



**UNIVERSITA' POLITECNICA DELLE MARCHE**

**FACOLTA' DI INGEGNERIA**

---

**Corso di Laurea Triennale in Ingegneria Meccanica**

**“Studio della protezione dell'acciaio da parte di strati di carbonato di calcio in soluzioni concentrate di ioni cloruro”**

**“Study of protection of steel by layers of calcium carbonate in concentrated solutions of chloride”**

Relatore: Chiar.mo

**Prof. Tiziano Bellezze**

Tesi di Laurea di:

**Nicolò Filipponi**

**A.A. 2020 / 2021**

# SOMMARIO

---

1	INTRODUZIONE.....	4
2	LA CORROSIONE .....	5
2.1	INTRODUZIONE ALLA CORROSIONE .....	5
2.2	ENERGIA LIBERA DI GIBBS .....	6
2.3	MECCANISMI DI CORROSIONE .....	6
2.4	TERMODINAMICA ELETTROCHIMICA .....	8
2.4.1	Potenziale assoluto dell'elettrodo.....	8
2.4.2	Potenziale reversibile e reazioni elettrochimiche .....	9
2.4.3	Elettrodi di riferimento.....	10
2.5	ELETTRODO MISTO SU DI UN METALLO .....	11
2.6	DIAGRAMMI DI M. POURBAIX .....	12
2.7	CINETICA DEI PROCESSI CORROSIVI .....	15
2.7.1	Corrente di libero scambio .....	15
2.7.2	Cinetica di un elettrodo misto .....	18
2.8	CURVA DI POLARIZZAZIONE DELL'OSSIGENO.....	20
2.8.1	Fattori che influenzano la corrente limite dell'O <sub>2</sub> .....	21
2.9	POLARIZZAZIONE ELETTROCHIMICA.....	22
2.9.1	Resistenza di polarizzazione e legge di Faraday .....	24
2.10	METALLI A COMPORTAMENTO ATTIVO-PASSIVO .....	24
2.11	CORROSIONE GENERALIZZATA .....	25
2.12	PRINCIPI DI PROTEZIONE E PREVENZIONE DALLA CORROSIONE .....	26
2.12.1	La protezione catodica .....	27
2.12.2	Sovraprotezione catodica .....	30
2.12.3	Rivestimenti e protezione passiva .....	31
2.13	SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (EIS) .....	31
2.14	IMPIANTI OFF-SHORE .....	34
2.14.1	Zone di protezione di un impianto off-shore .....	35
2.15	ACQUA DI MARE .....	36
2.15.1	Protezione dell'acciaio al carbonio in acqua di mare .....	38
2.15.2	Anodi impiegati in ambiente marino.....	40
2.16	DEPOSIZIONE MINERALE .....	40
2.16.1	Potere incrostante .....	41
2.16.2	Durezza dell'acqua.....	42
2.16.3	Indice di Langelier .....	42
2.16.4	Deposizione minerale indotta .....	43

2.16.5	Caratteristiche del deposito calcareo.....	46
3	MATERIALI E METODI.....	48
3.1	INTRODUZIONE.....	48
3.2	ELETTRODI.....	48
3.3	STRUMENTAZIONE.....	50
3.4	PROVE DI DEPOSIZIONE MINERALE INDOTTA.....	52
3.5	MICROSCOPIA E FOTO.....	55
3.6	POLARIZZAZIONI POTENZIODINAMICHE (PD) E MISURE DI IMPEDENZA(EIS).....	56
4	RISULTATI E DISCUSSIONE.....	58
4.1	INTRODUZIONE.....	58
4.2	DEPOSIZIONE MINERALE INDOTTA.....	58
4.3	CORRENTI PARZIALI.....	61
4.4	MICROSCOPIA E FOTO.....	63
4.5	MISURE DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (EIS) E RESISTIVITÀ DEI PORI.....	69
4.6	POLARIZZAZIONI POTENZIODINAMICHE (PD).....	75
5	CONCLUSIONI.....	78
6	Bibliografia.....	80

# 1 INTRODUZIONE

---

La corrosione dei materiali metallici è un fenomeno spontaneo che ne provoca il lento e progressivo deterioramento delle proprietà fisiche, chimiche e meccaniche.

Generalmente esistono due diverse forme di protezione ossia passiva e attiva; ma per le strutture poste in acqua di mare generalmente si predilige una combinazione di entrambe, ottenendo enormi benefici in termini di sicurezza e nel lungo periodo anche di costi.

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica impiegata per la prevenzione e la protezione di strutture metalliche nei confronti di un ambiente corrosivo. Essa si basa sull'ottenere una velocità di corrosione caratterizzata da valori ingegneristicamente trascurabili. Quando la protezione catodica è completa il metallo viene portato in zona di immunità, ossia raggiunge un potenziale al di sotto del suo potenziale di equilibrio termodinamico.

Siccome la protezione catodica in determinate condizioni può portare al raggiungimento del prodotto di solubilità dei carbonati per l'alcalinizzazione provocata dalla riduzione dell'ossigeno e dell'idrogeno, allora è possibile ottenere dei depositi che precipitano sulla struttura e che ne riducono la corrosione.

Tale fenomeno ostacola la riduzione dell'ossigeno sulla superficie della struttura metallica grazie al deposito calcareo formatosi e riduce la corrente richiesta per la protezione. La presenza di un deposito non è solo vantaggiosa dal punto di vista economico, ma è anche indicato come un rivestimento ecologico per la protezione delle strutture in acqua di mare dalla corrosione.

Questa tesi non tratta uno studio puramente rivolto alla protezione catodica dell'acciaio al carbonio, ma è finalizzata a ricavare le condizioni più adatte per ottenere uno strato minerale omogeneo e compatto sul metallo.

Tale studio ha previsto l'analisi di dodici campioni di acciaio al carbonio sottoposti a due diverse prove di deposizione minerale indotta in cui è stata impiegata una cella elettrochimica con acqua di mare come elettrolita. Durante le due prove di deposizione sono state misurate la variazione dei valori di densità di corrente e di potenziale per valutare il grado di protezione offerto dal deposito.

Infine, per valutare le caratteristiche associate agli strati di carbonato sono state effettuate delle foto al microscopio, delle prove di polarizzazione potenziodinamica (PD), e misure di impedenza elettrochimica (EIS), a temperatura ambiente con acqua di mare naturale.

## 2 LA CORROSIONE

---

### 2.1 INTRODUZIONE ALLA CORROSIONE

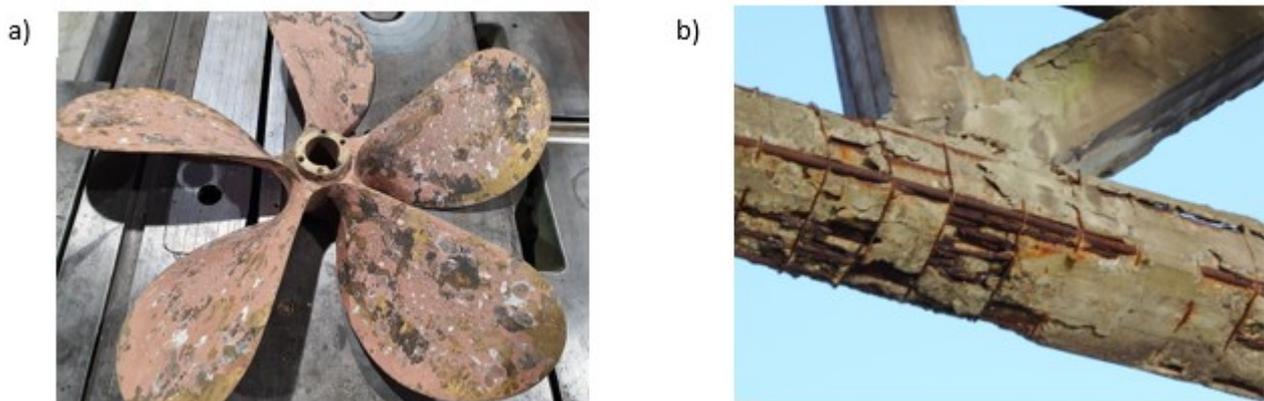
La corrosione è un processo elettrochimico spontaneo in base al quale un metallo tende a modificare il suo numero d'ossidazione, passando dallo stato elementare in cui si trova alla forma ionica o al suo stato di materiale ossidato, a seguito dell'attacco da parte dell'ambiente in cui si trova. [1]

Tale fenomeno può determinare danni di notevole entità che possono avere una rilevante incidenza economica.

Le tipologie di danno si possono principalmente suddividere in due grandi gruppi, ossia:

- *danni diretti*, ad esempio dovuti alla necessità di sostituire componenti o intere strutture ormai compromesse, a fuoriuscite di materiale causate da falle su tubazioni o cisterne, a soluzioni di ripristino e opere di manutenzione, a sovrastime di progetto, a soluzioni di prevenzione e protezione della corrosione;
- *danni indiretti*, ad esempio dovuti al rallentamento della produzione causato dalle opere di manutenzione e ripristino, ad opere di bonifica ambientale, alla perdita di efficienza delle attrezzature e dei macchinari oltre che alla riduzione della loro vita utile.

I fenomeni corrosivi possono provocare anche danni molto seri, riguardanti il patrimonio ambientale e la salute delle persone. Nonostante questi fenomeni siano decisamente sporadici non si possono ritenere accettabili e sottolineano l'importanza di questo fenomeno.



**Figura 2.1** a) corrosione generalizzata di un'elica in ambiente marino; b) corrosione dell'armatura in acciaio delle strutture in cemento armato.

## 2.2 ENERGIA LIBERA DI GIBBS

La variazione di energia di Gibbs è la grandezza chiave per prevedere la spontaneità di una trasformazione in condizioni di temperatura, T, e pressione, p, costanti. In tali situazioni, la variazione di energia libera di Gibbs non deriva dalle variazioni di T o di p, ma da cambiamenti nella composizione del sistema.

Ad esempio, in una transizione di fase che avviene a T e p costanti, la composizione del sistema cambia poiché una certa quantità di sostanza viene convertita da una fase all'altra. In una reazione chimica, la composizione del sistema cambia perché una data quantità di reagenti viene convertita in prodotti.

La variazione di energia libera di Gibbs,  $\Delta G$ , per un processo a T costante è:

$$\Delta G = \Delta H - T \Delta S \quad 2.1$$

Se un processo è accompagnato da un aumento di entalpia (assorbimento di calore) e da una diminuzione di entropia (aumento di ordine), il  $\Delta G$  è positivo a tutte le temperature e il processo non è spontaneo.

Dunque, per un processo che avviene a T e p costanti:

- Se  $\Delta G < 0$  (negativo), il processo è spontaneo;
- Se  $\Delta G > 0$  (positivo), il processo è non spontaneo;
- Se  $\Delta G = 0$  (nullo), il processo è reversibile e il sistema ha raggiunto l'equilibrio.

Il fenomeno di corrosione è una reazione chimica spontanea e comporta sempre una diminuzione dell'energia libera del sistema, per cui l'energia libera dei reagenti è maggiore rispetto a quella dei prodotti. [1]

$$\Delta G = G_{\text{prodotti}} - G_{\text{reagenti}} < 0 \quad 2.2$$

## 2.3 MECCANISMI DI CORROSIONE

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

- *corrosione a secco, o a caldo*, ovvero un meccanismo chimico-fisico che avviene in assenza di umidità e con elevata velocità solo ad elevate temperature. Il meccanismo è costituito da una reazione eterogenea che induce la formazione di prodotti della corrosione, ossia ossidi, sulla superficie del metallo. Si parla di ossidazione poiché il metallo si combina con l'ossigeno e tale processo si verifica in ambiente gassoso, in particolare se l'ossido formatosi è poroso.

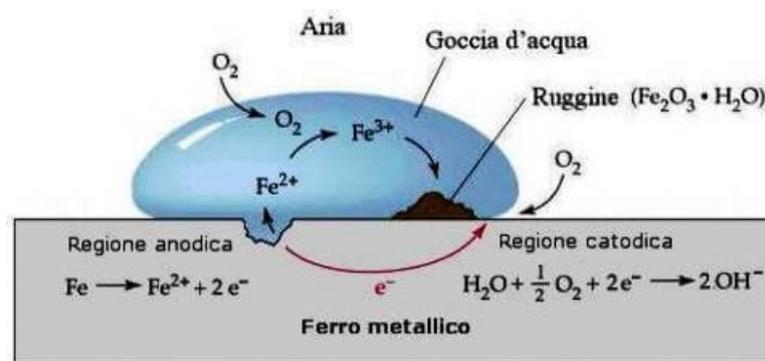
Il processo di ossidazione è dunque attribuibile al funzionamento di una particolare cella galvanica, nella quale le due diverse funzioni di conduttore elettronico e di conduttore ionico sono svolte contemporaneamente dall'ossido.

- *corrosione ad umido*, si basa su di un meccanismo elettrochimico in presenza di un elettrolita, generalmente acqua contenente ioni. Tale meccanismo avviene tramite una serie di processi complementari che portano ad un circuito chiuso di cariche. Durante la corrosione ad umido avvengono: la reazione anodica all'interfaccia metallo/soluzione, il passaggio degli elettroni attraverso il materiale metallico, la reazione catodica che sfrutta gli elettroni generati dall'ossidazione del metallo e, infine, la chiusura del circuito mediante passaggio di corrente per conduzione ionica attraverso l'elettrolita.

In un processo di corrosione ad umido le semireazioni a cui si fa riferimento sono due, ossia la reazione anodica, in cui il metallo rende disponibili elettroni:



e la reazione catodica, in cui si verifica la riduzione delle specie presenti. Nel caso di una soluzione "aerata", ossia contenente ossigeno, la reazione catodica può essere scritta come:



**Figura 2.2** Principali reazioni che prendono parte alla corrosione del ferro per riduzione dell'ossigeno.

Anche le condizioni dell'ambiente possono influenzare il processo di riduzione dell'agente ossidante, portando a diverse semireazioni di riduzione a seconda dei valori di pH. In Tabella (2.1) è possibile osservarne un esempio.

Tabella 2.1 Principali reazioni di riduzione e relativi potenziali d'elettrodo a 25°C.

Reazioni elettrodeiche					
(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	

Generalmente la riduzione dell'idrogeno si verifica in ambiente acido e in soluzione "deareata", mentre in una soluzione "areata" si verifica la riduzione dell'ossigeno.

## 2.4 TERMODINAMICA ELETTROCHIMICA

### 2.4.1 Potenziale assoluto dell'elettrodo

In generale l'elettrodo viene definito come un conduttore metallico a contatto con l'elettrolita. Nell'ambito della corrosione l'elettrodo può essere definito come l'interfaccia metallo/soluzione elettrolitica attraverso cui avviene il passaggio di cariche elettriche grazie ad una o più reazioni elettrochimiche. [1]

Un elettrodo può essere di prima, seconda o terza specie:

- *elettrodo di prima specie*, ossia quando un metallo si trova immerso in una soluzione contenente i suoi stessi ioni;

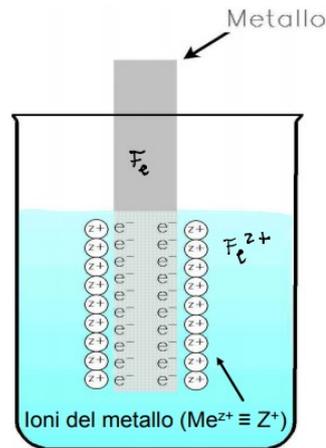


Figura 2.3 Elettrodo metallico con rappresentazione schematica del doppio strato elettrico.

Tale equilibrio può essere rappresentato in generale con la seguente semireazione elettrochimica:



- *elettrodo di seconda specie*, ossia quando il metallo è ricoperto da un suo caratteristico composto insolubile in una soluzione contenente l'anione. Classici esempi di questi elettrodi sono l'elettrodo a cloruro d'argento e l'elettrodo a calomelano;
- *elettrodo di terza specie*, è un semielemento galvanico costituito da un metallo inerte immerso in una soluzione contenente due stesse specie ioniche con un differente stato di ossidazione. Un esempio pratico è rappresentato da una lamina di platino parzialmente immersa in una soluzione contenente ioni  $\text{Fe}^{3+}/\text{Fe}^{2+}$ .

#### 2.4.2 Potenziale reversibile e reazioni elettrochimiche

Il potenziale dell'elettrodo viene detto potenziale reversibile ed è sede di una reazione all'equilibrio.

[1]

Le due specie  $\text{Me}$  e  $\text{Me}^{n+}$  coesistono e non c'è né la tendenza netta all'ossidazione né alla riduzione. Il potenziale d'equilibrio è caratterizzato solamente dall'equilibrio della reazione elettrochimica che avviene all'interfaccia, quindi dalla natura chimica del metallo, dalla concentrazione degli ioni  $\text{Me}^{n+}$  nella soluzione.

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

Tale valore viene calcolato utilizzando l'equazione di Nernst:

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[ox]}{[red]} \quad 2.6$$

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

### 2.4.3 Elettrodi di riferimento

L'elettrodo standard a idrogeno SHE (Standard Hydrogen Electrode), è uno storico elettrodo a gas a cui sono riferiti i potenziali standard delle coppie redox. L'elettrodo è formato da un cilindro cavo di platino, ricoperto da un deposito di platino spugnoso per aumentarne la superficie specifica e immerso in una soluzione 1 M in ioni  $H^+$ .

L'elettrodo a idrogeno è estremamente importante ma per la poca praticità che lo caratterizza viene utilizzato di rado dal punto di vista operativo.

Per questo motivo vengono utilizzate altre tipologie di elettrodi di riferimento. Tra cui:

- *elettrodo a calomelano saturo SCE* (saturated calomel electrode), è un tubo che contiene una pasta di calomelano e mercurio, immerso in una soluzione di 1.0 M di KCl. Il contatto con un circuito esterno è assicurato da un sottile filo di Pt presente nel tubo che si trova a contatto con la soluzione grazie ad un piccolo setto poroso presente sul fondo;
- *elettrodo argento-argento cloruro*, un filo di argento viene ricoperto di argento cloruro e immerso in una soluzione acquosa 1M di KCl. Sul fondo del tubo è posto un disco poroso che permette il contatto con la soluzione.

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

**Tabella 2.2** Valore del potenziale degli elettrodi di riferimento più comuni nel settore dell'elettrochimica riferiti all'elettrodo standard a idrogeno.

Elettrodo di riferimento	Descrizione	Reazione	E (V vs SHE)
Standard a idrogeno (SHE)	$\text{H}_2 (1 \text{ atm})   \text{H}^+(\text{a}=1)$	$2\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{H}_2$	0
Calomelano	$\text{Hg}   \text{Hg}_2\text{Cl}_2, \text{KCl} (\text{sat})$	$\text{Hg}_2\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Hg} + 2\text{Cl}^-$	+ 0,241
Argento/cloruro di argento (0,1M)	$\text{Ag}   \text{AgCl}, \text{KCl} (0,1\text{M})$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,288
Argento/argento cloruro/acqua mare	$\text{Ag}   \text{AgCl}, \text{acqua mare}$	$\text{AgCl} + \text{e}^- = \text{Ag} + \text{Cl}^-$	+ 0,250
Rame/solfato di rame saturo	$\text{Cu}   \text{CuSO}_4 (\text{sat})$	$\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- = \text{Cu}$	+0,318

## 2.5 ELETTRODO MISTO SU DI UN METALLO

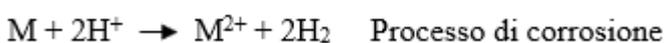
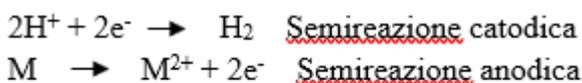
Si considerino due generiche semireazioni del tipo:

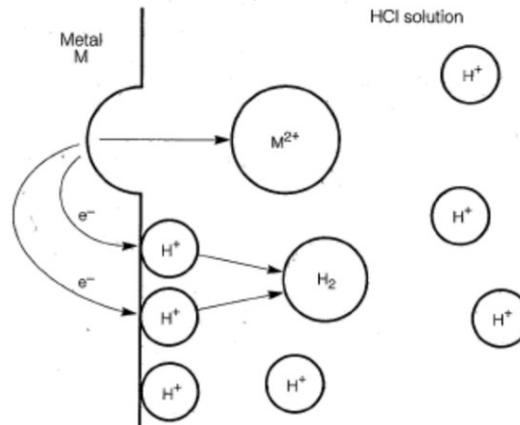


La semireazione caratterizzata da un potenziale maggiore tende preferenzialmente verso la riduzione, mentre la semireazione con un potenziale di equilibrio minore tende principalmente verso l'ossidazione. Si parla di elettrodo misto quando avviene l'accoppiamento su scala microscopica di due semireazioni attraverso la medesima interfaccia metallo/soluzione elettrolitica, formando una micropila galvanica. Il materiale metallico si può definire elettrodo misto poiché la superficie è contemporaneamente sede sia della semireazione anodica che della semireazione catodica.

Si possono realizzare due esempi inerenti alla corrosione microgalvanica: il primo in cui la corrosione avviene per riduzione dell'idrogeno, mentre il secondo in cui la corrosione avviene per riduzione dell'ossigeno.

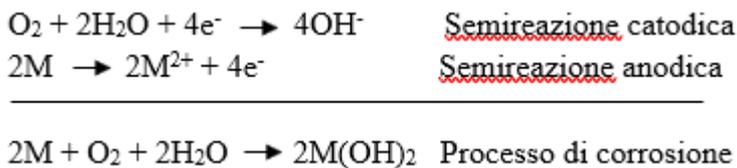
Nel primo esempio di elettrodo misto la semireazione catodica è quella di riduzione dell'idrogeno, in cui si ha l'accoppiamento di un processo anodico e catodico del tipo:





**Figura 2.4** Principali reazioni che prendono parte alla corrosione del ferro per riduzione dell'idrogeno.

Nel secondo esempio di elettrodo misto, la semireazione catodica è quella di riduzione dell'ossigeno, in cui avviene l'accoppiamento di un processo anodico e catodico del tipo:



In questo caso non è presente una generica semireazione RedOx, ma un sistema complesso caratterizzato dall'equilibrio tra il processo anodico e il processo catodico.

Il potenziale dell'elettrodo misto può essere indicato come potenziale di corrosione,  $E_{\text{corr}}$ , ossia un valore di potenziale compreso tra il potenziale di equilibrio del metallo che si corrode  $E_{\text{eq,Me}}$  e il potenziale di equilibrio della specie chimica che agisce da agente ossidante  $E_{\text{eq,Ox}}$ .

$$E_{\text{eq,Me}} < E_{\text{corr}} < E_{\text{eq,Ox}} \quad 2.8$$

Il potenziale di corrosione coincide con quel valore di potenziale che viene effettivamente assunto dalla superficie metallica una volta immerso nell'ambiente corrosivo. Tale valore rappresenta per questo motivo una misura ben più interessante, dal punto di vista pratico, rispetto al potenziale di equilibrio della singola specie chimica e viene utilizzato per lo studio della cinetica dei processi corrosivi.

## 2.6 DIAGRAMMI DI M. POURBAIX

I diagrammi potenziale-pH di M. Pourbaix permettono di avere una rappresentazione delle possibili condizioni stabili di un sistema elettrochimico in soluzione acquosa, a temperatura costante, solitamente  $T=25^\circ\text{C}$  e  $p=1 \text{ atm}$ .

Tali diagrammi permettono di valutare, alle condizioni date, il comportamento di un generico materiale metallico in presenza di un dato agente ossidante, generalmente sono presenti difatti le semireazioni di riduzione dell'idrogeno  $H^+/H_2$  e dell'ossigeno  $O_2/OH^-$ .

Nel diagramma di Pourbaix le ordinate sono associate al valore del potenziale, espresso come  $E$  (V) vs. SHE, mentre le ascisse sono associate al valore del pH, espresso in moli/l.

Inoltre, sono sempre presenti le curve relative alle seguenti semireazioni:

- *ossidazione del materiale metallico;*
- *riduzione dell'idrogeno;*
- *riduzione dell'ossigeno.*

A cui possono essere associate altre curve, riguardanti:

- *gli equilibri acido-base*, che sono rappresentati attraverso rette verticali poiché non dipendono dal potenziale elettrico;
- *le semireazioni di ossidazione* dei materiali metallici, che non dipendono dal pH, dunque sono rappresentate da rette orizzontali. La semireazione di ossidazione del metallo è:



ciò implica che tale semireazione sia rappresentata da un fascio di rette orizzontali parallele, a seconda della concentrazione di ioni metallici. Spesso tali curve sono accompagnate dal parametro  $\log(aM^{n+})$ , dove  $a$  è l'attività, seguita dalla concentrazione di ioni metallo considerata, generalmente pari a 1,  $10^{-2}$ ,  $10^{-4}$ ,  $10^{-6}$  moli/l.

- *gli equilibri elettrochimici*, rappresentati invece attraverso delle rette aventi una generica pendenza.

Le curve che sono presenti all'interno dei diagrammi di Pourbaix definiscono regioni di piano che rappresentano le diverse condizioni a cui il materiale metallico si presenta al variare delle condizioni. Generalmente in tutti i diagrammi E-pH sono descritte tre principali zone, tra cui è presente la *zona di corrosione*, ossia quando il materiale metallico risulta ossidato da una specie chimica ossidante.

A determinate condizioni, sufficientemente ossidanti, si può formare un film di ossidi e idrossidi sulla superficie del metallo che lo proteggono dall'ambiente aggressivo in cui si trova. Tale condizione si può associare alla *zona di passività*.

