



UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE

FACOLTA' DI INGEGNERIA

Corso di Laurea triennale in Ingegneria Meccanica

**INDAGINE SULLA RESISTENZA A CORROSIONE IN ACQUA DI MARE NATURALE DI
ACCIAIO RICOPERTO DI DEPOSITI MINERALI INORGANICI**

**INVESTIGATION ON CORROSION RESISTANCE IN NATURAL SEAWATER OF STEEL
COATED WITH INORGANIC MINERAL DEPOSITS**

Relatore: Chiar.mo

Prof. **Tiziano Bellezze**

Tesi di Laurea di:

Lorenzo Michelini

Correlatore:

Ing. **Annamaria Viceré**

A.A. 2019/2020

Capitolo 1	6
Introduzione.....	6
1.1 Scopo della tesi	6
1.2 Svolgimento del lavoro.....	7
1.3 Struttura della tesi	8
Capitolo 2	9
Principi dei processi di corrosione.....	9
2.1 Introduzione alla corrosione	9
2.2 Aspetti economici	11
2.3 Meccanismi di corrosione.....	12
2.4 Cenni di termodinamica del processo di corrosione	13
2.5 Energia libera di Gibbs	15
2.6 Diagrammi potenziale/pH (diagrammi di Pourbaix).....	17
2.7 Cenni di cinetica dei processi di corrosione	20
2.8 Corrente di libero scambio	20
2.8.1 Velocità dei processi di corrosione	22
2.8.2 Sovratensioni.....	23
2.9 Teoria dell'elettrodo misto	23
2.10 Il processo catodico di riduzione dell'ossigeno	25
2.11 Infragilimento da idrogeno	27
2.12 Metodi di polarizzazione	28
2.13 Cenni sulla spettroscopia di impedenza elettrochimica EIS	30

Capitolo 3	31
La protezione catodica	31
3.1 Introduzione alla protezione catodica.....	31
3.2 Principio di funzionamento della protezione catodica	32
3.3 Corrente di protezione	33
3.4 Introduzione alle strutture offshore	36
3.5 Materiali utilizzati.....	40
3.6 Protezione catodica su strutture offshore	40
Capitolo 4	41
Il carbonato di calcio CaCO₃	41
4.1 Introduzione al carbonato di calcio	41
4.2 Minerali di carbonato di calcio	41
4.2.1 Minerali di carbonato di calcio nelle rocce	42
4.2.2 Minerali di carbonato di calcio in acqua	43
Capitolo 5	44
Corrosione in acqua di mare.....	44
5.1 Le acque naturali.....	44
5.2 Introduzione all'acqua di mare	45
5.3 Le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua di mare.....	46
5.3.1 La salinità	46
5.3.2 La solubilità dell'ossigeno.....	47
5.3.3 La densità	47
5.3.4 La temperatura.....	48
5.3.5 La pressione.....	49

5.3.6	Il colore.....	49
5.3.7	La trasparenza.....	50
5.3.8	La conducibilità elettrica	50
5.4	Le acque mediterranee.....	50
5.5	Fouling.....	50
5.6	Acciaio al carbonio in acqua di mare	51
5.7	Deposito calcareo (CaCO ₃)	52
Capitolo 6		54
Materiali e modalità sperimentali		54
6.1	Introduzione.....	54
6.2	Cella elettrochimica.....	55
6.2.1	Preparazione dei campioni	55
6.2.2	Elettrodo di riferimento	56
6.2.3	Controelettrodo.....	57
6.2.4	Costruzione del quadro elettrico.....	58
6.2.5	Strumento di acquisizione dati	59
6.2.6	Realizzazione della cella	59
6.3	Prove eseguite.....	60
6.3.1	Prove di polarizzazione potenziodinamica e potenziostatica	60
6.3.2	Prove di impedenza elettrochimica EIS	62
6.4	Fasi esecutive finali	64
Capitolo 7		65
Risultati e Discussione.....		65
7.1	Curva potenziodinamica.....	65
7.2	Dati ottenuti dalle polarizzazioni potenziostatiche	66

7.3	Dati EIS (seconda cella)	69
7.4	Osservazioni con camera fotografica	72
7.5	Osservazioni al macroscopio ottico.....	72
Capitolo 8	75
Conclusioni	75
Bibliografia	77

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Scopo della tesi

In questa tesi verrà presentato uno studio sulla deposizione indotta di un deposito minerale di carbonato di calcio su acciaio al carbonio in acqua di mare naturale attraverso polarizzazione catodica.

Tale studio è stato effettuato nell'ottica di una futura deposizione e accrescimento su strutture offshore del deposito minerale per la protezione della struttura metallica.

Prima di entrare nel merito di tale studio, vengono riportate nel seguito alcune informazioni sulla protezione di strutture poste in acqua di mare.

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica utilizzata per la prevenzione e la protezione dalla corrosione di strutture metalliche esposte ad un ambiente elettrolitico, potenzialmente aggressivo nei confronti del metallo. Tale tecnica si basa sulla circolazione di una corrente catodica erogata da un anodo sulla superficie metallica che deve essere protetta.

La superficie di queste strutture può essere direttamente esposta, affidando la salvaguardia esclusivamente alla protezione catodica, oppure può essere ricoperta con degli strati di materiale isolante, che permette la separazione tra il metallo e l'agente aggressivo.

Nel primo caso è necessaria l'uniformità della distribuzione delle correnti, evitando le zone d'ombra, nonché parti di struttura con insufficienza di corrente. Inoltre, l'esercizio risulterebbe molto dispendioso e non si raggiungerebbe una protezione efficace.

Nel secondo caso la protezione dalla corrosione è affidata al rivestimento isolante. Esso è considerato efficace solo se risulta integro, ben aderente alla superficie e meccanicamente stabile. Per ottenere una soluzione ottimale si opta per una protezione combinata: una tecnica di protezione passiva (gli strati isolanti) ed una tecnica di protezione attiva (la protezione catodica).

Combinando le due tecniche si hanno degli enormi benefici in termini di sicurezza e, nel lungo periodo, anche di costi.

I principali fattori che influenzano la protezione catodica sono la scelta del materiale anodico, la distribuzione degli anodi rispetto alla struttura, la complessità geometrica del problema e la conducibilità dell'elettrolita.

I primi due fattori ricadono all'interno dell'area di progettazione del sistema ed è quindi il progettista dell'impianto che deve ottimizzare la scelta del materiale degli anodi e la loro disposizione, mentre la valutazione della geometria del sistema è un problema ben più complesso.

La conducibilità dell'acqua di mare dipende dal numero di ioni disciolti per unità di volume (cioè dalla salinità) e dalla mobilità degli stessi (cioè dalla temperatura e dalla pressione). La sua crescita è direttamente proporzionale all'aumento della salinità, all'aumento della temperatura ed all'aumento di profondità (quindi di pressione).

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.

In questo lavoro di tesi è stata svolta anche una sperimentazione riguardante specificatamente l'efficacia del deposito minerale di carbonato di calcio sull'acciaio al carbonio in acqua di mare naturale: questo studio è stato eseguito misurando direttamente i valori di densità di corrente e di potenziale che si instaurano all'interno di una cella elettrochimica per effetto della protezione offerta dal deposito stesso.

1.2 Svolgimento del lavoro

Nella prima parte dell'attività svolta è stata realizzata una cella elettrochimica tale da riprodurre le condizioni, su scala di laboratorio, che si verificano in una struttura offshore immersa in acqua di mare naturale.

Per la realizzazione della cella sono stati utilizzati dei campioni cilindrici di acciaio al carbonio inglobati in una resina acrilica. Come soluzione elettrolitica è stata utilizzata dell'acqua di mare naturale prelevata nel mar Adriatico nella zona di Ancona.

La seconda parte del lavoro è stata dedicata alla realizzazione di una seconda cella elettrochimica utilizzata per eseguire delle prove d'impedenza EIS, cioè delle prove di resistenza a corrosione dei depositi ottenuti.

Successivamente, sono stati raccolti i dati sperimentali ottenuti dei potenziali e di corrente nelle diverse condizioni di prova, le quali sono determinate dopo aver registrato le curve potenziodinamiche nelle condizioni di lavoro, realizzate nella cella elettrochimica.

Nell'ultima fase del lavoro è stata eseguita la rielaborazione, rappresentazione e discussione dei dati ottenuti nelle varie prove, stabilendo quindi se il deposito formatosi sia compatto, meccanicamente stabile e formato da aragonite (minerale costituito da carbonato di calcio). Inoltre, sono state tratte delle conclusioni necessarie a migliorare il ciclo di lavoro da eseguire che, successivamente, si riverseranno nella formazione del deposito stesso.

1.3 Struttura della tesi

Nei primi capitoli della tesi verranno presentati i principi dei processi di corrosione, della termodinamica e dell'elettrochimica, essenziali per la comprensione degli argomenti trattati nei capitoli successivi. Verranno introdotte poi le nozioni riguardanti la tecnica della protezione catodica e verranno descritte le proprietà del carbonato di calcio e le caratteristiche per la sua formazione.

Verranno descritte in un capitolo specifico le proprietà dell'acqua di mare e i vantaggi che si hanno nell'usare le tecniche di protezione elettrochimica in questo ambiente.

Nella seconda parte della tesi verranno descritte in dettaglio le operazioni che hanno portato alla realizzazione delle stazioni di prova, i materiali e i metodi utilizzati. Sarà riportata un'estesa trattazione dei dati raccolti e della loro elaborazione, riportando osservazioni e commenti di tali prove.

Capitolo 2

Principi dei processi di corrosione

2.1 Introduzione alla corrosione

I materiali subiscono un progressivo decadimento delle loro proprietà per l'interazione con l'ambiente in cui si trovano; a questo processo si dà il nome di corrosione. La corrosione è una delle principali cause di danneggiamento e rottura in servizio di strutture e impianti, con conseguenze a volte di entità non trascurabile, che determinano ingenti costi per danni di diversa natura. Tutti i materiali subiscono questa azione seppure a seguito di diversi tipi di meccanismi di interazione.

I materiali lapidei ed i materiali ceramici sono progressivamente danneggiati dall'azione fisica di cicli gelo-disgelo, per la formazione di elevate pressioni all'interno della loro struttura porosa, create dal congelamento dell'acqua presente. Ancora di tipo fisico è l'azione dei raggi ultravioletti sui materiali polimerici; il calcestruzzo subisce attacco chimico a contatto con soluzioni acide, per la sua natura alcalina, o con acque solfatiche, che reagiscono con i componenti del cemento dando origine ad un'azione espansiva dirompente. Il legno e le fibre naturali sono soggetti all'azione biologica dei microrganismi, mentre i metalli sono corrosi a seguito di un processo elettrochimico. [1]

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

- **corrosione a secco**, ovvero in ambiente gassoso in assenza di condensa;
- **corrosione ad umido**, quando l'ambiente contiene acqua allo stato condensato.

In quest'ultimo caso il processo di corrosione è guidato da un meccanismo di tipo elettrochimico, risultante di due semireazioni complementari:

- una **semireazione anodica** in cui il metallo si discioglie rendendo disponibili elettroni nella fase metallica;

- una **semireazione catodica** in cui si verifica la riduzione delle specie presenti nell'ambiente aggressivo con un consumo degli elettroni liberati dall'ossidazione del metallo.

Le semireazioni anodiche di corrosione sono quelle di ossidazione del metallo; per un generico metallo M che si corrode si ha:



dove n è il numero di ossidazione, o valenza del metallo.

Le semireazioni catodiche di interesse pratico per la corrosione sono invece in numero limitato. Quella di gran lunga più importante è la semireazione di riduzione dell'ossigeno:



mentre in ambiente acido:



L'ossigeno che compare come reagente è l'ossigeno molecolare sciolto nell'acqua. Nell'atmosfera terrestre l'ossigeno è presente con un tenore pari a circa il 20 % e le acque naturali, a contatto con l'aria, ne contengono una piccola quantità disciolta, nell'ordine di alcuni milligrammi per litro di acqua (o parti per milione, ppm), responsabile dei processi di corrosione a umido.

Altra semireazione catodica è quella di riduzione degli ioni H^{+} [2]:



La carica elettrica circolante nel sistema, prodotta e simultaneamente consumata dai processi anodici e catodici, è il dato con cui può essere calcolata la velocità di perdita di massa del metallo.

Si capisce immediatamente che si può moderare la reazione di corrosione andando ad agire su entrambi i processi elettrochimici che la costituiscono. Tutte le tecniche di controllo della corrosione si basano su queste strategie.

Dividendo la perdita di massa Δm per il tempo t in cui il materiale è stato a contatto con l'ambiente e per l'area di contatto A , è possibile calcolare la velocità di corrosione media v_m :

$$v_m = \frac{\Delta m}{t \times A} \quad (2.5)$$

v_m è esprimibile in g/m^2 -giorno (g.m.d.), in g/m^2 -anno (g.m.a.) o in mg/dm^2 -giorno (m.d.d); se la corrosione è uniforme e se si conosce la densità del materiale in studio, è possibile esprimere la velocità di corrosione come velocità di penetrazione ossia in termini di lunghezza/tempo: mm/anno o molto più comunemente μm /anno.

È importante definire la grandezza densità di corrente i (A/m^2) in quanto rimane più utile esprimersi in termini di passaggio di carica per unità di superficie, riportando così la velocità di corrosione di un metallo come densità di corrente di corrosione del processo anodico di ossidazione.

È possibile esprimere v_m in funzione della densità di corrente introducendo la prima legge di Faraday:

$$\Delta m = \frac{I \times t \times P.A.}{z F} \quad (2.6)$$

in cui Δm e t assumono lo stesso significato visto in precedenza, z è la valenza degli ioni del metallo, F è la costante di Faraday che vale 96485 C/mole, I è la corrente elettrica coinvolta e $P.A.$ è il peso atomico del materiale. Dividendo ambo i membri della (2.6) per l'area di contatto ed il tempo, si ottiene al primo membro l'equazione (2.5) e al secondo membro la densità di corrente $i=I/A$.

$$v_m = \frac{\Delta m}{t \times A} = \frac{i \times P.A.}{z F} \quad (2.7)$$

2.2 Aspetti economici

I fenomeni di corrosione hanno una rilevante incidenza economica su tutte le attività di tipo civile e industriale.

I danni prodotti dalla corrosione si possono suddividere in due classi:

- **danni diretti:** sostituzione di strutture e componenti; perdite di prodotto a causa di falle verificatesi nelle tubazioni, serbatoi ecc.; manutenzione e ripristino; ridondanza di apparecchiature; oneri di progetto e assicurativi; misure rivolte alla prevenzione della corrosione, come l'utilizzo di inibitori, rivestimenti organici e inorganici, sovrastime di progetto.

- **danni indiretti:** perdita di produzione per la fermata degli impianti durante i lavori di sostituzione di attrezzature danneggiata; opere di bonifica ambientale per eventuali prodotti nocivi riversati nell'ambiente; la perdita di efficienza delle attrezzature a causa dell'accumulo di prodotti di corrosione, riduzione della vita utile degli impianti e delle strutture.

Ci sono inoltre danni che non possono essere quantificati economicamente: danni alla salute delle persone, al patrimonio culturale e all'ambiente.

Questi danni sono moralmente inaccettabili e il rischio deve essere minimo, indipendentemente dal costo delle azioni protettive. [3]

Limitandoci ai soli materiali metallici il costo diretto per la corrosione può essere stimato nel 3-4% del prodotto nazionale lordo dei paesi sviluppati. A questi dovrebbero poi essere aggiunti i costi indiretti connessi con le conseguenze degli eventi originati dalla corrosione che, in talune circostanze, superano di gran lunga quelli diretti.

Ancora oggi, almeno un terzo dei danni provocati dalla corrosione potrebbe essere evitato già solo applicando le conoscenze di base, da tempo ben consolidate, e quindi con l'adeguata formazione dei progettisti e dei tecnici dei diversi settori industriali. [2]

2.3 Meccanismi di corrosione

Tutti i materiali metallici, ad esclusione dell'oro, hanno la tendenza a reagire con l'ambiente naturale costituito principalmente da acqua e aria. La dimostrazione è che pochissimi elementi metallici si trovano allo stato elementare in natura, tutti gli altri si trovano o si dovrebbero trovare, sotto forma di composti. [3]

Gli aspetti scientifici che interessano i processi di corrosione sono:

- **Termodinamica:** essa descrive le proprietà di un sistema all'equilibrio. Anche se dei metalli diversi dall'oro si trovano in natura allo stato elementare (per es. il rame), non significa che questi non abbiano tendenza a reagire, ma solo che non hanno avuto ancora la possibilità o il tempo necessario per farlo;
- **Cinetica:** essa descrive la velocità di una reazione. La corrosione quindi è una reazione chimica spontanea e può essere vista in termini di "ritorno alla natura" o "antimetallurgia", in quanto i materiali metallici estratti dai loro minerali con conferimento di energia (metallurgia), tendono spontaneamente a restituire l'energia, generalmente sotto forma di calore, andando a riformare prodotti molto simili, e talora identici, a quelli da cui sono stati estratti.

2.4 Cenni di termodinamica del processo di corrosione

La spontaneità di un processo di corrosione dipende dall'esistenza di un lavoro motore disponibile. Tale lavoro può essere espresso come la differenza del potenziale di equilibrio dei due processi costituenti il fenomeno corrosivo.

I potenziali di equilibrio sono calcolabili tramite l'equazione di Nernst a partire dalla conoscenza del valore di potenziale standard delle reazioni redox partecipanti al processo corrosivo.

Le condizioni in cui calcolano i potenziali di equilibrio sono a concentrazione e temperatura differenti dalle condizioni standard.

Per una qualsiasi reazione redox vale:



l'equazione di Nernst si scrive:

$$E = E^0 - (RT/nF) \times \ln[(\text{Red})^n/(\text{Ox})^m] \quad (2.9)$$

in cui:

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

Definendo con $E_{\text{eq},c}$ ed $E_{\text{eq},a}$ rispettivamente i potenziali di equilibrio del processo catodico ed anodico ricavati tramite la formula di Nernst, il lavoro disponibile sarà dato dalla differenza:

$$E_{\text{eq},c} - E_{\text{eq},a} = \text{lavoro motore disponibile} \quad (2.10)$$

Quindi se tale differenza risulta essere positiva, allora il processo “potrebbe” avvenire:

$$E_{eq,c} - E_{eq,a} > 0 \quad (2.11)$$

Tale condizione risulta essere necessaria, ma non è sufficiente per lo svolgersi del processo. Se però il lavoro motore disponibile risulta essere nullo o negativo il fenomeno corrosivo è da escludere:

$$E_{eq,c} - E_{eq,a} \leq 0 \quad (\text{immunità termodinamica}) \quad (2.12)$$

Nella Tabella 2.1 sono illustrati i potenziali standard, in ordine decrescente, di alcuni semielementi riferiti all'elettrodo standard di idrogeno. Come già detto, a partire da essi è possibile calcolare i potenziali di equilibrio tramite l'equazione di Nernst.

Tabella 2.1: Potenziali standard di alcuni semielementi riferiti all'elettrodo standard 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
$H_5IO_6 + H^+ + 2e^- \rightleftharpoons IO_3^- + 3H_2O$	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	$S_4O_6^{2-} + 2e^- \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	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	$Co^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Co$	-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	$Fe^{2+} + 2e^- \rightleftharpoons Fe$	-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
$I_3^- + 2e^- \rightleftharpoons 3I^-$	0,535	$Li^+ + e^- \rightleftharpoons Li$	-3,040

2.5 Energia libera di Gibbs

I potenziali di equilibrio derivano da una grandezza termodinamica che è alla base di tutti i fenomeni chimici ed elettrochimici: tale grandezza prende il nome di energia libera di Gibbs e viene identificata con ΔG .

