

POLITECNICO DI MILANO

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "G. Natta"

Laurea in Ingegneria dei Materiali



**EFFETTO DELLA CORRENTE ALTERNATA
SULL'INNESCO E SULLA PROPAGAZIONE DELLA
CORROSIONE DEI MATERIALI A
COMPORTAMENTO ATTIVO-PASSIVO**

Relatore: Prof. Marco ORMELLESE

Correlatore: Ing. Andrea BRENNNA

Marco PARENTI

Matr. 725566

Anno Accademico 2009-2010

Ai miei genitori...

Indice

Introduzione	pag. 1
Capitolo 1 – Corrosione da corrente alternata	pag. 3
1.1 DEFINIZIONI	pag. 3
1.2 INTERFERENZA DA CORRENTE CONTINUA (CC)	pag. 4
1.2.1 Interferenza stazionaria	pag. 4
1.2.2 Interferenza non stazionaria	pag. 5
1.3 INTERFERENZA DA CORRENTE ALTERNATA (CA)	pag. 7
1.3.1 Interferenza per conduzione	pag. 7
1.3.2 Interferenza per induzione magnetica	pag. 8
1.4 PARAMETRI CARATTERISTICI DELLA CORROSIONE INDOTTA DA CA	pag. 9
1.4.1 Densità di corrente alternata	pag. 10
1.4.2 Rapporto tra densità di CA e CC	pag. 12
1.4.3 Tensione della corrente alternata (V_{CA})	pag. 13
1.3.2 Effetto della frequenza della CA	pag. 14
1.5 MECCANISMO DI CORROSIONE	pag. 16
1.5.1 Effetto del semiperiodo anodico e catodico	pag. 16
1.5.2 Composizione del terreno	pag. 16
1.5.3 Modelli matematici ed elettrici	pag. 17
1.5.4 Variazione del potenziale in presenza di CA	pag. 19
1.6 MORFOLOGIA DELLA CORROSIONE DA CA	pag. 20
1.6.1 Influenza della dimensione di un difetto in presenza di CA	pag. 22

Capitolo 2 – Materiali a comportamento attivo-passivo pag. 26

2.1 MECCANISMO DI FORMAZIONE DELLO STRATO PASSIVO pag. 27

**2.2 CARATTERISTICA ANODICA DEI MATERIALI
ATTIVO-PASSIVI pag. 28**

2.3 PARAMETRI CHE DEFINISCONO LA PASSIVITÀ pag. 30

2.4 LA CORROSIONE DEI MATERIALI ATTIVO-PASSIVI pag. 30

2.4.1 La corrosione per pitting pag. 31

2.4.1.1 *Innesco e propagazione del pitting* pag. 32

2.5 ACCIAI INOSSIDABILI pag. 34

2.5.1 Tipologie di acciai inossidabili pag. 36

2.5.2 Indice di resistenza al pitting (P.R.E.N.) pag. 38

2.5.3 Effetto di sostanze anioniche sulle curve caratteristiche pag. 40

2.5.4 Effetto dei solfati pag. 43

2.6 ACCIAIO AL CARBONIO IN AMBIENTE ALCALINO pag. 45

Capitolo 3 – Metodologia sperimentale pag. 46

3.1 PROVE DI ESPOSIZIONE A LUNGO TERMINE pag. 47

3.1.1 Materiali utilizzati pag. 47

3.1.2 Condizioni di prova pag. 48

3.1.3 Circuito elettrico pag. 49

3.1.4 Monitoraggio pag. 50

3.2 PROVE DI POLARIZZAZIONE ANODICA pag. 51

3.2.1 Materiali utilizzati pag. 53

3.2.2 Cella e soluzione di prova pag. 53

3.2.3 Condizioni di prova pag. 55

3.2.4 Circuito elettrico pag. 56

3.2.5 Monitoraggio pag. 58

3.3	PROVE DI ACQUISIZIONE DEL POTENZIALE AD ALTA FREQUENZA	pag. 59
3.3.1	Materiali utilizzati	pag. 59
3.3.2	Condizioni di prova	pag. 60
3.3.3	Apparato sperimentale	pag. 60
3.4	PROVE ACCELERATE DI CORROSIONE	pag. 61
3.4.1	Materiali utilizzati	pag. 61
3.4.2	Condizioni di prova	pag. 62
3.4.3	Monitoraggio	pag. 64
 Capitolo 4 – Risultati sperimentali		pag. 66
4.1	PROVE DI ESPOSIZIONE A LUNGO TERMINE	pag. 66
4.1.1	AISI 304: misure di potenziale in presenza di CA	pag. 67
4.1.2	AISI 316: misure di potenziale in presenza di CA	pag. 70
4.2	PROVE DI ACQUISIZIONE CON STRAYLOG	pag. 74
4.2.1	Prove sperimentali su AISI 304	pag. 74
4.3	PROVE DI POLARIZZAZIONE POTENZIODINAMICA	pag. 77
4.3.1	AISI 304 senza trattamento di passivazione	pag. 77
4.3.2	AISI 304 con trattamento di passivazione	pag. 78
4.3.3	AISI 316 senza trattamento di passivazione	pag. 83
4.3.4	AISI 316 con trattamento di passivazione	pag. 83
4.3.5	Acciaio al carbinio in ambiente alcalino	pag. 84
4.3	PROVE ACCELERATE DI CORROSIONE	pag. 91
4.4.1	Acciaio AISI 316	pag. 91
4.4.2	Acciaio AISI 304	pag. 93
4.4.3	Acciaio AISI 904L	pag. 95

Capitolo 5 – Discussione	pag. 97
5.1 EFFETTO DELLA CA SUL POTENZIALE DI CORROSIONE	pag. 97
5.1.1 Velocità di corrosione	pag. 100
5.2 INFLUENZA DELLA CA SUL POTENZIALE	pag. 101
5.2.1 Calcolo del tempo di depolarizzazione	pag. 102
5.2.2 Morfologia e analisi dei prodotti di corrosione	pag. 104
5.3 PROVE DI POLARIZZAZIONE POTENZIODINAMICA	pag. 107
5.4 INFLUENZA DELLA CA SULLA PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE	pag. 113
 CONCLUSIONI	 pag. 127
 BIBLIOGRAFIA	 pag. 129

Introduzione

Gli effetti dell'interferenza elettrica sulle strutture interrato, in particolare le tubazioni, sono ormai noti e regolamentati dalla normativa internazionale. In particolare sono stati ampiamente studiati gli effetti dell'interferenza da corrente continua (CC), provocata sia da impianti di protezione catodica (interferenza stazionaria) sia dai sistemi di trazione elettrica (interferenza non-stazionaria), che può causare un severo peggioramento della corrosione se non vengono adottate le corrette misure di prevenzione.

Lo studio e le indagini sull'influenza della corrente alternata (CA) hanno avuto un incremento negli ultimi 25 anni per i sempre più frequenti casi di parallelismo fra tubazioni interrato e linee ad alta tensione, che da un lato hanno causato problemi di sicurezza elettrica e dall'altro problemi di corrosione e di gestione degli impianti di protezione catodica. Particolare importanza assume la presenza di rivestimenti altamente isolanti, perché la densità di corrente alternata che si scambia in corrispondenza dei difetti o delle porosità presenti nel rivestimento può facilmente superare i valori di soglia che causano lo sviluppo di corrosione.

La normativa europea vigente definisce le condizioni critiche di insorgenza della corrosione da interferenza da CA sulla base di un criterio che fissa un valore di soglia di 30 A/m² per la densità di corrente alternata, valore su cui non vi è un consenso unanime tra gli operatori. Il meccanismo con cui la corrente alternata influenza i processi corrosivi non è ancora chiaro: sono state proposte diverse teorie e ipotesi, ma nessuna di queste è in grado di spiegare e descrivere completamente il fenomeno.

In quest'ambito rimangono delle aree che richiedono ulteriori approfondimenti, quali ad esempio la definizione di soglie di protezione catodica in presenza di interferenza elettrica da CA. Per simulare le condizioni di protezione catodica su acciaio al carbonio, rendendo però più semplice la procedura sperimentale, è possibile operare con materiali che presentano spontaneamente condizioni di passività nelle stesse condizioni ambientali, ovvero materiali sulla cui superficie avviene la formazione di film aderenti che ingegneristicamente annullano la velocità di corrosione. In questo lavoro di tesi sono state svolte prove di corrosione da CA su materiali a comportamento attivo-passivo per simulare

ciò che accade alle strutture in acciaio al carbonio in protezione catodica. In presenza di CA, sono state effettuate:

- Prove di monitoraggio del potenziale su AISI 304 e AISI 316 in soluzione simulante terreni;
- Prove di acquisizione del potenziale ad alta frequenza su acciai inossidabili AISI 304 e AISI 316 in soluzione simulante terreni;
- Prove di polarizzazione anodica su AISI 304 e AISI 316 in soluzione simulante terreni, e su acciaio al carbonio in soluzione alcalina.
- Prove accelerate per valutare la propagazione della corrosione su acciai inossidabili AISI 304, AISI 316 e acciaio superaustenitico AISI 904L

L'elaborato è articolato in tre parti:

- nella prima parte (Capitoli 1 e 2) sono descritti gli aspetti legati alla corrosione da corrente alternata ed è presentato uno stato dell'arte aggiornato sui casi di corrosione indotta da interferenza da CA; inoltre sono descritte le caratteristiche dei materiali a comportamento passivo.
- nella seconda parte (Capitolo 3) è illustrata la metodologia sperimentale adottata;
- nella terza parte (Capitolo 4 e 5) sono riportati ed analizzati i risultati ottenuti.

Capitolo 1

Corrosione da corrente alternata

Le interferenze elettriche possono provocare seri danni alle strutture metalliche interferite (come tubazioni interrate) a seguito di un sensibile aumento della corrosione. Particolarmente insidiose sono le situazioni in cui le condizioni di interferenza sono generate da campi elettrici variabili; tuttavia le interferenze causate da campi elettrici costanti, non sono meno pericolose [1]. Per questi motivi è importante riconoscere le condizioni di interferenza anche se troppo spesso e con eccessiva superficialità si addossa la responsabilità di attacchi di corrosione a presunte condizioni di interferenza elettrica che, dopo una corretta analisi, sono da escludere.

In questo capitolo sono descritte le principali caratteristiche dell'interferenza da correnti vaganti, continue e alternate [2].

1.1 DEFINIZIONI

Si definisce *interferenza* l'alterazione del campo elettrico provocato dalla presenza di strutture estranee, siano esse metalliche, isolanti o relative all'ambiente. Le situazioni di interferenza che causano problemi di corrosione si riscontrano solo quando il corpo estraneo è metallico; la corrosione si produce dove la corrente lascia il metallo per entrare nell'elettrolita (funzionamento anodico).

La Figura 1.1 mostra uno schema generale di interferenza in un sistema elettrico in cui due elettrodi (M e N) si scambiano corrente in presenza di un corpo estraneo. Quando questo è un conduttore la corrente è intercettata, mentre quando è un isolante la corrente è deviata. In entrambi i casi le linee di corrente e le linee di potenziale si ridistribuiscono all'interno del campo elettrico alterato. Quando la struttura è distante dai due elettrodi, l'influenza sul campo elettrico è solitamente trascurabile. Nel caso in cui la struttura interferita abbia una

conduttività ionica o elettrica (metallo) si ha interferenza, nota come *interferenza da correnti disperse*.

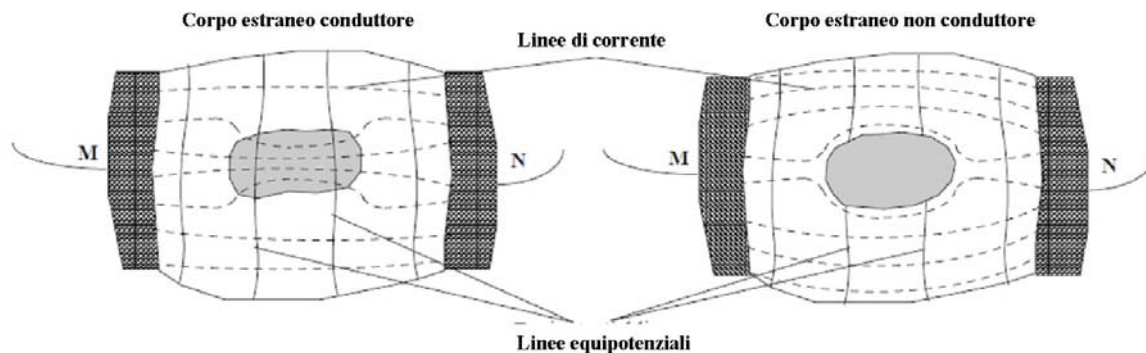


Figura 1.1 – Schema dell'interferenza elettrica tra due elettrodi in presenza di un corpo:
a) conduttore; b) isolante [1]

1.2 INTERFERENZA DA CORRENTE CONTINUA (CC)

Per meglio illustrare il meccanismo e le conseguenze dell'interferenza da corrente continua (cc), successivamente saranno considerati i casi classici che si possono verificare sulle tubazioni interrato. L'interferenza elettrica può essere di tipo stazionario o non stazionario.

1.2.1 Interferenza stazionaria

L'*interferenza stazionaria* si verifica quando la struttura è immersa in un campo elettrico stazionario generato, ad esempio, da un dispersore anodico che costituisce un sistema di protezione catodica (Figure 1.2 e 1.3); l'interferenza è tanto maggiore quanto minore è la distanza tra la struttura e il dispersore anodico in quanto il campo elettrico è maggiore.

Nel caso di due tubazioni incrociate (Figura 1.2), la parte della tubazione interferita vicino al dispersore anodico tende a prelevare corrente che viene poi rilasciata nella zona di incrocio causando una corrosione localizzata in questa seconda zona (zona anodica) mentre la prima è protetta (zona catodica). Se le due tubazioni sono parallele (Figura 1.3) la zona di rilascio della corrente è solitamente molto più estesa e diffusa che nel caso precedente ed è tipicamente associata a zone di bassa resistività del terreno. In entrambi i casi, se la struttura interferita è dotata di un rivestimento isolante, lo scambio di corrente avviene in corrispondenza delle zone esposte della struttura (difetti, danneggiamenti del rivestimento): in questo caso la corrosione è seria in quanto la densità di corrente in queste zone è elevata.

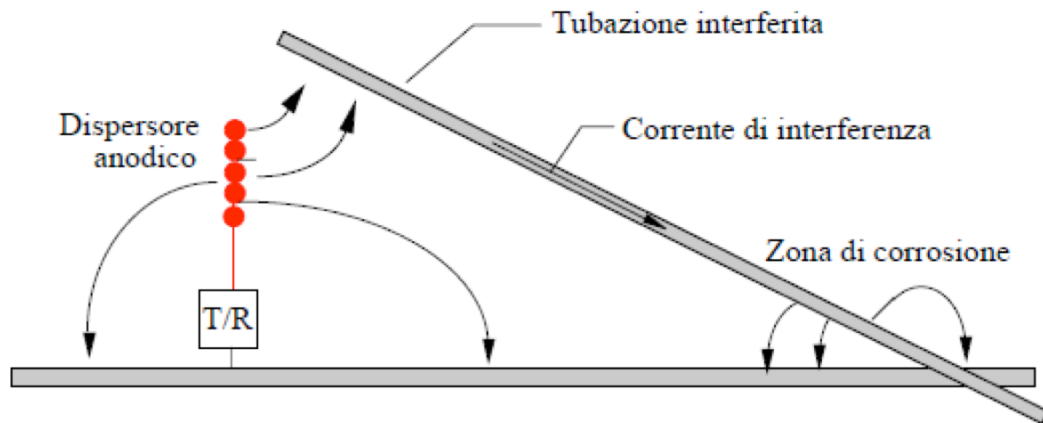


Figura 1.2 - Schema di interferenza stazionaria tra due tubazioni incrociate [2]

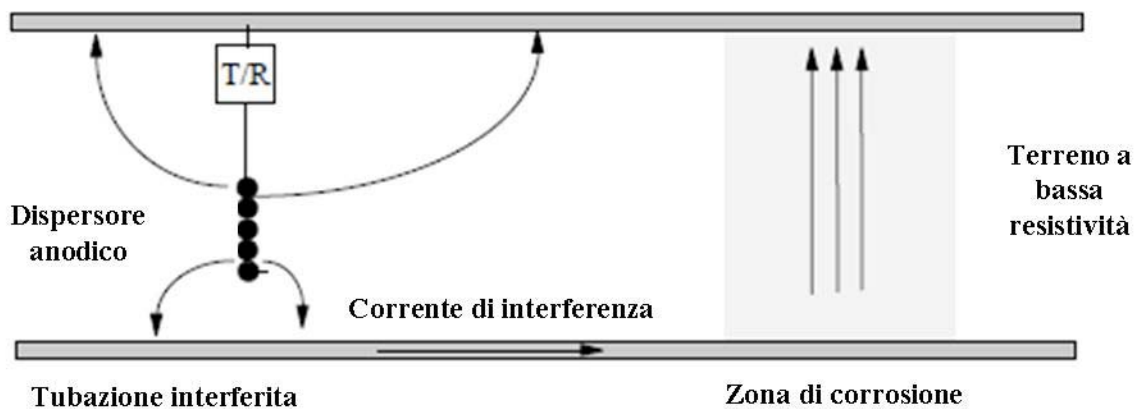


Figura 1.3 - Schema di interferenza stazionaria tra due tubazioni parallele [2]

1.2.2 Interferenza non stazionaria

L'*interferenza non stazionaria* si verifica in presenza di un campo elettrico non costante nel tempo, ovvero l'interferenza si ha solo in determinati intervalli temporali; un chiaro esempio è il caso di correnti disperse da sistemi di trazione alimentati in CC (Figura 1.4).

L'effetto dell'interferenza si manifesta soltanto durante il passaggio del treno e, nonostante la breve durata del fenomeno, gli effetti possono essere severi a causa delle elevate correnti presenti. Durante il passaggio di un convoglio, alimentato per esempio da un sistema di trazione a CC, la corrente di alimentazione parte dal polo positivo della sottostazione, percorre il cavo aereo fino al treno e ritorna alla sottostazione attraverso i binari; parte di tale corrente si disperde tuttavia nel terreno con rischio di fenomeni di interferenza con strutture metalliche interrate. Di fatto oltre il 50% della corrente passa attraverso il terreno anche prendendo tutte le precauzioni possibili per ridurre le dispersioni di corrente. Se in

quel tratto è presente una tubazione interrata parallela alle rotaie, essa è interferita facilmente e la corrosione ha luogo dove la corrente lascia la struttura vicino alla sottostazione e ripassa al terreno, in quanto in quel punto la struttura si comporta da anodo. Nel tratto anodico il potenziale di corrosione della struttura interferita si nobilita, mentre nel tratto catodico avviene il contrario.

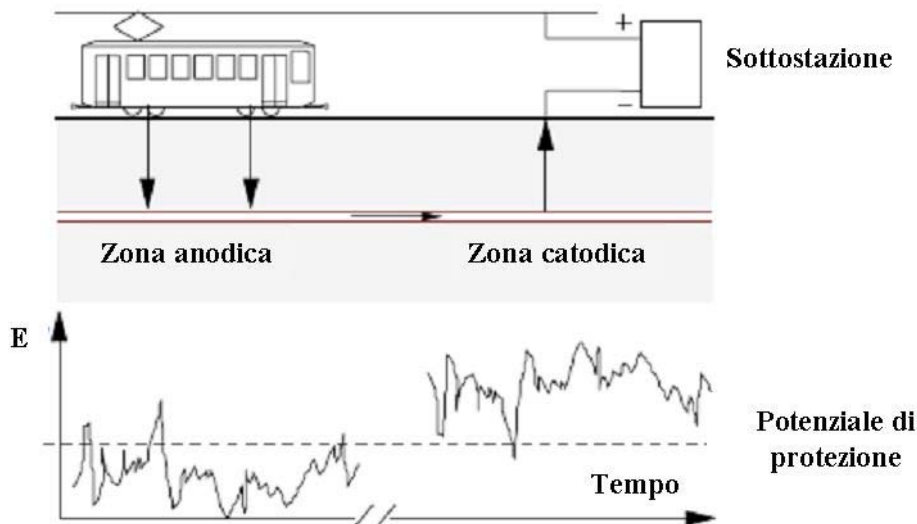


Figura 1.4 – Schema di interferenza non stazionaria causata da correnti disperse da un sistema di trasporto a CC [2]

L'attacco corrosivo si produce in genere in forma localizzata, almeno nel caso di tubazioni rivestite, dove si manifesta in corrispondenza dei difetti del rivestimento. Da un punto di vista elettrico, la *corrente di interferenza* può essere quantificata tramite il bilancio delle cadute ohmiche, trascurando i contributi di sovratensione delle rotaie e della tubazione (Figura 1.5). La corrente di interferenza I^* che attraversa la tubazione è data dalla seguente relazione:

$$I^* = \frac{IR_{rotaia}}{R_1 + R_{tubazione} + R_2}$$

dove R_{rotaia} e $R_{tubazione}$ sono le resistenze dei binari e della tubazione rispettivamente, R_1 e R_2 quelle del terreno e I è la corrente che circola nella rotaia (pari a circa il 50% di quella totale). I danni provocati dalla corrosione (stimati dal valore di I^*) aumentano al crescere della resistenza della rotaia e al diminuire della resistenza del percorso parallelo.

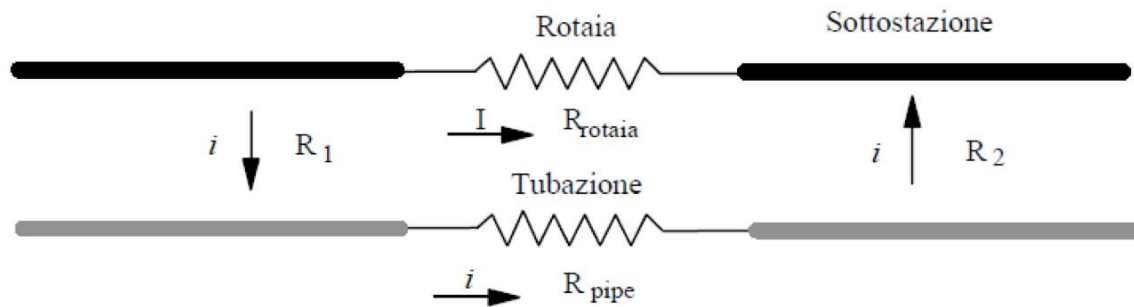


Figura 1.5 Schema elettrico di interferenza non stazionaria

1.3 INTERFERENZA DA CORRENTE ALTERNATA (CA)

L'interferenza da CA, analogamente a quella da corrente continua, può essere stazionaria e non stazionaria, a seconda del tipo di segnale. La corrente alternata interferente può essere generata da un sistema di trazione alimentato da CA o da una linea aerea dell'alta tensione, con un meccanismo di induzione o di conduzione.

Quando una tubazione corre parallelamente e/o incrocia una linea dell'alta tensione, può essere indotta una tensione alternata stazionaria. L'intensità di queste tensioni dipende dalla curva potenziale/corrente della linea dell'alta tensione, dalle dimensioni dei tralicci, dalla distanza tra la tubazione e la linea elettrica, dalla lunghezza del percorso comune, dalla resistività del terreno e del rivestimento della tubazione. Le tensioni indotte derivano da campi elettromagnetici di tipo capacitivi o induttivi.

1.3.1 Interferenza per conduzione

L'interferenza per *conduzione*, dovuta a correnti che attraversano il terreno, è propria dei luoghi in cui le tubazioni si trovano molto vicine a strutture (come i tralicci dell'alta tensione, i piloni delle fondamenta e le sottostazioni) che possono disperdere nel terreno elevate correnti alternate durante gli sbalzi di tensione in seguito a guasti [3]. Tale tipo di interferenza avviene quando una struttura interrata disperde CA, come nel caso di reti di messa a terra e di linee dell'alta tensione con una fase a terra. Le correnti disperse scelgono il percorso con minore resistenza come le strutture metalliche interrate, le tubazioni o i serbatoi [2]. Esistono due casi tipici d'interferenza per conduzione: dispersione da una rete di messa a terra (*plant earthing system*) e da un sistema di trazione alimentato da CA (binari e loro messa a terra). In questi casi, la tensione alternata sulle strutture interferite è calcolabile conoscendo la geometria, la resistenza del terreno e la tensione alternata

erogata. L'entità dell'interferenza dipende dalla combinazione di numerosi fattori (Paragrafo 1.4).

1.3.2 Interferenza per induzione magnetica

L'interferenza per *induzione magnetica* opera lungo tutta la parte di tubazione parallela alla linea dell'alta tensione ed è in grado di produrre elevati potenziali sulla condotta anche a grandi distanze dal punto d'accoppiamento. L'induzione avviene quando una linea dell'alta tensione con il neutro a terra è affiancata a una tubazione interrata. In questo modo si genera un campo magnetico alternato tra la linea dell'alta tensione e il terreno, che induce nella tubazione una corrente di risposta con segno opposto, in grado di contrastare le variazioni del campo magnetico inducente. La tubazione e il terreno circostante si comportano come il secondo avvolgimento di un trasformatore in cui la prima spirale è il ramo dell'alta tensione; si crea cioè un auto-trasformatore che opera con un rapporto di trasformazione di 1:1 [2].

La Figura 1.6 rappresenta schematicamente l'accoppiamento induttivo su una tubazione d'acciaio interrata nei pressi di una linea dell'alta tensione. Le tensioni sono indotte nella condotta a causa delle diverse distanze dei cavi di trasporto delle tre fasi rispetto alla tubazione; ciò crea degli sbilanciamenti, poiché i tre contributi non si annullano completamente. Le tensioni risultanti sono quindi una funzione della distanza di ciascun cavo dalla condotta, della tensione e della corrente circolante e dello sfasamento della corrente [1, 4].

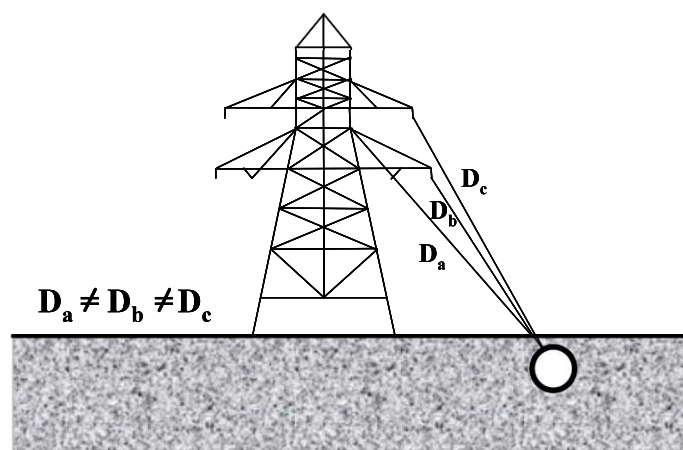


Figura 1.6 - Interferenza indotta da CA su una tubazione [5]

1.4 PARAMETRI CARATTERISTICI DELLA CORROSIONE INDOTTA DA CA

Per il monitoraggio delle condizioni di corrosione possono essere effettuati sia rilevamenti in sito sia analisi di laboratorio effettuate su provini. Tra i vari parametri, quelli di maggior interesse per la corrosione di una struttura causata dalla CA sembrerebbero essere: la densità di CA, il potenziale di corrosione libera o di protezione, il rapporto tra densità di CA e densità di CC, la frequenza del segnale, la sua durata. Questi sono i parametri che saranno descritti in maniera approfondita nei paragrafi seguenti, in quanto oggetto di studio di questa tesi; comunque è utile ricordare come esistono altri parametri che possono influenzare lo sviluppo di corrosione come: elevati valori di pH del terreno in prossimità delle zone corrose, elevate densità di corrente di protezione catodica, prodotti di corrosione voluminosi e facilmente rimuovibili, presenza di difetti di piccole dimensioni nel rivestimento; questi parametri non sono da considerare meno pericolosi, ma molto difficili di misurare sperimentalmente.

Risulta importante sottolineare come in presenza di correnti disperse o vaganti, l'interferenza da CA non può essere misurata direttamente. Inoltre, mentre nel caso di interferenza da CC c'è ampio accordo sui criteri da utilizzare per evitare o minimizzare la corrosione e quindi da molti anni sono disponibili standard internazionali [4], nel caso della corrosione da CA esistono ancora dei punti di discussione da chiarire. In letteratura [1] sono riportati esempi di come durante il monitoraggio di una tubazione interrata, la velocità di corrosione massima misurata non sempre è in corrispondenza alle zone in cui si rilevavano i picchi di potenziale alternato (V_{CA}) più alti.

Il fattore principale che sembra determinare la possibilità di corrosione da CA è la densità di corrente alternata. Alcuni autori [5], da prove in laboratorio, hanno dedotto che:

- la velocità di corrosione non aumenta per densità di CA inferiori a 20 A/m^2 ;
- tra 20 e 100 A/m^2 i criteri convenzionali di protezione non sono più utilizzabili e si registra un incremento della velocità di corrosione.

In Europa l'approccio utilizzato è individuare la soglia massima della densità di CA tollerabile, tipicamente misurata attraverso *corrosion coupons*: tale valore è stato finora stabilito a 30 A/m^2 [6]. La normativa tedesca DIN 50 925 [7] prevede che, per tubazioni d'acciaio rivestite, la densità di CA debba essere inferiore a 30 A/m^2 , mentre quella continua deve essere mantenuta inferiore a circa 1 A/m^2 . Altri criteri si basano sulla massima tensione alternata interferente V_{CA} . La norma NACE RP0177-2000 [8] indica come riferimento 15 V , ma questo valore è stato scelto considerando principalmente i

criteri di sicurezza per le persone piuttosto che quelli relativi ai problemi di corrosione indotti da CA. Il valore minimo del potenziale al di sotto del quale la CA non influenza la corrosione non è di fatto ancora stato stabilito; è riportato [9] che la corrosione può essere indotta anche da valori di potenziale alternato di pochi volt: ne consegue che il mantenimento del potenziale alternato a valori minori di 15 V potrebbe non essere sufficiente per mantenere nei limiti di sicurezza la struttura.

Recentemente è stata pubblicata la specifica tecnica europea UNI CEN/TS 15280-2007 [10], secondo cui la tensione alternata indotta non dovrebbe mai superare 10 V lungo tutta la tubazione e 4 V nei punti in cui la resistività locale del terreno è inferiore a 25 $\Omega \cdot m$. In realtà non vi è ancora accordo tra i ricercatori su quale debba essere il valore di tensione alternata da adottare e sul fatto che sia un parametro affidabile.

Altro problema non ancora risolto è relativo al monitoraggio della protezione catodica in presenza di campi alternati interferenti: non è chiaro se i criteri tradizionali possano essere applicati e in particolare non è ancora stata individuata una procedura per effettuare correttamente la misura del potenziale reale. Il potenziale di protezione raccomandato è a tutt'oggi di -0,95 V CSE [11]. Inoltre sembra che la corrosione indotta da CA si riscontri più facilmente in strutture rivestite in cui la corrente alternata si concentra nei difetti del rivestimento raggiungendo densità di corrente elevate.

Alla luce delle considerazioni fatte, i parametri che influenzano la corrosione da CA che verranno descritti di seguito sono:

- il valore della densità di corrente alternata interferente (ρ_{CA});
- il valore della tensione alternata (V_{CA});
- Il rapporto tra densità di corrente alternata e corrente continua (ρ_{CA}/ρ_{CC})
- la frequenza della corrente alternata interferente;

La corrosione indotta da CA si riscontra più facilmente in strutture rivestite in cui la corrente alternata si concentra nei difetti del rivestimento raggiungendo densità di corrente elevate.

1.4.1 Densità di corrente alternata

La valutazione del rischio di corrosione dovuto alla variazione della densità di corrente alternata è stato studiato già da alcuni autori come Pookote e Chin a partire dal 1950, che osservarono effettivamente un aumento della velocità di corrosione all'aumentare della densità di CA. Nel 1986, in Germania, il cedimento di un gasdotto ad alta pressione fu

attribuito alla corrosione per interferenza di corrente alternata. Questo cedimento è stato analizzato in laboratorio e il dato più importante emerso dalle prime analisi è che non è possibile escludere una corrosione da interferenza di CA anche quando sono rispettati tutti i criteri di protezione. Inoltre è stato accertato che, oltre un minimo di densità di CA, non sono più sufficienti i tipici valori di protezione catodica che di norma sono utilizzati per determinati ambienti. Dall'analisi di questo cedimento sono state indicate le seguenti conclusioni [12]:

- la corrosione indotta da corrente alternata non si presenta al di sotto di un valore di densità pari a 20 A/m^2 .
- la corrosione indotta da corrente alternata non è apprezzabile per valori di densità compresi tra 20 A/m^2 e 100 A/m^2 .
- la corrosione indotta da corrente alternata è dannosa per densità superiori a 100 A/m^2 .

Questi furono i risultati dei primi test effettuati su un cedimento attribuito ad un'interferenza di corrente alternata; successivamente, furono investigati e studiati importanti casi di cedimento in Germania, Svizzera e Francia attribuiti all'interferenza da CA. Prinz [13], l'autore di questi studi, ha valutato quali possono essere considerati i fattori chiave che incrementano il rischio di corrosione: un basso livello di protezione catodica rapportato ad un'elevata densità di CA interferente, presenza di piccoli difetti sul rivestimento, bassa resistività del terreno.

Studi simili sono stati effettuati da Wakelin [14], analizzando alcuni casi di corrosione rilevati sulla superficie di alcune tubazioni interrate in Canada, con l'obiettivo di valutare quali parametri giochino un ruolo fondamentale sui casi di corrosione in presenza di CA; i risultati evidenziarono che la velocità corrosione:

- aumenta con la presenza di cloruri;
- aumenta al diminuire della frequenza della corrente alternata;
- aumenta al diminuire della superficie libera, fino ad un massimo di 645 mm^2 ;
- diminuisce all'aumentare della densità di corrente di protezione catodica;
- diminuisce nel tempo.

Partendo quindi dal presupposto che tutti gli autori si trovano d'accordo sul fatto che esiste una soglia di densità di corrente alternata interferente, al di sotto della quale il rischio di corrosione non è apprezzabile, bisogna sottolineare come sia ancora aperto un ampio dibattito su quale sia il valore di questa soglia.

A sottolineare questo dissenso si può citare la normativa tedesca DIN50925 che riporta 30 A/m^2 come soglia di sicurezza; Baeckmann e Schwenk nel il libro “*Handbook of cathodic corrosion protection*” indicano come valore soglia 20 A/m^2 ; la normativa CENT/TS 15280 considera una tubazione protetta da corrosione da CA se la densità di corrente alternata interferente è mediamente minore di 30 A/m^2 .

In pratica, ad oggi la probabilità di corrosione da CA in funzione della densità viene divisa come:

- bassa per densità di CA inferiori a 30 A/m^2 ;
- elevata per densità di CA comprese tra a 30 A/m^2 e 100 A/m^2 ;
- probabilità di corrosione molto elevata per densità maggiori di 100 A/m^2 ;

I più recenti esperimenti effettuati da Yunovich e Thompson [12], hanno mostrato che anche la presenza di una densità di CA interferente di 20 A/m^2 può produrre un aumento della velocità di corrosione, soprattutto in assenza di protezione catodica. Gli autori sconsigliano di parlare di una “soglia di sicurezza”, anche se ammettono che possono verificarsi situazioni che rendano l’interferenza di corrente alternata poco apprezzabile.

Ad ogni modo la densità di corrente alternata può essere considerata uno dei parametri più importanti per stimare e quantificare i rischi di corrosione: maggiore è la densità, maggiore è la corrosione.

1.4.2 Rapporto tra densità di CA e CC

È stato recentemente proposto [6] l’utilizzo del rapporto i_{CA}/i_{CC} come parametro per valutare il rischio di corrosione in presenza di CA: quando il rapporto è maggiore di 10 la corrosione è certa, il rischio è serio se il rapporto è compreso tra 2 e 3, mentre se è minore di 2 il rischio è minimo, anche se non necessariamente assente. Questo approccio è stato proposto sulla base dei seguenti dati sperimentali di laboratorio e di campo [16]:

- misure di CC e CA hanno mostrato che nelle zone corrose il rapporto i_{CA}/i_{CC} era sempre maggiore rispetto a quello misurato nelle aree non corrose;
- misure in laboratorio hanno indicato che in presenza di corrente alternata è necessaria una quantità di corrente continua maggiore di quella normalmente applicata per ottenere un potenziale di protezione di -750 mV CSE ;
- attraverso il calcolo del rapporto tra le densità di corrente, gli errori dovuti alla misura individuale delle correnti sono parzialmente eliminati (tali errori sono

tipicamente legati alla resistenza interna della strumentazione e del circuito di misura);

- anche se le densità di corrente aumentano al diminuire dell'area dei difetti, il rapporto rimane costante;
- il rapporto rende possibile la regolazione del valore di CC in relazione alla CA, permettendo la definizione della quantità di CC necessaria per garantire la protezione dei difetti.

È importante sottolineare che il valore di tale rapporto da solo non permette di quantificare la corrosione da CA, dal momento che non viene considerato il valore di potenziale: tale approccio quindi non può essere applicato da solo. Infatti, anche se in presenza di CA le misure del potenziale “vero” della struttura sono di difficile interpretazione, il loro valore rimane un parametro fondamentale per il monitoraggio e la stima dei rischi di corrosione.

L'utilizzo del rapporto i_{CA}/i_{CC} come parametro di rischio, pur essendo un valido strumento, presenta alcune limitazioni. Ad esempio, se il rapporto i_{CA}/i_{CC} è 3, il rischio di corrosione sarebbe serio secondo questo criterio; tuttavia, supposto un valore di i_{CC} di 1 A/m², ciò vorrebbe dire che si avrebbe corrosione per un valore di i_{CA} pari a 3 A/m², contrariamente a ciò che si osserva nella pratica. L'utilizzo del rapporto tra le densità di corrente sembra quindi essere un buono strumento di monitoraggio delle condizioni di corrosione su cui però non vi è consenso unanime.

1.4.3 Tensione della corrente alternata (V_{CA})

In base a quanto detto nel Paragrafo 1.4.1, se è nota la resistività del suolo e il voltaggio alternato sulla tubazione il rischio di corrosione da CA può essere stimato attraverso una semplice equazione calcolando la densità di CA:

$$i = \frac{8V_{CA}}{\rho\pi d}$$

dove:

i : densità di corrente alternata [A/m²]

V_{AC} : tensione di corrente alternata [V]

ρ : resistività del terreno [Ω m]

d: diametro del difetto di un difetto circolare [m^2]

La densità di corrente alternata aumenta all'aumentare della tensione della CA interferente, viceversa in presenza di un terreno ad alta resistività ed in presenza di un difetto di grosse dimensione sul rivestimento la densità di CA diminuisce; questo perchè a parità di corrente alternata dispersa nel terreno, un difetto di grandi dimensioni permette di avere una densità di corrente minore e dunque una più bassa probabilità di corrosione.

Questa formula è applicabile in quei casi in cui le dimensioni del difetto sono apprezzabilmente maggiori dello spessore del rivestimento, situazione che comunque si verifica nella maggioranza delle situazioni.

La normativa europea CEN/TS 15280 indica che per ridurre la probabilità di corrosione su strutture interrate, il voltaggio della corrente alternata interferente non deve superare i 10 V sull'intera struttura e 4 V in quelle zone dove la resistività del terreno è minore di 2500 Ωcm ; comunque questi limiti risultano spesso essere restrittivi, soprattutto quando si parla di corrente alternata con frequenza di 50-60 Hz.

In realtà non vi è ancora completo accordo tra i ricercatori su quale debba essere il valore di tensione alternata da adottare e sul fatto che sia un parametro affidabile.

Altro problema non ancora risolto riguarda il monitoraggio della protezione catodica in presenza di campi alternati interferenti: non è chiaro se i criteri tradizionali possano essere applicati e in particolare non è ancora stata individuata una procedura per effettuare correttamente la misura del potenziale reale. Il potenziale di protezione raccomandato è a tutt'oggi di -0,95 V CSE [17].

1.4.4 Effetto della frequenza della CA

In letteratura solo su un punto c'è ampio accordo [2, 8, 18, 19] ed è la relazione tra la corrosione indotta da CA e la frequenza del segnale: la corrosione diminuisce all'aumentare della frequenza della CA interferente. La corrente alternata sembra non influenzare la corrosione per frequenze superiori a 150-200 Hz (Figure 1.7 e 1.8).

Le ragioni di questo comportamento si possono spiegare brevemente come segue:

- come ogni processo, anche le reazioni elettrochimiche sono caratterizzate da un tempo di attivazione, durante il quale la corrente è usata principalmente per caricare elettricamente l'interfaccia metallo/soluzione [19];

- ad alte frequenze, l'impedenza del doppio strato diminuisce notevolmente e, quindi, solo una piccola frazione di corrente scorre attraverso la resistenza di polarizzazione rallentando il degrado del materiale [2];
- aumentando la frequenza del segnale alternato, l'intervallo tra i semiperiodi (anodico e catodico) si accorcia.