Infine, si può introdurre la *zona di immunità termodinamica*, definita dal fatto che la termodinamica del sistema impedisce al sistema di corrodarsi.

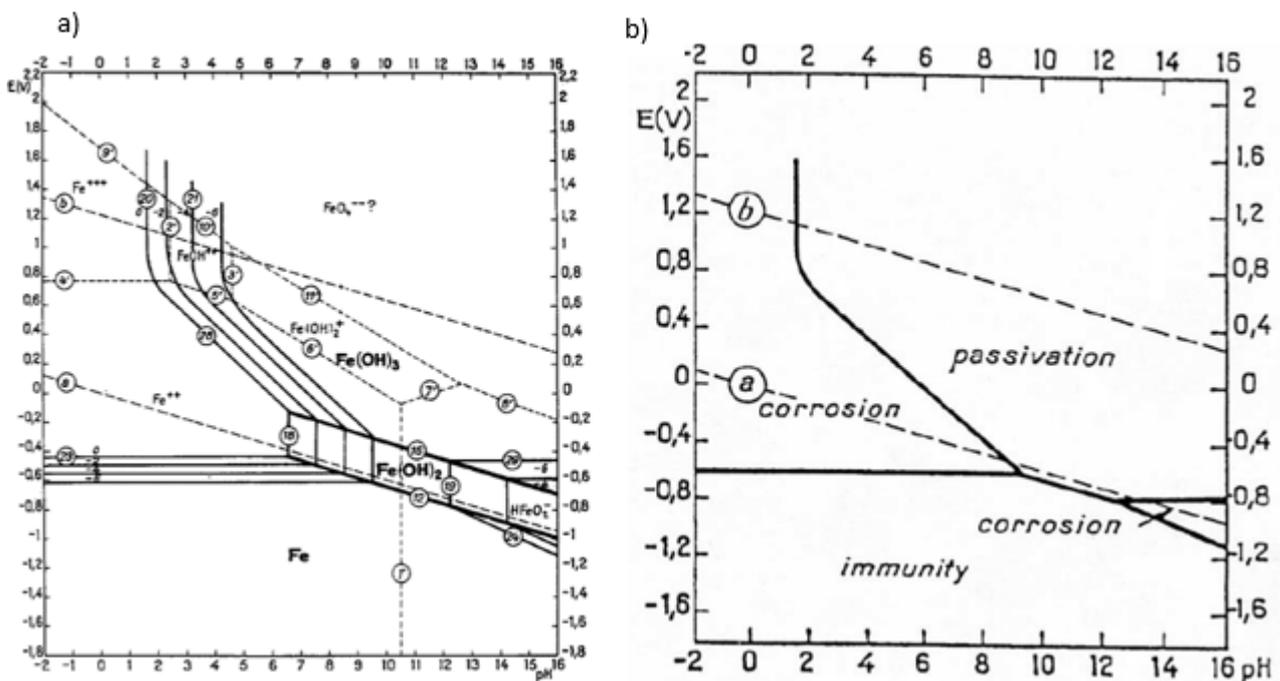
Dalla differenza di potenziale è possibile valutare se una reazione di corrosione è termodinamicamente possibile. Siccome, la spontaneità di una reazione chimica dipende dalla variazione di energia libera, allora si deve considerare l'equazione che la mette in relazione con la differenza di potenziale:

$$\Delta G = -nF\Delta E \quad 2.10$$

dove  $F$  è la carica trasportata da una mole di elettroni, ossia 96494 coulomb/mole,  $n$  è il numero di elettroni trasferiti nella reazione e  $\Delta E$  è la differenza di potenziale (V) tra il valore del potenziale d'equilibrio della semi-reazione catodica e della semi-reazione anodica ricavati dalla formula di Nernst.

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

Se invece  $\Delta E \leq 0$  allora  $\Delta G \geq 0$  e il processo non è spontaneo, dunque il materiale è in condizioni di immunità termodinamica.



**Figura 2.5** a) Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma dettagliata; b) Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma semplificata.

I diagrammi di Pourbaix sono molto importanti ma presentano importanti limitazioni che non consentono di valutare esattamente le condizioni del materiale metallico.

Le principali problematiche sono principalmente tre, ossia che valutano la sola presenza di H<sub>2</sub>O senza considerare la presenza di altre specie chimiche, che riguardano unicamente metalli puri e che considerano solo condizioni di equilibrio a T=25°.

## 2.7 CINETICA DEI PROCESSI CORROSIVI

Lo studio termodinamico dei processi di corrosione è un potente mezzo per valutare il comportamento di un materiale metallico all'interno di un ambiente corrosivo, ma presenta importanti limiti. Esso considera le reazioni all'equilibrio mentre nella realtà sono molteplici e irreversibili e non permette di valutare la velocità del fenomeno, ossia la sua cinetica.

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

Il processo di corrosione avviene attraverso diversi stadi, lo stadio più lento è quello che determina la velocità della reazione globale. [1]

Tale velocità dipende da molti fattori anche molto diversi tra loro, come il *trasferimento di cariche*, avendo bisogno di una certa energia di attivazione, la *diffusione di ioni o molecole* nell'elettrolita, gli *strati passivanti* che schermano la superficie metallica e, infine, la *caduta ohmica* attraverso l'elettrolita, poiché il circuito elettro-ionico che caratterizza la corrosione si chiude per conduzione ionica nello stesso.

Dunque, ogni fattore che comporta una variazione del potenziale d'elettrodo rispetto quello di equilibrio termodinamico viene definito "sovratensione".

### 2.7.1 Corrente di libero scambio

Se viene immerso un metallo, M, all'interno di una soluzione elettrolitica, all'interfaccia metallo/soluzione si instaura un processo microgalvanico, dove il metallo si ossida rilasciando ioni metallici, M<sup>n+</sup>, in soluzione ed elettroni, e<sup>-</sup>, al suo interno. Conseguentemente avviene la semireazione catodica, dove la specie chimica che si riduce utilizza gli elettroni provenienti dall'ossidazione del metallo.

Tali semireazioni inducono la formazione di un circuito chiuso di cariche, ossia una corrente elettro-ionica, utile per studiare la cinetica del processo corrosivo.

Si deve introdurre il concetto di equilibrio dinamico, ossia quell'equilibrio per cui il processo anodico e il processo catodico avvengono contemporaneamente e alla stessa velocità.

Con un sistema  $M^{n+}/M$  si può osservare come in condizioni di equilibrio e in assenza di perturbazioni esterne le correnti elettriche associate rispettivamente alla semirazione anodica e alla semireazione catodica siano in modulo uguali. Tale valore può essere definito corrente di libero scambio,  $I_0$ .

La corrente di libero scambio fornisce informazioni sulla cinetica di una generica semireazione redox, in questo caso data dal sistema  $M^{n+}/M$ . Generalmente si parla di densità di corrente,  $i$ , che si ottiene dividendo la corrente,  $I$ , per l'area,  $A$ , dell'elettrodo metallico immersa nella soluzione elettrolitica.

Si pensi ora ad un sistema costituito da un blocchetto di materiale metallico immerso in una soluzione elettrolitica in cui è presente anche un elettrodo di riferimento (es. SCE). Attraverso una polarizzazione è possibile variare il potenziale di un elettrodo variando la corrente esterna imposta, e si ottengono due diverse soluzioni:

- Se la corrente esterna applicata è tale che  $I_{\text{ext}} > 0$ , allora viene favorito il processo anodico rispetto quello catodico per cui si verifica

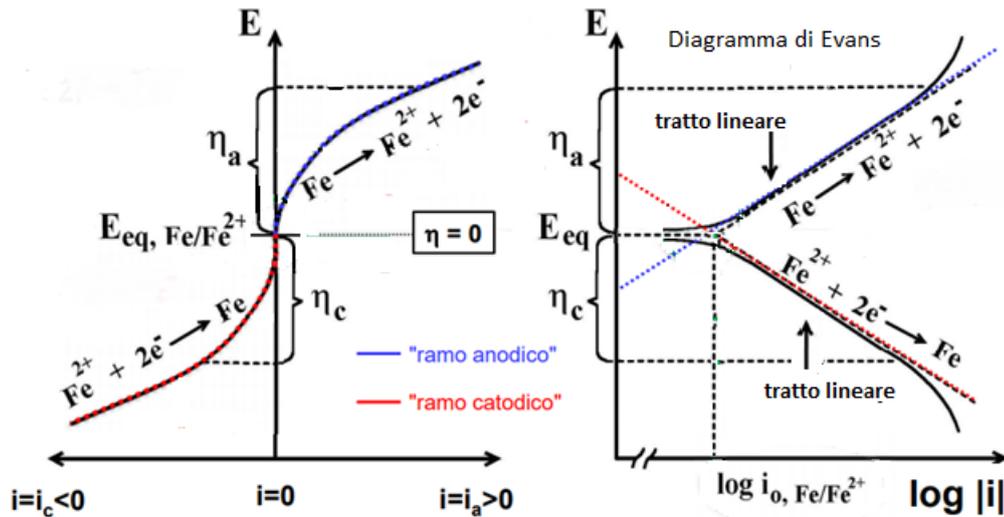
$$I_a > |I_c| \quad 2.11$$

che determina uno spostamento del potenziale verso valori maggiori rispetto il potenziale di equilibrio, ossia  $E > E_{\text{eq}}$ ;

- Se la corrente esterna applicata è tale che  $I_{\text{ext}} < 0$ , allora viene favorito il processo catodico rispetto quello anodico per cui si verifica

$$I_a < |I_c| \quad 2.12$$

che determina uno spostamento del potenziale verso valori minori rispetto il potenziale di equilibrio, ossia  $E < E_{\text{eq}}$ .



**Figura 2.6** a) Rappresentazione schematica di una semireazione redox  $Fe/Fe^{2+}$  con la curva caratteristica  $E-i$ ; b) rappresentazione logaritmica della medesima semireazione RedOx (diagramma di Evans).

Attraverso il processo appena descritto è dunque possibile rappresentare la curva caratteristica,  $E$  vs  $i$ , di una generica semireazione  $M^{n+}/M$ , la quale è costituita da un ramo anodico e da un ramo catodico. Tale curva essere rappresentata con una generica equazione matematica,  $F_{eq}$ , del tipo:

$$i_{ext} = F_{eq}(i_0, b_a, b_c, \eta) \quad 2.13$$

dove  $i_0$  rappresenta la densità di corrente di libero scambio,  $b_a$  e  $b_c$  sono due parametri che caratterizzano rispettivamente ramo anodico e catodico e  $\eta$  rappresenta la sovratensione (overvoltage). Il significato fisico della sovratensione  $\eta$  consiste nella dissipazione di energia per la realizzazione del fenomeno elettrochimico e può esser ottenuto dall'equazione:

$$\eta = E - E_{eq, Mn+/M} \quad 2.14$$

Si può quindi ottenere la densità di corrente di libero scambio,  $i_0$ , associata ad una generica semireazione  $M^{n+}/M$ , passando dalla forma lineare della curva caratteristica,  $E$  vs  $i$ , alla forma semilogaritmica, nota come diagramma di Evans. In tale diagramma la curva che esprime come varia la sovratensione,  $\eta$ , in funzione della densità di corrente,  $i$ , per valori sufficientemente elevati di  $i$  segue la legge di Tafel:

$$\eta = a + b \log |i| \quad 2.15$$

Estrapolando le curve lungo il tratto rettilineo dove è valida l'equazione di Tafel, queste s'incontrano in un punto in cui la corrente anodica è uguale alla corrente catodica. Tale punto è caratterizzato dal

potenziale di equilibrio e dalla densità di corrente di libero scambio,  $i_0$ , e rappresenta l'elettrodo su cui hanno luogo due semireazioni all'equilibrio termodinamico. [1]

Il potenziale d'equilibrio è un parametro termodinamico indipendentemente dal tipo del metallo, mentre la sovratensione è un parametro cinetico che dipende dalla facilità con la quale una semireazione avviene, ossia dal tipo di metallo.

### 2.7.2 Cinetica di un elettrodo misto

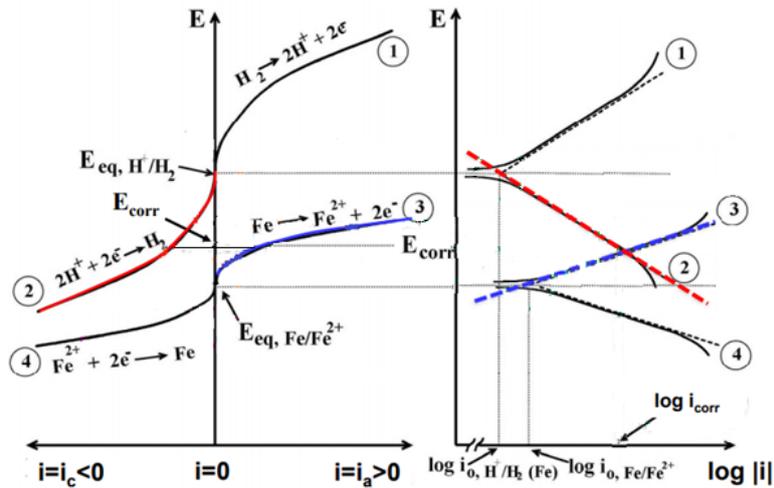
In un elettrodo misto le due semireazioni di riduzione e ossidazione avvengono simultaneamente sulla superficie dell'elettrodo, causando il processo corrosivo del metallo immerso nella soluzione elettrolitica.

In questo caso i processi elettrochimici avvengono contemporaneamente sulla superficie metallica ad un valore di potenziale detto di corrosione,  $E_{\text{corr}}$ , ossia un valore di potenziale compreso tra il potenziale di equilibrio del metallo che si corrode,  $E_{\text{eq,Me}}$ , e il potenziale di equilibrio della specie chimica che agisce da agente ossidante,  $E_{\text{eq,Ox}}$ .

In questo caso nel diagramma di Evans non si parla più di sovratensione, ma di polarizzazione,  $\varepsilon$ , che dal punto di vista del formalismo matematico può essere considerata analoga a  $\eta$ , ma in cui  $E_{\text{eq}}$  è sostituito da  $E_{\text{corr}}$ , ossia:

$$\varepsilon = E - E_{\text{corr}} \quad 2.16$$

Anche nel caso di elettrodo misto può esser impiegato il diagramma di Evans per studiare il processo di corrosione. È possibile valutare il potenziale di corrosione e la corrente di corrosione dall'intersezione del ramo anodico e del ramo catodico, ottenuti per interpolazione del tratto lineare delle due semireazioni.



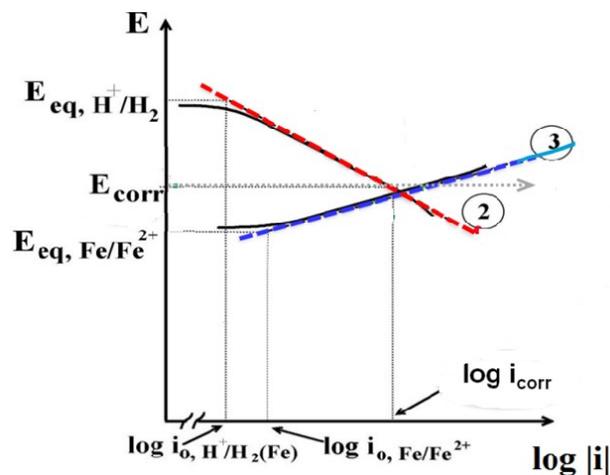
**Figura 2.7** a) Rappresentazione schematica del sistema misto costituito dai due sistemi redox  $Fe/Fe^{2+}$  e  $H^+/H_2$ ; b) rappresentazione logaritmica nel diagramma di Evans.

Nel caso dell'elettrodo misto la curva che si ottiene nel diagramma caratteristico,  $E$  vs  $i$ , si può costruire con un'equazione matematica  $F_{corr}$ , dal formalismo analogo a  $F_{eq}$ . Differentemente da  $F_{eq}$  la curva di un elettrodo misto può essere considerata come la somma di due semireazioni, delle quali una si comporta in modo prevalentemente catodico, mentre l'altra in modo prevalentemente anodico.

Essa può essere rappresentata da una generica funzione matematica del tipo:

$$i = F_{corr}(i_{corr}, b_{a3}, b_{c2}, \varepsilon) \quad 2.17$$

in cui  $i$  è la densità di corrente di corrosione,  $b_{a3}$  e  $b_{c2}$  sono due parametri rispettivamente del ramo anodico e del ramo catodico e  $\varepsilon$  è la polarizzazione.



**Figura 2.8** Particolare che mostra l'intersezione del ramo anodico della semireazione  $Fe/Fe^{2+}$  e del ramo catodico della semireazione  $H^+/H_2$ .

L'intersezione del ramo anodico e del ramo catodico individua il valore del potenziale che assume l'elettrodo di ferro che si corrode,  $E_{\text{corr}}$ , e la densità di corrente di corrosione,  $i_{\text{corr}}$ , con cui viene calcolata la velocità di corrosione del ferro attraverso la legge di Faraday. In entrambi i casi i valori individuati dipendono dalle pendenze delle due curve quindi dalla sovratensione dei due processi, quello anodico e quello catodico.

## 2.8 CURVA DI POLARIZZAZIONE DELL'OSSIGENO

Generalmente i processi corrosivi causati dalla riduzione dell'ossigeno dipendono fortemente dalla quantità presente all'interno della soluzione elettrolitica. La concentrazione di ossigeno può dipendere da molti fattori diversi, come la salinità o le condizioni ambientali, ma solitamente è di circa 0-20 mg/L.

L'ossigeno non è una molecola elettricamente carica, per cui i processi corrosivi dipendono fortemente dalla sua diffusione nella soluzione elettrolitica mediante moti convettivi o gradienti di concentrazione.

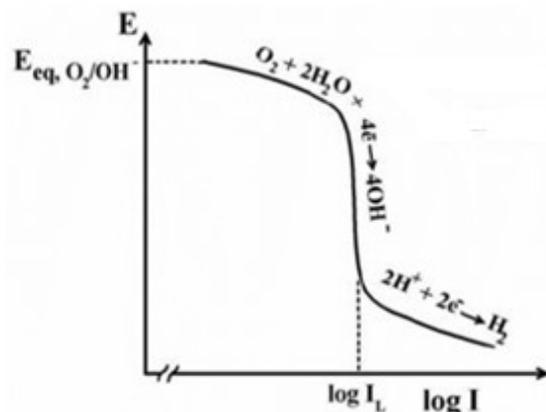


Figura 2.9 Curva di polarizzazione catodica dell'ossigeno.

La Figura (2.9) rappresenta la curva di polarizzazione dell'ossigeno, che si può suddividere in tre diverse zone, Tali zone sono:

- *zona 1*, si ottiene abbassando leggermente il potenziale rispetto al potenziale d'equilibrio dell'ossigeno, tale tratto può esser associato alla sovratensione di attivazione;
- *zona 2*, è caratterizzata da quel tratto di curva dove la densità di corrente è costante, ciò avviene poiché non risente del potenziale d'elettrodo, ma unicamente dal gradiente di concentrazione tra la soluzione e l'interfaccia soluzione/metallo. Tale densità di corrente è definita densità di corrente di diffusione limite;

- *zona 3*, è la zona in cui la densità di corrente ritorna a crescere poiché le condizioni sono tali da provocare la riduzione dell'idrogeno.

All'interfaccia soluzione/metallo durante il processo di corrosione l'ossigeno viene consumato e continua a scaricarsi. Con la progressiva riduzione dell'ossigeno, si instaura un gradiente di concentrazione tra la massa della soluzione e l'interfaccia stessa. La presenza di tale gradiente causa un movimento delle molecole di ossigeno, dunque il processo di diffusione. In queste condizioni, se il processo di diffusione avviene più lentamente della riduzione dell'ossigeno allora governa la cinetica dell'intero processo corrosivo. Tutto l'ossigeno che giunge sulla superficie del metallo per diffusione si riduce e si stabilisce una condizione di diffusione limite che è governata dal processo di diffusione. Tale fenomeno spiega l'andamento della zona di diffusione.

Nel caso di corrosione mediante la riduzione dell'ossigeno, se il ramo anodico incontra quello catodico nel tratto di diffusione, allora la densità di corrente di corrosione del materiale metallico corrisponde alla densità di corrente di diffusione limite, che può essere calcolata con la seguente formula:

$$I_d = \frac{KD(C_b - C_0)}{\delta} \quad 2.18$$

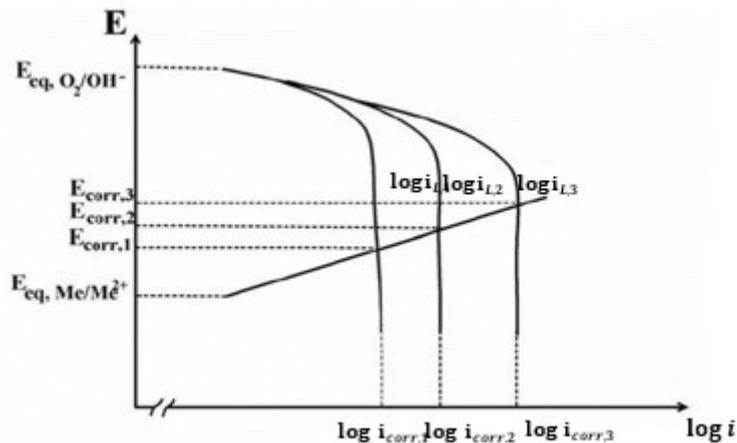
dove D è il coefficiente di diffusione della specie in esame;  $K = nF$  in cui n: numero di elettroni, F: costante di Faraday;  $C_b$  è la concentrazione dell' $O_2$  nella massa della soluzione;  $C_0$  è la concentrazione dell' $O_2$  all'interfaccia elettrodo/soluzione;  $\delta$  è lo spessore dello strato di diffusione.

Poiché nel tempo la concentrazione dell' $O_2$  all'interfaccia elettrodo/soluzione tende ad assumere un valore nullo, allora la densità di corrente di diffusione limite diventa:

$$I_d = \frac{KDC_b}{\delta} \quad 2.19$$

### 2.8.1 Fattori che influenzano la corrente limite dell' $O_2$

Il processo di corrosione nel caso di riduzione dell'ossigeno è fortemente condizionato dalla sua concentrazione nella soluzione elettrolitica, tale concentrazione dipende però da numerosi aspetti che possono anche variare nel tempo. Un aumento della concentrazione di ossigeno in soluzione determina un aumento della densità di corrente limite.



**Figura 2.10** Incremento della densità di corrente di corrosione a seguito di un aumento dell'agitazione dell'elettrolita.

Anche l'agitazione della soluzione elettrolitica può influenzare la densità di corrente limite, ciò si verifica poiché si riduce lo strato di diffusione e aumenta  $i_L$ .

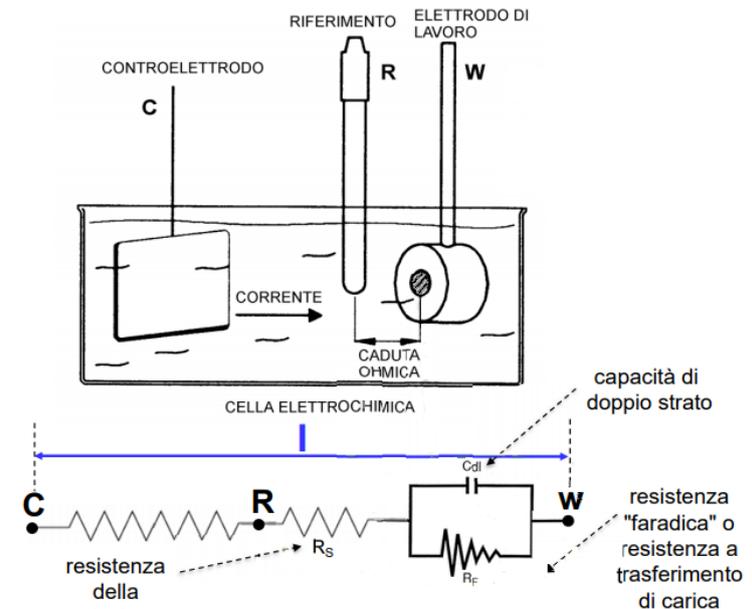
Altri importanti parametri da cui può dipendere la densità di corrente limite sono la temperatura e la salinità. Un aumento della temperatura può portare ad un aumento dei moti convettivi, con conseguente aumento della densità di corrente limite. Tale fenomeno si verifica sino a temperature di circa  $60^\circ\text{C}$ , poiché per valori maggiori la solubilità tende a diminuire sino ad annullarsi quando sopraggiunge l'ebollizione.

La salinità rappresenta un parametro estremamente importante, si può osservare come concentrazioni di NaCl analoghe ad ambienti marini possano indurre fenomeni corrosivi particolarmente dannosi. Tale fenomeno avviene poiché, aumentando entro certi valori la salinità, si ha un aumento della conducibilità della soluzione elettrolitica che avvantaggia i processi elettrochimici attraverso cui la corrosione avviene.

## 2.9 POLARIZZAZIONE ELETTROCHIMICA

La polarizzazione è un processo molto importante nello studio dei fenomeni corrosivi, poiché permette di ottenere delle curve, dette di polarizzazione, da cui trarre indispensabili informazioni.