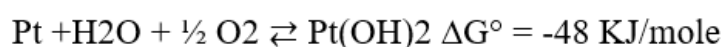
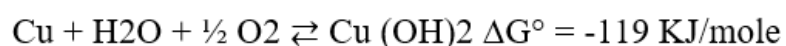
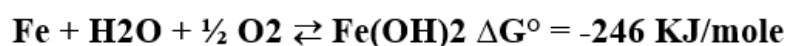
Determinando la variazione di energia libera del sistema in condizioni di temperatura e pressione costante, è possibile stabilire se un determinato processo è spontaneo oppure no.

In particolare, se $\Delta G < 0$, il processo è irreversibile e quindi avverrà spontaneamente, se $\Delta G = 0$ il processo è reversibile e si trova in una condizione di equilibrio, se $\Delta G > 0$ il processo non avviene spontaneamente ma sarà spontaneo il processo inverso. [4]

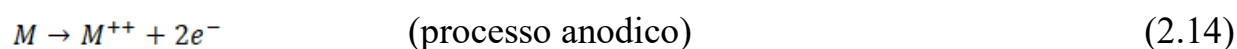
L'affermazione che solo l'oro non ha tendenza a reagire spontaneamente in un ambiente naturale per dare prodotti di corrosione, al contrario di tutti gli altri metalli, compresi quelli nobili, può essere dedotta prendendo in considerazione alcune reazioni a 25 °C e ad 1 atm.

Nella Tabella 2.2 vengono indicati i valori di energia libera di Gibbs di alcune redox in condizioni standard. Nelle prime tre reazioni, essendo $\Delta G < 0$, il processo è irreversibile e quindi avverrà spontaneamente, mentre nella reazione riguardante l'oro si ha $\Delta G > 0$, quindi il processo non avviene spontaneamente [3].

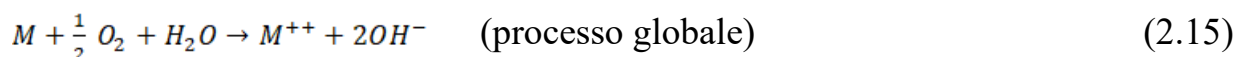
Tabella 2.2: Valori di energia libera di Gibbs di alcune redox in condizioni standard.



Per spiegare tale concetto si può fare riferimento a un metallo generico posto in una soluzione aerata, dove avvengono i seguenti processi:



La reazione globale sarà data dalla somma dei due, quindi è data dalla seguente formula:



Come spiegato precedentemente, ognuno dei due processi parziali sarà caratterizzato, in condizioni di reversibilità, da un potenziale elettrochimico di equilibrio per cui vale la seguente relazione:

$$E_{eq,c} - E_{eq,a} = E_{rev} = -\frac{\Delta G}{nF} \quad (2.16)$$

dove n è il numero di elettroni coinvolti ed F è la costante di Faraday.

Per una comprensione più diretta è possibile paragonare i concetti appena espressi ad un esempio meccanico di più facile interpretazione (Figura 2.1 e Figura 2.2). Una sfera inserita in un campo gravitazionale passerà spontaneamente dalla posizione 1 alla posizione 2; tale passaggio determina una diminuzione di potenziale (nel caso di una reazione elettrochimica l'energia libera di Gibbs). Il percorso è possibile soltanto introducendo un lavoro meccanico dall'esterno. È da evidenziare che per i processi appena descritti, la variazione totale di energia non dipende dal percorso seguito, ma soltanto dallo stato iniziale e finale del sistema.

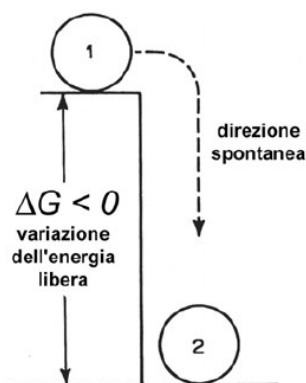


Figura 2.1: Analogia meccanica per la variazione dell'energia libera.

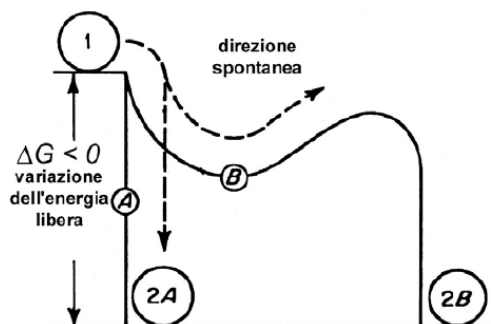


Figura 2.2: Effetto del profilo energetico sulla cinetica della reazione.

2.6 Diagrammi potenziale/pH (diagrammi di Pourbaix)

Una raccolta dei potenziali di equilibrio al variare del pH per le reazioni che possono avere luogo alla superficie dei metalli a contatto con ambienti acquosi è data dai diagrammi potenziale/pH. Questi diagrammi sono molto utili nel determinare la disponibilità di lavoro elettrico per il prodursi dei vari processi di corrosione e quindi consentono di caratterizzare le cosiddette condizioni di immunità termodinamica dei metalli e quelle, invece, di possibile corrosione o di intervento di fenomeni di passivazione. Inoltre, si ha un quadro delle condizioni di equilibrio anche per le reazioni chimiche che possono prodursi alla superficie metallica e quindi si possono individuare i campi di potenziale e di pH all'interno dei quali è possibile la separazione di composti, ossidi, idrossidi, ecc., a cui è spesso legata la possibilità di auto-protezione dei metalli e quelli in cui, viceversa, tale separazione è da escludere.

Poiché nella pratica, nella maggior parte dei fenomeni di corrosione, l'ossidazione del metallo è accompagnata da riduzione di idrogeno e/o dell'ossigeno (Tabella 2.3), i valori di potenziali di queste due semireazione 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 (il potenziale di riduzione o di sviluppo di ossigeno risulta sempre di 1,23V superiore a quello relativo al processo di sviluppo di idrogeno);
- **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.

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	

Nelle Figure 2.3 e 2.4 si mostrano i diagrammi di Pourbaix del ferro in forma dettagliata e semplificata. 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.

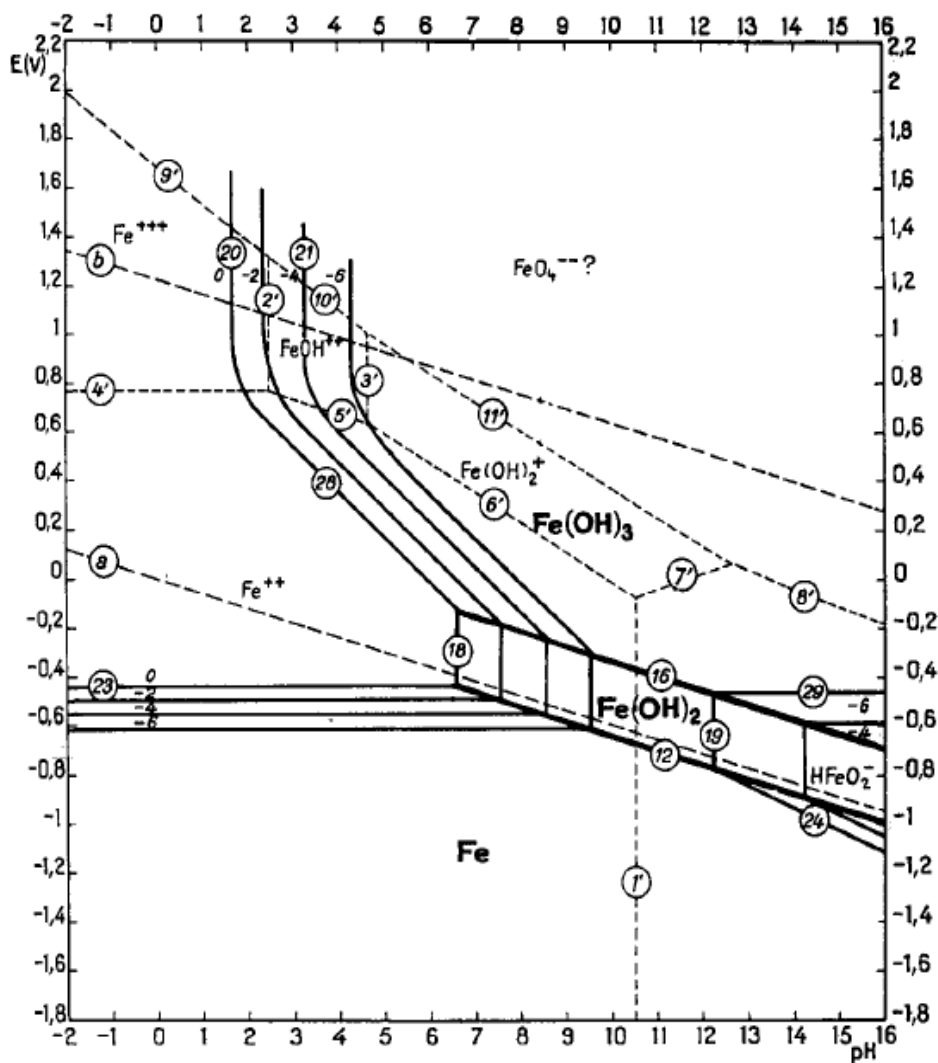


Figura 2.3: Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma dettagliata.

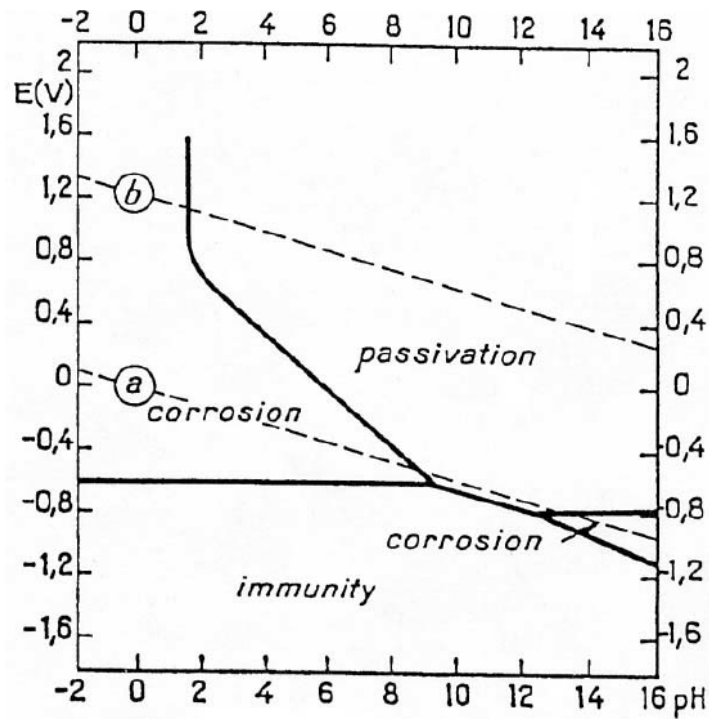


Figura 2.4: Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma semplificata.

Successivamente, nella Figura 2.5 e nella Figura 2.6, sono riportati i diagrammi di Pourbaix di Cu, Cr, Sn e Ag.

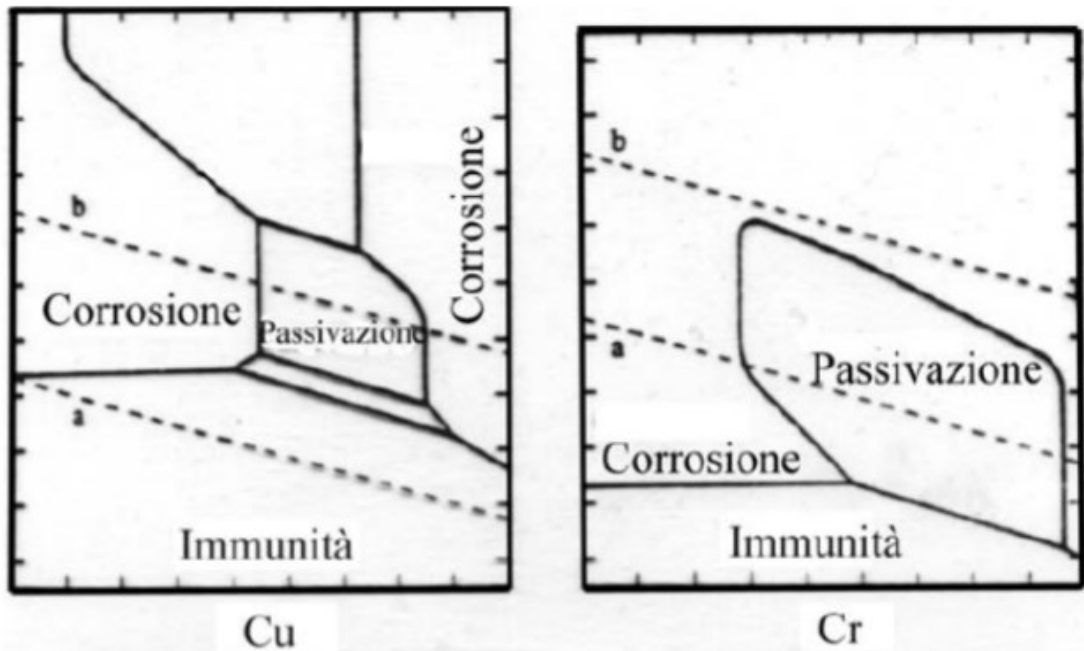


Figura 2.5: Diagramma potenziale/pH per il rame ed il cromo.

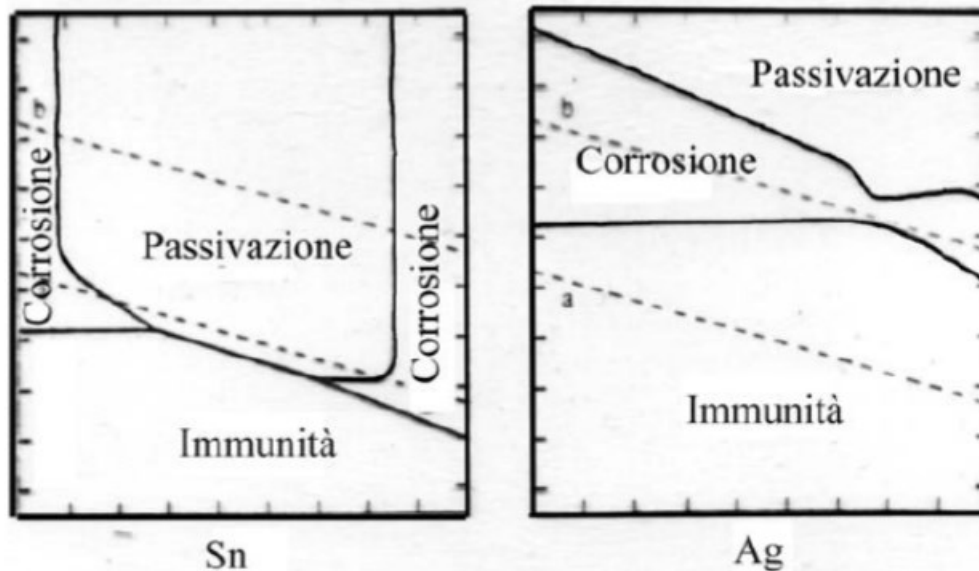


Figura 2.6: Diagramma potenziale/pH per lo stagno e l'argento.

Benché i diagrammi dei potenziali-pH siano uno strumento indispensabile per lo studio del comportamento di un metallo nei confronti della corrosione, bisogna tenere ben presente i loro limiti. Essi, infatti, sono riferiti a metalli puri in specifiche condizioni di equilibrio a 25°C, quindi ben differenti da condizioni reali caratterizzate 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.

2.7 Cenni di cinetica dei processi di corrosione

La termodinamica non è in grado di spiegare l'andamento di tutti i fenomeni corrosivi. La presenza di un lavoro motore positivo è una condizione necessaria, ma non sufficiente affinché la reazione di corrosione avvenga. È dunque necessario introdurre lo studio dei fenomeni corrosivi da un 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.

2.8 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 [5].

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:

$$i_a = |i_c| = i_0 \quad (2.17)$$

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.

Nella Figura 2.7 viene illustrato uno schema della caratteristica per il sistema Fe^{2+}/Fe in forma logaritmica.

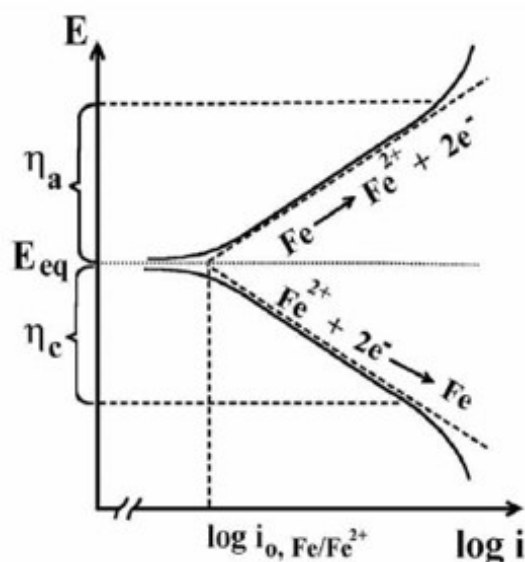


Figura 2.7: Rappresentazione schematica della caratteristica per il sistema Fe^{2+}/Fe in forma logaritmica.

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. [5]

2.8.1 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 (2.17):

$$\eta_c = b \log \frac{i_c}{i_0} \quad \eta_a = b \log \frac{i_a}{i_0} \quad (2.18)$$

che possono essere espresse anche nella forma:

$$\eta_c = a + b \log \frac{i_c}{i_0} \quad \eta_a = a + b \log \frac{i_a}{i_0} \quad (2.19)$$

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:

$$E_c = E_{eq,c} - |\eta_c| \quad (2.20)$$

- 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

$$E_a = E_{eq,a} - |\eta_a| \quad (2.21)$$

Polarizzando catodicamente si ha una corrente impressa netta pari a:

$$i = i_c - i_a \quad (2.22)$$

Polarizzando anodicamente si ha una corrente impressa netta pari a:

$$i = i_a - i_c \quad (2.23)$$

Di seguito viene riportato un grafico in cui i concetti appena espressi sono applicati al caso del ferro (Figura 2.8).

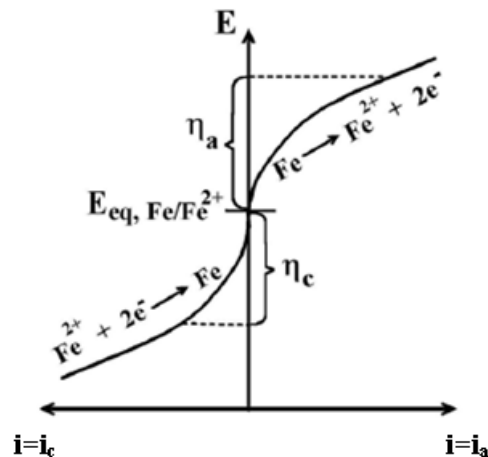


Figura 2.8: Rappresentazione schematica della curva caratteristica E/i per il sistema Fe^{2+}/Fe . [6]

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.