Gli ioni metallici formati durante il periodo anodico sono disponibili per essere ridepositati durante il ciclo catodico. Inoltre, gli atomi di idrogeno che si formano nel periodo catodico non hanno il tempo sufficiente per formare molecole di idrogeno gassoso. Quindi, nel successivo intervallo anodico è presente uno strato di atomi di idrogeno sulla superficie dell'elettrodo che protegge l'elettrodo stesso dall'ulteriore dissoluzione di metallo poiché avviene la reazione di ionizzazione dell'idrogeno. La frequenza della CA modifica anche la morfologia dei pit, la loro densità e distribuzione e la corrente di passività del metallo: tutti diminuiscono all'aumentare della frequenza [20,13,21]. La frequenza del segnale alternato, oltre ad incidere sulla velocità di corrosione, gioca un ruolo fondamentale anche su altri parametri come la morfologia dell'attacco, la densità degli attacchi localizzati, la densità di corrente di passività; tutti questi parametri sono inversamente proporzionali alla frequenza della corrente alternata interferente.

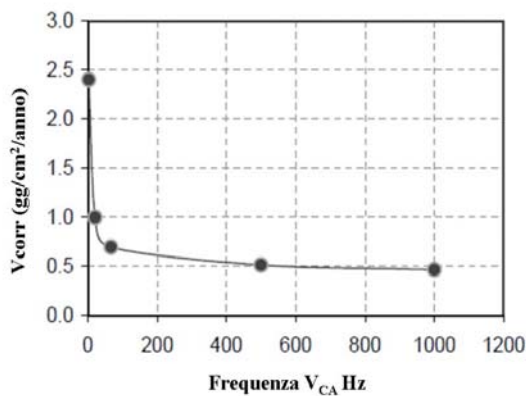


Figura 1.7- Velocità di corrosione in funzione della frequenza ($V_{CA} = 1.500$ V)

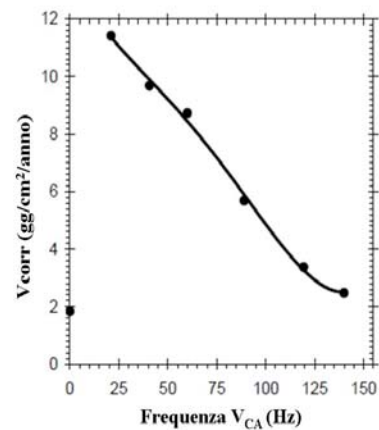


Figura 1.8 - Velocità di corrosione in funzione della frequenza

1.5 MECCANISMO DI CORROSIONE

Per spiegare il meccanismo con cui la corrente alternata modifica i processi corrosivi sono state proposte diverse teorie e ipotesi. Di seguito sono discusse le principali ipotesi di meccanismo di corrosione da corrente alternata proposte in letteratura.

1.5.1 Effetto del semiperiodo anodico e catodico

Alcuni studiosi [5,16,17] si sono concentrati sull'influenza del semiperiodo anodico e catodico del segnale alternato di interferenza sui fenomeni di corrosione in presenza di corrente alternata e cloruri variando il potenziale dell'elettrodo di lavoro.

Effetto del semiperiodo anodico: i risultati sperimentali hanno mostrato che si ha un aumento della velocità del processo corrosivo a seguito dell'applicazione della tensione alternata e che il fenomeno è tanto più marcato quanto più alto è il potenziale di picco.

Effetto del semiperiodo catodico: è stata evidenziata una dipendenza della velocità di corrosione dal potenziale in corrente continua dell'elettrodo di lavoro. Al variare del potenziale, la velocità di corrosione può crescere o decrescere nel tempo; questo comportamento non è stato ancora ben indagato ed è motivo di discussione tra i ricercatori.

Effetto complessivo: il segnale applicato è responsabile della massima velocità di corrosione durante il semiperiodo anodico e della minima velocità di corrosione durante quello catodico. Sommando il valore massimo e minimo, si ottiene una velocità di corrosione approssimativamente uguale a quella attribuita all'intero segnale; si ritiene che durante il semiperiodo anodico avvenga l'ossidazione del metallo, con formazione di uno strato di prodotti di corrosione tale da ostacolare il processo di corrosione; durante il semiperiodo catodico, si suppone che abbia luogo la dissoluzione del deposito di ossidi prodotto. L'aumento dell'apporto di ossigeno conseguente porterebbe a un incremento della velocità di corrosione durante il successivo semiperiodo anodico.

1.5.2 Composizione del terreno

È stato osservata da Stalder [12] una dipendenza della corrosione da CA dalla composizione chimica dell'ambiente all'interfaccia metallo-terreno. Si considera il rapporto tra la concentrazione dei cationi alcalino terrosi (come Ca^{2+} e Mg^{2+}) e dei cationi alcalini (come Na^+ , K^+ e Li^+) presenti nel suolo. I cationi alcalino terrosi formano idrossidi a causa dell'eccesso di anioni OH^- che si generano grazie alle reazioni di protezione catodica e tali idrossidi possono poi trasformarsi in carbonati in presenza di anidride

carbonica (CO_2). Idrossidi e carbonati dei metalli alcalino terrosi formano precipitati solidi poco solubili, al contrario degli idrossidi e dei carbonati degli ioni alcalini che, viceversa, sono solubili. La presenza di cationi alcalino terrosi nel suolo, portando alla formazione di depositi altamente resistivi, induce un aumento della resistenza di isolamento in corrispondenza del difetto e quindi un decremento dell'intensità di CA e del rischio di corrosione. È quindi possibile ipotizzare, sulla base di questo meccanismo, l'esistenza di un rapporto critico tra cationi alcalino terrosi e cationi alcalini che possa identificare una soglia di rischio di corrosione da CA.

1.5.3 Modelli matematici ed elettrici

Di seguito sono esposti alcuni modelli sviluppati con l'obiettivo di prevedere il meccanismo di corrosione per strutture interferite da corrente alternata; come si potrà constatare, non esiste un modello completo che tenga conto di tutti i fattori chiave che portano allo sviluppo di corrosione.

Bertocci [12] ha elaborato un trattato completo sulla rettificazione faradica per un elettrodo in controllo di trasferimento di carica, partendo da modulazione sinusoidale del potenziale dell'elettrodo. Tale modello è stato esteso da altri autori [17] anche al caso dei metalli passivi ed elettrodi in controllo misto (attivazione e concentrazione); dal quale si può constatare che nella selezione dei materiali resistenti alla corrosione causata da (tensioni alternate) AV i parametri che hanno maggiore peso sono:

- il rapporto tra la pendenza della caratteristica anodica e catodica che determinano la relazione di Tafel;
- il picco di potenziale.

I materiali che possiedono bassi valori di queste caratteristiche saranno relativamente meno sensibili alla corrosione indotta da CA. La corrente di corrosione CA varia in maniera marcata in funzione del picco di potenziale. Aumentando la frequenza del segnale e aumentando la resistività della soluzione, si ha una corrispondente diminuzione del tasso di corrosione previsto. Il doppio strato capacitivo e la resistenza della soluzione in gran parte sono determinati da fattori ambientali, poiché sono fortemente influenzati dalla composizione del suolo e dalle proprietà della soluzione.

Per comprendere il processo di corrosione da CA, Nielsen e Cohn [5,13] hanno proposto come modello un circuito elettrico equivalente caratterizzato dalla presenza di elementi resistivi e capacitivi in grado di simulare ciò che accade da un punto di vista elettrico in

corrispondenza dell'interfaccia tra metallo e soluzione. Tali modelli consentono di prevedere, al variare ad esempio della frequenza del segnale alternato applicato, il valore delle componenti della CA interferente che causa corrosione e il valore necessario per caricare il doppio strato elettrico d'interfaccia. Tuttavia non tengono conto di alcuni fattori quali, ad esempio, la composizione dell'elettrolita a contatto col metallo. I risultati mostrano che, anche alla frequenza di 60 Hz, una frazione non trascurabile di CA causa corrosione. Yunovich e Thompson [6] hanno proposto, sulla base di un modello elettrochimico tradizionale in assenza di protezione catodica, che la polarizzazione del metallo dovuta all'effetto di un potenziale alternato applicato al campione produce una corrente anodica netta maggiore rispetto alla corrente presente in condizioni di corrosione libera, portando perciò ad un'accelerazione dell'attacco corrosivo. Durante il semi-periodo catodico, la corrente di ossidazione diminuisce rispetto alla corrente di corrosione libera, ma di un valore inferiore rispetto all'aumento durante il semi-periodo anodico (Figura 1.9)

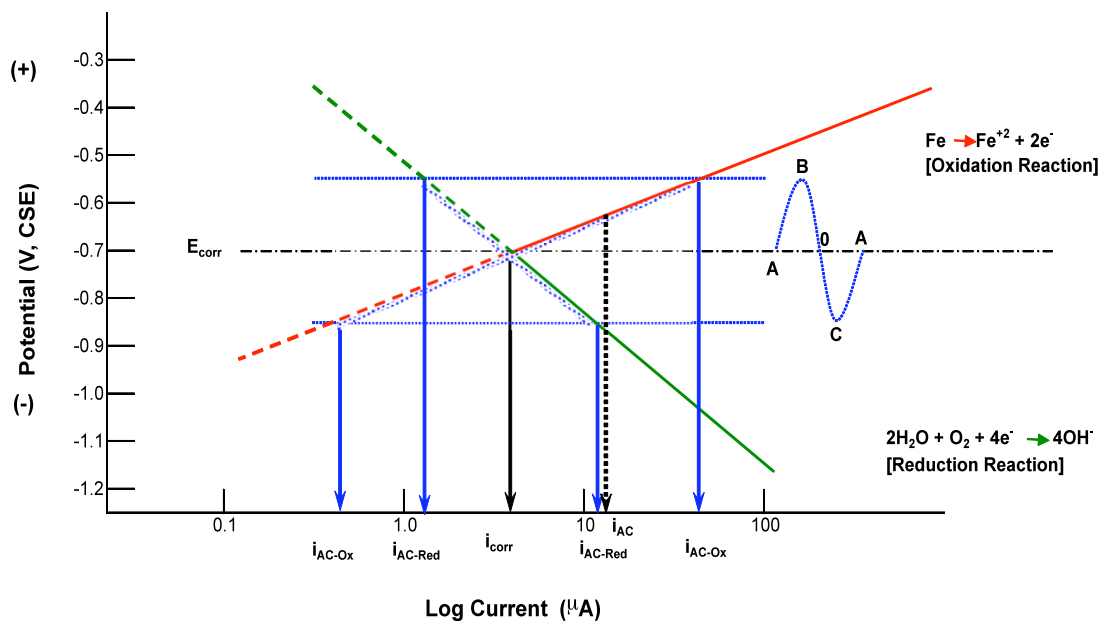


Figura 1.9 – Schematizzazione della variazione della corrente anodica durante l'interferenza da CA

Molti autori [7,21,25] hanno infine evidenziato l'effetto della CA sulle sovratensioni e come il rapporto tra le pendenze delle rette di Tafel determini la stabilità del sistema corrosivo. L'aumento della velocità di corrosione in presenza di CA è stato attribuito da diversi autori alla capacità del segnale alternato di ridurre le sovratensioni sia del processo anodico sia di quello catodico e di destabilizzare i film di passività. Gli autori hanno osservato che il potenziale di corrosione viene spostato in senso catodico in presenza di

CA e che la densità di corrente aumenta mentre la pendenza delle rette di Tafel diminuisce corrispondentemente. Yunovich [16] e Nielsen [5], concludono che il processo che si verifica durante il semi-ciclo anodico del segnale della CA potrebbe non essere completamente invertito durante il semi-ciclo catodico (Figura 1.10), e che quindi nello specifico la carica durante il ciclo anodico (dissoluzione del metallo) è maggiore della carica durante il ciclo catodico (deposizione di metallo).

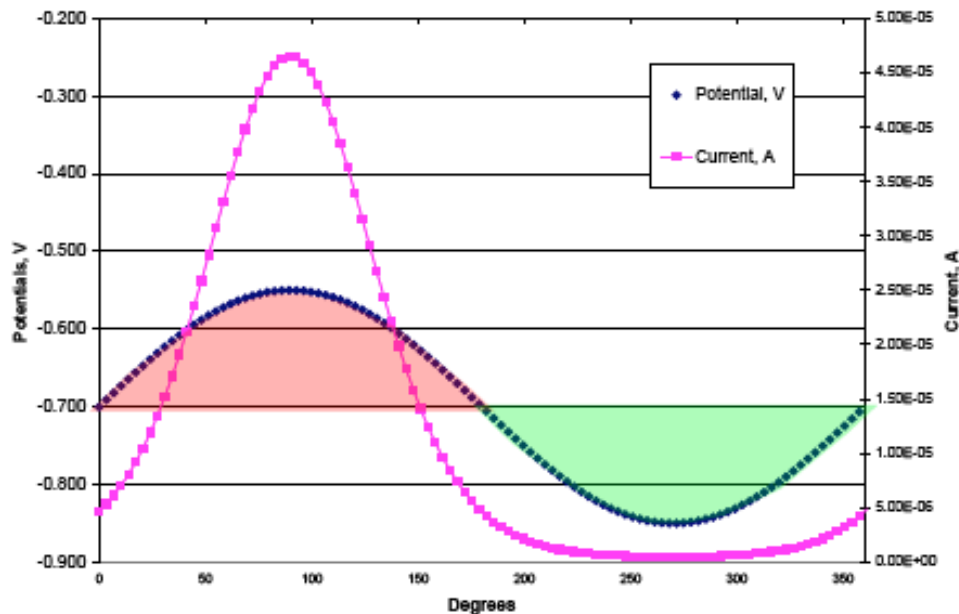


Figura 1.10 – Variazione della corrente (60 Hz) e del potenziale per un singolo periodo [16].

1.5.4 Variazione del potenziale in presenza di CA

In presenza di CA, il potenziale elettrochimico dei metalli, varia in modo tanto più marcato quanto maggiore è la densità di corrente alternata interferente. Dopo qualche istante dall'inizio dell'interferenza, il potenziale comincia a crescere e solitamente raggiunge un valore più o meno stazionario. Il valore raggiunto e il tempo necessario per raggiungerlo dipendono fortemente dalle condizioni sperimentali. In letteratura si trovano i risultati di prove di polarizzazione atte a misurare la variazione del potenziale di corrosione al variare della corrente alternata interferente. Gli autori Goidanich, Lazzari e Ormellese [7] hanno effettuato prove a diverse densità di CA, su diversi materiali esposti a diversi ambienti.

Da questi risultati è stato possibile valutare come la CA interferente ha una forte influenza sui parametri cinetici e il potenziale di corrosione; in generale è possibile affermare che il potenziale di corrosione diminuisce dopo l'interferenza per tutti diverse condizioni testate, ad eccezione dell'acciaio al carbonio in soluzione simulante terreni. I due comportamenti

osservati più frequentemente in letteratura sono riportati in Figura 1.11: una volta stabilizzato, il potenziale CC può essere minore o maggiore di quello in assenza di interferenza.

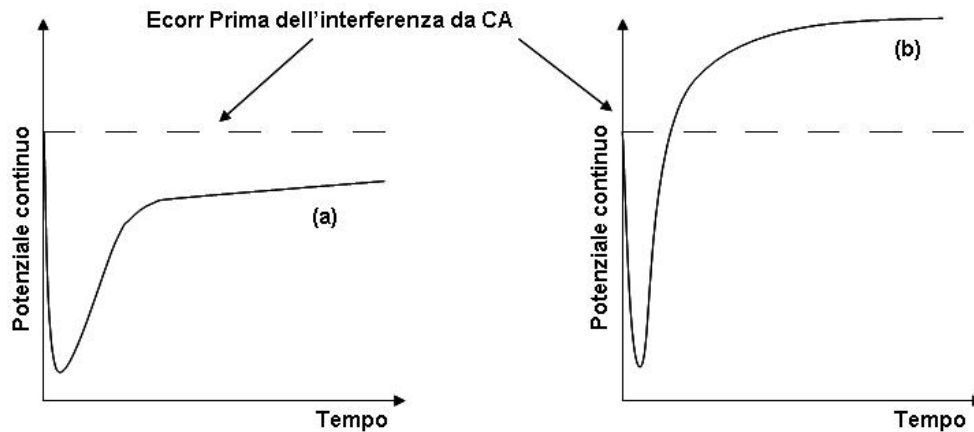


Figura 1.11 - Potenziale continuo in funzione del tempo in presenza di interferenza

1.6 MORFOLOGIA DELLA CORROSIONE DA CA

Nell'interferenza prodotta da correnti continue, i prodotti di corrosione sono solubili per il basso pH nella zona di scarica e l'area interessata dalla corrosione è generalmente libera. Viceversa, nel caso d'interferenza da CA, i prodotti di corrosione sono in genere presenti attorno alla zona corrosa. Misure effettuate su provini protetti catodicamente e su tubazioni corrose hanno suggerito un meccanismo della corrosione da CA che implica l'alcalinizzazione locale dell'ambiente vicino al difetto nel rivestimento [19, 20, 22, 23, 24, 26]; ciò è probabilmente correlato a un aumento della velocità della reazione del processo catodico durante l'interferenza da CA, con conseguente aumento locale del pH.

La corrosione dovuta alla CA è di natura localizzata ma può assomigliare alla corrosione generalizzata quando l'area corrosa è estesa; in realtà, queste larghe aree sono formate da numerosi attacchi localizzati ravvicinati [27].



Figura 1.12 – Morfologia di attacco prodotto da corrente alternata su un gasdotto interrato. Prima e dopo la pulizia superficiale

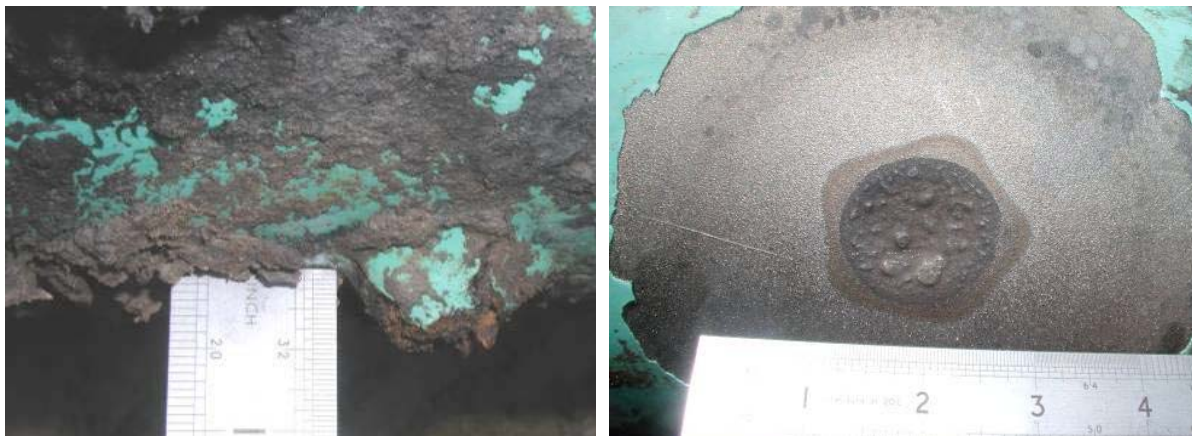


Figura 1.13 – Morfologia di attacco prodotto da corrente alternata sulla parete esterna di una tubazione interrata. Prima e dopo la pulizia superficiale

Alcuni autori hanno studiato l'aspetto morfologico della corrosione su campioni di acciaio protetti catodicamente, al variare della densità di corrente alternata. Nello specifico, Goran [23] ha effettuato una serie di test utilizzando provini in acciaio ai quali sono state applicate due valori di CA rispettivamente di 10 e 30 A/m² per la durata di due anni; alla fine del test ha potuto studiare la morfologia delle zone corrose riuscendo a suddividere gli attacchi in tre tipologie (Figura 1.12 e 1.13):

- attacchi puntiformi di piccole dimensioni distribuiti uniformemente su tutta la superficie (superficie irregolare)
- Attacchi puntiformi di maggiori dimensioni e forma allargata, distribuiti uniformemente su tutta la superficie (superficie ruvida)

- Pochi attacchi localizzati ma di grande dimensione con morfologia liscia e rotonda, il resto della superficie rimane non corrosa.

Gli autori Nielsen, Cohn e Ragault [12] hanno effettuato uno studio su come la morfologia e i prodotti di corrosione possano influenzare il processo corrosivo; oggetto dello studio sono state tubazioni interrate, con un rivestimento polietilenico, interferite da corrente alternata. È stato verificato come, in corrispondenza di un eventuale difetto sul rivestimento, un mix di prodotti di corrosione e terreno rimangono incollati al rivestimento abbassando la resistività specifica del terreno circostante; inoltre l'area effettiva del pit è considerevolmente maggiore rispetto a quella del difetto iniziale. Questi processi tendono a far decrescere la resistenza associata al rivestimento polietilenico originale, rendendo il processo corrosivo auto catalitico.

In Figura 1.14 è schematizzato un attacco corrosivo di una tubazione protetta catodicamente in presenza di interferenza da CA.

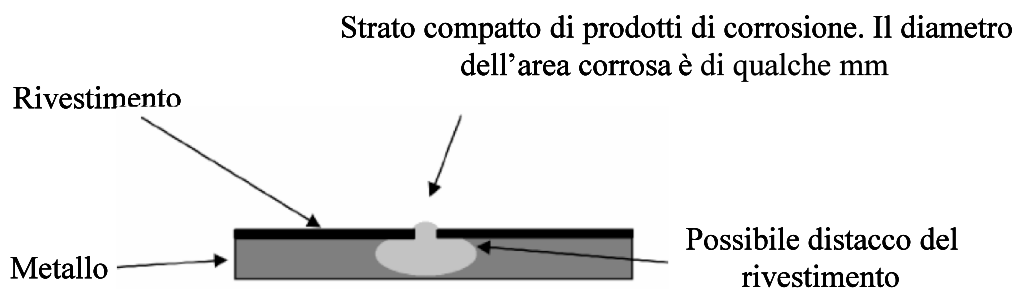


Figura 1.14 – Corrosione da corrente alternata su una struttura metallica interferita

1.6.1 Influenza della dimensione di un difetto in presenza di CA

Gli autori Fu e Cheng [28] hanno effettuato uno studio, basato su prove potenziodinamiche, atto a determinare come le dimensioni di un difetto sul rivestimento di strutture interrate, possano influenzare i parametri cinetici della corrosione. Gli autori sopracitati si sono dedicati a prove sullo stesso acciaio al carbonio (X65) di cui sono fabbricate le tubazioni rivestite, oggetto del loro studio. Sui provini sono stati simulati difetti di diverse dimensioni (1mm e 10 mm) e le prove sono state eseguite in soluzione contenete cloruri, carbonati e bicarbonati, a diverse densità di corrente alternata interferente. Tale soluzione è stata scelta per verificare se anche la quantità di anioni e cationi possa influenzare la velocità di corrosione.

- *Difetto da 10 mm*: per quanto riguarda il potenziale di corrosione, è evidente come esso diminuisca all'aumentare della CA interferente, come mostrato in figura 1.15.

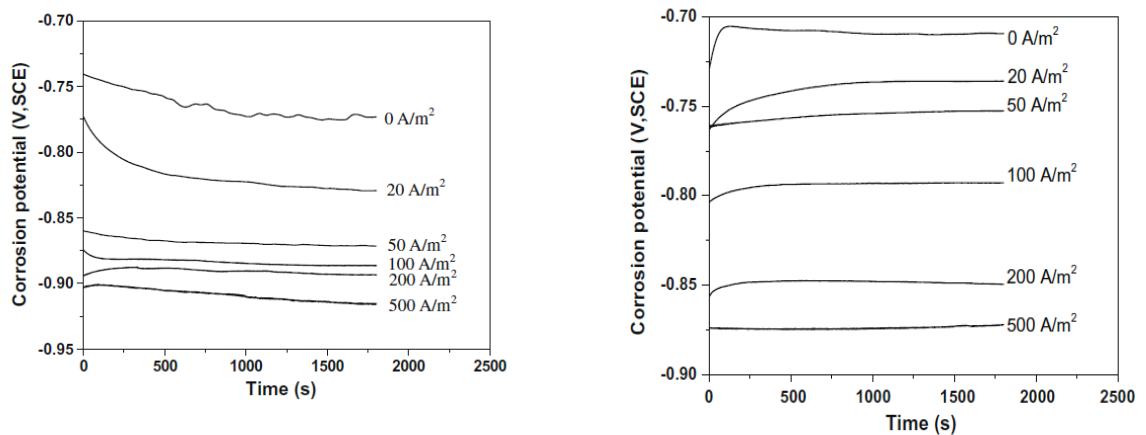


Figura 1.15 – Dipendenza dal tempo del potenziale di corrosione di un campione di acciaio rivestito con un difetto di 10 mm (a) e 1 mm (b)

Analizzando le curve potenziodinamiche, in assenza di CA, sono facilmente distinguibili le classiche zone di attività, di transizione attivo-passiva, di passivazione e di transpassività; invece nei provini a cui viene applicata una CA interferente, si osserva una continua oscillazione del valore della densità di corrente scambiata. L'ampiezza di questa oscillazione aumenta con l'aumentare della CA. Nelle prove con una densità di corrente alternata pari a 500 A/m^2 , l'oscillazione è talmente marcata da non permettere la distinzione di una vera e propria zona di passività (figura 1.16a e 1.16b). Si può notare anche un piccolo effetto da parte della CA sulla diminuzione del potenziale di pitting (zona di transpassività).

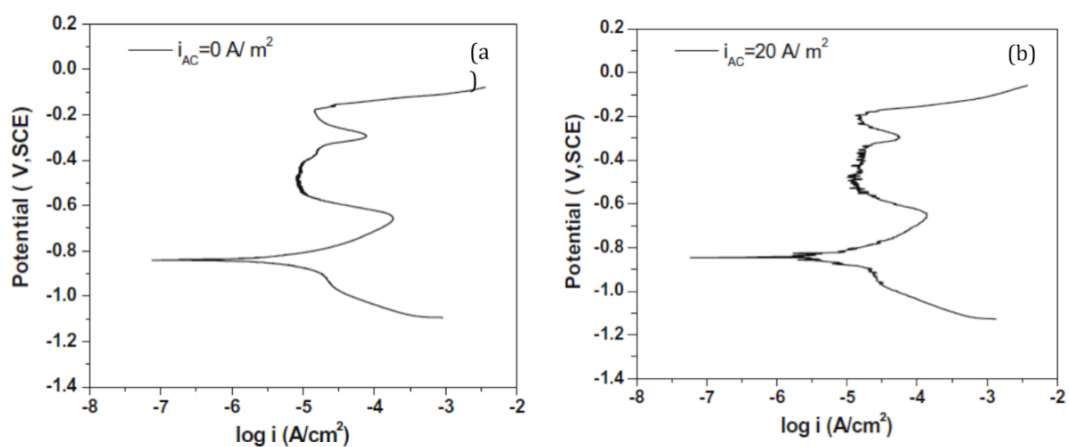


Figura 1.16a – Curve di polarizzazione effettuate su acciaio al carbonio contenente un difetto di 10 mm nel rivestimento con un valore di CA interferente pari a 0 A/m^2 (a), 20 A/m^2 (b),

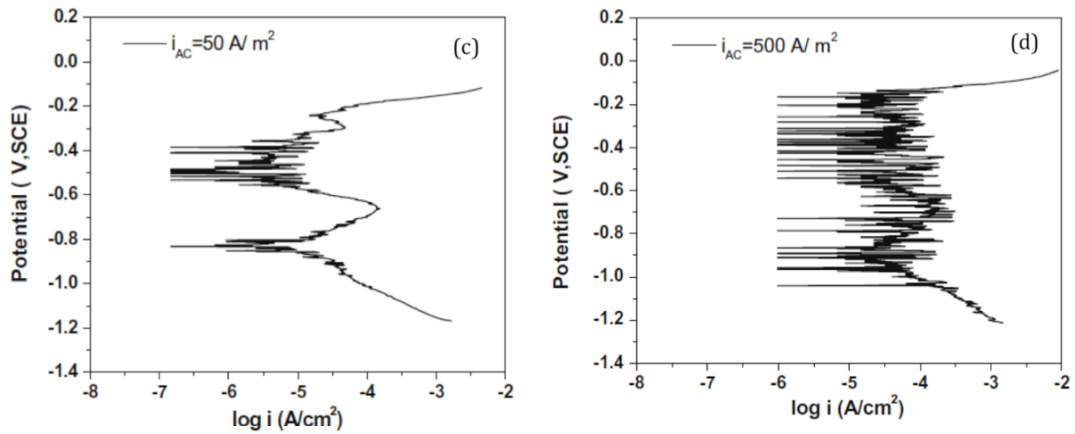


Figura 1.16b – Curve di polarizzazione effettuate su acciaio al carbonio contenente un difetto di 10 mm nel rivestimento con un valore di CA interferente pari a 100 A/m^2 (c), 500 A/m^2 (d)

- *Difetto da 1 mm*: anche in questo caso il potenziale di corrosione presenta un'evidente diminuzione all'aumentare della corrente alternata interferente. Analizzando le prove potenziometriche (figura 1.17), si può notare come la fluttuazione delle curve è minore rispetto a quella trovata su provini con difetto di da 10 mm, risultando così più definite. In questo secondo caso si verifica anche un aumento della densità di corrente di passività (le curve si spostano verso destra) e una diminuzione del potenziale di pitting all'aumentare della CA. Di conseguenza c'è un'evidente diminuzione del ramo passivo.

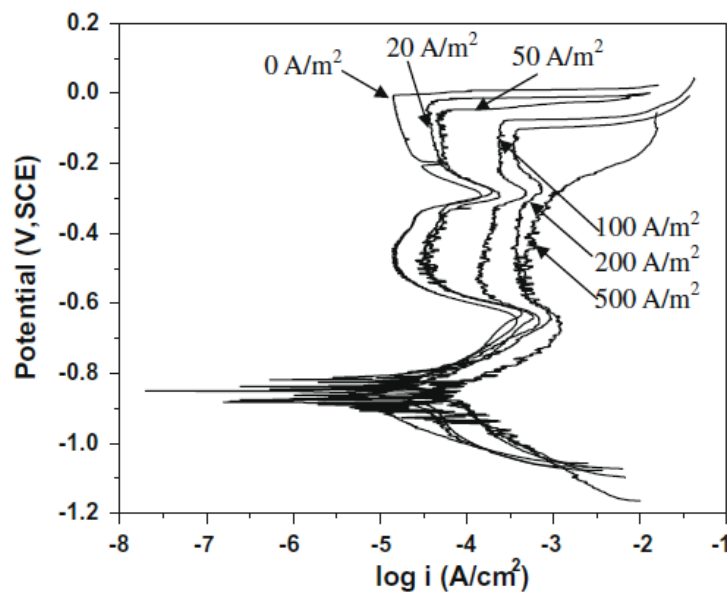


Figura 1.17 – Curve di polarizzazione effettuate da Fu e Cheng su acciaio al carbonio contenente un difetto di 1 mm nel rivestimento al variare della CA interferente

In conclusione le prove effettuate da Fu e Cheng [28] indicano che esiste un'importante relazione tra le dimensioni di un difetto sul rivestimento di una tubazione interrata e la rispettiva corrosione da CA sulla struttura stessa. Mentre sui provini contenenti un difetto da 10 mm la densità di corrente del ramo passivo rimane pressoché stabile, nel secondo caso può variare fino a due ordini di grandezza tra la prova in assenza di CA e quella con 500 A/m^2 . Quindi l'attività elettrochimica risulta maggiore quando il difetto sul rivestimento ha dimensioni minori. Questo può essere spiegato dal fatto che, a parità di CA interferente, la densità sarà maggiore dove la superficie è minore; infatti per grossi difetti, l'attività elettrochimica all'interno è uguale a quella nella soluzione del bulk a causa della libera diffusione di specie chimiche (ioni) dall'interno verso l'esterno. Quando parliamo di piccoli difetti invece, le specie ioniche generate dal processo corrosivo, non possono facilmente evadere dalla piccola zona del difetto e questo porta ad un accumulo di cationi. Il risultato è che i cloruri o eventuali anioni migrano all'interno del difetto e quindi aumentano la dissoluzione del metallo alla base del difetto. Questo discorso è valido fino ad una "dimensione critica" del difetto, al di sotto della quale l'accumulo di prodotti di corrosione blocca il passaggio della corrente.

Capitolo 2

Materiali a comportamento attivo-passivo

La resistenza a corrosione dei materiali metallici dipende dalle loro condizioni superficiali e in particolare dalla presenza in superficie di pellicole di ossidi o di prodotti di corrosione che proteggono la superficie da agenti chimici aggressivi presenti nell'ambiente. La presenza di questi film protettivi permette di aumentare la resistenza a corrosione di molti materiali (anche intrinsecamente poco nobili) come alluminio, cromo, titanio, zirconio, tantalio, acciai inossidabili. La formazione del film protettivo dipende dall'accoppiamento tra il materiale metallico e l'ambiente: esempi sono il ferro in acido solforico concentrato ma non diluito, il titanio in acido solforico o cloridrico deareati ma non areati, il piombo in acido solforico diluito ma non concentrato o in acqua distillata, ma soprattutto l'acciaio al carbonio nel calcestruzzo.

Le modificazioni superficiali dovute alla formazione di film protettivi sono dette fenomeni di *passivazione*. Se queste modificazioni sono tali da portare al pratico annullarsi della velocità di corrosione si dice che esse portano il materiale metallico in *condizioni di passività*. L'instaurarsi delle condizioni di passività è sempre preceduto dall'intervento di fenomeni di passivazione, ma non è vero che il prodursi dei fenomeni di passivazione porti necessariamente a condizioni di passività. Infatti, quando si formano film porosi o che non ricoprono completamente il metallo, la corrosione può continuare attraverso i pori del film o nelle zone scoperte e pertanto non si raggiungono condizioni di passività.

In questo specifico lavoro di tesi è stata studiata l'influenza della CA sui alcuni materiali a comportamento attivo-passivo; i materiali utilizzati sono acciai inossidabili (austenitici e superaustenitici) e l'acciaio al carbonio in ambiente alcalino (pH =12,6).

2.1 MECCANISMO DI FORMAZIONE DELLO STRATO PASSIVO

I film passivi che si formano sulla superficie dei metalli possono essere costituiti da ossidi cristallini o amorfi, isolanti o conduttori (ionici o elettronici). Ad esempio, nel caso di metalli come il cromo, il nichel, gli acciai inossidabili e il ferro a elevati pH, i film passivi sono dotati di conducibilità elettronica per cui alla loro superficie si possono produrre processi di riduzione o di ossidazione delle specie presenti nell'ambiente.

L'esperienza mostra [11] che le caratteristiche protettive dei film superficiali dipendono fortemente dalle condizioni ambientali iniziali, ovvero quelle presenti quando si formano i primi strati a partire dal metallo nudo.

La formazione del film protettivo superficiale può avvenire in due modi:

- per deposizione di prodotti insolubili dalle soluzioni con le quali il materiale è a contatto;
- per formazione di prodotti di corrosione protettivi sulla superficie metallica in seguito al suo comportamento anodico.

Nel primo caso si ha la formazione di strati più spessi, più o meno porosi, a bassa conducibilità elettrica. Tale comportamento si può riscontrare ad esempio sul piombo in ambiente solforico o su rame e bronzo esposti all'atmosfera con la formazione di strati di carbonato basico di rame. Il tempo necessario per la formazione e consolidamento di questi strati protettivi può essere lungo, a meno di ricorrere a trattamenti superficiali che accelerano la formazione della patina.

Il secondo caso è quello invece di maggior interesse dal punto di vista corrosionistico e interessa soprattutto i metalli di transizione e le loro leghe (Fe, Cr, Mo, Ti, acciai inossidabili) e alcuni non di transizione come l'alluminio. In merito a questo secondo caso, fino agli anni settanta del secolo scorso si sono confrontate due scuole di pensiero:

- una attribuiva la passivazione alla formazione di uno o più strati monomolecolari di ossigeno adsorbito;
- l'altra sosteneva che la diminuzione della velocità di corrosione fosse prodotta dalla formazione di una pellicola vera e propria di ossido in grado di isolare e proteggere il metallo dall'ambiente aggressivo (passivazione del metallo).

Tecniche di analisi superficiale hanno mostrato che la passivazione del metallo è dovuta alla formazione di vere e proprie pellicole trasparenti, con spessori di pochi nanometri. La composizione chimica di questi ossidi è legata alla composizione della lega e alle

caratteristiche dell'ambiente. Se consideriamo ad esempio gli acciai inossidabili, il film protettivo è costituito da uno strato di ossido di cromo (Cr_2O_3).

2.2 CARATTERISTICA ANODICA DEI MATERIALI ATTIVO-PASSIVI

La caratteristica anodica, ovvero la curva potenziale-densità di corrente, di un materiale metallico a comportamento attivo-passivo è mostrata in Figura 2.1.

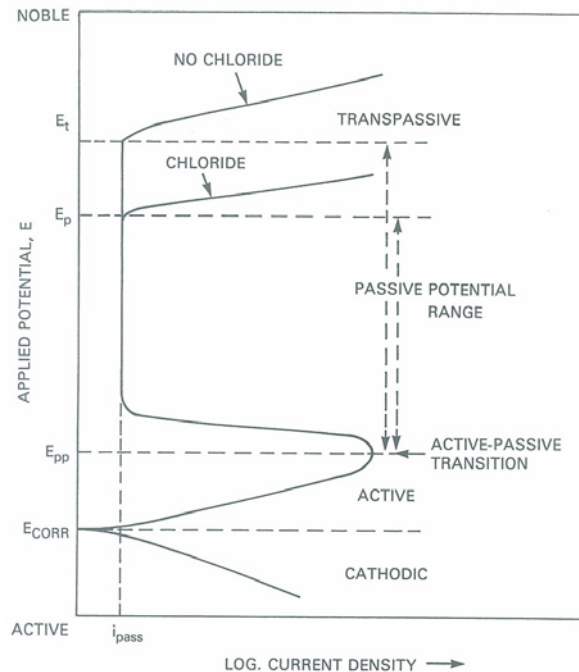


Figura 2.1 - Caratteristica anodica di un materiale a comportamento attivo-passivo [24]

Si possono distinguere quattro [11]:

- *zona di immunità* ($E < E_{eq}$), in cui la corrosione del materiale metallico è termodinamicamente sfavorita;
- *zona di attività* ($E_{eq} < E < E_{pp}$), in cui il materiale non è ricoperto dal film di passività e si corrode passando in soluzione. L'intervallo di potenziale è compreso tra il potenziale di equilibrio del metallo (E_{eq}) e il potenziale di passivazione primaria (E_{pp}), ovvero il potenziale in corrispondenza della massima densità di corrente anodica, detta corrente critica di passivazione (I_{cp});
- *zona di transizione* ($E_{pp} < E < E_p$), compresa tra il potenziale di passivazione primaria (E_{pp}) e il potenziale di passività (E_p). In questo intervallo la corrente anodica diminuisce ma le condizioni di funzionamento non sono stabili;

- *zona di passività* ($E_p < E < E_{tr}$) compresa tra il potenziale di passività (E_p) e il potenziale di transpassività (E_{tp}) o di pitting. In tale intervallo si ha una trascurabile velocità di dissoluzione del materiale metallico (misurata dalla corrente di passività i_p), per la presenza del film superficiale protettivo. La corrente di passività non varia o varia di molto poco con il potenziale.
- *zona di transpassività o di sviluppo di ossigeno* ($E > E_{tr}$), in cui il film passivo si può rompere localmente dando luogo a un attacco di tipo localizzato. Il punto di funzionamento del sistema materiale-ambiente è rappresentato dall'intersezione della caratteristica anodica del metallo preso in considerazione e della caratteristica catodica relativa all'ambiente.

Il potere ossidante dell'ambiente influenza le condizioni di corrosione del metallo (Figura 2.2):

- in ambienti non ossidanti o in assenza di ossigeno, l'unico processo catodico possibile è lo sviluppo di idrogeno. Le condizioni di funzionamento sono rappresentate dal punto A individuato sul ramo attivo della caratteristica anodica dall'intersezione con la caratteristica 1;
- in presenza di ossigeno (caratteristica catodica 2), i punti di possibile funzionamento sono B e C. Se il metallo è immerso nella soluzione in condizioni di attività, il punto di funzionamento è B; viceversa, se è già in condizioni di passività, il punto di funzionamento è rappresentato dal punto C. In questo caso, se il film protettivo dovesse essere localmente danneggiato, le zone scoperte il metallo diventerebbe attive (e quindi il suo punto di funzionamento diventerebbe il punto B) con conseguente attacco localizzato;
- all'aumentare della concentrazione di ossigeno e/o dell'agitazione della soluzione, la caratteristica catodica non interseca più il ramo attivo di quella anodica ma solo quello passivo (curva 3). Il punto di funzionamento (D) è unico: il metallo è in grado di riparare eventuali rotture nel film protettivo;
- in presenza di specie particolarmente ossidanti (curva 4), il potenziale di corrosione si porta a valori più elevati, pur mantenendosi nell'intervallo di passività (punto E);
- in presenza di specie a forte potere ossidante e tali da portare il materiale in campo di transpassività (curva 5), la velocità di corrosione aumenta (F).