Generalmente si sfruttano delle tecniche elettrochimiche in corrente continua (DC) dove è possibile lo studio della corrosione grazie all'utilizzo di specifiche attrezzature e di una cella elettrochimica costituita da un elettrodo di lavoro, un elettrodo di riferimento, un contro elettrodo e l'elettrolita



**Figura 2.11** Cella elettrochimica costituita da un elettrodo di lavoro, di riferimento e di lavoro con la relativa analogia elettrica.

Il sistema è costituito da un elettrodo di lavoro, un elettrodo di riferimento e un controelettrodo immersi nella soluzione elettrolitica, come acqua contenente ioni, e collegati ad uno strumento di alimentazione che permette di realizzare la polarizzazione.

Grazie all'attrezzatura di alimentazione è possibile realizzare delle piccole variazioni del potenziale nell'intorno del potenziale di corrosione e registrare la corrente ad esse associata, tali valori costituiscono la curva di polarizzazione.

Attraverso l'analogia elettrica della cella elettrochimica si può considerare un circuito in cui al counter è possibile associare una resistenza  $R_c$ , alla soluzione elettrolitica è possibile associare una resistenza  $R_s$ , mentre al working è possibile associare un sistema costituito da una capacità di doppio strato e una resistenza a trasferimento di carica in parallelo. In base alla situazione considerata si avrà una differenza di potenziale ai capi del circuito pari a:

$$\text{d.d.p.} = R_c I + R_\Omega I + R_w I \quad 2.20$$

L'unica informazione utile però è quella relativa all'elettrodo di lavoro, mentre gli altri sono contributi indesiderati per le misure. Per risolvere tale problema ci si avvale di un elettrodo di riferimento posto il più possibile vicino al working in modo da rendere più bassa possibile la resistenza della soluzione elettrolitica, detta anche caduta ohmica.

Se la caduta ohmica è trascurabile si può considerare la seguente relazione:

$$E_w \text{ vs sce} = R_w I \quad 2.21$$

Generalmente per riuscire ad ottenere le curve di polarizzazione viene utilizzato un potenziostato o un galvanostato a seconda del tipo di studio. Molti strumenti possono realizzare entrambi i ruoli e ciò rende più opportuno parlare di configurazione potenziostatica o configurazione galvanostatica.

Qualsiasi sia lo strumento scelto è però estremamente importante aspettare che il sistema abbia raggiunto il potenziale di corrosione prima di procedere con la polarizzazione elettrochimica.

### 2.9.1 Resistenza di polarizzazione e legge di Faraday

La resistenza di polarizzazione viene misurata attraverso un potenziostato in “configurazione potenziostatica” con piccole variazioni di potenziale nell’intorno del potenziale di corrosione. Generalmente si effettua una scansione potenziodinamica a velocità di scansione predefinita e si parte da una situazione in cui  $E = E_{corr} - |\varepsilon|$  sino ad arrivare a  $E = E_{corr} + |\varepsilon|$ , con  $\varepsilon$  arbitrario come 10mV. Attraverso tale processo è possibile ottenere la curva di polarizzazione di sperimentale lineare.

È importante che  $|\varepsilon|$  non assuma valori eccessivamente elevati poiché si rischia che la curva caratteristica,  $E$  vs  $i$ , possa deviare di linearità e che il campione venga eccessivamente perturbato.

Una volta ottenuto il diagramma sperimentale,  $E$  vs  $i$ , la pendenza del tratto rettilineo della curva di polarizzazione nell’intorno di  $E_{corr}$ , permette di ottenere la  $R_p$ .

In presenza di corrosione uniforme la velocità di corrosione viene indicata come spessore di materiale asportato nel tempo, attraverso la legge di Faraday:

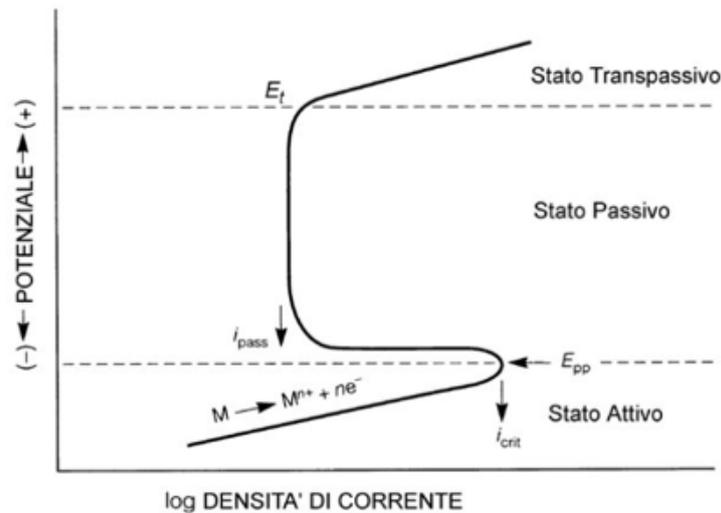
$$v_{corr} = \frac{K a_w}{n F \rho} i_{corr} \quad 2.22$$

dove  $K$  è un fattore di conversione adimensionale pari a 315360;  $a_w$  è il peso atomico del metallo corrosivo;  $n$  è il numero di moli di elettroni scambiati;  $F$  è la costante di Faraday pari a 98645 C/mole;  $\rho$  è la densità del metallo considerato.

## 2.10 METALLI A COMPORTAMENTO ATTIVO-PASSIVO

In alcuni materiali metallici si può verificare una condizione di resistenza alla corrosione dovuta alla formazione di film superficiali. Tali film sono costituiti per lo più da ossidi o idrossidi di bassissimo spessore, anche dell’ordine dei nm, che schermano efficacemente la superficie sottostante dall’attacco dell’ambiente aggressivo. [1]

In Figura (2.12) è rappresentata la tipica curva della caratteristica anodica per materiali con comportamento attivo-passivo.



**Figura 2.12** Curva di polarizzazione anodica di un metallo dal tipico comportamento attivo-passivo.

Essa si può suddividere in tre diverse zone:

- *zona 1*, ossia in prossimità del potenziale di equilibrio del metallo. È generalmente una zona associata ad ambienti acidi o/e deareati, il processo corrosivo è particolarmente veloce e la densità di corrente di corrosione, ad esso associata, aumenta notevolmente al crescere del potenziale. Tale condizione definisce lo stato attivo;
- *zona 2*, aumentando il potenziale si raggiunge la densità di corrente critica di passivazione che è associata al potenziale di prima passivazione, tale coppia di coordinate indicano un punto nel grafico che è rappresentato dal naso della curva. Per valori di potenziale ancora maggiori si può notare che la densità di corrente diminuisce fortemente sino a raggiungere valori di circa 5-6 ordini di grandezza minori della  $i_{crit}$ , tale densità di corrente viene indicata come densità di corrente di passivazione e il potenziale per cui tale densità di corrente si mantiene è detto stato passivo;
- *zona 3*, se il potenziale viene ulteriormente incrementato si verifica corrosione del materiale per rottura del film passivo e la densità di corrente di corrosione inizia nuovamente ad aumentare, a tale condizione è associato lo stato transpassivo.

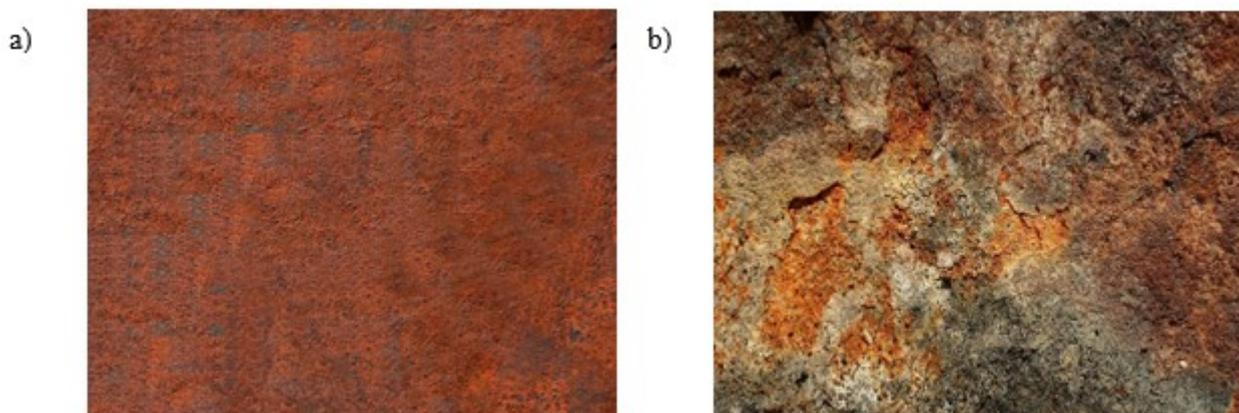
## 2.11 CORROSIONE GENERALIZZATA

La corrosione generalizzata si verifica su strutture metalliche immerse in ambienti aggressivi, interessa tutta la superficie, o ampia parte di essa, del metallo e procede in maniera uniforme, provocando l'assottigliamento del pezzo. [1]

Tale forma di corrosione è molto frequente da trovare su strutture in atmosfera, materiali in ambiente acido o acciai al carbonio in acqua marina. Nei casi in cui la corrosione generalizzata è governata

dalla semireazione di riduzione del metallo, la velocità dell'intero processo dipende dalla corrente limite di diffusione dell'ossigeno.

In Figura (2.13) è possibile osservare due forme tipiche di corrosione generalizzata.



*Figura 2.13 a) superficie soggetta ad una corrosione uniforme; b) superficie soggetta a corrosione disuniforme.*

In Figura (2.13.a) è possibile osservare una corrosione generalizzata di tipo uniforme, essa interessa tutta l'area della superficie del metallo e si presenta particolarmente omogenea. In Figura (2.13.b) è possibile osservare una corrosione generalizzata di tipo disuniforme, essa si manifesta sulla superficie con un profilo irregolare.

In entrambi i casi sulla superficie del metallo si forma un elettrodo misto dove avviene la sovrapposizione su scala microscopica della semireazione anodica e della semireazione catodica, portando al processo di corrosione microgalvanica. Tale condizione definisce uno stato del metallo che si definisce attivo.

La corrosione generalizzata rappresenta una delle forme di corrosione più diffuse, ma non rappresenta la forma più pericolosa, difatti può essere previsto in modo tale da poter scegliere le forme di prevenzione più utili.

## **2.12 PRINCIPI DI PROTEZIONE E PREVENZIONE DALLA CORROSIONE**

La corrosione generalizzata rappresenta un processo particolarmente diffuso ma prevedibile, per questo motivo la soluzione più impiegata prevede l'utilizzo di un sovrappessore, dimensionato in base della velocità di corrosione così raggiungere la vita utile di progetto.

Molte volte, però, questo metodo deve esser combinato con altre soluzioni in modo tale da poterne aumentare l'efficacia, come:

- la *protezione catodica*, una tecnica elettrochimica che consiste nel portare il potenziale del metallo al di sotto del suo potenziale di equilibrio termodinamico, ossia in zona di immunità termodinamica;
- i *rivestimenti* (organici, inorganici e metallici), che possono garantire una protezione attiva o passiva, ma in entrambi i casi permettono di isolare il materiale dall'ambiente corrosivo in cui si trova;
- gli *inibitori della corrosione*, che anche in concentrazioni relativamente basse diminuiscono la corrosività, tali sostanze sono generalmente utilizzate nei sistemi chiusi.

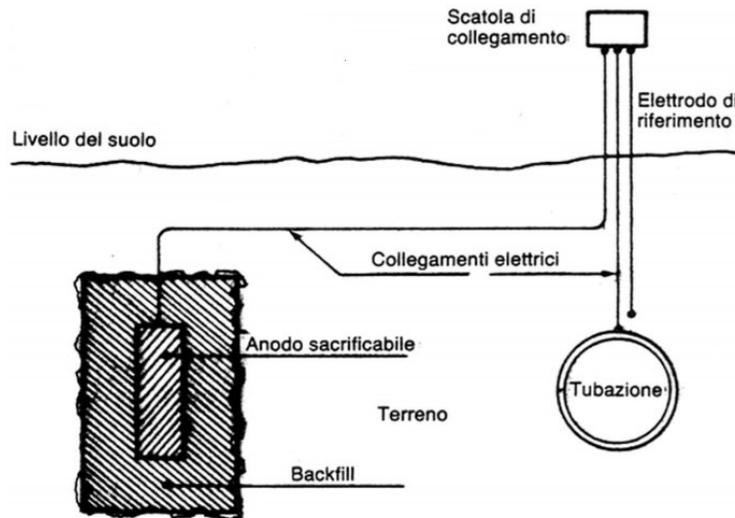
### 2.12.1 La protezione catodica

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica che viene largamente applicata per la protezione dei metalli, specie negli ambienti naturali: acqua dolce, acqua di mare, terreno. Quando la protezione catodica è completa il metallo viene portato in zona di immunità, ossia raggiunge un potenziale al di sotto del suo potenziale di equilibrio termodinamico. Il termine “protezione catodica” significa che l'oggetto da proteggere è accoppiato in modo da risultare catodo in una cella elettrochimica. Il potenziale del metallo viene quindi spostato in direzione negativa rispetto al valore che assumerebbe senza protezione. [1]

Attraverso la protezione catodica è possibile contrastare tutte le diverse forme di corrosione e, in alcuni casi, permette di annullarlo completamente.

La protezione catodica si può realizzare attraverso due diverse soluzioni:

- *protezione catodica ad anodi sacrificali*, viene realizzata accoppiando elettricamente il materiale metallico da proteggere con un materiale metallico dal potenziale elettrochimico più basso (come Zn, Al o Mg). Con tale soluzione si realizza una pila in cui il metallo da proteggere rappresenta il catodo, mentre il metallo meno nobile è l'anodo che si corrode. Per questo motivo viene detto ad anodi sacrificali.



**Figura 1.14** Principio di funzionamento della protezione catodica ad anodi sacrificali.

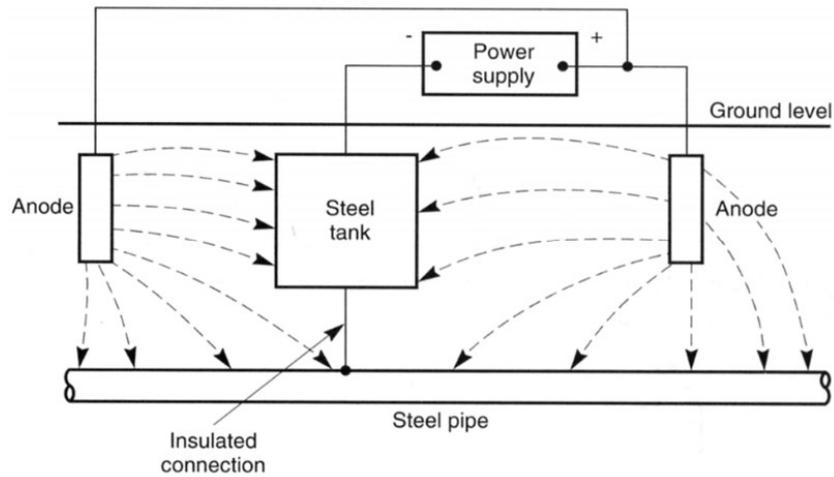
Nella protezione catodica ad anodi sacrificali si forma un circuito in cui gli elettroni passano dall'anodo al catodo per conduzione elettronica attraverso il collegamento metallico, e che si chiude per conduzione elettrolitica attraverso il terreno. Con il procedere della corrosione l'anodo sacrificale si consuma ed è importante sostituirlo periodicamente. Tale soluzione è particolarmente efficace in presenza di un ambiente caratterizzato da elevata conducibilità.

- *protezione catodica a corrente impressa*, in cui si forniscono elettroni al materiale metallico attraverso una sorgente esterna di corrente continua, rendendo catodo di una cella elettrochimica la struttura da proteggere. Attraverso tale processo è possibile dunque abbassare il potenziale del metallo portandolo in zona di immunità.

Solitamente, si utilizzano anodi ausiliari come *anodi insolubili*, come grafite o titanio "attivato", costituito da titanio ricoperto da ossidi di metalli nobili, *anodi parzialmente solubili*, come leghe Fe-Si o Fe-Cr-Si, e *anodi completamente solubili*, di solito in ferro.

A differenza della protezione catodica ad anodi sacrificali, nella protezione catodica a corrente impressa si impiegano anodi insolubili o parzialmente insolubili che possono durare anche 10-20 anni.

Questo tipo di protezione catodica è generalmente meno costosa rispetto l'utilizzo di anodi sacrificali, permette l'utilizzo anche per ambienti con una conducibilità non particolarmente elevata e la corrente può esser regolata in modo tale da poter assicurare protezione a seconda delle diverse condizioni.



**Figura 2.15** Principio di funzionamento della protezione catodica a corrente impressa.

In Tabella (2.3) è possibile osservare i principali anodi impiegati nella protezione catodica a corrente impressa con relativi vantaggi e svantaggi.

**Tabella 2.3** Principali caratteristiche degli anodi più utilizzati nella protezione catodica a corrente impressa. [1]

Anodi	Solubili		Semi inerti			Inerti
Materiale	Acciaio	Grafite	Fe-Cr-Si	Leghe di Pb	Ti "platinato"	Ti DSA (ricoperti con ossidi di indio)
Vantaggi	Poco costosi	Poco costosa	Consumo minore della grafite	Non sono fragili	Rigidi e leggeri	
	Vanno bene per anodi da posare sul fondo	Molto leggera	Maggiore densità di corrente della grafite	Facili da formare	Forte resistenza meccanica e all'erosione	
			Vanno bene anche sul fondo	Minore consumo di grafite e Fe-Cr- Si	Consumo trascurabile anche in condizioni di basso ricambio dell'elettrolita	
			Buona resistenza all'erosione	Buon collegamento elettrico anodo- cavo	Dimensioni piccole data l'elevata densità di corrente di erogazione, con facilità di installazione	
Svantaggi	Forte consumo	Molto fragile	Fragili	Poco indicato in mare inquinato	Costo di prima installazione elevato	
	Sostituzione frequente (2- 3 anni)	Consumo non trascurabile	Consumo doppio se posati nel fango	Non può essere usato nel fondo	Consumo elevato a contatto con il fango marino	Esperienza limitata a pochi anni

	Erogazione di bassa densità di corrente	Erogazione di bassa densità di corrente	Erogazione di bassa densità di corrente	Scarsa resistenza all'erosione		
		Non va bene per elevate profondità e nel fango				

### 2.12.2 Sovraprotezione catodica

La protezione catodica rappresenta una delle soluzioni più efficaci per contrastare i fenomeni corrosivi, ma deve essere adeguatamente applicata in base alle caratteristiche dell'elettrolita e degli agenti chimici che prendono parte al processo.

In Figura (2.16) sono rappresentate le curve di polarizzazione dell'O<sub>2</sub>, ossia l'agente ossidante, e del Fe, ossia l'agente riducente, suddivise in base all'efficacia della protezione.

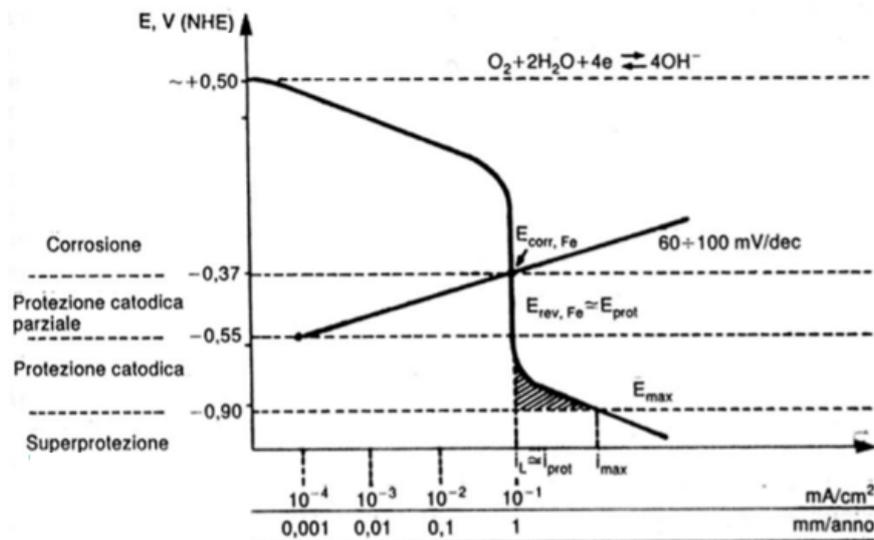
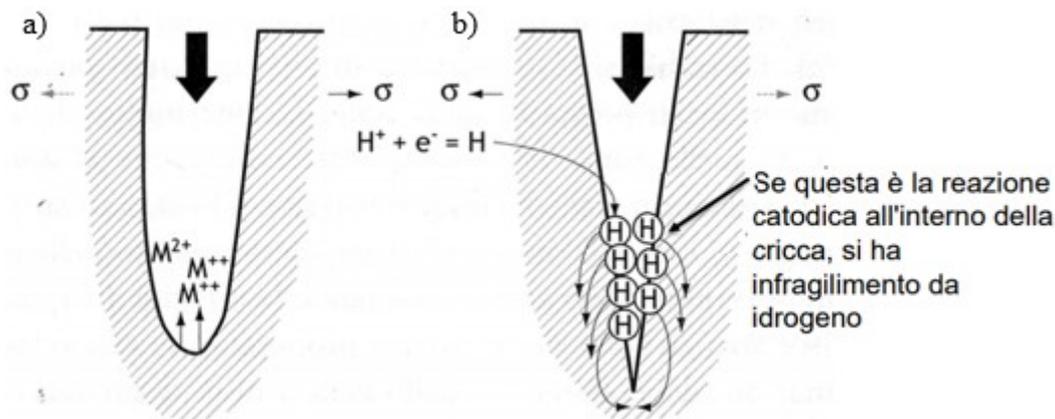


Figura 2.16 Diagramma potenziale-densità di corrente di corrosione in ambiente neutro.

Se il potenziale di corrosione viene eccessivamente abbassato si può raggiungere la zona di sovrapprotezione catodica. Tale condizione generalmente viene evitata in quanto, passando dalla riduzione dell'ossigeno alla riduzione dell'idrogeno, si può verificare infragilimento da idrogeno.

L'infragilimento da idrogeno (hydrogen embrittlement) è un processo fisico-chimico che interessa diversi materiali metallici e li rende fragili. Tale problema si verifica quando gli atomi di idrogeno si diffondono nelle posizioni interstiziali del metallo e, una volta che si ricombinano formando una molecola biatomica, generano delle cricche.



**Figura 2.17** a) Meccanismo d'avanzamento della cricca per dissoluzione della punta; b) rottura per infragilimento da idrogeno.

La protezione catodica può essere accompagnata anche da una protezione passiva, realizzata con opportuni rivestimenti isolanti, per aumentarne l'efficacia. In questo caso la formazione di idrogeno può portare ad un pericoloso distaccamento del rivestimento utilizzato, lasciando il materiale scoperto all'ambiente corrosivo in cui si trova.

Si deve sempre considerare inoltre che una condizione di sovrapprotezione coincide con un consumo eccessivo e non necessario di corrente, dunque con una spesa non indispensabile.

### 2.12.3 Rivestimenti e protezione passiva

Generalmente per contrastare i fenomeni corrosivi non si utilizza un'unica soluzione, ma si cerca di sfruttare una combinazione di diversi rimedi. Per questo motivo la protezione catodica viene accompagnata dall'utilizzo di rivestimenti protettivi.

Nella protezione passiva si utilizzano rivestimenti organici, inorganici o bituminosi in modo tale da ottenere una barriera che protegge il materiale sottostante e impedisce il contatto del metallo con l'ambiente corrosivo.

L'isolamento del metallo dall'ambiente può essere ottenuto in diversi modi come placcatura, ossia zincatura o cromatura, pittura, ossia vernici acriliche o epossidiche, e smaltatura, con smalti vetrosi.

La finalità di realizzare una protezione mista, combinando protezione attiva e passiva, è quella di ottenere una soluzione più efficace e affidabile. Inoltre, grazie l'impiego di rivestimenti è possibile ridurre la corrente necessaria per la protezione catodica, diminuendo quindi anche i costi di quest'ultima.

## 2.13 SPETTROSCOPIA DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (EIS)

Con il termine impedenza, generalmente, si indica quella grandezza fisica che esprime la forza con cui un mezzo si oppone al passaggio di una corrente elettrica alternata o variabile.

La spettroscopia EIS è una tecnica, non distruttiva, che si basa sull'applicazione di un campo elettrico in corrente alternata sul campione in analisi, da cui emerge una corrente alternata e valori di impedenza misurati in un ben definito intervallo di frequenze. Essendo tale tecnica ampiamente utilizzata nel campo della corrosione per la caratterizzazione dei sistemi elettrochimici, molte volte si parla di spettroscopia di impedenza elettrochimica (in inglese Electrochemical Impedance Spectroscopy, EIS).