2.8.2 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.

2.9 Teoria dell'elettrodo misto

La teoria dell'elettrodo misto 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 2.9).

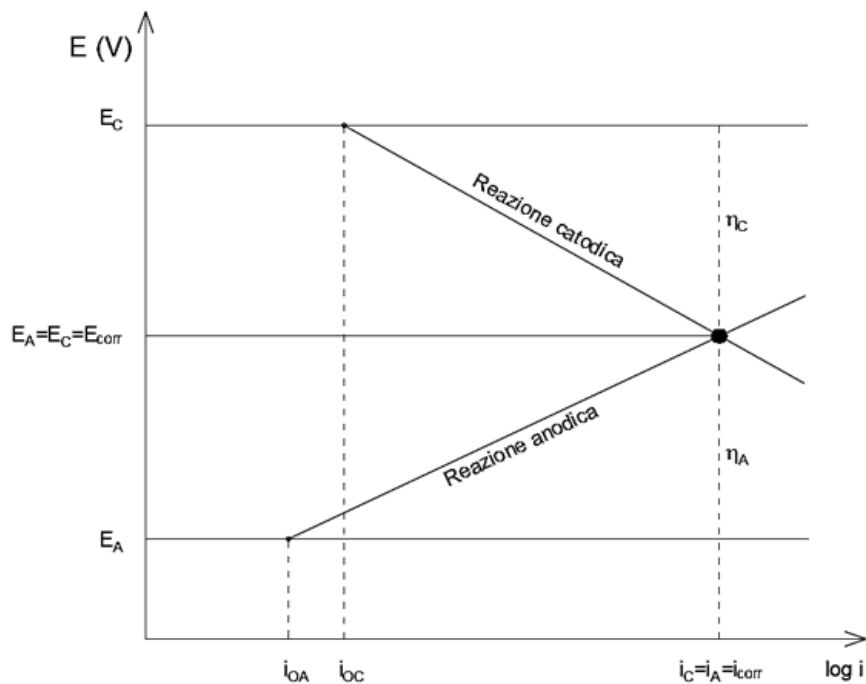


Figura 2.9: Diagramma di Evans tra una generica reazione catodica ed anodica.

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.

Diverse invece sono le situazioni dove le due semireazioni procedono su superfici distinte tra loro: ciò è possibile perché le semireazioni anodiche e catodiche sono processi separati, seppure vincolate elettrochimicamente tra loro. Si parla in questo caso di elementi galvanici in corto circuito. Più familiarmente, i corrosionisti utilizzano per descrivere questa situazione il termine macrocoppia.

In una macrocoppia si ha circolazione di elettroni nel metallo, dall'area anodica a quella catodica, e circolazione di ioni nella soluzione: quelli positivi migrano dall'area anodica verso l'area catodica e viceversa quelli negativi.

Al potenziale di corrosione, per una macrocoppia, si devono sostituire i potenziali dell'area anodica e di quella catodica che sono diversi e tanto più distinti quanto più sono elevate le cadute ohmiche nella soluzione, indicati come prodotto tra la corrente di macrocoppia (**I**) e la resistenza (**R**) del circuito che collega le aree anodiche e catodiche nella soluzione. Le cadute ohmiche dipendono dalla conducibilità della soluzione e dalla distanza tra le aree anodica e catodica. Gli effetti della corrosione risultano ovviamente essere non omogenei: dove sul metallo prevale la semireazione anodica si ha corrosione; dove invece prevale la semireazione catodica, la corrosione è più bassa.

Le cause che determinano l'instaurarsi di una macrocoppia sono molteplici; per gli acciai, ad esempio, la separazione tra aree anodiche e aree catodiche ha luogo per diversa disponibilità di ossigeno, caso questo detto di corrosione per aerazione differenziale.

In presenza di strati di passività si instaurano macrocoppie ogni qual volta si ha rottura locale del film di passività: dove il film risulta assente o danneggiato si localizza la semireazione anodica e sulle superfici circostanti, dove è ancora presente il film protettivo, quella catodica. [2]

2.10 Il processo catodico di riduzione dell'ossigeno

La semireazione di riduzione dell'ossigeno è il principale processo catodico nelle reazioni che avvengono negli ambienti naturali. Come già detto, l'ossigeno che partecipa ai processi di corrosione a umido è quello disciolto nell'acqua, in equilibrio con l'ossigeno presente come gas nell'atmosfera.

La solubilità dell'ossigeno nell'acqua diminuisce all'aumentare della temperatura - diviene praticamente nulla a 100 °C - e all'aumentare del contenuto di sali disciolti nell'acqua.

In acqua pura a 0 °C la solubilità dell'ossigeno è pari a 10 ml/l e si riduce, a 30 °C, a 5,28 ml/l. In acqua di mare, di salinità circa 36 g/l, la solubilità dell'ossigeno è di 8 ml/l a 0 °C e 4,33 ml/l a 30 °C.

In ambienti con pH superiore a 4, al di sotto del quale è sensibile il processo di evoluzione di idrogeno, la corrosione dell'acciaio è dovuta alla presenza di ossigeno disciolto nell'acqua. Per contro, quando l'ossigeno è assente, la corrosione risulta assente: un esempio di interesse pratico ne è la corrosività trascurabile nei circuiti di riscaldamento degli edifici.

Trattandosi di sistemi chiusi, l'ossigeno è presente inizialmente al momento di carica dell'impianto, ma viene consumato per corrosione in un tempo breve, trascorso il quale l'acqua è deaerata e non corrosiva.

Nelle acque, l'azione corrosiva dell'ossigeno è di norma limitata dal trasporto dalla massa della soluzione alla superficie metallica. La reazione di corrosione determina infatti un consumo dell'ossigeno che, affinché il processo corrosivo continui, deve essere rimpiazzato da nuovo ossigeno disponibile all'interfaccia metallo soluzione (Figura 2.10). In condizioni stazionarie, la velocità di corrosione è pari al flusso di ossigeno dalla massa della soluzione all'interfaccia elettrolitica. A sua volta, tale flusso dipende primariamente dall'agitazione della soluzione: tanto più la soluzione è agitata, tanto più è intenso il flusso di ossigeno; il viceversa in condizioni stagnanti.

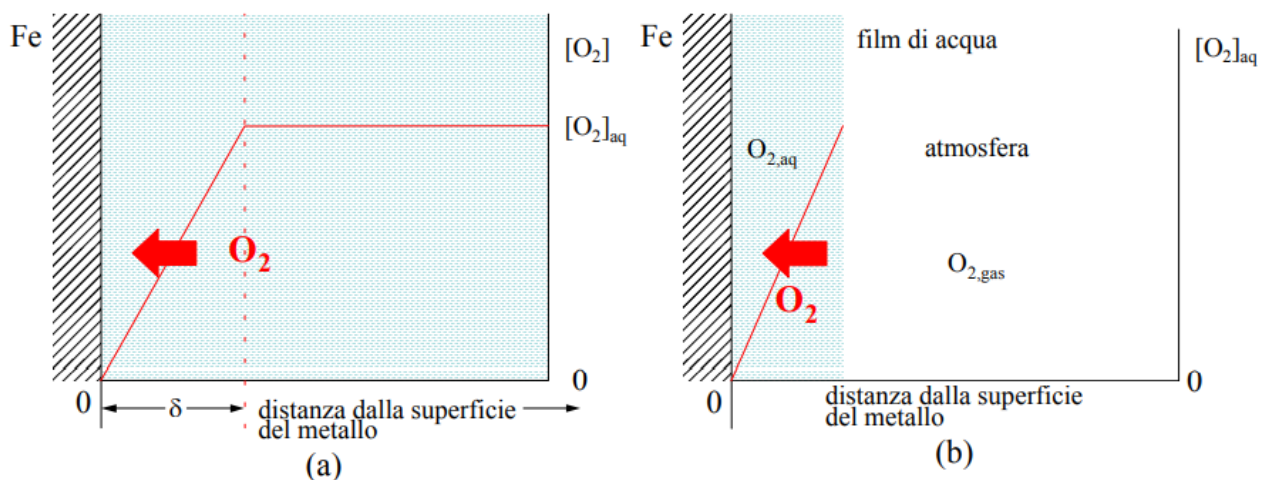


Figura 2.10: flussi di ossigeno in condizioni di immersione (a) e di esposizione ad atmosfera umida (b).

L'effetto dei fenomeni di trasporto dell'ossigeno in soluzione si riflette nella curva caratteristica, che ha l'andamento illustrato in Figura 2.11 (a).

La curva caratteristica è contraddistinta da un valore di soglia della corrente, detto corrente limite di diffusione, i_{LO_2} , che rappresenta la massima velocità con cui può procedere la riduzione di 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 illustrato in Figura 2.11 (b), per il ferro in acqua di mare.

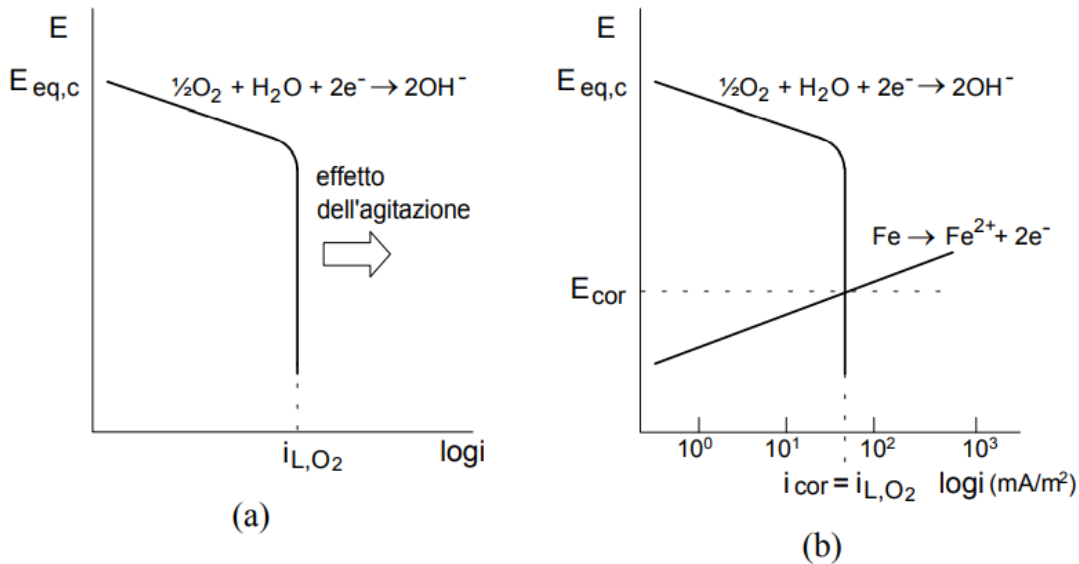


Figura 2.11: curva caratteristica per la reazione di riduzione dell'ossigeno in funzione dell'effetto dell'agitazione (a). Corrosione del ferro in condizioni di controllo limite di diffusione (b). [2]

2.11 Infragilimento da idrogeno

L'infragilimento da idrogeno è una forma di corrosione provocata dalla diffusione di atomi di idrogeno nel metallo e si può verificare a seguito della protezione catodica. La presenza di idrogeno nel reticolo cristallino riduce l'integrità meccanica del metallo e provoca la formazione di crepe e la frattura da infragilimento a livelli di sollecitazione inferiore alla tensione di snervamento. Questo tipo di processo è il risultato dell'introduzione "indesiderata" di idrogeno all'interno dell'acciaio che può avvenire durante le lavorazioni di formatura e di finitura.

L'idrogeno si diffonde sia ad alte temperature (la diffusione è data dall'elevata solubilità dell'idrogeno) che a basse temperature (è necessaria la presenza di un gradiente di concentrazione). Gli atomi di idrogeno si ricombinano in mini-cavità della struttura metallica, così da formare delle molecole biatomiche di idrogeno. Queste ultime sono in grado di generare una pressione dall'interno della cavità che aumentando conferisce al metallo sia una duttilità che una resistenza a trazione ridotte, dando origine alle cricche.

Se non sono ancora presenti delle cricche, il processo d'infragilimento può essere recuperato rimuovendo la sorgente di idrogeno, affinché quest'ultimo possa diffondersi fuori dal metallo. Se si parla di saldatura di acciai ad alta resistenza e bassolegati, invece, è necessario preriscaldare e post-riscaldare il metallo, così da permettere la fuoriuscita dell'idrogeno prima che possa intaccare il materiale [7].

2.12 Metodi di polarizzazione

Le curve di polarizzazione possono essere ottenute per via sperimentale utilizzando specifiche apparecchiature. Un sistema molto utilizzato è quello della stazione di lavoro a tre elettrodi. In Figura 2.12 è riportata una figura esemplificativa di tale sistema.

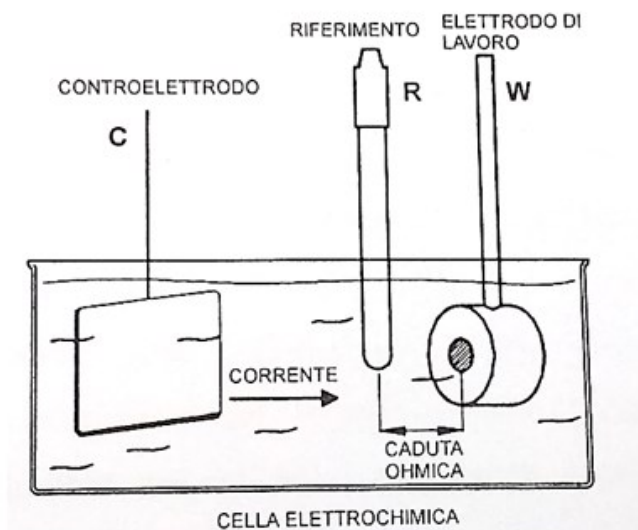


Figura 2.12: Schema di una cella elettrochimica di polarizzazione. [6]

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. [6]

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 controelettrodo è costituito da una barretta di metallo inerte, come ad esempio il platino [6] 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 2.13, 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.

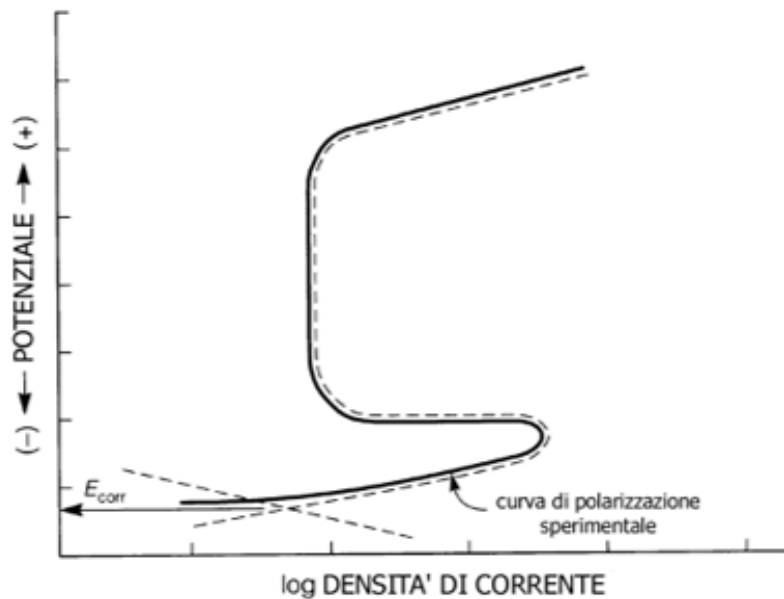


Figura 2.13: Polarizzazione di una lega con comportamento attivo-passivo con metodo potenziostatico.

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 2.14), 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.

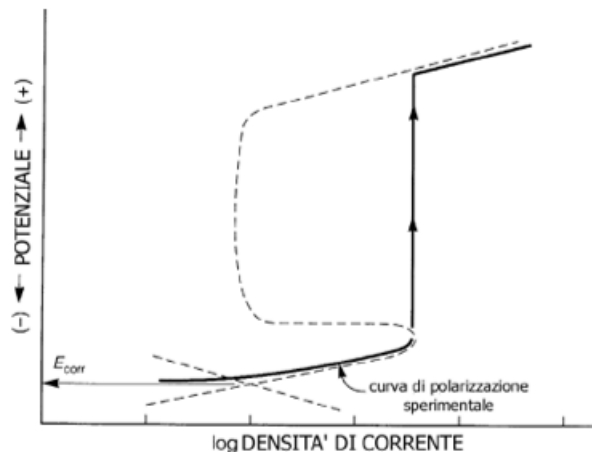


Figura 2.14: Polarizzazione di una lega con comportamento attivo-passivo con metodo galvanostatico.

2.13 Cenni sulla spettroscopia di impedenza elettrochimica EIS

La spettroscopia di impedenza elettrochimica è un metodo non distruttivo di analisi basato sull'applicazione di tensione alternata, per studiare il comportamento elettrochimico di un campione esposto ad una soluzione elettrolitica.

La configurazione della cella è analoga a quella in corrente continua (cella elettrochimica a tre elettrodi, Working, Reference e Counter) anche se in questo caso cambia il tipo di perturbazione a cui viene sottoposto il campione in esame: lo studio del sistema avviene applicando una tensione alternata tra W e R a basso voltaggio ($5 \div 20$ mV rms vs E_{corr}) in modo da non compromettere il sistema che si sta analizzando e si valuta la risposta di corrente alternata tra W e C (potenziostato in configurazione potenziostatica).

L'impedenza è una grandezza elettrica che indica quanto un mezzo si oppone al passaggio della corrente. È il concetto generalizzato di resistenza elettrica in corrente continua, ma viene usata in genere per circuiti alimentati in corrente alternata e, come grandezza caratteristica di questi circuiti, varia in funzione della frequenza del segnale in ingresso: un resistore ha un'impedenza puramente resistiva, altri elementi circuitali come capacitori e induttori hanno un comportamento reattivo.

Capitolo 3

La protezione catodica

3.1 Introduzione alla protezione catodica

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica di contrasto della corrosione dei materiali metallici immersi in ambienti aggressivi aventi un' apprezzabile conducibilità elettrica, quali i terreni e le acque.

Si attua facendo circolare una corrente catodica continua che “investe” la superficie della struttura da proteggere. Tale corrente 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.

La modalità con cui si realizza la circolazione di corrente definisce i due tipi di protezione catodica: a corrente impressa e ad anodi galvanici (Figura 3.1).

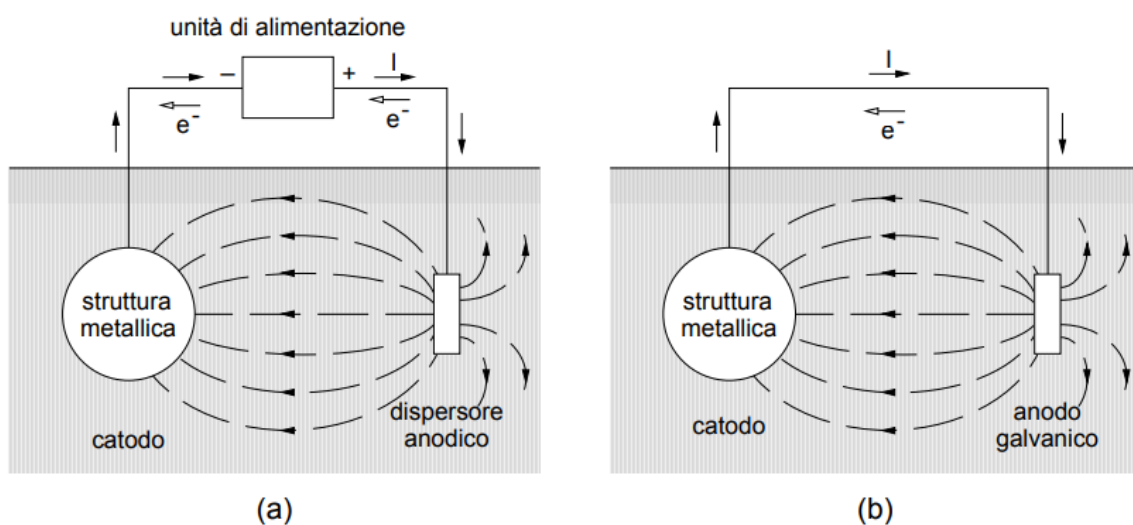


Figura 3.1: Principio della protezione catodica: a) a corrente impressa; b) ad anodi galvanici.