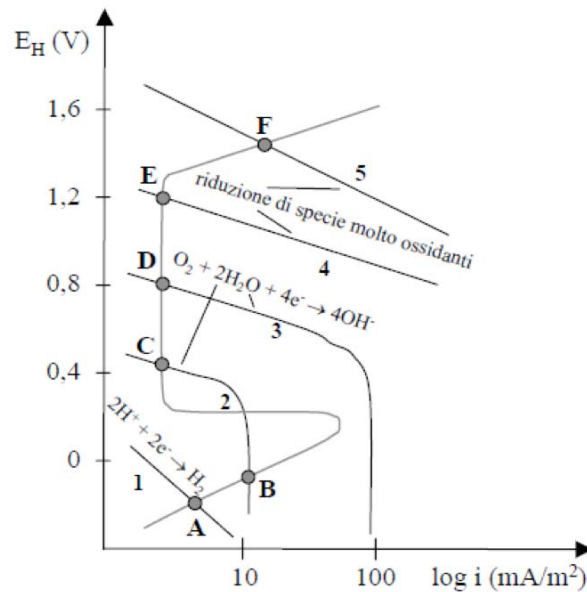


Figura 2.2 – Diagramma di Evans di un materiale attivo-passivo al variare del potere ossidante dell'ambiente [2]

2.3 PARAMETRI CHE DEFINISCONO LA PASSIVITÀ

La tendenza di un metallo a passivarsi non può essere caratterizzata in modo univoco da una sola grandezza, ma dipende da una serie di parametri [29]:

- densità di corrente critica di passivazione (i_{cp});
- densità di corrente di passività (i_p);
- potenziale di passivazione primaria (E_{pp});
- potenziale di passività (E_p);
- potenziale di transpassività o di pitting (E_{tr}).

Al diminuire della densità di corrente critica di passivazione i_{cp} , il metallo ha una tendenza maggiore a passivarsi; le condizioni di passività sono tanto più stabili quanto più è bassa la densità di corrente di passività (i_p) e quanto più è esteso il campo di passività, ovvero quanto più grande è il potenziale di transpassività (E_{tr}). I valori di queste grandezze dipendono dal materiale e dall'ambiente con il quale il materiale è a contatto. In particolare gli aumenti di temperatura, acidità, concentrazione di cloruri tendono a spostare la curva caratteristica verso destra e ad abbassare l'intervallo di passività.

2.4 CORROSIONE DEI MATERIALI ATTIVO-PASSIVI

L'elevata resistenza a corrosione dei materiali attivo-passivi in diversi ambienti è legata alla formazione del film protettivo superficiale che permette di diminuire e rendere ingegneristicamente trascurabile la velocità di corrosione del metallo. Tuttavia, in

particolari condizioni, anche questi materiali possono subire attacco corrosivo. Tali condizioni dipendono principalmente dalla concentrazione della specie aggressiva, dalla temperatura e dalle caratteristiche superficiali del materiale. I principali fenomeni corrosivi sui materiali attivo-passivi sono [11]:

- corrosione per vaiolatura (*pitting corrosion*);
- corrosione in fessura o interstiziale (*crevice corrosion*);
- tensocorrosione (*stress-corrosion*);
- corrosione intergranulare;
- corrosione per accoppiamento galvanico.

La corrosione indotta da CA è di tipo localizzato (Paragrafo 1.6), inoltre la presenza di cloruri all'interno della soluzione utilizzata per le prove di laboratorio (simulante l'ambiente reale) induce una situazione tale da favorire lo sviluppo di corrosione per vaiolatura (*pitting corrosion*). Di seguito sarà descritta in maniera approfondita solo questa forma di corrosione.

2.4.1 La corrosione per pitting

Il *pitting* o vaiolatura è un tipo di corrosione localizzata e penetrante che produce delle cavità (“pit”) di diametro in genere inferiore a qualche millimetro e in numero variabile da poche unità a molte centinaia per metro quadrato [32]. In passato, in relazione alla loro forma, queste cavità venivano dette: ulcere, crateri, caverne, punte di spillo, ecc. Oggi le indicazioni delle norme ASTM G 46-94 (riapprovate nel 2005), definiscono tali cavità in base a forma e dimensione e possono essere classificate come mostrato in Figura 2.3: estese e poco profonde, strette e profonde, ellittiche, traverse, sottopelle, verticali o orizzontali, in relazione alla loro forma .

L'attacco per pitting è tipico dei materiali metallici ricoperti da film passivi, in presenza di ambienti ossidanti e di cloruri. Questo tipo di corrosione è molto pericoloso in quanto la profondità delle cavità può giungere in breve tempo a interessare l'intero spessore del componente metallico. Per questo motivo, spesso la corrosione per pitting causa la foratura di tubazioni o di apparecchiature con conseguenti danni ingenti quali ad esempio il miscelamento di fluidi all'interno di scambiatori di calore oppure il rilascio nell'ambiente esterno di materiale tossico o infiammabile nel caso di reattori chimici o di serbatoi, fino a conseguenze di tipo strutturale. Ad esempio, nelle costruzioni in calcestruzzo armato

inquinata da cloruri, il pitting può ridurre sensibilmente la sezione resistente delle armature e quindi lo sforzo massimo sostenibile.

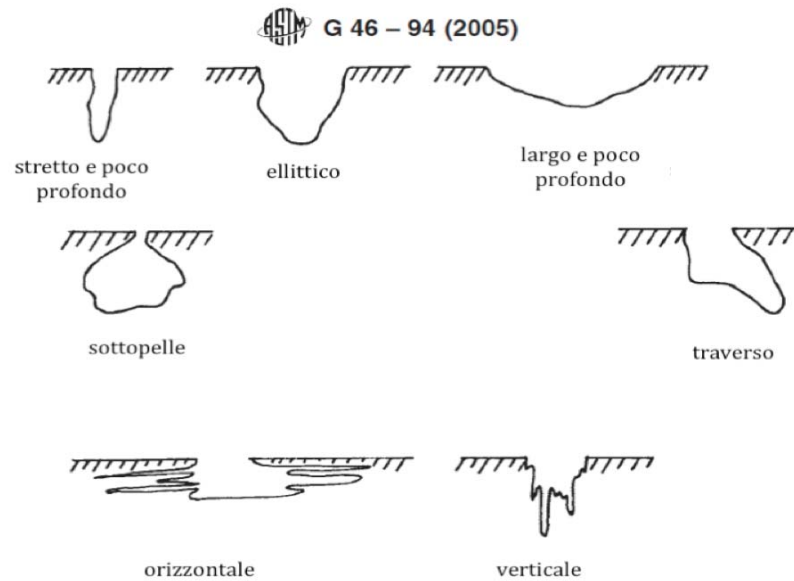


Figura 2.3 - Forme possibili dell'attacco per pitting [28]

2.4.1.1 Innesco e propagazione del pitting

L'innesco un attacco localizzato produce la circolazione di una corrente tra due zone distinte della superficie del metallo (Figura 2.4):

- zona anodica, dove ha luogo l'attacco corrosivo;
- zona catodica, dove avviene la riduzione di ossigeno o di altre specie ossidanti presenti nell'ambiente.

La circolazione di corrente all'interno dell'elettrolita dalle aree anodiche a quelle catodiche contribuisce a stimolare ulteriormente l'attacco nelle zone che già si corrodono e a proteggere quelle catodiche circostanti (meccanismo *autocatalitico* del pitting). Infatti, nel caso di corrosione indotta da cloruri, all'interno della cavità, la soluzione diventa sempre più aggressiva per effetto delle reazioni di idrolisi dei prodotti di corrosione che determinano una progressiva acidificazione della soluzione e a causa dell'aumento della concentrazione dei cloruri all'interno del pit per via della corrente di macrocoppia. Al contrario, nelle zone circostanti la cavità, la riduzione catodica dell'ossigeno produce un aumento di pH che rafforza le condizioni di passività già esistenti. I prodotti di corrosione si separano al confine tra la zona anodica e quella catodica e ostacolano la migrazione dei cloruri dall'interno all'esterno del pit. (Figura 2.4)

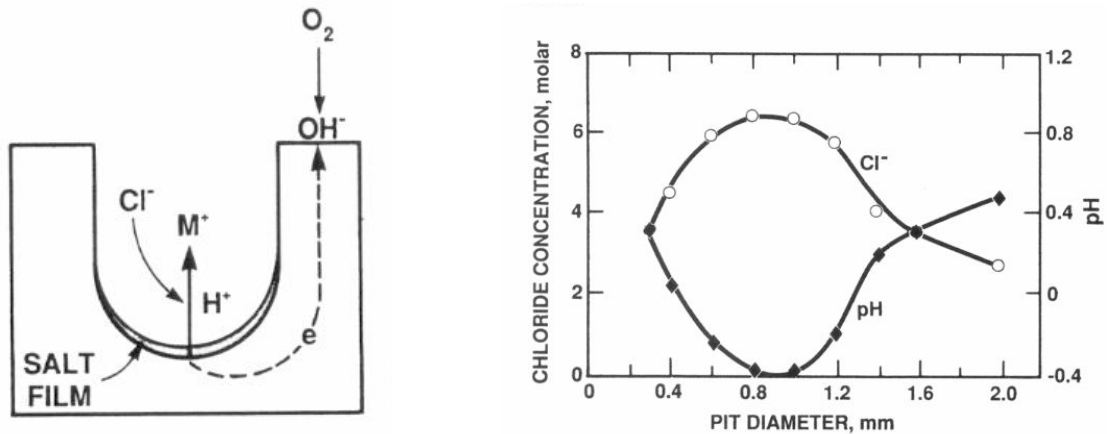


Figura 2.4 – a sinistra viene mostrato il meccanismo di corrosione per pitting che si sviluppa in una soluzione contenente cloruri. A destra è mostrata la variazione del pH nella cella occlusa in funzione della concentrazione di cloruri.

Nella corrosione per vaiolatura è possibile distinguere due fasi:

- la fase di *innesco della corrosione* coincide con il tempo necessario per la rottura locale del film di passività. Nel caso di corrosione localizzata da cloruri ciò dipende dalla concentrazione di cloruri nell'ambiente e dal raggiungimento di una concentrazione soglia detta *tenore critico*. Tale valore dipende dalla composizione del materiale (nel caso degli acciai inossidabili cresce con il contenuto di Cr, Mo e N) e dai parametri ambientali (potere ossidante dell'ambiente, temperatura). La presenza di inclusioni, precipitati e un elevato grado di incrudimento del metallo favoriscono l'innesco del pitting. L'attacco corrosivo si innesca prevalentemente dove lo strato protettivo superficiale è debole o presenta difetti (ad esempio nelle zone di saldatura impoverite di elementi passivanti o ricoperte da ossidi non protettivi, nelle zone incrudite dove si verificano modificazioni strutturali, in corrispondenza di inclusioni affioranti, ecc.), oppure dove, a causa di variazioni locali di temperatura e/o concentrazione, l'ambiente è più aggressivo. Le condizioni stagnanti favoriscono l'innesco, mentre l'agitazione o la turbolenza dell'ambiente l'ostacolano;
- la fase di *propagazione*, che inizia dopo l'innesco dell'attacco corrosivo. Il metallo si corrode in corrispondenza delle aree anodiche per effetto della corrente di macrocoppia tra le aree dove l'ossido è stato danneggiato e le aree passive con comportamento catodico. La velocità di penetrazione dell'attacco corrosivo può essere anche molto elevata (dell'ordine di alcuni mm/anno) in relazione al rapporto sfavorevole tra la piccola area anodica e l'area catodica molto grande.

Una volta propagato, il pitting è molto difficile da bloccare; nel caso di acciai inossidabili il ricorso a lavaggi con soluzioni alcaline non contenenti cloruri, ad esempio a base di carbonato di sodio, può fermare l'attacco solo se la sua penetrazione è modesta.

2.5 ACCIAI INOSSIDABILI

Gli acciai inossidabili sono acciai ad alto contenuto di cromo e contenenti altri elementi di lega (ad esempio nichel, molibdeno, manganese, silicio e titanio), i quali permettono di incrementare le proprietà del materiale, tra cui la resistenza a corrosione [11, 16]. La norma EN 10088-1 [29] definisce gli acciai inossidabili delle leghe ferrose con contenuto di cromo superiore al 10,5%. Per concentrazioni di cromo maggiori a questo valore, si ha la formazione di uno strato di ossido (film passivo o di passività) che protegge il materiale sottostante dagli attacchi corrosivi (Figura 2.5).



Figura 2.5 - Formazione del film passivo sulla superficie di un acciaio inossidabile

La stabilità del film passivo dipende dalla composizione della lega e in particolare dalla concentrazione di cromo e di altri elementi quali Ni, Mo e N (Figura 2.6).

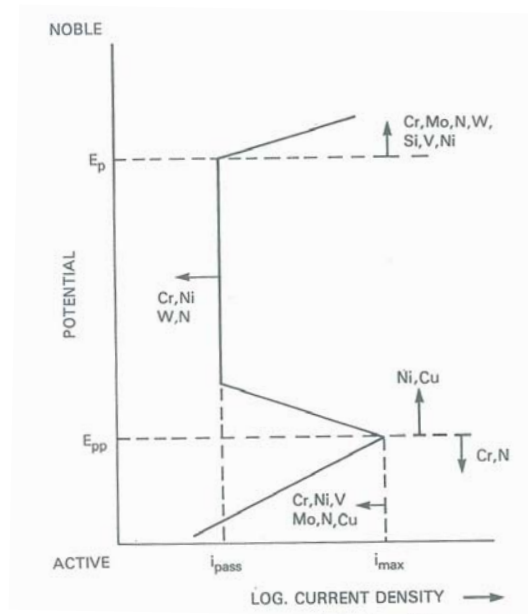


Figura 2.6- Effetto degli elementi di lega sulla curva di polarizzazione anodica di un acciaio inossidabile [24]

Il diagramma di Pourbaix del cromo (Figura 2.7), mostra la tendenza alla formazione di uno strato di idrossido di cromo che protegge la superficie passivando il materiale per pH compresi tra circa 5 e 14 e per potenziali compresi tra 0,8 V SHE e -1 V SHE.

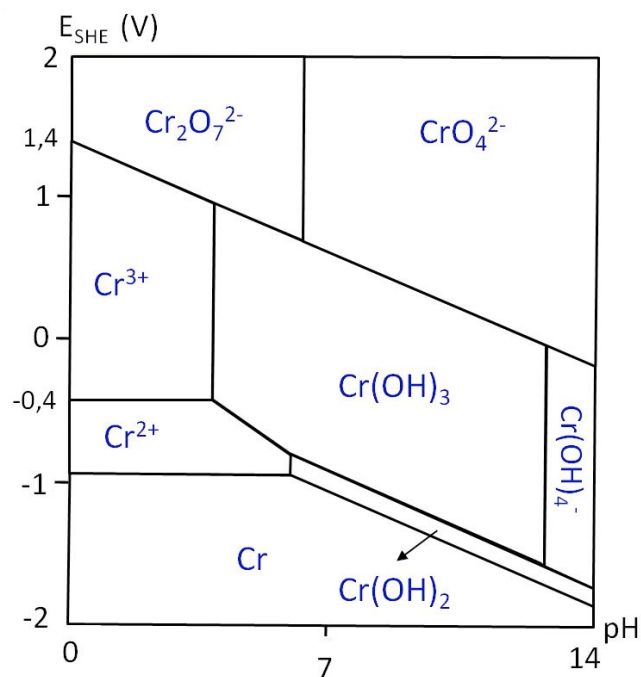


Figura 2.7- Diagramma di Pourbaix semplificato del cromo

2.5.1 Tipologie di acciai inossidabili

Gli acciai inossidabili si dividono in cinque gruppi [30]:

- martensitici;
- ferritici;
- austenitici;
- austeno-ferritici (duplex);
- indurenti per precipitazione (PH – Precipitation Hardening).

Martensitici: acciai contenenti mediamente il 13% di cromo e piccole quantità di altri elementi come ad esempio il nichel. Sono gli unici inossidabili che possono essere temprati e pertanto possono aumentare le loro caratteristiche meccaniche mediante trattamento termico. La saldabilità è inversamente proporzionale al tenore di carbonio presente in lega. Gli impieghi tipici riguardano i componenti che necessitano, unitamente ad una buona resistenza a corrosione, un'elevata durezza, resistenza meccanica all'abrasione e alla fatica (ad esempio coltelleria, palette per turbine, utensili). Non sono adatti a impieghi a temperature al di sotto di quella ambiente, in quanto perderebbero gran parte della loro tenacità, poiché la temperatura di transizione duttile-fragile è intorno a 0°C. L'acciaio più rappresentativo è l'EN 1.4021 (AISI 420).

Ferritici: acciai contenenti mediamente il 17% di cromo che, a differenza dei martensitici, non possono aumentare le loro caratteristiche meccaniche mediante trattamenti termici. Sono facilmente lavorabili plasticamente (sia a caldo che a freddo) e possono essere lavorati alle macchine utensili; presentano inoltre una buona saldabilità. Sono utilizzati quando è richiesta buona resistenza alla corrosione unita a una buona finitura superficiale (complementi di arredo, pannelli per l'architettura, lavastoviglie e per alcune rifiniture in campo automobilistico). Il tipo più rappresentativo è l'EN 1.4016 (AISI 430).

Austenitici: acciai al cromo-nichel, con cromo in quantità comprese tra il 17 e il 26% e nichel tra il 7 e il 22%. Anche questi acciai non possono essere temprati ma possono incrementare le loro proprietà meccaniche mediante incrudimento per deformazione plastica a freddo (laminazione, imbutitura, ecc.). Sono disponibili diversi tipi a basso contenuto di carbonio o stabilizzate, per i più svariati tipi di impiego. L'unico trattamento termico possibile è la ricottura di solubilizzazione, che porta ad un'omogeneizzazione del materiale e permette di ottenere una struttura composta da sola austenite senza carburi; dopo trattamento il materiale presenta buona tenacità e duttilità. Ottima è la loro

lavorabilità, soprattutto se deformati a freddo o lavorati alle macchine utensili. Hanno un coefficiente di dilatazione termica superiore agli altri acciai di circa una volta e mezzo mentre presentano una conducibilità termica inferiore di circa il 40%. I tipi più rappresentativi sono l'EN 1.4301 (AISI 304) e l'EN 1.4401 (AISI 316), rispettivamente acciai al cromo-nichel e al cromo-nichel-molibdeno. Gli acciai *superaustenitici* sono acciai austenitici con tenori di Cr, Ni, Mn e N superiore al 50%. La struttura di questi acciai è caratterizzata dalla totale assenza di ferrite. Una composizione standard è: 22%Cr, 20% Ni, 7% Mo, 0,4% N, C_{max} 0.02%.

Duplex: sono acciai bifasici con struttura metallografica caratterizzata dalla presenza di austenite e di ferrite in rapporto circa 1:1. Per valori dell'indice P.R.E.N. superiori a 40, prendono il nome di *superduplex*. Presentano caratteristiche fisiche intermedie tra quelle degli acciai ferritici e quelle degli acciai austenitici. Il tipo più rappresentativo è l'EN 1.4462 (2205).

Acciai indurenti per precipitazione (PH): sono caratterizzati dalla possibilità di aumentare notevolmente le caratteristiche meccaniche mediante trattamenti termici particolari detti di invecchiamento, che consistono nella precipitazione all'interno della matrice metallica di fasi insolubili in grado di aumentare le proprietà meccaniche. Hanno resistenza alla corrosione paragonabile a quella dei classici austenitici.

La Tabella 2.1 riporta la composizione chimica dei più utilizzati acciai inossidabili appartenenti ai cinque gruppi descritti.

Tabella 2.1 - Composizione chimica di alcuni tipi di acciaio inossidabile

Struttura	Austenitica		Ferritica	Martensitica	Duplex	PH
	304	316				
AISI	304	316	430	420	-	-
EN	14.301	14.401	14.016	14.021	14.462	14.542
Cr	18÷20	16÷18,5	16÷18	12÷14	21÷23	15÷17
Ni	8÷10,5	10,5÷13,5	-	1 max	4,5÷6,5	3÷5
Mo	-	2÷2,5	-	-	2,5÷3,5	0,6 max
Si max	1	1	1	1	1	0,7
S max	0,03	0,03	0,03	0,03	0,015	0,015
P max	0,045	0,045	0,04	0,04	0,035	0,04
Mn max	2	2	1	1	2	1,5
C max	0,08	0,06	0,12	0,16÷0,25	0,03	0,07

2.5.2 Indice di resistenza al pitting (P.R.E.N.)

Il P.R.E.N. (*Pitting Resistance Evaluation Number*) è un indice della resistenza al pitting che, nel caso degli acciai inossidabili austenitici e austeno-ferritici, è così calcolato:

$$\text{P.R.E.N.} = \%Cr + (\text{Mo}\% + 0,5\text{W}\%) + 16\text{N}\%$$

All'aumentare del tenore di questi elementi di lega, aumenta il valore del potenziale di transpassività e di conseguenza aumenta la resistenza a corrosione localizzata di tipo pitting (Figure 2.8, 2.9, 2.10) [33]. Si sottolinea che tale indice tiene conto solo dell'influenza della composizione dell'acciaio (e solo limitatamente ai principali elementi) ma non della sua struttura cristallina, delle condizioni superficiali del materiale o della presenza di inclusioni e pertanto fornisce solo una valutazione qualitativa del comportamento degli acciai. Tuttavia tale indice rappresenta un utile riferimento quando si deve effettuare la scelta del tipo di acciaio inossidabile da utilizzare in esercizio. Ad esempio, l'impiego di acciai con P.R.E.N. pari o inferiori a 18 (e tra questi il tipo AISI 304) è sconsigliabile anche in presenza di tenori bassissimi di cloruri, a meno che non si verifichino condizioni particolari di funzionamento discontinuo, assenza di ossigeno o di altri ossidanti o effetti di protezione catodica. Gli acciai con P.R.E.N. almeno pari a 26 (e tra questi il tipo AISI 316) possono essere utilizzati a contatto con acque salmastre con tenori di cloruri non superiori a 1 g/L, purché non siano acide e la loro temperatura non superi i 20°C. Gli acciai con P.R.E.N. superiori a 35-40 non subiscono attacchi per pitting in acqua di mare, sempre che non siano accoppiati con materiali carboniosi, non vengano polarizzati anodicamente e che l'acqua non abbia subito trattamenti di clorazione. In quest'ultimo caso, per eliminare la possibilità che si produca corrosione per pitting è necessario impiegare acciai con P.R.E.N. superiori a 50 (come gli acciai superaustenitici o superduplex).

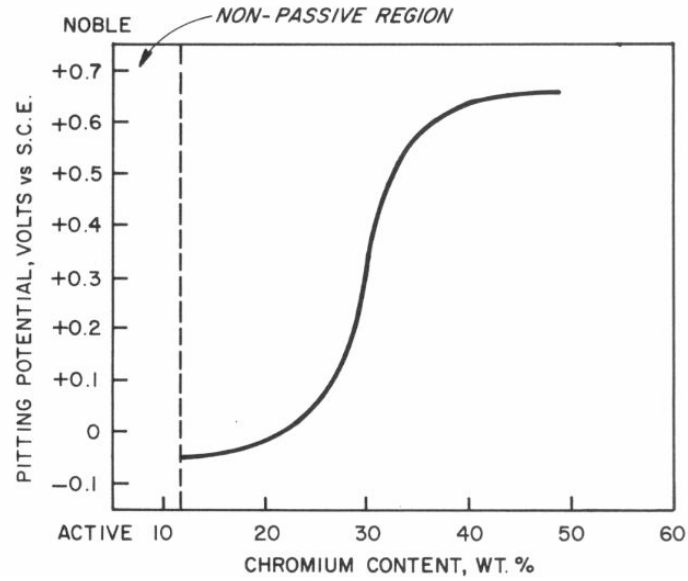


Figura 2.8 - Effetto del tenore di cromo sul potenziale di transpassività

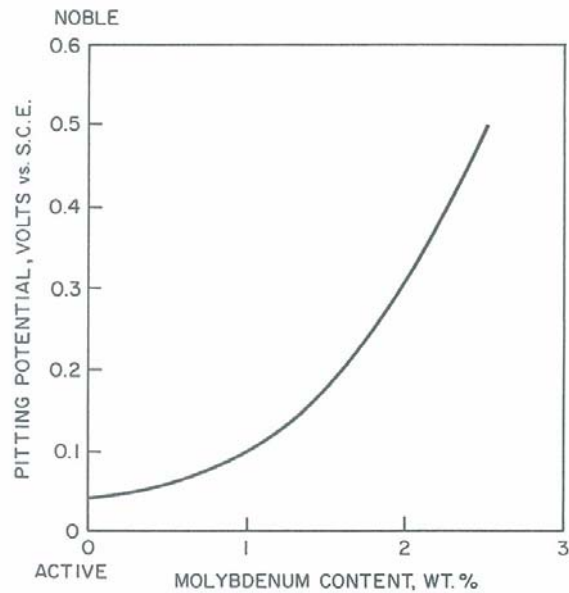


Figura 2.9 - Effetto del tenore di molibdeno sul potenziale di transpassività

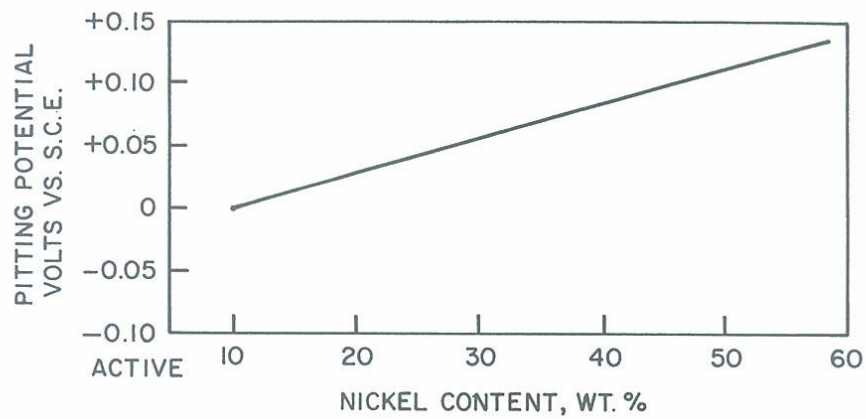


Figura 2.10 - Effetto del tenore di nickel sul potenziale di transpassività

2.5.3 Effetto di sostanze anioniche sulle curve caratteristiche

Il *potenziale di pitting*, misurabile sperimentalmente, è un indice della resistenza a corrosione localizzata dei materiali a comportamento attivo-passivo. Nel caso degli acciai inossidabili, il potenziale di pitting dipende sia dalla loro composizione e struttura sia dalla natura, composizione e temperatura dell'ambiente in cui il metallo si trova. Per quanto riguarda l'influenza della composizione dell'acciaio inossidabile, E_{pit} cresce con il tenore di Cr, Mo, N e diminuisce con il tenore di S e Mn (Paragrafo 2.5.2). In presenza di cloruri, l'innescò della corrosione avviene solo per concentrazioni superiori a un valore soglia che dipende dal potere ossidante dell'ambiente (caratteristica catodica).

La presenza di cloruri all'interno di una soluzione può variare di molto la resistenza del materiale ad attacchi localizzati; alcuni di questi anioni possono distruggere il film passivo formatosi sulla superficie del metallo e causare così una vera e propria perforazione del metallo stesso (pitting). Inizialmente gli anioni presenti nella soluzione agiscono in quelle zone della superficie del metallo considerate vulnerabili; infatti il metallo prodotto commercialmente contiene solitamente inclusioni, seconde fasi e regioni con composizione eterogenea. Lo sviluppo del pit è molto veloce e produce una forte acidità all'interno dello stesso. Questo avviene perché le sostanze anioniche presenti in soluzione come Cl^- , si legano allo ione metallico passato in soluzione. Successivamente il composto formatosi viene idrolizzato dall'acqua per formare l'acido relativo all'anione (acido cloridrico, acido solforico, ecc...). Il processo è descritto schematicamente in Figura 2.11.

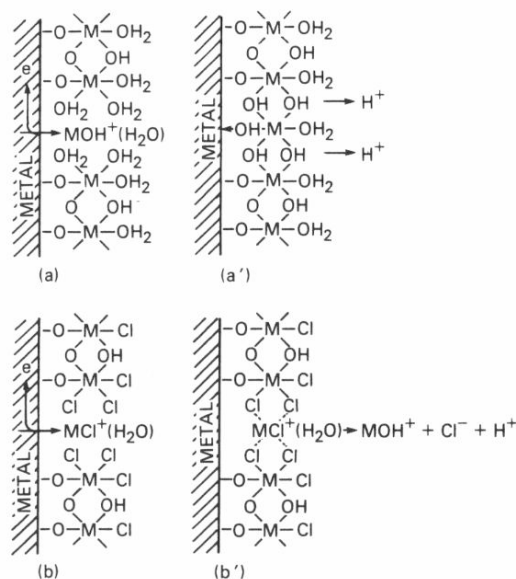
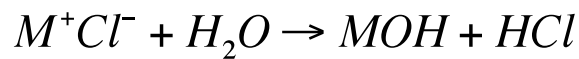


Figura 2.11 – Gli ioni del metallo dissolti attraversano il film in una zona di instabilità (a); sono caturati dal film passivo formando un ponte con i gruppi OH^- (a'); i cloruri sostituiscono le molecole d'acqua prima che si formi il ponte (b), portando alla rottura del film [33].

In presenza di specie aggressive (cloruri) si riduce l'estensione dell'intervallo di passività; in particolare, si ha un abbassamento del limite superiore di questo intervallo che è detto *potenziale di pitting o di rottura* (E_{pit}). Per potenziali superiori al potenziale di pitting, il film protettivo è distrutto localmente e si innesca l'attacco corrosivo.

In assenza di anioni e in condizioni di passività, gli ioni metallici si sviluppano dalla reazione anodica nelle zone difettate del film (MOH^+). Questi ioni vengono subito intrappolati dalle molecole di H_2O circostanti. Nel caso in cui nella soluzione siano presenti cloruri o solfati, questi sostituiscono le molecole di H_2O in quelle zone dove il film è meno solido. La presenza di anioni crea un sito ponte nelle zone difettose del film passivo che porta alla formazione di un cloruro metallico che viene rimosso e allontanato dal film stesso [24].



La Figura 2.12 mostra l'effetto dei cloruri sulla curva caratteristica anodica di un materiale attivo-passivo in ambiente acquoso: all'aumentare della concentrazione di cloruri si riduce l'intervallo di passività e diminuisce il potenziale di pitting.

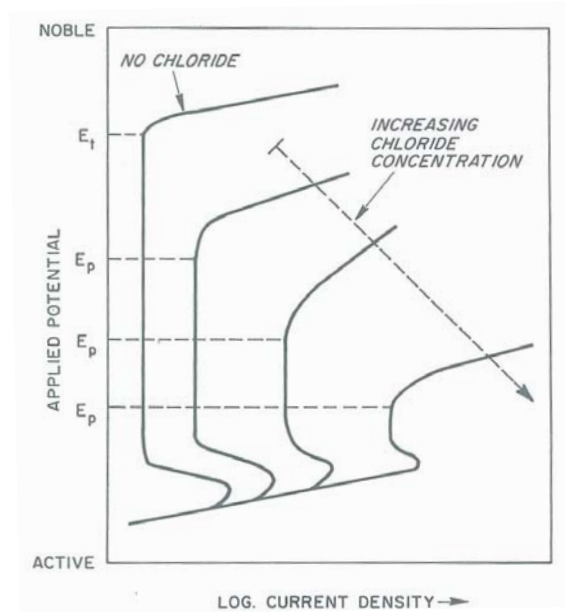


Figura 2.12 - Caratteristica anodica di un materiale-attivo passivo al crescere del tenore di cloruri

Quindi per gli acciai inossidabili la concentrazione di cloruri in soluzione è un fattore fondamentale per poter determinare la resistenza a corrosione localizzata, aumentandone la concentrazione in soluzione aumenta notevolmente la probabilità di avere formazione di pitting (figura 2.13).

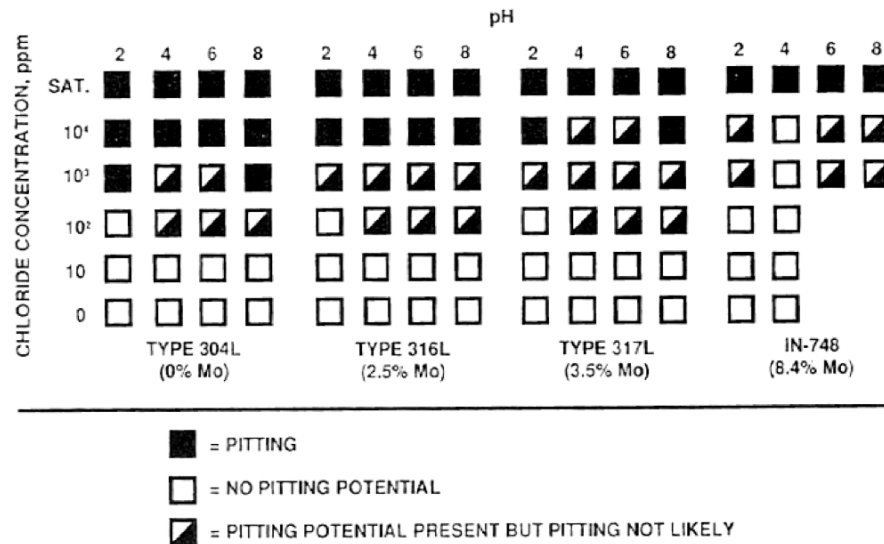


Figura 2.13 – tendenza al pitting su diversi tipi di acciaio inossidabile al variare della concentrazione di cloruri [24]

Per i più comuni acciai inossidabili austenitici e ferritici, il livello critico di cloruri che può essere tollerato senza che si inneschi la corrosione per pitting, è illustrato nella Tabella 2.2:

Tabella 2.2 – Minima concentrazione di cloruri per innesco di pitting su acciai inossidabili [33]

METALLO	CONCENTRAZIONE CRITICA DI CLORURI (g/L)
Fe	0,01
Fe - 5.6 Cr	0,6
Fe - 11.6 Cr	2,45
Fe - 20 Cr	3,55
Fe - 18.6 Cr - 9.9 Ni	3,55
Fe - 24.5 Cr	35,5
Fe - 29.4 Cr	35,5

È stato possibile esprimere una relazione tra il potenziale di pitting (E_p) e la concentrazione di cloruri (Cl^-) secondo una legge logaritmica:

$$E_p = A + B \log[Cl^-]$$

Dove A e B sono costanti. Un esempio di come la variazione del potenziale di pitting in funzione della concentrazione di cloruri segua la suddetta relazione logaritmica di prova è esposto in figura 2.14:

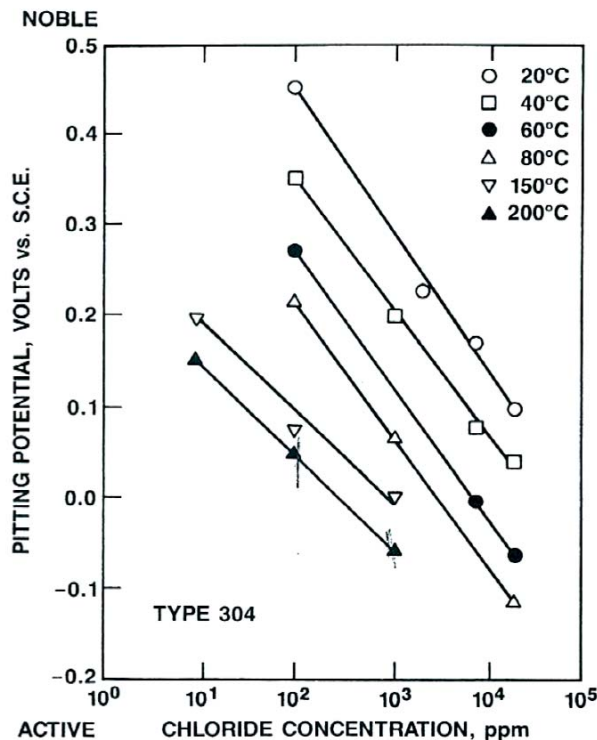


Figura 2.14 – Effetto della concentrazione di cloruri sul potenziale di pitting per l'acciaio inossidabile AISI 304 misurato a diverse temperature

Le considerazioni fatte fino ad ora valgono anche per gli altri ioni alogeni come bromuri, fluoruri o ioduri, sebbene lo studio di questi ultimi non si sia molto sviluppato in quanto meno frequenti nei comuni ambienti ai quali possono essere esposte strutture d'acciaio. Stesso discorso vale per gli elettroliti non acquosi che non sono stati trattati negli argomenti di questa tesi.

2.5.4 Effetto dei solfati

Alcune sostanze come ad esempio i solfati (SO_4^{2-}), sono composti chimici che aggiunti in piccole quantità al sistema che si intende proteggere, inducono reazioni chimiche parallele o competitive col processo di corrosione che possono rallentare o anche annullare i processi di corrosione senza modificare la composizione dell'ambiente stesso.

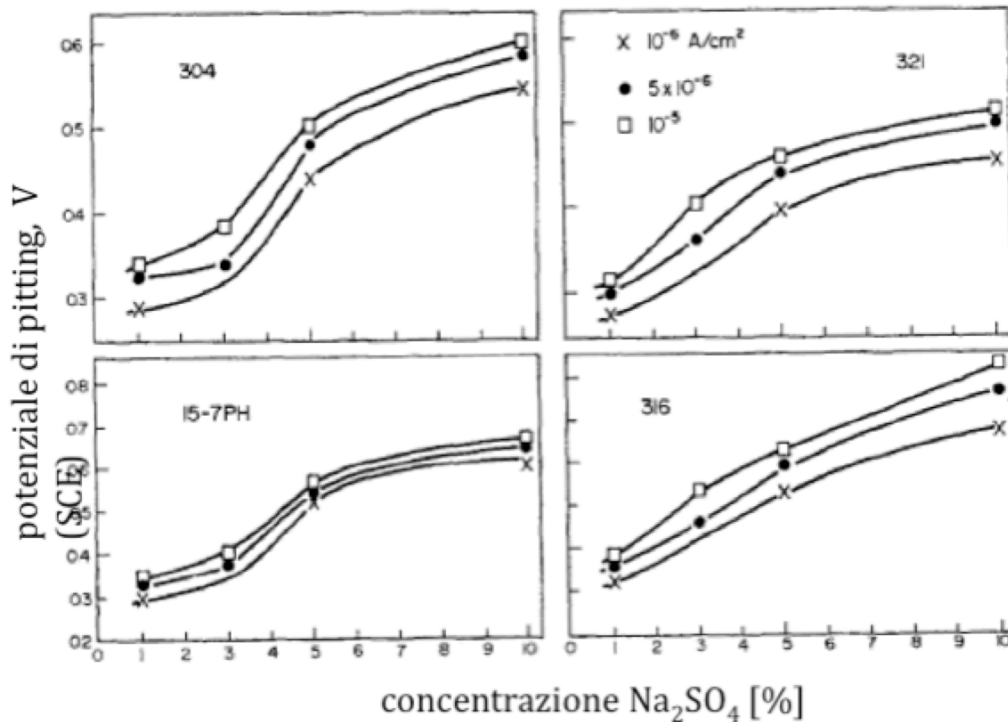


Figura 2.15 – Effetto dello ione solfato sul potenziale di pitting [31]

Nella Figura 2.15 è mostrato l'effetto dello ione solfato in soluzione a contatto con diversi materiali; è possibile notare come il potenziale di pitting, ad esempio per l'AISI 304 sia soggetto ad una nobilitazione in funzione del tenore di solfati, soprattutto ad alte concentrazioni. In generale l'azione degli inibitori produce una modificazione dello stato superficiale del materiale metallico da proteggere. Il conseguente aumento della resistenza di reazione può avere luogo sia attraverso un'inibizione del processo catodico sia del processo anodico, oppure in seguito all'instaurarsi di un film di passività che garantisce maggiore protezione. Un inibitore catodico provoca un aumento della sovratensione catodica e quindi una diminuzione del potenziale di corrosione, l'inibitore anodico provoca invece un aumento della sovratensione e dunque del potenziale di corrosione; in entrambi i casi la corrente di corrosione e con essa la velocità diminuisce. Esistono anche inibitori cosiddetti "misti" che agiscono sia sul ramo anodico che su quello catodico, in questi casi la velocità di corrosione viene inibita senza avere particolare effetti sul potenziale. Esiste una concentrazione minima dell'inibitore perché questo possa dare gli effetti desiderati, questa dipende dalle condizioni superficiali (superfici porose o corrose necessitano di tenori più elevati) e dalle condizioni dell'ambiente (in presenza di cloruri o di altre specie contrastanti, il tenore degli inibitori aumenta). Tale valore minimo deve essere mantenuto costante nel tempo e su tutta la superficie [33].

2.6 ACCIAIO AL CARBONIO IN AMBIENTE ALCALINO

In soluzione alcalina con $\text{pH} > 11,5$ e in assenza di cloruri, il ferro si ricopre di una sottile pellicola di ossido (costituita da Fe_2O_3 ed Fe_3O_4), il cui spessore è nell'ordine di pochi strati molecolari [23]. Come già descritto nei paragrafi precedenti, questa condizione si indica con il termine di passività e la velocità di corrosione è trascurabile. Un tipico ambiente alcalino che garantisce le condizioni di passività del ferro è il calcestruzzo. Infatti, un calcestruzzo correttamente confezionato e messo in opera si comporta come una soluzione alcalina in quanto nei pori della pasta cementizia è presente una soluzione di idrossido di sodio, potassio e calcio con un pH compreso tra 13 e 13,5; il che significa che ci ritroviamo nella situazione descritta nel paragrafo precedente, ovvero con velocità di corrosione trascurabile.