La spettroscopia EIS prevede l'applicazione di una tensione alternata di bassa intensità ( $5 \div 20$  mV rms vs  $E_{corr}$ ) tra W e R di una cella elettrochimica a tre elettrodi, misura la risposta di corrente alternata tra W e C per ogni frequenza e ne studia l'impedenza elettrica che varia in funzione della frequenza, fornendo uno spettro EIS. Nei circuiti in corrente alternata un potenziale sinusoidale E può essere espresso come:

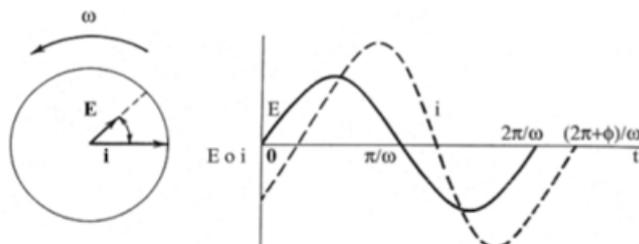
$$E = E_0 \sin(\omega t) \quad 2.23$$

con  $\omega$  frequenza angolare pari a  $2\pi$  volte la frequenza convenzionale in Hertz:

$$\omega = 2\pi f \quad 2.24$$

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

$$I = I_0 \sin(\omega t + \phi) \quad 2.25$$



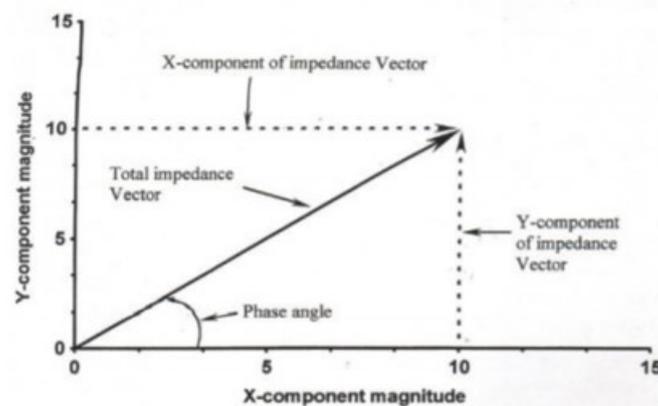
**Figura 2.18** Diagramma dei fasori che mostra la relazione fra la corrente alternata e il potenziale alla frequenza  $\omega$ .

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

$$E = Z \cdot I \quad 2.26$$

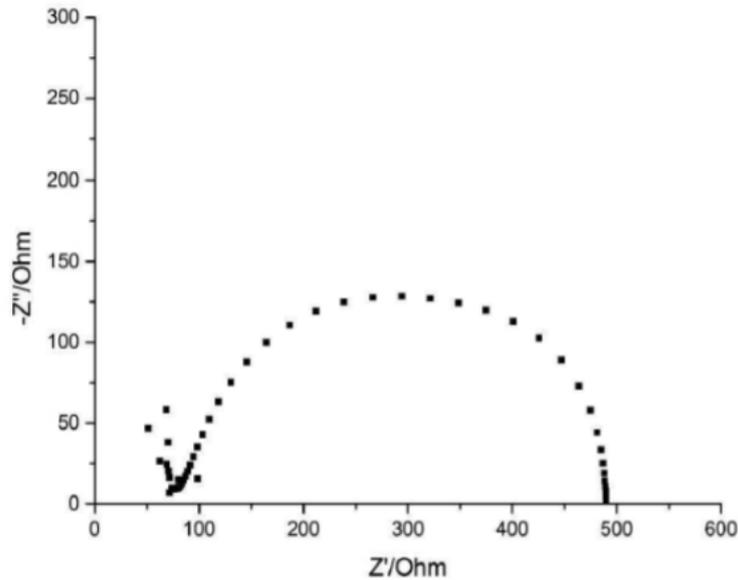
è quindi l'espressione più generale dell'equazione di Ohm. Il potenziale e la corrente alternata (AC) sono associabili a dei vettori definiti da una direzione e un modulo. Di conseguenza anche l'impedenza è un vettore, che essendo una grandezza complessa, può essere scomposto in vettori componenti dove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

La componente sull'asse X si riferisce alla parte reale, mentre quella sull'asse Y alla parte immaginaria. L'utilizzo di questo approccio al processo di corrosione di un metallo, a contatto con un dato ambiente elettrolitico aggressivo, permette di ottenere molte informazioni sui fenomeni che si verificano all'interfaccia di questo sistema. [2]



*Figura 2.19* Vettore impedenza totale.

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



*Figura 2.20 Esempio di diagramma di Nyquist.*

Nel dettaglio, il diagramma di Nyquist è un diagramma parametrico nei confronti della frequenza; nel semicerchio presente in Figura (2.20), questa grandezza aumenta in direzione antioraria. Ad alte frequenze la componente immaginaria  $-Z''$  si annulla ed è possibile determinare la resistenza della soluzione  $R_s$ ; la stessa cosa si verifica a basse frequenze, dove si può determinare la somma di  $R_s+R_p$ , misurabile con i metodi elettrochimici in corrente continua. Essa è approssimabile alla resistenza di polarizzazione  $R_p$  nel caso in cui la resistenza della soluzione  $R_s$  sia molto piccola (soluzioni caratterizzate da elevata conducibilità elettrolitica).

Tali risultati possono essere ottenuti in modo più accurato facendo, mediante opportuni software, un fitting non lineare dei punti sperimentali una volta nota l'equazione  $Z(f)$  del circuito equivalente. In questo modo, oltre alle resistenze prese in esame si può ottenere anche condensatore non ideale  $C_{dl}$ , che rappresenta il doppio strato elettronico. [3]

## 2.14 IMPIANTI OFF-SHORE

Le piattaforme off-shore sono costituite da strutture, principalmente in acciaio e cemento, immerse in acqua di mare e utilizzate per l'estrazione del petrolio dai rispettivi giacimenti.

Tali piattaforme sono opere ingegneristiche imponenti che devono contrastare tempeste e forti correnti marine, ma che devono sopperire anche ai fenomeni corrosivi che rischiano continuamente di danneggiarle. Gli impianti off-shore sono strutture estremamente costose che devono essere continuamente soggette ad ispezione e manutenzione, la presenza di corrosione combinata a stress termici e meccanici possono difatti provocare danni di diversa entità. Per questo motivo si pone

grande attenzione alle diverse soluzioni contro i fenomeni corrosivi, che in ambiente marino possono essere anche molto aggressivi.



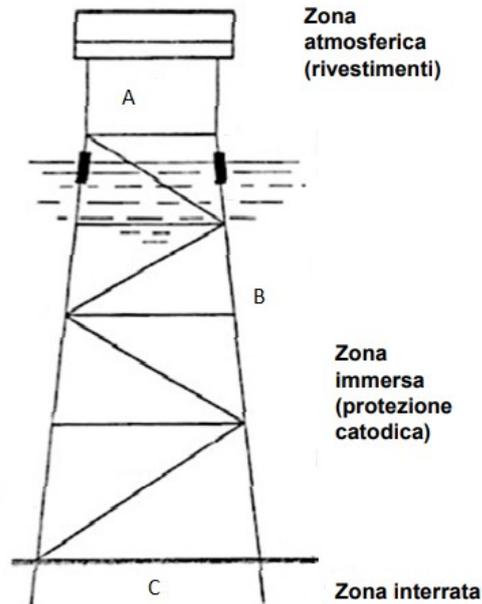
*Figura 2.21 Esempio di gravity base complex.*

#### **2.14.1 Zone di protezione di un impianto off-shore**

Come mostrato in Figura (2.22) è possibile definire diverse zone della struttura off-shore in base alla corrosività dell'ambiente e ai metodi di protezione impiegati:

- *zona A*, tale zona coincide con la zona atmosferica che risente della presenza di ioni particolarmente aggressivi, come gli ioni cloruro, o di agenti inquinanti, come ossidi di zolfo e azoto. Tuttavia, l'atmosfera, pur essendo l'ambiente con il maggior contenuto d'ossigeno, ha bisogno comunque di acqua affinché si possa verificare corrosione. Per tale motivo è sufficiente generalmente scegliere un opportuno rivestimento protettivo;
- *zona B*, tale zona coincide con la zona immersa che può esser soggetta a fenomeni particolarmente corrosivi. In ambiente marino il metallo è immerso nella soluzione elettrolitica dove è presente anche l'ossigeno, la cui concentrazione dipende da diversi parametri come pressione, temperatura e profondità. Inoltre, è particolarmente importante valutare l'acidità dell'acqua e la concentrazione di cloruri oltre al potere incrostante e l'equilibrio carbonati/bicarbonati. Generalmente si utilizzano soluzioni combinate che prevedono sia la protezione catodica che rivestimenti protettivi;
- *zona C*, tale zona coincide con la zona interrata di cui il terreno è un mezzo poroso costituito da particelle solide, da acqua, da specie chimiche in esso disciolte e da aria. Uno degli aspetti più importanti è la conducibilità, che aumenta all'aumentare della concentrazione degli ioni presenti nel terreno, come solfati e cloruri. È importante considerare anche l'attività dei

microrganismi, tra cui i più dannosi sono i batteri solfato riduttori che vivono in ambiente anaerobico. Anche in questo caso si sfrutta l'unione di protezione catodica e protettivi.



*Figura 2.22 Rappresentazione di una struttura off-shore suddivisa in base alla corrosività dell'ambiente e in base ai relativi metodi di protezione.*

## 2.15 ACQUA DI MARE

La corrosione in acqua di mare è un fenomeno che dipende dalla sua composizione e dalle sue proprietà fisico-chimiche. Tale processo può interessare tutte quelle strutture metalliche che lavorano in ambiente marino, come navi o impianti off-shore.

I processi corrosivi in ambiente marino possono essere ricondotti a tre principali fattori, ossia la presenza di cloruro di sodio, di solito con una concentrazione pari a 3,5%, la presenza di ossigeno con una concentrazione che varia con la profondità, solitamente 6-9 mg/L, e la presenza di organismi di natura sia animale che vegetale (fouling).

L'acqua marina si può pensare come una soluzione di acqua pura in cui sono presenti numerosi sali dissociati, ossia scomposti negli elementi chimici che li compongono. In realtà l'ambiente marino è un sistema complesso di sostanze organiche e inorganiche e tale rappresentazione è estremamente semplificativa, ma molto importante per comprendere uno dei fattori più importanti, ossia la salinità.

Con il termine salinità si indica la quantità di sale disciolto in soluzione, generalmente si esprime in grammi di sali sciolti in 1 Kg di acqua. Il valore medio della salinità dell'acqua di mare è 35‰ (per mille).

**Tabella 2.4** Specie chimiche in acqua di mare a 35 g/L di salinità e 1.023 g/cm<sup>3</sup> di densità a 25°C.

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

La salinità dell'acqua di mare è di grande interesse nell'ambito della corrosione poiché da essa dipende fortemente la conducibilità dell'elettrolita. Si deve considerare che, a parità di tutti gli altri parametri, con l'aumento della conducibilità dell'elettrolita aumenta anche il fenomeno corrosivo.

Con il termine conducibilità elettrica si intende la capacità di un liquido di condurre la corrente elettrica, che dipende dal numero di ioni disciolti per unità di volume, ossia dalla salinità, e dalla mobilità degli stessi, ossia dalla temperatura e dalla pressione. La sua unità di misura è mS/cm (milli-Siemens per centimetro).

Molte volte piuttosto che parlare della sola conducibilità elettrica si utilizza la conducibilità elettrica specifica ( $\sigma$ ), che può essere calcolata con le relazioni empiriche presenti in letteratura, come:

$$\sigma = 1/\rho = 0.55(0.15 + 0.05 \times T)(\text{salinità } \text{‰}) \quad 2.27$$

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

La solubilità dell'ossigeno dipende da numerosi aspetti, tra cui i principali sono la salinità, la profondità e le condizioni termodinamiche.

La salinità è molto importante nei processi corrosivi poiché a determinate concentrazioni può provocare un aumento della conducibilità, ma se presente in modo eccessivo causa una forte riduzione della solubilità dell'ossigeno.

Anche la profondità è un parametro da considerare in quanto la quantità di ossigeno disciolto nelle acque 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.

Nel caso della temperatura, se essa aumenta, le molecole di ossigeno si muovono più velocemente e tendono a sfuggire dalla superficie dell'acqua. Di conseguenza, l'aumento della temperatura provoca generalmente una diminuzione della solubilità dell'O<sub>2</sub>.

In ambiente marino naturale si può verificare una situazione di sovrasaturazione d'ossigeno, fino anche al doppio, considerando l'attività di fotosintesi. [4]

Il termine inglese fouling si riferisce al deposito di particolato su superfici o setti di cui il fouling compromette la funzionalità. Con “marine fouling” si parla delle incrostazioni che ricoprono la superficie degli oggetti rimasti sommersi in ambiente acqueo e marino, come le carene delle barche o le tubazioni.

Si riferisce all'insieme di organismi microscopici di natura animale e vegetale che si sviluppano sulla parte immersa delle strutture. Tra i problemi maggiori attribuibili al fouling ci sono la distruzione o il degrado dei rivestimenti protettivi o la corrosione localizzata dovuta all'aerazione differenziale causata da organismi di tipo solfato riduttori che possono creare condizioni anaerobiche. [4]



*Figura 2.23 Fouling marino presente sulla carena di un'imbarcazione.*

### **2.15.1 Protezione dell'acciaio al carbonio in acqua di mare**

L'acciaio al carbonio è un materiale particolarmente soggetto a corrosione, ma molto utilizzato in ambiente marino. Per tale motivo è estremamente importante valutare quali soluzioni si applicano per proteggerlo dai processi corrosivi.

Generalmente i sistemi di protezione e prevenzione utilizzati possono esser anche molto diversi in base ai costi, all'importanza strategica delle strutture e alle caratteristiche dell'ambiente corrosivo. Solitamente la linea che si segue è quella di combinare protezione attiva e passiva in modo tale da riuscire ad aumentarne la sicurezza e l'efficacia.

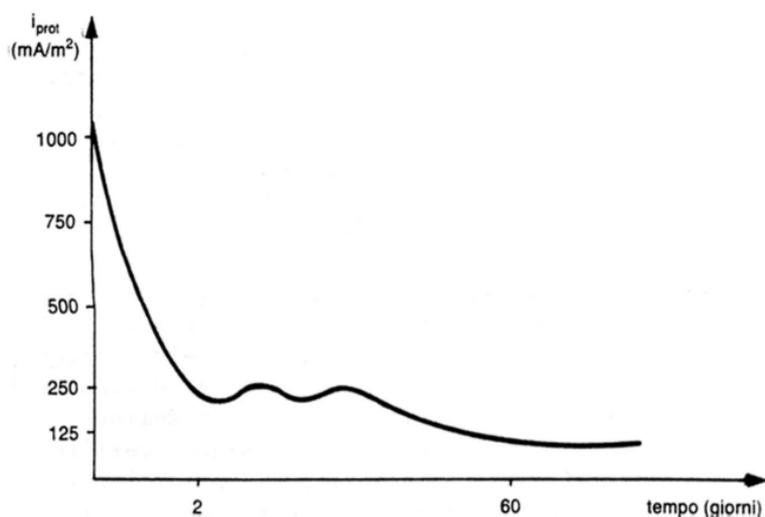
Si può assumere come valore indicativo del potenziale assunto dall'acciaio in acqua di mare un valore pari a  $-0,600$  V, rispetto un elettrodo Ag/AgCl, mentre in letteratura si indica  $-0,800$  V, rispetto al medesimo elettrodo Ag/AgCl, il potenziale di protezione catodica.

Il processo corrosivo avviene per riduzione dell' $O_2$  e può portare l'ambiente in prossimità della superficie metallica a valori di pH pari a 10,8-11. Tale condizione influenza gli equilibri chimici che caratterizzano l'acqua di mare, causando la precipitazione di  $CaCO_3$  e  $Mg(OH)_2$  e la formazione di un deposito calcareo protettivo.

Il deposito in base alla sua compattezza, qualità e proprietà meccaniche permette di ridurre anche di un ordine di grandezza la corrente necessaria alla protezione, agendo come barriera che limita la diffusione dell'ossigeno.

Per accelerare la formazione del deposito solitamente si realizza una prepolarizzazione con anodi sacrificali in Mg, a volte anche con un'anima in Zn, utili per portare il potenziale a dei valori di  $-1,0$ V e il pH prossimo a 11,5.

Tale accortezza permette quindi di ottenere un deposito calcareo nella fase iniziale della protezione catodica, per poi raggiungere il potenziale desiderato.



**Figura 2.24** Andamento della densità di corrente di protezione nel tempo, con il progressivo inspessimento del deposito calcareo.

### 2.15.2 Anodi impiegati in ambiente marino

Generalmente in ambiente marino, data l'elevata corrosività, è necessario impiegare per la protezione delle strutture metalliche dei sistemi di protezione catodica.

Per questo motivo è estremamente importante considerare i vantaggi e gli svantaggi dei diversi anodi, in modo tale da poter scegliere poi la soluzione più adatta in base all'impiego.

Ovviamente la tipologia di anodo scelto dipende dal tipo di protezione catodica, nella Tabella (2.5) è possibile osservare le principali caratteristiche degli anodi sacrificali.

*Tabella 2.5 Soluzioni di impiego in ambiente marino dei principali anodi sacrificali. [1]*

	Piattaforme	Piattaforme mobili, boe	Navi	Sealines	Pontili	Fondo delle cisterne petroliere
Magnesio	Raramente utilizzato, eventualmente per la "prepolarizzazione"	Non si usa	Solo per cisterne di acque dolci	Non se ne conoscono applicazioni	Non si usa	Ne è proibito l'uso per motivi di sicurezza
Zinco	Poco usato poiché rispetto l'Al ha un rapporto peso/protezione sfavorevole	Usato se le superfici sono pitturate	Largamente usato per la protezione della carena e dell'elica	Il solo che viene impiegato	Si usa a volte anche in acque inquinate	Autorizzato senza restrizioni
Alluminio	Largamente usato	Ampiamente usato	Non viene usato	Non viene usato	Non viene usato per l'inquinamento	Usato solo in pochi casi

La protezione catodica per corrente impressa viene utilizzata per i pontili, mentre è poco impiegata per le altre applicazioni ed è addirittura non ammessa per motivi di sicurezza sulle cisterne delle petroliere.

### 2.16 DEPOSIZIONE MINERALE

Nella protezione delle strutture metalliche in ambiente marino, tra cui gli impianti off-shore, si cerca di indurre delle condizioni propizie alla formazione di un deposito minerale, poiché tale deposito può

essere sfruttato come strato protettivo dei materiali a comportamento attivo contro i fenomeni corrosivi.

In questo capitolo si vuole discutere sia dei processi che portano alla precipitazione del carbonato di calcio, sia delle principali caratteristiche del deposito.

### 2.16.1 Potere incrostante

La corrosività delle acque è fortemente legata alla loro composizione, ossia a come le diverse specie chimiche caratterizzano le di proprietà che influenzano la corrosione. Tra tali proprietà oltre alla conducibilità, all'effetto tampone o al potere ossidante è presente anche il potere incrostante, ossia la capacità di produrre strati di deposito sul materiale.

Si deve difatti considerare che tra i diversi sali disciolti nell'acqua esistono degli equilibri chimici, anche particolarmente complessi, che si influenzano vicendevolmente. Tra tali sistemi, i principali sono:

- $\text{Na}_2\text{CO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Tale sistema caratterizza le acque bicarbonato-alcaline e realizza un effetto tampone che permette all'acqua di mantenere pressoché costante il livello di pH.

- $\text{CaSO}_4 - \text{H}_2\text{O}$

Tale sistema è caratterizzato dalla presenza di solfato di calcio che può esser presente in tre o quattro forme diverse, per cui solo una è presente in forma stabile mentre le altre sono disciolte in acqua in forma metastabile.

- $\text{Mg}(\text{OH})_2 - \text{H}_2\text{O}$

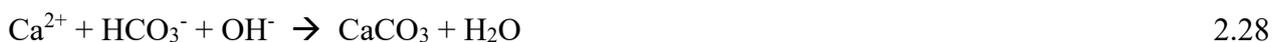
È un sistema in cui è presente un elettrolita debole per questo solo parzialmente disciolto. Inoltre, la solubilità dell'idrossido di magnesio diminuisce all'aumentare della temperatura, formando depositi in forma solida.

- $\text{CaCO}_3 - \text{H}_2\text{O} - \text{CO}_2$

Tale sistema è un sistema eterogeneo molto complesso costituito da fasi solide, liquide e gassose ed è particolarmente importante da considerare nell'ambito dei processi corrosivi poiché ne può influenzare l'entità.

Si definisce potere incrostante, dunque, la capacità di un'acqua di depositare uno strato di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ) sulle superfici con cui viene a contatto. Questo strato protegge i materiali attivi come l'acciaio al carbonio dalla corrosione.

Le incrostazioni di  $\text{CaCO}_3$  si formano dal bicarbonato di calcio, secondo la reazione:



dove la precipitazione del carbonato di calcio dipende da diversi fattori come: la concentrazione di bicarbonati, la concentrazione di calcio (ossia la durezza), i valori di pH e la temperatura (l'aumento di temperatura decompone i bicarbonati e diminuisce la solubilità del  $\text{CaCO}_3$ ). [1]

### 2.16.2 Durezza dell'acqua

Uno dei valori con cui si caratterizzano le diverse tipologie di acque è dato dalla durezza. Con il termine durezza si indica la concentrazione di ioni calcio e magnesio presenti nell'acqua, generalmente indicata come quantità equivalente di  $\text{CaCO}_3$  in mg/L, in Gradi francesi, ossia  $1^\circ \text{F}=1 \text{ g CaCO}_3 / 100 \text{ L}$ , o in Gradi tedeschi, ossia  $1^\circ \text{D}=1 \text{ g CaO} / 100 \text{ L}$ .

Conoscere il grado di durezza dell'acqua è importante poiché generalmente acque a bassissima durezza non portano alla formazione del deposito calcareo. In questo caso il materiale metallico è soggetto a corrosione e la velocità di tale processo dipende dalla velocità con cui l'ossigeno arriva all'interfaccia metallo/soluzione.

Nel caso di materiali a comportamento attivo-passivo, invece, la presenza di un deposito calcareo può avere effetti negativi. Lo strato di carbonato crea infatti un ambiente "deareato", ossia povero di  $\text{O}_2$ , che può minare la formazione del film protettivo di ossidi.

### 2.16.3 Indice di Langelier

In figura è possibile osservare un esempio di diagramma che permette di definire i campi di stabilità del  $\text{CaCO}_3$  e del  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$ , in relazione del pH e dell'alcalinità  $-\text{pAlc}$ .

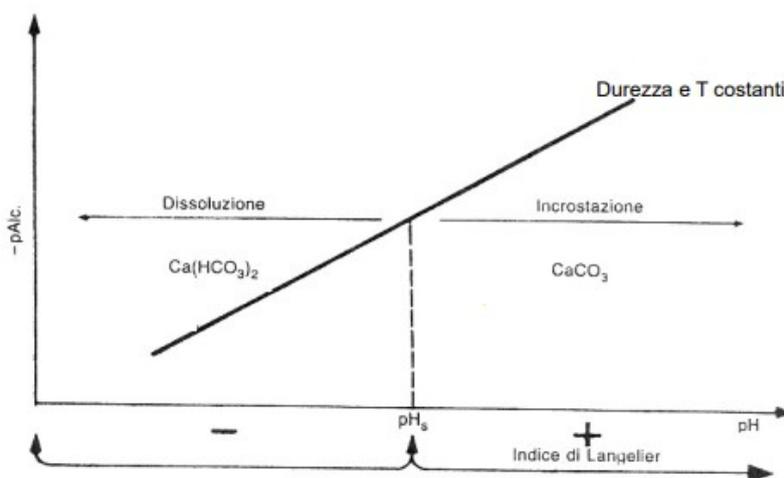


Figura 2.25 Campi di stabilità del  $\text{CaCO}_3$  e del  $\text{Ca}(\text{HCO}_3)_2$  in funzione del pH e dell'alcalinità  $-\text{pAlc}$ .

L'indice di Langelier, o indice di saturazione, può esser ottenuto dalla relazione:

$$I_L = \text{pH} - \text{pH}_s \quad 2.29$$

dove pH rappresenta il pH effettivo dell'acqua, mentre pH<sub>s</sub> (pH di saturazione) è il pH che avrebbe l'acqua se fosse in equilibrio con un corpo solido di fondo dato da CaCO<sub>3</sub>.

Generalmente, l'indice di Langelier viene utilizzato per definire se un'acqua sia incrostante o aggressiva, in particolar modo guardandone il segno. Si può difatti osservare che:

- Se  $I_L > 0$  allora l'acqua si può definire incrostante;
- Se  $I_L < 0$  allora l'acqua si può definire aggressiva.

Se l'acqua è incrostante allora sulle pareti del recipiente la quantità di ioni Ca<sup>2+</sup> e CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> superano il prodotto di solubilità del CaCO<sub>3</sub> solido, portando alla formazione di un'incrostazione calcarea. Se invece l'acqua è aggressiva allora le condizioni sono tali da disciogliere il carbonato di calcio.

#### 2.16.4 Deposizione minerale indotta

Nella deposizione minerale indotta si vogliono sfruttare i processi di riduzione che si verificano sulla superficie metallica per ottenere delle condizioni opportune alla formazione dello strato minerale.