Il primo utilizza una unità di alimentazione elettrica, il cui polo positivo è collegato a un anodo insolubile e quello negativo alla struttura da proteggere. Nel sistema ad anodi galvanici 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, il magnesio nei terreni e nelle acque dolci.

I sistemi ad anodi galvanici non richiedono alcuna fonte di energia esterna e, se correttamente progettati, assicurano protezione senza alcun onere di manutenzione.

I sistemi a corrente impressa consentono di disporre di tensioni di alimentazione ben più alte rispetto agli anodi galvanici e le condizioni di funzionamento possono essere regolate intervenendo sull'unità di alimentazione, adeguandole alle richieste della struttura da proteggere. Con un unico dispersore possono essere protette superfici molto estese, sino a lunghezze nell'ordine di decine di chilometri nel caso di condotte interrate; d'altra parte, la circolazione di correnti elevate può generare effetti negativi di interferenza elettrica e di sovrapprotezione. [2]

3.2 Principio di funzionamento della protezione catodica

La protezione catodica agisce diminuendo il potenziale del metallo esposto all'ambiente corrosivo. La variazione di potenziale, dalle condizioni di libera corrosione a un potenziale predefinito, detto potenziale di protezione, è misurabile in modo semplice con l'ausilio di un elettrodo di riferimento e di un voltmetro. La semplicità di questa misura, che è alla base di tutte le tecniche di controllo e monitoraggio dei sistemi di protezione catodica, spiega in buona parte la diffusione della protezione catodica stessa.

Si è visto infatti nel capitolo 2 che 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 altre parole, il metallo non ha alcuna tendenza a passare alla forma ossidata e quindi a formare prodotti di corrosione: anzi, sono questi che, se presenti, tenderebbero a ridursi a metallo. Queste condizioni sono dette 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.

Esistono anche applicazioni, come ad esempio nella protezione di acciai inossidabili o delle armature di acciaio nel cemento armato, dove condizioni pratiche di protezione dalla corrosione si conseguono polarizzando il metallo nel campo di passività, senza cioè raggiungere condizioni di immunità. Questo criterio di protezione è detto per passività perfetta.

Oggi la normativa definisce per i principali materiali metallici e tipi di applicazione il corretto potenziale di protezione, al quale può corrispondere o la completa eliminazione della corrosione o una velocità di corrosione residua accettabile (vedi Tabella 3.1). Per alcuni materiali assumono il significato di potenziali di quasi immunità, per altri con comportamento attivo-passivo, di potenziale di protezione per passività perfetta. [2]

Tabella 3.1: Potenziali di protezione adottati nel terreno.

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

3.3 Corrente di protezione

Per realizzare le condizioni di protezione viene fatta circolare un'adeguata corrente dall'ambiente alla superficie metallica della struttura da proteggere, detta corrente di protezione.

La corrente di protezione interagisce con le correnti anodiche e catodiche associate alle semireazioni rispettivamente di dissoluzione del metallo e di riduzione di ossigeno, con l'effetto di deprimere, sino ad annullarla, la semireazione anodica. Per interpretare correttamente l'interazione tra corrente di protezione, che designeremo esterna, proveniente cioè dal circuito esterno di protezione catodica, sia esso ad anodi galvanici o a corrente impressa, e le correnti anodiche e catodiche del processo di corrosione, è opportuno riferirsi al meccanismo elettrochimico delle reazioni di corrosione. Nel seguito le correnti sono trattate rispetto alla superficie unitarie ed espresse pertanto come densità di corrente.

All'interfaccia metallo-ambiente cambiano i portatori della carica elettrica della corrente di protezione: elettroni nel metallo e ioni nell'ambiente; il cambio di portatori di carica avviene attraverso una semireazione elettrochimica e la densità di corrente circolante è pari alla densità di corrente della semireazione.

La curva caratteristica descrive la relazione tra densità di corrente e potenziale di elettrodo (Figura 3.2 (a)).

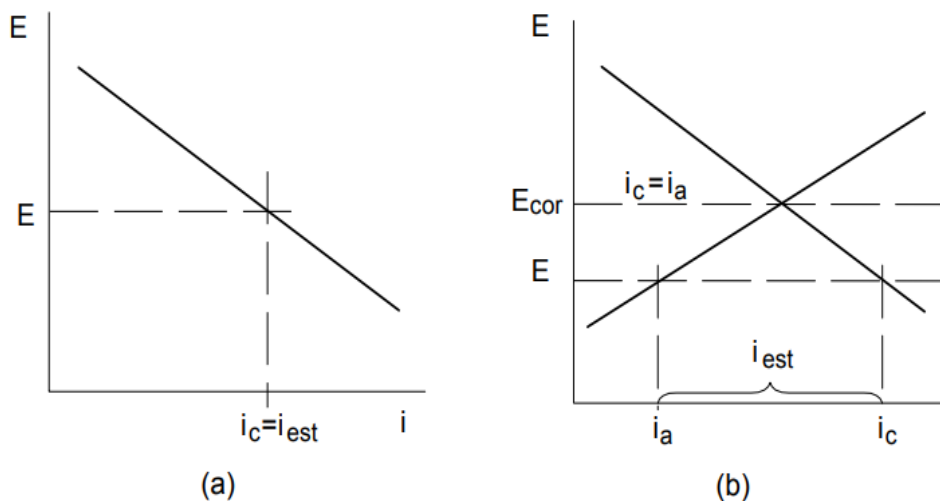


Figura 3.2: Schema di principio del meccanismo di corrosione e protezione (a). Schema di meccanismo di corrosione in presenza sia della semireazione anodica che di quella catodica (b).

Quando all'interfaccia sono possibili più semireazioni, come è il caso di un metallo in condizioni di corrosione dove hanno luogo le semireazioni anodica e catodica come illustrato nella Figura 3.2 (b), la densità di corrente netta circolante, i_{est} , al potenziale E , è pari alla differenza tra le densità di corrente delle singole semireazioni:

$$i_{est} = i_c - i_a \quad (3.1)$$

Più in generale, quando siano possibili più semireazioni elettrodiche e tenendo conto dei segni convenzionali delle correnti, positive quelle anodiche e negative quelle catodiche, si ha:

$$i_{est} = \sum_i i_i \quad (3.2)$$

Quando il potenziale scende al di sotto del potenziale di equilibrio della semireazione anodica, la densità di corrente della semireazione anodica si annulla e la corrente esterna, cioè la corrente di protezione, coincide con la densità di corrente della semireazione catodica:

$$i_{est} = i_c \quad (3.3)$$

In forma semplificata, il sistema di protezione catodica può essere immaginato come una pompa di elettroni, sospinti, attraverso il circuito di protezione, nel metallo da proteggere, come illustrato in Figura 3.1 (si ricorda che il verso di circolazione convenzionale della corrente è opposto a quello degli elettroni).

Gli elettroni così fatti circolare nel metallo sono disponibili all'interfaccia con l'ambiente per essere consumati dal processo di riduzione di ossigeno e si sostituiscono a quelli che, in condizioni di libera corrosione, sarebbero forniti dalla semireazione anodica di dissoluzione del ferro.

Negli ambienti naturali e tra questi il terreno, gli elettroni resi disponibili nel metallo dal sistema di protezione catodica consumano l'ossigeno che per diffusione raggiunge la superficie metallica; si realizzano così condizioni deaerate sulla superficie metallica e in assenza di reagente catodico la corrosione è nulla (interpretazione chimica della protezione catodica).

Quando il processo catodico è quello di riduzione dell'ossigeno (Figura 3.3), la densità di corrente di protezione è uguale alla densità di corrente limite dell'ossigeno e dipende da tutte le condizioni che definiscono la velocità limite di apporto di ossigeno e cioè dal tenore di ossigeno disciolto, dallo stato di agitazione dell'ambiente, dalla temperatura, dalla presenza di depositi o di rivestimenti.

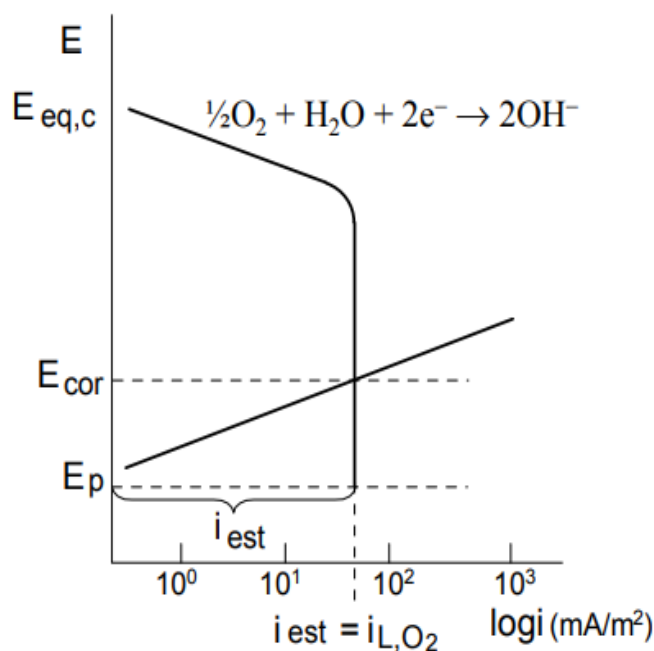


Figura 3.3: Corrente esterna, di protezione, in sistemi operanti sotto controllo di diffusione dell'ossigeno.

In acqua di mare, ad esempio, la densità di corrente di protezione, al variare dell'agitazione, della temperatura e del tenore di ossigeno, può passare da 20 mA/m² richiesti per proteggere strutture immerse nel fango del fondo marino, a 1000 mA/m² e più per proteggere superfici esposte ad alta turbolenza come eliche di navi o interni di apparecchiature. In Tabella 3.2 sono riportati i valori di densità di corrente impiegati nelle applicazioni industriali.

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. Un analogo effetto è esercitato dai rivestimenti protettivi, ad esempio pitture, strati bituminosi, calcestruzzo. In questi casi, la corrente di protezione risulta solo una piccola percentuale di quella richiesta dal metallo non rivestito, perché serve solo per la protezione delle parti rimaste scoperte. [2]

Tabella 3.2: Valori indicativi delle densità di corrente di protezione in ambienti naturali.

ambiente	densità di corrente di protezione (mA/m ²)
	superfici nude
terreno, superfici nude	5 – 100
terreno, superfici rivestite	0,01 – 1
calcestruzzo secco (in aria)	5 – 15
calcestruzzo saturo d'acqua	0,2 – 2
acqua dolce	30 – 160
acqua calda	50 – 160
acqua di mare	50 – 550

3.4 Introduzione alle strutture offshore

Le attività di perforazione in mare aperto ebbero inizio all'incirca nel 1940 nel golfo del Messico. A partire dagli anni Cinquanta vennero installati i primi impianti offshore di concezione moderna che ebbero un vero e proprio boom negli anni Settanta. Negli anni Ottanta si sono sviluppate tecnologie per l'estrazione in acque moderatamente profonde, mentre negli anni Novanta l'attenzione si è spostata sui giacimenti di idrocarburi nei mari più profondi.

Al di là delle considerazioni di carattere ambientale, le piattaforme petrolifere sono opere di ingegneria di complessità e grandezza notevole.

Mentre agli occhi dei non addetti ai lavori possono sembrare tutte uguali, ne esistono in realtà di diversi tipi.

Le cinque più comunemente utilizzate sono:

- Shallow Water Complex (Figura 3.4): viene utilizzata in acque poco profonde (max 100-150 metri), ed è caratterizzata da diverse piattaforme indipendenti e collegate tra di loro, ciascuna con funzioni differenti come estrazione e raffinazione. La piattaforma Ekofisk è stato il primo campo di produzione della

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 3.4: Piattaforma offshore “Shallow Water Complex”.

- Gravity Base Complex (Figura 3.5): queste strutture sono caratterizzate da enormi pilastri di cemento armato che poggiano sul fondo del mare, senza però essere fissate. Una volta trovata una superficie di appoggio adatta, la stabilità è data dalla forza di gravità e dal peso della piattaforma stessa;



Figura 3.5: Piattaforma offshore “Gravity Base Complex”.

- Compliant Tower (Figura 3.6): sono opere di ingegneria imponenti in quanto poggiano su una torre di acciaio ancorata a profondità che possono arrivare ai 900 metri. Si chiamano “compliant” perché sono in grado di oscillare e seguire i movimenti del mare, e sono quindi adatte a zone soggette ad uragani (come il Golfo del Messico). Per profondità oltre i 450 metri, la torre di acciaio può essere rinforzata con dei cavi in tensione;



Figura 3.6: Piattaforma offshore “Compliant tower”.

- Piattaforme galleggianti: ne esistono di tre tipi. La FPSO (unità galleggiante di produzione, stoccaggio e scarico) è ideale per quei luoghi dove non è possibile o conveniente costruire un oleodotto o un gasdotto per il trasporto del combustibile (Figura 3.7). La Tension Leg Platform la cui stabilità è mantenuta da dei cavi fissati al fondale, che può raggiungere anche i 2000 metri (Figura 3.8). Infine, la SPAR, anch’essa ancorata al fondo con dei cavi, ma che poggia su un cilindro galleggiante. Il fondale può andare dai 300 ai 3000 metri di profondità (Figura 3.9);



Figura 3.7: Piattaforma offshore “FPSO”.

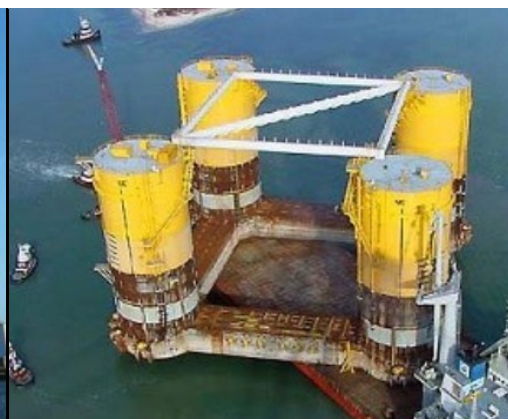


Figura 3.8: Piattaforma offshore “Tension Leg Platform”.



Figura 3.9: Piattaforma offshore “SPAR”.

- Sistemi di produzione sottomarini (Figura 3.10): i sistemi di produzione sottomarina sono pozzi situati sul fondo del mare, anziché in superficie. Questi sistemi vengono utilizzati 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).

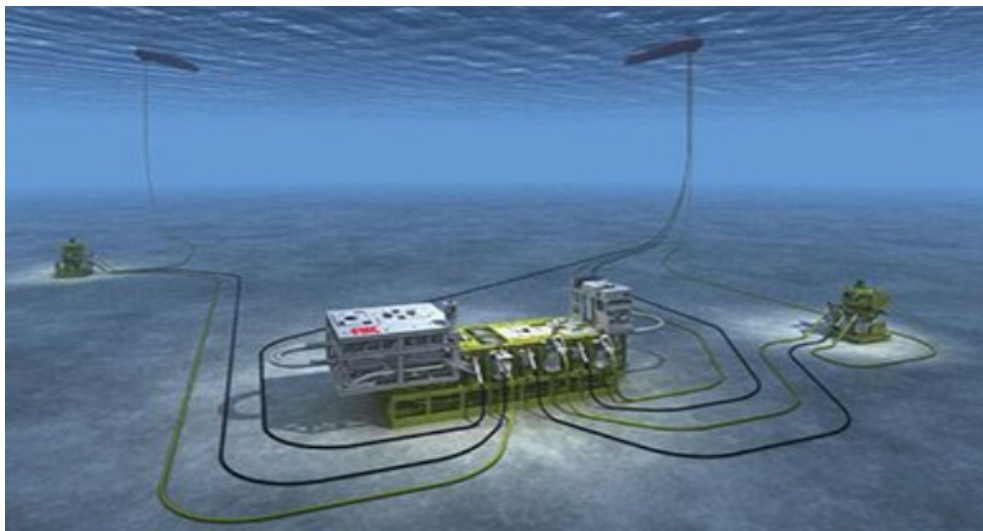


Figura 3.10: Sistemi di produzione sottomarini. [8]

3.5 Materiali utilizzati

I requisiti che conducono alla scelta del materiale più adatto per la realizzazione dei vari elementi vengono definiti fin dalle fasi preliminari di un progetto. Lo sviluppo della metallurgia amplia notevolmente il range dei metalli disponibili sul mercato. Sulle piattaforme petrolifere offshore è necessario mantenere l'integrità strutturale e limitare la corrosione in una serie di applicazioni in acqua salata. Al posto degli acciai inossidabili austenitici più commerciali, che generalmente sono più inclini alla corrosione per vaiolatura, alle fratture per sollecitazione e hanno una forza limitata, vengono utilizzati acciai inossidabili duplex, leghe in nichel e acciai super austenitici.

3.6 Protezione catodica su strutture offshore

Molti materiali utilizzati nell'industria navale richiedono protezione contro gli effetti dell'ambiente. La protezione dalla corrosione, come già detto, è una modifica del processo di corrosione tale da ritardare o inibire la formazione dei danni da corrosione. Il metodo più comune di protezione dalla corrosione consiste nell'applicazione di pittura sulla superficie metallica, poiché tramite uno strato di rivestimento intatto spesso si previene l'ingresso degli ioni verso la superficie, riducendo la formazione di coppie galvaniche.

La protezione catodica è una tecnica che può essere applicata sia su superfici rivestite che su metallo nudo, ma la protezione catodica di una superficie non rivestita non è sempre una soluzione economicamente redditizia e l'applicazione di uno strato ricoprente riduce la necessità di protezione catodica. Allo stesso tempo i rivestimenti da soli non sono in grado di prevenire la corrosione del metallo sottostante poiché nessun rivestimento è completamente privo di difetti, anche se appena applicato: anche un prodotto eccezionale ha delle microporosità che consentono all'acqua e agli altri elementi corrosivi di raggiungere la superficie metallica attraverso il rivestimento stesso. Altri difetti inoltre possono formarsi durante la movimentazione e l'applicazione o durante la vita operativa del rivestimento a causa di stress meccanici, esposizione ai raggi UV o attacchi batterici.

Scafi di navi, strutture portuali, sea line, piattaforme ecc. non possono dunque essere trattate esclusivamente con pitture poiché queste offrono solo un'azione protettiva limitata nel tempo. È quindi indispensabile intervenire ad applicare una buona protezione catodica che può essere realizzata sia con anodi galvanici sia con impianti a corrente impressa, oppure con un sistema che preveda la combinazione di entrambi.