Tali condizioni favoriscono la passivazione delle armature in acciaio al carbonio a contatto con il calcestruzzo. La Figura 2.16 mostra il diagramma di Pourbaix del ferro:

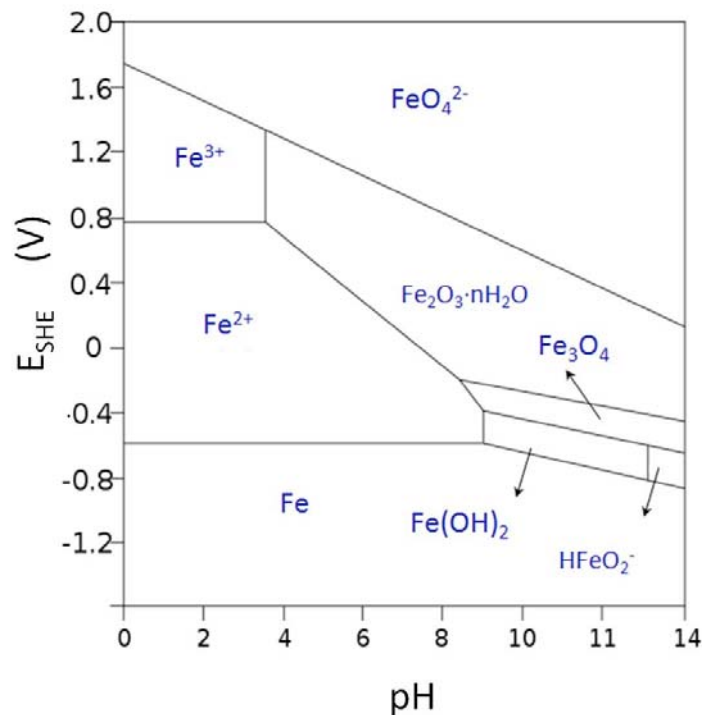


Figura 2.16 – Diagramma di Pourbaix del ferro

Purtroppo il calcestruzzo nel tempo può perdere le sue caratteristiche protettive nei confronti delle armature in acciaio al carbonio a causa di processi di carbonatazione, presenza di cloruri o correnti disperse [2].

Metodologia sperimentale

Durante il periodo di tesi sono state effettuate prove di laboratorio al fine di studiare gli effetti della corrente alternata sulla corrosione dei materiali attivo-passivi. Tali prove sono state effettuate su:

- acciaio al carbonio in soluzione alcalina simulante la soluzione dei pori del calcestruzzo;
- acciai inossidabili a diverso P.R.E.N. in soluzione simulante terreni.

L'obiettivo di queste prove è quello di comprendere come la corrente alternata influenzi i parametri di corrosione dei materiali a comportamento attivo-passivo. Queste prove permettono di stabilire l'effetto della corrente alternata sulle condizioni di passività di un materiale a comportamento attivo/passivo, con particolare riferimento all'innesco e propagazione della corrosione localizzata. Le prove rappresentano una novità in ambito scientifico e permettono un parallelismo sul comportamento del film passivo superficiale quando l'acciaio è soggetto ad interferenza da corrente alternata.

Sono state effettuate prove di esposizione a lungo termine, prove di acquisizione del potenziale di corrosione ad alta frequenza, prove di polarizzazione anodica e prove di corrosione accelerata. Questo capitolo è suddiviso in due parti per sottolineare la diversità delle prove effettuate e degli obiettivi che esse si propongono:

- Nella prima parte sono descritte le prove sperimentali effettuate con lo scopo di introdurre l'effetto della corrente alternata sull'innesco della corrosione localizzata in conseguenza alla rottura del film passivo.
- Nella seconda parte invece sono descritte le prove effettuate con l'obiettivo di studiare l'effetto sulla velocità di propagazione della corrosione, è bene sottolineare come queste siano prove accelerate in cui l'innesco della corrosione localizzata è stata favorita attraverso l'utilizzo di una soluzione particolarmente aggressiva e sono stati indotti siti di nucleazione preferenziale.

3.1 PROVE DI ESPOSIZIONE A LUNGO TERMINE

Queste prove sono mirate allo studio dell'influenza della corrente alternata sul potenziale di corrosione di acciai inossidabili con e senza trattamento di passivazione. Sono state condotte sia su provini soggetti ad interferenza da CA con diverse densità, sia in assenza di CA; questo ha permesso il paragone tra la variazione di potenziale con e senza interferenza da corrente. Di seguito verranno esposti i materiali, l'ambiente e le procedure adottate per effettuare le prove.

3.1.1 Materiali utilizzati

Sono stati utilizzati degli acciai inossidabili X5 Cr Ni 18-10 e X5 Cr Ni Mo 17-12-2 (rispettivamente AISI 304 e 316) la cui composizione è mostrata nella tabella 3.1.

Tabella 3.1 – Acciai inossidabili utilizzati

Materiale	Tipo	P.R.E.N.	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Mo	%N
X5 Cr Ni 18-10	Austenitico	18	0.020	18	8	-	-	-
X5 Cr Ni Mo 17-12-2	Austenitico	25	0.011	17	11.18	1.66	2.05	0.075

I provini sono stati ottenuti a partire da lamiere di acciai commerciali, queste sono state tagliate per ottenere campioni a sezione quadrata di lato 15 mm, e spessore 3 mm. I collegamenti elettrici sono stati realizzati mediante saldatura di cavi di rame sulla superficie posteriore del provino. I contatti elettrici sono stati poi isolati con resina epossidica bi-componente mediante l'utilizzo di stampi cilindrici opportunamente lubrificati per facilitarne l'estrazione; ogni provino è stato inglobato facendo attenzione a lasciare esposta solo una superficie (area esposta 225 mm²). I campioni già inglobati in resina sono stati successivamente lavorati superficialmente utilizzando una carta abrasiva P120 così da ottenere le stesse condizioni di finitura superficiale per tutti i campioni, così è stato possibile ridurre le variabili della prova facilitando il confronto tra i risultati. Sono stati analizzati anche campioni di acciaio inossidabile AISI 316 dopo trattamento di passivazione con acido nitrico secondo la normativa ASTM Standard. A907-05 [38] La normativa propone trattamenti standard che prevedono l'utilizzo di acido nitrico, acido citrico o altre soluzioni a diverse temperature e concentrazioni. Nel nostro caso è stata usata una soluzione contenente una percentuale pari al 40% di acido nitrico in volume, e il campione è stato mantenuto in immersione per 60 minuti ad una temperatura di 25 °C. Il campione inoltre, è stato pretrattato in modo da assicurare una superficie pulita e esente da

residui di grasso o prodotti di corrosione. Infine il campione, prima di essere utilizzato nella cella di prova veniva sottoposto a lavaggio con acqua distillata in modo da eliminare ogni traccia di acido dalla superficie, che avrebbe potuto inquinare la soluzione della prova.

La Figura 3.1 mostra un campione e pronto per essere utilizzato.



Figura 3.1 – Campione dopo il passaggio alle carte abrasive

3.1.2 Condizioni di prova

I provini in acciaio inossidabile sono stati inseriti in celle cilindriche (diametro 19 cm, altezza 15 cm) contenenti la soluzione di prova, due per ogni cella. Le prove sono state effettuate in soluzione simulante terreni aventi composizione 1,77 g/L di Na_2SO_4 e 0,33 g/L di $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (1200ppm SO_4^{2-} e 200 ppm Cl^-). Le celle sono state inserite in vasche in materiale polimerico (50x40x20 cm), contenenti acqua (Figura 3.2) per mantenere la soluzione nelle celle alla stessa temperatura di 20°C ($\pm 1^\circ\text{C}$). Le prove sono durate per un periodo di 60 giorni, applicando 4 diversi valori di densità di corrente alternata: 10, 30, 50 e 100 A/m^2 . Nello specifico sono state realizzate due celle, una per tipo di acciaio, nei rami da 10, 30 e 100 A/m^2 mentre nel ramo da 50 A/m^2 si hanno 3 celle in quanto si è effettuata la prova anche su AISI 316 sottoposto a pre-trattamento di passivazione. 1 cella per le prove di libera corrosione (CL) in assenza di interferenza, per un totale di ventuno provini.



Figura 3.2 – celle di prova con collegamenti elettrici

3.1.3 Circuito elettrico

Sono stati preparati due circuiti di alimentazione di corrente alternata (Figura 3.3 e Figura 3.4), ognuno dei quali è composto da due rami in parallelo a loro volta collegati ai provini. Ciascuna cella contiene due provini dello stesso materiale e, a coppie, sono collegate in serie. La corrente è stata imposta mediante due generatori di tensione alternata (Variac) e regolata per i singoli rami del circuito mediante l'aiuto di resistori opportunamente scelti ed utilizzati anche per il controllo e il monitoraggio della corrente circolante nelle celle; la scelta del resistore ha permesso la circolazione di:

- 10 A/m^2 e 30 A/m^2 di CA interferente nel primo circuito;
- 50 A/m^2 e 100 A/m^2 di CA interferente nel secondo circuito.

Per evitare il passaggio di corrente continua tra i campioni sono stati inseriti nel circuito condensatori elettrolitici con capacità $1000 \mu\text{F}$ ($\pm 20\%$).

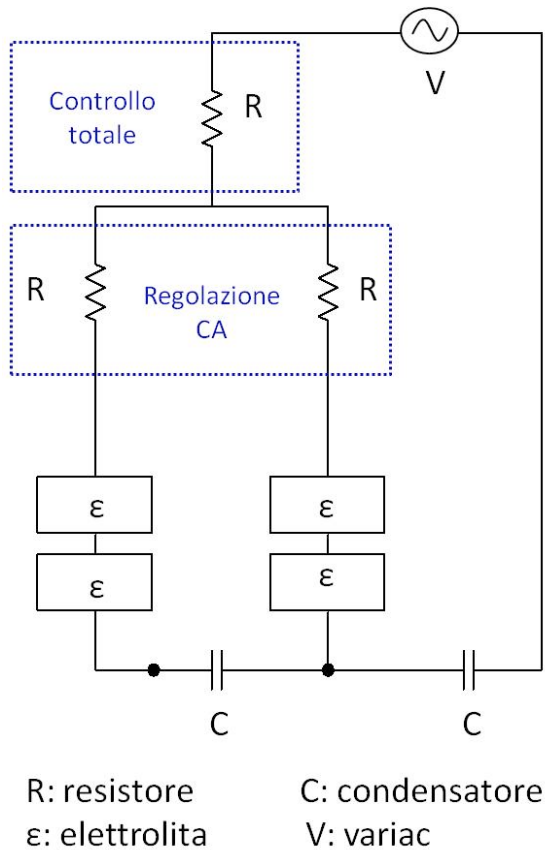


Figura 3.3 – schema del circuito elettrico

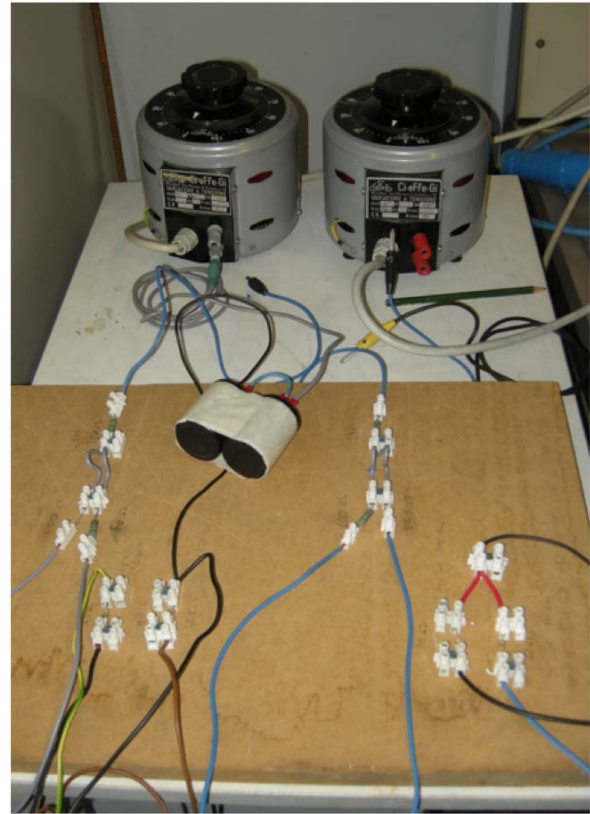


Figura 3.4 – particolare del circuito elettrico

3.1.4 Monitoraggio

Per tutta la durata della prova sono state effettuate misure di potenziale di corrosione dei campioni attraverso l'utilizzo di un elettrodo di riferimento AAC ($\text{Ag}/\text{AgCl}_{\text{sat}} + 200 \text{ mV Vs SHE}$) posto in prossimità del campione e un voltmetro ad alta impedenza. Le misure sono state prese quotidianamente nella prima settimana, quindi fino a fine prova sono state effettuate 3 misure a settimana. Oltre all'acquisizione del potenziale di corrosione, si è verificato, attraverso l'utilizzo di un multimetro portatile, l'entità e la costanza della corrente alternata circolante nei rami del circuito. Infine è stato mantenuto costante il livello della soluzione nelle celle, per evitare variazioni delle condizioni ambientali della prova, e si è monitorato costantemente sia il pH che la temperatura delle celle.

3.2 PROVE DI POLARIZZAZIONE ANODICA

Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state effettuate con l'obiettivo di ottenere le curve di polarizzazione anodica dei diversi tipi di acciaio inossidabile considerati e dell'acciaio al carbonio in soluzione alcalina, in presenza di interferenza da CA. L'obiettivo principale di queste prove di laboratorio è la determinazione dei parametri che caratterizzano un materiale attivo-passivo: la densità di corrente di passività e il potenziale di transpassività, a cui è strettamente legato l'intervallo di passività. Questi dati sono stati poi utilizzati per effettuare un confronto con i risultati delle prove di esposizione a lungo termine. Le curve di polarizzazione sono strumenti molto importanti per comprendere il comportamento a corrosione di un materiale. Le curve di polarizzazione possono essere ottenute misurando, in corrispondenza di un certo potenziale, il valore della corrente di regime (tecnica a stato stabile). In realtà il raggiungimento delle condizioni stazionarie richiede tempi di misura che variano da pochi secondi ad alcuni giorni, poiché possono manifestarsi diversi meccanismi di reazione a seconda della regione di potenziale in cui si opera. Ciò prolunga in modo notevole i tempi di misura; in alternativa, sono stati sviluppati dei metodi di misura che possono essere divisi in due classi generali:

- metodo potenziodinamico;
- metodo a incremento del potenziale per gradini successivi.

Il primo metodo permette di imporre al metallo un potenziale che varia nel tempo con velocità costante e registrare i valori della corrente esterna di polarizzazione. La velocità di scansione è una variabile che può avere grande influenza sui risultati, soprattutto nel caso dei materiali in condizioni di passività [40]. Per effettuare le prove in assenza di interferenza da CA è stato utilizzato il potenziostato AMEL 273 direttamente collegato al computer, questo metodo ha fornito una serie di curve molto accurate sulla variazione della corrente in funzione del potenziale imposto, in quanto veniva variato in maniera costante con intervalli di frazioni di secondo. Quando sono state condotte le prove con CA interferente invece, è stato utilizzato il secondo metodo, che consiste nella variazione del potenziale del metallo non in modo continuo (variazione infinitesima) ma "a gradini", ovvero imponendo aumenti di potenziale finiti. Nello specifico caso il potenziale è stato incrementato di 12 mV ogni 60 secondi. Per ogni valore di potenziale imposto è stata misurata la corrente esterna di polarizzazione. La curva sperimentale di polarizzazione ottenuta è quindi costituita da una successione non continua (metodo potenziodinamico) ma discreta di punti.

Con questi metodi si rinuncia a condizioni di stato stabile, accontentandosi di ottenere una curva di polarizzazione pseudostazionaria. Il risultato di una prova potenziodinamica è una curva che rappresenta per ogni valore di potenziale imposto la somma delle correnti dei processi anodico e catodico che avvengono sul metallo. Per un materiale a comportamento attivo-passivo, si possono avere due casi:

- la caratteristica catodica interseca quella anodica nel ramo attivo (Figura 3.5);
- la caratteristica catodica interseca quella anodica nel ramo passivo (Figura 3.6).

Sulle curve sperimentali potenziodinamiche è possibile individuare le seguenti zone:

- la regione di attività;
- la zona di transizione dal comportamento attivo a quello passivo caratterizzata dal potenziale di passività primaria (E_{PP}) e dalla densità di corrente critica di passivazione (I_{CP});
- la regione di passività, caratterizzata dalla corrente di passività (I_P);
- la regione di transpassività ($E > E^T$).

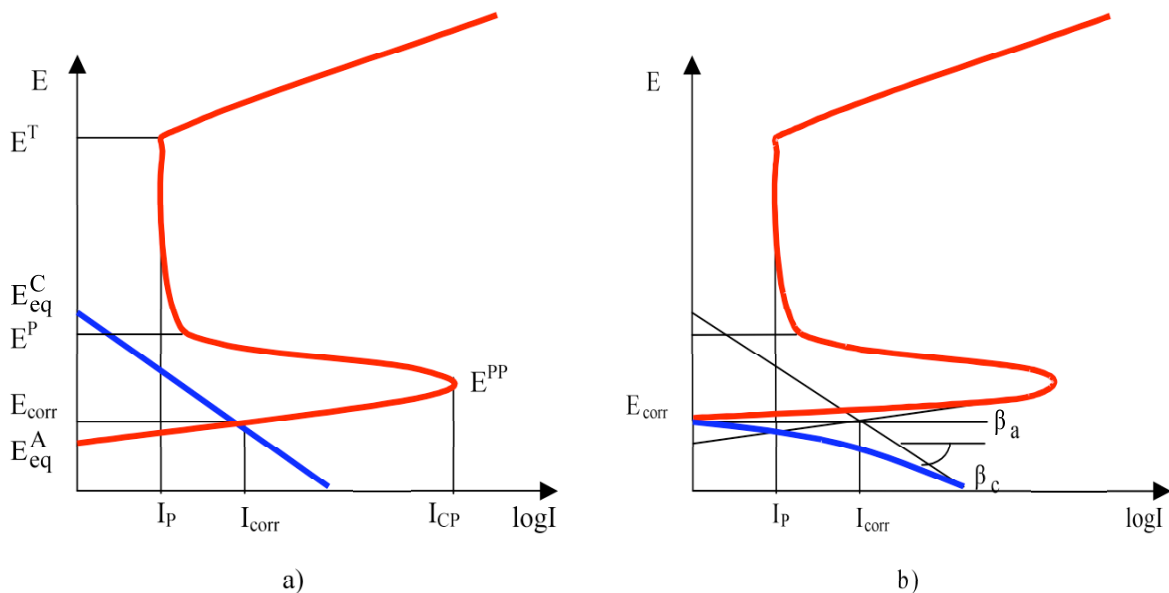


Figura 3.5 - a) curve caratteristiche teoriche e b) curve potenziodinamiche sperimentali di un metallo attivo-passivo in condizioni di attività (acciaio inossidabile AISI 420 in HCl)

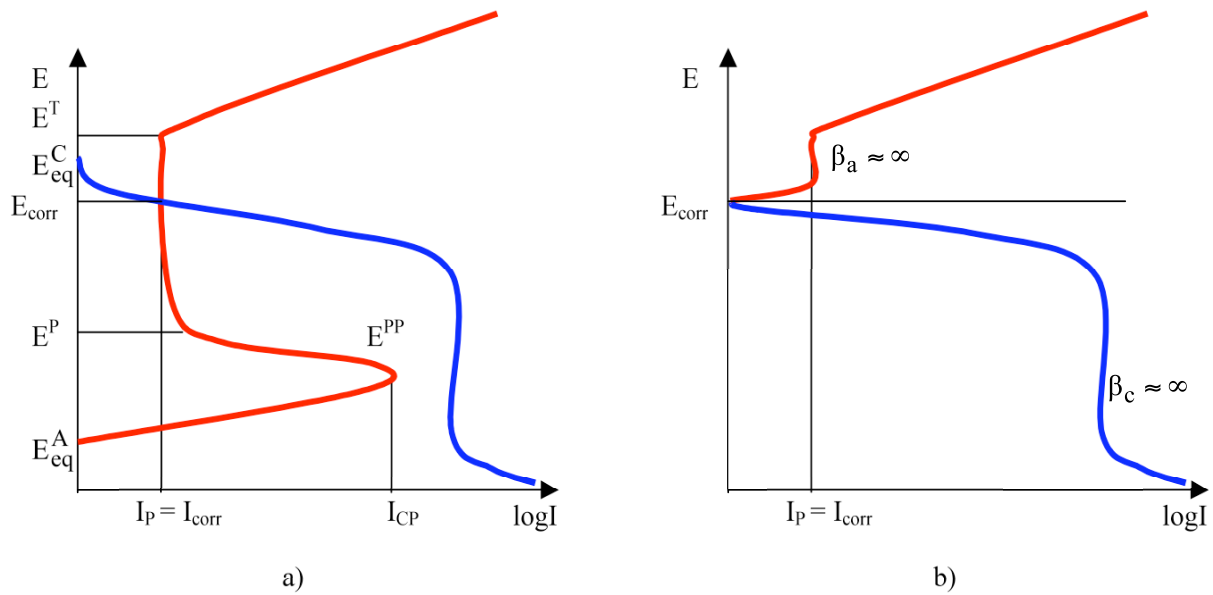


Figura 3.6 - a) curve caratteristiche teoriche e b) curve potenziodinamiche sperimentali di un metallo attivo-passivo in condizioni di passività (acciaio inossidabile AISI 420 in ambiente neutro)

3.2.1 Materiali utilizzati

Le prove sono state effettuate su provini assemblati come descritto nel Paragrafo 3.2.1.

I materiali analizzati sono stati: acciaio inossidabile AISI 304 e AISI 316 (tabella 3.1) con superficie esposta di $2,25 \text{ cm}^2$, e acciaio al carbonio con superficie esposta di 1 cm^2 . Tutti i provini sono stati preparati con identica finitura superficiale per ridurre al minimo le variabili di prova e rendere i dati il più possibile confrontabili; nello specifico caso sono state utilizzate carte abrasive con finitura superficiale P120. Inoltre sono stati preparati anche provini di acciaio inossidabile sottoposti precedentemente a trattamento di passivazione in acido nitrico ASTM Standard [36] già descritto nel paragrafo 3.1.1 per le prove di esposizione a lungo termine.

È stato utilizzato come controlettrodo un provino dello stesso materiale del campione, questo per evitare eventuali correnti addizionali all'interno della soluzione dovute ad effetti di accoppiamento galvanico.

3.2.2 Cella e soluzione di prova

I provini in acciaio inossidabile a diverso P.R.E.N. realizzati con la geometria descritta nel Paragrafo 3.2.1 sono stati inseriti all'interno di celle ASTM (Figura 3.7).

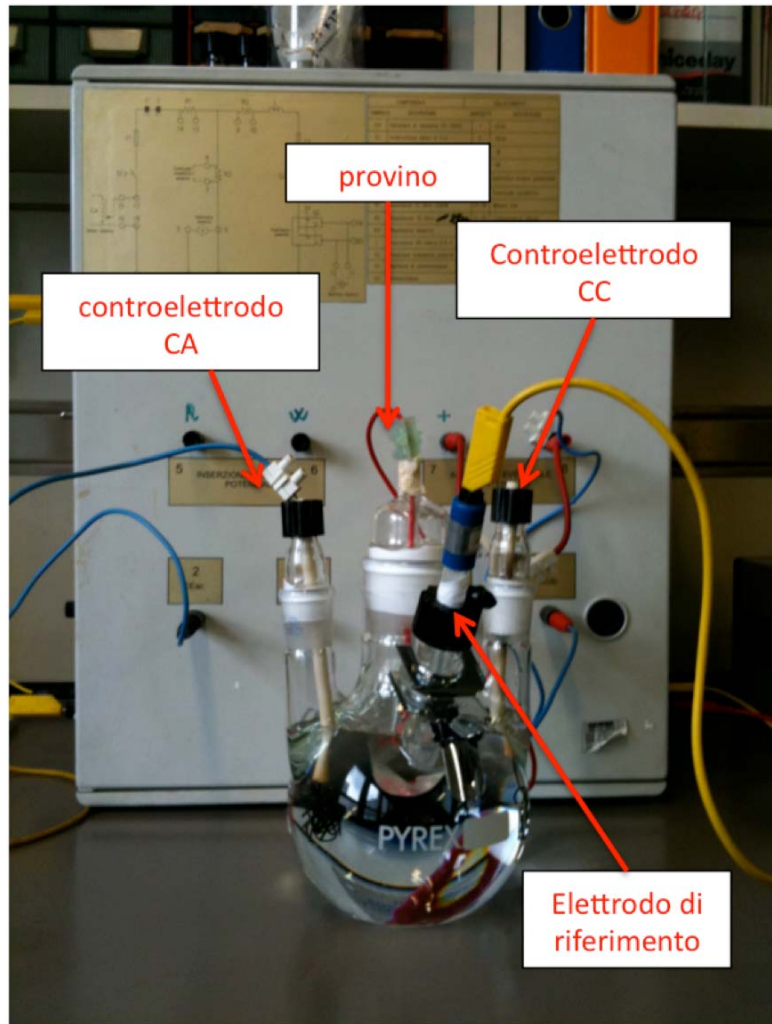


Figura 3.7 – Cella di prova

Al termine di ogni prova, il provino utilizzato è stato sostituito per effettuare la prova successiva. Le prove sono state condotte in soluzione neutra ($\text{pH}=7$) simulante terreni contenente 1200 ppm di solfuri (SO_4^{2-}) e 200 ppm di cloruri (Cl^-), rispettivamente equivalenti a 1,77 g/L di NaSO_4 e 0,33 g/L di $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$; la soluzione è stata rigenerata al termine di ogni prova effettuata. Per quanto riguarda le prove effettuate su acciaio al carbonio, è stata utilizzata una soluzione alcalina con $\text{pH}>12$. Nella cella sono stati collocati due controelettrodi dello stesso materiale del provino, per evitare correnti addizionali dovute a effetti di accoppiamento galvanico. Uno di questi controelettrodi è necessario per lo scambio di corrente continua di polarizzazione; l'altro, invece scambia corrente alternata. Infine un elettrodo di riferimento AAC, posto in prossimità della superficie del campione per eliminare contributi di caduta ohmica, permette di misurare la quantità di corrente scambiata dal campione.

3.2.3 Condizioni di prova

Per l'esecuzione delle prove potenziodinamiche è stato allestito il circuito mostrato in figura 3.8. All'interno della cella di prova sono disposti:

- *Provino*: collegato alla maglia CC del circuito elettrico descritto nel paragrafo 3.3.4, il collegamento prosegue dal circuito elettrico al potenziostato.
- *Elettrodo di riferimento*: posto in prossimità del campione e collegato direttamente al potenziostato. Permette di misurare la corrente scambiata dal provino.
- *Controelettrodo continuo*: collegato col potenziostato attraverso la maglia CC del circuito elettrico; permette la variazione di potenziale all'interno della cella nel tempo.
- *Controelettrodo alternato*: anche in questo caso si tratta di un provino della stesso materiale del campione; questo è stato collegato ad un variatore di tensione alternata (Variac) attraverso l'utilizzo della maglia AC del circuito elettrico. La densità di corrente alternata interferente è stata modulata attraverso l'utilizzo del Variac e tenuta sotto costante controllo attraverso un voltmetro ad alta impedenza.
- *Computer*: i valori di corrente scambiata dal provino per i vari gradini di potenziale imposto sono stati elaborati attraverso l'utilizzo di Microsoft Excel.

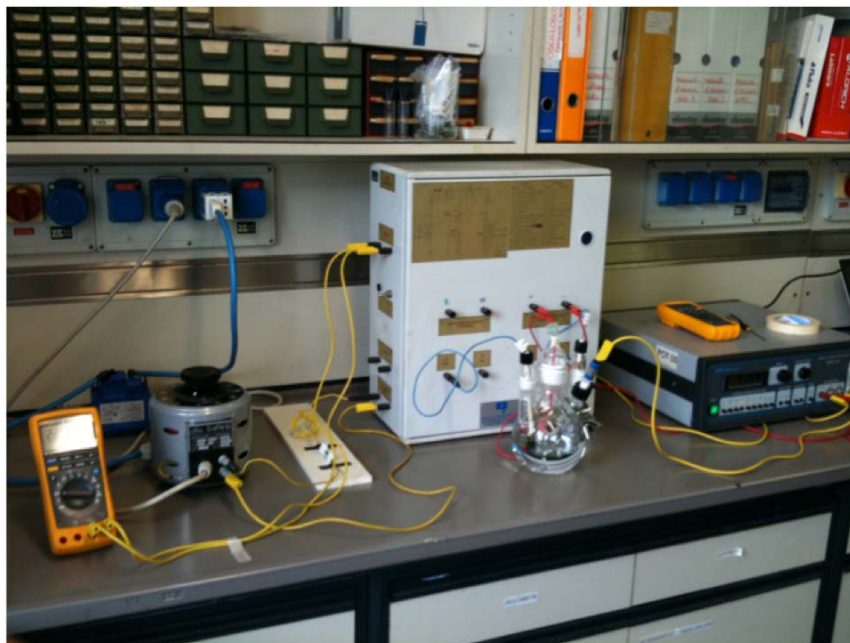


Figura 3.8 – Strumentazione utilizzata nelle prove potenziodinamiche.

Sono state condotte prove con e senza interferenza da corrente alternata in modo da potere verificare gli effetti della corrente alternata sul potenziale di trans passività e sulla corrente di passività degli acciai analizzati:

- in assenza di corrente alternata, imponendo una polarizzazione anodica del campione attraverso l'utilizzo di un potenziostato/galvanostato AMEL 2051; sono stati imposti dei gradini di potenziale di 25 mV ogni 5 minuti partendo dal potenziale di corrosione fino a +1500 mV AAC, misurando ad ogni step la corrente di polarizzazione
- in presenza di interferenza da CA, attraverso l'utilizzo di un generatore di corrente alternata collegato a un circuito elettrico in grado di separare i contributi di corrente alternata e continua (Paragrafo 3.2.3). I valori di densità di CA imposti sono: 10, 30, 50 e 100 A/m².

Le prove in presenza d'interferenza da CA sono state effettuate con la seguente procedura:

- immersione del provino in soluzione per 24 ore in assenza di CA, così da poter permettere la stabilizzazione del potenziale di corrosione;
- applicazione della corrente alternata interferente mediante un generatore di CA per 24 ore, anche in questo caso il tempo necessario per stabilizzare il potenziale dopo un aumento iniziale;
- prova di polarizzazione mediante un potenziostato partendo dal potenziale di corrosione fino a +1500 mV AAC (gradini di potenziale di 12 mV ogni minuto);
- misurazione della densità di corrente di polarizzazione dopo la variazione di potenziale. La misura di corrente è stata effettuata direttamente sul potenziostato attraverso opportuni resistori collocati all'interno del circuito elettrico.

3.2.4 Configurazione del circuito elettrico

Al fine di assicurare misure affidabili, è necessario poter imporre e misurare indipendentemente i contributi di corrente continua e alternata.

E' stato utilizzato il circuito rappresentato in Figura 3.9 che era stato messo a punto nel corso di prove precedenti. Il circuito elettrico è costituito da due maglie distinte: in quella di sinistra circola la CA, mentre in quella di destra la CC. Il circuito elettrico consente così

di erogare, contemporaneamente e in modo indipendente, la corrente continua di polarizzazione e quella alternata interferente [34].

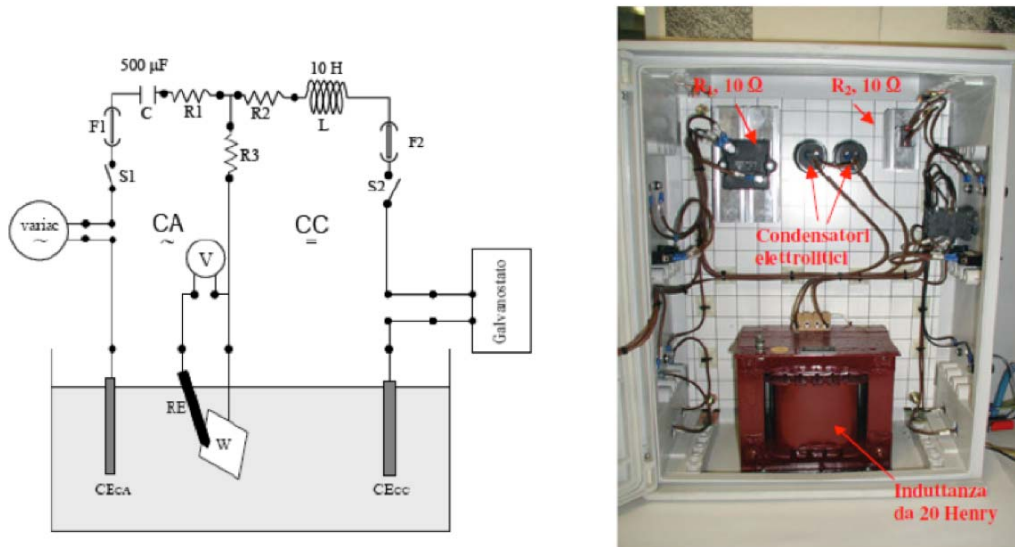


Figura 3.9 - Circuito elettrico per le prove di polarizzazione

Maglia CA

La maglia CA funziona nel seguente modo:

- la corrente alternata è fornita da un sistema di alimentazione CA (variac 220V) e circola tra il campione (W) e il controlettrodo della CA (CE_{CA});
- il valore di corrente alternata circolante è misurato tramite la caduta ohmica sulla resistenza R_1 (10Ω , 250 W);
- due condensatori elettrolitici collegati in serie da $1000 \mu\text{F}$ ciascuno (la capacità equivalente è, pertanto, pari a $500 \mu\text{F}$) impediscono il passaggio della corrente continua in questa maglia.

Maglia CC

La maglia CC è costituita come segue:

- la corrente continua è erogata da un potenziostato e circola tra il provino (W) e il controlettrodo della CC (CE_{CC});
- la CC è misurata tramite la caduta ohmica sulla resistenza R_2 (10Ω , 10 W);
- la circolazione di CA è impedita da un induttore di 20 H.

Ramo comune

Le maglie CA e CC hanno un ramo in comune in cui i due contributi di corrente si sovrappongono. Questa corrente è la stessa che attraversa il provino ed è misurabile facilmente attraverso la caduta ohmica sulla resistenza R3, che può essere variata a seconda delle condizioni operative.

Efficienza del circuito

L'efficienza del circuito è stata verificata nel corso di prove sperimentali precedenti in diverse condizioni. L'efficienza del filtro CC, ossia il condensatore posizionato nella maglia CA, è pari al 100%, cioè non circola corrente continua nella maglia CA; tuttavia, nonostante la presenza dell'induttore da 20 H, un piccolo contributo di CA è invece presente nel ramo CC.

3.2.5 Monitoraggio

Le prove hanno avuto una durata variabile dalle 3 alle 4 ore ognuna, in base al potenziale di partenza, durante le quali il potenziale è stato aumentato manualmente di 12 mV ogni minuto a partire dal potenziale di corrosione libera fino a +1500 mV Vs AAC; ogni volta che viene aumentato il potenziale impresso col potenziostato, viene rilevato il valore di corrente scambiata tra provino e contro elettrodo, così da poter costruire le curve caratteristiche di polarizzazione. L'acquisizione dei dati di potenziale e densità di corrente è volta all'analisi dei parametri critici che caratterizzano un materiale attivo-passivo, in particolare la densità di corrente di passività e il potenziale di transpassività. Si osserva infatti come e quanto la corrente alternata possa influenzare questi parametri e se esistano delle soglie di CA sotto le quali non si hanno variazioni considerevoli della caratteristica (E-log i) del metallo. Andando a effettuare queste prove per diversi valori di CA e confrontando i risultati ottenuti sarà possibile ipotizzare quali siano gli effetti dell'interferenza, ed eventualmente quali siano le soglie critiche sotto le quali la CA non comporta effetti rilevati dal punto di vista corrosionistico.

3.3 PROVE DI ACQUISIZIONE DEL POTENZIALE AD ALTA FREQUENZA

Questo tipo di prova è mirato all'analisi, per tempi ridotti, dell'influenza della corrente alternata sul potenziale di corrosione dell'acciaio inossidabile AISI 304 (vedi Tabella 3.1) e dell'acciaio al carbonio in condizioni di passività. Lo strumento utilizzato, Straylog, permette di acquisire i dati di potenziale di corrosione del metallo ad alta frequenza (50 Hz). Nel terreno privo di cloruri l'acciaio inossidabile AISI 304 è in condizioni di passività, per cui si è studiata l'influenza della CA in soluzioni simulanti le condizioni ambientali che caratterizzano il suolo.

3.3.1 Materiali utilizzati

Sono stati utilizzati provini a sezione circolare, di diametro 15 mm e spessore 5 mm, passati alle carte abrasive (carta P120) in modo da ottenere le stesse condizioni superficiali per tutti i campioni. Ogni provino è stato inglobato in resina epossidica bi-componente (Figura 3.10) in modo da mantenere a contatto con la soluzione solo una superficie del campione (area esposta 177 mm^2). I provini in acciaio inossidabile sono stati ottenuti in modo analogo a quelli utilizzati per le prove di esposizione a lungo termine (vedere paragrafo 3.1.1).

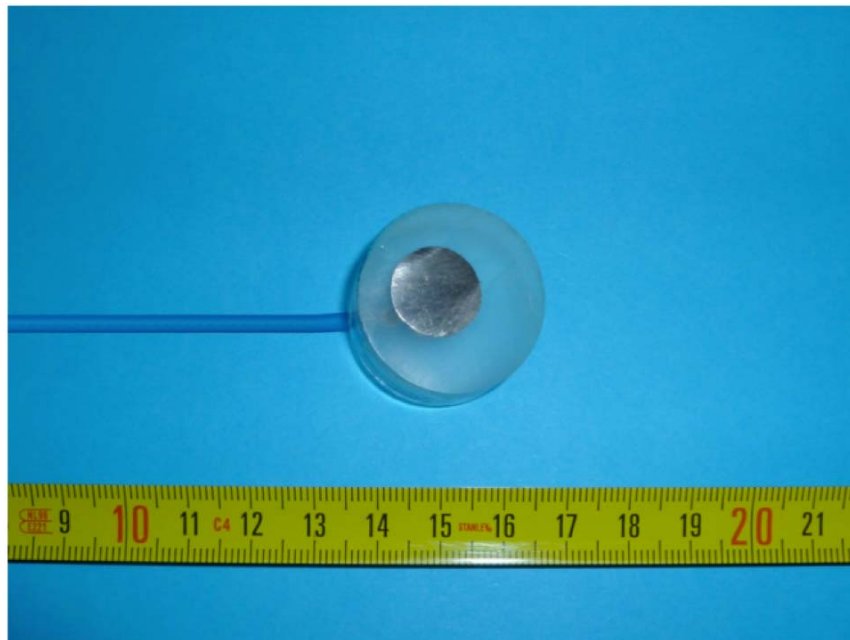


Figura 3.10 – Provino di acciaio al carbonio inglobato in resina epossidica bi-componente

3.3.2 Condizioni di prova

I campioni sono stati inseriti singolarmente in una cella ASTM (Figura 3.11) contenente la soluzione neutra (pH 7) e simulante terreni. La composizione è stata ottenuta da 1,77 g/L di Na_2SO_4 e 0,41 g/L di $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (equivalenti a 1200ppm SO_4^{2-} e 200 ppm Cl^-) in acqua distillata. Dopo aver predisposto l'apparecchiatura nel modo corretto si è provveduto ad applicare valori di corrente alternata, compresi tra 10 A/m^2 e 200 A/m^2 , misurando le alterazioni del potenziale di corrosione legate all'interferenza.

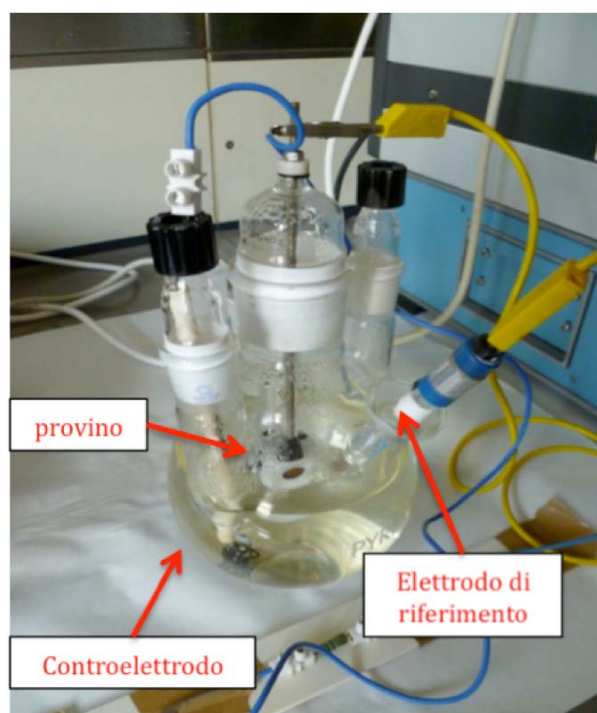


Figura 3.11 – cella utilizzata per la prova con straylog

3.3.3 Apparato sperimentale

All'interno della soluzione, oltre al campione colato in resina, è stato inserito l'elettrodo di riferimento (al calomelano saturo: SCE, +244 mV SHE) e il contro elettrodo in titanio attivato, necessario al fine di permettere la circolazione di corrente alternata. All'esterno della cella sono stati utilizzati un Variac, che ha permesso di imporre il valore opportuno di densità di corrente per ogni prova, e lo Straylog, cui sono stati collegati il campione e l'elettrodo di riferimento mediante fili di rame rivestiti.