Considerando i due principali agenti ossidanti che sono implicati nel processo corrosivo del ferro in acqua di mare si può notare come, in entrambi i casi, si abbia la produzione di ioni ossidrilici. Nel caso di corrosione per riduzione dell'ossigeno si ottiene:



Se invece si valutano potenziali particolarmente negativi è l'idrogeno a ridursi e si ottiene:



Nella vicinanza della superficie metallica si verifica una variazione di pH dell'elettrolita, che è dovuta proprio alla produzione di tali ioni ossidrilici. Queste condizioni causano quindi la precipitazione di sali insolubili come CaCO<sub>3</sub> e Mg(OH)<sub>2</sub>, portando alla formazione di uno strato minerale sul metallo. Ciò può esser espresso dalle seguenti reazioni:





Volendo calcolare il pH in cui precipita il carbonato di calcio, si può partire dalla costante del prodotto di solubilità  $K_{ps}(\text{CaCO}_3)$

$$K_{ps}(\text{CaCO}_3) = [\text{Ca}^{2+}][\text{CO}_3^{2-}] = 3.8 \times 10^{-9} \quad \text{a } 20^\circ\text{C} \quad 2.35$$

$$\text{Con } [\text{Ca}^{2+}] = 0,412 \frac{\text{g}}{1000\text{g}} = 0.01 \text{ M} \quad 2.36$$

Passando alla concentrazione di  $[\text{CO}_3^{2-}]$  che si ha quando il carbonato di calcio comincia a precipitare, si può quindi considerare:

$$\text{Con } [\text{CO}_3^{2-}] = \frac{K_{ps}(\text{CaCO}_3)}{[\text{Ca}^{2+}]} = 3,8 \times 10^{-7} \text{ M} \quad 2.37$$

Dunque, la concentrazione di  $\text{OH}^-$  è:

$$[\text{OH}^-] = [\text{CO}_3^{2-}] = 3.8 \times 10^{-7} \text{ M} \quad 2.38$$

Difatti il carbonato di calcio precipita solo dopo che si è formato  $[\text{CO}_3^{2-}]$ . Per cui la concentrazione stechiometrica di  $\text{OH}^-$  deve esser pari alla concentrazione di  $[\text{CO}_3^{2-}]$ , come espresso dalla reazione (2.38).

Volendo calcolare il pH dell'acqua di mare all'inizio della precipitazione, si deve considerare la costante di dissociazione dell'acqua  $K(\text{H}_2\text{O})$

$$K(\text{H}_2\text{O}) = [\text{OH}^-][\text{H}^+] = 10^{-14} \quad 2.39$$

Con cui poter ottenere la concentrazione di ioni  $\text{H}^+$  attraverso la formula:

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = 2.63 \times 10^{-8} \text{ M} \quad 2.40$$

Infine, è possibile calcolare il valore del pH dell'acqua, ottenendo:

$$\text{pH} = -\log[\text{H}^+] = 7.58 \quad 2.41$$

Tali calcoli sono particolarmente importanti poiché sostengono quanto espresso in letteratura, ossia che il carbonato di calcio precipita a un pH alcalino più basso rispetto al pH in cui precipita l'idrossido di magnesio.

Ciò sottolinea come il carbonato di calcio anche in assenza di protezione catodica tende a precipitare, anche se molte volte si adotta un valore di pH pari a 8.7 molto più vicino a ciò che viene misurato nella realtà.

In modo del tutto analogo è possibile calcolare il pH in cui precipita  $\text{Mg}(\text{OH})_2$ , partendo dal prodotto di solubilità  $K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$  pari a:

$$K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = [\text{Mg}^{2+}][\text{OH}^-]^2 = 6 \times 10^{-10} \quad 2.42$$

Inoltre, poiché la concentrazione di ioni magnesio è pari a  $[\text{Mg}^{2+}] = 1,29 \frac{\text{g}}{1000\text{g}} = 0.053 \text{ M}$  allora è richiesto un pH più alto affinché avvenga la precipitazione rispetto quella del carbonato di calcio.

Dalla (4.8) si evince che l'idrossido di magnesio precipita con:

$$K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2) = 6 \times 10^{-10} \quad 2.43$$

Dal prodotto di solubilità,  $K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2)$ , si può quindi calcolare la concentrazione di  $\text{OH}^-$  quando precipita l'idrossido di magnesio nel seguente modo:

$$[\text{OH}^-] = \sqrt{\frac{K_{ps}(\text{Mg}(\text{OH})_2)}{[\text{Mg}^{2+}]}} = \sqrt{\frac{6 \times 10^{-10}}{5.3 \times 10^{-2}}} = 1.06 \times 10^{-4} \text{ M} \quad 2.44$$

Infine, è possibile calcolare la concentrazione  $[\text{H}^+]$  all'inizio della precipitazione dell'idrossido di magnesio:

$$[\text{H}^+] = \frac{K(\text{H}_2\text{O})}{[\text{OH}^-]} = \frac{10^{-14}}{1,06 \times 10^{-4}} \approx 10^{-10} \text{ M} \quad 2.45$$

Allora il pH con cui si verifica la precipitazione dell'idrossido di magnesio è intorno a 10. [5]

In realtà la situazione può cambiare se si sviluppa o meno idrogeno. Difatti attraverso diversi calcoli si osservano valori di pH di circa 11 in condizioni limite di diffusione di ossigeno e senza sviluppo

di idrogeno, mentre se si sviluppa idrogeno, in condizioni di sovraprotezione, si raggiunge anche un pH di 12. [6]

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

### 2.16.5 Caratteristiche del deposito calcareo

Poiché, in acqua di mare, la formazione del deposito calcareo sulla superficie metallica dipende dal pH, allora tutti quei fattori che influenzano il pH all'interfaccia soluzione/metallo condizionano anche le caratteristiche dello strato minerale.

Tali fattori possono essere molteplici, ma i principali possono essere:

- *temperatura;*
- *pressione;*
- *densità di corrente applicata.*

Per quel che riguarda la *temperatura*, il pH all'interfaccia per un dato potenziale tende ad essere maggiore a temperature minori (ad esempio è più alto a 3 °C rispetto a 25 °C).

La velocità di Ca/Mg di depositarsi è più lenta alle basse temperature, poiché la formazione di Mg(OH)<sub>2</sub> è favorita da alti valori di pH. Dunque, si forma minor deposito a temperature <10 °C per l'inibizione data dal magnesio. In questo caso poiché a basse temperature la calcite è la fase predominante del carbonato di calcio, CaCO<sub>3</sub>, il magnesio ne inibisce la deposizione sia nella fase di nucleazione che di crescita dei cristalli. A temperature più alte, la fase stabile del carbonato di calcio è l'aragonite, che, pur essendo anch'esso un minerale costituito da CaCO<sub>3</sub>, ha una struttura cristallina diversa. Aragonite e calcite sono quindi due polimorfi del carbonato di calcio, ma nel caso dell'aragonite il magnesio ne inibisce la nucleazione ma non la crescita dei cristalli. [7]

Anche la *pressione* è uno di quei fattori che influenzano le caratteristiche del deposito. Essa può condizionare il campo di stabilità dei polimorfi, infatti l'aragonite è stabile solo alle pressioni molto elevate mentre a pressioni più basse è stabile la calcite. In realtà accade che la maggioranza dell'aragonite presente in natura si forma a bassa pressione, poiché elementi, come la presenza di ioni

magnesio e il grado di sovrasaturazione dell'acqua, permettono una cristallizzazione stabile anche al di fuori del proprio campo di stabilità. Ciò favorisce la crescita cristallina dell'aragonite anziché della calcite.

Inoltre, l'aragonite ha una maggiore densità, dovuta alla maggiore coordinazione del calcio, e a differenza della calcite è difficilmente sfaldabile, ovvero meno tendente a dividersi parallelamente ai piani cristallografici. [8]

Anche la *densità di corrente applicata* può influenzare il pH, e un suo aumento determina anche un aumento del contenuto di magnesio. In particolar modo la durata e la densità di corrente applicata devono esser scelte affinché si ottenga un deposito minerale che sia poco solubile, poco poroso e sufficientemente spesso. Densità elevate, superiori a  $1000 \text{ mA/m}^2$ , per tempi brevi consentono di ottenere depositi porosi. [9]

Per riuscire a minimizzare la porosità occorre che quando il tenore di  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Mg(OH)}_2$  siano uguali. Invece la solubilità del deposito diminuisce all'aumentare del rapporto tra  $\text{CaCO}_3$  e  $\text{Mg(OH)}_2$ , ossia se diminuisce la densità di corrente applicata. Generalmente si ottiene un deposito duro, aderente e insolubile applicando densità di corrente minori di  $200 \text{ mA/m}^2$ , ma in tempi particolarmente lunghi. Invece applicando una densità pari a  $1000 \text{ mA/m}^2$  si riducono i tempi, ma si ottiene un deposito poco compatto e ricco di  $\text{Mg(OH)}_2$ , quindi solubile.

Solitamente si considera un valore di  $500 \text{ mA/m}^2$  ottimale, per ottenere una buona qualità del deposito in tempi accettabili.

Considerando il potenziale anziché la corrente, è possibile ottenere un ottimo deposito calcareo imponendo potenziali iniziali da  $-850 \text{ mV}$  a  $-1 \text{ V}$ . [10]

## **3 MATERIALI E METODI**

---

### **3.1 INTRODUZIONE**

L'obiettivo dell'esperimento è di osservare l'accrescimento dello strato di carbonato di calcio su una superficie metallica in due differenti condizioni di deposizione minerale indotta per via elettrochimica.

Per lo studio sono stati realizzati due esperimenti di deposizione attraverso l'utilizzo di una cella elettrochimica a più elettrodi. Tale cella è costituita da un contenitore riempito con acqua di mare dove sono stati immersi dodici campioni, quattro elettrodi di riferimento e il controelettrodo.

Successivamente, i campioni sono stati estratti a gruppi da tre per esser asciugati e fotografati al macroscopio con tre diversi ingrandimenti, ossia 6.3x, 16x e 32x.

Infine, ciascun campione è stato sottoposto a polarizzazioni potenziodinamiche e misure di impedenza elettrochimica (EIS), in cui è stata impiegata acqua di mare naturale come elettrolita.

In questo capitolo sono dunque spiegate le caratteristiche dei campioni, della cella di lavoro e delle analisi svolte e sono motivate le condizioni sperimentali impiegate.

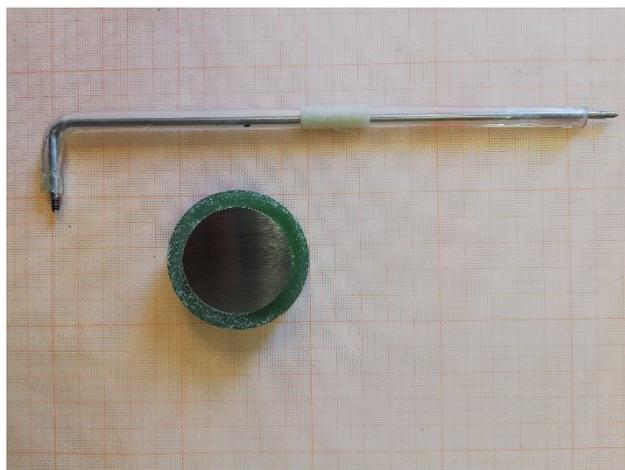
### **3.2 ELETTRODI**

Per le prove di deposizione minerale indotta, le polarizzazioni potenziodinamiche e le misure di impedenza sono state allestite delle celle elettrochimiche in cui sono state utilizzate tre diverse tipologie di elettrodi, ossia elettrodi di lavoro, elettrodi di riferimento e controelettrodi.

Come elettrodi di lavoro sono stati utilizzati dodici provini ottenuti da una barra cilindrica in acciaio al carbonio. La barra è stata sezionata in dodici cilindri da 1cm di altezza e da 4cm di diametro, che sono stati poi inglobati in una resina acrilica tale da lasciare un'unica faccia piana scoperta.

Il contatto elettrico è stato effettuato con una filettatura posta sul retro del provino e una barra di acciaio rivestita da un tubo in polietilene e resina epossidica, necessari per garantirne la tenuta stagna.

Infine, i campioni sono stati rifiniti con una carta abrasiva da 800 grit, per avvicinarsi alle condizioni di rugosità delle strutture in acciaio delle piattaforme off-shore, e puliti con un panno imbevuto di acetone per rimuovere eventuali impurità.



**Figura 3.1** Campione in acciaio al carbonio ricoperto da resina epossidica e pipetta in acciaio in un tubicino in polietilene.

Un nastro adesivo isolante e protettivo in poli-immide è stato poi applicato sulla superficie del campione, in modo da lasciare esposta alla deposizione e alle analisi soltanto un'area nota di 4,91cm<sup>2</sup>.

La composizione dell'acciaio al carbonio è riportata in Tabella (5.1).

**Tabella 3.1** Composizione chimica dell'acciaio utilizzato per i campioni.

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

In questo lavoro sono stati utilizzati due diverse tipologie di elettrodi di riferimento, ossia al rame/solfato di rame (CSE) ed al calomelano saturo (SCE).

Gli elettrodi di riferimento al rame/solfato di rame sono stati realizzati in laboratorio a partire da un tubicino cilindrico in silicone di diametro esterno pari a 8 mm, con una soluzione di solfato di rame satura al suo interno. Un'estremità è stata poi chiusa con un tappo in silicone dotato di setaccio molecolare, mentre l'altra è stata chiusa con un secondo tappo attraversato da un filo di rame lungo 5 mm.

La calibrazione e la registrazione del potenziale di riferimento di ciascun elettrodo CSE è stata effettuata attraverso il confronto con l'elettrodo SCE in soluzione di acqua di mare. Il potenziale di riferimento dei CSE era compreso tra +60 e +70 mV vs SCE, che corrisponde all'intervallo compreso tra +301 e +311 mV vs SHE.

Per tutte le tipologie di prove elettrochimiche realizzate durante la sperimentazione è stato impiegato un contro elettrodo costituito da una spirale in titanio attivato, ossia rivestito di ossidi di metalli misti.

### 3.3 STRUMENTAZIONE

Nella sperimentazione sono stati utilizzati diversi strumenti per misurare e acquisire i dati ottenuti dalle prove di deposizione minerale indotta, le polarizzazioni potenziodinamiche e le misure di impedenza a cui sono stati sottoposti i provini.

Nelle prove di deposizione minerale indotta sono stati impiegati tre principali strumenti, ossia l'unità di acquisizione dati, il quadro elettrico e il potenziostato.

L'acquisizione dei parametri di corrente e di potenziale è stata effettuata con un'unità di acquisizione multicanale, Agilent 34970, che permette di registrare diverse grandezze fisiche, come la temperatura, il potenziale e la corrente.

In Figura (3.2) è possibile osservare lo strumento di misura usato per ottenere i dati.



*Figura 3.2* Unità di acquisizione dati Agilent 34970.

Come è possibile osservare in Figura (3.3.a), ogni modulo contiene 20 canali in corrente continua che sono impostati per la registrazione dei parametri analizzati.

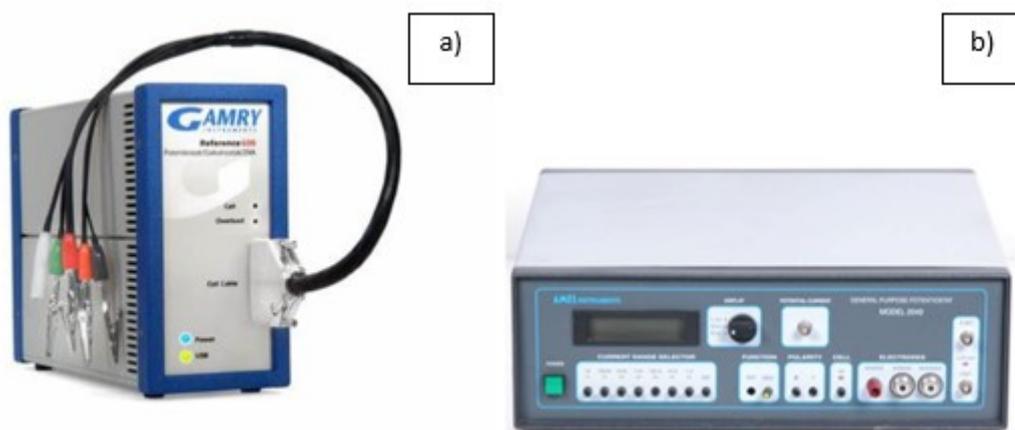
Successivamente ogni modulo è stato posto in un apposito slot nell'unità di acquisizione come in Figura (3.3.b). Infine, i dati sono stati registrati grazie all'utilizzo di un software che permette di interfacciarsi con un computer.



**Figura 3.3** a) Modulo Multiplexer Mod. 34901; b) Slot di inserimento dei moduli all'interno dell'unità di acquisizione dati.

Per l'acquisizione dei dati durante la prova di deposizione minerale indotta è stato impiegato anche un circuito elettrico con cui è stato possibile ricavare il valore della corrente che attraversa ciascun singolo elettrodo di lavoro. Con un'apposita resistenza calibrata da 1 ohm, detta di shunt, è difatti possibile calcolare il valore della corrente attraverso la prima legge di Ohm, una volta nota a differenza di potenziale ai capi della resistenza stessa.

Nelle prove di deposizione minerale è stato impiegato un potenziostato mod. 2049 Amel, mentre per le prove di polarizzazione potenziodinamica e di impedenza elettrochimica è stato impiegato un potenziostato Gamry Reference 600.



**Figura 3.4** a) potenziostato Gamry Reference 600; b) potenziostato mod. 2049 Amel.

Il potenziostato è uno strumento che permette di applicare un certo potenziale tra l'elettrodo di lavoro e l'elettrodo di riferimento e di misurare la corrente che passa tra l'elettrodo di lavoro e il controelettrodo.

Tale strumento ha il potenziale come input, ossia la grandezza applicata, mentre come output ha la corrente, ossia la grandezza misurata. La polarizzazione che si ottiene può essere di due diverse

tipologie a seconda di come varia il potenziale. È possibile parlare di polarizzazione potenziodinamica nel caso in cui il potenziale applicato varia nel tempo, in caso contrario si parla di polarizzazione potenziostatica, ossia se il potenziale applicato è costante nel tempo.

Dopo la prova di deposizione minerale indotta i provini sono stati lavati, asciugati e analizzati al microscopio per osservare il deposito a diversi livelli di ingrandimento.

Per realizzare le foto è stato impiegato un macroscopio Wild Heerbrugg M420 dotato di fotocamera Leica DFC320. Il macroscopio M420 è un modello che assomiglia esteriormente a un microscopio binoculare, ma ha un singolo percorso luminoso al posto dei doppi percorsi di luce di quest'ultimo.

Per tale motivo viene trasmessa un'immagine identica a entrambi gli oculari e, facoltativamente, ad una porta della fotocamera.

Il macroscopio utilizzato incorpora un controllo manuale dell'apertura, per controllare la profondità di campo, ed è disponibile un obiettivo "Macrozoom" con un intervallo di ingrandimento da 6,3x a 32x, cioè un rapporto di zoom approssimativo di 1:5.

### **3.4 PROVE DI DEPOSIZIONE MINERALE INDOTTA**

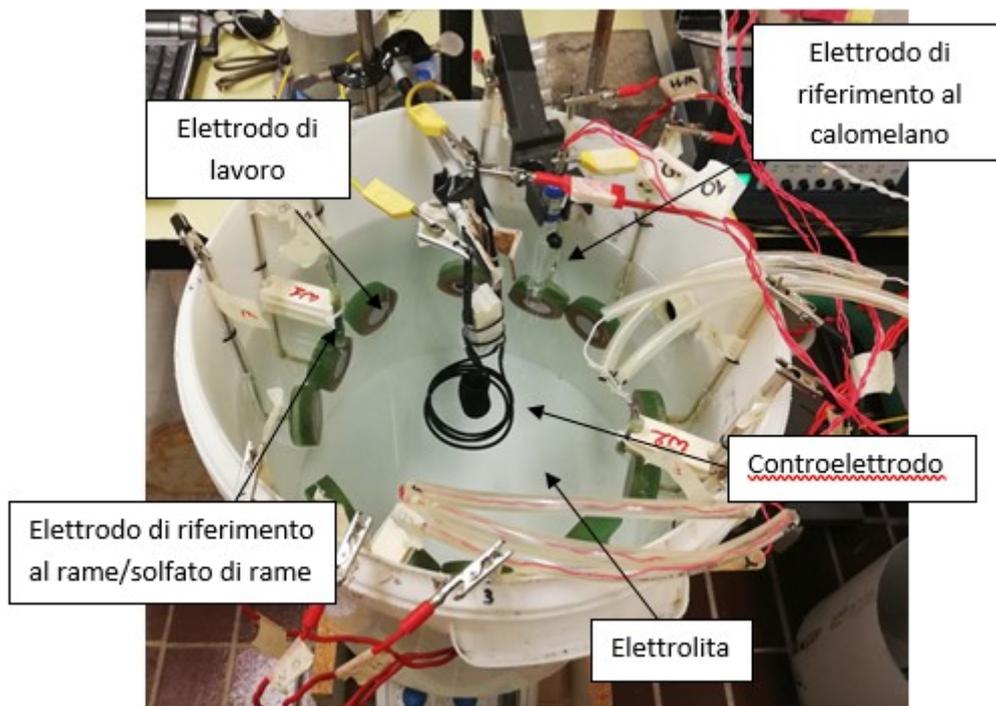
Per poter realizzare l'esperimento è stato necessario iniziare con l'allestimento della cella elettrochimica.

All'interno di un secchio i dodici provini sono stati fissati uno ogni 30° circa e tutti alla stessa distanza dal fondo, in modo tale che le facce metalliche fossero rivolte verso il controlettrodo posto al centro della cella elettrochimica.

Successivamente, i provini sono stati suddivisi in quattro gruppi da tre campioni ciascuno ed in prossimità di ogni terna è stato posizionato un elettrodo di riferimento. Nei primi tre gruppi sono stati utilizzati gli elettrodi al rame/solfato di rame, mentre nell'ultimo è stato scelto l'elettrodo al calomelano saturo.

Gli elettrodi di riferimento sono stati posizionati in modo tale da non schermare il campo elettromagnetico del controlettrodo, costituito da una spirale in titanio attivato e posto al centro del secchio.

Infine, il secchio è stato riempito con elettrolita composto da 25 litri di acqua di mare prelevata nel mar Adriatico, nella zona di Ancona, a temperatura ambiente.



**Figura 3.5** Cella elettrochimica realizzata per la prova di deposizione indotta per polarizzazione catodica.

Per effettuare la polarizzazione catodica sono state realizzate, sia per la prima che per la seconda prova di deposizione minerale, quattro linee parallele di polarizzazione, corrispondenti ai quattro gruppi di elettrodi e interfacciate al contro elettrodo posto al centro della cella elettrochimica. Questo tipo di configurazione permette non solo di misurare la corrente totale che attraversa il circuito gestito dal potenziostato, ma grazie all'utilizzo delle resistenze di shunt permette anche di registrare le singole correnti parziali. Tali correnti, che attraversano i singoli campioni, permettono di valutare il grado di accrescimento e di ricompimento del deposito minerale su ciascuna superficie metallica.

Nella prima prova di deposizione minerale i dodici campioni sono stati portati sin da subito in protezione catodica ad un potenziale di  $-0,850\text{ V vs SCE}$ ; tale accortezza è stata necessaria per evitare che l'acciaio al carbonio in ambiente marino andasse incontro a corrosione e compromettesse la formazione del deposito. Il potenziale è stato poi diminuito gradualmente nei primi cinque minuti di esperimento, fino al raggiungimento di un valore pari a  $-0,925\text{ V vs SCE}$ , mantenuto costante per tutta la durata dei 28 giorni della prima prova.

Il valore del potenziale è stato scelto a partire da prove di polarizzazione già effettuate in altre sperimentazioni. Le curve di polarizzazione considerate hanno difatti mostrato come  $-0,925\text{ V vs SCE}$  fosse un valore in modulo sufficientemente basso per evitare la produzione di idrogeno, ma sufficientemente alto per tentare di ottenere un deposito di buona qualità alle condizioni valutate.

Il primo esperimento di deposizione è durato 28 giorni ed è stata estratta una terna di campioni ogni sette giorni. È stato considerato un periodo complessivo di quattro settimane per osservare se un tempo di deposizione superiore a quelli considerati in sperimentazioni precedenti potesse garantire un aumento del grado di ricoprimento del deposito.

Le misurazioni sono state effettuate ad intervalli di 10 secondi per la prima ora, mentre per il resto della prova sono state effettuate ogni 10 minuti.

*Tabella 3.2 Tempo di deposizione in giorni per ciascun campione della prima prova di deposizione minerale.*

<b>Prima prova di deposizione minerale indotta</b>	
<b>Campioni</b>	<b>Tempo di deposizione</b>
W1-1	7 giorni
W2-1	
W3-1	
W4-1	14 giorni
W5-1	
W6-1	
W7-1	21 giorni
W8-1	
W9-1	
W10-1	27 giorni
W11-1	
W12-1	

Nella seconda prova di deposizione minerale i dodici campioni sono stati immediatamente portati ad un potenziale di  $-0,85$  V vs SCE non appena immersi in acqua di mare, ossia l'elettrolita, per passare poi in modo graduale ad un valore di  $-0,925$  V vs SCE nei primi minuti della prova. Nel secondo esperimento è stato poi portato il potenziale ad un valore di  $-1,000$  V vs SCE dopo quattro giorni di polarizzazione a  $-0,925$  V vs SCE.

L'obiettivo di questo esperimento è di osservare se il processo di deposizione accelera e se le caratteristiche del deposito minerale sono differenti rispetto a quelle del primo esperimento.

La variazione del potenziale è stata decisa dallo studio delle curve di polarizzazione ottenute dai campioni della prima sperimentazione. Difatti un valore di potenziale pari a  $-1,000$  V vs SCE è stato

ritenuto in modulo sufficientemente basso per evitare la produzione di idrogeno, ma sufficientemente alto per tentare di ottenere un aumento della velocità di deposizione.

