



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica

Studio della deposizione minerale su acciaio in acqua
di mare con cicli di arrugginimento naturale e
polarizzazione catodica

Study of mineral deposition on steel in seawater by
cycles of natural rusting and a cathodic polarization

Relatore: Chiar.mo
Prof. **Tiziano Bellezze**

Tesi di Laurea di:
Gessica Mencarelli

A.A. 2020/21

Capitolo 1

| | |
|---|----------|
| Introduzione | 4 |
| 1.1 Obiettivi | 4 |
| 1.2 Piattaforme Offshore | 4 |
| 1.3 Principi e cenni sulla corrosione | 7 |
| 1.3.1 Semireazione di riduzione dell'ossigeno | 10 |
| 1.3.2 Semireazione di riduzione dell'idrogeno | 11 |
| 1.4 La protezione catodica | 11 |
| 1.4.1 Tipologie di protezione catodica | 12 |
| 1.4.2 Principio di funzionamento | 13 |
| 1.4.3 Precipitazione del carbonato di calcio | 15 |
| 1.4.4 Metodi di polarizzazione | 16 |

Capitolo 2

| | |
|---|-----------|
| Esperimento | 18 |
| 2.1 Descrizione dell'esperimento | 18 |
| 2.2 Strumentazione utilizzata | 19 |
| 2.2.1 Elettrodi | 19 |
| 2.2.1 Strumenti di misura | 21 |
| 2.2.3 Celle elettrolitiche | 22 |
| 2.3 Analisi | 24 |
| 2.3.1 Monitoraggio della differenza di potenziale e densità di corrente | 24 |
| 2.3.2 Misura dell'impedenza elettrochimica | 25 |
| 2.3.4 Osservazioni al macroscopio | 25 |

Capitolo 3

| | |
|--|-----------|
| Risultati e Discussioni | 26 |
| 3.1 Monitoraggio della differenza di potenziale e dell'intensità di corrente | 26 |
| 3.2 Analisi dell'impedenza | 29 |
| 3.3 Osservazione delle immagini acquisite al macroscopio | 30 |

Capitolo 4

| | |
|--------------------------|-----------|
| Conclusioni | 32 |
|--------------------------|-----------|

Capitolo 5

| | |
|---------------------------|-----------|
| Bibliografia | 34 |
|---------------------------|-----------|

1. Introduzione

In questo elaborato viene descritto uno studio sulla deposizione indotta di due tipologie di depositi minerali di carbonato di calcio e idrossido di magnesio su acciaio al carbonio in acqua di mare naturale attraverso polarizzazione catodica, formati su due diversi campioni in diverse condizioni e circostanze. L'accrescimento del deposito prevede l'utilizzo dell'elettrolisi dell'acqua di mare per indurre la precipitazione del carbonato di calcio su un materiale catodico; inoltre, il carbonato di calcio costituente il deposito è un composto molto importante per gli organismi, ed è quindi compatibile con la loro vita. C'è ancora una forte necessità di approfondire e comprendere l'effettivo verificarsi di questo fenomeno e capire appieno quanto sia realizzabile ed efficiente anche in relazioni alle peculiari condizioni geografiche, climatiche, esposizioni a diverse correnti che caratterizzano la specifica zona in esame. Per tali motivi, oltre alla deposizione classica mediante corrente impressa sul metallo nudo, è stata effettuata anche una deposizione su un metallo ricoperto di ruggine, al fine di analizzare il comportamento del deposito anche in circostanze più vicine a quelle che sono le condizioni in cui si trova sott'acqua in ambiente marino.

1.1 Obiettivi

Lo scopo primario dell'esperimento è di realizzare uno strato di deposito di carbonato di calcio sufficientemente spesso, coeso e ben aderente sulla superficie del campione ricorrendo all'utilizzo della protezione catodica. I risultati così ottenuti saranno poi collocati all'interno dello studio molto più ampio riguardante la realizzazione di substrati per l'accrescimento futuro di depositi prevalentemente di carbonato di calcio su l'acciaio con cui sono costruite le piattaforme petrolifere.

In questo capitolo saranno esposte delle nozioni base sulle piattaforme petrolifere offshore, aspetto fondamentale per conoscere il contesto in cui si colloca l'esperimento, ma soprattutto i principi dei processi di corrosione, la tecnica della protezione catodica, e la sua utilità in termini di protezione e prevenzione dalla corrosione.

Nella seconda parte invece saranno descritti nel dettaglio l'esperimento e la strumentazione utilizzata, ma soprattutto le metodologie di analisi, indagine e trattazione dei dati e la discussione dei risultati ottenuti.

1.2 Piattaforme offshore

La piattaforma petrolifera è realizzata appositamente per esplorare le aree marine in cui possono potenzialmente trovarsi giacimenti di idrocarburi, e, in tal caso vengono

poi utilizzate anche per la perforazione. Il termine Offshore in questo contesto, fa riferimento alle operazioni in mare o sul fondale relative a un giacimento petrolifero, di gas naturale o di condensato che si trova sotto il fondo del mare. La fase finale delle operazioni offshore è l'abbandono dei pozzi in cui avvengono la disattivazione e la rimozione delle strutture offshore.

Sono opere di grandissima complessità e dimensioni considerevoli e possono essere di diverse tipologie tra cui, le più comuni sono:

- **Shallow Water Complex:** questa piattaforma, visibile in figura 1.1, viene utilizzata in acque poco profonde (max 100-150 metri), ed è caratterizzata da una serie di piattaforme indipendenti e collegate tra di loro, ognuna con funzioni diverse come estrazione e raffinazione. La piattaforma Ekofisk è stato il primo campo di produzione della 37 Norvegia ed è anche uno dei più grandi. La costruzione è iniziata nel 1971 e, con i progetti in fase di sviluppo, sarà pronta per la produzione verso il 2050.



Figura 1.1: Piattaforma offshore "Shallow Water Complex"

- **Gravity Base Complex:** sono caratterizzate da grandissimi pilastri in cemento armato che poggiano sul fondo del mare, senza però essere fissate. Trovata una superficie di appoggio idonea, la stabilità è data dalla forza di gravità e dal peso della piattaforma stessa. Nella figura 1.2 un esempio di Gravity Base Complex.



Figura 1.2: Piattaforma offshore "Gravity Base Complex"

- **Compliant Tower:** osservabili in figura 1.3, sono strutture imponenti che poggiano su una torre di acciaio ancorata a fondali profondi anche fino a 900 metri. Si

chiamano “compliant” perché oscillando sono in grado di seguire i movimenti del mare; sono un’ottima soluzione in zone soggette a forti correnti (come il Golfo del Messico). Per le grandi profondità (oltre i 450 metri), la torre di acciaio può essere rinforzata con dei cavi in tensione.



Figura 1.3: Piattaforma offshore “Compliant tower”

• **Piattaforme galleggianti:** ne esistono tre tipologie: La FPSO (unità galleggiante di produzione, stoccaggio e scarico), ottimale nei luoghi in cui non è possibile o vantaggiosa la costruzione di un oleodotto o un gasdotto per il trasporto del combustibile. La Tension Leg Platform la cui stabilità è mantenuta da dei cavi fissati al fondale che può arrivare anche fino a 2000 metri. Infine, la SPAR, anch’essa ancorata al fondo con dei cavi, ma poggia su un cilindro galleggiante. Nelle tre figure successive sono riportati rispettivamente la FPSO, Tension Leg Platform e la SPAR.



Figura 1.4: FPSO



Figura 1.5: Tension Leg Platform



Figura 1.6: SPAR

• **Sistemi di produzione sottomarini:** sono pozzi situati sul fondo del mare, ma invece che in superficie, si utilizzano per fondali a partire da 2000 metri di profondità ed in assenza di possibilità di perforazione, ma solamente di estrazione e trasporto (fino a 250km). Come visibile in figura 1.7 sono le strutture più particolari e adeguate per le grandi profondità.

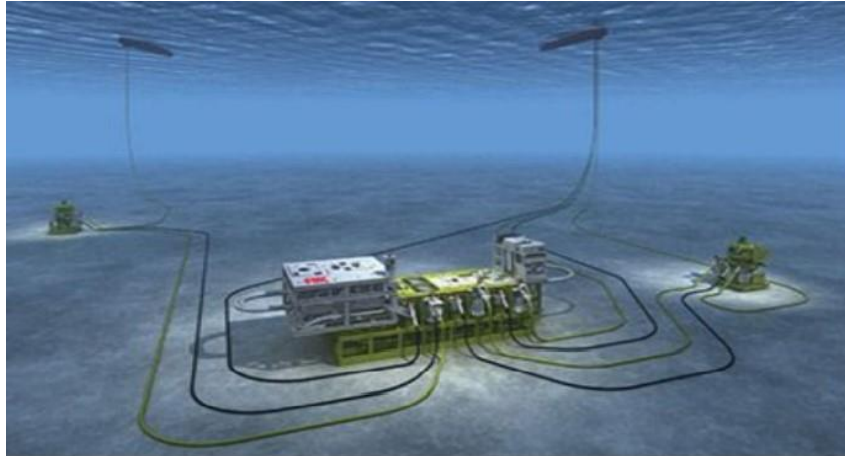


Figura 1.7: sistemi di produzione sottomarini

1.3 Principi e cenni sulla corrosione

La corrosione è un processo che avviene spontaneamente. Un metallo tende a modificare il suo numero di ossidazione, passando dallo stato elementare alla forma ionica o al materiale ossidato, a seguito dell'attacco da parte dell'ambiente in cui si trova. ¹

Provoca il lento deterioramento del materiale, anche se si verifica in molteplici tipologie di materiali (ceramici, plastiche...) qui il discorso sarà limitato al metallo che è effettivamente l'oggetto di interesse degli studi. Tale processo provoca un irreversibile deterioramento del materiale andandone ad alterare notevolmente le proprietà chimiche, meccaniche e tecnologiche, con ripercussioni sul funzionamento dell'oggetto in questione, ma inevitabilmente anche economiche. Tutti i materiali metallici (fatta eccezione per l'oro) reagiscono con l'ambiente circostante, mediante una reazione chimica spontanea visibile in ottica di "ritorno allo stato naturale": pochissimi metalli si trovano in natura allo stato elementare e quando vengono lavorati o trattati, questi tendono a restituire l'energia tornando al loro stato in natura. Il metallo tende quindi a modificare il suo numero di ossidazione, passando dallo stato elementare alla forma ionica o allo stato di materiale ossidato, a seguito dell'attacco da parte dell'ambiente aggressivo in cui esso si trova.

