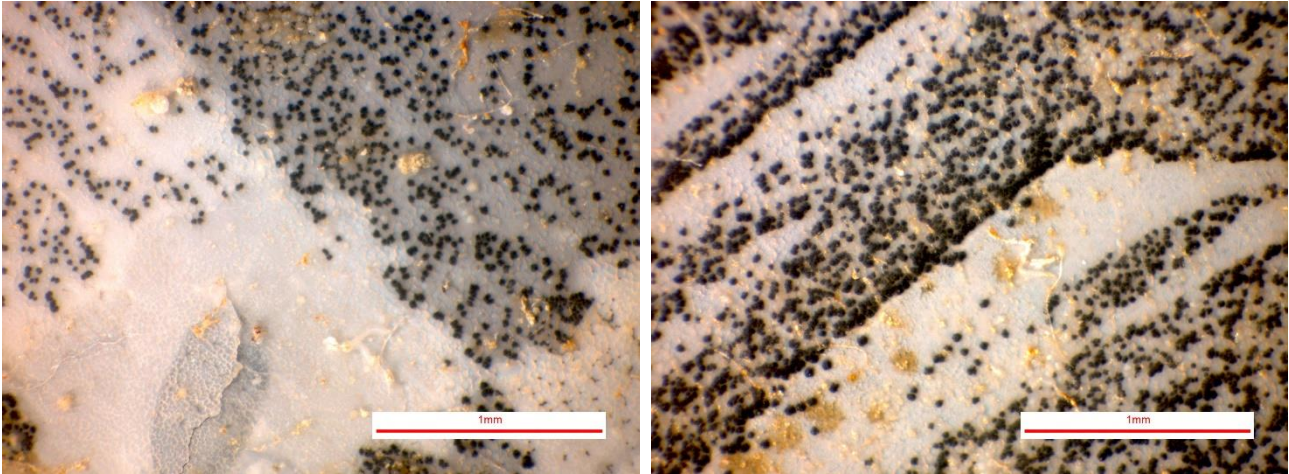
d)Foto del campione W4 (5gg)



e)Foto del campione W5 (7gg)



f)Foto del campione W6 (9gg)



g)Foto del campione W7 (12gg)

h)Foto del campione W8 (14gg)

Figura 6.12 Immagini della superficie degli 8 campioni sottoposti alla prova di deposizione minerale a un ingrandimento di 40x acquisite al macroscopio ottico: (a) campione W1 dopo 20h; (b) campione W2 dopo 27h; (c) campione W3 dopo 48h; (d) campione W4 dopo 5g;g (e) campione W5 dopo 7gg; (f) campione W6 dopo 9gg; (g) campione W7 dopo 12gg; (h) campione dopo 14gg

6.5 Misure di impedenza elettrochimica EIS

Dalle misure di impedenza elettrochimica EIS eseguite sui campioni della terza cella, sono stati ricavati i successivi grafici di Nyquist e Bode.

Per brevi tempi di polarizzazione, per i campioni W1 e W2, questi diagrammi sono caratterizzati da un loop capacitivo appiattito. Mentre, con l'aumentare del tempo di deposizione, è possibile visualizzare un ciclo ad alta frequenza aggiuntivo. Questo riflette il comportamento di una pellicola dielettrica contenente difetti, che corrisponde allo sviluppo del film minerale. Per tempi di deposizione maggiori, dei campioni W3, W4, W5, W6, W7, W8, la superficie metallica è composta sia da zone ricoperte di carbonato di calcio poroso sia da aree scoperte.

Osservando il grafico di Nyquist in figura 6.11 e in figura 6.12 si può notare come, all'aumentare del tempo di deposizione, aumenti l'ampiezza della semicirconferenza: ciò sta quindi a significare un aumento dell'impedenza di superficie che corrisponde a una riduzione della cinetica del processo corrosivo dovuta alla formazione del deposito calcareo sulla superficie dei campioni. L'aumento più rilevante della resistenza si ha dopo le prime 48 ore di immersione, dopo le quali la semicirconferenza si riduce gradualmente.