Il secondo esperimento di deposizione è durato 16 giorni ed è stata estratta una terna di campioni ogni quattro giorni. È stato scelto di estrarre una terna di campioni ogni 4 giorni poiché dalla prima prova di deposizione minerale indotta è stata osservata una sensibile riduzione nella crescita del deposito dopo le prime 96h. Per tale motivo è stato deciso di far durare la prova 16 giorni, ma dopo quattro giorni di portare il potenziale da -0,925 V a -1,000V vs SCE.

Anche nel secondo esperimento di deposizione minerale le misurazioni sono state inizialmente acquisite ogni 10 secondi per la prima ora, mentre per il resto della prova sono stati considerati degli intervalli di acquisizione di 10 minuti.

*Tabella 3.3 Tempo di deposizione in giorni per ciascun campione della prima prova di deposizione minerale.*

<b>Seconda prova di deposizione minerale indotta</b>	
<b>Campioni</b>	<b>Tempo di deposizione</b>
W1-2	4 giorni
W2-2	
W3-2	
W4-2	8 giorni
W5-2	
W6-2	
W7-2	12 giorni
W8-2	
W9-2	
W10-2	16 giorni
W11-2	
W12-2	

### **3.5 MICROSCOPIA E FOTO**

In tutte e due le prove di deposizione minerale indotta sono stati impiegati dodici campioni che sono stati suddivisi in quattro terne per osservare la qualità e il grado di protezione del deposito.

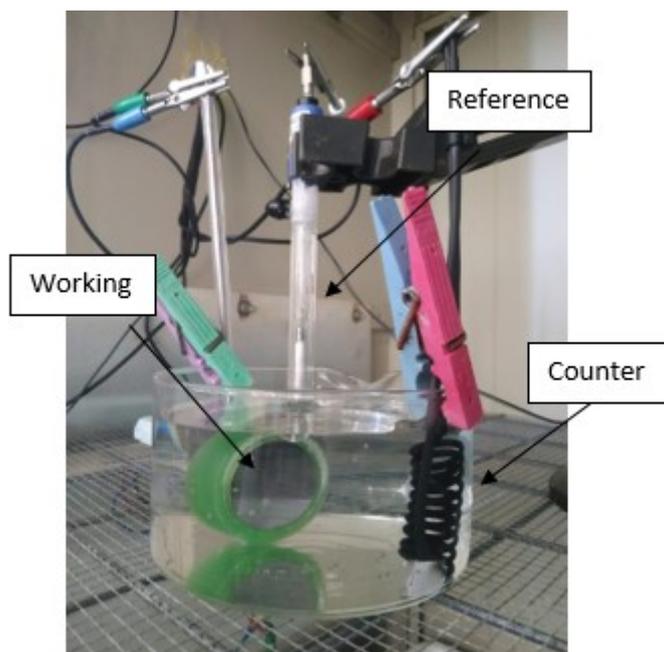
Sia nella prima che nella seconda prova di deposizione dopo aver estratto i provini, essi sono stati lavati con acqua demineralizzata e asciugati con aria calda per impedirne la corrosione.

Successivamente, sono stati fotografati con un microscopio macroscopico Wild Heerbrugg M420 ed una fotocamera Leica DFC320 a tre diversi livelli di ingrandimento, ossia 6.3x, 12x, 32x. Questo procedimento è stato effettuato per riuscire ad individuare la morfologia dello strato di carbonato ed eventuali difetti nel deposito.

### 3.6 POLARIZZAZIONI POTENZIODINAMICHE (PD) E MISURE DI IMPEDENZA(EIS)

Nel primo e secondo esperimento di deposizione minerale, i provini sono stati periodicamente estratti in gruppi da tre per valutare la qualità del deposito attraverso un'analisi al microscopio. I campioni sono stati poi sottoposti a prove di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) e prove potenziodinamiche (PD) per valutare il grado di protezione offerto dal rivestimento minerale.

Per tali prove è stata realizzata una cella elettrochimica costituita da un cristallizzatore all'interno di cui sono stati posizionati l'elettrodo di lavoro, l'elettrodo di riferimento, al calomelano saturo, ed il controelettrodo, una spirale in titanio attivato. Gli elettrodi sono stati fissati in modo tale che la superficie dotata di deposito fosse rivolta verso il controelettrodo, mentre l'elettrodo di riferimento è stato posizionato a ridosso del provino, senza però schermare il campo elettromagnetico prodotto dal controelettrodo stesso.



*Figura 3.6* Cella elettrochimica impiegata sia per le misure di impedenza elettrochimica che per le prove potenziodinamiche.

La prova di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS) è stata realizzata per ottenere il diagramma di Nyquist, necessario per risolvere il circuito equivalente R(RQ), associato al deposito minerale, e valutare il grado di ricoprimento da esso determinato, considerata la resistività dei pori.

Per tale prova il potenziostato Gamry Reference 600 è stato impostato in modo tale da assicurare una perturbazione con un'ampiezza del segnale  $V_{AC}$  di 10 mV rms, 5 punti/decade in un intervallo di frequenza tra 100kHz e 1 Hz. L'intervallo di frequenza è stato scelto fino ad 1 Hz per non danneggiare il deposito minerale prima delle prove potenziodinamiche.

Appena prima di avviare la misura è stato riempito il cristallizzatore con circa 800 mL di acqua di mare, lasciando il sistema in libera corrosione per circa 2-3 minuti

Dopo aver realizzato lo studio di impedenza sono state effettuate le prove potenziodinamiche, realizzate con la medesima cella elettrochimica impiegata per le misure di impedenza.

La polarizzazione è stata effettuata con una velocità di scansione di 0,5 mV/s, partendo da 5 mV al di sopra del potenziale di libera corrosione fino ad arrivare a un potenziale finale di circa -1,350 V così da registrare anche il tratto di curva dello sviluppo di idrogeno.

## 4 RISULTATI E DISCUSSIONE

### 4.1 INTRODUZIONE

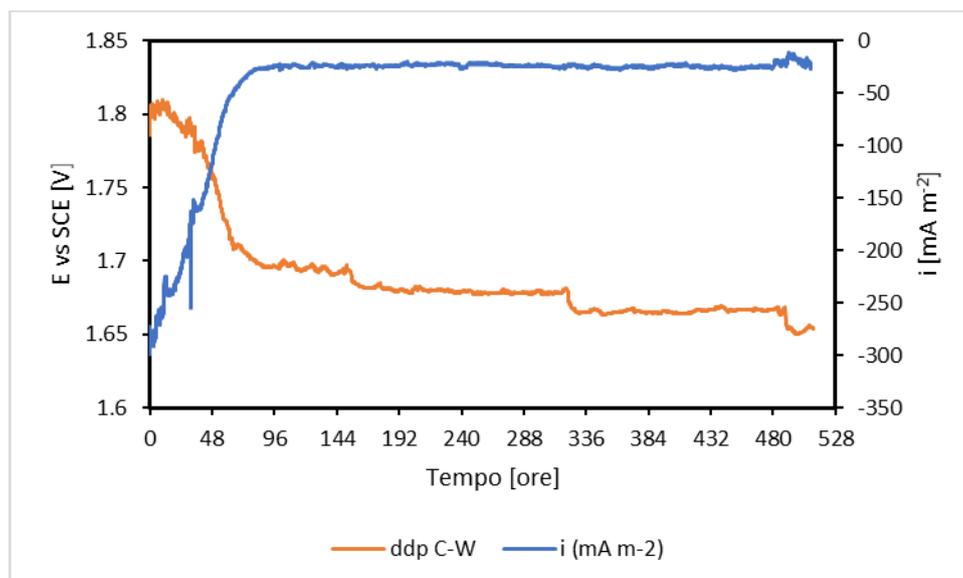
In questo capitolo sono riportati i dati ottenuti dalle prove sperimentali, organizzati in una serie di grafici.

### 4.2 DEPOSIZIONE MINERALE INDOTTA

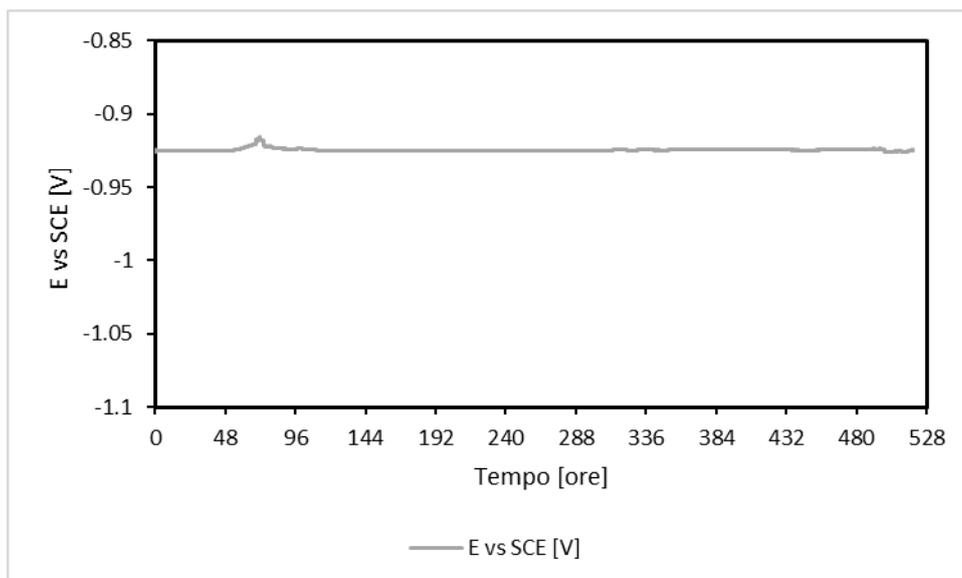
La sperimentazione ha lo scopo di osservare il grado di ricoprimento dello strato di carbonato di calcio su di una superficie metallica attraverso due diverse condizioni di deposizione minerale elettrochimicamente indotta.

Nella prima prova di deposizione è stata estratta una terna di campioni ogni sette giorni, per un periodo complessivo di durata di 28 giorni. Sono state scelte quattro settimane di durata, per verificare se un tempo di deposizione maggiore di quello considerato in studi precedenti potesse sortire effetti positivi sul grado di ricoprimento del rivestimento. Nella prima prova è stato imposto un valore costante del potenziale di  $-0,925$  V vs SCE.

In Figura (4.1) è possibile osservare l'andamento della differenza di potenziale tra elettrodo di lavoro e contro elettrodo e della densità di corrente dell'elettrodo di lavoro, acquisite durante il primo esperimento di deposizione minerale, mentre in Figura (4.2) è possibile osservare del potenziale dell'elettrodo di lavoro.



**Figura 4.1** Andamento della differenza di potenziale tra elettrodo di lavoro e contro elettrodo e della densità di corrente dell'elettrodo di lavoro durante il primo esperimento di deposizione minerale.

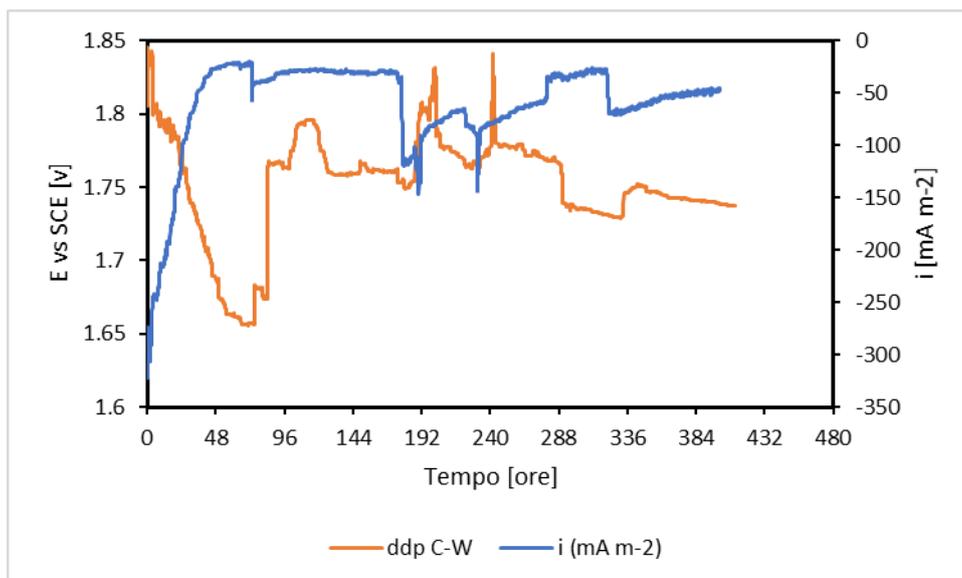


**Figura 4.2** Andamento del potenziale dell'elettrodo di lavoro, riferito ad un elettrodo al calomelano saturo, ottenuto durante la prima prova di deposizione indotta.

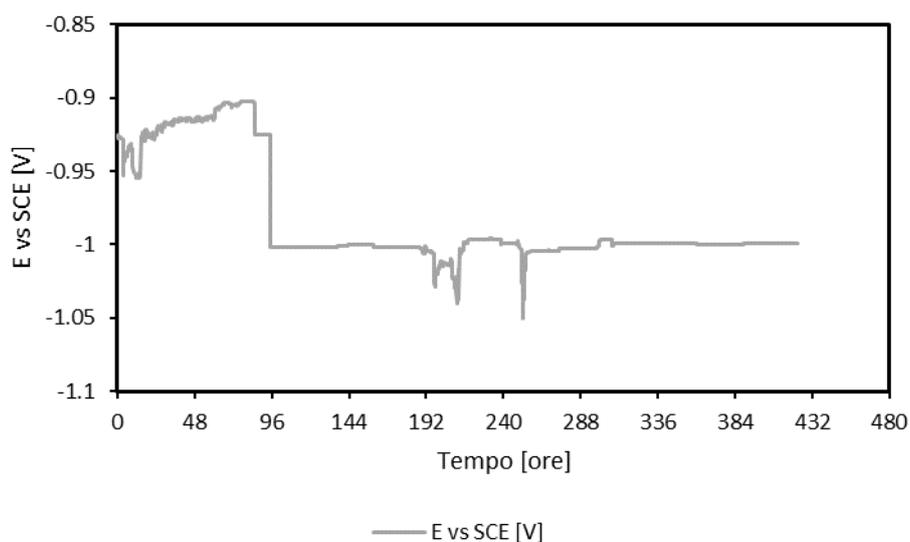
La progressiva riduzione in modulo dei valori della densità di corrente nelle prime 100h può essere associata all'accrescimento dello strato minerale o ad un aumento della sua compattezza. In seguito, l'andamento della densità di corrente e della differenza di potenziale rimangono pressoché costanti per la restante durata della prova. Tale risultato sta ad indicare che dopo le prime 100h lo strato di deposito smette di crescere e raggiunge condizioni stazionarie senza influire sul grado di ricoprimento del deposito sul metallo.

Nella seconda prova di deposizione minerale è stata estratta una terna di campioni ogni quattro giorni, per una durata totale della prova di 16 giorni. La frequenza di campionamento è stata scelta poiché dalla prima prova di deposizione minerale è stata osservata una sensibile riduzione nella crescita del deposito entro le prime 100h. Per tentare di accelerare il processo di deposizione è stato quindi deciso di diminuire il potenziale da -0,925 V a -1,000V vs SCE una volta estratta la prima terna di provini.

In Figura (4.3) è possibile osservare l'andamento della differenza di potenziale tra elettrodo di lavoro e contro elettrodo e della densità di corrente dell'elettrodo di lavoro, acquisite durante il secondo esperimento di deposizione minerale, mentre in Figura (4.4) è possibile osservare del potenziale dell'elettrodo di lavoro.



**Figura 4.3** Andamento della differenza di potenziale tra elettrodo di lavoro e controelettrodo e della densità di corrente dell'elettrodo di lavoro durante il secondo esperimento di deposizione minerale.



**Figura 4.4** Andamento del potenziale dell'elettrodo di lavoro, riferito ad un elettrodo al calomelano saturo, ottenuto durante la seconda prova di deposizione indotta.

In Figura (4.3) è possibile osservare una riduzione iniziale della densità di corrente a partire dalle prime 75h di deposizione minerale indotta, con dei picchi tra le 144h e le 336h. In tale periodo si è verificato un fenomeno che ha portato l'interfaccia dei provini in condizione di assorbire una quantità di corrente in modulo maggiore.

L'andamento della densità di corrente tra le 144h e le 336h può esser associato alla produzione di idrogeno molecolare che si accumula all'interfaccia metallica e progressivamente porta al

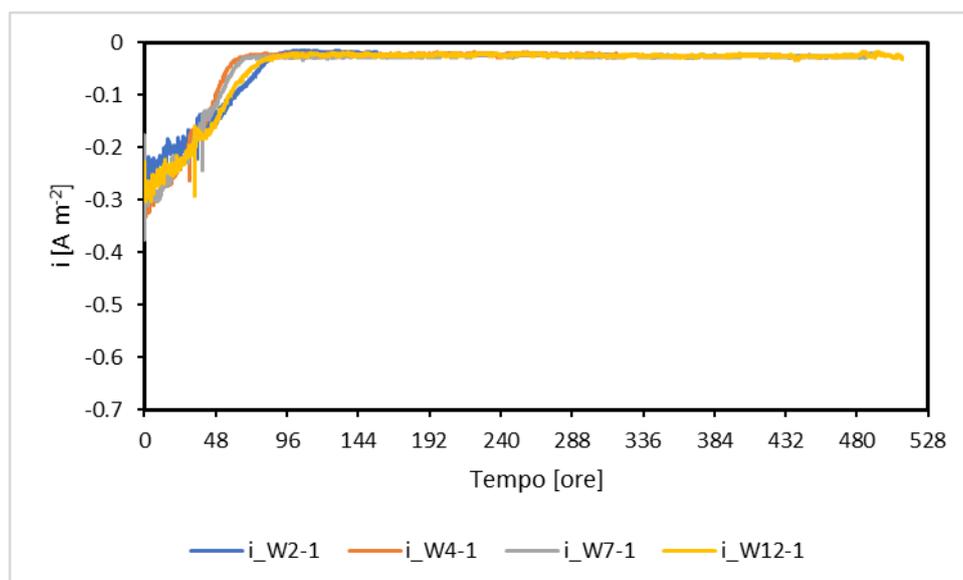
distaccamento meccanico del deposito calcareo. Tale ipotesi è avvalorata dai dati di densità di corrente di ciascun elettrodo e dalla presenza di bolle di gas osservate sui campioni al microscopio.

### 4.3 CORRENTI PARZIALI

Grazie all'utilizzo di un circuito elettrico, è stato possibile misurare il valore della corrente che attraversa ciascun elettrodo di lavoro. La densità di corrente è stata calcolata con la prima legge di Ohm, attraverso la misura della differenza di potenziale ai capi di una resistenza calibrata da 1 ohm, detta anche resistenza di shunt.

La prima prova di deposizione minerale è durata 28 giorni totali ed è stata estratta una terna ogni sette giorni per valutare l'aumento del grado di ricoprimento del deposito, con un potenziale costante di -0,925 V vs SCE.

In Figura (4.5) è possibile osservare l'andamento delle correnti parziali dei provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la prima prova di deposizione.



**Figura 4.5** Andamento della densità di corrente dei provini più rappresentativi relativi alla prima prova di deposizione minerale indotta.

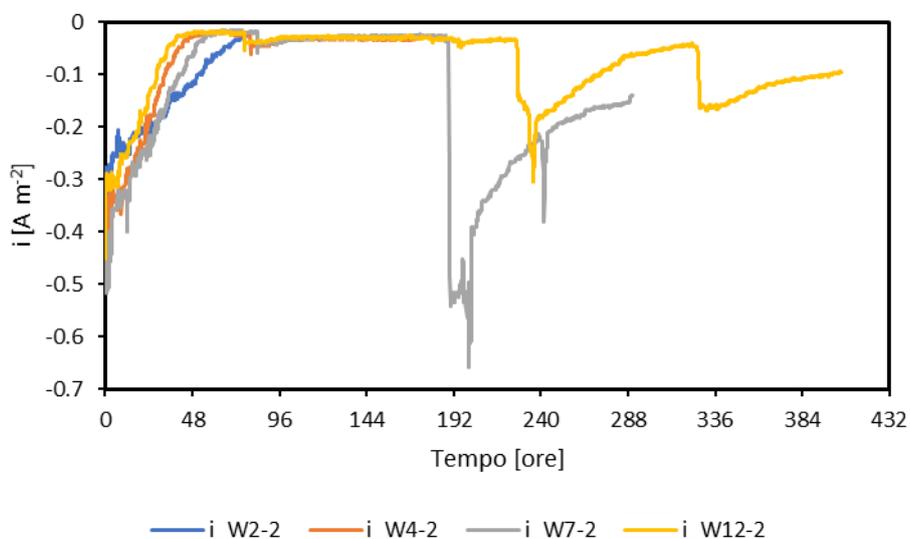
In Figura (4.5) è possibile osservare come le curve della densità di corrente dei provini ottenute durante la prima prova di deposizione minerale indotta siano molto simili tra loro.

È evidente come dall'inizio dell'esperimento i valori della densità di corrente si siano progressivamente ridotti in modulo, soprattutto nelle prime 100h, per raggiungere poi un valore pressoché stazionario. Tale comportamento può indicare che già dopo quattro giorni il deposito si sia formato su tutti i provini, ma che abbia smesso di accrescere il grado di ricoprimento.

La presenza di un deposito protettivo omogeneo e uniforme già dopo 96h sulla superficie metallica dei provini è stato riscontrato anche dalle osservazioni al microscopio.

Nella seconda prova di deposizione minerale indotta è stata estratta una terna di campioni ogni quattro giorni ed è stato portato il potenziale di protezione da -1,000V vs SCE a -0,925V vs SCE dopo 96h, per tentare di accelerare il processo di deposizione calcarea.

In Figura (4.6) è possibile osservare le curve di polarizzazione catodica dei provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la seconda prova di deposizione.



**Figura 4.6** Andamento della densità di corrente dei provini più rappresentativi relativi alla seconda prova di deposizione minerale indotta.

In Figura (4.6) è possibile osservare come le curve delle densità di corrente parziale dei provini ottenute durante la seconda prova di deposizione minerale indotta seguano andamenti diversi tra loro.

Le curve della densità di corrente dei campioni W2-2, estratto dopo quattro giorni, e W4-2, estratto dopo otto giorni, mettono in evidenza un comportamento molto simile a quello osservato per i provini della prima prova di deposizione. Tale fenomeno può essere associato ad un deposito di carbonato omogeneo e compatto, che causa la progressiva riduzione in modulo del valore della densità di corrente nel tempo.

Le curve dei provini W7-2, estratto dopo dodici giorni, e W4-2, estratto dopo 16 giorni, sono caratterizzate da evidenti picchi, concentrati soprattutto in un periodo racchiuso tra le 144h e le 336h. In tale periodo si è verificato un fenomeno quasi istantaneo che ha portato l'interfaccia dei provini in condizione di assorbire una quantità di corrente in modulo maggiore. Tale fenomeno potrebbe esser

stato causato dallo sviluppo di idrogeno molecolare tra la superficie metallica e il deposito di carbonato, causando il distacco meccanico di quest'ultimo.

La possibile produzione di idrogeno nel periodo compreso tra le 144h e le 336h è sostenuta anche dalle osservazioni al microscopio che mettono in evidenza difetti e crateri.

La curva del provino W12-2 evidenzia in particolare la presenza di molteplici picchi della densità di corrente. Tale andamento mostra come periodicamente si alternino due fasi, una relativamente lunga in cui il carbonato si deposita ed un'altra quasi istantanea in cui l'idrogeno molecolare si accumula al di sotto del rivestimento fino a romperlo meccanicamente.

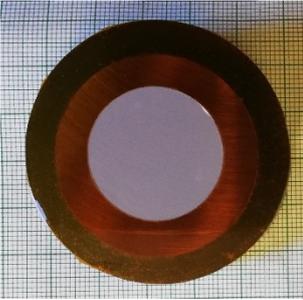
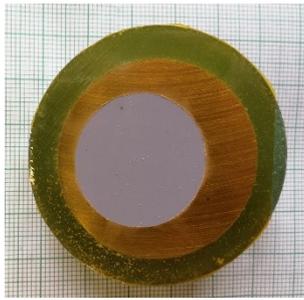
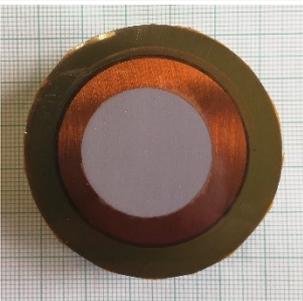
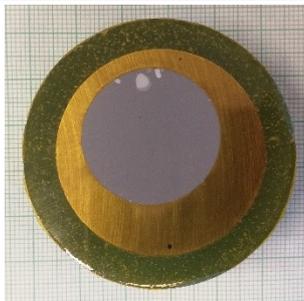
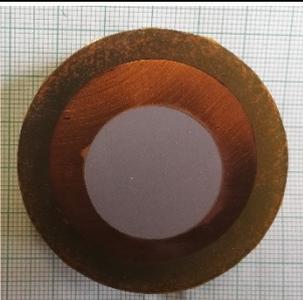
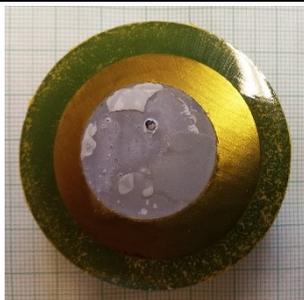
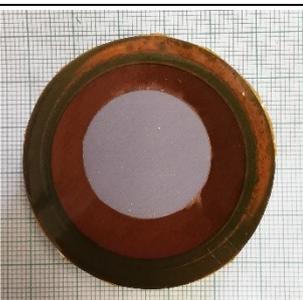
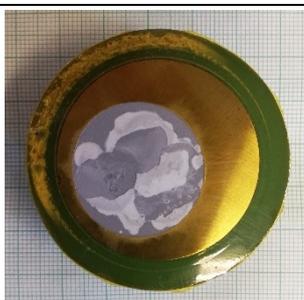
#### **4.4 MICROSCOPIA E FOTO**

Nel corso delle due prove di deposizione minerale i provini sono stati periodicamente estratti dalla cella elettrochimica per esser fotografati al microscopio. Nella prima prova di deposizione minerale è stata estratta una terna di campioni ogni sette giorni per osservare un accrescimento in spessore del deposito ed è stato imposto un valore del potenziale di  $-0,925\text{ V vs SCE}$ . Nella seconda prova di deposizione minerale è stata estratta una terna di campioni ogni 4 giorni e per tentare di accelerare il processo di deposizione è stato diminuito il potenziale da  $-0,925\text{ V}$  a  $-1,000\text{ V vs SCE}$  dopo le prime 96h.