La prova sperimentale di laboratorio consiste nell'applicare l'interferenza da CA sui provini per brevi periodi, nell'ordine dei minuti, e nella misura ad alta frequenza del potenziale di corrosione dei campioni interferiti. Sono state effettuate misure diversi valori di CA compresi tra 10 e 200 A/m^2 . Mediante straylog è stata possibile l'acquisizione e

quindi l'archiviazione dei valori del potenziale. I dati sono poi stati trasferiti su di un foglio di calcolo excel, in questo modo è stato possibile diagrammare l'andamento del potenziale dei campioni prima, durante e dopo l'interferenza. La prova tipo, di cinque minuti, è consistita nella misura del potenziale di corrosione per un minuto senza corrente imposta, quindi per due minuti con CA al valore prestabilito, mantenuto costante, ed infine per altri due minuti senza corrente. Al termine di ogni prova, il provino utilizzato è stato sostituito con uno nuovo.

3.4 PROVE ACCELERATE DI CORROSIONE

Queste prove sono state effettuate con lo scopo di studiare l'effetto dell'interferenza di corrente alternata sulla velocità di propagazione della corrosione localizzata. Per studiare tale effetto è stato necessario condurre prove accelerate, in modo da ridurre sensibilmente il tempo di innesco; questo obiettivo è stato raggiunto attraverso l'esposizione diretta del metallo ad un ambiente con una composizione molto aggressiva. Le condizioni di aggressività dell'ambiente sono state raggiunte modificando il tenore di cloruri e composizione dell'elettrolita. In questa serie di prove sono stati analizzati acciai inossidabili AISI 304, AISI 316 e acciaio superaustenitico AISI 904. Le prove sono state condotte mediante immersione continua per 24 ore in una soluzione aggressiva di cloruro ferrico in soluzione acquosa ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$), con lo scopo di studiare l'effetto della CA sulla velocità di corrosione, determinata attraverso prove di perdita di massa secondo la normativa ASTM G 48-03 [35].

Per diminuire il tempo di innesco della corrosione localizzata e creare le condizioni adatte allo sviluppo di una fessura (crevice) sulla superficie del provino, è stata posizionata una guarnizione di gomma di tipo O-ring tra il provino e la soluzione.

3.4.1 Materiali utilizzati

Le prove sono state effettuate su provini in acciaio inossidabile austenitico AISI 316, AISI 304 e superaustenitico AISI 904 (tabella 3.2). I provini in questione sono stati ottenuti dal taglio di una lastra sottile e hanno lati di 2 cm; nelle prove l'area esposta all'ambiente aggressivo sarà solo quella circoscritta all'interno dell'O-ring, quindi di 1 cm^2 (Figura 3.12).

Tabella 3.2 – Acciai utilizzati per prove accelerate di corrosione

Materiale	Tipo	P.R.E.N	%C	%Cr	%Ni	%Mn	%Mo	%N
X5 Cr Ni 18-10	Austenitico	18	0.020	18	8	-	-	-
X5 Cr Ni Mo 17-12-2	Austenitico	25	0.011	17	11.18	1.66	2.05	0.075
X1 Ni Cr Mo Cu 25-20-5	superaustenitico	35	0.02	19-23	23-28	2	5	-

Per tutti i campioni sono stati effettuati trattamenti di pulitura superficiale prima di essere esposti alla soluzione di prova, in modo da effettuare uno sgrassaggio superficiale ed eliminare eventuali tracce di prodotti di corrosione. Questi trattamenti consistono in una pulitura preventiva con acqua distillata seguita da immersione in acetone, infine il campione è stato asciugato e pesato con una precisione di $\pm 0,0001$ g.

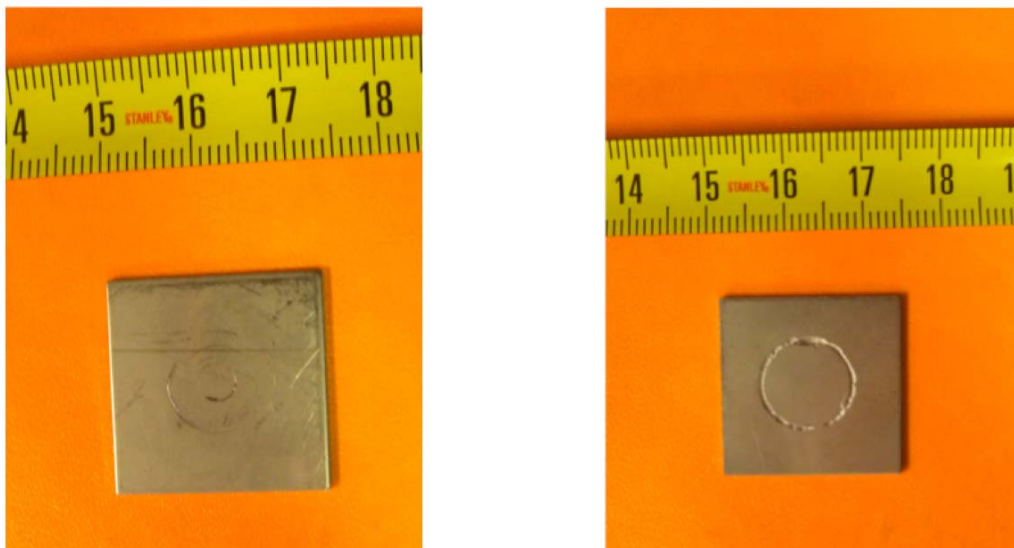


Figura 3.12– provini utilizzati per le prove di corrosione accelerata: a sinistra un provino prima dell'inizio della prova, a destra un provino soggetto a corrosione localizzata nella zone sotto l'O-ring

3.4.2 Condizioni di prova

La cella utilizzata per questo tipo di prove è una cella ASTM cilindrica che può contenere 500 mL di soluzione, la superficie cilindrica di vetro è pressata contro due pareti polimeriche, su una delle quali è previsto un foro circolare all'interno del quale sarà alloggiato l'O-ring; il campione è stato pressato contro l'O-ring utilizzando l'apposito morsetto filettato, cercando di mantenere costante la pressione per tutte le prove. L'apparato di prova è mostrato in figura 3.13.



Figura 3.13 – Cella di prova

Una volta inserito il campione nella cella, è stato esposto alla soluzione aggressiva di cloruro ferrico (FeCl_3) la sola superficie di 1 cm^2 circoscritta all'interno della guarnizione. Questa guarnizione di tipo O-ring interposta tra campione e soluzione, oltre fornire il sito di innesco preferenziale della corrosione localizzata, garantisce anche la tenuta ermetica della cella. Sono state effettuate diverse prove per ogni materiale (AISI 304, AISI 316 e AISI 904) con diversi valori di densità di corrente alternata interferente. Per ogni materiale sono state effettuate cinque prove con valori di CA interferente pari a 0, 30, 50, 75, 100 A/m^2 . La corrente alternata è stata scambiata tra il campione e un contro elettrodo di titanio attivato immerso nella cella; La circolazione di corrente è stata imposta mediante un variatore di tensione alternata (Variac) e regolata attraverso l'utilizzo di opportune resistenze scelte anche per la verifica e il monitoraggio della corrente circolante durante la prova.

Il circuito di utilizzato è mostrato in figura 3.14, dove è possibile notare i collegamenti elettrici tra il Variac, il campione (filo giallo) e il contro elettrodo (filo blu); in basso è fissata la resistenza per il monitoraggio della corrente alternata circolante.

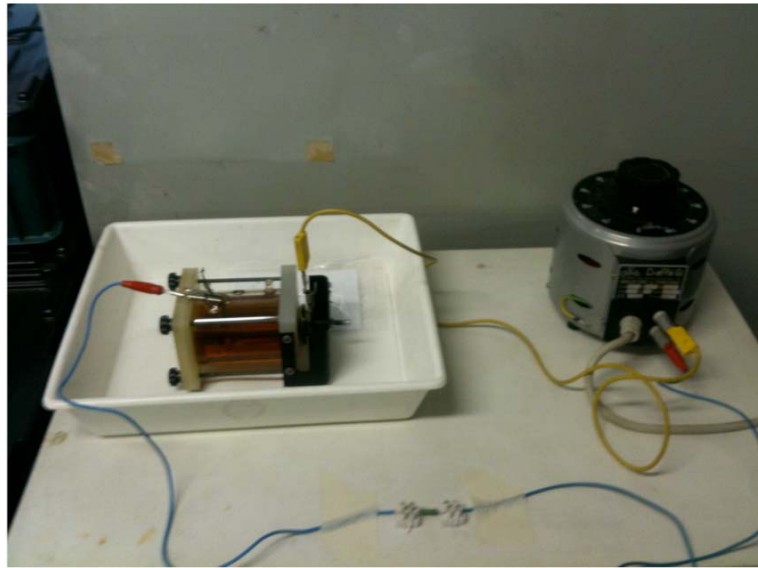


Figura 3.14 – circuito di prova

3.4.3 Monitoraggio

Ogni provino è stato tenuto a contatto con la soluzione di cloruro ferrico per 24 ore, successivamente è stata fatta una pulitura con acqua distillata e acetone per la rimozione dei prodotti della corrosione rimasti sulla superficie e infine viene effettuato un decapaggio in una soluzione contenente 100 mL di HNO_3 e 900 mL di acqua distillata, il lavaggio con gli ultrasuoni è effettuato con *Ultrasonic Falc* ad una temperatura di 60°C per 22 minuti secondo la designazione C.7.1. della norma ASTM Standard G 1-03 [38]. Questo passaggio è stato effettuato per rimuovere completamente eventuali prodotti di corrosione rimasti sulla superficie del provino, in modo da poter determinare in maniera molto accurata la perdita di peso della lega esposta all'ambiente aggressivo.

La velocità di perdita di massa per unità di superficie esposta all'ambiente aggressivo è esprimibile come [2]:

$$V_m = \frac{\Delta m}{At}$$

dove Δm è la perdita di massa che si verifica dopo un tempo t , e A indica l'area della superficie esposta. L'unità di misura utilizzata per confrontare tutti i dati è l'mdd dove:

$$[mdd] = \frac{[mg]}{[dm^2][day]}$$

Oltre alla valutazione della perdita di peso, sono state anche effettuate analisi volte a studiare in modo statistico la tipologia e la profondità degli attacchi localizzati che si sono propagati sulla superficie dei diversi provini; attraverso l'utilizzo di un profilometro è stata studiata la profondità dell'attacco in diversi punti del provino.

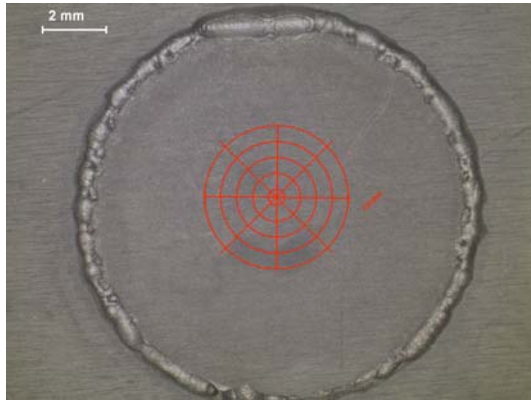


Figura 3.15a – fotografia di un provino dopo la prova con 50 A/m^2 di CA, sulla superficie sono indicate le direzioni inclinate a 45° lungo le quali è stata eseguita la profilometria

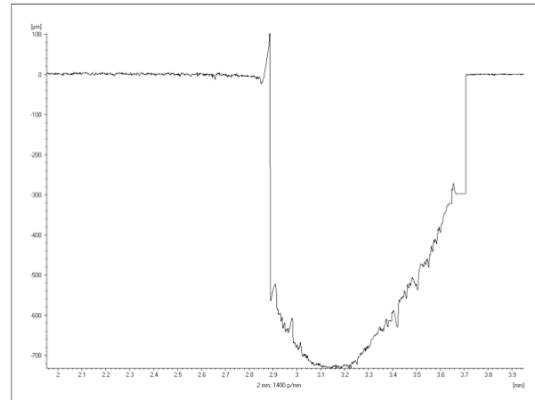


Figura 3.15b – andamento del profilo radiale del provino, è evidente la zona soggetta ad attacco localizzato.

Come descritto in precedenza la zona preferenziale di attacco localizzato è la zona circolare sottostante l'O-ring. Inizialmente, per verificare la profondità media dell'attacco sui campioni di AISI 304 è stata eseguita la profilometria radiale lungo 8 direzioni inclinate a 45° (Figura 3.15a), partendo dal centro verso l'esterno del provino. La figura 3.15b mostra l'andamento del profilo superficiale utilizzando come origine degli assi cartesiani il centro del provino. Per i campioni di AISI 316 e AISI 904 le misure di profondità sono state prese lungo 12 direzioni inclinate a 30° , questo ha permesso di ottenere un maggior numero di dati e quindi di eseguire un'analisi statistica più accurata.

Risultati sperimentali

In questo capitolo sono presentati i risultati ottenuti dalle prove sperimentali di corrosione in presenza di interferenza da corrente alternata su materiali a comportamento attivo-passivo. Sono state effettuate prove di esposizione in presenza di interferenza da CA su acciaio AISI 316 (con e senza trattamento di passivazione) e AISI 304, prove di acquisizione del potenziale con acquisitore ad alta frequenza su AISI 304, prove di polarizzazione potenziodinamica a gradini e infine prove di corrosione accelerata con lo scopo di studiare l'effetto della CA sulla velocità di propagazione di corrosione; in queste ultime prove, oltre agli acciai austenitici AISI 304 e AISI 316, sono stati analizzati anche provini in acciaio superaustenitico AISI 904L.

4.1 PROVE DI ESPOSIZIONE A LUNGO TERMINE

In soluzioni simulanti terreni a pH neutro, l'acciaio inossidabile è in condizioni di passività in assenza di interferenza da CA. In queste condizioni, la velocità di corrosione è ingegneristicamente trascurabile. È stato studiato il comportamento di due tipi di acciaio inossidabile (AISI 316 e AISI 304) in condizioni di interferenza a diverse densità di corrente alternata. Nel caso dell'acciaio AISI 316 è stato inoltre studiato l'effetto di un trattamento di passivazione, descritto nel paragrafo 3.1.1.

Le prove sono state condotte per 2 mesi, senza variazioni di composizione della soluzione o dell'intensità della corrente alternata interferente (interferenza stazionaria). Sono stati applicati 4 diversi valori di densità di CA: 10, 30, 50 e 100 A/m². I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti da prove di riferimento di corrosione libera in assenza d'interferenza da CA. La corrosione è stata monitorata attraverso misure di potenziale di corrosione dei provini e misure di densità di corrente alternata interferente. La misura di potenziale permette di stabilire le condizioni di passività o attività dei provini.

4.1.1 AISI 304: misure di potenziale in presenza di CA

Di seguito saranno esposti i risultati che mostrano gli andamenti del potenziale di corrosione dei provini in presenza di una densità di CA interferente pari rispettivamente a 10, 30, 50 e 100 A/m². I valori di densità di CA applicati sono mostrati in Figura 4.1.

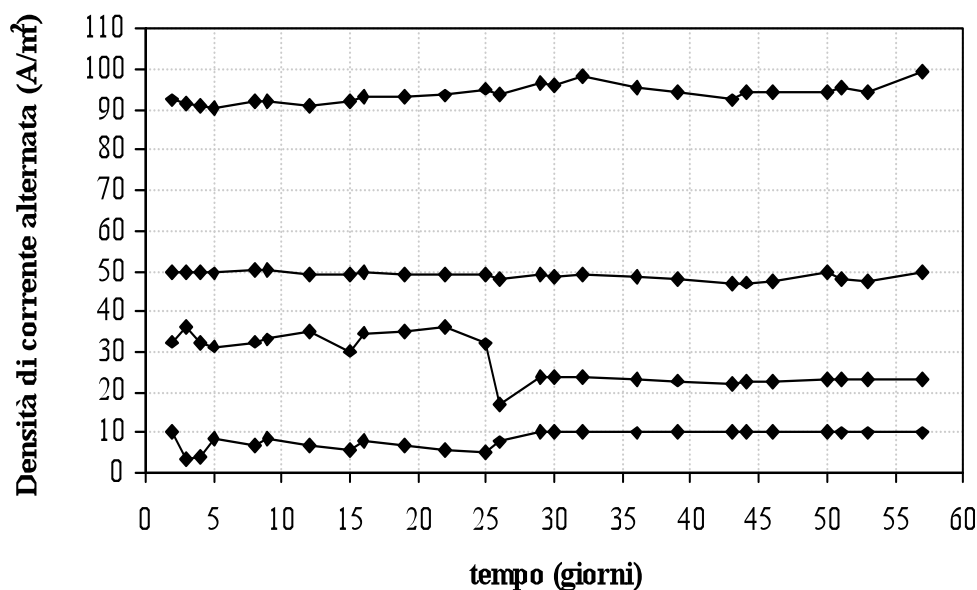


Figura 4.1 – Densità di CA interferente (i_{AC})

Le figure da 4.2 a 4.5 mostrano i valori del potenziale di corrosione dei campioni in acciaio AISI 304 in presenza rispettivamente di 10, 30, 50 e 100 A/m² di CA interferente. In assenza di interferenza da CA, il potenziale di corrosione dei campioni in AISI 304 è compreso tra -100 mV e 200 mV vs SCE; in queste condizioni il materiale è passivo. L'interferenza da CA provoca un aumento del potenziale di corrosione dei campioni per valori di densità di CA superiori a 10 A/m². Il potenziale di corrosione si stabilizza infatti dopo circa dieci giorni di sperimentazione a valori più nobili rispetto a quelli misurati in assenza di interferenza e compresi tra +300 e +400 mV Vs SCE; come già rilevato da precedenti esperienze l'aumento del potenziale di corrosione è tanto più marcato quanto maggiore è la densità di CA interferente. Il potenziale in presenza di CA si stabilizza dopo pochi giorni e si mantiene a valori più nobili rispetto al potenziale misurato senza CA per tutta la durata della prova. In presenza di 50 A/m² di CA interferente (Figura 4.4), i campioni hanno mostrato una lieve corrosione non associata a variazioni del potenziale di

corrosione, che si è sempre mantenuto a valori di circa 300 mV superiori rispetto al potenziale dei campioni non interferiti.

Durante la prova eseguita con 100 A/m^2 di CA interferente sono state misurate brusche variazioni di potenziale dopo circa 20 giorni di sperimentazione (Figura 4.5). Questo fenomeno è dovuto alla variazione del comportamento elettrochimico del metallo quando si innescano attacchi corrosivi localizzati e il materiale passa da un comportamento passivo ad un comportamento attivo. Le variazioni di potenziale di corrosione sono stati infatti misurate in corrispondenza della comparsa di attacchi corrosivi localizzati sulla superficie del campione. In tutti i casi, esiste una buona ripetibilità delle misure tra i 2 campioni nelle stesse condizioni di prova.

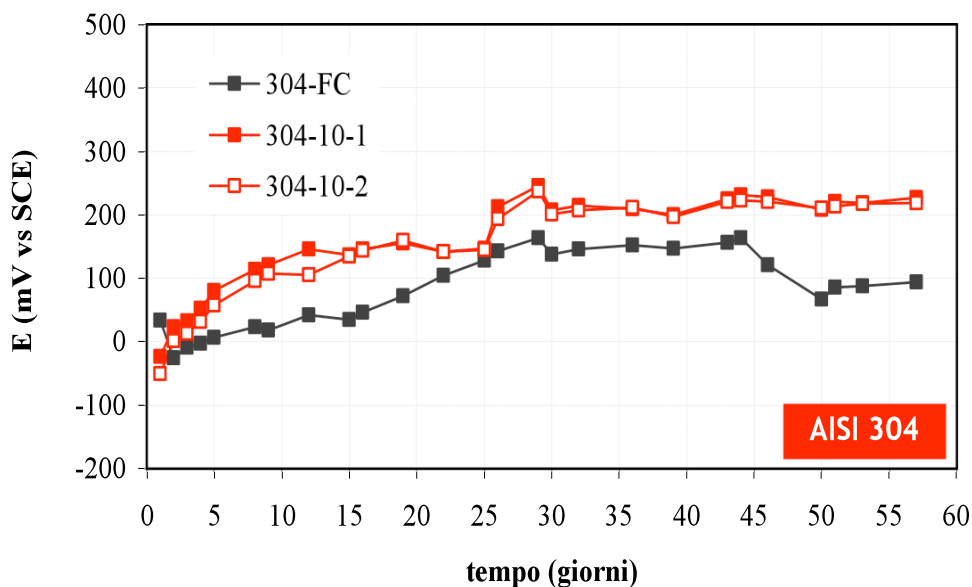


Figura 4.2 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) con interferenza da CA di 10 A/m^2

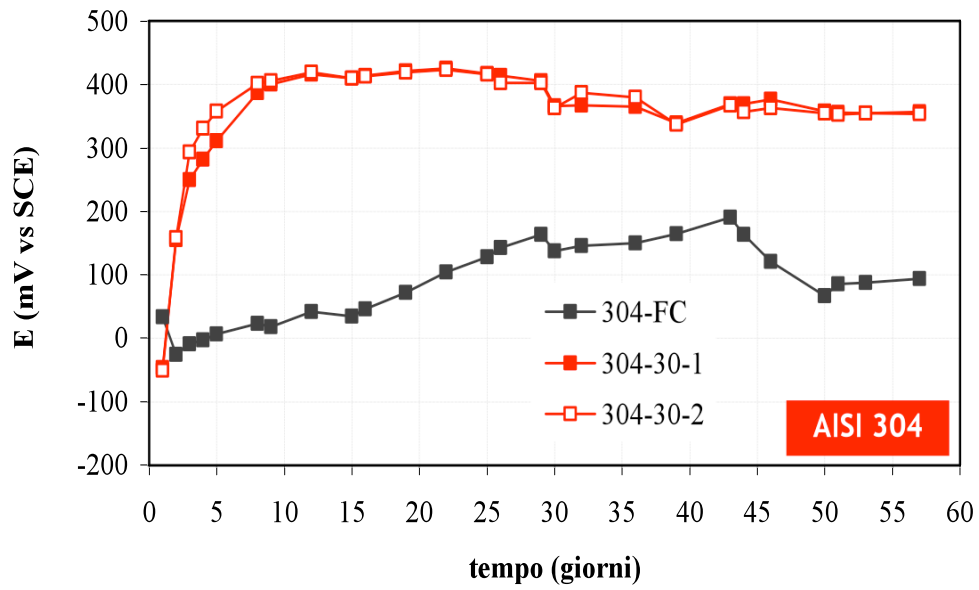


Figura 4.3 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) in presenza di interferenza da CA di 30 A/m²

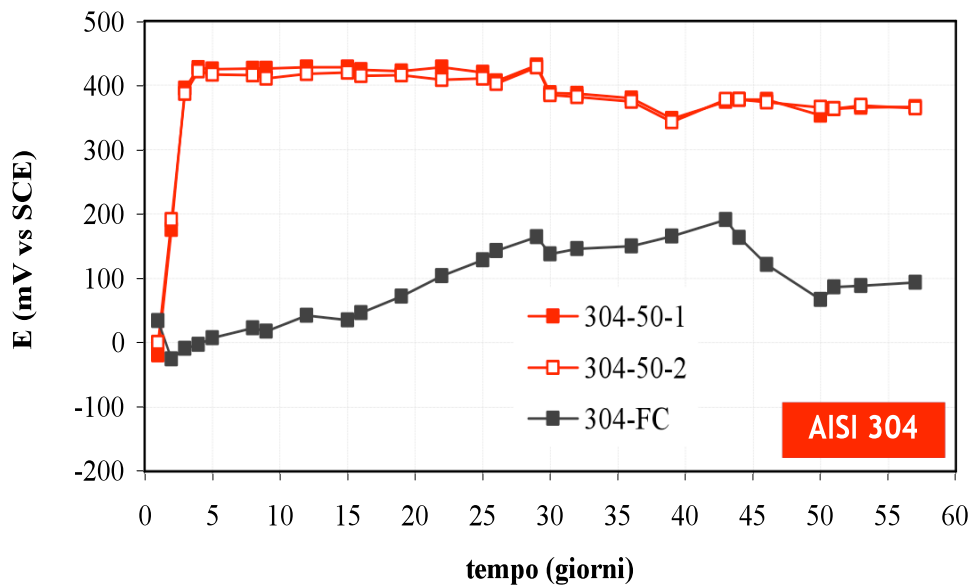


Figura 4.4 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) con interferenza da CA di 50 A/m²

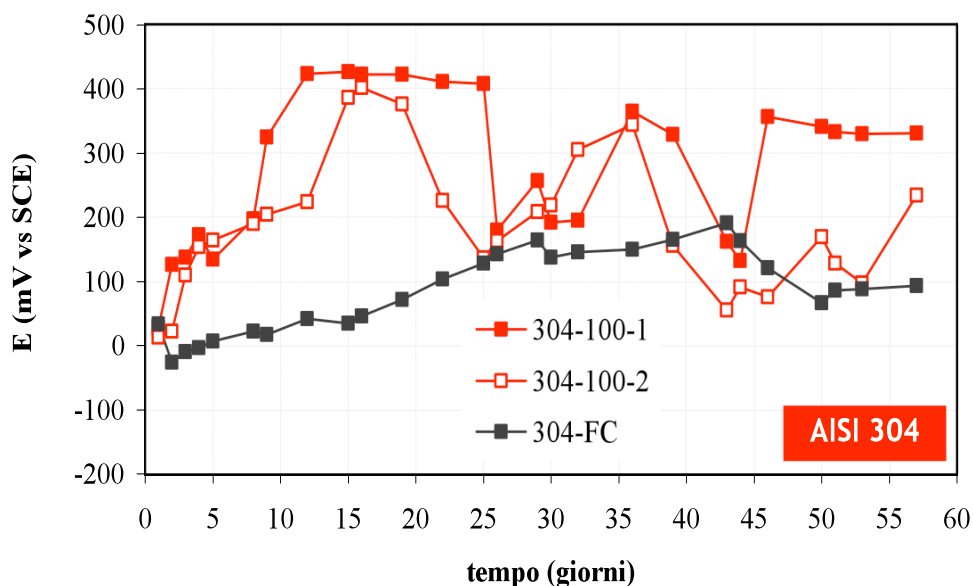


Figura 4.5 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) in presenza di interferenza da CA di 100 A/m^2

4.1.2 AISI 316: misure di potenziale in presenza di CA

Le Figure da 4.6 a 4.9 mostrano gli andamenti del potenziale di corrosione dei provini in AISI 316 in presenza di una densità di CA interferente pari rispettivamente a 10, 30, 50 e 100 A/m^2 ; questi valori di densità di CA applicati sono gli stessi delle prove su AISI 304. I campioni in acciaio con trattamento di passivazione sono stati sottoposti a 50 A/m^2 di CA (Figura 4.10). Il monitoraggio della corrente di interferenza è mostrato in Figura 4.1. In assenza di interferenza da CA, il potenziale di corrosione dei campioni in AISI 316 è compreso tra -100 e 200 mV SCE, come nel caso dei provini di AISI 304, ed anche in questo caso l'acciaio inizialmente si trova in condizioni di passività. L'interferenza da CA non provoca un aumento del potenziale di corrosione nei campioni interferiti con valori di densità di CA di 10 A/m^2 (Figura 4.6): l'andamento del potenziale segue infatti la curva corrispondente ai provini in corrosione libera. Per valori di intensità di CA superiori, l'interferenza provoca un aumento del potenziale di corrosione dei campioni, questo infatti si stabilizza dopo meno di una settimana di sperimentazione a valori più positivi rispetto a quelli misurati in assenza di interferenza e compresi tra +300 e +450 mV SCE. L'aumento del potenziale di corrosione è tanto più marcato quanto maggiore è la densità di CA interferente (Figure da 4.7 a 4.8). Come nel caso dei provini in AISI 304, il potenziale in presenza di CA si mantiene stabilmente a valori più alti rispetto al potenziale misurato in

assenza di interferenza da CA. Nei campioni sottoposti a una densità di CA interferente di 100 A/m^2 , (Figura 4.9) sono state misurate ampie oscillazioni di potenziale dopo circa 15 giorni di sperimentazione; l'abbassamento del potenziale è associato all'innescò di attacchi corrosivi sul metallo con variazione del comportamento elettrochimico del campione da passivo ad attivo. Il campione infatti presenta attacchi corrosivi localizzati se interferito da 100 A/m^2 di CA. I campioni sottoposti a 50 A/m^2 di CA sono meno corrosivi e mantengono un potenziale stabile di quasi 400 mV superiore ai campioni di riferimento non interferiti. I campioni in acciaio AISI 316 sottoposti a trattamento di passivazione sono stati interferiti come i precedenti con 50 A/m^2 di CA. La Figura 4.10 evidenzia che l'aumento di potenziale dei provini passivati rispetto ai campioni senza interferenza non supera i 100 mV; questi campioni non presentano tracce di corrosione. Questo risultato rende evidente l'effetto sul potenziale da parte del trattamento passivazione, in quanto aumenta la stabilità del film superficiale.

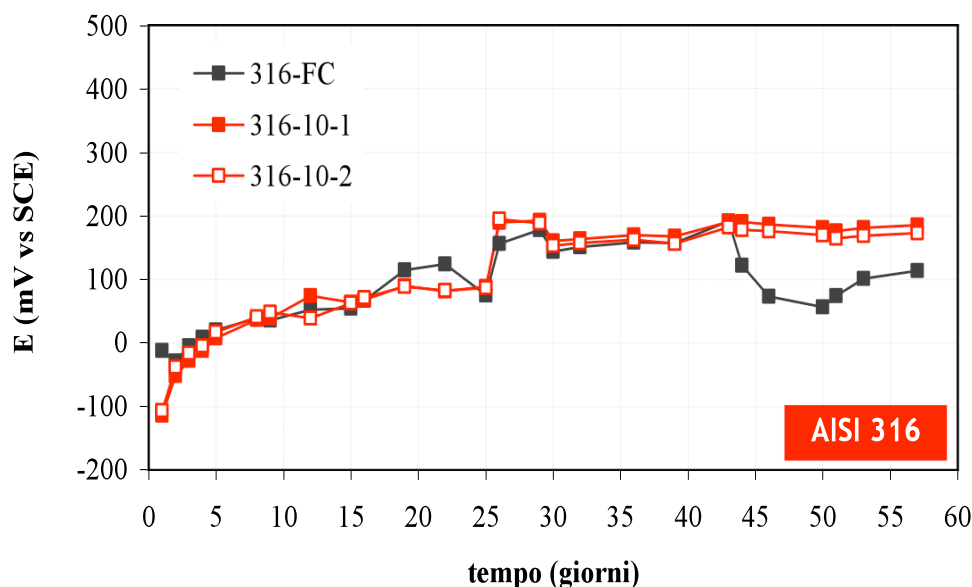


Figura 4.6 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) con interferenza da CA di 10 A/m^2

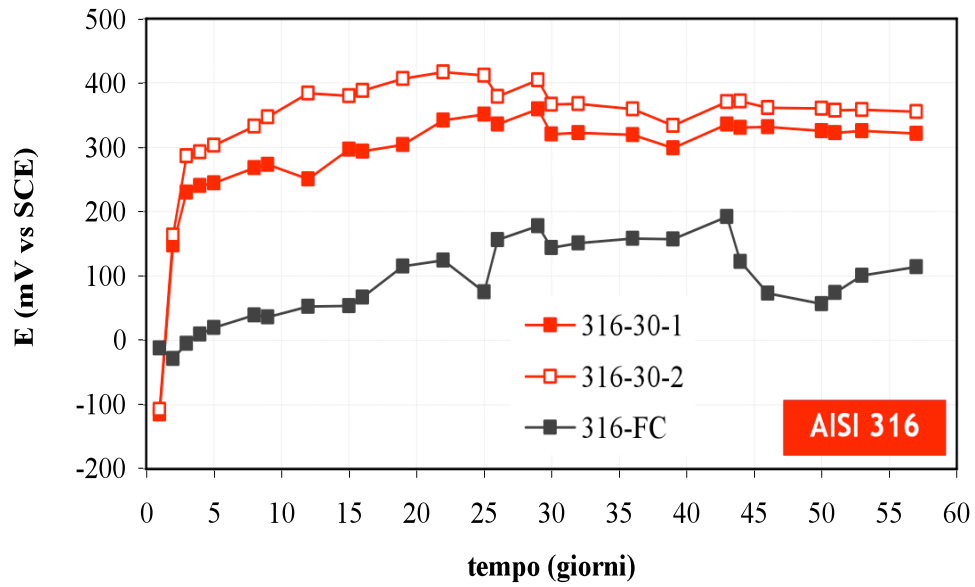


Figura 4.7 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) con interferenza da CA di 30 A/m²

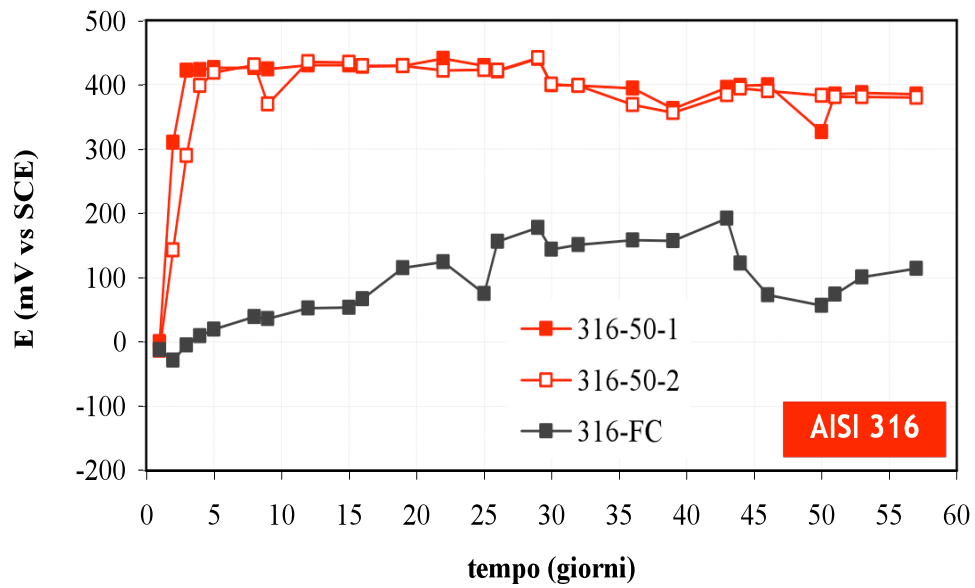


Figura 4.8 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) con interferenza da CA di 50 A/m²

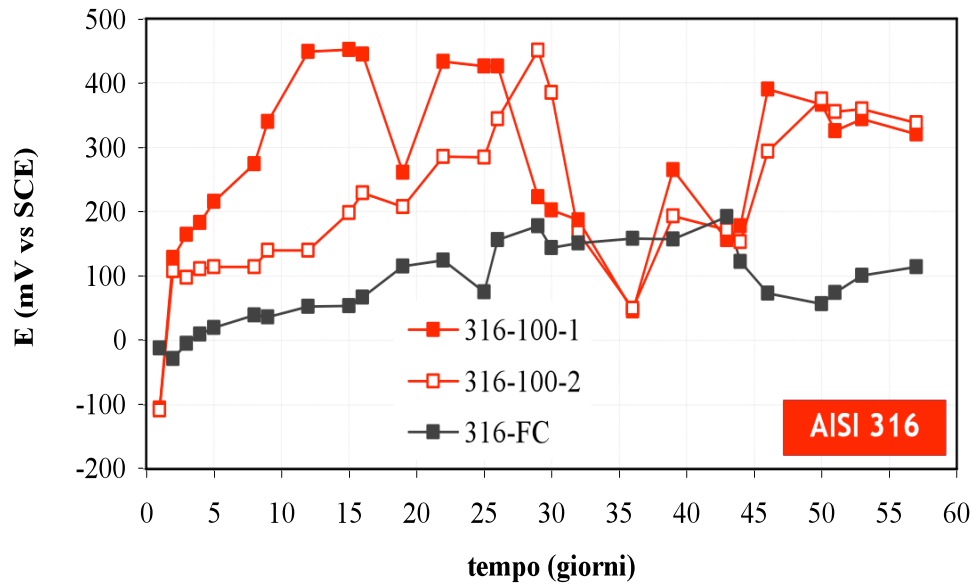


Figura 4.9 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) con interferenza da CA di 100 A/m²

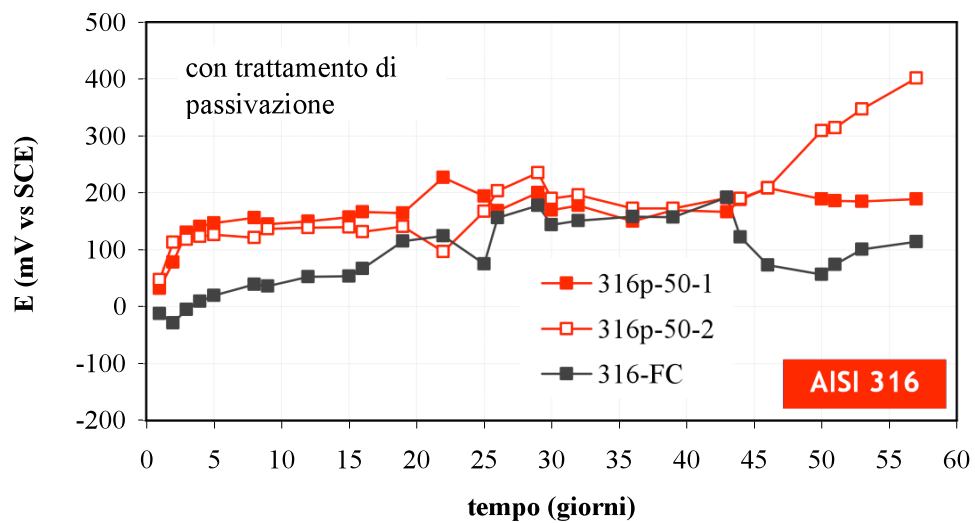


Figura 4.10 – Potenziale di corrosione (E_{corr}) per acciaio con trattamento di passivazione interferito da 50 A/m² di CA

4.2 PROVE DI ACQUISIZIONE CON STRAYLOG

Queste misure hanno permesso di studiare per tempi brevi l'effetto della corrente alternata sul potenziale di corrosione dell'acciaio inossidabile austenitico AISI 304 in una soluzione simulante terreni. Lo scopo è studiare l'effetto della CA sul potenziale elettrochimico del metallo nei primi istanti dopo l'applicazione dell'interferenza, per poi effettuare un confronto con le misure ottenute dalle prove di esposizione a lungo termine. Le esperienze sono state svolte in modo da alternare un periodo di esposizione alla CA ad un periodo di interruzione dell'interferenza. Sono stati effettuati degli ON-OFF della corrente interferente per stabilire l'effetto della CA sulla variazione del potenziale e sui tempi di polarizzazione e depolarizzazione del metallo. Durante le sperimentazioni sono stati applicati valori di CA che vanno da un minimo di 10 A/m^2 ad un massimo di 200 A/m^2 .

4.2.1 Prove sperimentali su AISI 304

Questa prova ha permesso di monitorare il potenziale di corrosione del metallo a seguito di un'interferenza da CA. Questo tipo di prove sono state effettuate su acciaio AISI 304, sono state impresse correnti di interferenza di 10, 30, 50 e 100 A/m^2 . Le modalità di svolgimento delle prove prevedono il mantenimento del provino in corrosione libera per 60 secondi, questo permette la stabilizzazione del potenziale iniziale del provino; una volta effettuata l'acquisizione del potenziale iniziale, è iniziata l'interferenza da CA ed è stata mantenuta per due minuti all'intensità prevista. Infine è stato spento il circuito di corrente alternata per tornare alle condizioni di assenza di interferenza. Durante l'ultima fase dell'esperienza è così possibile assistere al transitorio finale in cui il provino si riporta al potenziale iniziale. Si può notare (Figura 4.11) che all'applicazione della CA si ha un istantaneo abbassamento del potenziale a valori tanto minori quanto è più alto il valore dell'intensità di corrente imposta. Allo spegnimento della CA si ha un graduale ritorno del potenziale di corrosione al potenziale di inizio prova. Questo transitorio richiede tempi differenti in funzione della densità di corrente alternata a cui è stato sottoposto il campione; nello specifico, valori più alti di densità di corrente interferente hanno richiesto tempi maggiori di recupero del potenziale di partenza.