Capitolo 4

Il carbonato di calcio CaCO_3

4.1 Introduzione al carbonato di calcio

Il carbonato di calcio è uno dei materiali più utili e versatili conosciuti dall'uomo ed è presente per oltre il 4% nella crosta terrestre.

Le sue forme naturali più comuni sono il gesso, il calcare ed il marmo, prodotti dalla sedimentazione dei gusci di piccole lumache fossili, molluschi e coralli nel corso di milioni di anni. Sebbene tutte e tre le forme siano identiche in termini chimici, differiscono per molti altri aspetti, tra cui purezza, bianchezza, spessore ed omogeneità.

Il carbonato di calcio è una roccia compatta, biogena, metamorfica, grossolana e cristallina che si forma quando il gesso o il calcare vengono ricristallizzati in condizioni di alta temperatura e pressione.

Esso viene estratto mediante estrazione mineraria ed è molto utilizzato per scopi industriali. Può essere prodotto direttamente dal marmo, oppure facendo passare dell'anidride carbonica in una soluzione d'idrossido di calcio. Nel secondo caso il carbonato di calcio prodotto prende il nome di **carbonato di calcio precipitato** o **PCC** ($\text{CaCO}_{3(s)}$).

4.2 Minerali di carbonato di calcio

Il carbonato di calcio (CaCO_3) è il carbonato più diffuso in natura ed è presente sottoforma di tre diversi polimorfi:

- **calcite** (trigonale), rappresenta una delle specie minerali più diffuse e abbondanti degli ambienti superficiali terrestri ed è il più stabile dei tre polimorfi in condizioni di temperatura e pressione ambiente;
- **aragonite** (ortorombica), polimorfo di alta pressione del carbonato di calcio, meno comune e meno stabile della calcite alle condizioni ambientali;
- **vaterite** (esagonale), specie polimorfa molto rara di origine essenzialmente idrotermale e poco stabile alle condizioni ambientali. Tale specie non viene trattata nella seguente tesi.

Nella Figura 4.1 viene mostrata la disposizione degli atomi nelle strutture dei tre diversi polimorfi: calcite, aragonite e vaterite.

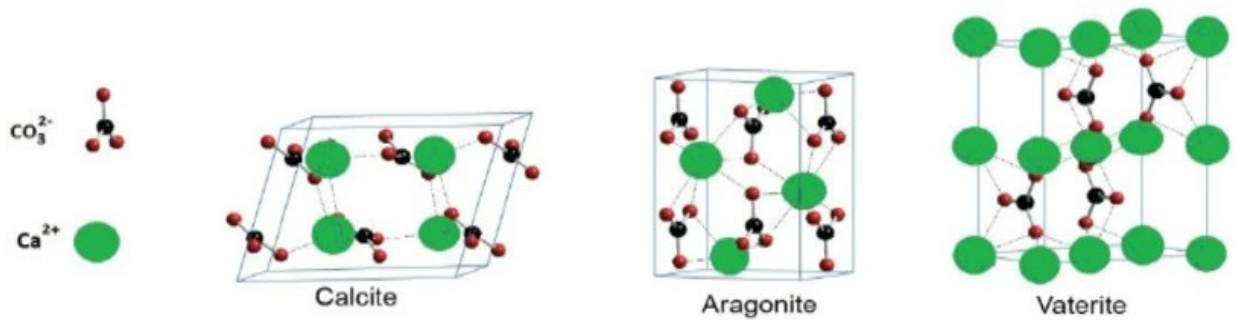


Figura 4.1: Disposizione degli atomi nelle strutture della calcite, dell'aragonite e della vaterite.

4.2.1 Minerali di carbonato di calcio nelle rocce

Aragonite e calcite hanno la stessa formula chimica, CaCO_3 , ma i loro atomi sono impilati in diverse configurazioni, cioè sono polimorfi.

Come già detto l'aragonite ha una struttura ortorombica e la calcite una struttura trigonale. La calcite è in generale più stabile dell'aragonite, sebbene al variare delle temperature e delle pressioni uno dei due minerali possa convertirsi nell'altro. In condizioni di superficie, l'aragonite si trasforma spontaneamente in calcite nel tempo geologico, ma a pressioni più elevate l'aragonite, la più densa delle due, è la struttura preferita. Le alte temperature lavorano a favore della calcite. Alla pressione superficiale, l'aragonite non può sopportare a lungo temperature superiori a circa 400°C .

A volte un cristallo di un minerale si converte nell'altro minerale conservando la sua forma originale di pseudomorfo: può sembrare un tipico pomello di calcite o un ago di aragonite, ma il microscopio petrografico mostra la sua vera natura. Molti geologi, per la maggior parte degli scopi, non hanno bisogno di conoscere il polimorfo corretto e parlano solo di "carbonato". Il più delle volte, il carbonato nelle rocce è calcite. [9]

4.2.2 Minerali di carbonato di calcio in acqua

La chimica del carbonato di calcio è più complicata quando si tratta di capire quale polimorfo cristallizzerà dalla soluzione.

Questo processo è comune in natura, perché nessuno dei due minerali è altamente solubile e la presenza di anidride carbonica disciolta (CO_2) nell'acqua li spinge verso la precipitazione. In acqua, la CO_2 esiste in equilibrio con lo ione bicarbonato, HCO_3^- e l'acido carbonico, H_2CO_3 , tutti altamente solubili.

La modifica del livello di CO_2 influisce sui livelli di questi altri composti, ma il CaCO_3 nel mezzo di questa catena chimica praticamente non ha altra scelta che precipitare come un minerale che non può dissolversi rapidamente e tornare nell'acqua. Questo processo unidirezionale è uno dei principali motori del ciclo geologico del carbonio.

La disposizione scelta dagli ioni calcio (Ca^{2+}) e carbonato (CO_3^{2-}) quando si uniscono in CaCO_3 dipende dalle condizioni dell'acqua. In acqua dolce, pulita e fredda predomina la calcite. Inoltre, le formazioni di Cavestone, i cementi minerali presenti in molti calcari e altre rocce sedimentarie sono generalmente calcite.

L'oceano è l'habitat più importante nella documentazione geologica e la mineralizzazione del carbonato di calcio è una parte importante della vita oceanica e della geochemica marina. Il carbonato di calcio esce direttamente dalla soluzione per formare strati minerali sulle minuscole particelle rotonde e per formare il cemento del fango del fondo marino. Quale minerale cristallizza, calcite o aragonite, dipende dalla chimica dell'acqua.

L'acqua di mare è piena di ioni che competono con calcio e carbonato. Il magnesio (Mg^{2+}) aderisce alla struttura della calcite e ne rallenta la crescita, ma non interferisce con l'aragonite. Acqua più calda e una maggiore scorta di carbonato disciolto favoriscono l'aragonite, incoraggiandola a crescere più velocemente della calcite. [9]

Capitolo 5

Corrosione in acqua di mare

5.1 Le acque naturali

Il potere corrosivo delle acque è strettamente legato alla loro composizione. Le varie specie chimiche presenti nell'acqua, oltre che a definire la natura e quindi le caratteristiche protettive o meno dei prodotti di corrosione, determinano una serie di proprietà direttamente o indirettamente influenzanti la corrosività:

- il potere incrostante (la capacità di produrre depositi sulla superficie del materiale);
- il potere ossidante;
- l'effetto tampone (ostacola le variazioni di pH);
- la conducibilità (il contenuto salino delle acque è strettamente legato alla loro conducibilità elettrica, che a sua volta determina l'entità e la distribuzione della corrosione per contatto galvanico).

Le acque naturali si dividono in:

- **Acque dolci:** acqua piovana, acque superficiali (fiumi e laghi), acque sotterranee (acque di falda), acqua potabile (di falda o superficiali trattate), acque minerali e termali. Tali acque sono da considerare come delle vere soluzioni saline; sono quindi da considerare soluzioni elettrolitiche nelle quali talvolta non mancano anche sostanze organiche;
- **Acque di estuario:** sono quelle in cui le acque dei fiumi che si uniscono al mare sono influenzate dalle maree con progressivo mescolamento e presenza di gradienti di salinità e densità;
- **Acque di mare.** Questa tipologia di acqua è stata utilizzata per lo svolgimento delle prove di laboratorio descritte nel Capitolo 6.

Nella tabella 5.1 vengono descritte le principali caratteristiche delle varie tipologie di acque naturali. Come si può vedere ognuna di esse ha delle proprietà ben precise e, con esse, varia la corrosione dei metalli. Inoltre, è evidente che la salinità dell'acqua di mare è molto più elevata rispetto alle altre tipologie; questo fattore è fondamentale nella corrosione. [3]

Tabella 5.1: Principali caratteristiche delle varie tipologie di acque. [3]

Tipo di acqua	pH	Conducibilità elettrica a 25°C $\Omega^{-1}\text{cm}^{-1}$	Salinità totale g/L	Cloruri come Cl^- ppm	Solfati come SO_4^{2-} ppm	Ossigeno a 25°C ppm
Acqua deionizzata	6-8	$0,1-1 \times 10^{-6}$	0	0	0	8
Acqua dolce di fiume o di falda	7-8	$10-500 \times 10^{-6}$	0,1-1	2-30	1-40	8
Acqua minerale e termale	5-10	$50-10000 \times 10^{-6}$	0,1-10	0-3000	0-2000	0-8
Acqua di estuario	7-8	0,02-0,05	10-35	6000-19000		
Acqua di mare	8,2	0,054	35	19000	2800	5

5.2 Introduzione all'acqua di mare

La composizione dell'acqua di mare e le sue proprietà chimico-fisiche sono pressoché costanti in quasi tutti i mari e svolgono un ruolo fondamentale nei confronti dei fenomeni corrosivi; il suo pH è 8,1-8,3.

La corrosione marina interessa tutte le strutture che si trovano immerse in essa, come lo scafo delle navi e le strutture off-shore per l'estrazione del petrolio. L'acqua di mare ha come costituente principale il cloruro di sodio in concentrazione pari a circa il 3,5% insieme con altri costituenti in minor quantità.

Il principale responsabile della corrosione marina è l'ossigeno scambiato con l'atmosfera, che diminuisce all'aumentare della profondità, e la cui solubilità varia da 9 mg/litro (a 0°C) a 6 mg/litro (a 30°C). La conducibilità in questo caso è molto alta.

L'acqua di mare contiene anche organismi di natura sia animale che vegetale (fouling) che si sviluppano sulla parte immersa delle strutture.

Essi possono creare condizioni anaerobiche rendendo possibile l'attacco dei batteri solfato-riduttori (riducono i solfati a solfuri) e i prodotti di corrosione sono neri.

5.3 Le caratteristiche chimico-fisiche dell'acqua di mare

5.3.1 La salinità

La principale caratteristica dell'acqua di mare è il suo contenuto di sale in forma ionica; la salinità indica la quantità di sali disciolti nelle acque marine che provengono dal costante apporto di sostanze saline da parte dei fiumi che scorrono sulle terre emerse, dei vulcani sottomarini e dagli organismi marini in decomposizione. La salinità misura la quantità di sale presente in un chilogrammo di acqua marina e si misura in %. In media per le acque oceaniche essa è attorno al 35%, ma esistono mari a elevata salinità, come il Mediterraneo (38-39%) e il Mar Rosso (43%), caratterizzati da scarsa comunicazione con gli oceani adiacenti oltre che da un elevato tasso di evaporazione.

La salinità varia da zona a zona in funzione di fattori quali l'evaporazione, l'apporto di acqua dolce proveniente dai continenti, le precipitazioni; per esempio, in superficie la salinità è maggiore nelle zone calde tropicali, dove l'evaporazione è intensa (arriva a toccare il 44 % nel Mar Rosso) oppure dove si formano ghiacci marini (per esempio, nelle zone Artiche).

Essa risulta minore nei mari freddi come nel Mar Baltico dove varia tra 5 e 15% o nel Mar Nero dove non oltrepassa in genere i 20% e nelle zone calde equatoriali a causa delle frequenti e abbondanti precipitazioni che tendono a diluire i sali contenuti.

Sotto costa la salinità diminuisce; le acque costiere vengono, infatti, maggiormente diluite dagli apporti fluviali e dalle precipitazioni rispetto alle acque del largo. La presenza di sali in soluzione, inoltre, abbassa il punto di congelamento dell'acqua: con una salinità del 35%, la temperatura di congelamento scende da 0 °C a -1,9 °C.

Nella Tabella 5.2 vengono indicati i principali sali contenuti in 1kg di acqua di mare. Come si può notare, il sale presente con la percentuale più elevata è il cloruro di sodio, mentre gli altri sono contenuti in percentuali molto più basse rispetto al primo.

Tabella 5.2: Principali sali contenuti in 1kg di acqua di mare.

I principali sali contenuti mediamente in 1 kg di acqua di mare	
SALI	g/kg
cloruro di sodio	27,123
cloruro di magnesio	3,807
solfo di magnesio	1,658
solfo di calcio	1,260
solfo di potassio	0,863
carbonato di calcio	0,123
bromuro di magnesio	0,076
Totale	35,000

5.3.2 La solubilità dell'ossigeno

Oltre ai sali, le acque contengono disciolti anche numerosi gas, gli stessi che formano l'atmosfera: tra essi, di fondamentale importanza per la respirazione degli organismi viventi è l'ossigeno, la cui concentrazione (in mg/l) varia con la profondità e con la temperatura. La quantità di ossigeno disciolto nelle acque aumenta al diminuire della temperatura (infatti, la solubilità dei gas in un liquido aumenta al diminuire della temperatura del liquido) e diminuisce con la profondità, raggiungendo un minimo a circa 1000 m; nelle acque profonde l'ossigeno tende nuovamente ad aumentare a causa delle basse temperature e per la scarsità degli organismi consumatori di ossigeno.

5.3.3 La densità

La densità dell'acqua di mare è in media pari a circa 1,025 g/cm³ a 4°C, e aumenta all'aumentare della salinità, della pressione e della profondità o al diminuire della temperatura.

Lo strato in corrispondenza del quale si verifica un rapido aumento della densità, compreso tra circa 100 e 200 m di profondità, è detto **picnoclino**. Le acque del Mediterraneo sono molte dense, pur avendo temperature elevate, poiché l'evaporazione è intensa e l'apporto salino delle acque continentali è limitato.

Nella Figura 5.1 viene mostrato il grafico della densità (g/cm³) in funzione della profondità (m) nell'acqua di mare.

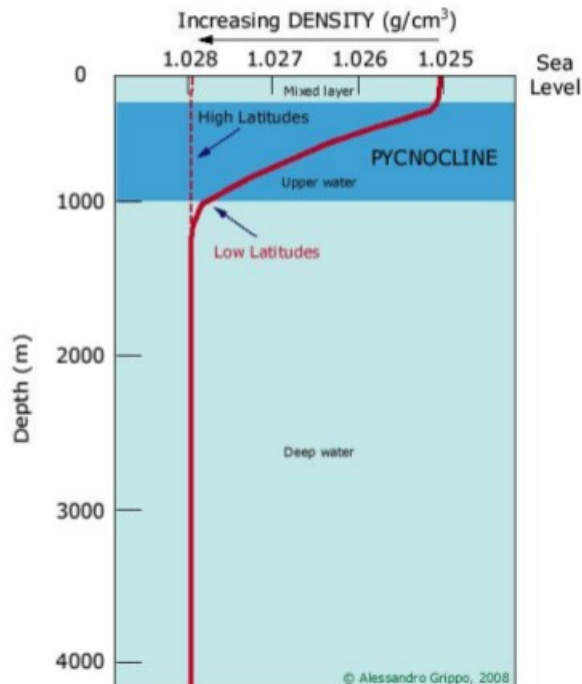


Figura 5.1: Grafico densità-profondità nell'acqua di mare.

5.3.4 La temperatura

Così come nell'atmosfera, la temperatura varia in funzione della latitudine, della stagione e della profondità. La temperatura massima viene registrata in superficie, nelle zone equatoriali, e diminuisce di circa 1 °C per ogni grado di aumento della latitudine.

La temperatura diminuisce anche con la profondità, poiché le radiazioni infrarosse, quelle che riscaldano le acque, penetrano solo nelle acque superficiali (non oltre i 10 m di profondità); tra i 200 e i 1000 m si verifica una brusca diminuzione di temperatura: a questo strato si dà il nome di **termocline**. Si stabilizza poi su valori intorno ai 4° ÷ 5° C vicino ai 1500 ÷ 2000 m di profondità, per poi avvicinarsi a 0 °C alle maggiori profondità oceaniche.

Le differenze di temperatura e di densità a diversi livelli possono provocare la formazione di moti convettivi alle varie latitudini, con conseguente rimescolamento delle acque, ciò che influenza la distribuzione degli organismi.

Nella Figura 5.2 viene mostrato il grafico della temperatura (°C) in funzione della profondità (m) nell'acqua di mare.

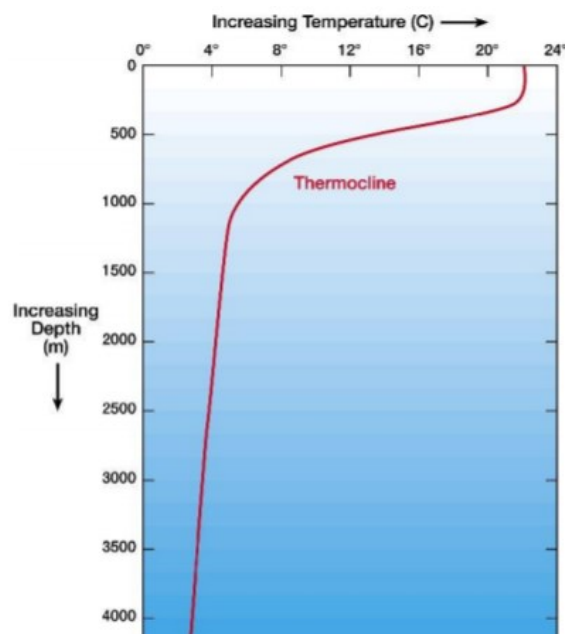


Figura 5.2: Grafico temperatura-profondità nell'acqua di mare.

5.3.5 La pressione

La pressione esercitata dall'acqua, detta pressione idrostatica, aumenta con l'aumentare della profondità, con un incremento di circa 1 atmosfera per ogni 10 m.

Sui fondali oceanici si registrano pressioni elevatissime; tuttavia, gli animali che popolano gli abissi non ne rimangono "schiacciati", poiché compensano l'elevata pressione con un'uguale pressione esercitata dai loro liquidi interni. Relativamente alla capacità di sopportare variazioni della pressione idrostatica, gli organismi si distinguono in stenobati (meno tolleranti alle variazioni) ed euribati (più tolleranti alle variazioni).

5.3.6 Il colore

L'acqua pura non ha colore. Il colore blu attribuito alle masse d'acqua è in realtà una forzatura: il mare blu riflette l'azzurro del cielo quando è sereno; il mare si fa grigio quando riflette il tempo nuvoloso.

Nelle grandi masse d'acqua, come mari, oceani e grandi laghi, la penetrazione dei raggi luminosi si fa selettiva: la penetrazione maggiore viene fatta registrare dalle onde corte (dal blu all'ultravioletto), mentre le onde lunghe (dall'arancione all'infrarosso) si fermano negli strati più superficiali.

Ciò influisce ad esempio nella distribuzione delle alghe rispetto alla profondità: verso la superficie si trovano le alghe verdi, che hanno appunto colore complementare al rosso, poi le alghe brune e quindi le alghe rosse.