Si tratta di un processo di natura termodinamica: si ha una variazione dell'energia libera, che, come l'energia potenziale, dipende unicamente dallo stato iniziale e finale del sistema (nel caso di una reazione chimica la differenza di energia libera tra prodotti e reagenti) ed è calcolabile conoscendo i potenziali delle semireazioni. Determinando la variazione di energia libera del sistema in condizioni di temperatura e pressione costante, è possibile stabilire se un determinato processo è spontaneo oppure no: in particolare, se $\Delta G > 0$ il processo non avviene spontaneamente ma sarà spontaneo il processo inverso, viceversa se $\Delta G < 0$ il processo è spontaneo, in caso di $\Delta G = 0$ il processo è reversibile e si trova in una condizione di equilibrio. ²

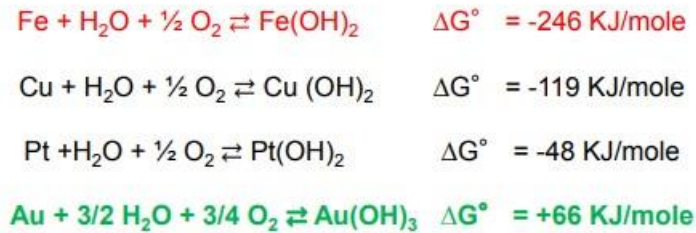


Figura 1.8: esempi di valori dell'energia libera di Gibbs in alcune reazioni

In figura 1.8 sono riportate le variazioni di energia libera di Gibbs tra reagenti e prodotti nelle reazioni indicate, in cui, è immediato notare che l'oro è l'unico caso in cui tale valore è positivo: ciò implica che la corrosione dell'oro non è un processo spontaneo.

La spontaneità della corrosione è legata all'esistenza di un lavoro motore disponibile che si può esprimere come la differenza del potenziale di equilibrio delle reazioni che caratterizzano il processo. Per il calcolo dei potenziali è possibile utilizzare l'equazione di Nernst conoscendo il potenziale standard delle reazioni di ossidoriduzione che fanno parte del processo di corrosione; poi i potenziali saranno calcolati a concentrazione e temperatura differenti dalle condizioni standard.

L'equazione di Nernst si scrive: $E = E^0 - (RT/nF) \times \ln\left(\frac{[\text{Red}^m]}{[\text{Ox}^L]}\right)$ (1.4.1)

- E ed E^0 sono rispettivamente il potenziale d'equilibrio ed il potenziale standard

- R è la costante universale dei gas (8,314 J/K.mole) e T è la temperatura assoluta

- n è il numero di elettroni scambiati nella reazione ed F è la costante di Faraday (96485 C/mol)

- [Red] = concentrazione molare di tutte le specie che perdono elettroni (forme ridotte), dove "m" è il relativo coefficiente stechiometrico della semireazione bilanciata

- [Ox] = concentrazione molare di tutte le specie che acquistano elettroni (forme ossidate), dove "L" è il coefficiente stechiometrico della semireazione bilanciata.

Dove, specie che si ossida e che si riduce sono legate dalla seguente formula



Rinominando i potenziali di equilibrio del processo anodico e catodico con $E_{\text{eq,a}}$ e $E_{\text{eq,c}}$, calcolati con la (1.4.1), il lavoro disponibile sarà dato dalla loro differenza: avere un lavoro utile positivo è condizione necessaria, ma non sufficiente, affinché il processo di corrosione si verifichi; in caso di lavoro negativo o nullo il fenomeno corrosivo è assente, e si parla di immunità termodinamica. In seguito sono tabulati una serie di valori dei potenziali riferiti al potenziale standard (elettrodo di idrogeno)

Potenziali standard di riduzione (E^0), misurati a 25 °C

| Semireazione | E^0 , V | Semireazione | E^0 , V |
|---|-----------|---|-----------|
| $F_2(g) + 2H^+(g) + 2e^- \rightleftharpoons 2HF$ | 2,980 | $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ | 0,535 |
| $O_3 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons O_2 + H_2O$ | 2,075 | $Cu^+ + e^- \rightleftharpoons Cu$ | 0,518 |
| $S_2O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2SO_4^{2-}$ | 2,01 | $Fe(CN)_6^{3-} + e^- \rightleftharpoons Fe(CN)_6^{4-}$ | 0,356 |
| $Co^{3+} + e^- \rightleftharpoons Co^{2+}$ (in HNO ₃ 4 M) | 1,850 | $Cu^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Cu(s)$ | 0,339 |
| $H_2O_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | 1,763 | $Hg_2Cl_2(s) + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$ | 0,268 |
| $MnO_4^- + 4H^+ + 3e^- \rightleftharpoons MnO_2(s) + 2H_2O$ | 1,692 | $AgCl(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Cl^-$ | 0,222 |
| $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ (in HClO ₄ 1 M) | 1,70 | $SO_4^{2-} + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons SO_2(aq) + 2H_2O$ | 0,17 |
| $Ce^{4+} + e^- \rightleftharpoons Ce^{3+}$ | 1,72 | $Cu^{2+} + e^- \rightleftharpoons Cu^+$ | 0,161 |
| $H_3IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$ | 1,567 | $Sn^{4+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn^{2+}$ (in HCl 1 M) | 0,139 |
| $2BrO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons Br_2 + 6H_2O$ | 1,513 | $S + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2S(g)$ | 0,174 |
| $MnO_4^- + 8H^+ + 5e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 4H_2O$ | 1,507 | $S_4O_8^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_8^{2-}$ | 0,10 |
| $PbO_2 + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Pb^{2+} + 2H_2O$ | 1,458 | $AgBr(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + Br^-$ | 0,071 |
| $Cl_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2Cl^-$ | 1,396 | $2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2$ | 0,0000 |
| $Cr_2O_7^{2-} + 14H^+ + 6e^- \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 7H_2O$ | 1,36 | $Pb^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Pb$ | -0,126 |
| $MnO_2(s) + 4H^+ + 2e^- \rightleftharpoons Mn^{2+} + 2H_2O$ | 1,230 | $Sn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Sn$ | -0,141 |
| $O_2(g) + 4H^+ + 4e^- \rightleftharpoons 2H_2O$ | 1,229 | $AgI(s) + e^- \rightleftharpoons Ag + I^-$ | -0,152 |
| $2IO_3^- + 12H^+ + 10e^- \rightleftharpoons I_2 + 6H_2O$ | 1,210 | $Ni^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ni$ | -0,236 |
| $Br_2(l) + 2e^- \rightleftharpoons 2Br^-$ | 1,078 | $Co^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$ | -0,282 |
| $HNO_2 + H^+ + e^- \rightleftharpoons NO(g) + H_2O$ | 0,984 | $PbSO_4(s) + 2e^- \rightleftharpoons Pb(s) + SO_4^{2-}$ | -0,335 |
| $NO_3^- + 3H^+ + 2e^- \rightleftharpoons HNO_2 + H_2O$ | 0,940 | $Fe^{3+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$ | -0,440 |
| $2Hg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Hg_2^{2+}$ | 0,908 | $2CO_2 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2C_2O_4$ | -0,432 |
| $Cu^{2+} + I^- + e^- \rightleftharpoons CuI$ | 0,86 | $Zn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Zn$ | -0,762 |
| $Ag^+ + e^- \rightleftharpoons Ag$ | 0,799 | $Mn^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mn$ | -1,182 |
| $Hg_2^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons 2Hg$ | 0,796 | $Al^{3+} + 3e^- \rightleftharpoons Al$ | -1,677 |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ | 0,771 | $Mg^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Mg$ | -2,360 |
| $Fe^{3+} + e^- \rightleftharpoons Fe^{2+}$ (in HCl 1 M) | 0,732 | $Na^+ + e^- \rightleftharpoons Na$ | -2,714 |
| $O_2(g) + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_2O_2$ | 0,695 | $Ca^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Ca$ | -2,868 |
| $H_3AsO_4 + 2H^+ + 2e^- \rightleftharpoons H_3AsO_3 + H_2O$ | 0,575 | $K^+ + e^- \rightleftharpoons K$ | -2,936 |
| $I_2 + 2e^- \rightleftharpoons 2I^-$ | 0,535 | $Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$ | -3,040 |

Figura 1.9: valori di alcuni potenziali rispetto all'elettrodo a idrogeno

In base all'ambiente si distinguono due tipologie di processi di corrosione:

1) corrosione a caldo: si tratta di un meccanismo chimico-fisico, avviene in assenza di umidità e con velocità significativa ad alte temperature (a caldo o a secco); si verifica un fenomeno di ossidazione quando il metallo si combina con l'ossigeno. Affinché ciò accada velocemente e in modo significativo occorre che l'ossido sia poroso, o, comunque che esso sia conduttore di ioni ed elettroni.

2) corrosione a umido: si tratta di un meccanismo elettrochimico che avviene in presenza di un elettrolita; è costituita da un susseguirsi di varie fasi:

- semireazione anodica, all'interfaccia tra metallo e reagente. Un atomo del metallo (M) forma l'ossido (MO) e cede un numero di elettroni (pari al proprio numero di valenza) all'ossido formando così uno ione (M⁺⁺)



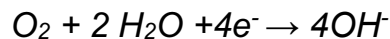
- passaggio di elettroni nel materiale metallico fino al raggiungimento della superficie in cui avviene la semireazione catodica

- semireazione catodica che sfrutta gli elettroni prodotti dall'ossidazione del metallo in corrosione
- chiusura del circuito grazie al passaggio di corrente per conduzione ionica per mezzo dell'elettrolita.

Le semireazioni catodiche sono in numero limitato, le principali sono la riduzione dell'ossigeno e dell'idrogeno.

1.3.1 semireazione di riduzione dell'ossigeno:

La reazione secondo cui si riduce l'ossigeno è la seguente:



Questo è il principale processo catodico nelle reazioni che avvengono negli ambienti naturali; nei processi di corrosione a umido, ovviamente l'ossigeno coinvolto nella reazione è quello disciolto nell'acqua, in equilibrio con l'ossigeno presente come gas nell'atmosfera. In ambienti con pH superiore a 4, al di sotto del quale è sensibile il processo di evoluzione di idrogeno, la corrosione dell'acciaio avviene proprio a causa dell'ossigeno disciolto nell'acqua. Nelle acque, l'azione corrosiva dell'ossigeno è di limitata dal trasporto dalla massa della soluzione alla superficie metallica. La reazione di corrosione richiede infatti un consumo dell'ossigeno che, affinché il processo corrosivo continui, deve essere rimpiazzato da nuovo ossigeno disponibile all'interfaccia metallo-soluzione.

La curva caratteristica riportata in figura 1.10 mostra l'effetto dei fenomeni di trasporto dell'ossigeno in soluzione: si contraddistingue da un valore di soglia della corrente, detto corrente limite di diffusione i_L , che rappresenta la massima velocità con cui può procedere la reazione di riduzione dell'ossigeno in relazione al trasporto di ossigeno molecolare in soluzione. L'importanza della corrente limite di ossigeno risiede nel fatto che per molti sistemi la velocità di corrosione coincide con la corrente limite, come nel caso del ferro.