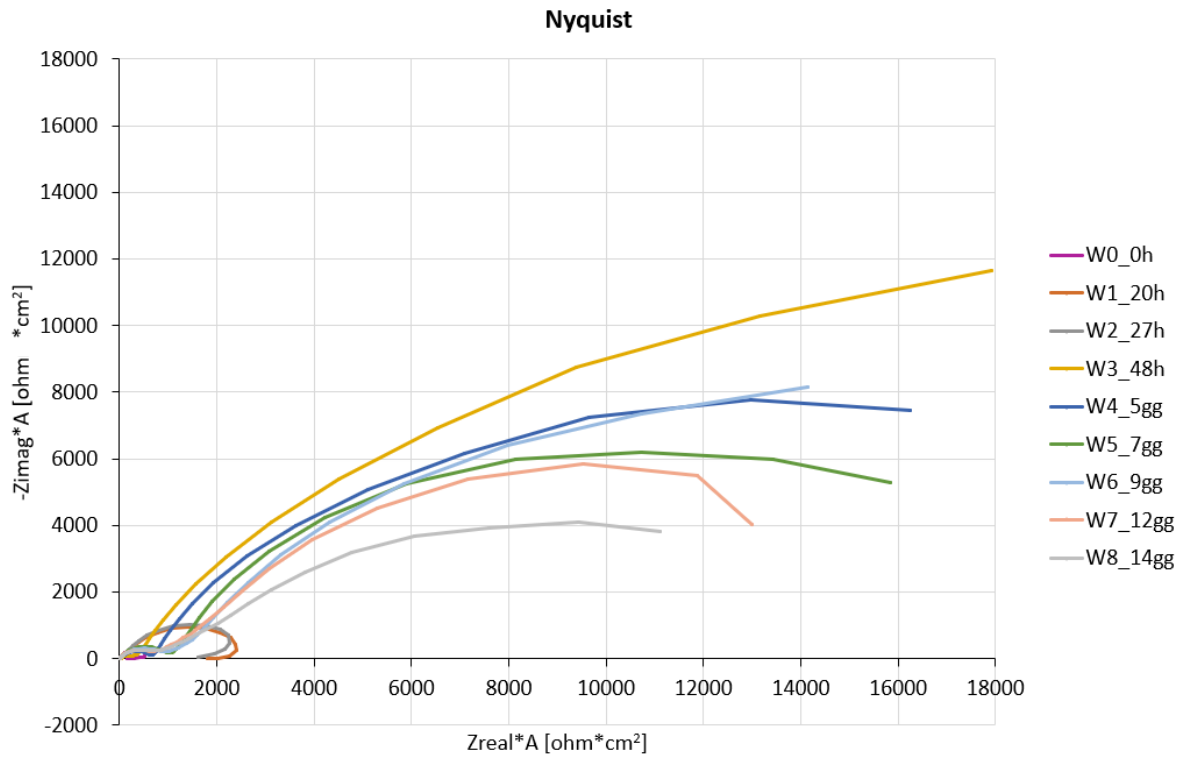


Figura 6.11 Grafico di Nyquist con i dati di impedenza degli 8 campioni della terza cella e del campione W0 non sottoposto alla prova di deposizione minerale indotta per polarizzazione catodica