5.3.7 La trasparenza

La trasparenza delle acque rappresenta la massima profondità alla quale sono visibili oggetti subacquei, e dipende dalla capacità della luce di penetrare in acqua.

A causa delle molecole d'acqua, che hanno dimensioni molto piccole, la trasparenza è quasi totale nei primi 50 m di profondità (zona fotica), mentre diminuisce gradualmente fino ai 200 m (zona afotica), dove tutte le radiazioni sono assorbite.

5.3.8 La conducibilità elettrica

La conducibilità elettrica dell'acqua di mare è una conseguenza della salinità, da cui discende.

La conducibilità aumenta al crescere della salinità e della temperatura e viene sfruttata nei solcometri elettromagnetici (LOG) e negli strumenti per la misura delle correnti [10].

5.4 Le acque mediterranee

La descrizione delle masse d'acqua contenute nel Mar Mediterraneo è difficile, perché a causa delle numerose penisole e dell'alto tasso di evaporazione, si possono identificare, in base alle misure della temperatura e della salinità, quattro corpi d'acqua distinti. Ad occidente l'Algerino-provenzale ed il Tirrenico, mentre ad oriente lo Ionico ed il Levantino. Inoltre, in ciascuna area sono presenti tre tipi di acque: di superficie, intermedie, di fondo.

Anche il contenuto d'ossigeno costituisce una proprietà differenziale valutabile, dato che la salinità supera in genere il 3.6%. Infatti, l'acqua del Mediterraneo in uscita dallo Stretto di Gibilterra ha salinità superiore in media al 3.7% e temperatura sopra i 18°C.

5.5 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 alla aerazione differenziale causata da organismi di tipo solfato riduttori che possono creare condizioni anaerobiche.

5.6 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. La corrente limite sarà quindi data dalla i_L .

La sensibile riduzione nel tempo della velocità di corrosione è dovuta alla presenza di un deposito di carbonato di calcio (deposito calcareo) sulla superficie dell'acciaio. Inoltre, le condizioni idrodinamiche che si instaurano sulla superficie del metallo giocano un ruolo fondamentale.

Nel caso di un moto laminare, essendo v la velocità del fluido relativamente alla superficie, vale la seguente relazione:

$$i_L \propto \sqrt{v} \quad (5.1)$$

mentre nel caso di un moto turbolento vale la relazione:

$$i_L \propto v \quad (5.2)$$

Fenomeni di corrosione localizzata sono stati riscontrati su strutture senza protezione catodica o in zone sottoprotette per azione dei batteri solfato-riduttori.

In presenza di accoppiamento galvanico, la previsione di corrosione deve essere fatta sulla base della serie elettrochimica pratica dedicata appositamente per l'acqua di mare (Tabella 5.3).

Rapporto aree anodiche/catodiche, disponibilità del reagente catodico e caratteristiche di polarizzazione dei materiali sono determinanti per la velocità di corrosione.

Tabella 5.3: Serie dei potenziali di materiali metallici in acqua di mare.

- Magnesio e sue leghe
- Zinco
- Alluminio di purezza commerciale
- Cadmio
- Duralluminio (4.5 Cu, 1.5Mg, 0.6 Mn)
- Acciaio al carbonio/Ghisa
- AISI 304 (attivo) / AISI 316 (attivo)
- Lega Pb-Sn per saldatura
- Piombo
- Stagno
- Nichel (attivo) /Inconel (attivo)
- Chlorimet 2 (66 Ni, 32 Mo, 1 Fe)
- Hastelloy B (60 Ni, 32 Mo, 6 Fe, 1Mn)
- Ottoni / Rame / Bronzi (Cu, Sn)
- Cupronichel (60-90 Cu,0-10 Ni) Monel (70 Ni,30 Cu)
- Argento da saldatura
- Nichel passivo e Inconel passivo (80 Ni, 13 Cr, 7 Fe)
- Acciai inossidabili Fe-Cr passivi /AISI 304 passivo / AISI 316 passivo
- Hastelloy C passivo (62 Ni, 17 Cr, 15 Mo)
- Argento
- Chlorimet 3 (62 Ni, 18 Cr, 18 Mo)
- Argento
- Titanio
- Grafite
- Oro
- Platino

Aumento di nobiltà



5.7 Deposito calcareo (CaCO₃)

Lo studio della formazione del deposito calcareo, vista la sua importanza, è stato piuttosto approfondito nel corso degli ultimi anni, anche se i risultati ottenuti non sono del tutto univoci.

La precipitazione del carbonato di calcio dipende dalla concentrazione di bicarbonati, dalla concentrazione di calcio (e magnesio), dall'aumento del pH, dalla temperatura. Più precisamente, l'aumento di temperatura decompone i bicarbonati e diminuisce la solubilità del CaCO₃.

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



La reazione in acqua di mare avviene a pH superiori a 8.7 benché, in via teorica il prodotto di solubilità del carbonato di calcio si raggiunga a valori più bassi. Questo è causato dalla elevata forza ionica dell'acqua marina che può tenere in soluzione il carbonato a concentrazioni 3-6 volte superiori a quelle di saturazione.

Si è visto che mantenendo un potenziale iniziale intorno a -0,80 V rispetto all'elettrodo di riferimento (SCE), questo non è sufficiente alla formazione di un buon deposito calcareo, anche in tempi relativamente lunghi. Mantenendo invece potenziali più bassi, compresi tra -0,9 e -1,00 V si ottengono depositi calcarei con buone caratteristiche protettive. Per ottenere tali depositi occorre uno spunto iniziale di corrente piuttosto elevato (350 mA/m²).

Le condizioni ambientali influenzano la formazione del deposito calcareo: la velocità dell'acqua ha una forte influenza negativa mentre la temperatura del metallo fa aumentare la densità di corrente iniziale. La pressione sembra non giocare un ruolo importante per questo fenomeno fino a valori di 50 bar.

Capitolo 6

Materiali e modalità sperimentali

6.1 Introduzione

La finalità delle sperimentazioni effettuate in questo lavoro è quella di formare e accrescere un deposito minerale di carbonato di calcio sull'acciaio al carbonio in acqua di mare naturale tramite polarizzazione catodica, in modo da trovare le condizioni ottimali per ottenere un deposito protettivo e meccanicamente stabile, che ostacoli la riduzione dell'ossigeno sulla superficie e riduca la corrente di protezione catodica.

La **precipitazione del carbonato di calcio** dipende:

- dalla **concentrazione** degli ioni calcio (Ca^{2+}) o bicarbonato (HCO_3^-): all'aumentare di essa precipita maggiormente il carbonato;
- dalla **temperatura**: all'aumentare della temperatura si decompongono i bicarbonati e diminuisce la solubilità del $\text{CaCO}_{3(s)}$;
- dal **pH**: dalla letteratura $\text{CaCO}_{3(s)}$ precipita ad un $\text{pH} \approx 8$ (senza l'aiuto della protezione catodica).

Lo studio è stato fatto con tre diverse modalità sperimentali:

- Polarizzazione potenziodinamica;
- Polarizzazione potenziostatica;
- Misura di impedenza elettrochimica EIS.

In questo capitolo verranno trattate in dettaglio le modalità sperimentali e le fasi esecutive che hanno portato all'allestimento delle due celle elettrochimiche, utilizzate per la realizzazione dell'esperimento.

Le reazioni che portano alla precipitazione del carbonato di calcio sono le seguenti:



In particolare, partendo dalla riduzione dell'ossigeno o dalla riduzione dell'acqua, vengono a formarsi dei gruppi OH⁻ che, reagendo con gli ioni magnesio, permettono la precipitazione dell'idrossido di magnesio:



Nel caso in cui i gruppi OH⁻ reagiscono con gli ioni bicarbonato, si formano gli ioni carbonato:



che, reagendo a loro volta con gli ioni calcio, consentono la precipitazione del carbonato di calcio:



6.2 Cella elettrochimica

Per la seguente 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 7 giorni, estraendo man mano i campioni.

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

6.2.1 Preparazione dei campioni

L'elettrodo di lavoro è l'elettrodo in un sistema elettrochimico sul quale avviene la reazione di interesse, esso è quindi sede delle misure effettuate.

Gli elettrodi di lavoro utilizzati per ogni prova sono stati dei campioni cilindrici di $\varnothing=40\text{mm}$, $h=10$ mm e con superficie esposta di $10,75$ cm² (Figura 6.1).

I campioni sono stati inglobati in una resina acrilica (resina verde) e, nella parte posteriore dei campioni, è stato ricavato un foro filettato per collegarli a una barra filettata necessaria per realizzare il contatto elettrico.

Tale barra filettata è stata rivestita con un tubo di polietilene e, per ottenere una perfetta impermeabilità, il tubo è stato sigillato al campione con una resina bicomponente. Questa resina è stata utilizzata anche per sigillare l'interstizio formatosi tra il campione stesso e la resina epossidica; in modo da evitare un'eventuale corrosione interstiziale (crevice corrosion). Prima degli esperimenti, la superficie dei campioni è stata pulita con carte abrasive fino a 180 grit.

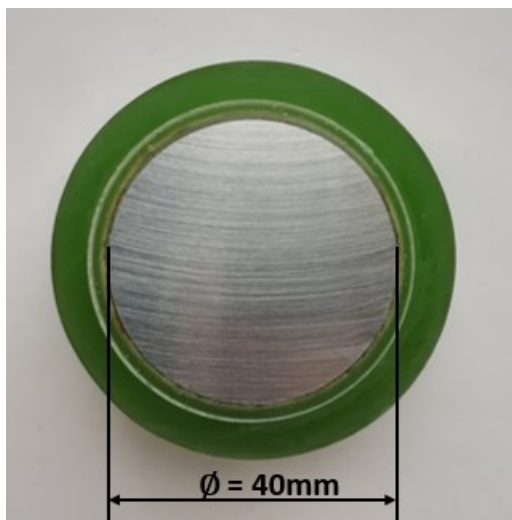


Figura 6.1: Elettrodo di lavoro (W) inglobato nella resina acrilica.

6.2.2 Elettrodo di riferimento

L'elettrodo di riferimento è un elettrodo che presenta un potenziale ben determinato e stabile, indipendente dall'intensità di corrente che attraversa la cella elettrochimica in cui è inserito.

In questo caso sono stati utilizzati sia degli elettrodi al rame/solfato di rame (CSE) con potenziale pari a +0,318 V rispetto all'elettrodo standard a idrogeno (SHE), sia l'elettrodo a calomelano saturo (SCE, +0,241 V vs SHE). Gli elettrodi CSE sono formati da un tubo in polietilene di diametro esterno 8mm contenente una soluzione di solfato di rame satura. Inoltre, nell'estremità inferiore è presente un tappo di silicone in cui è stato inserito il setaccio molecolare, mentre in quella superiore un filo di rame di lunghezza 5mm necessario per avere il contatto elettrico (Figura 6.2).

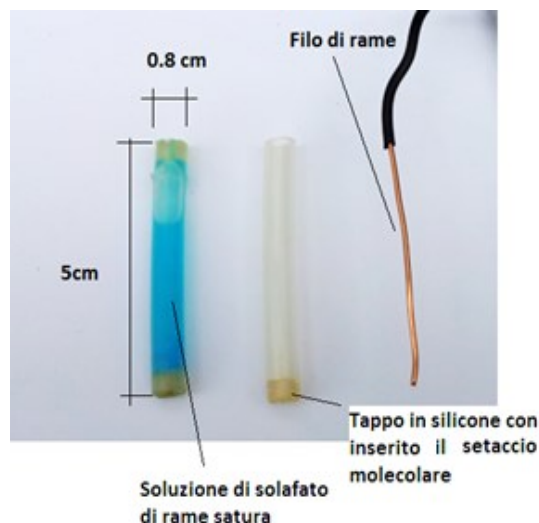


Figura 6.2: Elettrodo di riferimento (R) al rame/solfato di rame.

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

6.2.3 Controelettrodo

L'elettrodo ausiliari o contro elettrodo, è un elettrodo utilizzato in una cella elettrochimica a tre elettrodi per fornire corrente elettrica all'elettrodo di lavoro, quando viene polarizzato.

Il contro elettrodo utilizzato nella cella per le tutte le prove elettrochimiche (prove di polarizzazione potenziodinamica e prove di polarizzazione potenziostatica) era costituito da una spirale in titanio attivato (Figura 6.3).



Figura 6.3: Controelettrodo a spirale di titanio attivato (C).

6.2.4 Costruzione del quadro elettrico

Il mezzo necessario per la connessione tra il dispositivo d'acquisizione dati di potenziali e correnti (mod. 34901 Agilent Technologies, illustrato nella Figura 6.4) 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 1 ohm 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).



Figura 6.4: Unità di acquisizione dati Agilent 34970A.

6.2.5 Strumento di acquisizione dati

Il modulo multiplex (Figura 6.5 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 6.5 b) all'interno dell'unità di acquisizione collegata al computer.

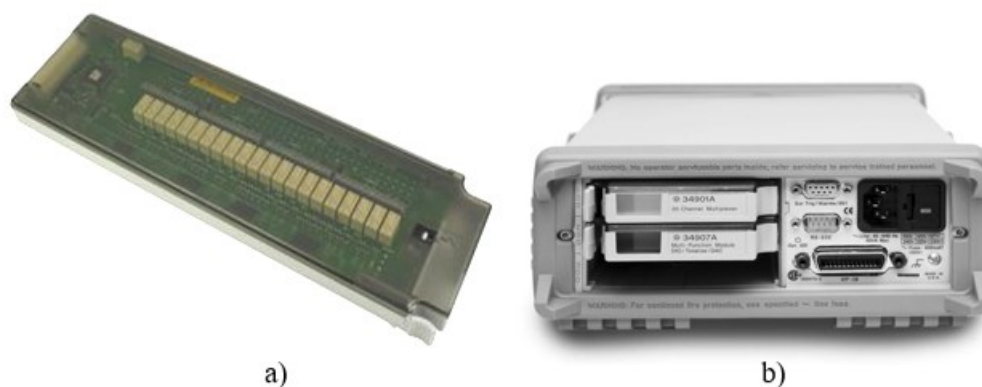


Figura 6.5: a) Modulo Multiplexer Mod. 34901; b) Slot di inserimento dei moduli all'interno dell'unità di acquisizione dati.

6.2.6 Realizzazione della cella

La cella (Figura 6.6) era costituita da un contenitore con una capacità volumetrica di circa 25 L, in cui sono stati fissati simmetricamente i 4 campioni mediante delle fascette. In prossimità di ogni campione è stato posto un elettrodo di riferimento: sui primi tre quelli rame/solfato di rame, mentre sul quarto campione quello a calomelano saturo. Nel centro, è stato 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 (Figura 6.7) sono stati collegati: come elettrodo di lavoro il comune proveniente dal quadro elettrico, l'elettrodo a 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.

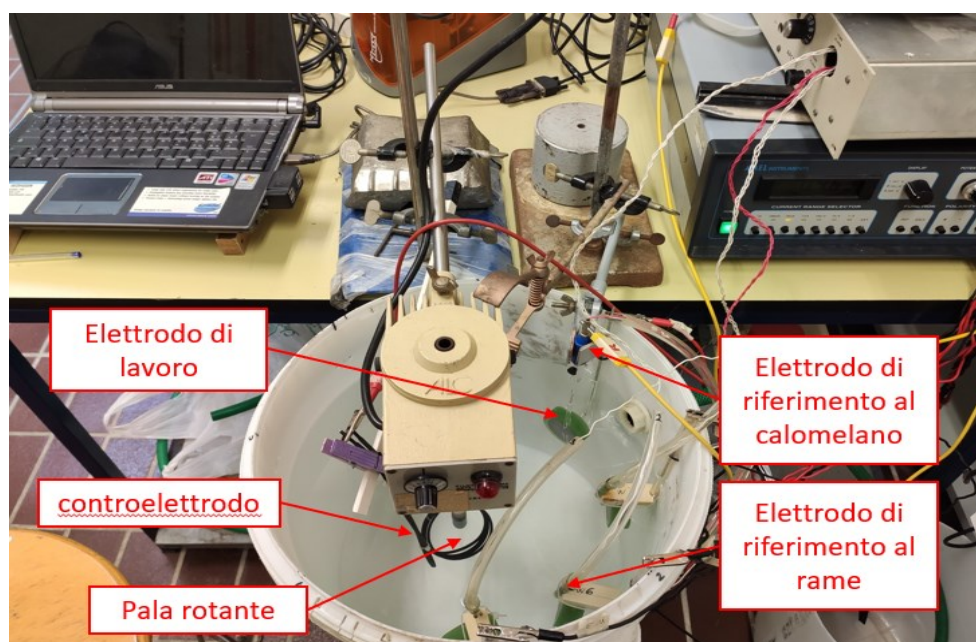


Figura 6.6: Cella elettrochimica 1.



Figura 6.7: Potenziostato mod. 2049 Amel.

6.3 Prove eseguite

6.3.1 Prove di polarizzazione potenziodinamica e potenziostatica

Prima delle prove 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 successivamente nelle varie prove potenziodinamiche.

La superficie esposta del campione alla soluzione di prova è pari a 10,75 cm² e, prima di ogni esperimento, è stata pulita con carte abrasive fino a 180 grit.

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. Così facendo, si è stabilito l'intervallo ottimale per la realizzazione delle prove potenziostatiche, cioè quello che meglio favorisce la precipitazione del carbonato di calcio.

Dopo aver stabilito tale intervallo, sono state eseguite cinque prove di polarizzazione potenziostatica. Per ogni prova è stato impostato un valore differente di potenziale controllato a W (campioni cilindrici) rispetto a R (SCE) ed è stata misurata la corrente prodotta tra W e C.

Le differenti prove di deposizione minerale sono state quindi effettuate impostando la polarizzazione al potenziale scelto (Tabella 6.1) 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 tre catodi, sono stati utilizzati per verificare che questi ultimi si mantenessero al potenziale fissato $\pm 0,01$ V vs SCE.

In questo modo non è stato realizzato un singolo sistema di polarizzazione catodica, ma quattro 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.

Tabella 6.1: Prove potenziostatiche eseguite e i rispettivi potenziali costanti impostati per la polarizzazione.

PRIMA PROVA	E vs SCE=-1.05V
SECONDA PROVA	E vs SCE=-1.00V
TERZA PROVA	E vs SCE=-0.95V
QUARTA PROVA	E vs SCE=-0.90V
QUINTA PROVA	E vs SCE=-0.85V

La realizzazione di questa cella, costituita da più elettrodi di lavoro (catodi), è stata utilizzata al fine di poter osservare l'accrescimento del deposito minerale indotto nel corso del tempo di tutta la prova, prelevando i vari campioni cilindrici in modo progressivo, a tempi prestabiliti e riportati in Tabella 6.2.

Tabella 6.2: Tempi di polarizzazione per ogni campione.

Campione	Tempo di polarizzazione (h)
1	24
2	48
3	96
4	168

Per ogni singola polarizzazione catodica, non appena i campioni sono stati immersi in acqua di mare, 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 al valore fissato per ogni prova (Tabella 6.1), per poi essere mantenuto costante per tutta la durata della prova, in modo da valutare la crescita del deposito minerale nel tempo e se tale deposito, 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 7 giorni.

Lo strumento di misura è stato mantenuto a intervalli di registrazione di 5 secondi per circa 30 minuti dall’avviamento della prova. Il monitoraggio è stato eseguito per i successivi 7 giorni dall’attivazione, a intervalli di acquisizione di 5 minuti per i primi due campioni e di 10 minuti per il terzo ed il quarto campione, 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 ogni singolo catodo prelevato dalla cella elettrochimica secondo i tempi riportati in Tabella 6.2, è stata eseguita una prova d’impedenza elettrochimica EIS per studiare il “grado di protezione relativo” dalla corrosione dei vari depositi ottenuti.