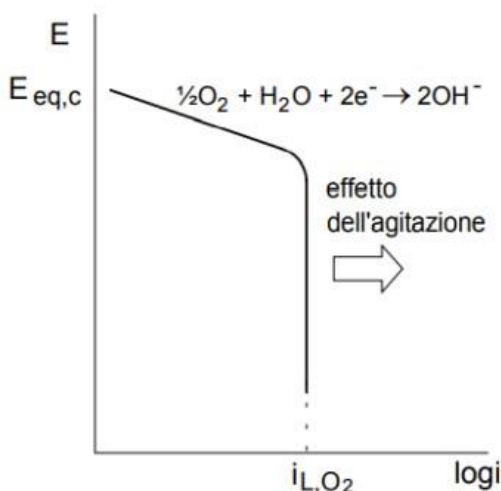
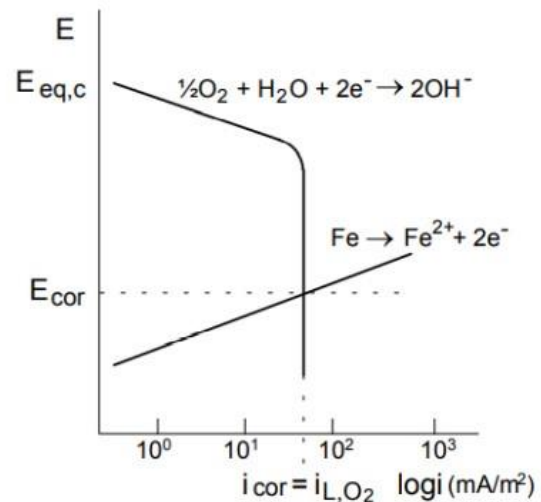


Figura 1.10: (a) curva caratteristica dell'ossigeno



(b) corrente limite per il ferro

1.3.2 Semireazione di riduzione dell'idrogeno:

La reazione secondo cui si riduce l'idrogeno è la seguente:



Questo processo è noto anche come "*infragilimento da idrogeno*": in cui la corrosione è provocata dalla diffusione di atomi di idrogeno nel metallo si può verificare a seguito della protezione catodica. Se l'idrogeno è presente nel reticolo cristallino va a ridurre l'integrità meccanica del metallo provocando la formazione di crepe e la frattura da infragilimento con sollecitazione minori rispetto alla tensione di snervamento. Ovviamente questo processo è altamente indesiderato e può verificarsi con l'introduzione, non voluta di idrogeno all'interno dell'acciaio che può avvenire durante le lavorazioni di formatura e di finitura. L'idrogeno si diffonde ad alte temperature (dove è altamente solubile) e a basse temperature (in tal caso serve che ci sia un gradiente di concentrazione). Gli atomi di idrogeno si ricombinano in mini-cavità della struttura metallica, formando così delle molecole biatomiche di idrogeno, che generano una pressione dall'interno della cavità riducendone la resistenza a trazione, dando origine alle cricche. Se non sono ancora presenti delle cricche, è possibile evitare l'insorgere dell'infragilimento rimuovendo la sorgente di idrogeno.

1.4 La protezione catodica

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica è di fondamentale importanza per la salvaguardia di strutture metalliche collocate in un ambiente elettrolitico potenzialmente dannoso, nel nostro caso: acqua di mare, (ma sono dannosi ad esempio anche i terreni, le acque dolci, particolari sostanze chimiche...) che può rivelarsi particolarmente aggressivo nei riguardi del metallo. Il potenziale del metallo deve essere portato al di sotto di quello di equilibrio termodinamico, al fine di giungere nella cosiddetta «zona di immunità» e ottenere così una completezza della protezione catodica. Tale termine sta a significare che l'oggetto di protezione è accoppiato in una cella elettrochimica in modo da risultare un catodo, spostando così il suo potenziale in una direzione negativa rispetto al valore del potenziale in assenza di corrosione. Per instaurare tale processo è stato fornire da una sorgente esterna, un flusso di elettroni verso il metallo da proteggere, facendolo diventare il catodo. Affinché il processo risulti efficace, occorre che la distribuzione della corrente sia ben uniforme e non ci siano parti della struttura soggette a livelli di corrente inadeguata; motivo per cui il processo risulta dispendioso e non del tutto efficace.

Per evitare spiacevoli inconvenienti legati ad un'inefficacia della protezione catodica, spesso la superficie del metallo suscettibile a fenomeni corrosivi, è isolata dall'ambiente esterno con un rivestimento che separa il metallo dall'ambiente aggressivo, il quale deve essere: integro, completamente aderente alla superficie e meccanicamente stabile, affinché eserciti ottimamente il ruolo di protezione passiva.

Per i suddetti motivi, combinando i due metodi risulta più semplice preservare dalla corrosione tutte quelle parti metalliche della struttura che entrano in contatto con l'elettrolita corrosivo, combinando così due soluzioni ottime in termini di efficacia, sicurezza e costi.

La tipologia di protezione catodica svolta varia in base alle modalità scelte: anodo sacrificale o corrente impressa, quindi al materiale anodico (solitamente zinco, magnesio o alluminio) o alla tipologia di corrente impressa (continua o alternata), a come sono disposti gli anodi rispetto alla struttura, e alla tipologia di elettrolita (solitamente imposta dall'ambiente di lavoro, e quindi dalla sua conducibilità). La scelta dei vari fattori dipende da circostanze economiche, fattibilità, richieste, condizioni imposte da fattori esterni...

Si attua facendo circolare una corrente catodica continua che "investe" la superficie della struttura da proteggere. Questa viene generata da un elettrodo (anodo) posto nell'ambiente aggressivo e collegato alla superficie della struttura da proteggere (catodo) tramite un conduttore metallico. Il passaggio di corrente elettrica provoca la diminuzione del potenziale del materiale metallico e riduce la velocità di corrosione fino ad azzerarla. Può essere applicata in due diverse modalità: con anodi sacrificali o con corrente impressa, di cui, in figura 1.11 sono riportati gli schemi di funzionamento.

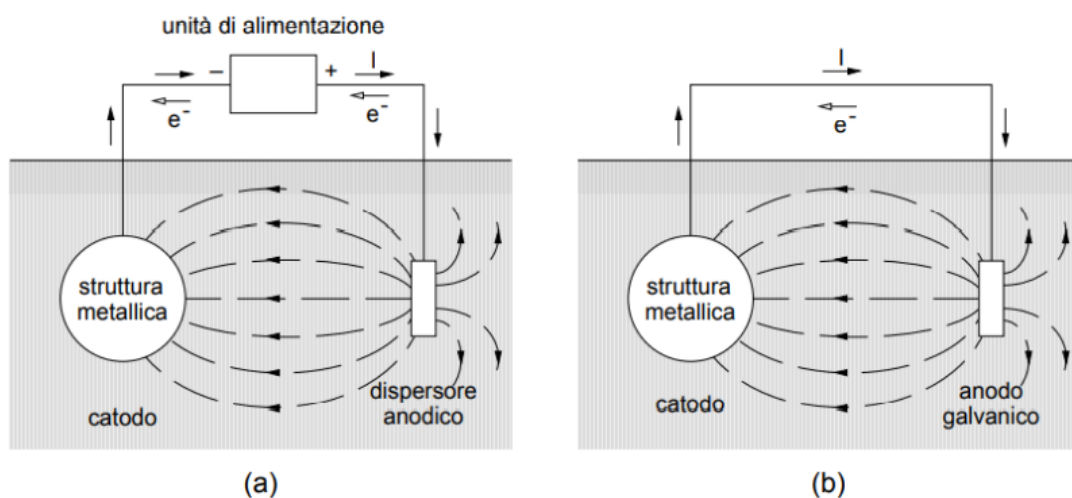


Figura 1.11: protezione catodica a corrente impressa (a) e ad anodi sacrificali (b)

1.4.1 Tipologie di protezione catodica

Il primo utilizza una corrente elettrica, il cui polo positivo è collegato a un anodo insolubile e quello negativo alla struttura da proteggere. Nel sistema ad anodi galvanici invece, la struttura da proteggere viene collegata elettricamente ad un metallo meno nobile: ad esempio, per la protezione dell'acciaio vengono usati l'alluminio e lo zinco nell'acqua di mare; tali sistemi non richiedono alcuna fonte di energia esterna e, se correttamente progettati, assicurano protezione. I sistemi a

corrente impressa consentono di disporre di tensioni di alimentazione molto più alte rispetto agli anodi galvanici, e le condizioni di funzionamento possono essere regolate variando il potenziale fornito, adeguandole alle richieste della struttura da proteggere.

1.4.2 Principio di funzionamento

La protezione catodica agisce diminuendo il potenziale del metallo esposto all'ambiente corrosivo, che, dalle condizioni di libera corrosione, scende fino ad un potenziale predefinito, detto «potenziale di protezione», misurabile molto semplicemente con l'ausilio di un secondo elettrodo di riferimento e di un voltmetro: se il potenziale del metallo è inferiore a quello di equilibrio, cioè è verificata la disuguaglianza $E < E_{eq}$, il processo di ossidazione non può avvenire. In tal caso, il metallo non ha alcuna tendenza ad ossidarsi formando quindi gli ossidi (cioè i prodotti di corrosione); anzi, sono questi che, se presenti, tenderebbero a ridursi a metallo. Queste condizioni così definite si dicono di immunità termodinamica. Le strutture in acciaio, interrate o in acqua di mare, sono protette catodicamente nel campo dei potenziali più negativi di -0,85 V CSE e operano pertanto in condizioni di immunità. In ambito applicativo, c'è un'apposita normativa che definisce per i vari materiali metallici e diversi campi di applicazione il corretto potenziale di protezione, al quale può corrispondere la completa eliminazione della corrosione o una velocità di corrosione residua accettabile. In base alle circostanze e al materiale, si usano diversi potenziali per la protezione catodica; sono riportati in figura 1.12 degli esempi.

| Materiale metallico | potenziale di protezione. V vs. CSE |
|----------------------------|--|
| Acciai al carbonio: | |
| – condizioni normali | -0,85 |
| – condizioni anaerobiche | -0,95 |
| – nel calcestruzzo | -0,75 |
| Rame e sue leghe | -0,45 ÷ -0,60 |
| Piombo | -0,50 ÷ -0,65 |
| Zinco | -1,00 |
| Alluminio | -0,80 |
| Acciai inossidabile | -0,40 |

Figura 1.12: potenziali per protezione catodica

Per attuare le condizioni di protezione occorre fornire un'adeguata corrente, detta "corrente di protezione", sulla superficie metallica della struttura da proteggere; questa interagisce con le correnti associate alla reazione dell'anodo e del catodo,

riducendo, fino ad annullare, la semireazione anodica. Per una trattazione ottimale è tuttavia migliore associare l'intensità di corrente alla superficie che la sta ricevendo, per cui si parlerà sempre di densità di corrente.

L'interfaccia metallo-ambiente è così una zona in cui sono possibili sia la reazione anodica che catodica: in tal caso la densità di corrente che effettivamente circola nel sistema è pari alla differenza di quelle delle singole reazioni: $i_{est}=i_c-i_a$ (1.4.1). Non appena il potenziale va al di sotto del potenziale di equilibrio della semireazione anodica, si annulla i_a , quindi, la corrente impressa coincide con quella della semireazione catodica. Gli elettroni circolanti sono quindi disponibili all'interfaccia e possono essere consumati nella riduzione dell'ossigeno, prendendo il posto di quelli che, in libera corrosione, sarebbero dovuti essere forniti dalla semireazione anodica di ossidazione del ferro.