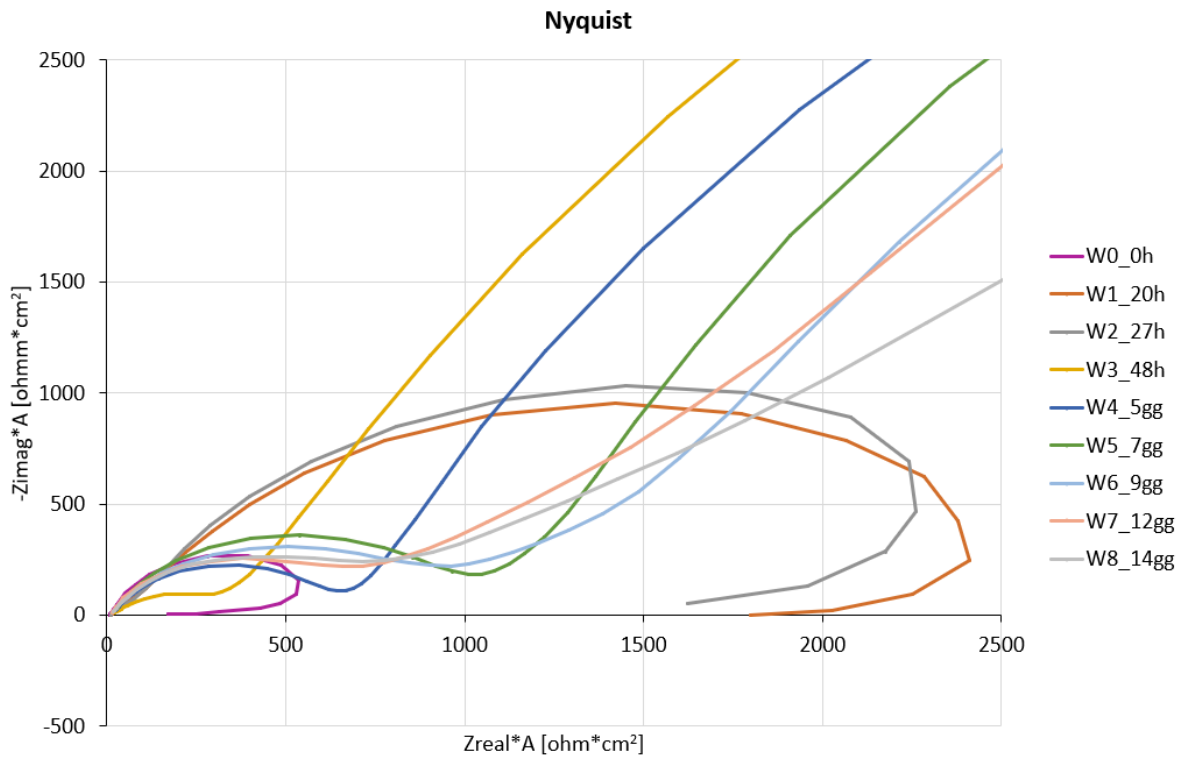


Figura 6.12 Dettaglio del grafico di Nyquist alle alte frequenze

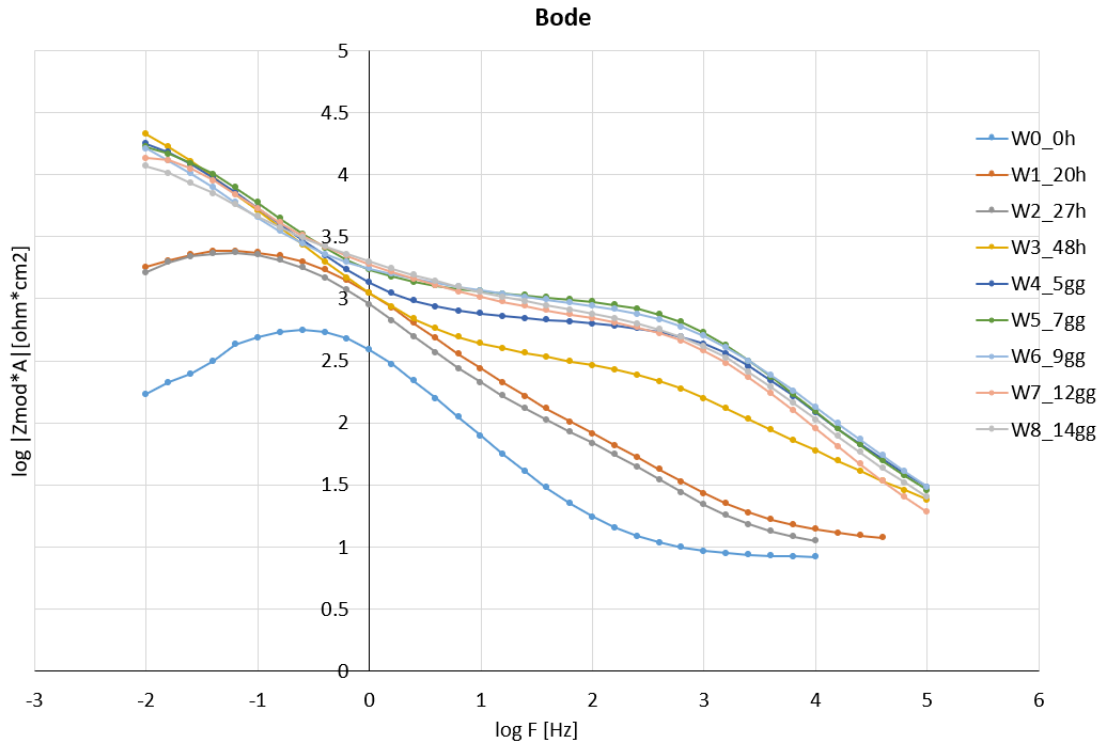


Figura 6.13 Grafico di Bode con i dati di impedenza degli 8 campioni della terza cella e del campione W0 non sottoposto alla prova di deposizione minerale indotta per polarizzazione catodica

Mentre, la Figura 6.14 mostra i valori massimi del modulo dell'impedenza di superficie ottenuti per i diversi