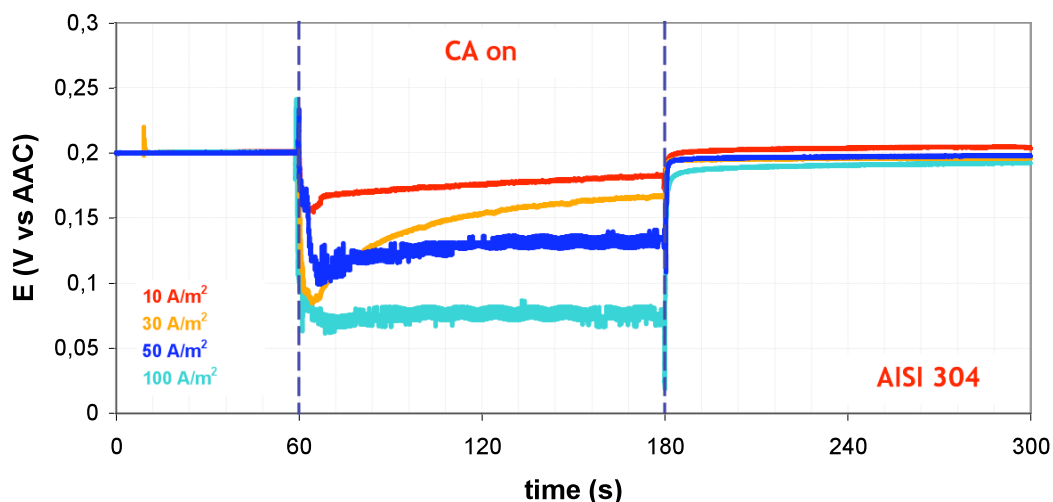


Figura 4.11 – Andamento del potenziale di corrosione in prove con Straylog (AISI 304)

In Figura 4.12 è mostrato l'estratto di un grafico; si evidenzia il comportamento del metallo immediatamente dopo la polarizzazione dovuta all'interferenza da CA. È possibile notare che il gradino di polarizzazione assume valori crescenti proporzionalmente alla CA interferente. Per piccole densità di CA impresse (20 A/m^2) il gradino di potenziale è inferiore a 50 mV, per densità di 50 A/m^2 di CA la polarizzazione raggiunge un valore intorno ai 200 mV e infine quando la densità di interferenza è 200 A/m^2 il potenziale subisce una diminuzione di 300 mV.

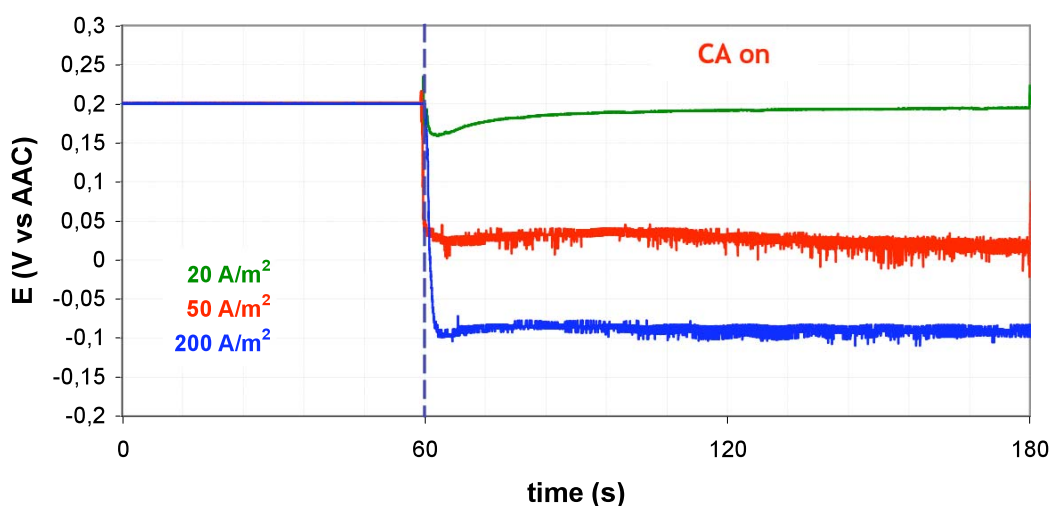


Figura 4.12 - Potenziale di corrosione in funzione del tempo in presenza di CA (particolare dell'inizio dell'interferenza)

Questi risultati sono coerenti con quelli trovati in letteratura (Figura 4.13) che mostrano come la polarizzazione della superficie del metallo avvenga istantaneamente, provocando

un abbassamento del potenziale e una sua successiva graduale risalita (Paragrafo 1.5.2); mantenendo l'interferenza per tempi più lunghi il potenziale continuerebbe ad aumentare in accordo con le prove di esposizione a lungo termine mostrate nel Paragrafo 4.1.

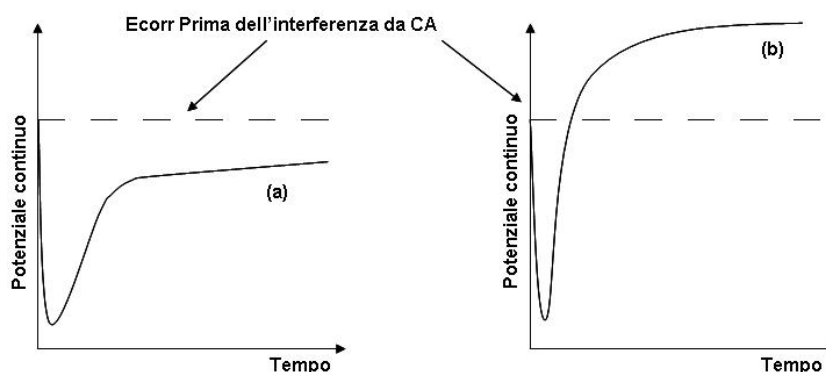


Figura 4.13 - Potenziale continuo in funzione del tempo in presenza di interferenza

A seguito dell'interruzione dell'interferenza nel metallo si ha un andamento del potenziale simile al processo di depolarizzazione delle armature di un condensatore. Il potenziale si riporta gradualmente e asintoticamente al valore di partenza, contrariamente a ciò che accadrebbe se si mantenesse l'interferenza da CA. In questo caso si osserverebbe il comportamento studiato nelle prove di esposizione a lungo termine. La Figura 4.13 mostra un ingrandimento di un grafico indicante l'andamento del potenziale di corrosione dopo la interruzione dell'interferenza. Una discussione più approfondita del tempo di depolarizzazione in funzione della CA interferente è rimandata al capitolo 5.

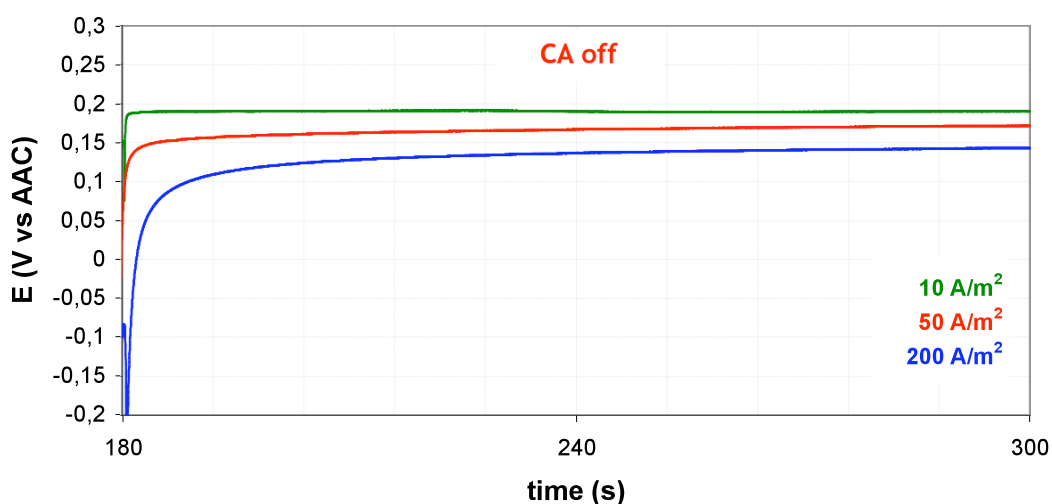


Figura 4.13 – Depolarizzazione dell'acciaio AISI 304 (particolare dell'interruzione dell'interferenza)

4.3 PROVE DI POLARIZZAZIONE ANODICA

Sono state effettuate prove di polarizzazione potenziodinamica in presenza d'interferenza da CA applicando la procedura descritta nel Paragrafo 3.3, in modo da poter costruire la curva caratteristica anodica ($E\text{-log}i$) dei materiali considerati. Le prove hanno lo scopo di stabilire l'effetto della CA sui parametri che definiscono la passività, come ad esempio, la corrente di passività e il potenziale di pitting; sono state condotte in soluzione neutra simulante terreni. I risultati sono stati confrontati con quelli ottenuti da prove di riferimento in assenza d'interferenza da CA. La prova è stata condotta imponendo al provino un potenziale crescente a gradini di 12 mV ogni minuto, partendo dal potenziale di corrosione, secondo la modalità descritta nel Paragrafo 3.3.3. La densità di corrente di polarizzazione è stata monitorata costantemente durante tutta la durata della prova mediante l'utilizzo di un voltmetro ad alta impedenza. Per separare il contributo di corrente continua da quello di corrente alternata, è stato utilizzato il circuito elettrico descritto nel Paragrafo 3.3.4. Di seguito verranno esposte le curve di polarizzazione anodica ottenute per i materiali considerati: AISI 316 e AISI 304 entrambi con e senza trattamento di passivazione, nelle cinque condizioni di prova considerate:

- assenza d'interferenza da CA;
- presenza di una densità di CA interferente di 10 A/m^2 ;
- presenza di una densità di CA interferente di 30 A/m^2 ;
- presenza di una densità di CA interferente di 50 A/m^2 ;
- presenza di una densità di CA interferente di 100 A/m^2 .

Il valore del potenziale di polarizzazione iniziale coincide con il potenziale di corrosione libera del metallo per le prove in assenza di CA e con il potenziale di corrosione in presenza di interferenza da CA per le altre prove.

4.3.1 AISI 304 senza trattamento di passivazione

Le Figure da 4.15 a 4.18 mostrano il confronto tra la curva caratteristica di ogni singola prova in presenza di CA con la curva di polarizzazione ottenuta in assenza di corrente alternata per l'acciaio AISI 304 senza trattamento di passivazione. Osservando le curve si nota che valori di densità di CA interferente superiori a 50 A/m^2 comportano uno scostamento dal comportamento del metallo non interferito. Nella prova effettuata in assenza di corrente alternata la condizione di passività è caratterizzata da un valore di

densità di corrente inferiore a $0,2 \mu\text{A}/\text{cm}^2$. La curva mostrata in Figura 4.15 (curva rossa) mostra un evidente zona passiva dove la densità di corrente di passività rimane costante fino ad potenziale di circa 1000 mV. Le prove a 10 e $30 \text{ A}/\text{m}^2$ non mostrano significative variazioni, in particolare nel primo caso l'intervallo di passività è molto esteso come in assenza di CA interferente e le curve possono considerarsi sovrapponibili. La prova a $30 \text{ A}/\text{m}^2$ (Figura 4.16) mostra una zona passiva meno marcata rispetto alla prova senza CA ma comunque il comportamento del metallo è molto simile.

Le prove effettuate a 50 e $100 \text{ A}/\text{m}^2$ mostrate nelle Figure 4.17 e 4.18, evidenziano un comportamento del materiale completamente diverso rispetto ai precedenti; in entrambi i casi l'andamento delle curve potenziodinamiche è caratteristico dei materiali attivi, quindi non è più possibile distinguere un vero e proprio intervallo di passività e le curve mostrano un sensibile spostamento verso valori di correnti più elevate.

Infine è possibile confermare quanto riscontrato dalle prove di esposizione a lungo termine (paragrafo 4.1): per tutte le prove potenziodinamiche effettuate in presenza di CA interferente si riscontra una nobilitazione del potenziale iniziale.

4.3.2 AISI 304 con trattamento di passivazione

Queste prove sono state effettuate su acciaio AISI 304 sottoposto a trattamento di passivazione descritto nel Paragrafo 3.1.1. Questo trattamento ha lo scopo di rafforzare le condizioni di passività del metallo e quindi rendere il materiale più resistente agli attacchi corrosivi. Le prove sono state effettuate a 10, 30, 50, $100 \text{ A}/\text{m}^2$ di CA interferente (Figure da 4.19 a 4.22). In generale è possibile osservare un andamento simile alle prove precedenti eseguite senza nessun trattamento di passivazione; in particolare fino a valori di $30 \text{ A}/\text{m}^2$ di CA interferente le condizioni non sembrano peggiorare rispetto alla prova eseguita in assenza di CA interferente. Per valori di CA di 50 e $100 \text{ A}/\text{m}^2$, il comportamento del materiale cambia radicalmente e non è più possibile riconoscere un tratto di passività nella curva caratteristica: il materiale non è in condizioni di passività a causa della rottura localizzata del film protettivo. Con questi elevati valori di CA interferente, il trattamento di passivazione non sembra dunque portare particolari benefici. Anche in questo caso è possibile osservare uno spostamento del potenziale di partenza verso valori più nobili, a conferma di quanto misurato nelle prove di abbandono.

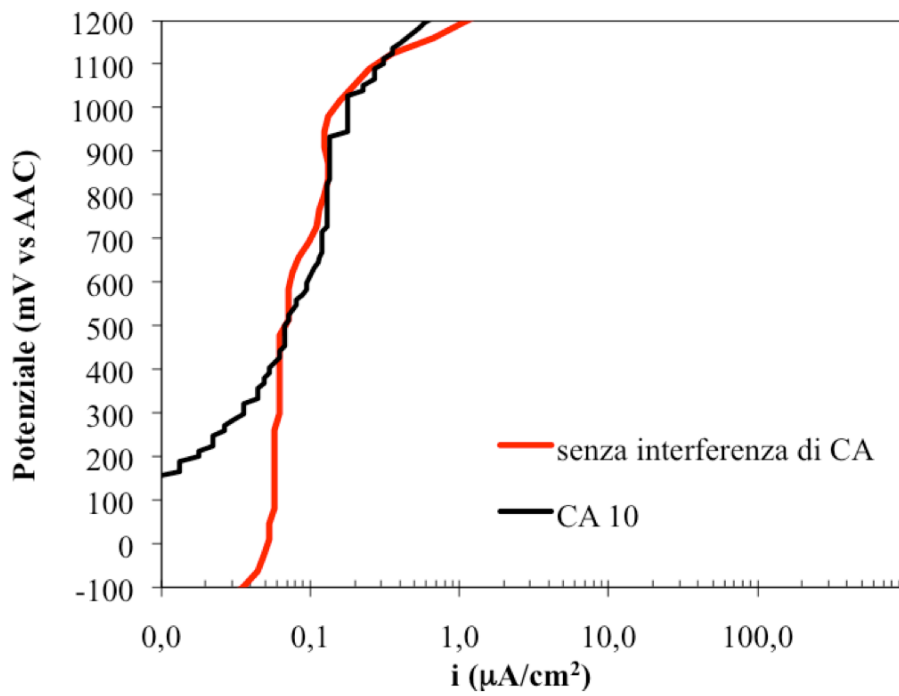


Figura 4.15 – AISI 304: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 10 A/m² di CA

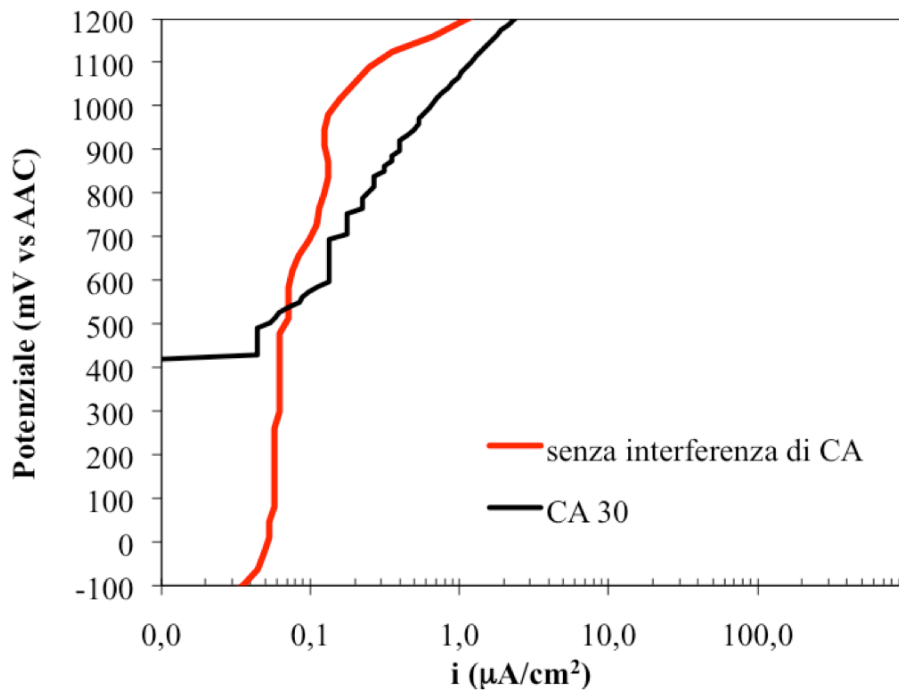


Figura 4.16 – AISI 304: curva di polarizzazione anodica E- Log(i) con 30 A/m² di CA

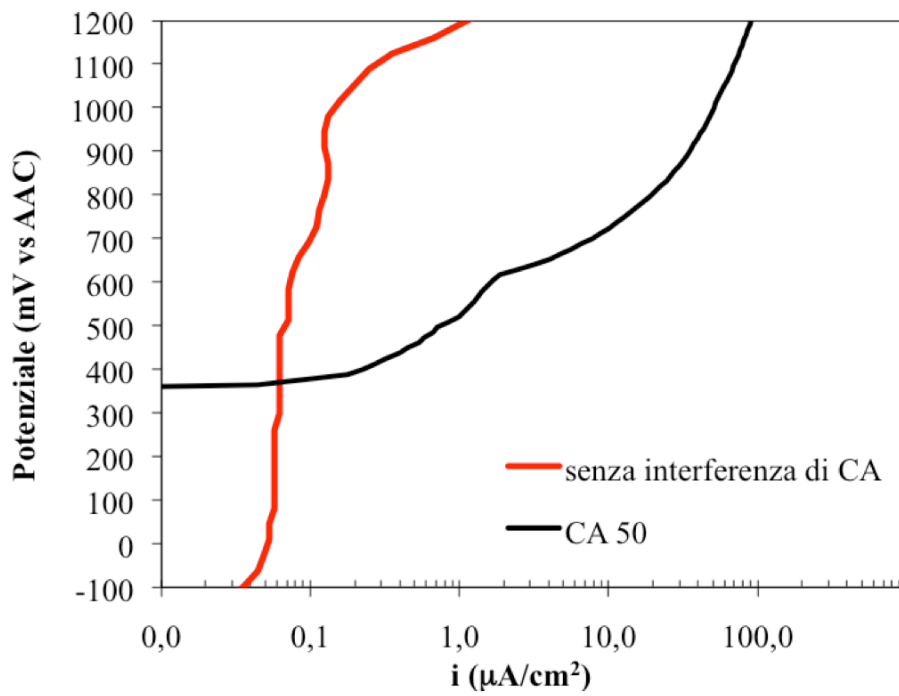


Figura 4.17 – AISI 304: curva di polarizzazione anodica E- Log(i) con 50 A/m² di CA

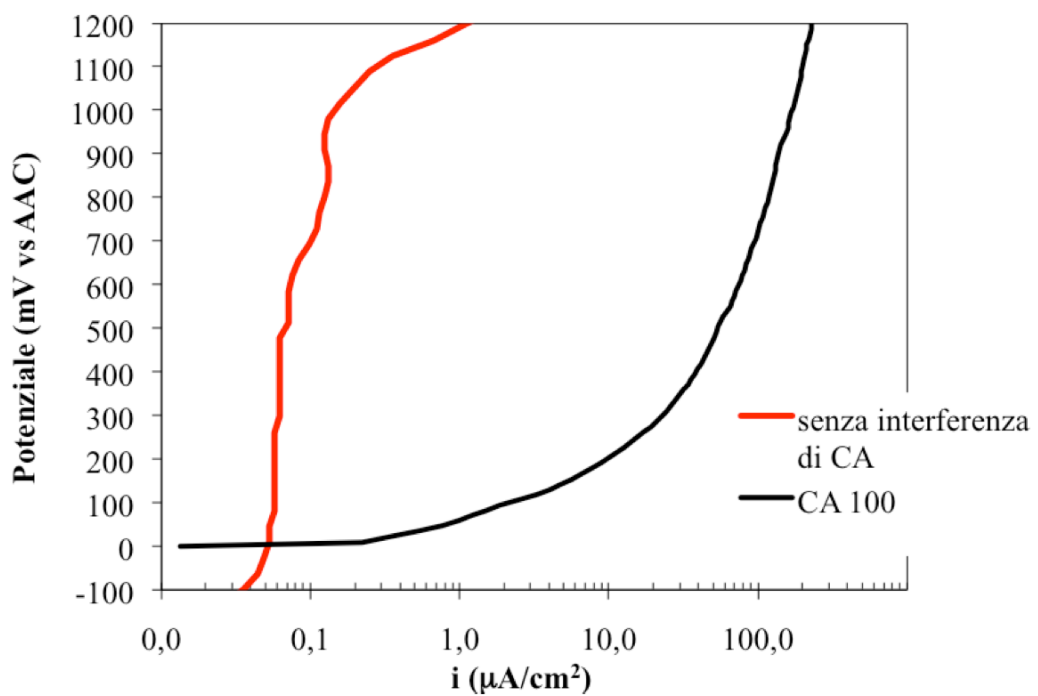


Figura 4.18 – AISI 304: curva di polarizzazione anodica E- Log(i) con 100 A/m² di CA

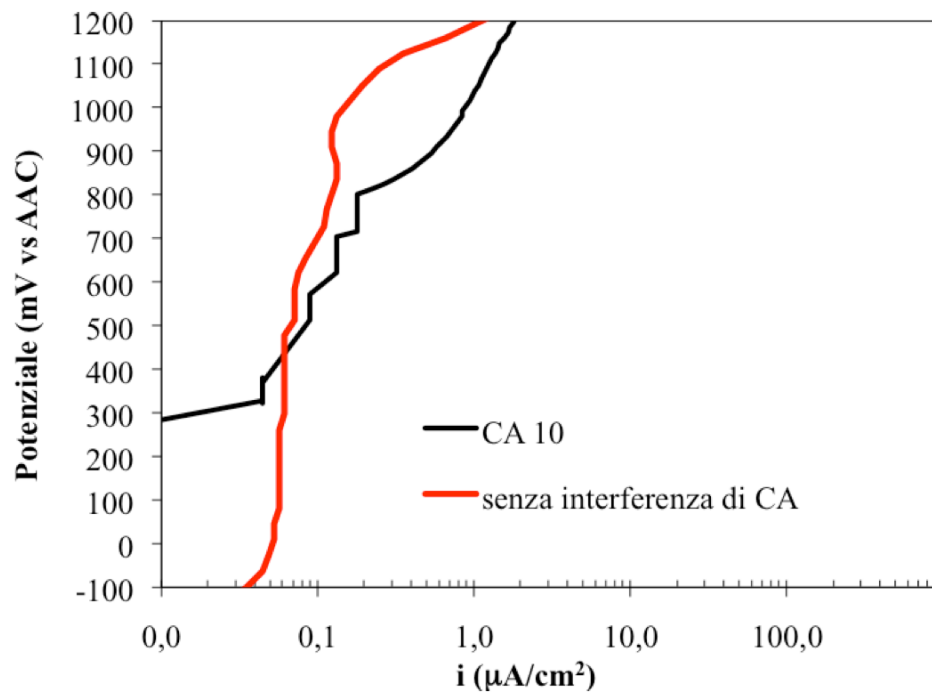


Figura 4.19– AISI 304 dopo trattamento passivante: curva di polarizzazione anodica E- Log(i) con 10 A/m² di CA

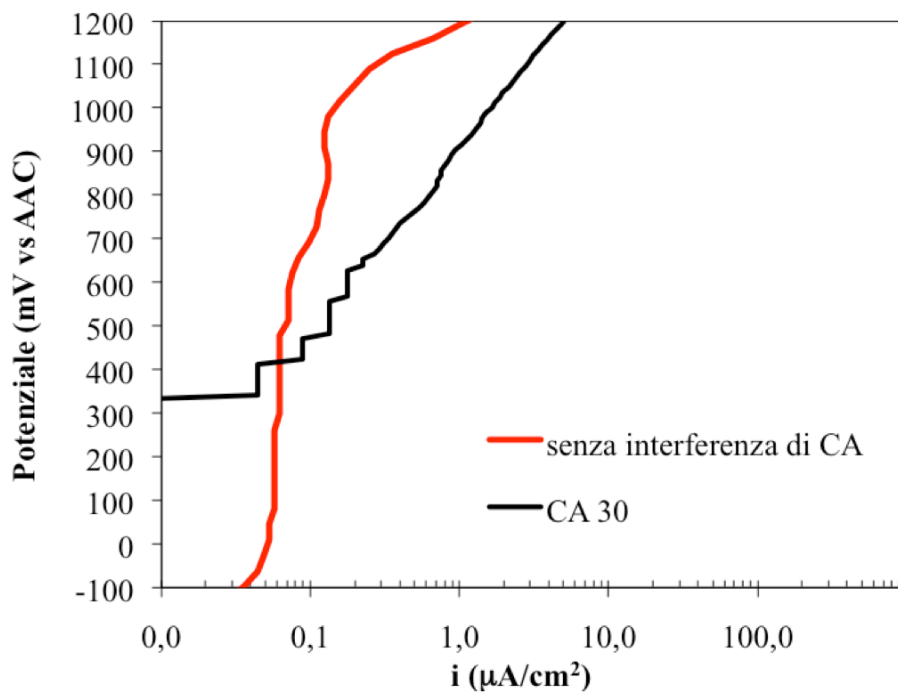


Figura 4.20 – AISI 304 dopo trattamento di passivazione: curva di polarizzazione anodica E- Log(i) con 30 A/m² di CA

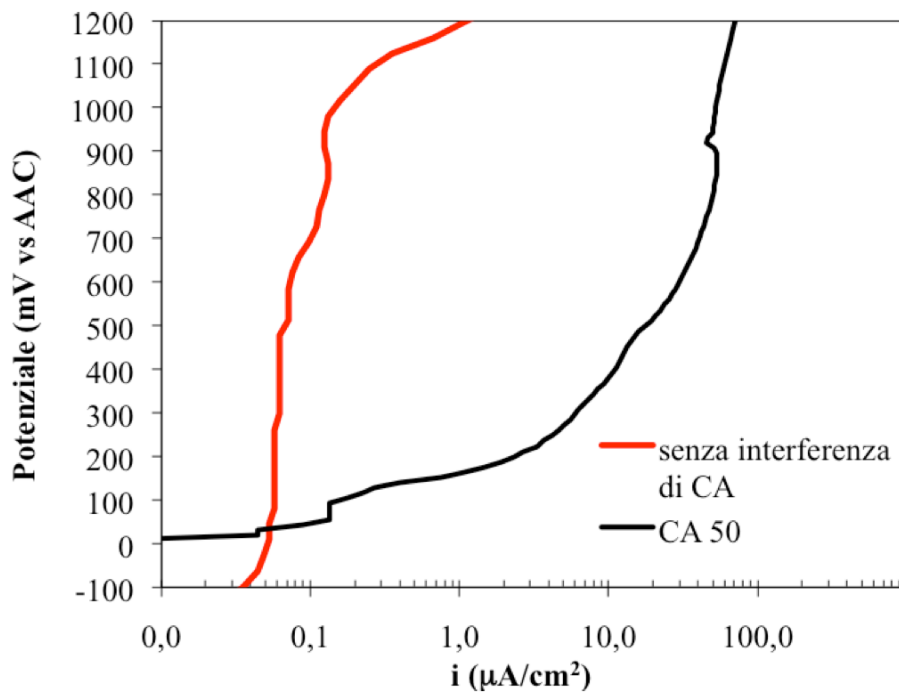


Figura 4.21 – AISI 304 dopo trattamento di passivazione: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 50 A/m² di CA

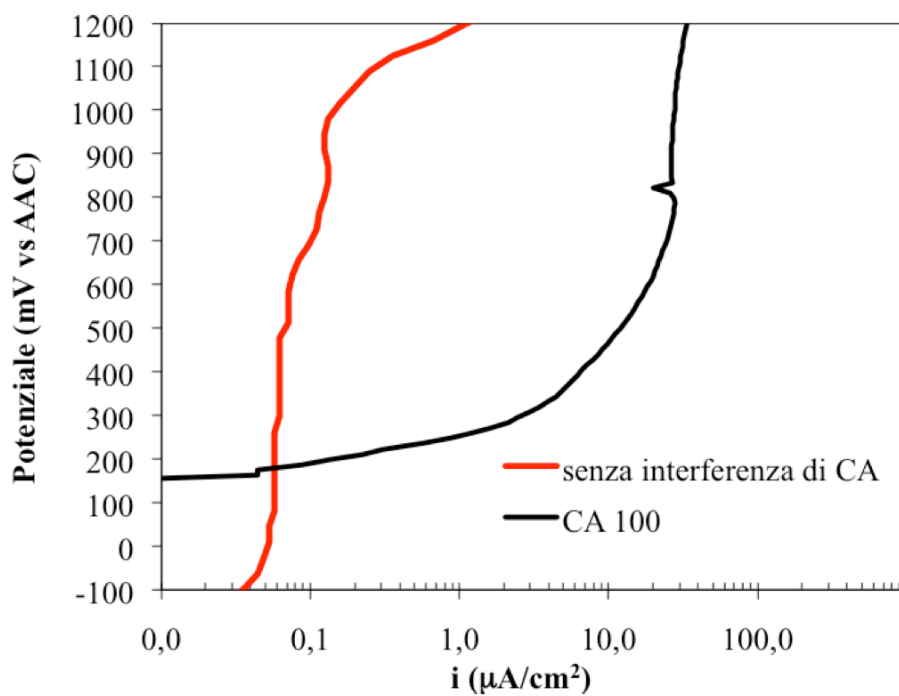


Figura 4.22– AISI 304 dopo trattamento di passivazione: curva di polarizzazione anodica E- Log(i) con 100 A/m² di CA

4.3.3 AISI 316 senza trattamento di passivazione

Le stesse prove descritte precedentemente su AISI 304 sono state effettuate anche sull'acciaio AISI 316; in questo caso non è stato effettuato alcun trattamento preventivo atto ad irrobustire il film passivo superficiale. I risultati sono mostrati nelle Figure da 4.23 a 4.26. La prova effettuata in assenza di CA mostra una densità di corrente di passività inferiore a $0,5 \mu\text{A}/\text{cm}^2$ e un potenziale di corrosione libera di -200 mV . Nelle prove con un'interferenza di 10 e $30 \text{ A}/\text{m}^2$ non si evidenzia una particolare influenza della corrente alternata sull'intervallo di passività del materiale, nella figura 4.23 la corrente di passività delle due curve differisce di valori sufficientemente bassi da poter essere considerate equivalenti a livello corrosionistico, inoltre in entrambe le prove è visibile il ramo passivo e la corrente di passività rimane costante fino a potenziali compresi tra $+800$ e $+1000 \text{ mV}$. Quando invece l'interferenza imposta è di $50 \text{ A}/\text{m}^2$ si nota un leggero aumento della corrente e il ramo passivo comincia ad essere meno evidente. In conclusione queste basse densità di CA non sembrano influenzare particolarmente il comportamento del metallo. È possibile notare come il potenziale di corrosione libera dei provini interferiti da corrente alternata subisca, anche a basse densità di CA, una nobilitazione fino a raggiungere potenziali di partenza fino a 300 mV superiori.

Nella prova presentata nelle figure 4.26, la densità di CA interferente imposta è di $100 \text{ A}/\text{m}^2$, in questo caso il materiale presenta un comportamento attivo e nella curva caratteristica non è più possibile distinguere l'intervallo di passività.

4.3.4 AISI 316 con trattamento di passivazione

Anche in questo caso l'effetto della CA risulta essere marcato per elevate densità di interferenza ($100 \text{ A}/\text{m}^2$), mentre per valori di 10 e $30 \text{ A}/\text{m}^2$ non sono stati riscontrati significativi scostamenti dal comportamento del provino testato in assenza di interferenza da CA. In base a questi dati è possibile individuare un valore di CA, oltre il quale gli effetti d'interferenza sono più marcati e il materiale perde il suo comportamento passivo. Per interferenze di CA molto basse, nell'ordine dei 10 e $30 \text{ A}/\text{m}^2$ (Figura 4.27 e 4.28), la corrente di passività risulta essere molto bassa, tale da non produrre una discrepanza significativa con lo stesso valore misurato in assenza di corrente alternata. In tutte e tre le curve è facilmente individuabile un ampio intervallo di passività che si mantiene costante fino a valori di quasi $+1000 \text{ mV}$. Per quanto riguarda il potenziale invece, si verifica una sposta nobilitazione del potenziale di partenza, infatti è possibile notare come la curva in

assenza di CA interferente sia caratterizzata da un potenziale di partenza di -200 mV a differenza delle prove effettuate con 10 A/m² di CA (+300 mV) e 30 A/m² (+200 mV)

La figura 4.30 mostra come la caratteristica del materiale sottoposto ad interferenza di intensità pari a 100 A/m² si può considerare quella di un materiale attivo, in questo caso il trattamento di passivazione non sembra portare evidenti benefici al materiale. La prova a 50 A/m² mostra come la curva abbia un comportamento di transizione dove l'intervallo di passività è ancora visibile anche se ridotto sensibilmente, infatti già a potenziali di +700 mV la corrente aumenta di un ordine di grandezza. È importante osservare come il provino senza trattamento di passivazione, quando sottoposto ad un interferenza da CA di 50 A/m² abbia mostrato la curva caratteristica di un materiale attivo, in cui è assente l'intervallo di passività. In generale è possibile osservare come questo acciaio sottoposto a passivazione subisca un effetto di minor entità da parte dell'interferenza da CA rispetto allo stesso materiale senza trattamento per correnti interferenti fino a 50 A/m².

4.3.5 Acciaio al carbonio in ambiente alcalino

Queste prove potenziodinamiche sono state eseguite con lo scopo di valutare la resistenza del film passivo che si forma sull'acciaio al carbonio quando è a contatto con soluzioni alcaline (come nel calcestruzzo) e sottoposto ad interferenza da corrente alternata. Sono stati usati gli stessi valori di CA interferente usati per le prove sugli acciai inossidabili, quindi: 10, 30, 50, 100 A/m². Le curve ottenute sono state poi confrontate con la curva costruita in assenza di corrente alternata interferente.

Con 10 e 30 A/m² (Figure 4.31 e 4.32) di densità di corrente alternata interferente non si notano particolari scostamenti rispetto all'andamento della curva di riferimento (eseguita in assenza di CA), il materiale ha un comportamento attivo-passivo; il ramo passivo della curva è ancora visibile ma mostra una sensibile riduzione. La curva di riferimento mostra il materiale in condizioni di passività fino a valori di potenziale di +900 mV, invece le curve soggette ad interferenza mostrano un sensibile aumento del valore di corrente per potenziali inferiori a +600 mV. Evidenti peggioramenti sono mostrati nelle prove effettuate con CA interferente pari a 50 e 100 A/m² (Figure 4.33 e 4.34), In entrambi i casi è evidente la scomparsa di zona con caratteristiche di passività, indice che il materiale sia caratterizzato da un comportamento attivo.