Per realizzare le foto, i campioni sono stati prima asciugati per qualche minuto con aria calda e successivamente posti su di un foglio di carta millimetrata.

In Tabella (4.1) è possibile osservare le foto dei provini più rappresentativi per ognuna delle terne estratte durante sia la prima che la seconda prova di deposizione minerale indotta.

**Tabella 4.1** Foto dei provini più rappresentativi per ognuna delle terne estratte durante sia la prima che la seconda prova di deposizione minerale indotta.

Prima prova di deposizione minerale indotta			Seconda prova di deposizione minerale indotta		
Periodo di deposizione (in giorni)	Campioni	Foto	Periodo di deposizione (in giorni)	Campioni	Foto
7g	W2-1		4g	W1-2	
14g	W4-1		8g	W5-2	
21g	W7-1		12g	W7-2	
28g	W12-1		16g	W12-2	

Dalle foto relative al primo esperimento di deposizione minerale indotta è stato osservato uno strato di deposito omogeneo e compatto. In Tabella (4.1) è possibile osservare come, per ogni provino

estratto dopo un diverso periodo di tempo, il rivestimento ricopre interamente tutta la superficie esposta, senza lasciare zone scoperte di metallo.

Lo strato minerale appare privo di evidenti difetti, come crepe o danneggiamenti, e rivela delle strutture ramificate visibili anche ad occhio nudo sia per i provini estratti dopo una settimana sia per quelli estratti dopo un periodo di deposizione più lungo.

Dalle foto relative al secondo esperimento di deposizione minerale indotta è stato osservato uno strato di deposito con caratteristiche diverse a seconda del tempo di permanenza in deposizione minerale. In Tabella (4.1) è possibile osservare come lo strato di carbonato ottenuto sul campione W1-2 sia particolarmente simile al deposito ottenuto su provino W1-1, ossia privo di evidenti difetti.

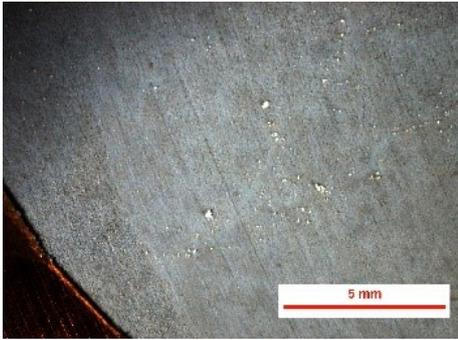
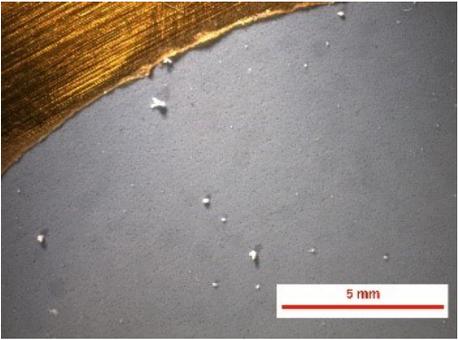
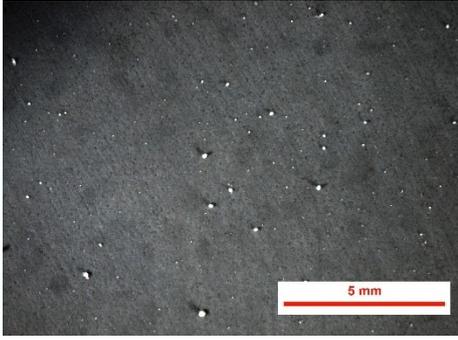
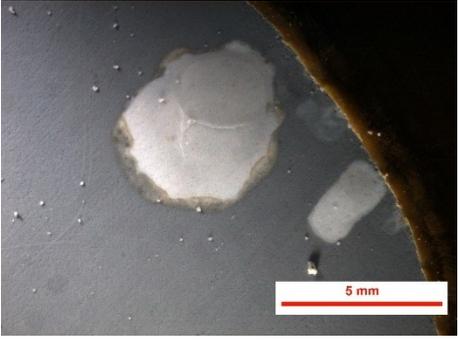
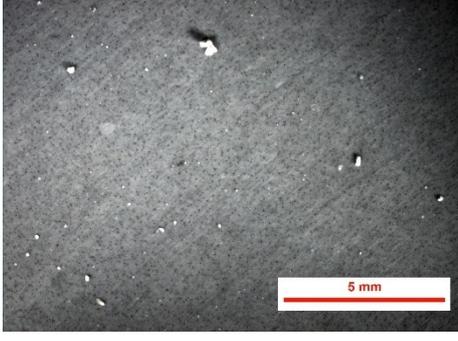
In W5-2, ossia il primo provino estratto dopo la variazione di potenziale nella seconda prova, è invece possibile notare la presenza di un rivestimento con delle imperfezioni, date da zone dove lo strato di deposito si è distaccato dalla superficie metallica.

I provini W7-2 e W12-2, estratti rispettivamente dopo 12 e 16 giorni durante il secondo esperimento di deposizione, hanno presentato uno strato minerale disomogeneo e danneggiato, con zone circolari di metallo scoperto.

Dopo aver asciugato i provini con aria calda ed averli fotografati su carta millimetrata, ciascun campione è stato studiato al macroscopio per osservare le caratteristiche del deposito di carbonato a tre diversi livelli di ingrandimento, ossia 6.4x, 16x e 32x.

In Tabella (4.2) è possibile osservare alcune delle foto ottenute con un macroscopio Wild Heerbrugg M420 ed una fotocamera Leica DFC320, realizzate con un ingrandimento 6.3x.

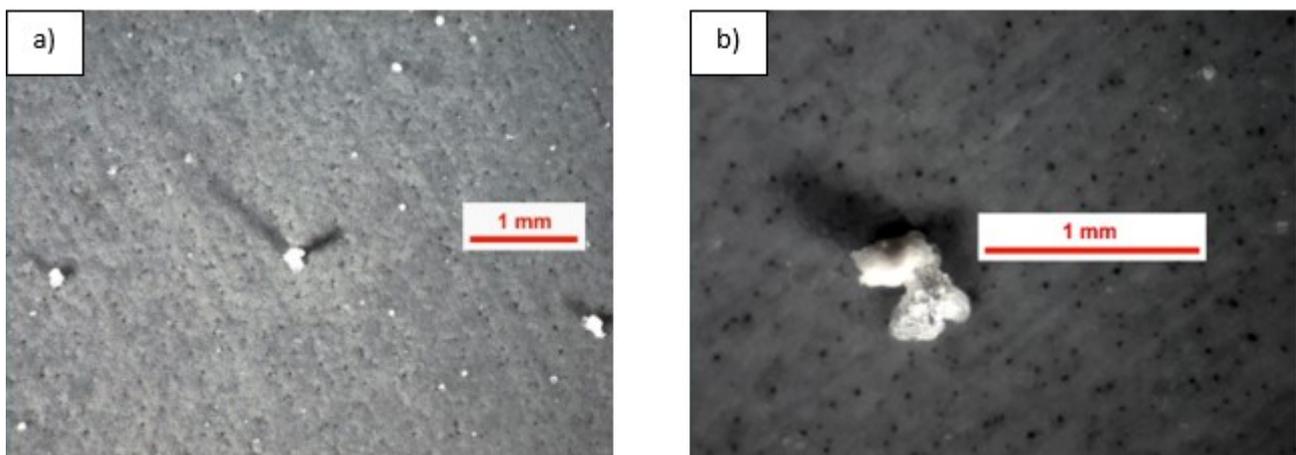
**Tabella 4.2** Foto dei provini più rappresentativi per ognuna delle terne estratte durante sia la prima che la seconda prova di deposizione minerale indotta con ingrandimento 6.3x.

Prima prova di deposizione minerale indotta		Seconda prova di deposizione minerale indotta	
Campioni	Foto	Campioni	Foto
W2-1		W1-2	
W4-1		W5-2	
W7-1		W7-2	
W12-1		W12-2	

Nella prima colonna di foto in Tabella (4.2) è possibile osservare il deposito sui provini estratti durante la prima prova di deposizione minerale indotta, per tali campioni è stato notato un progressivo aumento di compattezza dello strato minerale.

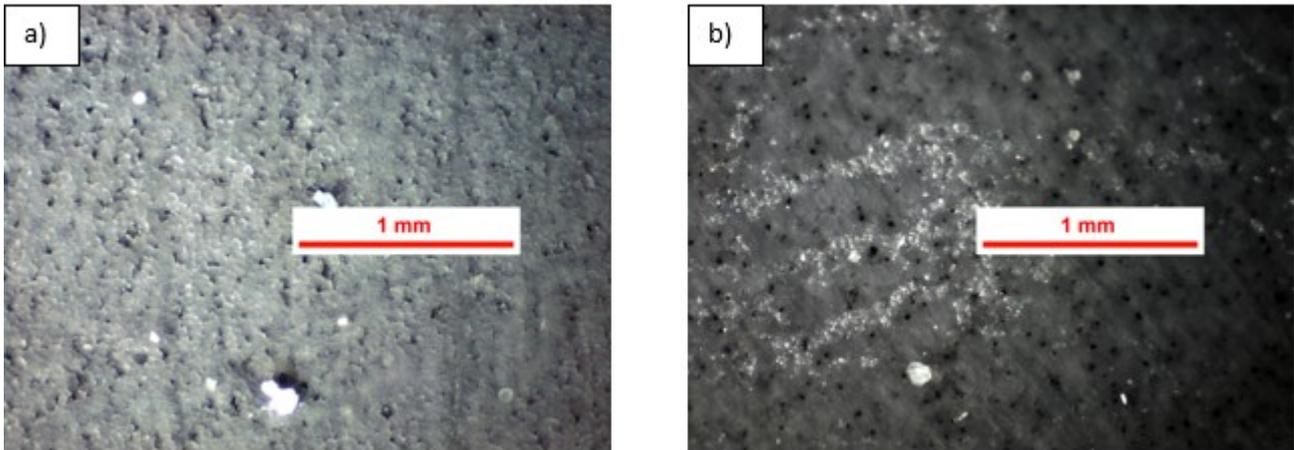
Il rivestimento in carbonato sul provino W1-1, estratto dopo 7 giorni di deposizione, presenta una morfologia particellare-globulare con strutture ramificate che sono state osservate anche nel resto dei provini.

Queste strutture ramificate sono mostrate sia nella foto del provino W4-1, realizzata con un ingrandimento 16x, sia nella foto del provino W12-1, realizzata con un ingrandimento 32x, come mostrato in Figura (4.7).



**Figura 4.7** a) Foto del provino W4-1 realizzata con un ingrandimento 16x in cui sono evidenti delle strutture ramificate in tutta la superficie; b) foto del provino W12-1 realizzata con un ingrandimento 32x in cui viene mostrato le ramificazioni nel particolare.

In Figura (4.8) sono presenti le foto realizzate con un ingrandimento 32x di W1-1, estratto dopo 21 giorni, e W12-1 in cui è possibile notare un aumento della compattezza ed una progressiva riduzione della porosità.



**Figura 4.8** a) Foto del provino W1-1 realizzata con un ingrandimento 32x in cui è evidente l'elevata porosità del deposito; b) foto del provino W12-1 realizzata con un ingrandimento 32x in cui viene mostrata in dettaglio la compattezza del deposito minerale.

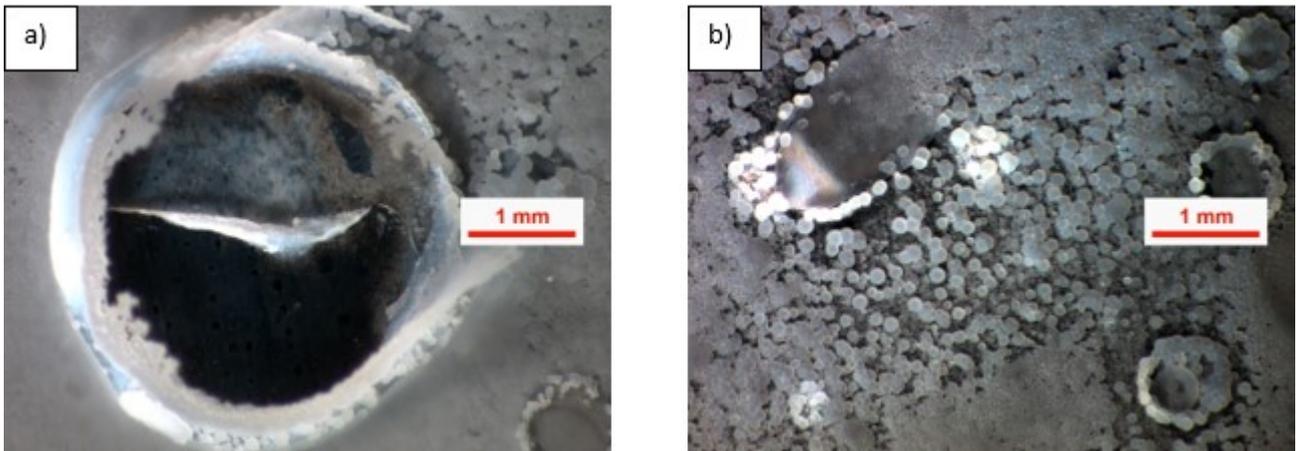
Nella seconda colonna di foto in Tabella (4.2) è mostrato il deposito presente sui provini estratti durante la seconda prova di deposizione minerale indotta, in cui è stata estratta una terna di campioni ogni quattro giorni. Tali campioni hanno presentato caratteristiche del rivestimento calcareo ben diverse da quelle ottenute nella prima prova di deposizione.

Nella foto di W1-2, realizzata con un ingrandimento 6.3x, è possibile osservare un deposito senza particolari difetti e strutture ramificate su tutta la superficie.

L'immagine in Tabella (4.2) che ritrae il provino W4-2, ossia uno dei primi campioni estratti dopo aver cambiato il potenziale di protezione da -0,925 V vs SCE a -1,000 V vs SCE, mostra come il deposito si sia distaccato meccanicamente dalla superficie metallica in alcune zone, probabilmente a causa dell'idrogeno molecolare che si è prodotto all'interfaccia metallica.

Il deposito minerale della seconda prova di deposizione minerale ottenuto sui provini estratti dopo 12 e 16 giorni, ossia W7-2 e W12-2, si presenta molto danneggiato. Dalle foto in tabella è evidente come su tali provini lo strato di carbonato sia assente in alcune porzioni di superficie, mentre in altre sia disomogeneo e con evidenti crepe.

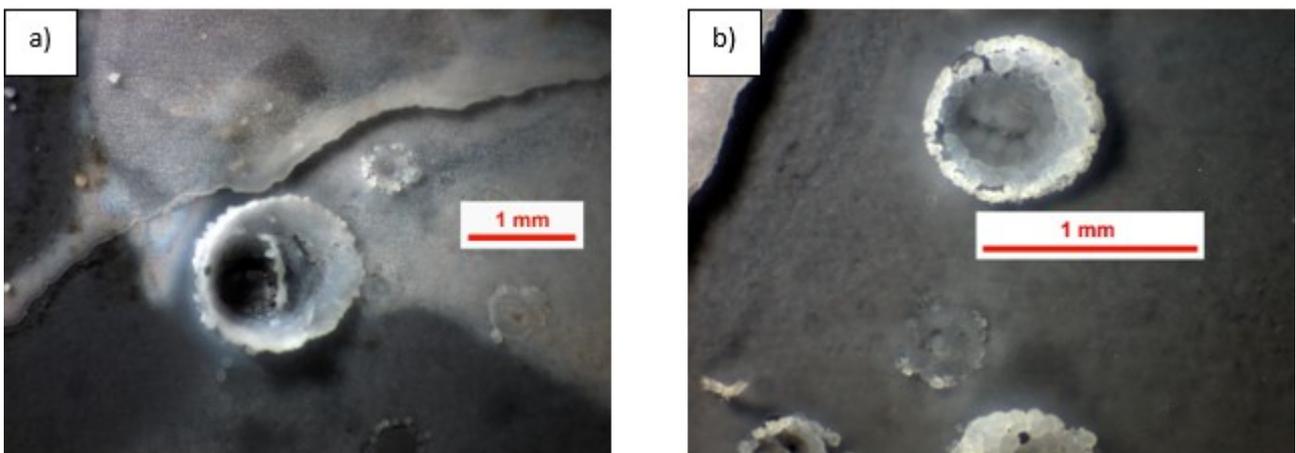
Le foto presenti in Figura (4.9) del provino W7-2, realizzate con un ingrandimento 32x, evidenziano come il deposito minerale ottenuto dopo 12 giorni di deposizione sia caratterizzato da una morfologia particellare-globulare. Sono stati inoltre osservati dei crateri in cui il metallo è scoperto nella parte centrale, mentre i bordi di geometria circolare sono costituiti da carbonato di calcio. Tali difetti possono derivare dalla formazione all'interfaccia metallica di idrogeno molecolare, che può aver causato anche i danni presenti sugli altri provini estratti dopo la variazione del potenziale a 96h.



**Figura 4.9** a) Foto del provino W12-2 realizzata con un ingrandimento 32x in cui è mostrato in dettaglio uno dei crateri presenti sul deposito; b) foto del provino W12-1 realizzata con un ingrandimento 16x in cui viene mostrata in dettaglio la scarsa compattezza e la morfologia particellare del deposito minerale.

In Figura (4.10) sono rappresentate le foto di W12-2 a due diversi ingrandimenti, ossia 32x e 16x. Anche per W12-2 è possibile osservare un deposito molto disomogeneo e danneggiato.

Sulla superficie del rivestimento in carbonato sono presenti le medesime strutture a cratere descritte in precedenza su W7-2. Tali difetti sono particolarmente importanti poiché lasciano il materiale metallico scoperto all'ambiente corrosivo in cui si trova, senza comportare alcun effetto protettivo.



**Figura 4.10** a) e b) Foto del provino W7-2 realizzata con un ingrandimento 16x e 32x in cui è mostrata in dettaglio la geometria concava dei crateri presenti sul deposito.

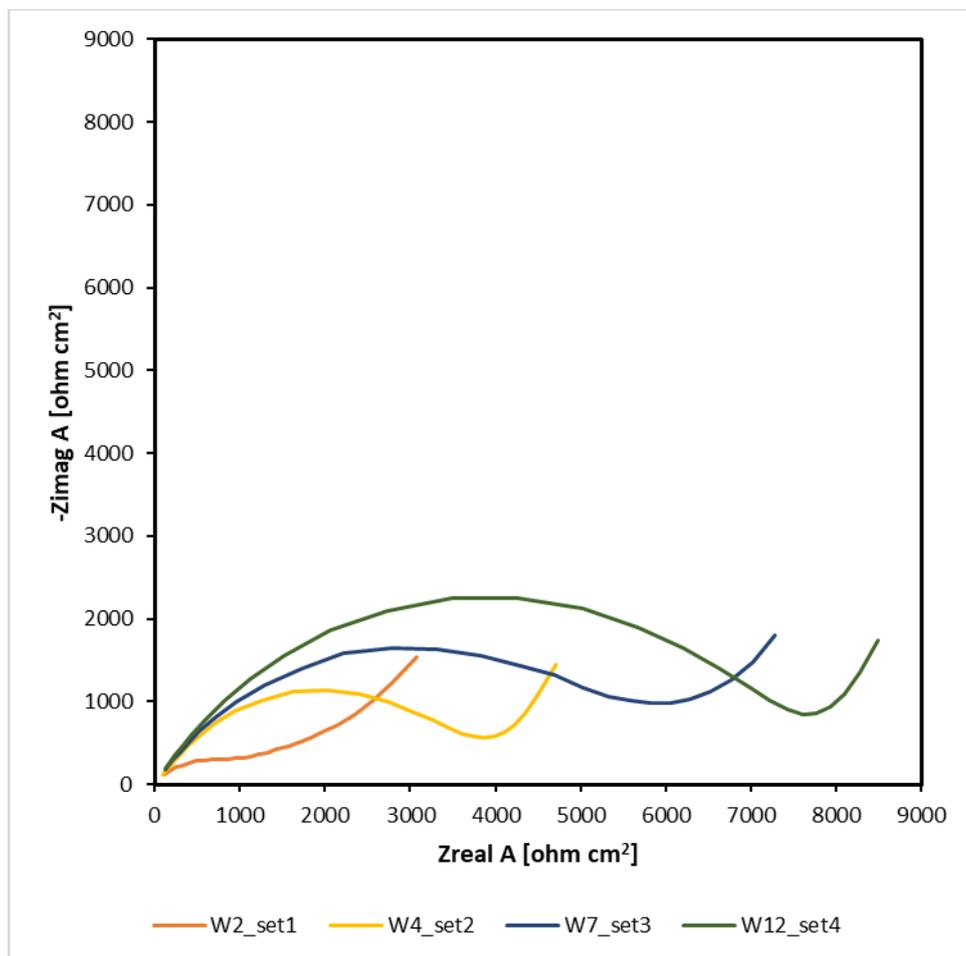
## 4.5 MISURE DI IMPEDENZA ELETTROCHIMICA (EIS) E RESISTIVITÀ DEI PORI

Dopo che i provini sono stati fotografati al microscopio, sono state effettuate le misure di impedenza elettrochimica (EIS). Tale prova è stata effettuata per ogni terna di campioni, sia della prima che della

seconda prova di deposizione minerale indotta, per poter valutare il grado di protezione offerto contro la corrosione dal rivestimento in carbonato.

Attraverso le misure di impedenza è stato possibile ricavare il diagramma di Nyquist delle due prove di deposizione minerale, necessario per risolvere il circuito equivalente R(RQ), associato al deposito minerale, e ricavare il valore della resistività dei pori, dunque informazioni sulla compattezza dello strato di carbonato.

In Figura (4.11) è possibile osservare il diagramma di Nyquist relativo ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la prima prova di deposizione minerale. Tale prova è durata 28 giorni totali ed è stata estratta una terna ogni sette giorni.



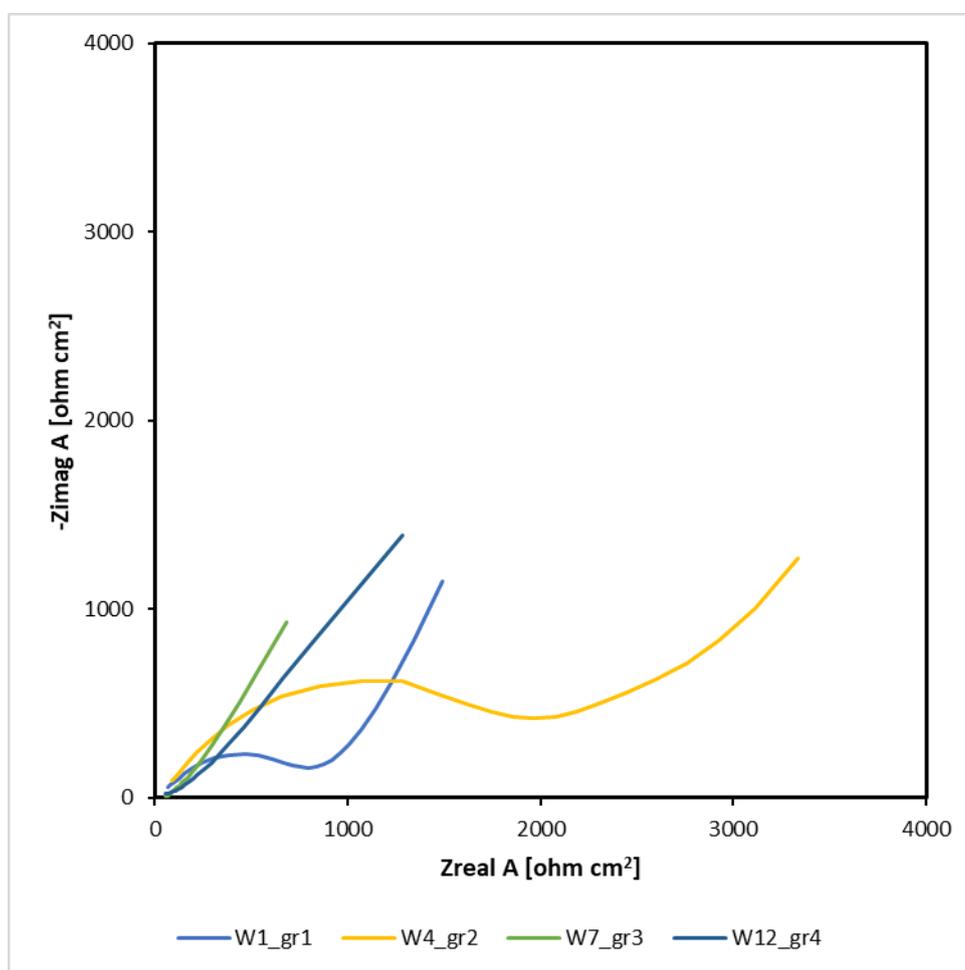
**Figura 4.11** Diagramma di Nyquist relativo ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la prima prova di deposizione minerale.