campioni prelevati ai tempi prestabiliti di polarizzazione. La stessa prova elettrochimica è stata effettuata anche su un campione che non è stato sottoposto a polarizzazione catodica nella cella di Figura 5.10 (0 h di polarizzazione) e quindi privo di deposito minerale sulla sua superficie.

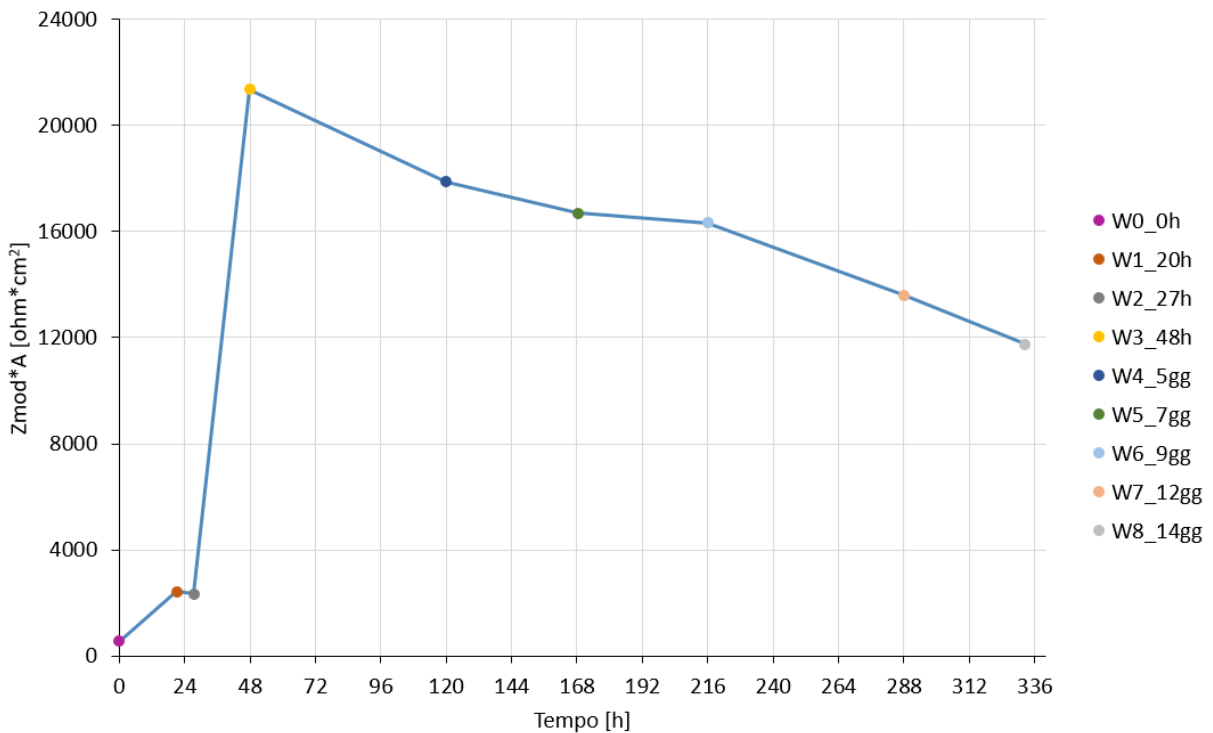


Figura 6.14 Valori dell'impedenza di superficie per i campioni analizzati in funzione del tempo di immersione.