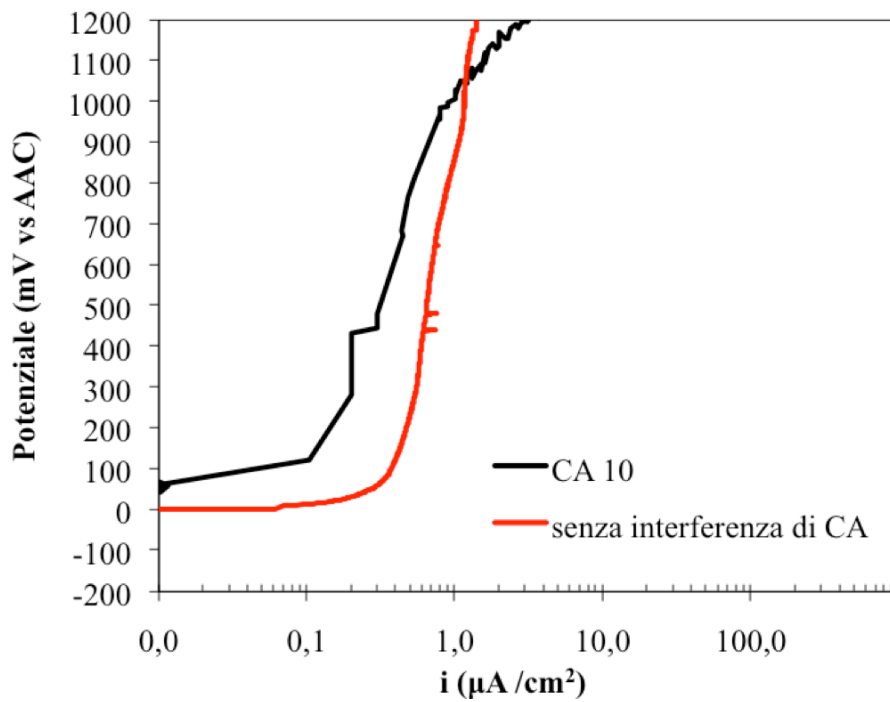


Figura 4.23 – AISI 316 curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 10 A/m² di CA

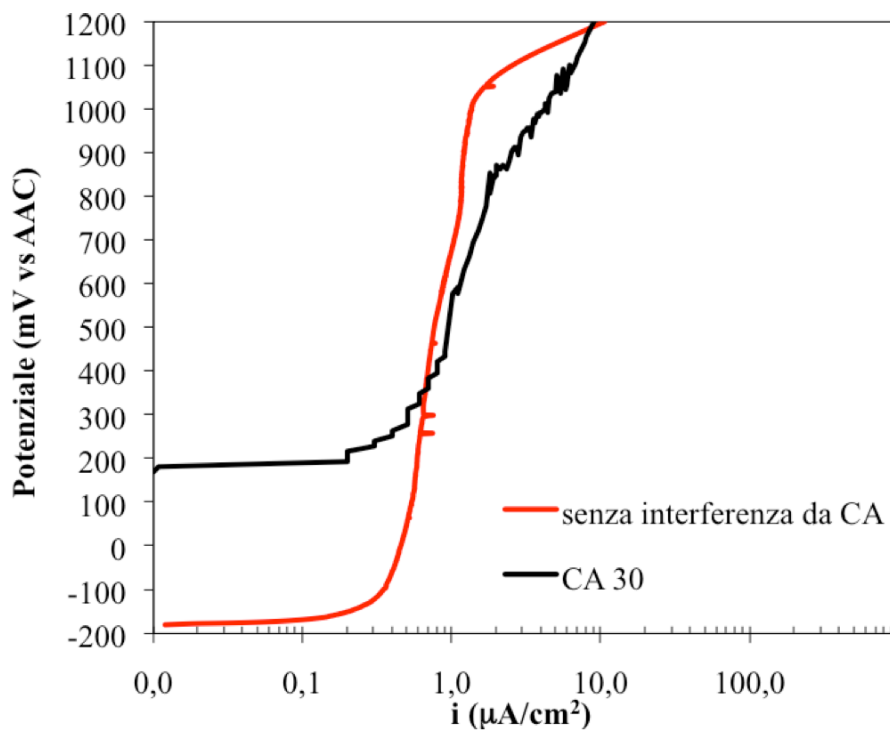


Figura 4.24 – AISI 316: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 30 A/m² di CA

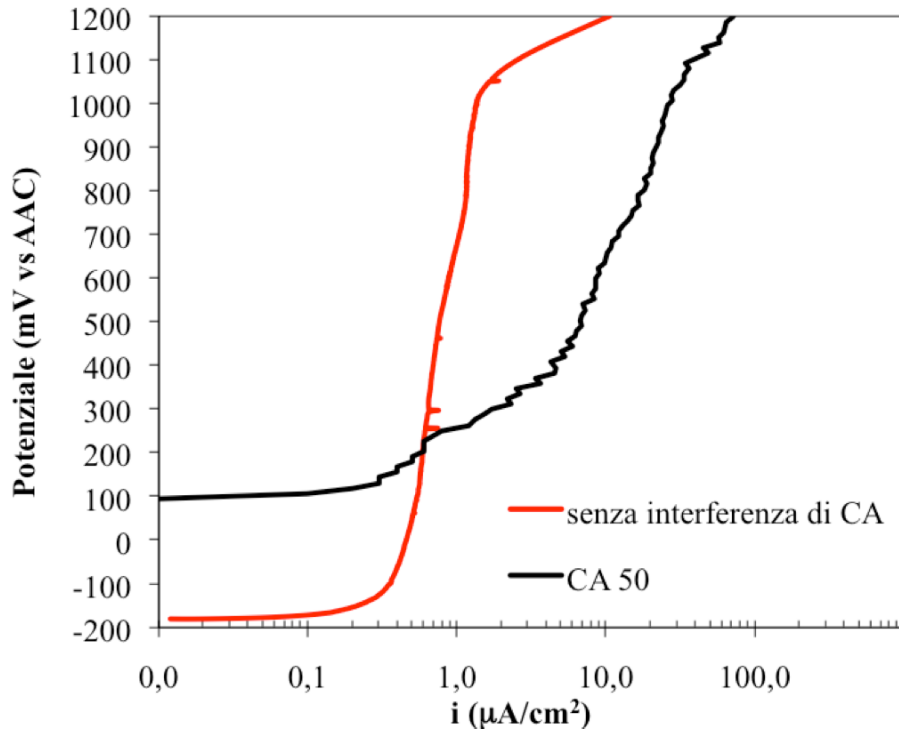


Figura 4.25 – AISI 316: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 50 A/m² di CA

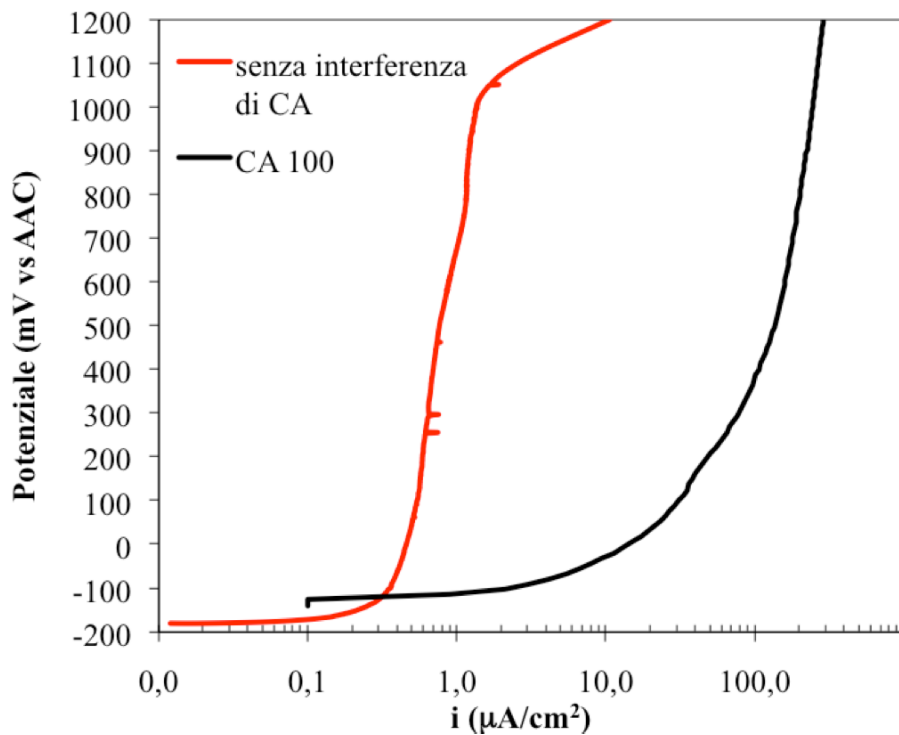


Figura 4.26 – AISI 316: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 100 A/m² di CA

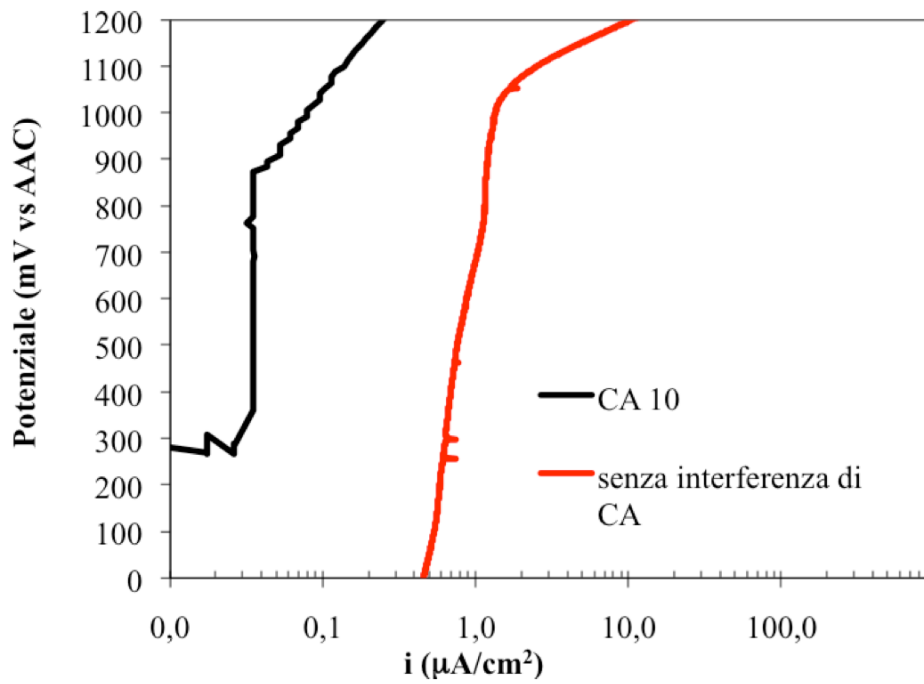


Figura 4.27 – AISI 316 dopo trattamento di passivazione curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con $10 \text{ A}/\text{m}^2$ di CA

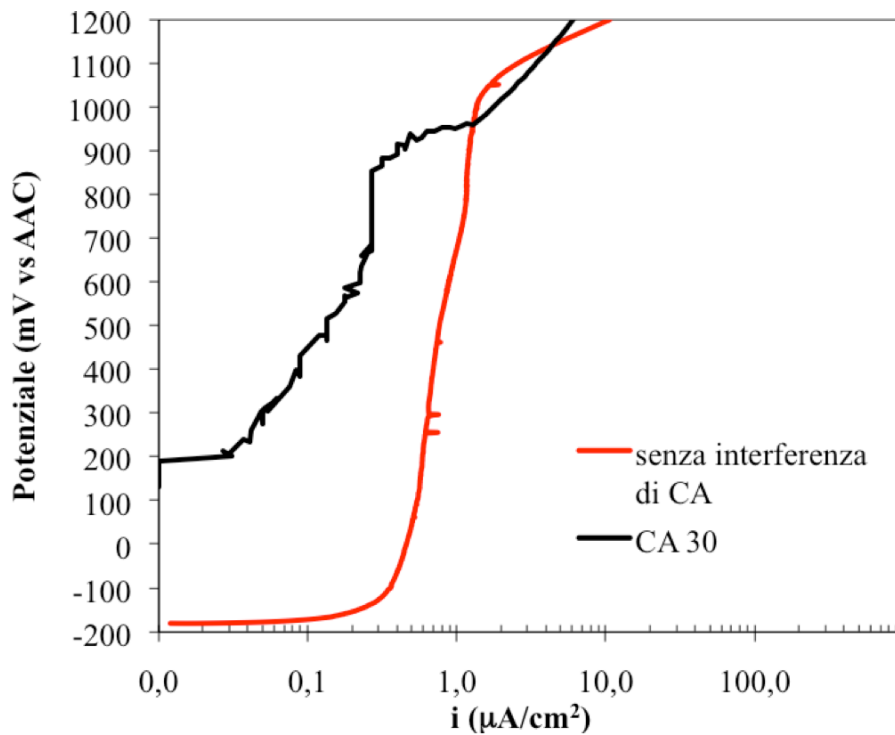


Figura 4.28 – AISI 316 dopo trattamento di passivazione: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con $30 \text{ A}/\text{m}^2$ di CA

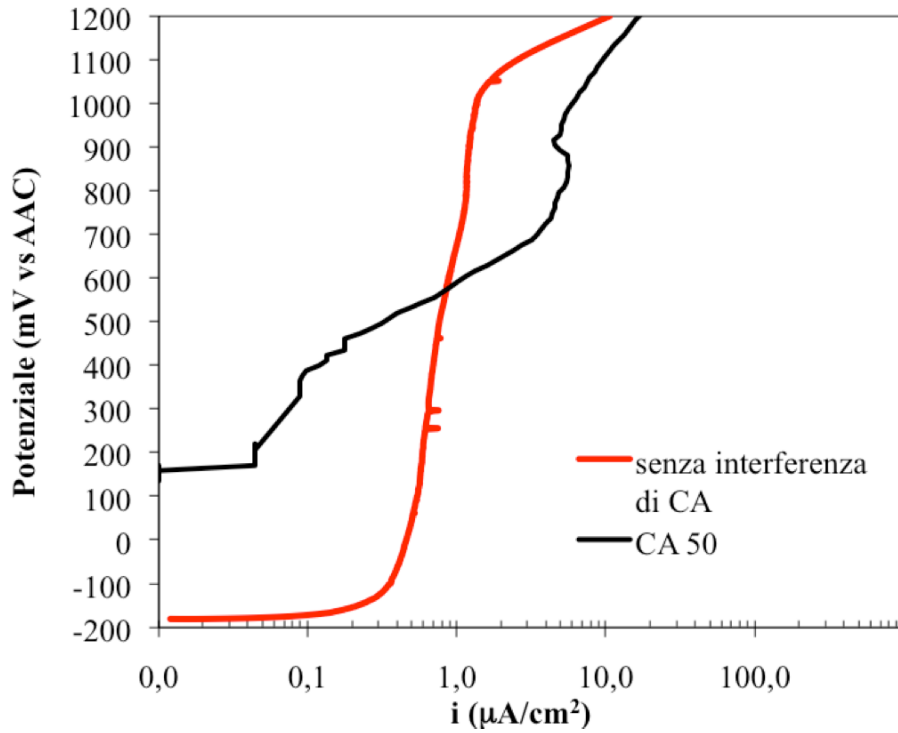


Figura 4.29 – AISI 316 dopo trattamento di passivazione: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 50 A/m² di CA

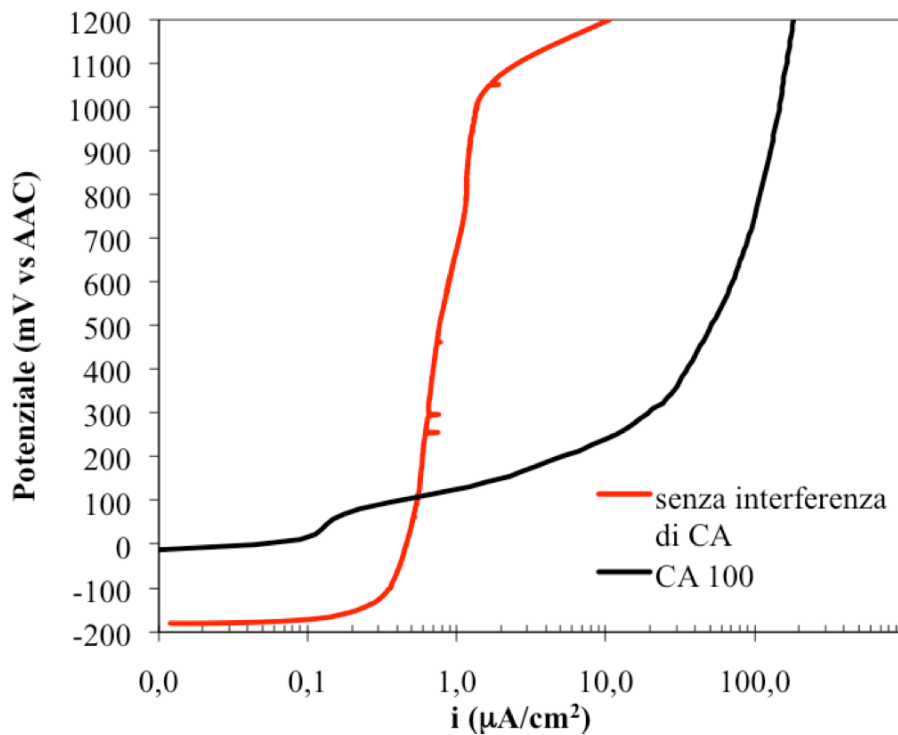


Figura 4.30 – AISI 316 dopo trattamento di passivazione: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 100 A/m² di CA

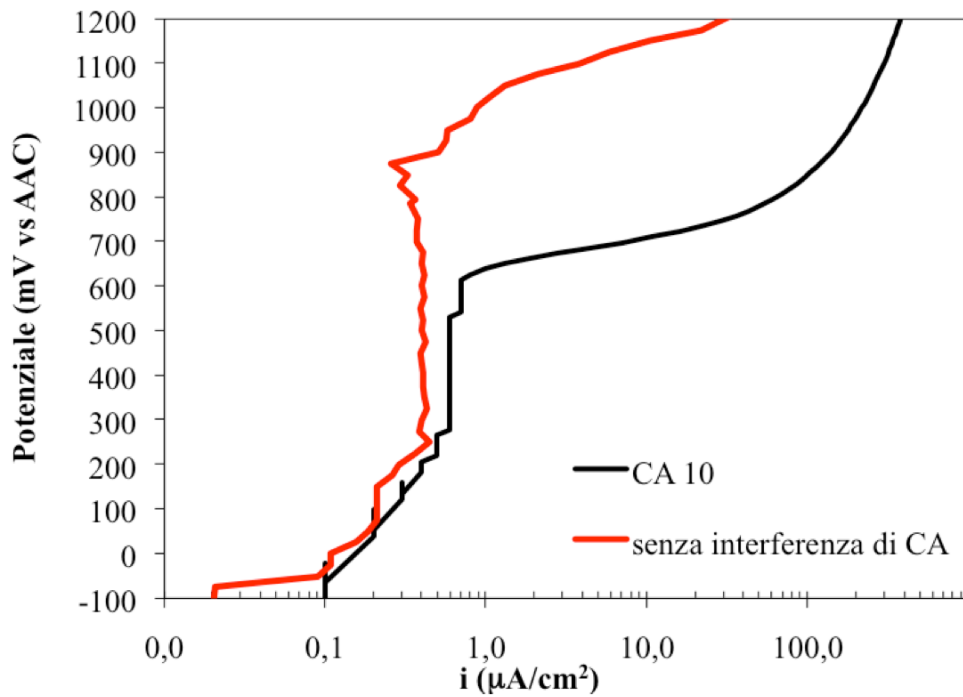


Figura 4.31 – Acciaio al carbonio in ambiente alcalino: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 10 A/m² di CA

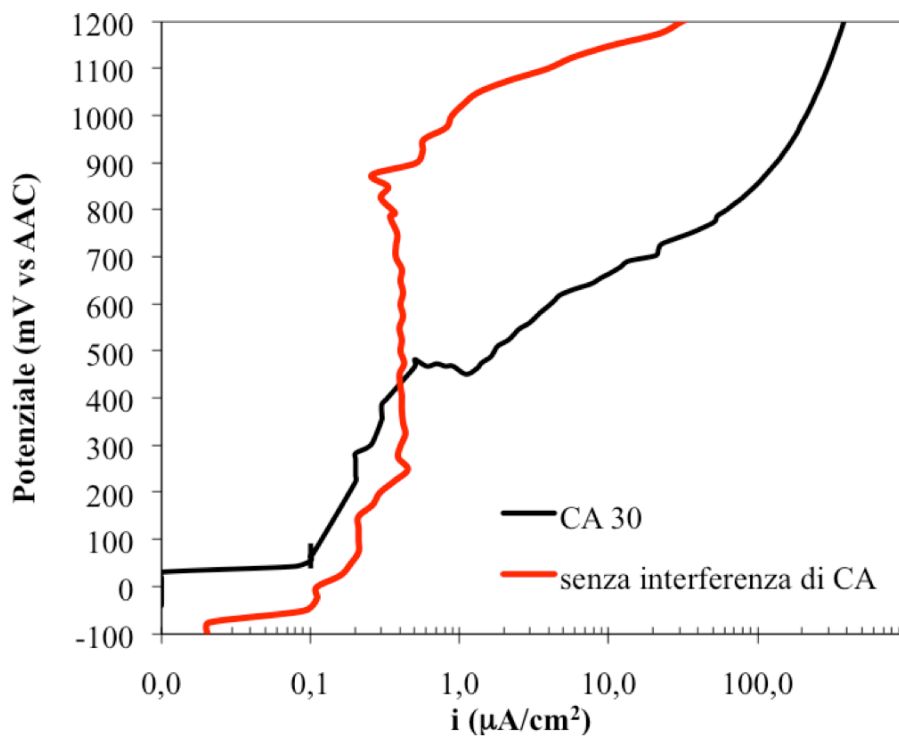


Figura 4.32 – Acciaio al carbonio in ambiente alcalino: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 30 A/m² di CA

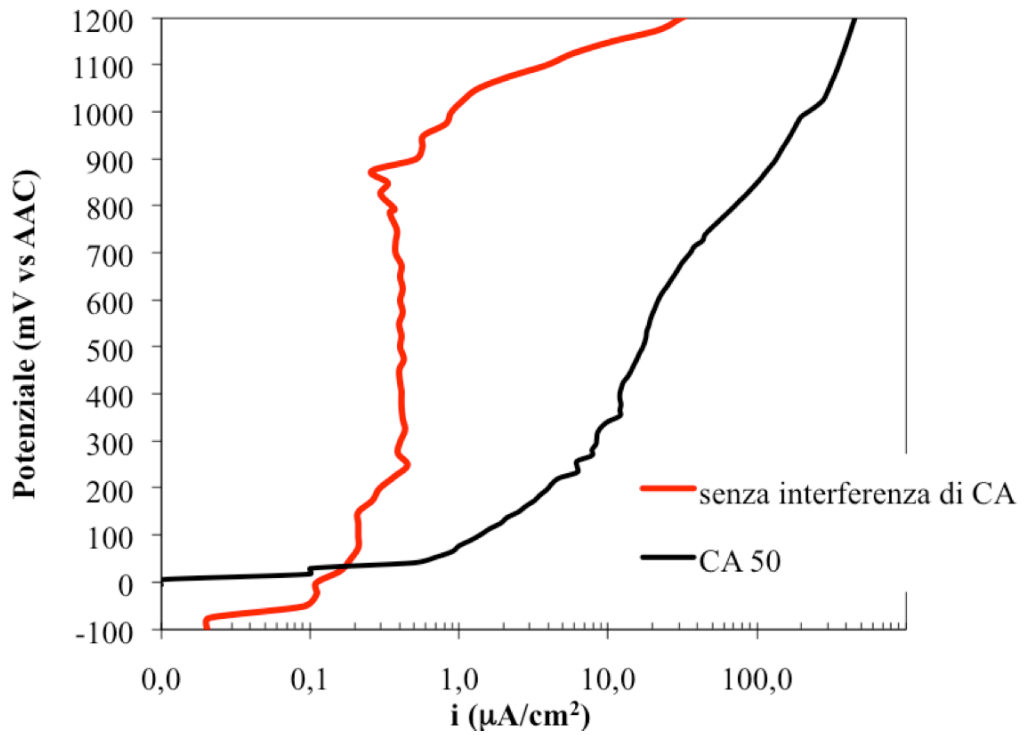


Figura 4.33 – Acciaio al carbonio in ambiente alcalino: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 50 A/m² di CA

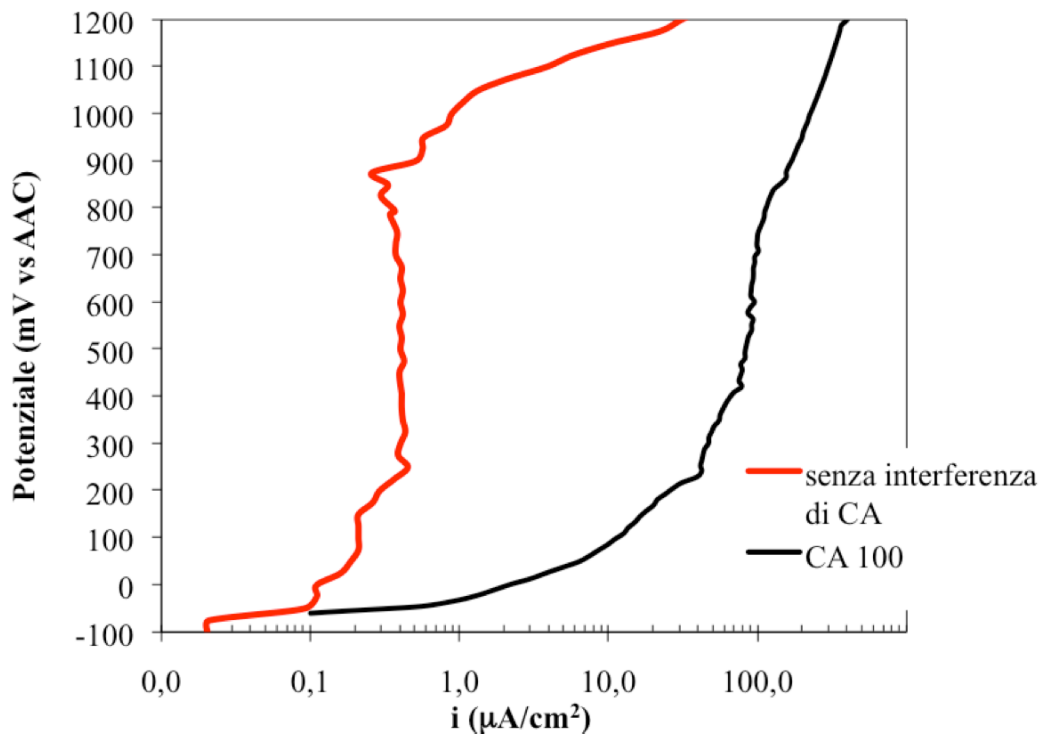


Figura 4.34 – Acciaio al carbonio in ambiente alcalino: curva di polarizzazione anodica E-Log(i) con 100 A/m² di CA

4.4 PROVE ACCELERATE DI CORROSIONE

Le prove di corrosione accelerata sono state effettuate secondo designazione ASTM G48-03 [38] in presenza di corrente alternata interferente applicando la procedura esposta nel Paragrafo 3.4. Lo scopo di queste prove è studiare l'effetto della CA sulla velocità di propagazione della corrosione localizzata, la prova è stata questo effettuata utilizzando una soluzione particolarmente aggressiva che ha permesso di ridurre sensibilmente il tempo di innesco. L'effetto della CA sulla velocità di propagazione è stato valutato attraverso:

- misure di perdita di massa;
- misure di profondità di penetrazione della corrosione.

Al termine di ogni prova è stato eseguito il decapaggio, la pesatura dei campioni ed è stata calcolata la velocità di perdita di massa come descritto nel Paragrafo 3.5.3; queste misure sono state normalizzate rispetto alla prova eseguita sul campione in assenza di interferenza in modo da rendere evidente l'influenza della corrente alternata.

Sono stati utilizzati gli stessi acciai inossidabili già usati per le prove potenziodinamiche (AISI 304 e AISI 316), inoltre sono state effettuate prove su un acciaio superaustenitico con P.R.E.N. 35 (AISI 904L). Di seguito sono riportati i risultati:

4.4.1 Acciaio AISI 316

I valori di perdita di peso ottenuti nelle cinque condizioni di prova considerati sono presentati nella Tabella 4.1:

Tabella 4.1 – perdita di peso dei provini di AISI 316 dopo 24 ore a contatto con la soluzione aggressiva

X5 CrNiMo 17-12-2 (AISI 316) - PREN 25					
AC density	m_i (g)	m_f (g)	$m_i - m_f$ (mg)	V_m (mdd)	$V_m/V_{m,ref}$
0	4,5249	4,4967	28,2	2820	1,0
30	4,5264	4,4932	33,2	3320	1,2
50	4,5468	4,5043	42,5	4250	1,5
75	4,5702	4,5129	57,3	5730	2,0
100	4,5541	4,4881	66	6600	2,3

La prova in assenza di corrente alternata ha fornito una perdita di massa pari a 28,2 mg. La presenza di 10 e 30 A/m² di CA interferente non ha fornito significative variazioni percentuali e il valore di perdita di massa misurato è stato rispettivamente 30 e 33,2 mg; a

valori di CA più elevati (50 A/m^2) la variazione di perdita di massa rispetto al provino non interferito mostra un aumento non più trascurabile, infatti il provino risulta aver perso il 50% di massa in più rispetto al provino di riferimento. Infine nei provini sottoposti a interferenza pari a 75 e 100 A/m^2 di CA la velocità di penetrazione subisce un forte incremento, raggiungendo valori pari al doppio di quelli misurati sul provino in corrosione libera (Tabella 4.1). È importante sottolineare che il provino interferito da 100 A/m^2 si è comportato come un materiale attivo, oltre ad aver subito attacchi localizzati nelle zone sottostanti l'O-Ring, è stato attaccato in maniera estesa anche nella zona centrale del provino. In Figura 4.35 sono mostrate le foto dei provini sottoposti a diverse densità di CA.

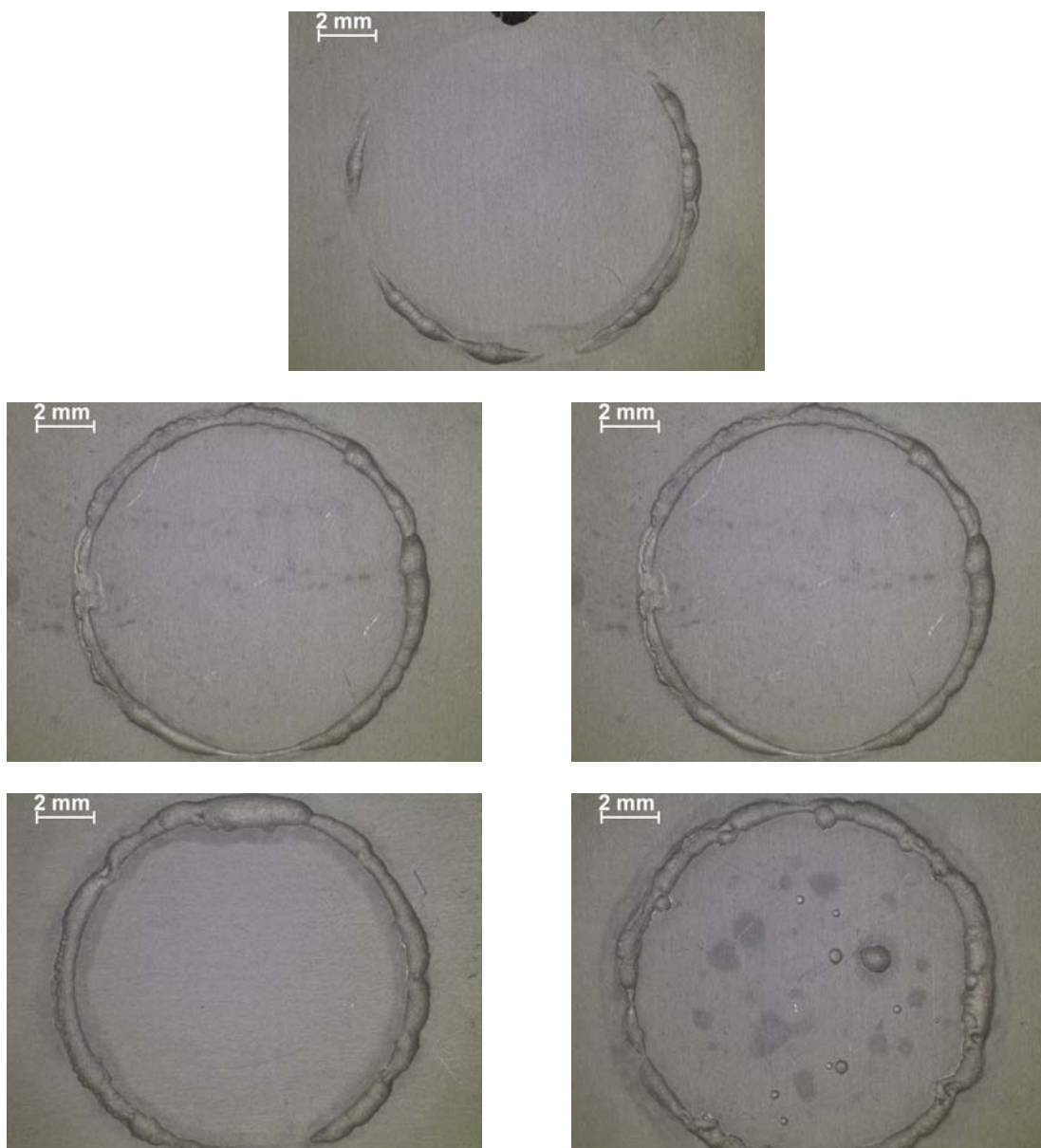


Figura 4.35 – immagini dei Provini AISI 316 sottoposti a 0, 10, 30, 50, 75, 100 A/m^2 di CA. La foto in alto mostra il provino in assenza di interferenza da CA.

4.4.2 Acciaio AISI 304

Le prove effettuate sull'acciaio AISI 304, hanno mostrato risultati simili a quelli dell'acciaio AISI 316, come mostrato in Tabella 4.2:

Tabella 4.2 – perdita di peso dei provini di AISI 304 dopo 24 ore a contatto con la soluzione aggressiva

X5 CrNi 18-10 (AISI 304) - PREN 18					
AC density	m_i (g)	m_f (g)	$m_i - m_f$ (mg)	V_m (mdd)	$V_m/V_{m,ref}$
0	4,2475	4,2156	31,9	3190	1,0
30	4,1911	4,1577	33,4	3340	1,0
50	4,1540	4,1148	39,2	3920	1,2
75	4,1668	4,1164	50,4	5040	1,6
100	4,1726	4,0855	87,1	8710	2,7

Nella prova di riferimento, ottenuta in assenza di corrente alternata, il provino ha subito una perdita di massa pari a 31,9 mg; valore molto simile a quello ottenuto con l'acciaio AISI 316. Per bassi valori di CA interferente (fino a 50 A/m²) si verifica un leggero aumento della corrosione localizzata nelle zone sottostanti l'O-Ring rispetto il provino analizzato in assenza di interferenza. Tale aumento di penetrazione si mantiene comunque a livelli trascurabile. È possibile dunque affermare che basse densità di correnti interferenti non provocano particolari peggioramenti del comportamento a corrosione del metallo.

Quando si impone un'elevata interferenza da CA, l'aumento percentuale di perdita di massa diventa importante e non più trascurabile, raggiungendo valori del 50% con 75A/m². Il provino interferito da 100 A/m² si è comportato come un materiale attivo, e sulla superficie è possibile notare tracce di corrosione generalizzata nella parte centrale del campione oltre che allo sviluppo di pit nella zona sottostante la guarnizione; in questo caso la perdita di massa misurata è stata quasi 3 volte superiore a quella del provino di riferimento. In Figura 4.36 sono mostrate le foto relative ai provini di AISI 304 per i diversi valori di CA interferente.

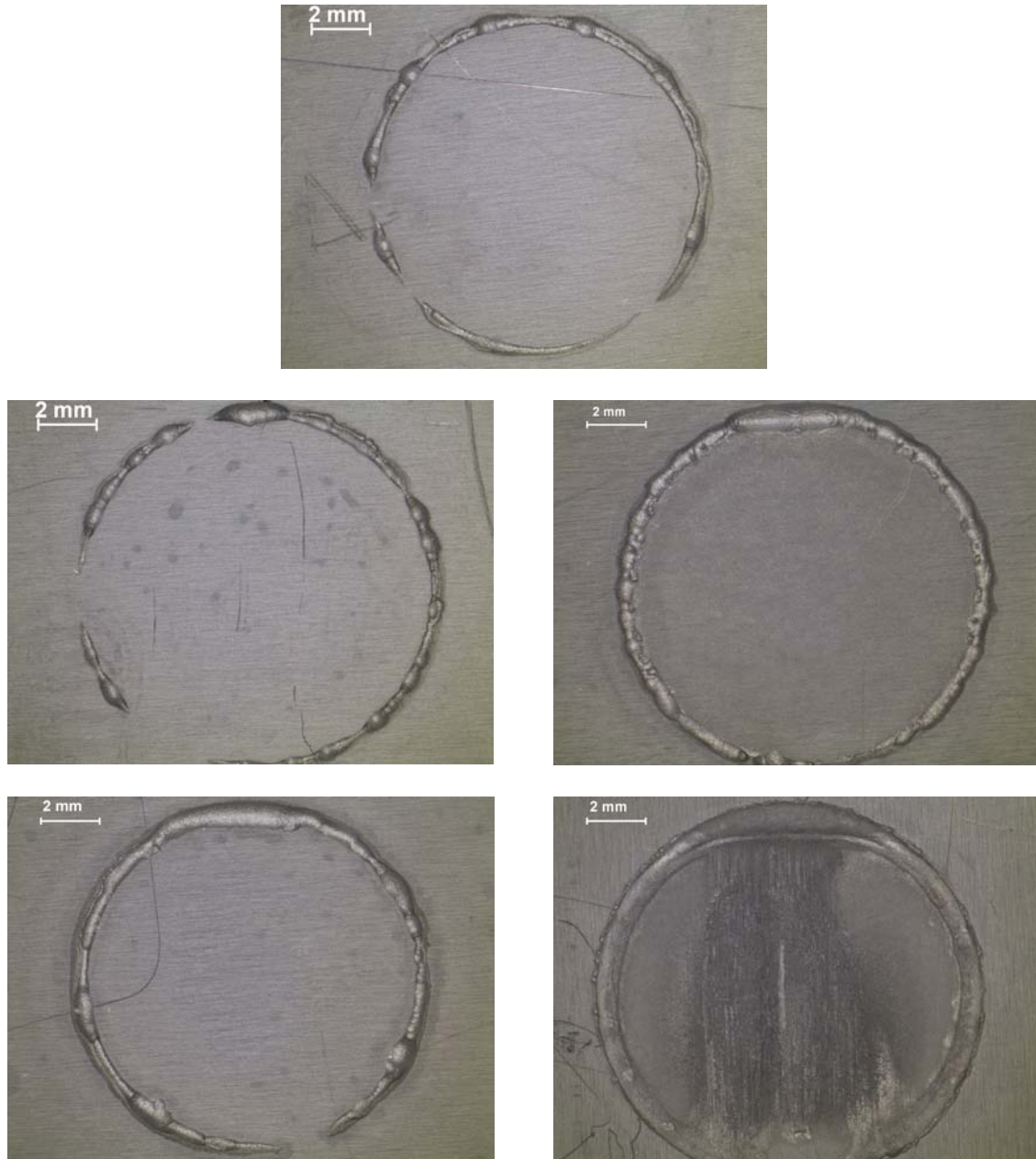


Figura 4.36 – immagini dei Provini AISI 304 sottoposti a 0, 10, 30, 50, 75,100 A/m² di CA. La foto in alto mostra il provino in assenza di interferenza da CA.

4.4.3 Acciaio AISI 904L

In tabella 4.3 sono mostrati i risultati delle prove effettuate sull'acciaio AISI 904L:

Tabella 4.5 – perdita di peso dei provini di AISI 904 dopo 24 ore a contatto con la soluzione aggressiva

X1 Ni Cr Mo Cu (AISI 904) – PREN 35					
AC density	m_i (g)	m_f (g)	$m_i - m_f$ (mg)	V_m (mdd)	$V_m/V_{m,ref}$
0	27,5239	27,5186	5,3	530	1,0
30	28,9617	28,9567	5	500	0,9
50	26,0655	26,0538	11,7	1170	2,2
75	31,1457	31,1239	21,8	2180	4,1
100	30,1265	30,0957	30,8	3080	5,8

Avendo un PREN molto più elevato, i risultati hanno fornito valori di perdita di massa molto più bassi di quelli misurati sugli acciai austenitici. Anche in questo caso è stata effettuata una prova di riferimento in assenza di corrente alternata interferente e la perdita di massa di questo provino è stata di 5,3 mg, molto più bassa rispetto ai 30 mg degli AISI 304 e AISI 316. Nelle prove ad alta densità di corrente alternata interferente (50, 75, 100A/m²) le misure di perdita di massa forniscono, com'è facile aspettarsi, valori molto più bassi rispetto agli acciai austenitici. Invece le misure normalizzate rispetto al provino testato senza interferenza, forniscono valori piuttosto elevati; questi sono riportati nella Tabella 4.5 e indicano una perdita di massa fino a 6 volte maggiore di quella subita dal provino di riferimento. Dalla Figura 4.37 è evidente come questo acciaio, anche ad interferenze di 100 A/m² abbia mantenuto un comportamento passivo.

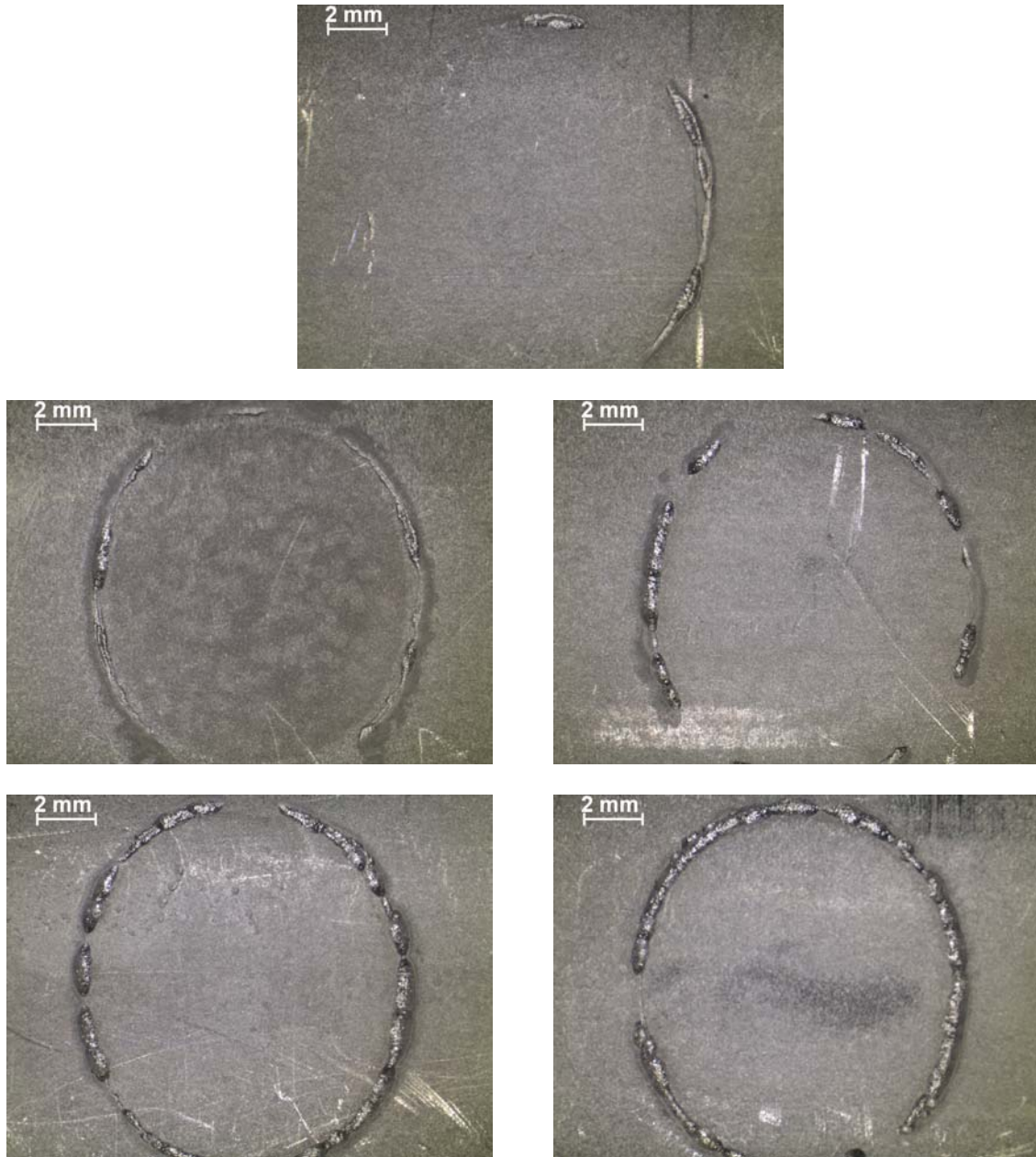


Figura 4.37 – immagini dei Provini AISI 904L sottoposti a 0, 10, 30, 50, 75,100 A/m² di CA. La foto in alto mostra il provino in assenza di interferenza da CA.

Discussione

In questo capitolo sono analizzati e discussi i risultati ottenuti sperimentalmente durante questo lavoro di tesi. Come già detto precedentemente, il presente lavoro si inserisce nell'ambito di un'ampia ricerca sullo studio dell'influenza della corrente alternata (CA) su materiali a comportamento attivo-passivo. L'obiettivo è quello di cercare di comprendere come la corrente alternata influenzi i parametri di corrosione di questi materiali, cercando di individuare un valore di densità di corrente alternata interferente al di sopra del quale si verifica un sensibile aumento della velocità di corrosione. Si cercherà inoltre di capire se è possibile indicare una relazione tra P.R.E.N. (nel caso degli acciai inossidabili) e densità di corrente alternata interferente. Saranno analizzate sia prove svolte con lo scopo di studiare l'influenza della corrente alternata sul tempo di innesco della corrosione localizzata: prove di esposizione a lungo termine, prove di acquisizione di potenziale con straylog e prove potenziometriche; sia prove di corrosione accelerata con lo scopo di valutare l'effetto della CA sulla velocità di propagazione della corrosione localizzata.

5.1 EFFETTO DELLA CA SUL POTENZIALE DI CORROSIONE

I risultati di queste prove sono stati esposti nel Paragrafo 4.1. Sono stati utilizzati acciai austenitici AISI 304 e AISI 316 per un periodo di tempo di 60 giorni. Durante tutta la durata della prova è stato monitorato costantemente il potenziale nelle cinque prove effettuate su ogni materiale:

- senza interferenza di corrente alternata
- interferenza con densità di CA pari a 10 A/m^2 ;
- interferenza con densità di CA pari a 30 A/m^2 ;
- interferenza con densità di CA pari a 50 A/m^2 ;
- interferenza con densità di CA pari a 100 A/m^2 .