Quando il processo catodico interessa la reazione di riduzione dell'ossigeno, la densità di corrente di protezione è uguale alla corrente limite dell'ossigeno che dipende da diverse circostanze: in acqua di mare, ad esempio, varia in base al grado di agitazione, alla temperatura e alla concentrazione di ossigeno nell'elettrolita. Per il calcolo empirico di tale valore è possibile ricorrere alla formula:

$$I_L = KD \frac{C_b}{\delta} \quad (1.5.1)$$

$K = nF$

D = coefficiente di diffusione della specie

C_b = concentrazione di ossigeno nella massa della soluzione

δ = spessore dello strato di diffusione

I_L = intensità di corrente limite

Un effetto benefico, che si riscontra, sia nei terreni, sia nelle acque naturali, è dato dalla precipitazione di carbonati e di prodotti di corrosione sulla superficie metallica, in seguito all'aumento di alcalinità locale.

Per potenziali notevolmente bassi, a ridursi è l'idrogeno, e si entra nel meccanismo di sovrapprotezione, generalmente da evitare in quanto, con la produzione di idrogeno possono verificarsi problemi relativi all'infragilimento, dove anche a causa dello sviluppo di gas, può verificarsi il distacco di un eventuale rivestimento (disbonding). Anche in queste circostanze si formano dei precipitati di carbonato di calcio, tuttavia, il deposito risulta meno adeso alla superficie.

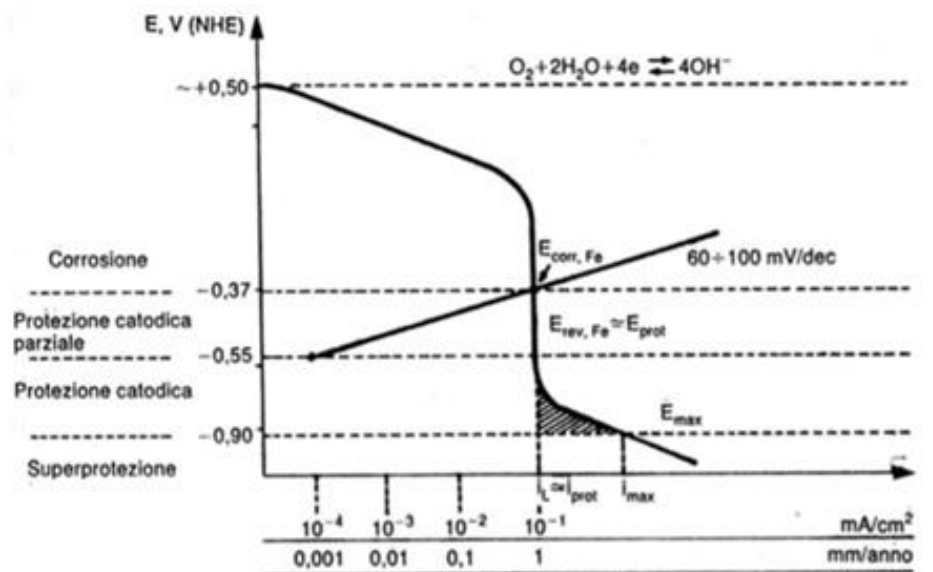


Figura 1.13: Diagramma potenziale/densità di corrente di corrosione in ambiente neutro

1.4.4 Precipitazione del carbonato di calcio

Il carbonato di calcio, CaCO_3 , è un composto inorganico esistente nelle tre forme allotropiche: calcite, aragonite e vaterite.

La formazione del deposito, e quindi la precipitazione del carbonato di calcio è legata a molti fattori:

- concentrazione degli ioni di calcio Ca^{2+} o del bicarbonato HCO_3^- : al suo aumentare il carbonato precipita maggiormente
- temperatura: al suo aumentare si decompongono i bicarbonati e diminuisce la solubilità del carbonato di calcio $\text{CaCO}_3(\text{s})$
- pH: a prescindere dalla protezione catodica, il $\text{CaCO}_3(\text{s})$ precipita ad un pH di circa 8³

Infatti la riduzione dell'idrogeno e dell'ossigeno portano ad una produzione di idrossido e conseguente aumento del pH all'interfaccia metallo-soluzione; gli ioni idrossile reagiscono con il magnesio nell'elettrolita: $\text{Mg}^{2+} + 2\text{OH}^- \rightarrow \text{Mg}(\text{OH})_2$ formando la brucite, e, prima con il bicarbonato $\text{OH}^- + \text{HCO}_3^- \rightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}_2\text{O}$, il quale reagisce a sua volta con il calcio $\text{Ca}^{2+} + \text{CO}_3^{2-} \rightarrow \text{CaCO}_3$ formando l'aragonite, una delle forme allotropiche del carbonato di calcio. Come già ribadito, grazie a osservazioni e sperimentazioni precedenti, si è visto che la brucite, così come l'idrogeno, conferiscono al deposito minor coesione all'acciaio, motivo per cui, occorre evitare di scendere a potenziali eccessivamente bassi.⁴

1.4.5 Metodi di polarizzazione

Per ottenere le curve di polarizzazione si può ricorrere alla via sperimentale utilizzando specifiche apparecchiature. Un sistema molto utilizzato è quello della stazione di lavoro a tre elettrodi. In Figura 2.12 è riportato schematicamente tale sistema.

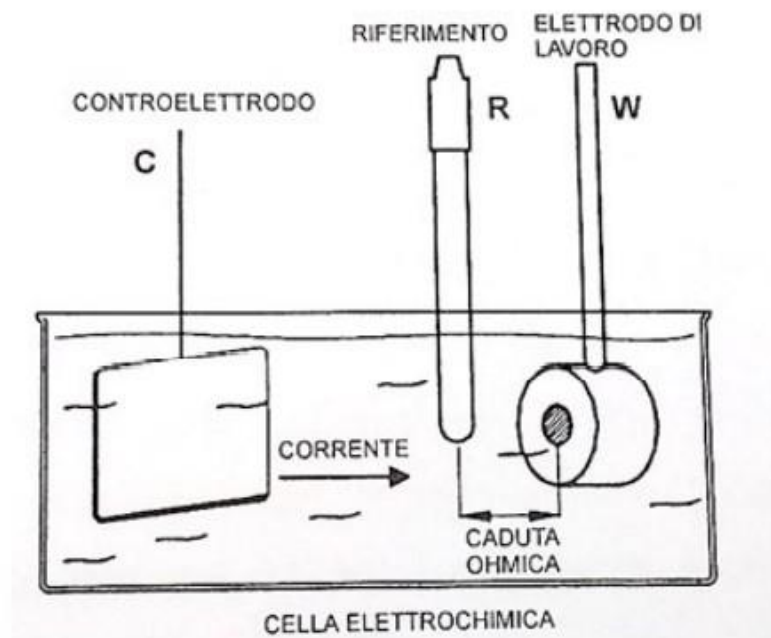


Figura 1.14: Schema di una cella elettrochimica di polarizzazione.

L'apparecchiatura utilizzata comprende una sorgente in grado di fornire un potenziale costante o variabile nel tempo, un amplificatore operazionale di potenza e la cella elettrochimica configurata a tre elettrodi: controelettrodo (Counter, C), riferimento (Reference, R) e lavoro (Working, W). L'elettrodo di lavoro è il campione oggetto di studi, l'elettrodo di riferimento può essere l'elettrodo a calomelano mentre il controelettrodo è costituito da una barretta di metallo inerte, e rappresenta l'elettrodo dove non avvengono le reazioni elettrochimiche; ha funzione di chiusura del circuito. Per una disposizione ottimale, la superficie del campione deve essere esposta il più possibile verso il reference e vicina ad esso, minimizzando la resistenza ohmica della soluzione.

Per ottenere misure il più possibile precise e veritiere, è di fondamentale importanza rispettare lo schema di posizionamento e prestare particolare attenzione alla fase di realizzazione della cella.

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. Ad un incremento di potenziale corrisponde una variazione di corrente come quella indicata

con il tratto continuo in Figura 1.15, che è del tutto simile a quella teorica (linea tratteggiata).

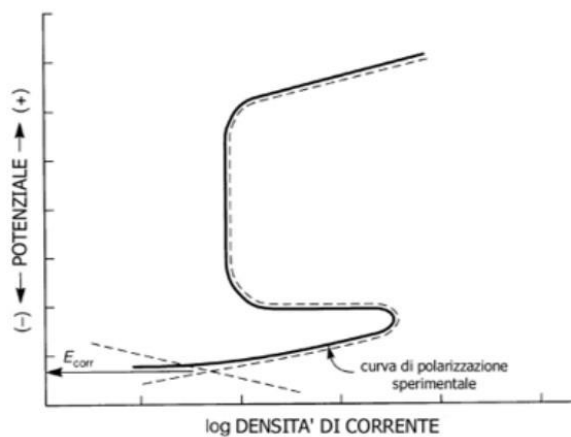


Figura 1.15: curva teorica potenziale-densità di corrente

2. Parte sperimentale

Gli esperimenti sono stati effettuati con lo scopo di indurre la formazione del deposito di carbonato di calcio su campioni in acciaio al carbonio. I campioni sono stati posti in acqua di mare, e, per formare il deposito si è fatto ricorso alla polarizzazione catodica. Il deposito da ottenere deve essere stabile e ben coeso alla superficie dei campioni.

Nel corso delle settimane si è inoltre osservato come lo stato di avanzamento della deposizione progredisce, alternandola a delle fasi di arrugginimento. L'interazione del deposito con la ruggine è un aspetto diverso e non trattato nelle sperimentazioni precedenti, ma fondamentale per comprendere come evolve il deposito in tali circostanze sicuramente più vicine a quelle di un acciaio di una piattaforma petrolifera offshore.

2.1 Descrizione dell'esperimento

Per la sperimentazione sono stati utilizzati 11 campioni in acciaio al carbonio, su cui sono state alternate fasi di deposizione e di arrugginimento nella seguente modalità riassunta nella tabella 2.1:

Tabella 2.1: fasi di sperimentazione

| | Campioni non arrugginiti | Campioni arrugginiti |
|-------------|--------------------------|----------------------|
| Settimana 1 | deposizione | arrugginimento |
| Settimana 2 | arrugginimento | deposizione |
| Settimana 3 | deposizione | arrugginimento |
| Settimana 4 | arrugginimento | deposizione |

Nella prima settimana sono stati messi in deposizione sei campioni immediatamente dopo la pulizia con n-esano, mentre i restanti cinque sono stati messi ad arrugginire in acqua di mare. La settimana successiva poi sono stati invertiti, mettendo in arrugginimento i sei campioni con il deposito in superficie e facendo una deposizione sui cinque campioni arrugginiti. La terza settimana sono stati messi in deposizione i sei campioni che erano precedentemente in arrugginimento, sui quali quindi si è realizzato un secondo deposito, stavolta però su uno strato di ruggine. Nell'ultima settimana invece il secondo deposito è stato realizzato sui restanti cinque campioni.

Nelle fasi di deposizione è stato scelto un potenziale di -925mV vs SCE, scelto quindi in una zona intermedia tra la curva di diffusione dell'ossigeno e quella di riduzione dell'acqua a idrogeno, come mostrato in figura 2.1.