I risultati ottenuti mostrano un aumento significativo dell'impedenza di superficie dopo 48 h di polarizzazione ($21,4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), rispetto a quella ottenuta per i campioni polarizzati a 20 h ($2,4 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 27 h ($2,3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) e rispetto al campione non polarizzato 0 h ($0,6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$). Tuttavia, per i successivi campioni polarizzati per 5gg($17,9 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 7gg($16,7 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 9gg($16,3 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), 12gg($13,6 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$) e 14gg($11,8 \text{ k}\Omega \cdot \text{cm}^2$), l'impedenza diminuisce in modo graduale e moderato, perciò il deposito minerale formato a partire da 48 h di polarizzazione catodica, che ricopre quasi totalmente la superficie dei campioni di acciaio (v. Figure 6.11 e 6.12), fornisce un aumento considerevole dell'impedenza di superficie dell'acciaio aumentandone così la sua resistenza a corrosione, tuttavia il suo grado di protezione tende a diminuire relativamente con il tempo

7 Conclusioni

La sperimentazione svolta si è basata sulla valutazione e la formazione di uno strato minerale su una superficie di metallo posta in acqua di mare, in modo tale da individuare le condizioni più favorevoli all'ottenimento di questo strato protettivo del metallo stesso dalla corrosione.

Lo studio è stato eseguito mediante tre celle elettrochimiche: due con una configurazione a tre elettrodi, la terza con più elettrodi di lavoro, effettuando polarizzazioni potenziodinamiche, polarizzazioni potenziostatiche e misure di impedenza elettrochimica EIS, a temperatura ambiente con acqua di mare naturale a pH neutro.

Gli esperimenti sono stati analizzati misurando la variazione di densità di corrente e di potenziale che si sono sviluppati sulla superficie del metallo durante la formazione del deposito calcareo sotto protezione catodica a corrente impressa.

Dalle curve potenziodinamiche è possibile osservare che l'RDE, utilizzato nella seconda cella, permette di riprodurre diverse condizioni idrodinamiche e controllare la deposizione minerale indotta in più situazioni. Dalle curve ottenute, è inoltre possibile notare come all'aumentare della velocità angolare dell'elettrodo aumenti la densità di corrente limite, confermando l'importanza del controllo delle condizioni idrodinamiche sul sistema in esame.

Dalle prove di deposizione minerale indotta per polarizzazione catodica, a potenziale costante pari a $-1,00$ V vs SCE, si osserva una progressiva riduzione della corrente catodica in valore assoluto, ma in maniera più significativa dopo circa le prime 48 h, raggiungendo una quasi stazionarietà nella prima prova della prima cella con la lamina, della durata di 7 giorni, a 1,5 mA, nella seconda prova della prima cella, durata 14 giorni, a $670 \mu\text{A}$ e nella prova della terza cella con gli 8 campioni a $860 \mu\text{A}$ nel corso di 14 giorni.

Dai risultati ottenuti è emerso che il potenziale impostato a $-1,00$ V durante la polarizzazione catodica, in cui a "occhio nudo" non è visibile lo sviluppo di idrogeno, consente la formazione di un deposito che col tempo diventa sempre più compatto e meccanicamente stabile, composto da aragonite, come visto ai raggi X, la quale è difficilmente sfaldabile, a differenza della calcite, perciò anche piuttosto resistente.

Tuttavia, dato che la corrente si stabilizza intorno ai 200 mA/m^2 , la velocità di deposizione risulta abbastanza bassa e nel tempo tende a diminuire, come diminuisce anche la corrente di protezione catodica.