6.3.2 Prove di impedenza elettrochimica EIS

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 6.2, 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 (Figura 6.8).

La cella era costituita da un cristallizzatore riempito con circa 800 mL di acqua di mare naturale (Figura 6.9), in cui è stato inserito il campione di lavoro, 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 6.6 (0h di polarizzazione) e quindi privo di deposito minerale sulla superficie.



Figura 6.8: Potenziostato Gamry Reference 600.

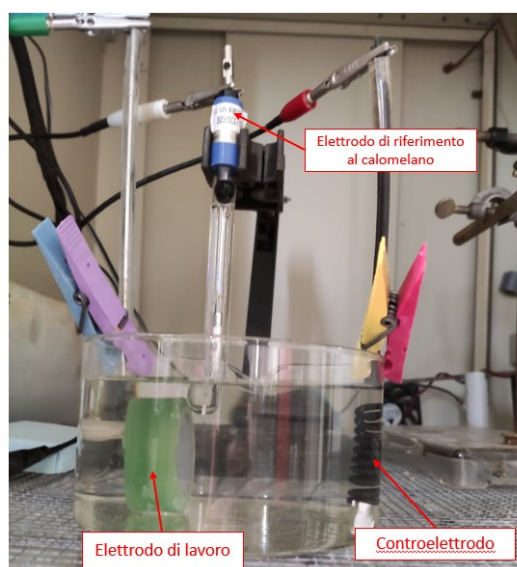


Figura 6.9: Cella elettrochimica per la misurazione dell'EIS sui campioni prelevati.

6.4 Fasi esecutive finali

Dopo aver eseguito la prova d'impedenza EIS, il campione è stato risciacquato con acqua distillata, per eliminare l'acqua di mare residua ed è stato asciugato con un asciugacapelli per evitare ogni forma di corrosione. Una volta asciutto, il campione è stato fotografato sia al macroscopio ottico a vari ingrandimenti sia con la fotocamera. Tali foto sono state necessarie per avere una panoramica generale sulla struttura del deposito di carbonato di calcio.

Capitolo 7

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 densità di corrente ottenuti durante le prove di polarizzazione catodica.

7.1 Curva potenziodinamica

La Figura 7.1 mostra la curva potenziodinamica ottenuta 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. Questa prova permette 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. La curva mostra 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.

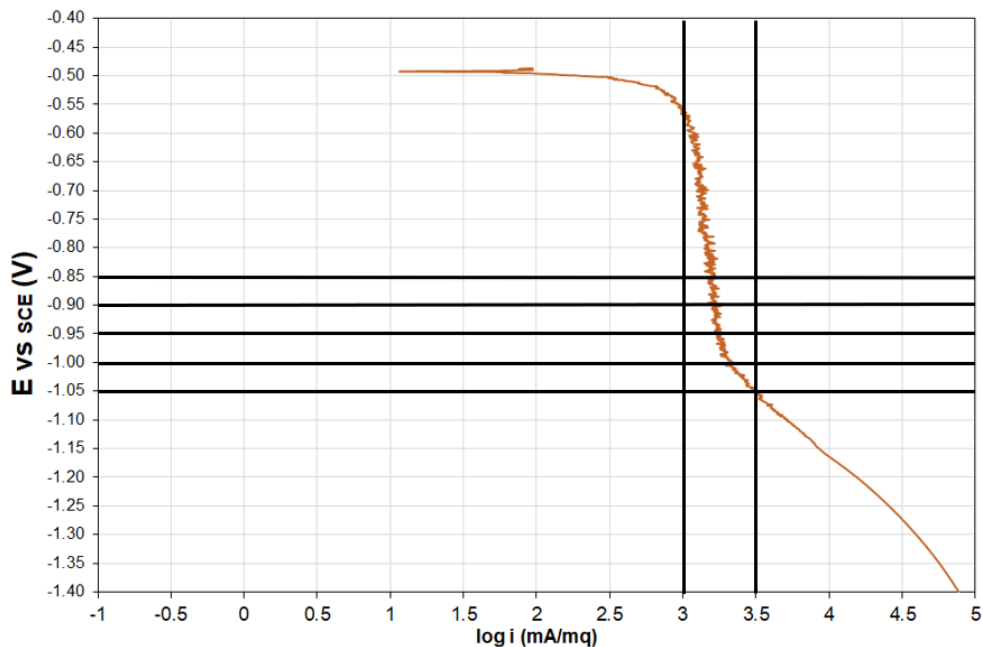


Figura 67.1: Curva potenziodinamica ottenuta con la cella elettrochimica 1.

7.2 Dati ottenuti dalle polarizzazioni potenziostatiche

Le Figure 7.2-7.6 mostrano l'andamento nel tempo della densità di corrente, espressa in mA/m², circolante tra l'anodo di titanio attivato e il "singolo catodo" (costituito dai quattro campioni di acciaio) nelle cinque prove di polarizzazione catodica della durata di circa 7 giorni ciascuna. L'area totale diminuiva in seguito alla progressiva rimozione dei singoli campioni ai tempi prestabiliti (Tabella 6.2).

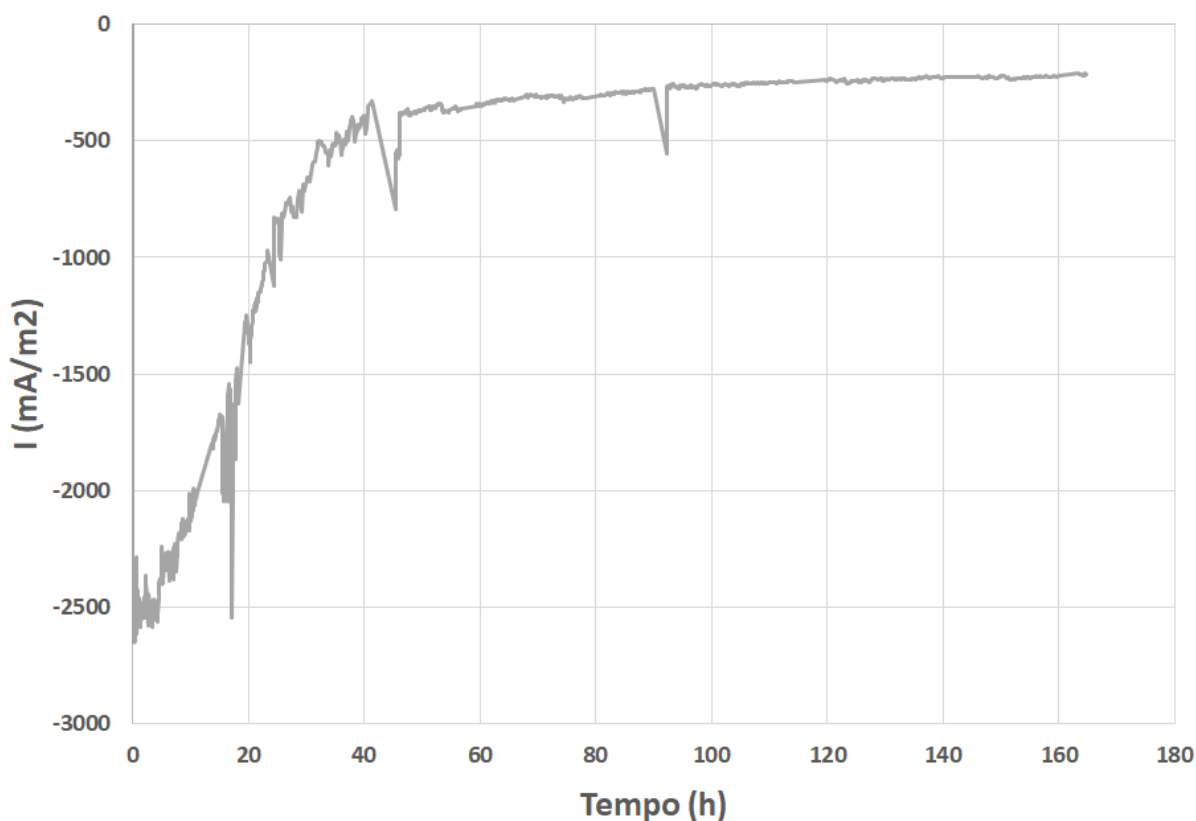


Figura 7.2: Andamento della densità di corrente generale del sistema nel tempo, che passava tra l'anodo di titanio attivato e il "singolo catodo" della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della prima prova di polarizzazione catodica (E vs SCE = -1.05V).

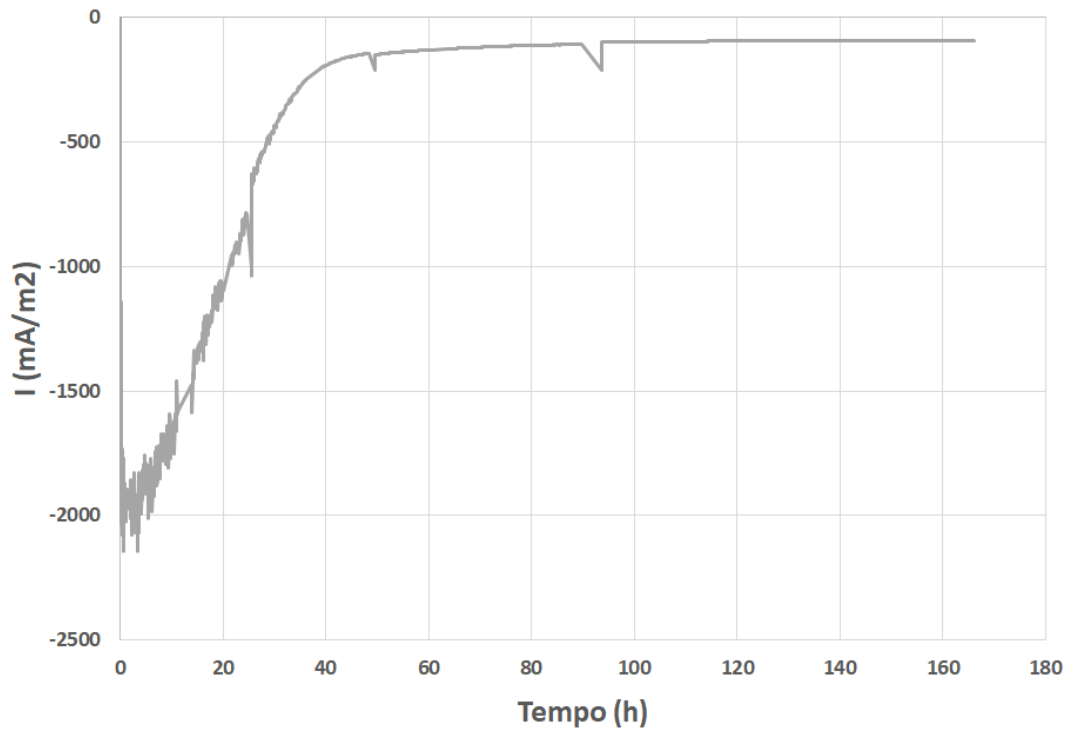


Figura 7.3: Andamento della densità di corrente generale del sistema nel tempo, che passava tra l’anodo di titanio attivato e il “singolo catodo” della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della seconda prova di polarizzazione catodica (E vs SCE = -1.00V).

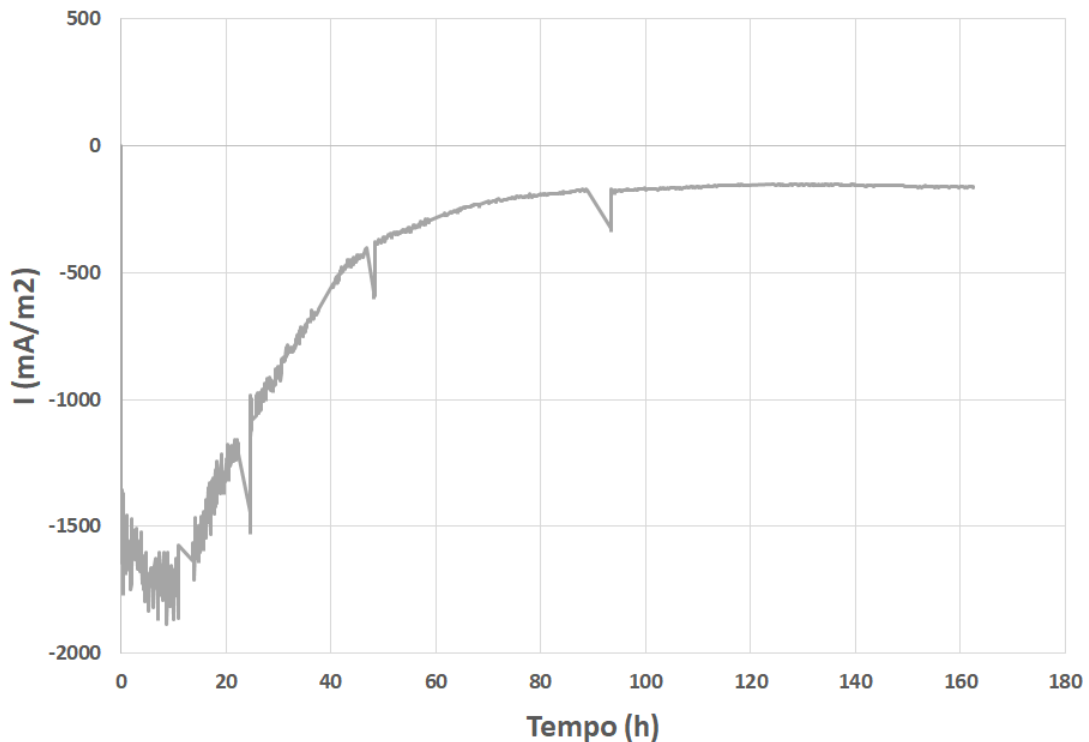


Figura 7.4: Andamento della densità di corrente generale del sistema nel tempo, che passava tra l’anodo di titanio attivato e il “singolo catodo” della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della terza prova di polarizzazione catodica (E vs SCE = -0.95V).

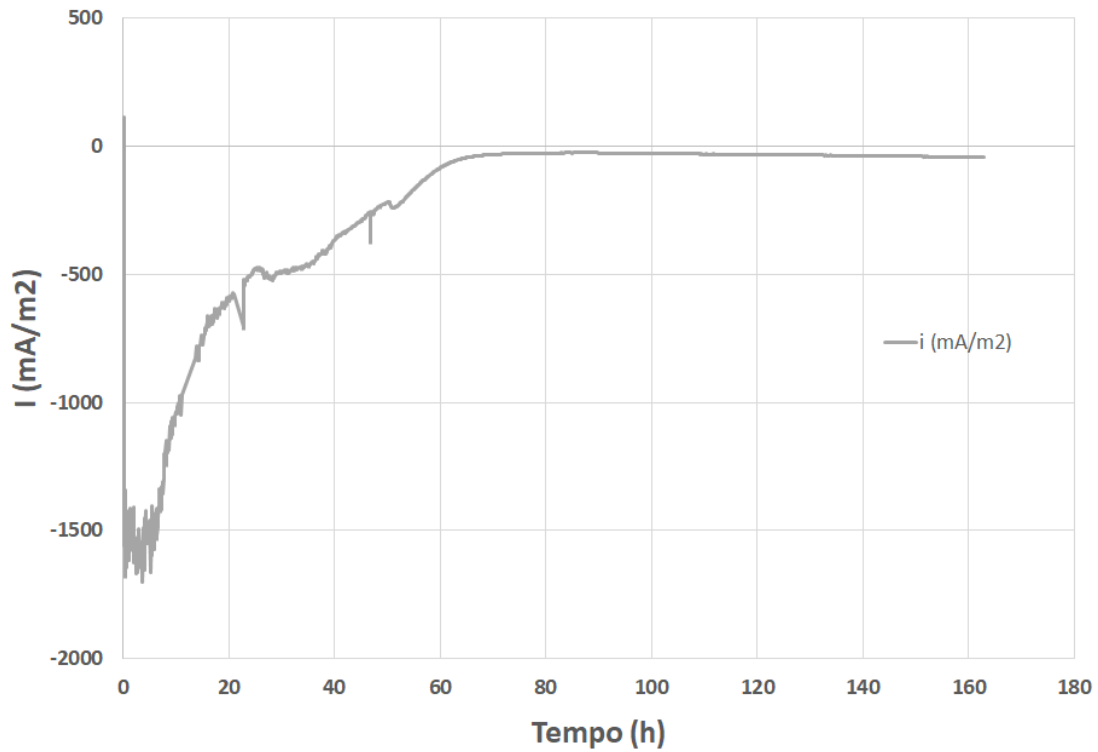


Figura 7.5: Andamento della densità di corrente generale del sistema nel tempo, che passava tra l’anodo di titanio attivato e il “singolo catodo” della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della quarta prova di polarizzazione catodica (E vs SCE = -0.90V).

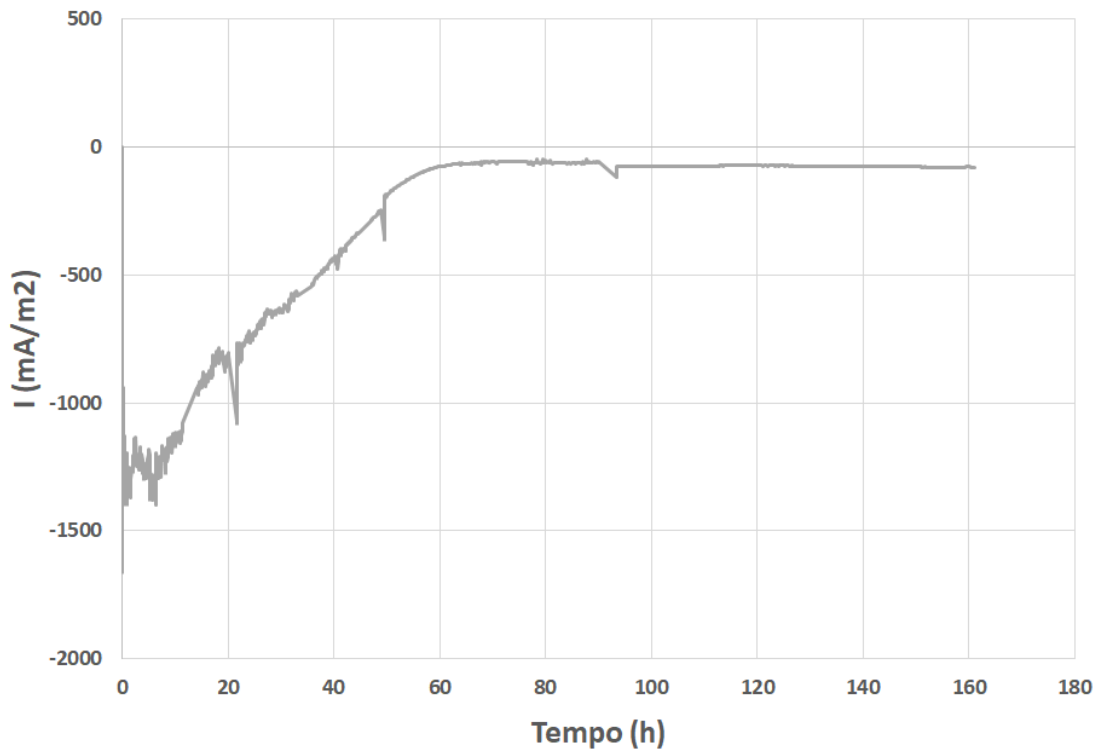


Figura 7.6: Andamento della densità di corrente generale del sistema nel tempo, che passava tra l’anodo di titanio attivato e il “singolo catodo” della cella elettrochimica, costituito dai campioni di acciaio della quinta prova di polarizzazione catodica (E vs SCE = -0.85V).