In tali condizioni la reazione di riduzione coinvolta è quella dell'ossigeno e il deposito è prevalentemente caratterizzato da aragonite. Come si evince da studi precedentemente effettuati. Queste sono le condizioni ottimali di deposizione in cui non si forma idrogeno e il deposito ha un aspetto coeso e aderente allo strato superficiale del campione. (2)

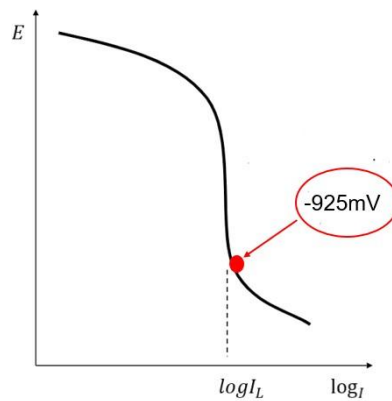


figura 2.2: condizioni di deposizione

2.2 Strumentazione utilizzata

2.2.1 Elettrodi

Come elettrodi di lavoro sono stati utilizzati 11 campioni cilindrici con 10mm di spessore, 40mm, e superficie esposta in acciaio è di $11,33\text{ cm}^2$, come illustrato in figura 2.3. Prima di utilizzarli, la loro superficie è stata sottoposta a lappatura di 180gritt, sono stati inglobati in una resina acrilica (quella verde in figura), e, mediante collegamento realizzato con un foro filettato, sono stati collegati ad una barra filettata rivestita con un tubo in polietilene per impedire l'ingresso dell'acqua di mare naturale, usata come elettrolita e consentire la realizzazione delle misure grazie al contatto per mezzo della barra filettata. Il tubo e il foro filettato sono stati ben sigillati con una resina bicomponente per evitare che l'acqua, penetrando all'interno del campione, potesse provocare problemi in fase di misurazione.

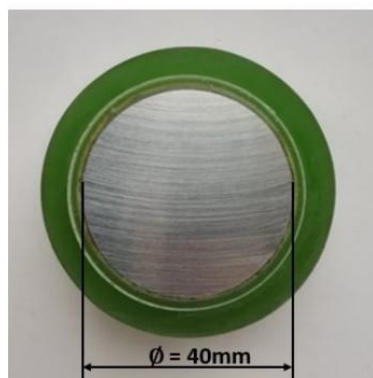


Figura 2.3: Elettrodo di lavoro

Sono state utilizzate due diverse tipologie di elettrodi, poi riportate in figura 2.4: al rame/solfato di rame (CSE) a +0,318 vs SCE e l'elettrodo al calomelano saturo (SCE) +0,241 vs SHE

Il primo è costituito da un tubo in polietilene di diametro esterno 8mm, contenente una soluzione satura di solfato di rame; all'estremità inferiore è collocato un tappo in silicone in cui è stato inserito il setaccio molecolare, in quella superiore, un filo di rame per creare il contatto elettrico.

Il secondo da un tubo contenente mercurio liquido, calomelano (Hg_2Cl_2) e cloruro di potassio (KCl), inserito in un tubo al cui interno c'è una soluzione satura di KCl, con un piccolo foro che collega entrambi i tubi fungendo da ponte salino.



Figura 2.4 a) Elettrodo CSE



b) Elettrodo SCE

Inoltre, per fornire corrente elettrica all'elettrodo di lavoro quando viene polarizzato è stato utilizzato un contro elettrodo in titanio attivato come visibile in figura 2.5.



Figura 2.5: Controelettrodo in titanio attivato

2.2.2 Strumenti di misura

Per acquisire le misure, ossia i dati dell'esperimento, è stato utilizzato uno strumento costituito da un'unità di acquisizione multicanale mod. 34901 Agilent Technologies, mostrato in figura 2.6, grazie al quale si possono rilevare diverse grandezze fisiche come temperatura, differenza di potenziale e corrente elettrica. Il dispositivo si interfaccia con un computer su cui, mediante un software vengono registrati tutti i dati necessari.

In ogni modulo dello strumento, sono presenti dei morsetti elettrici; ad ogni coppia di morsetti corrisponde un canale sul quale si trovano un morsetto di ingresso e di uscita, dopo aver collegato un canale ad ogni corrispondente elettrodo, ogni modulo è stato inserito all'interno di uno slot nello strumento di acquisizione.



Figura 2.6: strumento di acquisizione dati

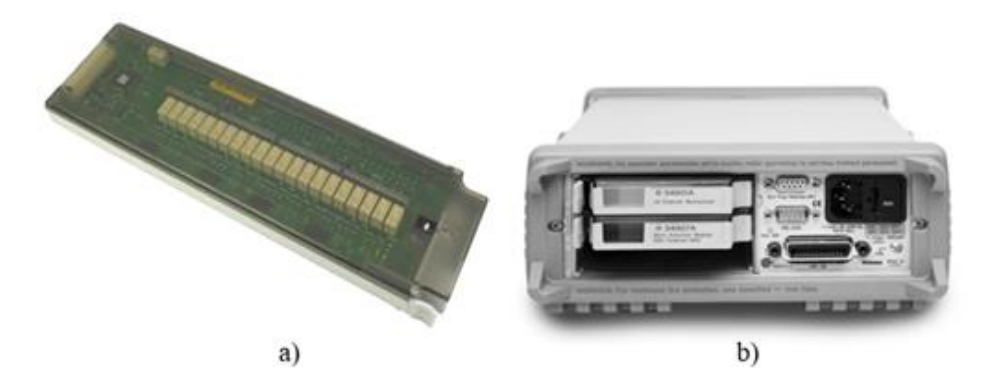


Figura 2.7: inserimento del morsetto a) nello strumento di acquisizione dati

Per la misurazione dell'impedenza è stato utilizzato il potenziostato Gamry Reference 600, visibile in figura 2.7. Questo è stato collegato ad un computer, dove, grazie ad un apposito software, sono stati registrati i dati così da poter rendere possibile la successiva rielaborazione e analisi.



Figura 2.7: Potenziostato Gamry Reference 600

2.2.3 Celle elettrolitiche

La cella per la deposizione in figura 2.8 è stata realizzata con un recipiente contenente circa 25L di elettrolita: acqua di mare prelevata a Senigallia e ad Ancona. La sua salinità media è di circa del 3.6%

Mediante delle fascette, sono stati montati i campioni per la deposizione minerale e, vicino ad ogni gruppo di campioni, è stato posto un elettrodo di riferimento (CSE ed SCE); al centro il controelettrodo in titanio attivato. Il potenziale degli elettrodi di lavoro è stato portato a -925mV con un potenziostato, a cui, con l'apposito cablaggio mostrato in figura, sono stati collegati tutti gli elettrodi di lavoro, il controelettrodo e l'elettrodo di riferimento, dopodiché è stato riempito il contenitore con l'elettrolita.

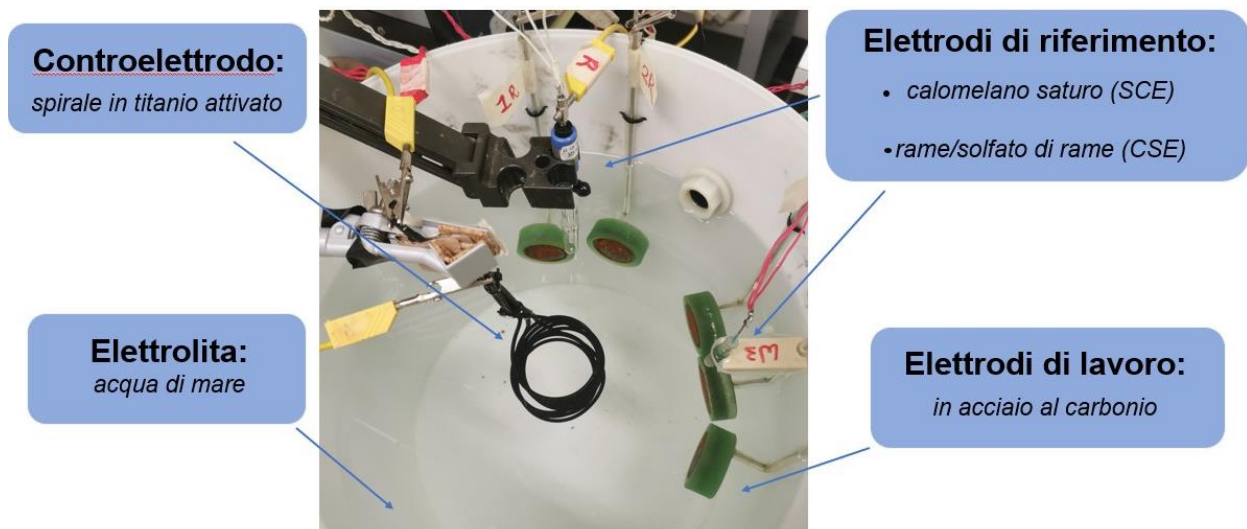


Figura 2.8: cella elettrolitica per la deposizione

Per la misura dell'impedenza elettrochimica del deposito minerale ottenuto è stata realizzata appositamente la cella mostrata in figura 2.9. Questa è costituita da un unico elettrodo di lavoro, uno di riferimento al calomelano saturo e un counter in titanio attivato. I tre elettrodi sono stati posizionati all'interno di un cristallizzatore riempito poi con circa 800mL di acqua di mare naturale. Con apposito cablaggio, sono stati poi collegati allo strumento di misura.

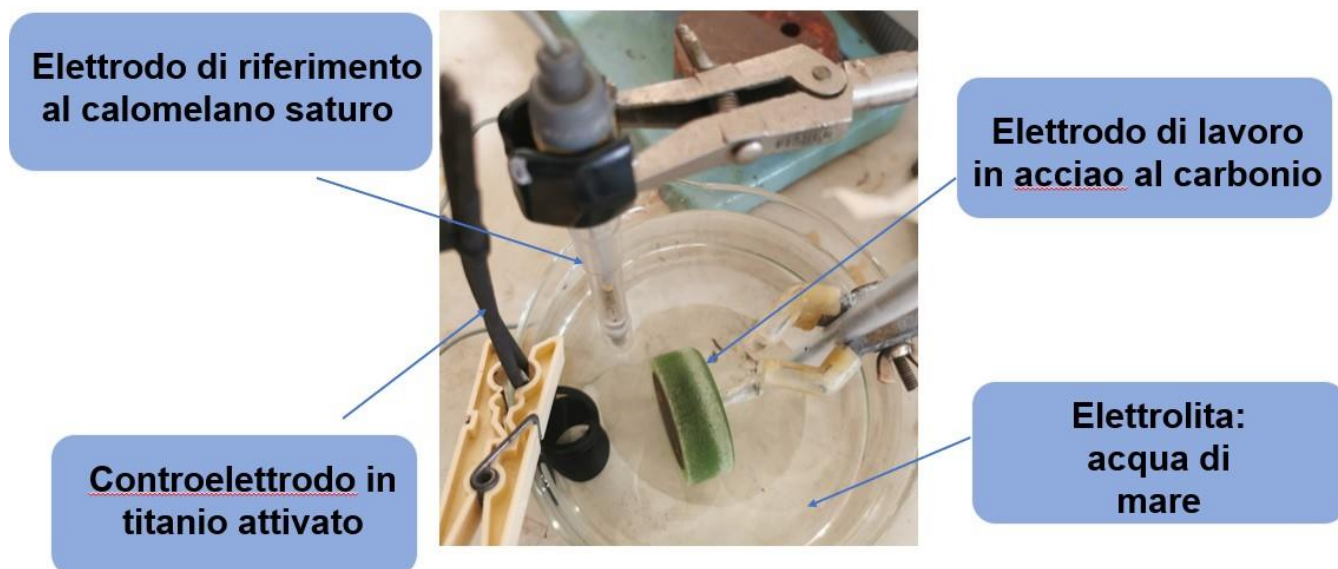


Figura 2.9: Cella per la misurazione dell'impedenza del deposito minerale

Per l'arrugginimento, i campioni sono stati inseriti in un contenitore di uguali dimensioni e capacità di quello costituente la cella elettrolitica. Sono stati fissati alle pareti con del nastro adesivo e successivamente si è riempita la cella con acqua di mare naturale, lasciandovi poi i campioni per sette giorni. In figura 2.10 si vedono i cinque campioni durante la fase di arrugginimento nell'apposita cella.