Dai risultati ottenuti dalla prova di misura dell'impedenza elettrochimica EIS, si conferma nuovamente che dopo le prime 48 h di polarizzazione catodica si hanno i cambiamenti più importanti, poiché il deposito minerale formatosi in questo periodo di tempo, che ricopre quasi totalmente la superficie dei campioni di acciaio, fornisce un aumento considerevole dell'impedenza di superficie dell'acciaio aumentandone così la sua resistenza a corrosione, ciò nonostante il suo grado di protezione tende ad essere relativamente più basso con il tempo.

Per ottenere un deposito di buona qualità ma in tempi minori, la corrente ottimale dovrebbe stabilizzarsi intorno ai 500 mA/m^2 , quindi si dovrebbero effettuare altre prove di polarizzazione catodica a diversi potenziali.

Bibliografia

- [1] R. Fratesi, *Dispense del corso di Corrosione e protezione dei materiali metallici*, 2017.
- [2] T. Bellezze, *Dispense del corso di corrosione e protezione dei materiali*, 2019.
- [3] F. Mazza e G. Bianchi, *Corrosione e protezione dei metalli*, AIM, 2005.
- [4] T. Bellezze, R. Fratesi e G. Faranda, *Caratterizzazione morfologica e di resistenza a corrosione di rivestimenti a base zinco sottoposti a diversi trattamenti di conversione chimica*, 1999.
- [5] W. S. Tait, *An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists*.
- [6] S. Bellani, *Caratterizzazione chimico-fisica dell'interfase tra polimeri semiconduttori ed elettroliti saliniper applicazioni energetiche e in campo biologico*.
- [7] G. M. Paolucci, *Lezioni di metallurgia per la laurea in ingegneria meccanica*, libreria Progetto Padova a cura di, vol. 1.
- [8] P. Pedferri, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, Milano: clup, 1978.
- [9] F. Bonollo, A. Tiziani e P. Ferro, «Evoluzione microstrutturale di acciai duplex e superduplex in relazione ai processi di saldatura,» *La Metallurgia Italiana*, n. Febbraio, Febbraio 2005.
- [10] S. Rosmarini, *Studio della protezione catodica per un sistema che simula gli interstizi su condotte sottomarine*.
- [11] A. C. Palmer e R. A. King, *Subsea Pipeline Engineering*, Oklahoma, 2004.
- [12] R. Bruschi e S. Eni, *Enciclopedia degli idrocarburi, cap.7*, San Donato Milanese, Milano.
- [13] S. C. Dexter e C. H. Culberton, «Global Variability of Natural Seawater,» *Corrosion*, vol. 19, n. 16, 1980.
- [14] L. Lazzari e P. Pedferri, *Protezione catodica*, Milano: McGraw-Hill, 2000.
- [15] Y. Yang, J. D. Scantelbury e E. V. Koroleva, «A study of calcareous deposits on cathodically protected mild steel in artificial seawater,» *Metals*, vol. 5, pp. 439-456, 5 2015.
- [16] S.-H. Lin e S. C. Dexter, «Effects of temperature and magnesium ions of calcareous deposition,» *Corrosion Science*, vol. 44, n. 9, pp. 615-622, Settembre 1988.
- [17] A. Andrew, «Calcite vs Aragonite,» ThoughtCo, [Online]. Available: thoughtco.com/calcite-vs-aragonite-1440962. [Consultato il giorno 27 Agosto 2020].
- [18] R. Humble, «Cathodic Protection of Steel in Sea Water With Magnesium Anodes,» *Corrosion*, pp. 358-370, 4 1948.

- [19] V. Pirogov, Y. Kuz'min e A. Zhuk, «Resistance of the cathode deposit as a parameter in the calculation of the cathodic protection of ships,» *Protection of Metals*, vol. 9, pp. 286-288, 9 1973.
- [20] R. Kelly, J. Scully, D. Shoesmith e R. Buchheit, *Electrochemical Techniques in Corrosion Science and Engineering*, Marcel Dekker, 2002.
- [21] G. Denuault, M. Sosna e K.-J. Williams, «Classical experiments,» in *Handbook of Electrochemistry*, 2007, pp. 431-469.