Nel primo esperimento si è potuto osservare un deposito omogeneo sulle superfici di tutti i provini. Il periodo di deposizione è stato sufficiente affinché tutti i campioni fossero ricoperti senza presentare zone esenti da rivestimento.

Dal diagramma di Nyquist in figura è possibile notare come vi siano semicirconferenze più o meno ampie per i diversi campioni. È evidente come l'ampiezza della semicirconferenza tende ad aumentare man mano che il tempo di permanenza in polarizzazione catodica dei provini aumenta.

Ciò significa che lo strato di deposito calcareo nel tempo si evolve in modo tale da aumentare l'impedenza di superficie, decretando di conseguenza una riduzione della cinetica del processo corrosivo.

In Figura (4.12) è possibile osservare il diagramma di Nyquist relativo ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la seconda prova di deposizione minerale. Tale prova è durata 16 giorni totali ed è stata estratta una terna ogni quattro giorni. Il potenziale è stato diminuito da -0,925V vs SCE a -1,000V vs SCE dopo 96h.



**Figura 4.12** Diagramma di Nyquist relativo ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la seconda prova di deposizione minerale.

In Figura (4.12) è possibile osservare come la curva di impedenza relativa al provino W1-2, segua con buona approssimazione la curva di impedenza del provino W1-1, estratto dopo sette giorni durante il primo esperimento di deposizione minerale. Il fatto di avere delle curve con

semicirconferenze simili sia nel primo che nel secondo esperimento per la prima terna estratta può essere giustificato dal fatto che, dopo 96h, si è formato uno strato di deposito ben omogeneo sulla superficie metallica.

Dai provini estratti dopo aver ridotto il potenziale sono stati ottenuti risultati ben diversi rispetto a quelli messi in evidenza dal primo esperimento. Dal diagramma di Nyquist della seconda prova di deposizione viene mostrato come la semicirconferenza delle curve di impedenza dei provini estratti dopo i primi quattro giorni si è progressivamente ridotta in ampiezza.

Il mancato aumento dell'impedenza di superficie, ottenuto soprattutto nei provini analizzati dopo 12 e 16 giorni di deposizione, può essere associato a fenomeni di danneggiamento del deposito che hanno impedito la riduzione della cinetica del processo corrosivo, come osservato al macroscopio.

Dai diagrammi di Nyquist osservati in precedenza è stato ottenuto, soprattutto dalla prima prova di deposizione minerale indotta, un aumento dell'impedenza di superficie, sottolineando di conseguenza una riduzione della cinetica del processo corrosivo. Per tale motivo le curve ottenute dalle misure di impedenza elettrochimica (EIS) sono state poi impiegate per calcolare la resistenza al passaggio di corrente elettrica associata ai pori presenti su ciascun deposito, dunque il grado di protezione alla corrosione del rivestimento. È difatti evidente come all'aumentare della resistenza dei pori del deposito si riduce la superficie metallica esposta all'ambiente corrosivo, e si ottiene un aumento di compattezza dello strato di carbonato.

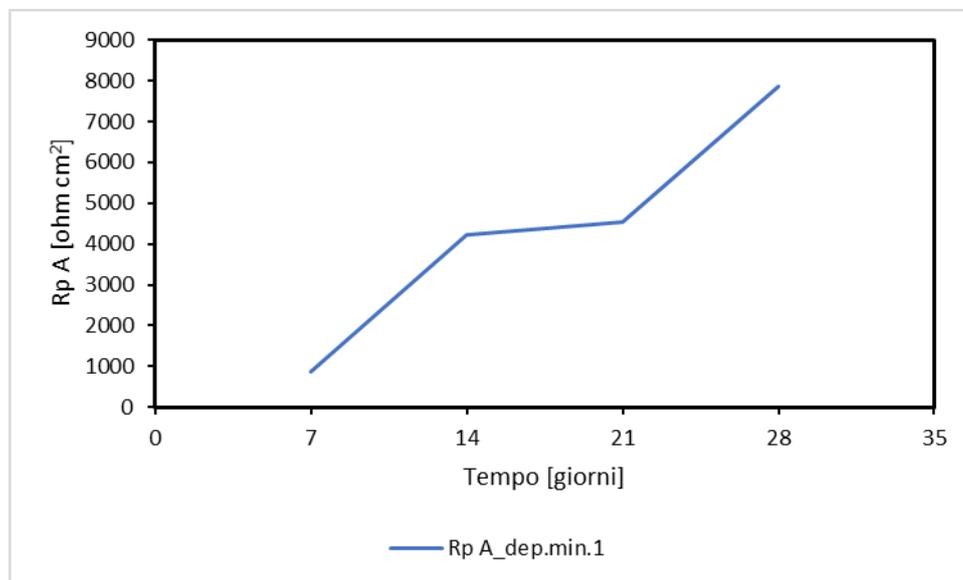
Attraverso questa analisi si vuole quindi dimostrare che i risultati delle misure di impedenza elettrochimica (EIS) possono derivare da una progressiva riduzione nel tempo della porosità del deposito minerale.

Il deposito minerale è stato associato ad un circuito equivalente R(RQ) in quanto le misure di impedenza elettrochimica si sono fermate ad una frequenza di 1 Hz, per cui è stato considerato un circuito costituito da una resistenza elettrolitica attiva,  $R_s$ , in serie con la combinazione parallela di un elemento di fase costante (CPE), ossia il carbonato, ed una resistenza  $R_{\text{pori}}$ , ossia i pori del deposito.

Attraverso il fitting delle curve di impedenza è stato quindi possibile ottenere la risoluzione del circuito equivalente e di conseguenza il valore della resistenza,  $R_{\text{pori}}$ , con cui è stata poi calcolata la resistività dei pori dello strato di carbonato.

In Figura (4.13) è possibile osservare l'andamento nel tempo della resistività media dei pori per ogni terna di provini estratti durante la prima prova di deposizione minerale indotta. Per ottenere tale curva è stato inizialmente ricavato il valore di resistività dei pori del deposito di ogni provino e,

successivamente, calcolato il valore medio per ogni terna di campioni. È stato scelto questo metodo per fornire dei dati che potessero rappresentare il comportamento globale di tutti e tre i provini estratti dopo ogni settimana. Nella prima prova di deposizione è stato mantenuto costante il potenziale di protezione a  $-0,925\text{ V vs SCE}$  ed è stata estratta una terna di provini ogni sette giorni.



**Figura 4.13** Andamento della resistività media dei pori presenti sui provini estratti durante la prima prova di deposizione minerale indotta.

In Figura (4.13) è possibile osservare come l'andamento della resistività dei pori sia progressivamente crescente man mano che aumenta il tempo di deposizione minerale.

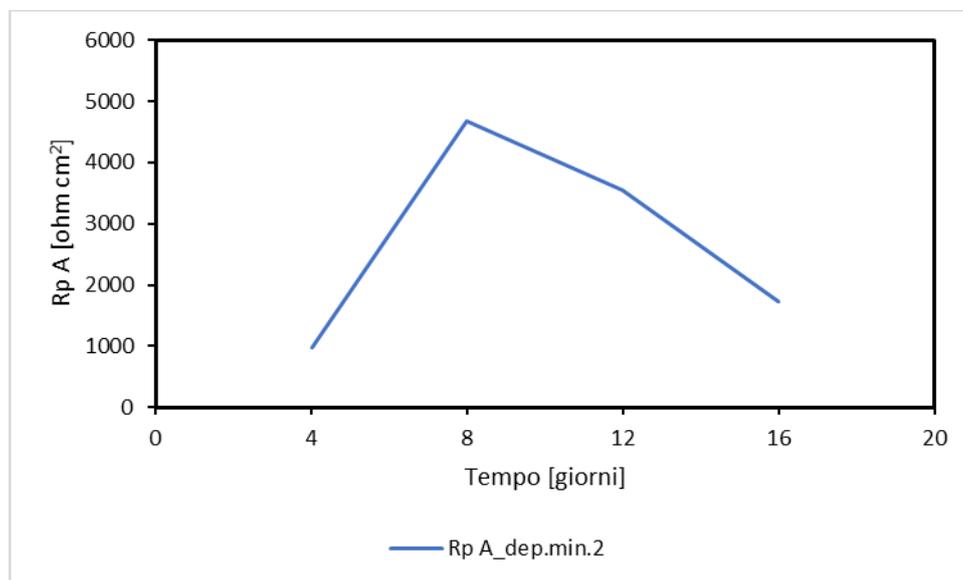
L'aumento della resistività dei pori del deposito nel tempo può essere associato ad una progressiva riduzione della superficie metallica esposta. Tale comportamento suggerisce un aumento della compattezza del rivestimento, come mostrato in figura dalle immagini ottenute al microscopio.

La presenza di uno strato sempre più compatto è anche sostenuta dalle curve ottenute durante le misure di impedenza elettrochimica (EIS) della prima prova di deposizione minerale, in cui l'ampiezza della semicirconferenza tende ad aumentare man mano che il tempo di permanenza in polarizzazione catodica aumenta.

Nella seconda prova di deposizione indotta è stata estratta una terna di campioni ogni quattro giorni ed è stato portato il potenziale di protezione da  $-1,000\text{ V vs SCE}$  a  $-0,925\text{ V vs SCE}$  dopo 96h, per tentare di accelerare il processo di deposizione stesso.

In Figura (4.14) è possibile osservare l'andamento nel tempo della resistività media dei pori per ogni terna di provini estratti. Nella seconda prova di deposizione minerale è stato deciso di considerare solo quei campioni le cui curve di impedenza elettrochimica (EIS) presentassero una

semicirconfenza utile per il fitting. Alcuni provini, soprattutto tra quelli estratti dopo 12 e 16 giorni, non sono stati difatti considerati poiché, a causa del deposito particolarmente danneggiato, le curve di impedenza elettrochimica (EIS) non hanno permesso il fitting.



**Figura 4.14** Andamento della resistività media dei pori presenti sui provini estratti durante la seconda prova di deposizione minerale indotta.

In Figura (4.14) è possibile osservare un andamento della resistività media dei pori ben diverso da quello ottenuto dalla prima prova di deposizione minerale indotta. Nella seconda prova di deposizione l'andamento cresce difatti fino a 12 giorni, per poi subire una flessione e decrescere fino alla fine dell'esperimento.

Tale comportamento può essere associato alla formazione di un deposito particolarmente disomogeneo e disuniforme, dove possono esser presenti zone in cui la superficie metallica è esposta all'ambiente corrosivo senza alcun tipo di rivestimento protettivo.

La presenza di uno strato calcareo danneggiato può essere sostenuta dalle foto realizzate al macroscopio, dove sono mostrati dei crateri in cui il metallo è completamente scoperto nella parte centrale, mentre i bordi di geometria circolare sono costituiti da carbonato di calcio.

La notevole riduzione della superficie con deposito potrebbe esser quindi dovuta alla formazione di idrogeno molecolare che nel corso della seconda prova di deposizione minerale è stato prodotto tra il metallo e il rivestimento, causando la rottura meccanica dello strato di carbonato, come è possibile osservare nelle foto di W7-2 e W12-2.

## 4.6 POLARIZZAZIONI POTENZIODINAMICHE (PD)

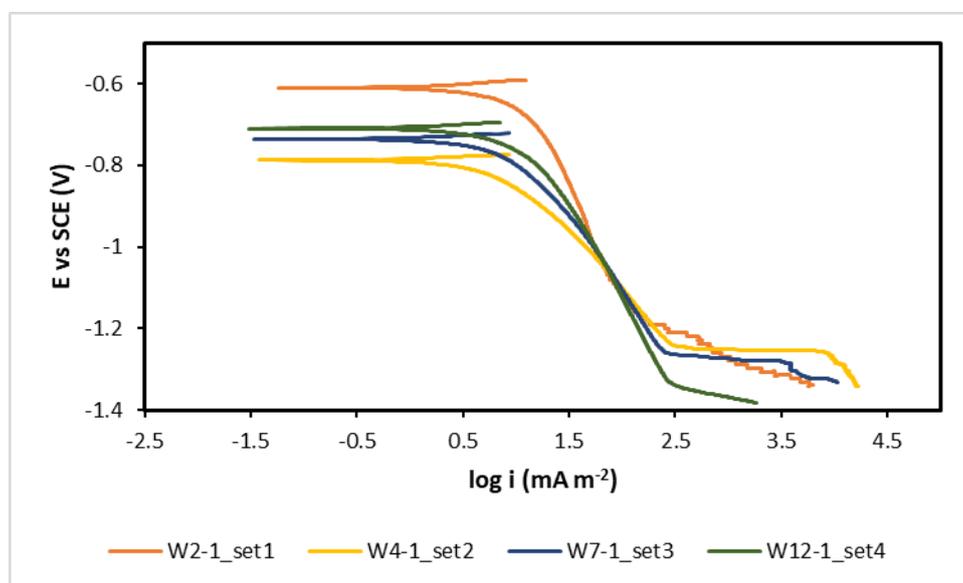
Dopo aver realizzato le misure di impedenza (EIS), con la stessa cella elettrochimica, sono state ottenute le curve di polarizzazione catodica per ciascun provino.

Le prove di polarizzazione potenziodinamiche (PD) sono state realizzate sia sui provini del primo che del secondo esperimento di deposizione minerale. Tali prove sono state effettuate per osservare la variazione della corrente di diffusione dell'ossigeno. Il deposito si comporta difatti come una barriera tra l'elettrolita e la superficie metallica causando la limitazione della reazione di riduzione dell'ossigeno e, di conseguenza, una riduzione della corrente di diffusione dell'ossigeno.

È stato necessario correggere le curve di polarizzazione catodica attraverso delle misure di impedenza ottenute in precedenti studi e alle medesime condizioni dell'esperimento, poiché le misure di impedenza elettrochimica (EIS) sono state realizzate in un intervallo di frequenze racchiuso tra 100kHz e 1 Hz per non danneggiare il deposito calcareo.

La prima prova di deposizione minerale è durata 28 giorni totali ed è stata estratta una terna ogni sette giorni, mentre il potenziale è rimasto costante a -0,925 V vs SCE.

In Figura (4.15) è possibile osservare le curve di polarizzazione catodica relative ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la prima prova di deposizione.



**Figura 4.15** Curve di polarizzazione catodica relative ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la prima prova di deposizione minerale indotta.

Dalle curve di polarizzazione catodica presenti in Figura (4.15) è possibile osservare come non sia presente un evidente riduzione in modulo della corrente di diffusione dell'ossigeno. La curva relativa

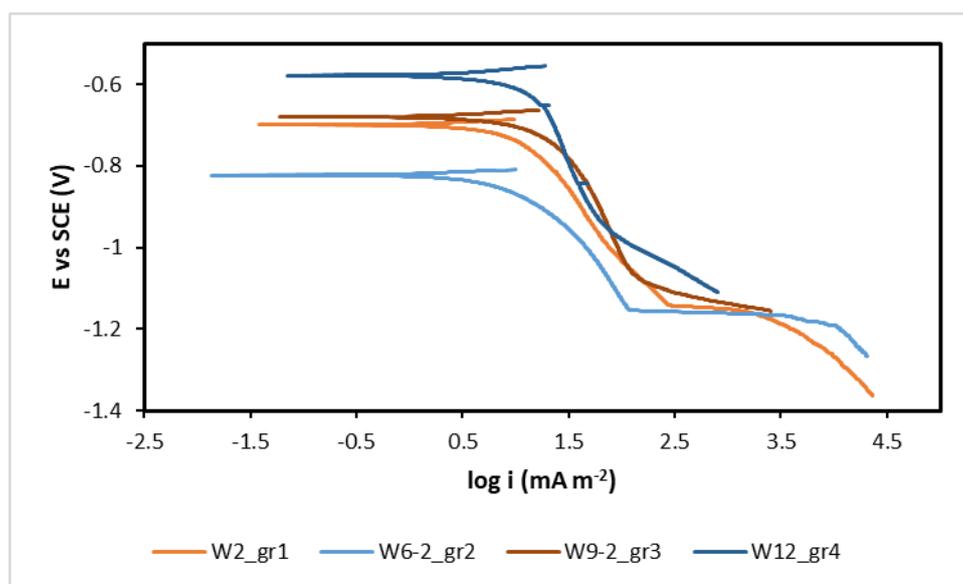
al provino W2-1, estratto dopo una settimana, segue un andamento simile a quello ottenuto dai provini W4-1, W7-1 e W12-1, estratti rispettivamente dopo due, tre e quattro settimane.

Tale risultato può essere associato ad un mancato accrescimento dello strato di carbonato sulla superficie metallica nel corso del periodo di deposizione minerale.

L'assenza di un progressivo aumento del rivestimento calcareo nel corso dei 28 giorni è messa in evidenza anche dai dati ottenuti durante il monitoraggio della cella elettrolitica a più elettrodi impiegata per la prima prova di deposizione, in cui la densità di corrente smette di diminuire in modulo dopo 100h per raggiungere poi un valore pressoché stazionario.

La seconda prova è durata 16 giorni totali ed è stata estratta una terna ogni quattro giorni, passando da -0,925V vs SCE a -1,000V vs SCE dopo 96h, per tentare di accelerare la produzione di deposito.

In Figura (4.16) è possibile osservare le curve di polarizzazione catodica relative ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la seconda prova di deposizione.



**Figura 4.16** Curve di polarizzazione catodica relative ai provini più rappresentativi per ciascuna delle quattro terne estratte durante la seconda prova di deposizione minerale indotta.

Le curve di polarizzazione catodica presenti in figura (4.16) mostrano come al variare del tempo di deposizione i provini estratti durante la seconda prova presentino comportamenti diversi.

Dalle curve dei provini W2-2 e W6-2, estratti rispettivamente dopo quattro e otto giorni, è evidente una riduzione in modulo della densità di corrente di diffusione dell'ossigeno. Tale fenomeno può essere associato ad un aumento del grado di ricoprimento del deposito calcareo sulla superficie metallica dopo che è stato portato il potenziale di protezione da -1,000V vs SCE a -0,925V vs SCE.

Per i provini W9-2 e W12-2, estratti rispettivamente dopo 12 e 16 giorni, è stato ottenuto un aumento della densità di corrente di diffusione dell'ossigeno rispetto i primi campioni estratti, ossia W2-2 e W6-2. Tale comportamento può essere associato alla presenza di un rivestimento non particolarmente omogeneo e compatto.

La mancanza di un aumento del grado di ricoprimento del deposito sui provini estratti dopo 12 giorni e 16 giorni è messa in evidenza anche dalle immagini realizzate al microscopio, in cui sono visibili difetti e crateri dello strato calcareo.

## 5 CONCLUSIONI

---

La sperimentazione è stata svolta per determinare le condizioni più favorevoli all'aumento del grado di ricoprimento dello strato di carbonato sulla superficie di acciaio per deposizione minerale indotta per via elettrochimica.

Lo studio è stato suddiviso in due diversi esperimenti di deposizione, in cui è stata impiegata la medesima cella elettrochimica a più elettrodi di lavoro. Le terne di provini sono state periodicamente estratte per fotografare il deposito calcareo al microscopio con tre diversi ingrandimenti, ossia 6.3x, 16x e 32x. Successivamente, sono state effettuate le prove di polarizzazione potenziodinamica, PD, e le misure di impedenza elettrochimica EIS, in acqua di mare naturale a temperatura ambiente e pH neutro.

Nella prima prova di deposizione minerale indotta è stata estratta una terna di campioni ogni settimana, per una durata complessiva di 28 giorni, ed è stato impostato un potenziale costante di  $-0,925V$  vs SCE.

Durante la prima prova di deposizione è stata osservata una progressiva riduzione in modulo della densità di corrente nelle prime 100h, fino a raggiungere un valore pressoché costante per il resto della prova. Tale fenomeno è stato associato ad un deposito particolarmente omogeneo, la cui crescita è avvenuta soprattutto nei primi quattro giorni. La presenza di uno strato di deposito uniforme sull'intera superficie metallica è stata messa in evidenza dalle immagini ottenute al microscopio, che hanno anche mostrato un aumento di compattezza dello strato di carbonato tra i provini estratti dopo la prima settimana e quelli estratti dopo 28 giorni. Con le misure di impedenza elettrochimica, EIS, è stato osservato un progressivo aumento dell'impedenza di superficie, all'aumentare del tempo di deposizione. Tale comportamento può esser dovuto all'aumento del grado di ricoprimento del deposito, mostrato anche attraverso l'aumento della resistività associata ai pori del rivestimento calcareo stesso. Nonostante il deposito sia aumentato in compattezza, le curve ottenute dalla prova di polarizzazione potenziodinamica, PD, non hanno mostrato alcuna riduzione in modulo della densità di corrente di diffusione dell'ossigeno all'aumentare del tempo di deposizione.

Nella seconda prova di deposizione minerale indotta è stata estratta una terna di campioni ogni quattro giorni, per una durata complessiva di 16 giorni, ed è stato diminuito il potenziale da  $-0,925V$  vs SCE a  $-1,000V$  vs SCE dopo 96h per tentare di accelerare la deposizione stessa.

Durante la seconda prova di deposizione è stata osservata una progressiva riduzione del valore in modulo della densità di corrente nelle prime 75h, con dei picchi tra le 144h e le 336h. Tale fenomeno è stato associato alla produzione di idrogeno molecolare, che si è accumulato all'interfaccia metallica

e progressivamente ha portato al distacco meccanico del deposito calcareo. Dall'andamento della densità di corrente di ciascun campione è stato osservato poi come W7-2 e W12-2 presentassero evidenti picchi tra le 144h e le 336h. L'analisi al microscopio ha evidenziato come i provini estratti dopo aver ridotto il potenziale, soprattutto dopo 12 e 16 giorni di deposizione, fossero caratterizzati da un rivestimento minerale evidentemente danneggiato da veri e propri crateri, possibilmente causati dalla produzione di idrogeno.

Dalle misure di impedenza elettrochimica, EIS, è stato mostrato un aumento dell'impedenza di superficie tra i campioni estratti dopo quattro e otto giorni, ma per i provini successivamente estratti è stata evidenziata una notevole riduzione dell'impedenza, a causa degli evidenti danni sul deposito. L'andamento della resistività associata ai pori dello strato di carbonato ha poi sottolineato come i campioni estratti durante la seconda prova di deposizione, dopo 144h, fossero caratterizzati da un deposito poco compatto a causa dei difetti prodotti dall'idrogeno. La prova di polarizzazione potenziodinamica, PD, ha mostrato dunque come i provini estratti subito dopo aver ridotto il potenziale abbiano manifestato una riduzione in modulo della densità di corrente di diffusione dell'ossigeno, che è successivamente aumentata per i provini estratti a 12 e 16 giorni di deposizione.

## 6 BIBLIOGRAFIA

---

- [1] T. Bellezze, *Dispense del corso di corrosione e protezione dei materiali*, 2019.
- [2] W. S. Tait, An introduction to electrochemical corrosion testing for practicing engineers and scientists.
- [3] S. Bellani, *Caratterizzazione chimico-fisica dell'interfase tra polimeri semiconduttori ed elettroliti saliniper applicazioni energetiche e in campo biologico*.
- [4] S. Rosmarini, *Studio della protezione catodica per un sistema che simula gli interstizi su condotte sottomarine*.
- [5] Y. Yang, J. D. Scantelbury e E. V. Koroleva, «A study of calcareous deposits on cathodically protected mild steel in artificial seawater,» *Metals*, vol. 5, pp. 439-456, 5 2015.
- [6] L. Lazzari e P. Pedefferri, *Protezione catodica*, Milano: McGraw-Hill, 2000.
- [7] S.-H. Lin e S. C. Dexter, «Effects of temperature and magnesium ions of calcareous deposition,» *Corrosion Science*, vol. 44, n. 9, pp. 615-622, Settembre 1988.
- [8] A. Andrew, «Calcite vs Aragonite,» ThoughtCo, [Online]. Available: [thoughtco.com/calcite-vs-aragonite-1440962](http://thoughtco.com/calcite-vs-aragonite-1440962). [Consultato il giorno 27 Agosto 2020].
- [9] R. Humble, «Cathodic Protection of Steel in Sea Water With Magnesium Anodes,» *Corrosion*, pp. 358-370, 4 1948.
- [10] V. Pirogov, Y. Kuz'min e A. Zhuk, «Resistance of the cathode deposit as a parameter in the calculation of the cathodic protection of ships,» *Protection of Metals*, vol. 9, pp. 286-288, 9 1973.