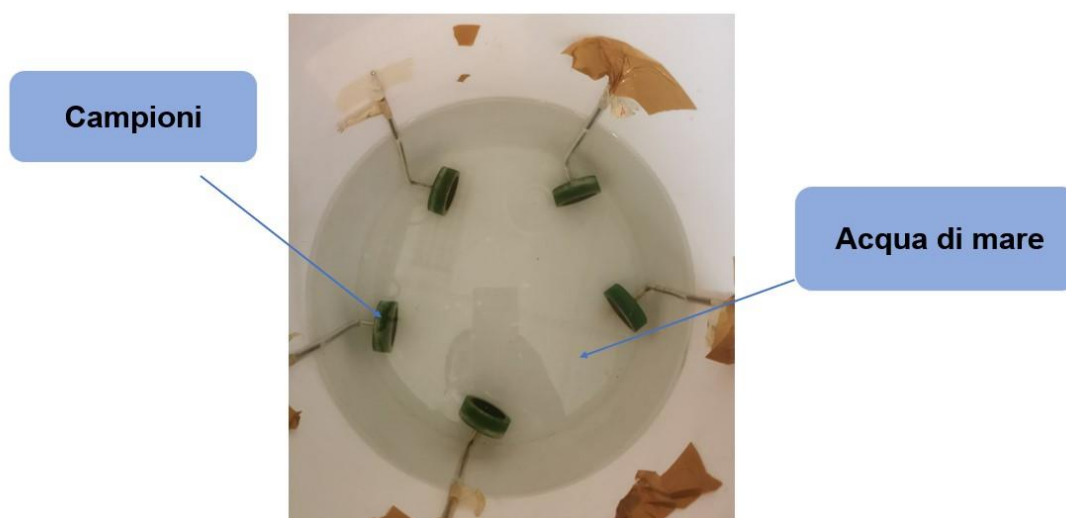


Figura 2.10 Postazione allestita per l'arrugginimento dei campioni

2.3 Analisi

Per analizzare i risultati ottenuti sono state effettuate tre diverse tipologie di analisi: il monitoraggio del potenziale e della densità di corrente, l'analisi dell'impedenza elettrochimica e l'osservazione dei campioni al macroscopio ottico.

2.3.1 Monitoraggio del potenziale e della densità di corrente

La superficie di acciaio del campione esposta all'elettrolita di $11,33 \text{ cm}^2$; è possibile quindi monitorare l'andamento della corrente, rapportata alla superficie del campione (ossia la densità di corrente), in funzione del potenziale assunto rispetto al reference. Sono state quindi effettuate 4 diverse polarizzazioni potenziostatiche a -925 mV vs SCE , ed è stata misurata la corrente prodotta tra l'elettrodo di lavoro e quello di riferimento (di cui è già noto il potenziale). Con questo sistema sono state realizzate quindi diverse linee di polarizzazione catodica controllate da un unico anodo, potendo così valutare sia la corrente totale nel circuito del potenziostato che quella parziale nei singoli elettrodi, alcuni dei quali misurati rispetto al CSE e successivamente riportati rispetto al SCE.

Nella tabella 2.2 sono riassunti brevemente i campioni su cui sono state effettuate le 4 deposizioni ed i relativi monitoraggi

Tabella 2.2: schema delle deposizioni

| | campioni della prima serie non arrugginiti | Campioni della seconda serie arrugginiti |
|-------------|--|--|
| Settimana 1 | deposizione | arrugginimento |
| Settimana 2 | arrugginimento | deposizione |
| Settimana 3 | deposizione | arrugginimento |
| Settimana 4 | arrugginimento | deposizione |

Per ogni singola polarizzazione catodica, il potenziale di corrosione misurato era circa -925 mV , quindi da questo valore abbiamo cominciato a polarizzare scendendo di potenziale poco alla volta, raggiungendo in circa due minuti i -925 mV desiderati e mantenuti costanti per tutta la durata della prova, valutando così la crescita, la stabilità e la coesione del deposito minerale nel metallo.

La durata totale della prova è stata di circa 7 giorni. Le misurazioni sono state impostate a intervalli di registrazione di 10 secondi per circa 30 minuti all'avviamento della prova, successivamente il monitoraggio è stato eseguito per i successivi 7 giorni dall'attivazione, a intervalli di acquisizione di 5 minuti. Il valore della densità di corrente ci permette di capire l'evoluzione del deposito: questo accrescendosi,

ostacola il passaggio di corrente. Finché la corrente non raggiungeva un valore stazionario, il deposito continuava a ricoprire la superficie del campione, alla sua stazionarietà la superficie del catodo era interamente coperta dal deposito.

2.3.2 Misura dell'impedenza elettrochimica EIS

L'impedenza fornisce il grado di protezione relativo alla corrosione dei campioni, ossia, quanto questi sono protetti dalla corrosione; è fondamentale quindi effettuare delle misure di spettroscopia dell'impedenza elettrochimica per verificare l'eventuale accrescimento del deposito. Per le prove è stata realizzata un'apposita cella mostrata nel paragrafo 2.2.2, costituita dall'elettrodo di lavoro di cui si vuole misurare tale valore, l'elettrodo SCE come riferimento e un contro elettrodo a forma di spirale in titanio attivato.

La misura è stata effettuata tra 1kHz e 1 Hz, sempre a valori al di sotto del potenziale di libera corrosione, per non incorrere nella distruttività tipica di tale prova. Le impedenze sono state effettuate per 3 volte al giorno alle ore 10, 13.30 e 17 per una settimana, prelevando ciascun campione dalla postazione di arrugginimento.

2.3.3 Osservazione dei campioni al macroscopio

Come ultima analisi sono state catturate delle immagini durante le osservazioni al macroscopio. Si è utilizzato il *Wild/Leica makroskop M420* (figura 2.7). Una volta al giorno, dopo il monitoraggio delle impedenze, ciascun campione è stato osservato e sono state acquisite delle immagini che testimoniano come l'evolversi del processo di arrugginimento influisce con il deposito.

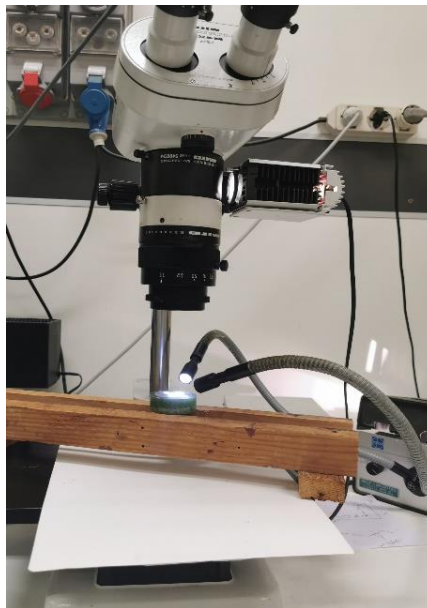


Figura 2.11: Wild/Leica makroskop M420

3. Risultati e discussioni

3.1 Curva potenziostatica

Le Figure 3.1-3.4 mostrano l'andamento nel tempo della densità di corrente, espressa in mA/m^2 e della differenza di potenziale tra il controelettrodo in titanio attivato e un unico catodo formato dai campioni presenti nella cella di deposizione. Sono state effettuate quattro prove di polarizzazione catodica della durata di circa 7 giorni ciascuna.

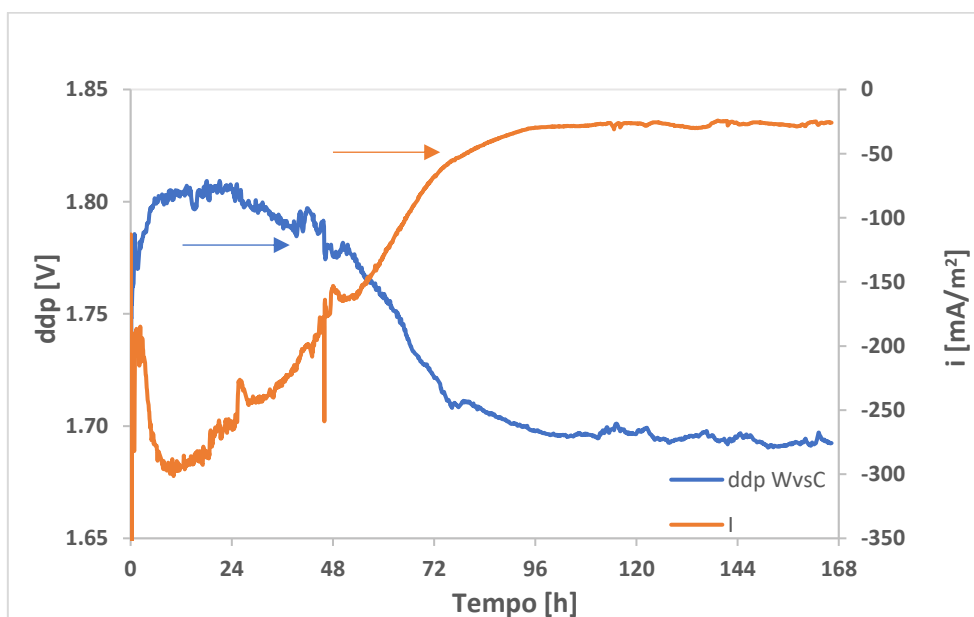


Figura 3.1: curva di polarizzazione potenziostatica relativa alla prima deposizione sui campioni non arrugginiti

In figura 3.1 è illustrato l'andamento della densità di corrente generale del sistema e della differenza di potenziale nel tempo (una settimana), tra l'anodo di titanio attivato e il singolo catodo della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della prima prova di polarizzazione catodica; con un potenziale di -0.925 V vs SCE e mettendo nella cella i campioni immediatamente dopo aver pulito la superficie sotto cappa con l'esano.

Si osserva che nel tempo, la differenza di potenziale resta circa stazionaria. Dopo essere sceso da 1,8 V, è pressochè stabile a 1,70 V; mentre la densità di corrente cresce fino a stabilizzarsi a circa -30 mA/m^2 . Si evince quindi che è avvenuta copertura della superficie da parte del deposito minerale.