In tutti i casi è possibile osservare una graduale diminuzione del valore di densità di corrente totale fino al raggiungimento di una quasi stazionarietà. Il valore minimo della densità di corrente tra l'anodo di titanio attivato e il "singolo catodo", costituito dai quattro campioni di acciaio, si ha nella prova a E vs SCE=-0,90 V (-30 mA/m²), mentre il valore massimo si ha nella prova a E vs SCE=-1,05 V (-260 mA/m²).

Tale diminuzione del valore di densità di corrente ottenuto fornisce l'indicazione chiara del ricoprimento dei catodi di deposito minerale.

Nella Tabella 7.1 vengono illustrati i valori e i tempi del raggiungimento della quasi stazionarietà delle cinque prove potenziostatiche effettuate ai potenziali costanti prestabiliti (Tabella 6.1).

Tabella 7.1: Valori e tempi del raggiungimento della quasi stazionarietà delle prove potenziostatiche.

Potenziali impostati costanti	Raggiungimento della quasi stazionarietà	
	Densità di corrente totale (mA/m ²)	Tempo (h)
E vs SCE=-1.05V	-260	95
E vs SCE=-1.00V	-100	95
E vs SCE=-0.95V	-175	95
E vs SCE=-0.90V	-30	70
E vs SCE=-0.85V	-60	70

7.3 Dati EIS (seconda cella)

La Figura 7.7 mostra i valori dell'impedenza di superficie, per tutte le prove di polarizzazione catodica, ottenuti per i diversi campioni prelevati ai tempi prestabiliti di polarizzazione. Questi valori sono stati ricavati calcolando il valore massimo del modulo dell'impedenza e moltiplicandolo per la superficie del campione. La stessa prova elettrochimica è stata effettuata anche su un campione che non è stato sottoposto a polarizzazione catodica nella cella di Figura 6.6 (0 h di polarizzazione) e quindi privo di deposito minerale sulla sua superficie.

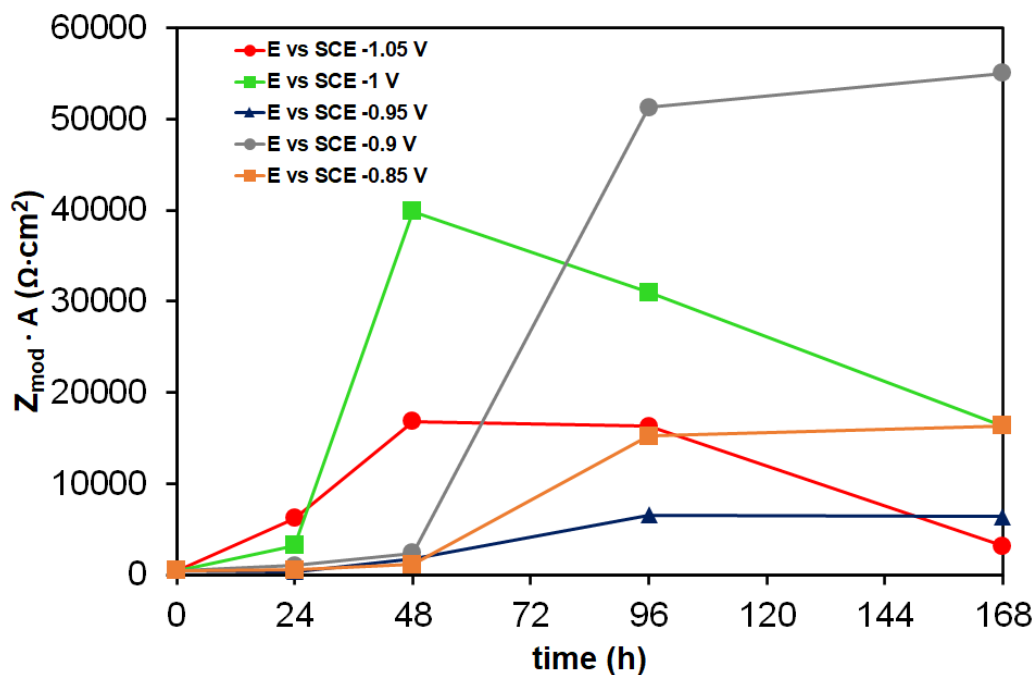


Figura 7.7: Valori delle impedenze di superficie per i campioni analizzati in funzione del tempo di immersione per le cinque prove di polarizzazione catodica.

I risultati ottenuti mostrano per la prova a $-1,05\text{V}$ vs SCE un aumento dell'impedenza di superficie dopo 48 h ($16,8\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e dopo 96 h ($16,2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) di polarizzazione rispetto a quella ottenuta per i campioni polarizzati a 24 h ($6,1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), a 168 h ($3,1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e rispetto al campione non polarizzato ($0,5\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$).

Per la prova a $-1,00\text{V}$ vs SCE si ha un aumento considerevole dell'impedenza di superficie dopo 48 h ($39,8\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e dopo 96 h ($30,9\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) di polarizzazione rispetto a quella ottenuta per i campioni polarizzati a 24 h ($3,2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), a 168 h ($16,3\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e rispetto al campione non polarizzato.

Per la terza prova ($-0,95\text{V}$ vs SCE) si ha un aumento dell'impedenza di superficie dopo 96 h di polarizzazione ($6,5\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e alla fine della prova ($6,3\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) rispetto a quella ottenuta per i campioni polarizzati a 24 h ($0,5\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), a 48 h ($1,7\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e rispetto al campione non polarizzato.

In queste tre prove l'andamento dell'impedenza di superficie è lo stesso: inizialmente il valore del campione non polarizzato è quasi nullo ($0,5\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), successivamente si ha un aumento del valore dell'impedenza di superficie fino al raggiungimento di un massimo dopo 48/96 h di polarizzazione e infine si ha una notevole diminuzione di tale valore.

Questo andamento indica che il deposito accresciuto nelle prime tre prove potenziostatiche non è ben adeso alla superficie del campione, perciò il “grado di protezione relativo” dalla corrosione non è elevato.

Nella prova a $-0,90\text{ V vs SCE}$ si ha un aumento considerevole dell'impedenza di superficie dopo 96h di polarizzazione ($51,2\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e alla fine della prova (168 h) pari a $55,0\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$ rispetto a quella ottenuta per i campioni polarizzati a 24 h ($1,0\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), 48 h ($2,4\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e rispetto al campione non polarizzato.

Nell'ultima prova ($-0,95\text{V}$) vs SCE si ha un aumento dell'impedenza di superficie dopo 96 h di polarizzazione ($15,1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e alla fine della prova ($16,3\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) rispetto a quella ottenuta per i campioni polarizzati a 24 ($0,5\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$), a 48 h ($1,7\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$) e rispetto al campione non polarizzato.

Il valore massimo d'impedenza di superficie di tutte le prove, si ha per la quarta prova ($E\text{ vs SCE}=-0,90\text{V}$). In questo caso, il deposito minerale formato a partire da 96 h di polarizzazione catodica fornisce un aumento considerevole dell'impedenza di superficie dell'acciaio aumentandone così la sua resistenza a corrosione. 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. Da “prove meccaniche”, condotte empiricamente con la punta di un ago sulla superficie del deposito, esso sembra abbastanza “resistente”, a differenza del deposito accresciuto nelle altre prove sperimentali.

Il valore minimo d'impedenza di superficie delle cinque prove, si ha alla fine della prova a $-1,05\text{V vs SCE}$ e, come già detto, è pari a $3,1\text{ k}\Omega\cdot\text{cm}^2$. Il potenziale di tale prova, come visto dalle curve potenziodinamiche, si trova nella zona di riduzione dell'idrogeno; per questo motivo vengono a formarsi delle bolle di idrogeno che, interponendosi tra la superficie del campione e quella del deposito stesso, fanno sì che il deposito non sia aderente alla superficie.














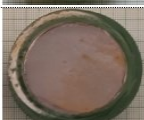

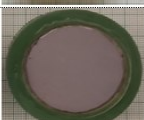


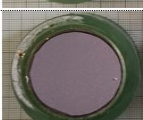

Da un'analisi RX, tutti i depositi ottenuti erano costituiti quasi esclusivamente da aragonite e quindi da carbonato di calcio.

7.4 Osservazioni con camera fotografica

La Tabella 7.2 mostra le foto delle superfici dei campioni di acciaio per le diverse prove di polarizzazione catodica, eseguite con camera fotografica. Per ogni singola prova, i campioni sono stati prelevati secondo i tempi prestabiliti (Tabella 6.2), dopo essere stati sciacquati con acqua demineralizzata e successivamente asciugati delicatamente con aria calda.

Nella prova di polarizzazione a -1.05 V vs SCE, è ben visibile il distacco del deposito dalla superficie del campione, mentre in quella a -0.90 V vs SCE, è presente un deposito ben compatto e protettivo.

Tabella 7.2: Fotografie dei campioni di acciaio sottoposti a polarizzazione catodica ai differenti potenziali e ai diversi tempi di prelievo.

E vs SCE (V)	24h	48h	4gg	7gg
-1.05				
-1.00				
-0.95				
-0.90				
-0.85				

7.5 Osservazioni al macroscopio ottico

In seguito, sono state effettuate osservazioni al macroscopio ottico delle superfici dei vari campioni. La Figura 7.8 mostra i campioni a 48 ore di polarizzazione, per le prove eseguite. Nella Figura 7.8a è ben visibile come il deposito di carbonato di calcio non sia compatto, ma ci siano dei distacchi dalla superficie del campione. Nelle Figure 7.8b, 7.8c e 7.8d il deposito è più compatto, ma presenta dei punti di ruggine, perché, come già detto, le foto sono state scattate dopo aver eseguito la prova EIS.

Nella Figura 7.8e non è visibile la ruggine; questo perché la prova EIS è stata eseguita dopo aver scattato le fotografie. Tale prova è non distruttiva, ma va ricordato che il campione, seppur immerso per il breve tempo di durata della prova, non è in protezione catodica.

Queste fotografie confermano quanto detto precedentemente: la prova di polarizzazione a -1.05 V vs SCE ha dato luogo ad un deposito poco stabile e compatto, mentre la prova di polarizzazione a -0.90 V vs SCE ad un deposito compatto e meccanicamente stabile.

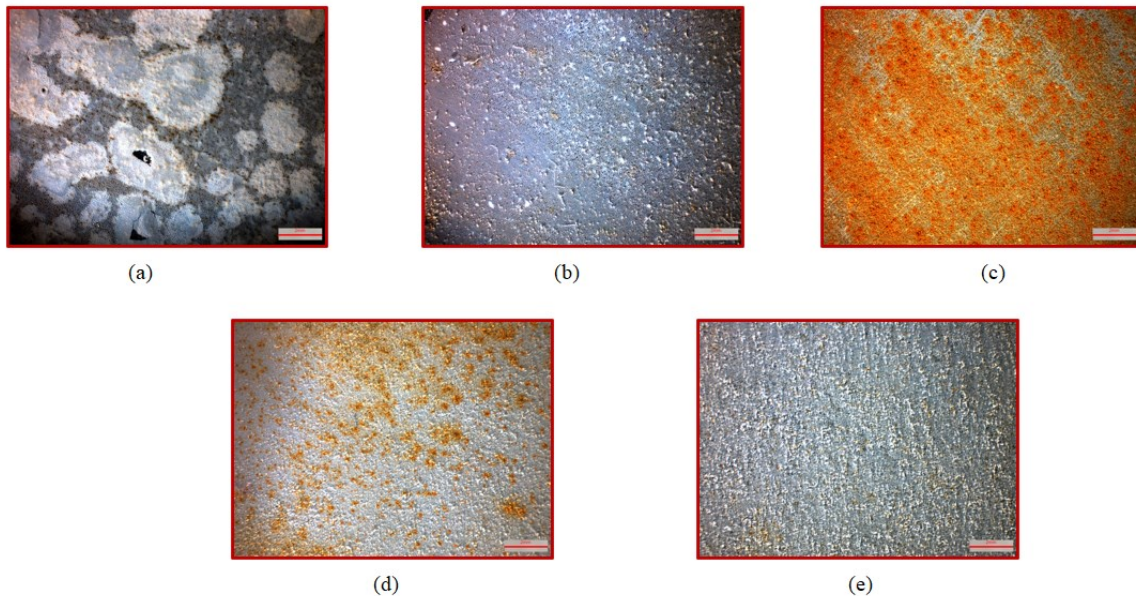


Figura 7.8: Immagini acquisite al macroscopico ottico del deposito che si è formato sui campioni prelevati a 48 h di polarizzazione, per le diverse prove di polarizzazione catodica: a) $E\text{ vs SCE}=-1.05\text{V}$; b) $E\text{ vs SCE}=-1.00\text{V}$; c) $E\text{ vs SCE}=-0.95\text{V}$; d) $E\text{ vs SCE}=-0.90\text{V}$; e) $E\text{ vs SCE}=-0.85\text{V}$.

Le Figure 7.9 e 7.10 mostrano i campioni ai tempi di polarizzazione prestabiliti per la prima prova ($E\text{ vs SCE}=-1.05\text{V}$) e per la quarta prova ($E\text{ vs SCE}=-0.90\text{V}$). In tal modo, si riesce ad osservare in maniera dettagliata l'accrescimento del deposito minerale indotto nel corso del tempo di tutta la prova. Nella Figura 7.9 è ben visibile il distacco del deposito dalla superficie del campione (dovuto alle bolle d'idrogeno), mentre nella Figura 7.10 si ha un deposito compatto e, come visto sia dalle prove EIS che dalle varie fotografie, con proprietà meccaniche elevate.

Foto del campione
W1_(24h)

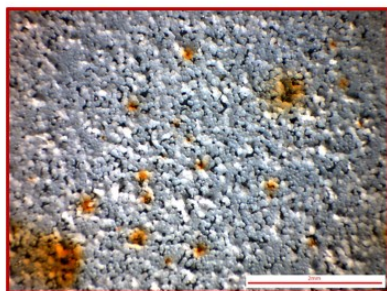


Foto del campione
W2_(48h)



Foto del campione
W3_(4gg)



Foto del campione
W4_(7gg)

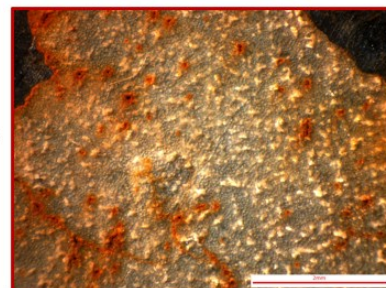


Figura 7.9: Foto campioni prima prova E VS SCE = -1.05V ai vari tempi di polarizzazione.

Foto del campione
W1_(24h)



Foto del campione
W2_(48h)

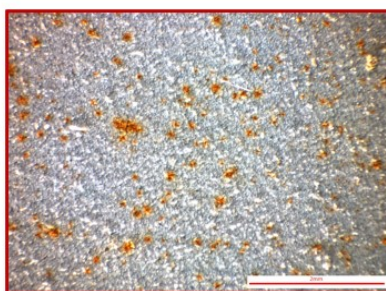


Foto del campione
W3_(4gg)

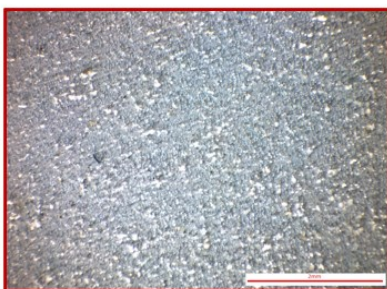


Foto del campione
W4_(7gg)



Figura 7.10: Foto campioni quarta prova E VS SCE = -0.90V ai vari tempi di polarizzazione.

Capitolo 8

Conclusioni

Il lavoro svolto si è basato sullo studio della deposizione indotta di un deposito minerale di carbonato di calcio su acciaio al carbonio in acqua di mare naturale attraverso polarizzazione catodica, nell'ottica di una futura deposizione e accrescimento su strutture offshore del deposito minerale per la protezione della struttura metallica.

Lo studio è stato eseguito mediante una cella elettrochimica a tre elettrodi 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.

Sono state effettuate cinque diverse polarizzazioni catodiche a differenti potenziali: -1.05 V vs SCE, -1.00 V vs SCE, -0.95 V vs SCE, -0.90 V vs SCE.

Dai risultati ottenuti è emerso che il potenziale impostato a -0,90 V durante la polarizzazione catodica, 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 -30 mA/m², la velocità di deposizione risulta abbastanza bassa e nel tempo tende a diminuire, come diminuisce anche la corrente di protezione catodica.

Questo risultato viene confermato anche dai risultati ottenuti dalle prove di impedenza elettrochimica EIS. Tali dati comprovano l'elevato "grado di protezione relativo" ottenuto nella prova realizzata con un potenziale costante E vs SCE pari a -0.90V.

Inoltre, sia dalle osservazioni effettuati con la fotocamera che con il macroscopio ottico, si nota che il deposito ottenuto a tale potenziale risulta meccanicamente resistente e ben adeso alla superficie dei campioni di acciaio.

In quest'ultima parte vengono analizzate le condizioni operative che andrebbero migliorate per ottimizzare eventuali sviluppi futuri.

Alla luce dei risultati illustrati, si è visto che l'idrodinamica dell'acqua costituisce una variabile complessa del sistema che influisce sulla morfologia del deposito ottenuto. Per questo motivo è stata effettuata una ricerca bibliografica su questo tema ed è emerso che, per avvicinarsi più possibile alle condizioni reali, si dovrebbe aumentare notevolmente la velocità di rotazione del miscelatore del moto dell'acqua.

Per quanto riguarda gli elettrodi di lavoro, bisognerebbe utilizzare dei campioni non cilindrici per evitare l'effetto bordo, avvicinandosi, anche in questo caso, quanto più possibile alle condizioni reali.

Infine, prima della prova di impedenza (prova non distruttiva che può portare alla formazione di ruggine sulla superficie del campione), sarebbe opportuno fotografare il campione al macroscopio ottico, come fatto nell'ultima prova (E vs SCE = -0.85V).

Bibliografia

1. Dispense del corso di “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, tenuto dal Prof. T.Pastore dell’Università degli studi di Bergamo.
2. Dispense del corso di “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, tenuto dal Prof. B.Bazzoni dell’Università degli studi di Bergamo.
3. Dispense del corso di “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, tenuto dal Prof. T.Bellezze dell’Università Politecnica delle Marche.
4. M. Schiavello, L. Palmisano: Fondamenti di Chimica, EdiSES, Napoli, 2017.
5. R.Fratesi, Dispense del corso di Corrosione e protezione dei materiali metallici,2017.
6. 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.
7. Articolo pubblicato su: “Inoxmare”.
8. Articolo pubblicato su: “EEP-ELECTRICAL ENGINEERING PORTAL”.
9. Articolo pubblicato su: “Greelane”.
10. Dispense del corso di “Metereologia”, tenuto dal Prof. A.Vega dell’Istituto d’Istruzione Superiore M.Ciliberto – A.Lucifero.