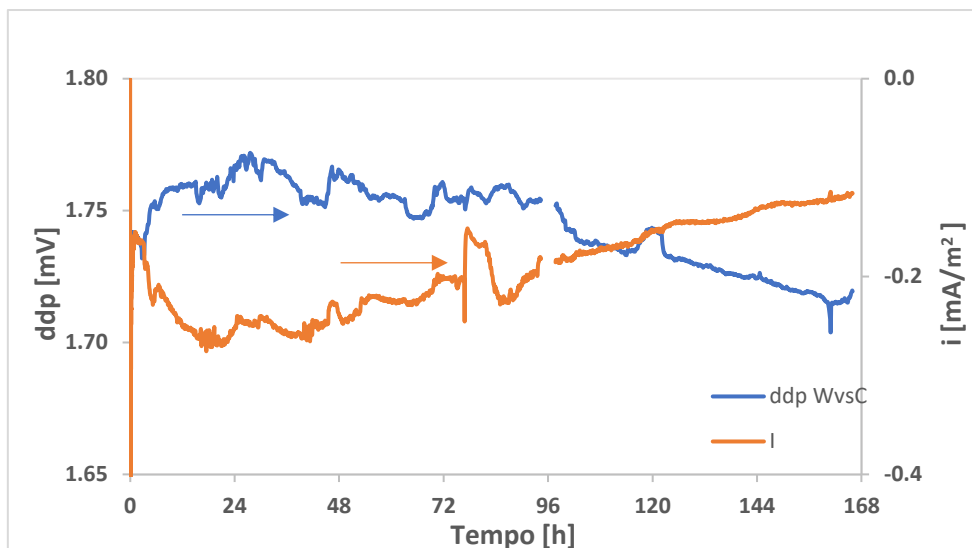


Figura 3.2: curva di polarizzazione potenziostatica relativa alla prima deposizione sui campioni con superficie arrugginita

In figura 3.2 è illustrato l'andamento della densità di corrente generale del sistema e della differenza di potenziale nel tempo (una settimana), tra l'anodo di titanio attivato e il singolo catodo della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della seconda prova di polarizzazione catodica. Differentemente dai campioni precedenti, il deposito è stato effettuato sopra uno strato di ruggine. Per quanto riguarda la differenza di potenziale valgono le considerazioni analoghe alla prima deposizione, e anche qui la densità di corrente decresce fino a circa stabilizzarsi, per cui, il deposito si è formato anche in questo caso pur essendoci ruggine sulla superficie. La differenza rispetto alla deposizione effettuata in assenza di ruggine è nell'intensità di corrente: si nota che sta raggiungendo la stabilità più lentamente e verso la fine della settimana rispetto alla figura 3.2 in cui il valore già a 72 ore è pressoché stabile.

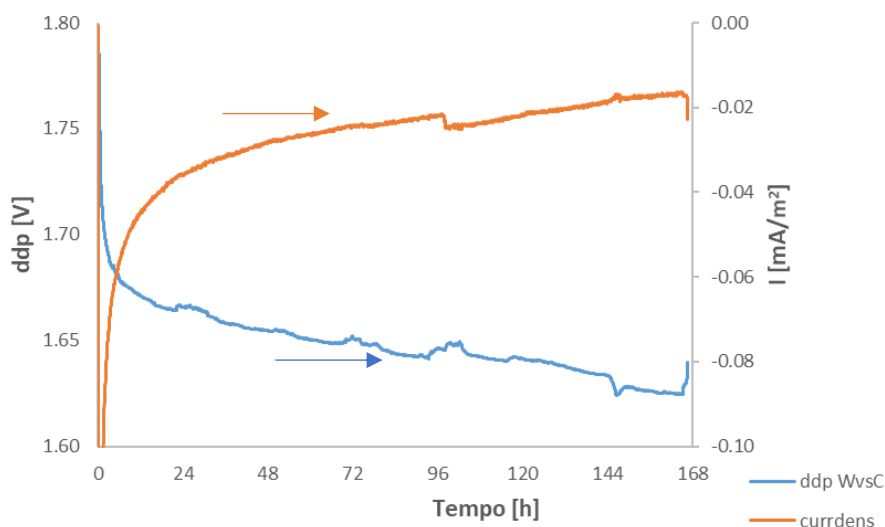


Figura 3.3: curva di polarizzazione potenziostatica relativa alla seconda deposizione sui campioni con superficie inizialmente non arrugginita

In figura è illustrato l'andamento della densità di corrente generale del sistema e del potenziale nel tempo (una settimana), tra l'anodo di titanio attivato e il singolo catodo della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della seconda prova di polarizzazione catodica, effettuata sui campioni su cui, alla settimana 1 è stato fatto il deposito, ma tra la prima e la terza settimana, sono stati lasciati ad arrugginire; per cui, questo deposito è stato fatto su uno strato di ruggine, fornendo sempre lo stesso potenziale di -925 V.

In questa deposizione si osserva sempre la stabilità della differenza di potenziale.

La densità di corrente diminuisce in valore assoluto, ma risulta essere meno stabile dei valori precedenti, motivo per cui, una settimana, non è bastata per ricoprire completamente la superficie del catodo, così come è accaduto nella deposizione precedente in cui era presente ruggine

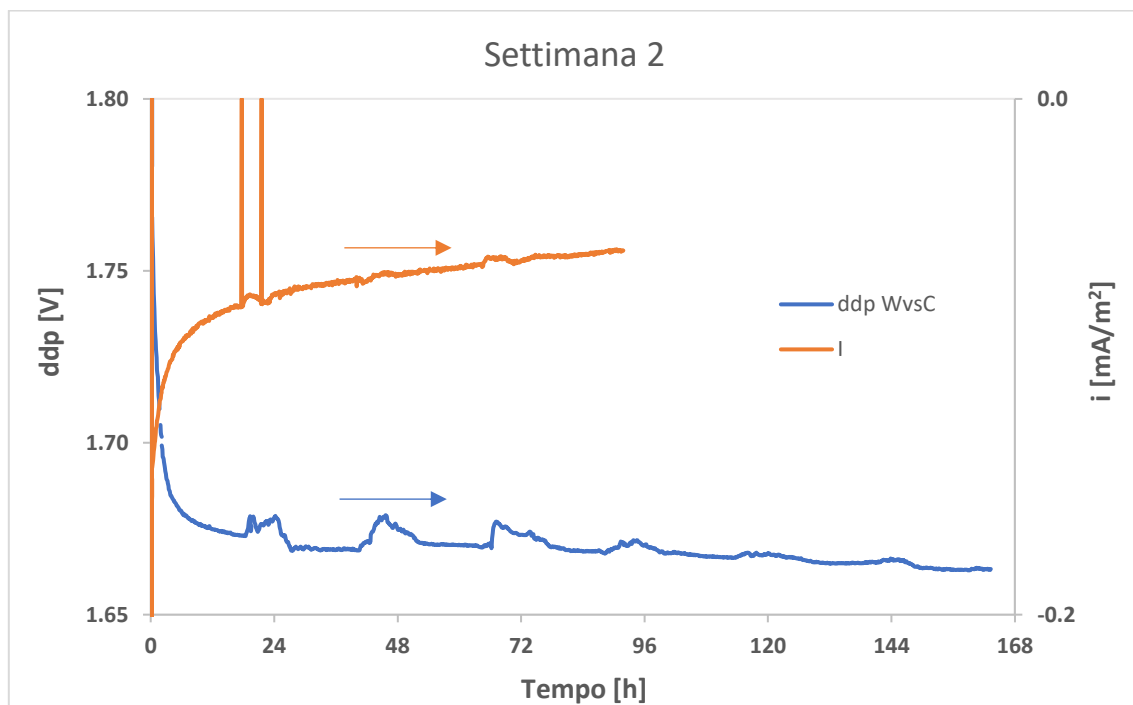


Figura 3.4: curva di polarizzazione potenziostatica relativa alla quarta deposizione sui campioni con superficie arrugginita

In figura 3.4 è illustrato l'andamento della densità di corrente generale del sistema e del potenziale nel tempo (una settimana), tra l'anodo di titanio attivato e il "singolo catodo" della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della quarta prova di polarizzazione catodica, in cui, sono stati inseriti nella cella i campioni arrugginiti, successivamente ad una prima fase di deposizione; entrambi i depositi in tal caso sono stati effettuati su una superficie arrugginita e a -925mV.

In questa deposizione la differenza di potenziale è rimasta ancora più stabile, oscillando tra valori compresi tra 1,65 e 1,70 V senza mai arrivare agli estremi, mentre la densità di corrente diminuisce in valore assoluto più rapidamente nelle ore iniziali, e ciò indica che, inizialmente il deposito si sta formando molto più velocemente e successivamente il processo rallenta fino a stabilizzarsi.

3.2 Impedenza elettrochimica EIS

Le figure 3.5-3.7 mostrano l'impedenza di superficie ricavata da una media dell'impedenza media giornaliera di ciascun campione. Le prove sono state effettuate durante le fasi di arrugginimento, per tutta la durata della settimana. I valori sono stati ricavati calcolando il valore massimo del modulo dell'impedenza e moltiplicandolo per la superficie del campione.

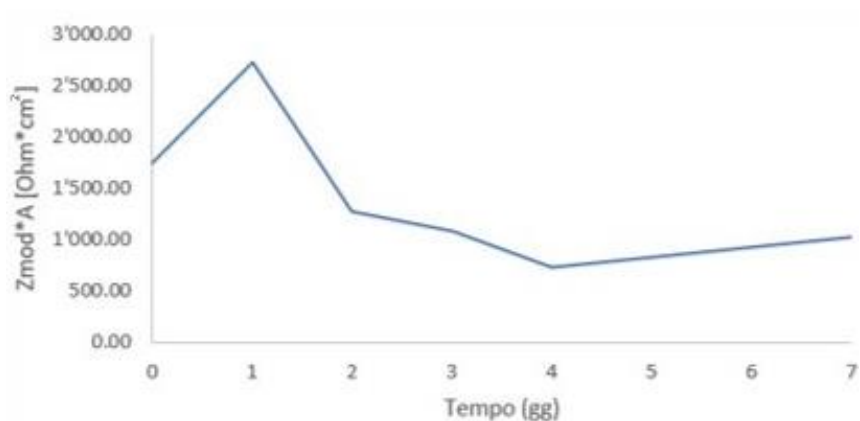


Figura 3.5: impedenza dei campioni della prima serie in fase di arrugginimento (Tab. 2.1)

In figura 3.5 è riportata l'analisi di impedenza dei campioni non arrugginiti dopo la prima deposizione. Dal grafico si evince che, in questa fase, l'impedenza aumenta durante la prima giornata. Dal primo giorno al quarto, questa tende a diminuire, tornando poi ad aumentare alla fine della settimana dal quarto al settimo giorno.

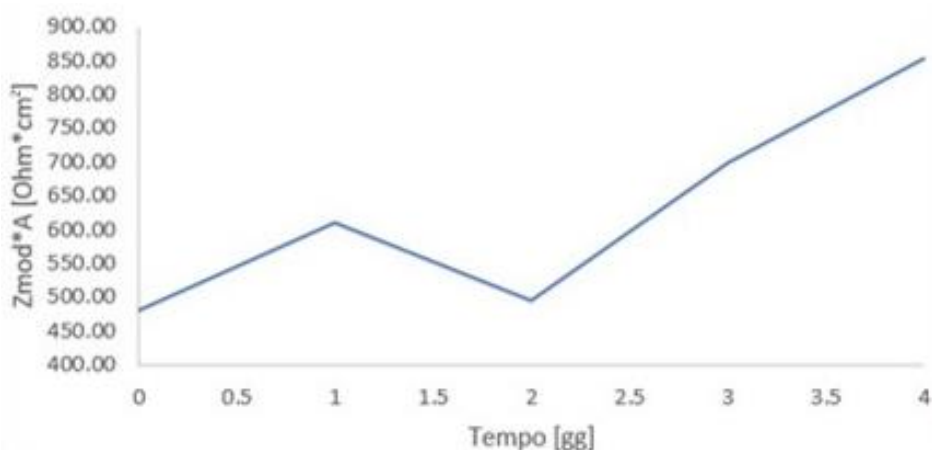


Figura 3.6: impedenza dei campioni della prima serie dopo la seconda deposizione sui campioni non arrugginiti (Tab. 2.1)

In figura 3.6 è riportata l'analisi di impedenza dei campioni non arrugginiti dopo la seconda deposizione. L'analisi è stata effettuata soltanto per quattro giorni, ma mostra comunque un andamento è differente: si osserva sempre la crescita

dell'impedenza con diminuzione tra il primo e secondo giorno. Differentemente dalla deposizione precedente però, l'impedenza dal secondo giorno in poi cresce continuamente.

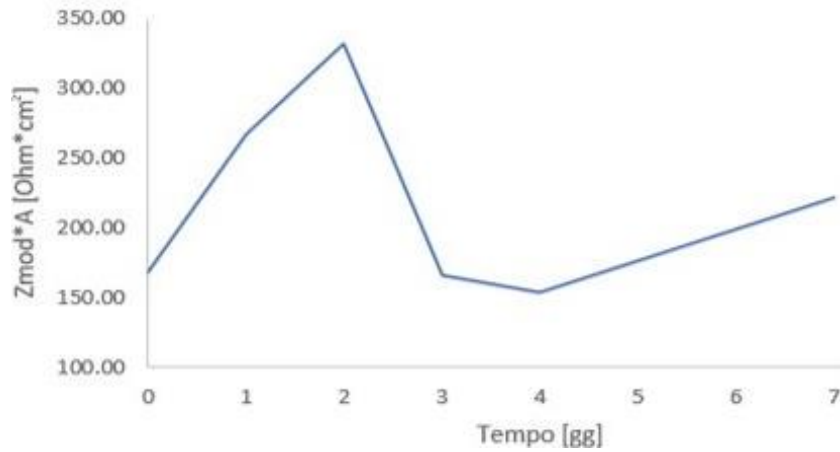


Figura 3.7: impedenza della seconda serie di campioni dopo la prima deposizione (Tab. 2.1)

In figura 3.7 è riportata l'analisi di impedenza effettuata sui campioni con deposito su superficie arrugginita. L'impedenza aumenta nei primi due giorni per poi diminuire tra il secondo e il terzo. Durante il terzo giorno è diminuita leggermente, mentre si registra un aumento dal quarto giorno fino alla fine della settimana.

3.3 Osservazione delle immagini acquisite al macroscopio

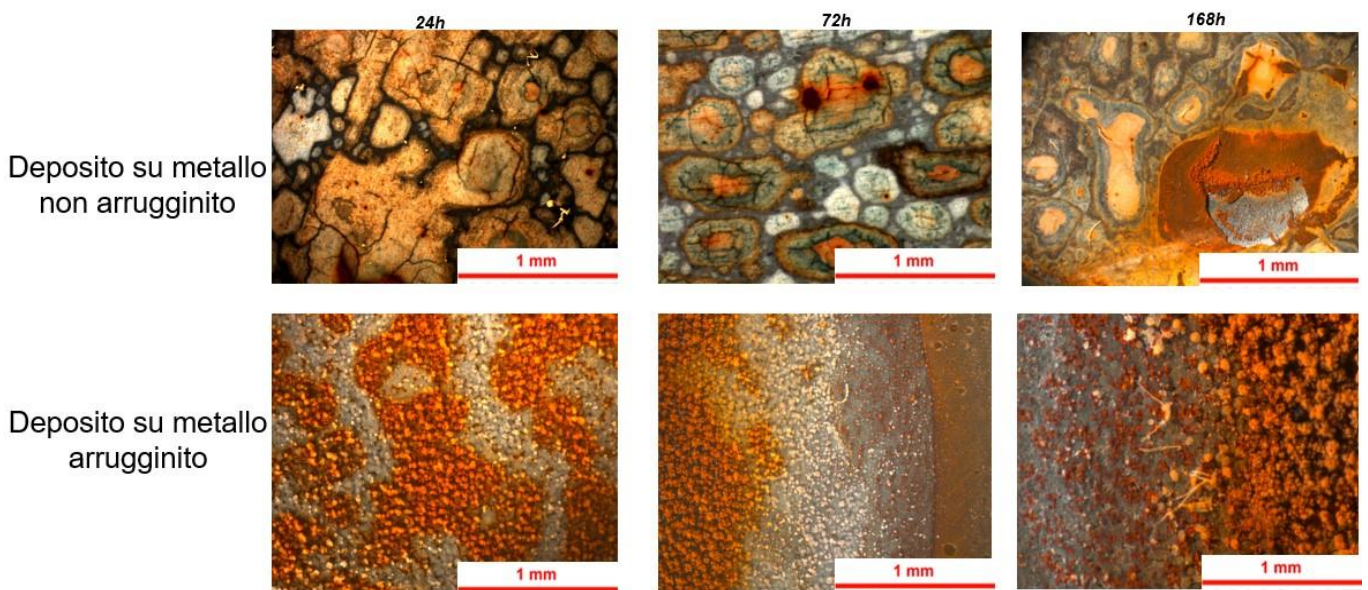


Figura 3.8: immagini acquisite al macroscopio ottico

Qui sono riportate delle acquisizioni effettuate delle osservazioni al macroscopio con ingrandimento 16x, rispettivamente dopo un giorno, tre giorni e una settimana. Le

osservazioni sono state fatte ogni giorno. Qui sono riportate le immagini più significative: rispettivamente alla quarta e ultima settimana per la prima serie e alla terza settimana per la seconda serie (tabella 2.2)

Nella prima riga sono presenti le acquisizioni di uno dei sei campioni in cui il primo strato di deposito non è su ruggine. Si nota dalla terza immagine come l'acqua penetri tra il campione e il deposito fino a provocarne il distacco. Per tali motivi i campioni presentavano una superficie non sempre completamente ricoperta.

Nella seconda riga invece il deposito è sempre preceduto da uno strato di ruggine ben visibile in tutte le immagini. Differentemente da prima, qui il deposito non tende a staccarsi dalla superficie del campione.

Per l'aderenza del deposito sulla superficie del campione, grazie alle immagini acquisite, si vede come la ruggine risulti una variabile migliorativa: infatti, si nota come i campioni della prima serie presentino delle parti di superficie in cui il deposito si è distaccato.

4. Conclusioni

Lo scopo del lavoro era indurre la deposizione di un deposito minerale di carbonato di calcio su un acciaio al carbonio in acqua di mare naturale, su dei campioni posti a diverse condizioni: con superficie non arrugginita e arrugginita. Tutto ciò inserito nell'ottica di una futura deposizione e accrescimento sulle strutture appartenenti a piattaforme petrolifere offshore.

Per realizzare il deposito sono stati polarizzati i diversi campioni, con il metodo della cella a tre elettrodi, già precedentemente citato al capitolo 1 paragrafo 6, effettuando delle polarizzazioni potenziostatiche con misurazioni dell'impedenza elettrochimica; a pH neutro, temperatura ambiente in acqua di mare naturale.

Per le analisi dei dati sono state misurate la variazione del potenziale e della densità di corrente sviluppate durante la fase di deposizione nella cella elettrolitica sotto corrente catodica impressa, per un totale di quattro diverse polarizzazioni catodiche effettuate sempre a $-0.925V$.

E' stato scelto questo potenziale in quanto da precedenti studi è emerso che sono le migliori condizioni per la realizzazione del deposito, dove questo è formato prettamente da aragonite ed è compatto, coeso e meccanicamente stabile.

Dalla trattazione e analisi dei dati si evince che non sempre il tempo di una settimana è stato sufficiente per la formazione del deposito: con il passare dei giorni in alcuni grafici si è osservato che la deposizione si stabilizza verso la fine della settimana. Questo si nota osservando la curva dell'intensità di corrente, che non in tutte le deposizioni, era stabile da qualche giorno prima di spegnere la cella. Pertanto, a seguito di tali considerazioni per gli esperimenti futuri può essere utile far continuare la deposizione per ancora qualche giorno.

Questa analisi trova riscontro anche nei monitoraggi dell'impedenza: non è stato registrato un aumento univoco di impedenza, ma questa mostrava un andamento non monotono in cui aumentava e diminuiva nel tempo.

Dalle osservazioni al macroscopio invece si nota come, l'acqua penetra tra il deposito e la superficie liscia e lappata del campione, provocando inizialmente un rigonfiamento fino allo stacco della pustola che coincide con un distacco di parte del deposito. Quindi, per quanto riguarda la coesione del deposito sulla superficie, è stata un'ottima soluzione far arrugginire le superfici dei campioni prima della fase di deposizione.

In virtù dei risultati ottenuti, è possibile dire che la ruggine è comunque una variabile da tenere in considerazione per le deposizioni future, visto anche il contesto: le

strutture delle piattaforme offshore potrebbero presentare comunque un grado di arrugginimento sulla loro superficie. E' quindi sicuramente utile approfondire questa variabile introdotta, per la prima volta, soltanto in questo studio.

Tuttavia qui è stata trascurata un'altra importante variabile: l'acqua era in condizioni stagnanti, mentre negli altri studi era in agitazione; questo risulta un importantissimo parametro in quanto i fondali marini sono ovviamente attraversati ed esposti a forti correnti, per cui, per motivi di veridicità delle condizioni sarebbe opportuno negli studi futuri reintrodurre questa variabile, relazionandola però alla ruggine.

Invece, in coerenza a quanto fatto negli studi precedenti, in cui si era visto che l'impedenza poteva risultare distruttiva e aumentare il grado di arrugginimento del campione, qui le impedenze sono state conservative, e questo ci ha permesso di conservare la completa integrità dei campioni.

5. Bibliografia

- [1] T. Bellezze, *Dispense del corso di Corrosione e protezione dei materiali, Università Politecnica delle Marche, 2020-2021*
- [2] R. Fratesi, *Dispense del corso di Corrosione e protezione dei materiali metallici, 2017.*
- [3] "Oloye2021 – Electrochemical capture and storage of CO" as calcium carbonate.pdf."
- [4] Loto, C.A. (2018). Calcareous deposits and effects on steels surfaces in seawater – (A Review and Experimental study). *Oriental Journal of Chemistry*, 34(5), 2332-2341