È stata calcolata la variazione del potenziale di corrosione dei provini in funzione della densità di CA interferente applicata. Tale variazione di potenziale ΔE è data dalla differenza tra il potenziale dei campioni sottoposti a CA e quello dei provini non interferiti una volta che il potenziale si è stabilizzato (Figure 5.1a):

$$\Delta E = E_{CA} - E_{NO-CA}$$

La piccola dispersione delle misure attorno ai valori medi è indice della stabilità del potenziale dopo l'applicazione della CA. Nel caso dei campioni sottoposti a 100 A/m^2 , si è considerata un'ampiezza temporale ridotta per il calcolo del ΔE , a causa dell'eccessiva instabilità del potenziale nel tempo dovuto all'insacco di attacchi localizzati (Figura 5.1b); questi attacchi hanno modificato il comportamento elettrochimico del materiale portandolo da una condizione passiva ad una condizione attiva.

L'aumento di potenziale cresce con la densità di CA applicata fino a stabilizzarsi intorno ad incrementi di 200-300 mV per densità di CA superiori a 30 A/m^2 .

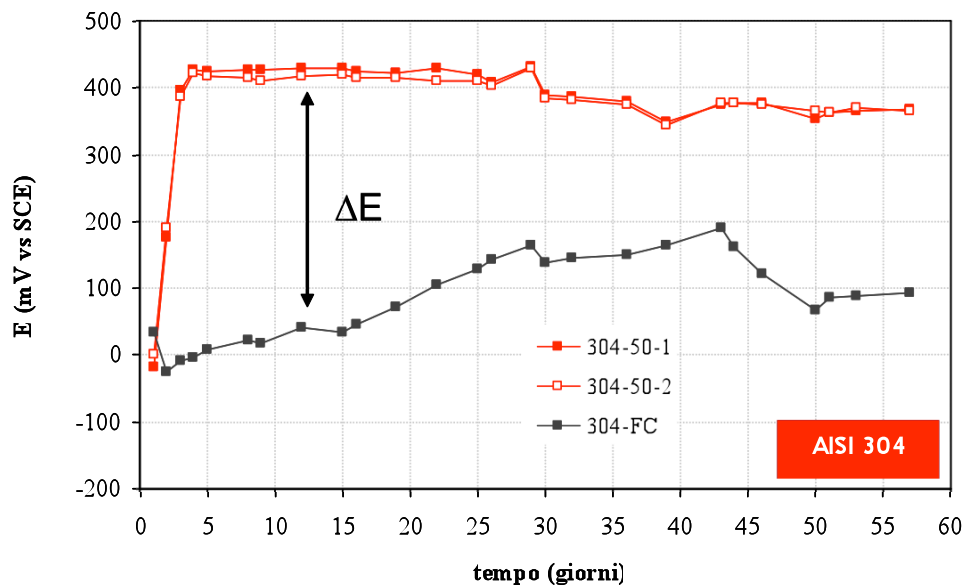


Figura 5.1a – Esempio di variazione di E_{corr} in presenza di 50 A/m^2 di CA

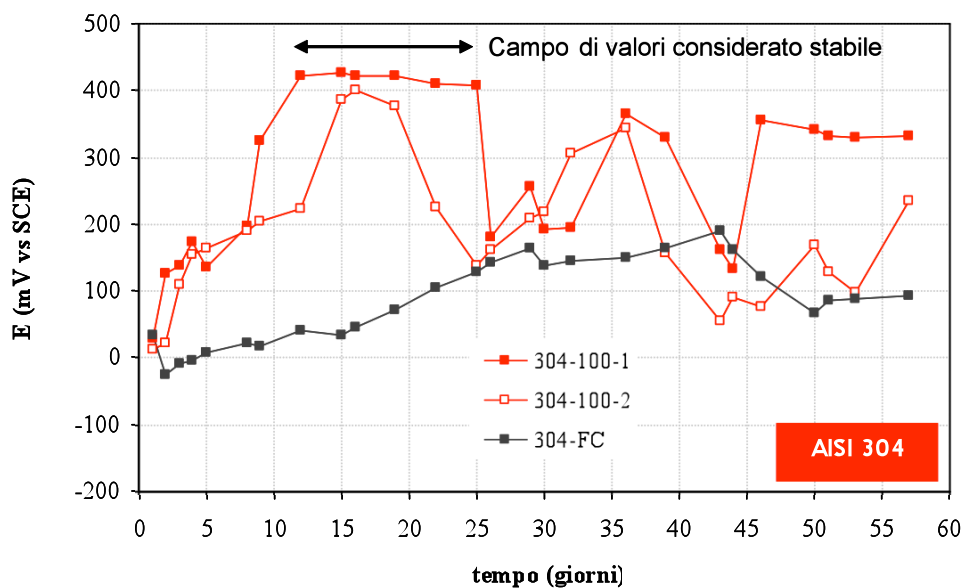


Figura 5.1b – Scelta di valori considerati sufficientemente stabili per il calcolo della variazione di potenziale con interferenza di 100 A/m^2

La Figura 5.2 riporta l'andamento qualitativo della variazione del potenziale di corrosione in funzione della densità di CA interferente applicata. Questo evidenzia un'elevata pendenza della curva per densità di corrente alternata interferente a 30 A/m^2 , in questo caso il potenziale subisce una nobilitazione di 250 mV . Per valori di densità di corrente alternata di 50 e 100 A/m^2 la pendenza della curva diminuisce sensibilmente e l'incremento di potenziale risulta trascurabile. In conclusione è possibile affermare che l'interferenza da CA provoca un rapido aumento del potenziale rispetto alle prove condotte in assenza di corrente alternata; all'aumentare della densità di CA interferente l'aumento di ΔE diventa meno evidente e tende a stabilizzarsi intorno a valori di $+300 \text{ mV}$.

L'aumento di ΔE è probabilmente dovuto ad un effetto della CA sulle sovratensioni con conseguente variazione della caratteristica anodica e catodica e quindi sul potenziale di corrosione.

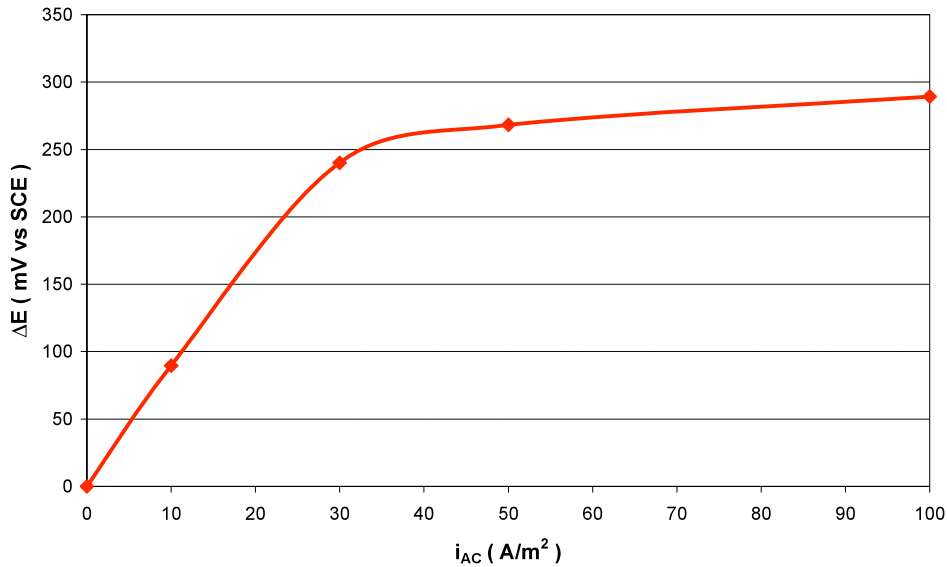


Figura 5.2 – Linea di tendenza di ΔE_{corr} in funzione della densità di CA applicata

5.1.1 Velocità di corrosione

Al termine del decapaggio, i provini in acciaio AISI 316 sottoposti a 100 A/m² di CA interferente sono stati pesati ed è stata determinata la velocità di corrosione espressa come velocità di perdita di massa, secondo la relazione:

$$V_m = \frac{\Delta m}{t \cdot s} [mdd]$$

dove Δm indica la perdita di massa (mg), t la durata della prova (giorni), s la superficie esposta (dm²). Questo metodo di calcolo della velocità di corrosione può essere fuorviante in caso di corrosione localizzata. La velocità di penetrazione v_p , che è direttamente legata alla velocità di perdita di massa attraverso la densità del metallo, è più significativa in presenza di un attacco localizzato e fornisce la velocità di perdita di spessore nel tempo, del metallo:

$$V_p = \frac{\Delta m}{t \cdot s \cdot \gamma}$$

dove, γ è la densità del metallo (g/cm³). La velocità di penetrazione che è stata calcolata indica la velocità di corrosione media su tutta l'area esposta, a differenza della velocità di corrosione localizzata che tiene conto solo dell'area corrosa.

In Figura 5.3 sono stati diagrammati i valori di velocità di penetrazione calcolati per due provini sottoposti ad una interferenza da CA di 100 A/m^2 . È possibile notare come i valori calcolati per i due provini siano molti simili, questo conferma una buona ripetibilità delle prove; il grafico conferma l'elevata velocità di corrosione localizzata (pitting) per densità di CA interferente di 100 A/m^2 , la perdita di spessore può raggiungere valori di 1 mm/y .

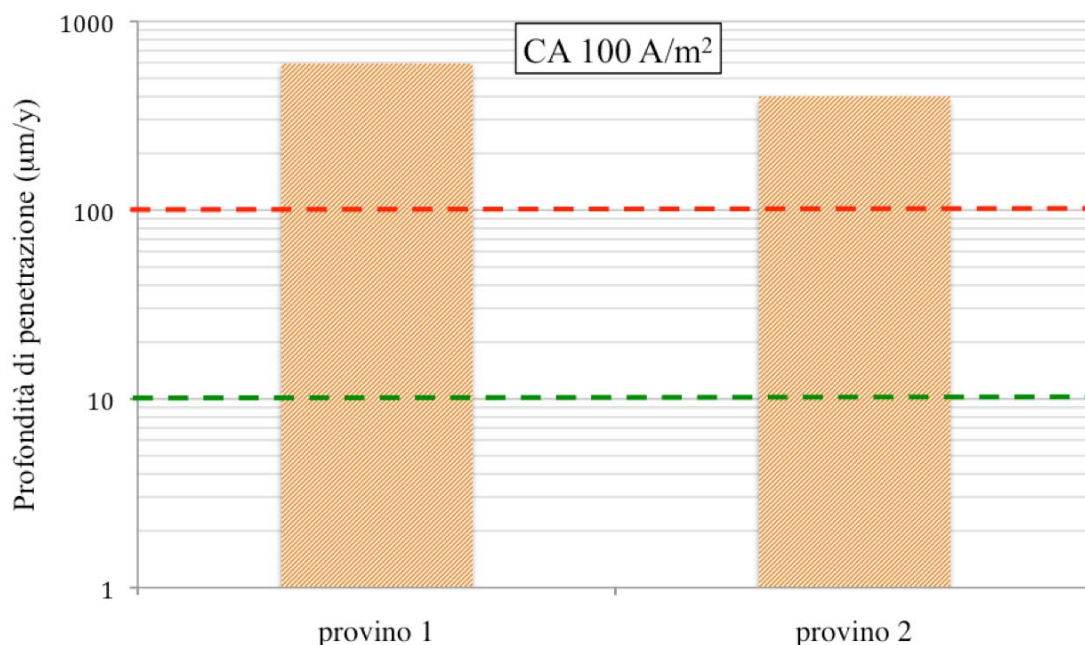


Figura 5.3 – Velocità di penetrazione per campioni interferiti da 100 A/m^2

5.2 INFLUENZA DELLA CA SUL POTENZIALE

I risultati descritti nel Capitolo 4 hanno mostrato che negli istanti successivi all'applicazione della corrente alternata si verifica una polarizzazione del metallo con un abbassamento del potenziale che dipende dall'entità dell'interferenza. In queste prove l'interferenza di corrente alternata è stata mantenuta per due minuti, successivamente è stata interrotta ed il potenziale ha mostrato una graduale risalita fino a raggiungere asintoticamente il valore di partenza misurato in condizione di corrosione libera. Dai grafici ricavati dall'acquisizione dei dati di potenziale (Figura 5.4), è possibile notare che il gradino di polarizzazione assume valori crescenti proporzionalmente alla CA interferente. Per piccole densità di CA impresse (10 A/m^2) il gradino di potenziale è inferiore a 50 mV , per densità di 50 A/m^2 di CA la polarizzazione raggiunge un valore intorno ai 100 mV e infine quando la densità di interferenza è 200 A/m^2 il potenziale subisce una diminuzione di 300 mV .

Questi effetti di polarizzazione e depolarizzazione del metallo da parte della CA sono stati misurati per tutti i valori di CA imposti ai provini (10, 30, 50, 100 A/m²). In Figura 5.4 si riporta l'andamento del potenziale nel tempo per diversi valori di CA interferente sull'acciaio AISI 304.

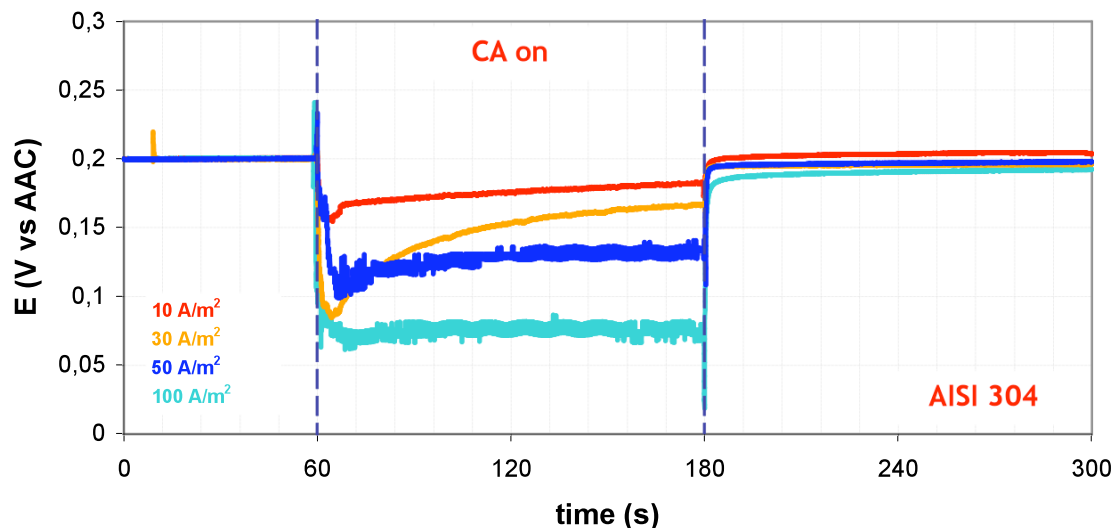


Figura 5.4 – Andamento del potenziale in prove con Straylog (AISI 304)

5.2.1 Calcolo del tempo di depolarizzazione

Analizzando i risultati ottenuti è possibile notare come il tempo di depolarizzazione non sia uguale per tutte le prove, nello specifico è possibile constatare che interferenze con densità maggiori inducono tempi maggiori di recupero del potenziale. In fase di analisi è stato calcolato il tempo di depolarizzazione del metallo in seguito all'interruzione dell'interferenza da CA, ipotizzando che l'effetto di depolarizzazione sia simile a quello di un condensatore [37]. Utilizzando le curve di depolarizzazione dell'acciaio AISI 304 è stato calcolato il tempo necessario affinché il potenziale di corrosione tornasse a un valore pari al 99% del potenziale di partenza, essendo la curva asintotica. Le curve considerate sono quelle date dall'interferenza di 10, 50 e 100 A/m² di CA. Per il calcolo della durata della depolarizzazione è necessario ricavare un coefficiente di tempo τ [37], il quale moltiplicato per 5 fornisce il tempo necessario per arrivare al 99% del potenziale iniziale (T_{99}). Per calcolare il valore di τ è stato necessario tracciare la tangente nei punti iniziali della curva ed intersecarla con il valore del potenziale considerato (in questo caso 0,2 V)

come mostrato in Figura 5.5. τ è definito come il valore ricavato sull'asse delle ascisse. Per motivi pratici è stato imposto come punto di zero il momento in cui si elimina l'interferenza della CA. In Tabella 5.1 sono mostrati i valori di τ e di T_{99} ricavati dai punti sperimentali acquisiti tramite le prove effettuate con Straylog mostrate nel Paragrafo 4.2.2.

Tabella 5.1 – Valori di τ e di T_{99} in funzione della CA interferente

CA (A/m ²)	τ (ms)	T_{99} (ms)
10	81	405
50	440	2200
100	597	2985

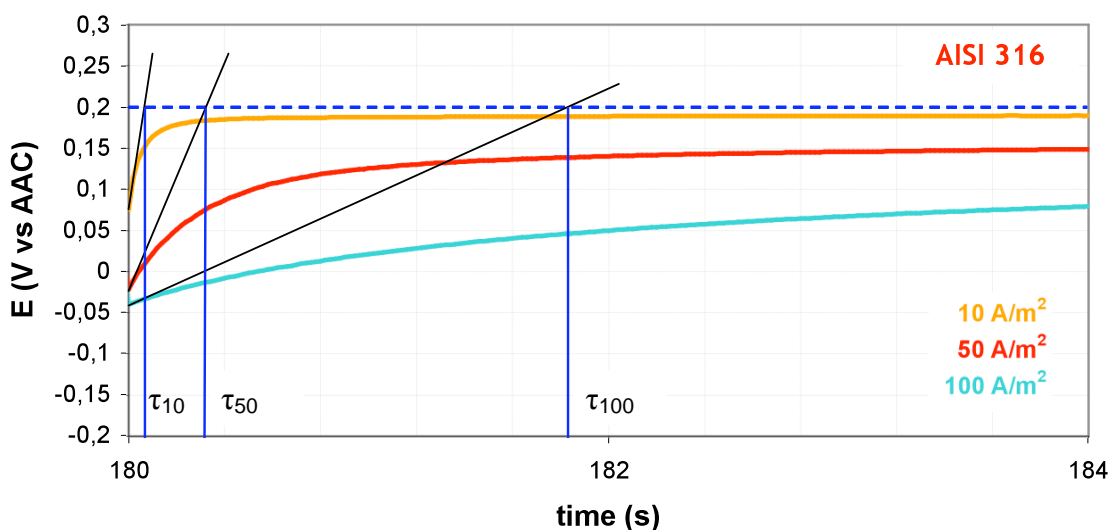


Figura 5.5 – Esempio di calcolo del valore di τ

I valori di depolarizzazione T_{99} ottenuti dalle curve precedenti sono stati rappresentati in funzione della corrente alternata interferente (Figura 5.6). Analizzando il grafico è possibile fare sia una valutazione qualitativa che quantitativa; in primo luogo è possibile confermare ciò che è stato detto precedentemente ovvero che il tempo di depolarizzazione aumenta all'aumentare della corrente alternata interferente, inoltre è possibile notare come l'andamento sia di tipo logaritmico.

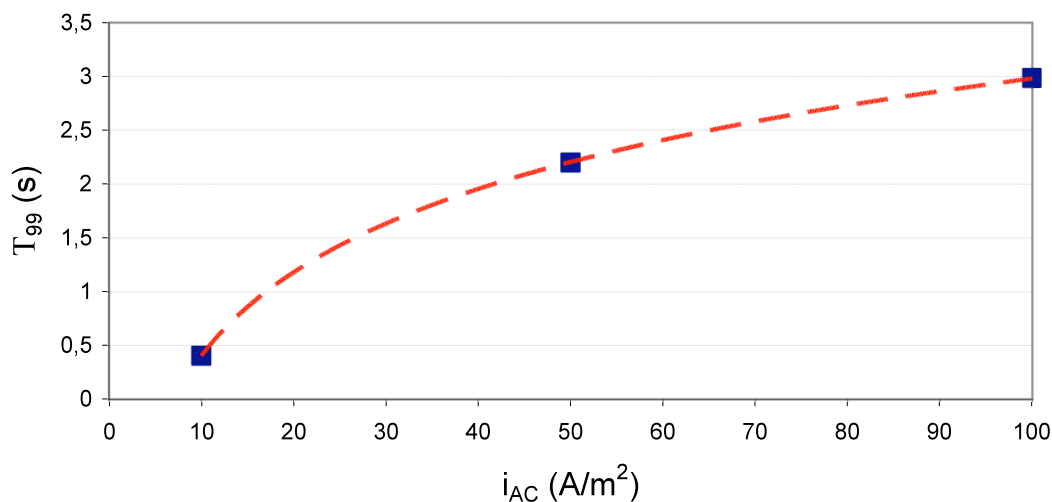


Figura 5.6 – Tempo di depolarizzazione (T_{99}) in funzione della CA interferente (scala lineare)

5.2.2 Morfologia e analisi dei prodotti di corrosione

AISI 304

Al termine della sperimentazione i provini sono stati estratti dalle celle e si è eseguito un decapaggio mediante trattamento ad ultrasuoni e acido nitrico diluito ad una temperatura di 60° come indicato nel Paragrafo 3.5.3. Le Figure 5.7 e 5.8 mostrano le foto di un provino AISI 304 corrosivo sottoposto a $100 A/m^2$ di CA a fine prova. Il provino è stato analizzato utilizzando uno stereoscopio Leica DFC 290 con ingrandimento fino a 50 X.

Le foto evidenziano gli effetti della corrosione localizzata con attacchi corrosivi penetranti che si concentrano prevalentemente in corrispondenza del bordo. Le zone di confine del provino sono considerate le più suscettibili allo sviluppo di corrosione localizzata, poiché in quella zona si crea una discontinuità sulla superficie del provino con un indebolimento del film di passività.

I due provini interferiti con $50 A/m^2$ presentano invece scarse tracce di corrosione localizzata lungo i bordi.

I campioni interferiti di densità di correnti alternate inferiori a $50 A/m^2$ si comportano in maniera molto simile ai campioni di riferimento senza interferenza da CA; l'analisi morfologica di questi provini (soggetti a 10 e $30 A/m^2$ di CA interferente) al termine della prova non ha evidenziato alcuna traccia di corrosione.

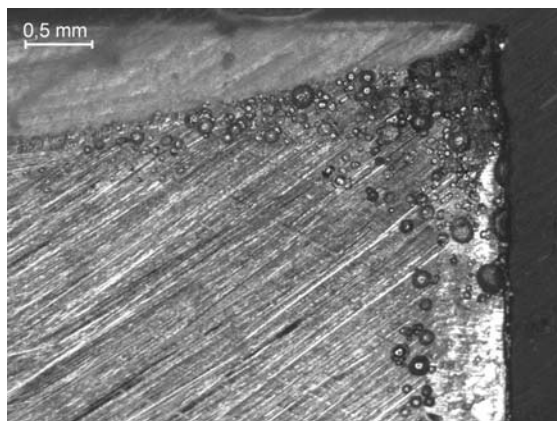


Figura 5.7 – AISI 304: provino interferito da 100A/m^2 a fine sperimentazione

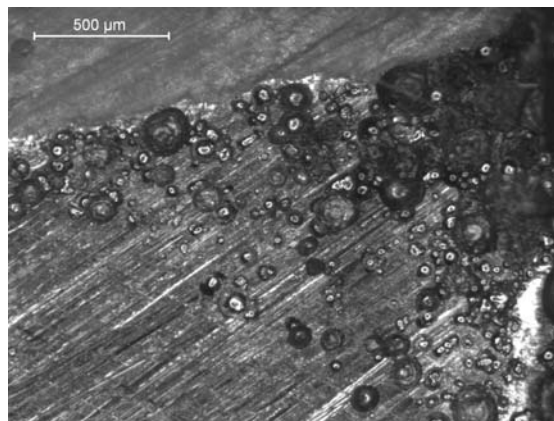


Figura 5.8 – AISI 304: provino interferito da 100A/m^2 a fine sperimentazione

AISI 316

Dopo 57 giorni, al termine della sperimentazione, i provini sono stati estratti dalle celle e decapati con lo stesso trattamento utilizzato per i provini di AISI 304. Le Figure da 5.9 a 5.12 mostrano le foto ottenute allo stereoscopio di un provino corrosivo in AISI 316 sottoposto a 100 A/m^2 di CA dopo l'estrazione e il decapaggio; sono stati effettuati diversi ingrandimenti e il risultato è stato messo a confronto con un provino non corrosivo ottenuto da una prova con 10 A/m^2 di CA. Nel provino in Figura 5.9 soggetto ad interferenza di 10A/m^2 non si riscontra traccia di attacchi corrosivi, stesso discorso è estendibile al provino soggetto a 30 A/m^2 ; invece nel provino in Figura 5.10 la corrosione è di tipo localizzato con attacchi penetranti che si concentrano prevalentemente in corrispondenza degli spigoli, ovvero quelle zone che manifestano una discontinuità e il film passivo superficiale risulta essere meno resistente. Infine i due provini interferiti con 50 A/m^2 di CA presentano tracce di corrosione localizzata vicino ai bordi, ma in questo caso risultano meno evidenti.

La Figura 5.12 mostra una foto ottenuta allo stereoscopio di un attacco corrosivo su un provino in AISI 316 dovuto alla rottura del film passivo. È visibile un'estesa area corrosa formata da un elevato numero di attacchi ravvicinati, si possono distinguere attacchi di forma circolare o ellittica.

La Figura 5.13 riporta il risultato delle analisi effettuate sui prodotti di corrosione prelevati dalla superficie dei campioni. Le analisi sono state effettuate con un diffrattometro di raggi X.

La composizione dei prodotti di corrosione corrisponde a due ossidi-idrossidi del ferro: la maghemite (Fe_2O_3 , $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e la goethite ($\text{FeO}(\text{OH})$).

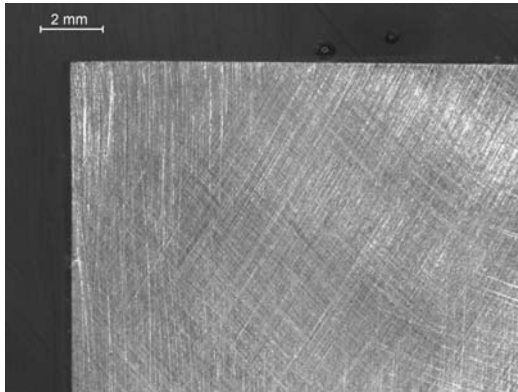


Figura 5.9 – Provino non corrosivo 10 A/m²

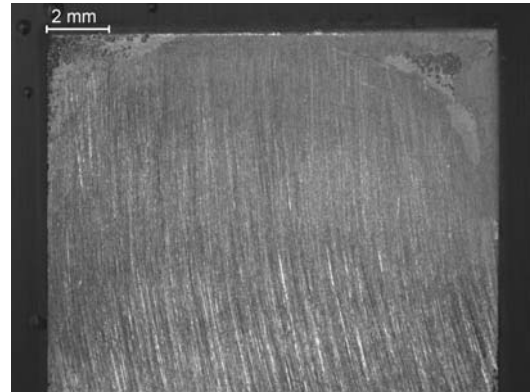


Figura 5.10 – Provino corrosivo a fine sperimentazione 100 A/m²

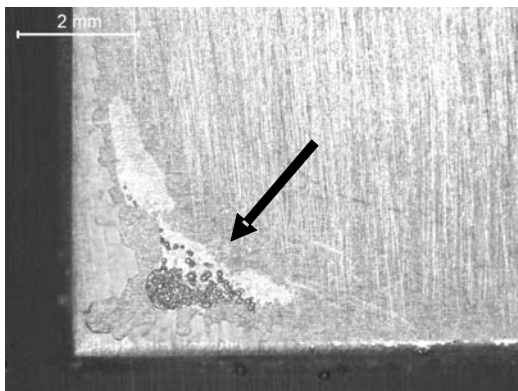


Figura 5.11 – Provino corrosivo a fine sperimentazione 100 A/m²

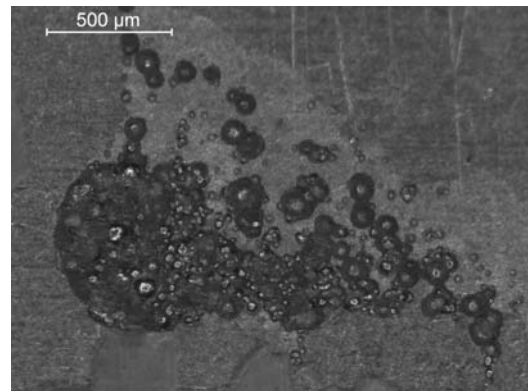


Figura 5.12– Ingrandimento attacco corrosivo

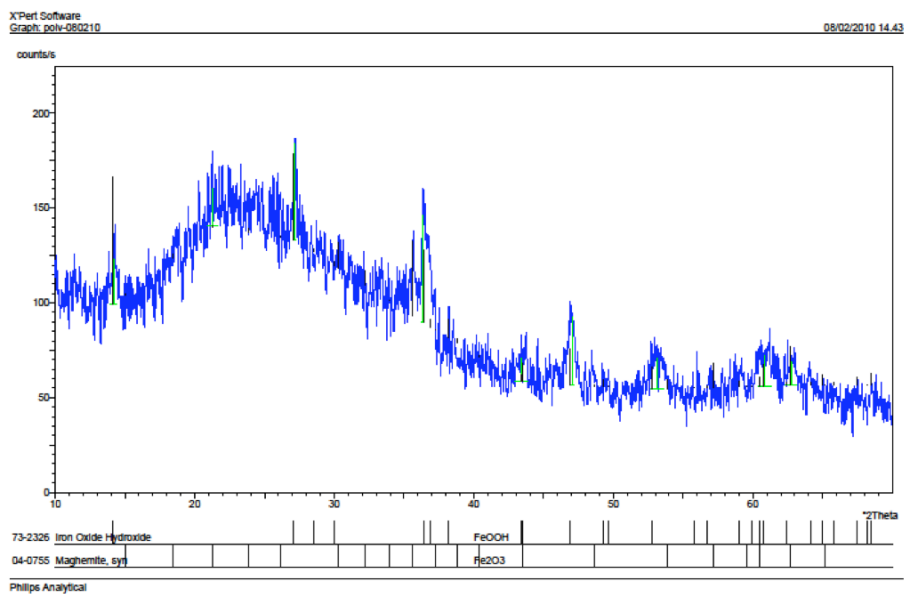


Figura 5.13 – Analisi ai raggi X dei prodotti di corrosione

5.3 PROVE DI POLARIZZAZIONE POTENZIODINAMICA

Come esposto nel Paragrafo 4.3 sono state costruite le curve potenziodinamiche di due acciai inossidabili austenitici (AISI 304 e AISI 316) utilizzando una soluzione simulante terreni e dell'acciaio al carbonio in soluzione alcalina simulante calcestruzzo. Nei primi due casi, è stato anche studiato l'effetto di un trattamento di passivazione superficiale. In questo paragrafo sono presentati i risultati ottenuti dalle prove potenziodinamiche effettuate per quattro valori di corrente alternata: 10, 30, 50, 100 A/m²; questi verranno confrontati con la prova di riferimento effettuata senza interferenza da CA.

Nel Capitolo 4 sono state studiate le curve potenziodinamiche ed è stata ampiamente discussa l'influenza della corrente alternata sulla variazione della corrente di passività e sul comportamento del materiale.

Nei Grafici di Figure 5.14, 5.15, 5.17, 5.18, 5.20 sono mostrati i risultati delle prove potenziodinamiche in scala lineare effettuati sui diversi materiali, questo ha permesso di effettuare un'analisi quantitativa sull'influenza della corrente alternata sul comportamento dei materiali già descritti e analizzare la variazione del parametro E_c . Tale parametro è definito come potenziale in corrispondenza di una densità di corrente pari a 10 $\mu\text{A}/\text{cm}^2$ che corrispondono a una velocità di corrosione di 100 $\mu\text{m}/\text{y}$.

AISI 304

Sono state effettuate prove potenziodinamiche su AISI 304 e su AISI 304 precedentemente sottoposto a trattamento di passivazione superficiale con lo scopo di irrobustire il film passivo. Nei grafici E-i presenti nelle Figure 5.14 e 5.15, è mostrato l'andamento del potenziale in funzione della corrente per diversi valori di CA interferente. È possibile notare una sensibile differenza dell'andamento del potenziale nelle prove effettuate con 10 e 30 A/m² di CA interferente e in quelle con 50 e 100 A/m², in questi ultimi due casi le curve sono caratteristiche di un materiale a comportamento attivo. Utilizzando le curve potenziodinamiche è stato possibile valutare il parametro E_c per ogni densità di corrente alternata interferente e per le due condizioni del materiale di prova (con e senza trattamento di passivazione); l'andamento di E_c in funzione della CA è mostrato in Figura 5.16.

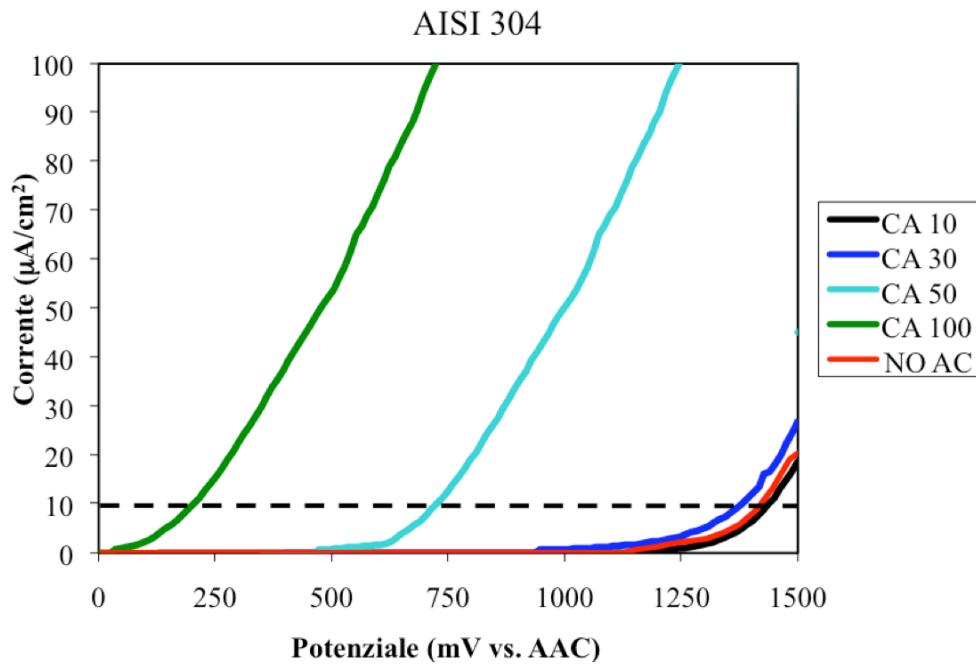


Figura 5.14– Curve potenziodinamiche in scala lineare relative all'acciaio AISI 304

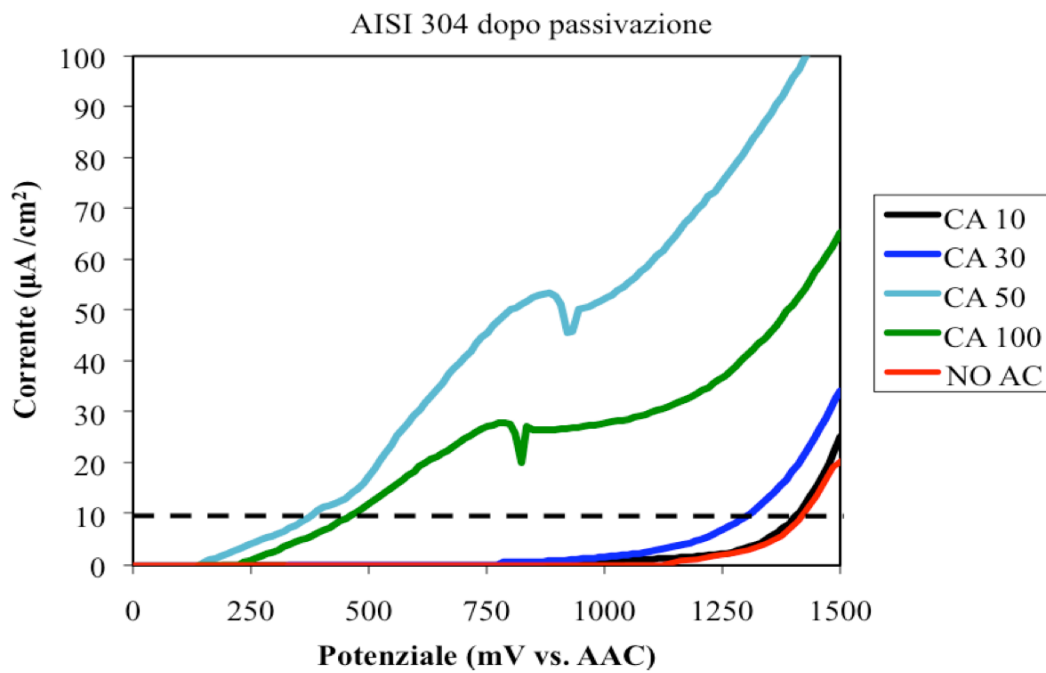


Figura 5.15– Curve potenziodinamiche in scala lineare relative all'acciaio AISI 304 con trattamento di passivazione

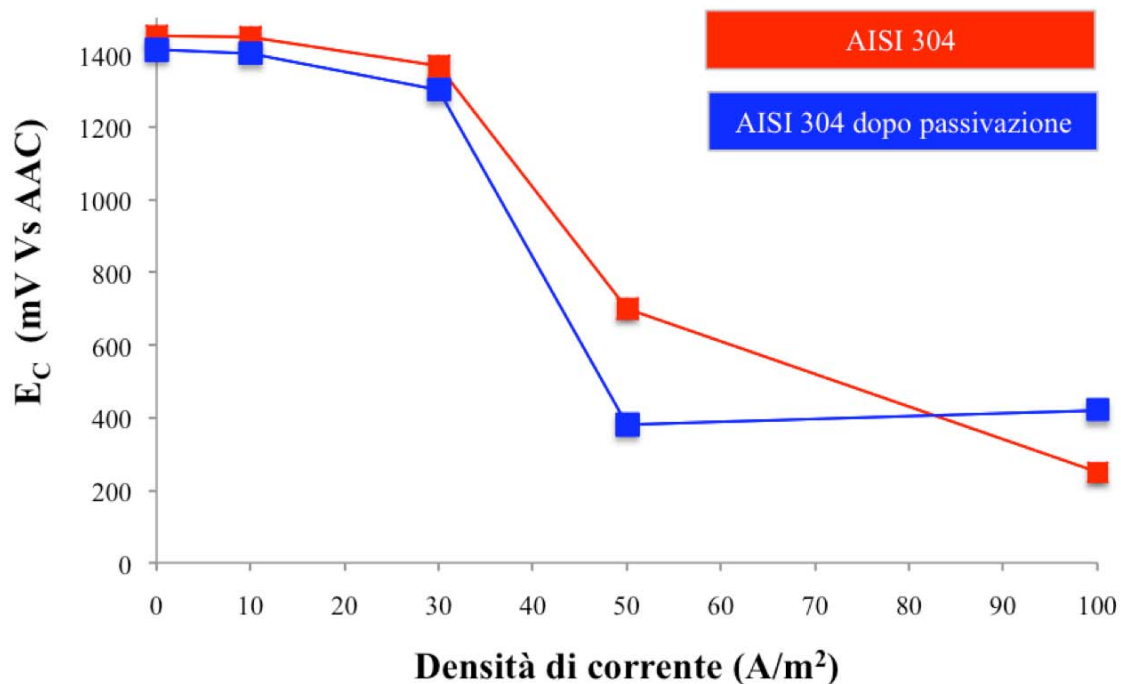


Figura 5.16 – confronto dell'andamento di E_c in funzione della CA interferente per le prove effettuate su acciaio AISI 304

La prova effettuata in assenza di corrente alternata ha mantenuto un valore di E_c molto elevato (+1450 mV), del tutto paragonabile con quello delle prove a bassa densità di CA interferente. L'andamento di E_c non mostra evidenti variazioni per densità di CA interferente di 10 e 30 A/m², il valore rimane costante e superiore a +1300 mV.

Quando l'interferenza da CA è 50 A/m² è possibile notare una forte variazione della pendenza su entrambe le curve, ciò significa che il materiale scambia elevate densità di corrente anche a bassi potenziali e probabilmente ha mostrato un comportamento attivo, quindi anche per potenziali di +500 mV la velocità di corrosione supera i 100 μm/y. Con densità di CA interferenti di 100 A/m² il potenziale rimane costante intorno a valori di +500 mV per l'acciaio sottoposto a trattamento di passivazione, e diminuisce ulteriormente per il provino senza trattamento.

Per l'acciaio AISI 304 il trattamento protettivo superficiale non sembra migliorare in modo evidente il comportamento del materiale sottoposto a interferenza di CA. Infatti le curve E_c - i_{CA} mostrano andamenti molto simili.

AISI 316

Le prove potenziodinamiche mostrate nelle Figure 5.17 e 5.18 mostrano l'andamento del potenziale in funzione della corrente per l'acciaio AISI 316 e AISI 316 dopo trattamento di passivazione superficiale, da questi è stato misurato il valore di E_c per le diverse densità di CA interferenti.

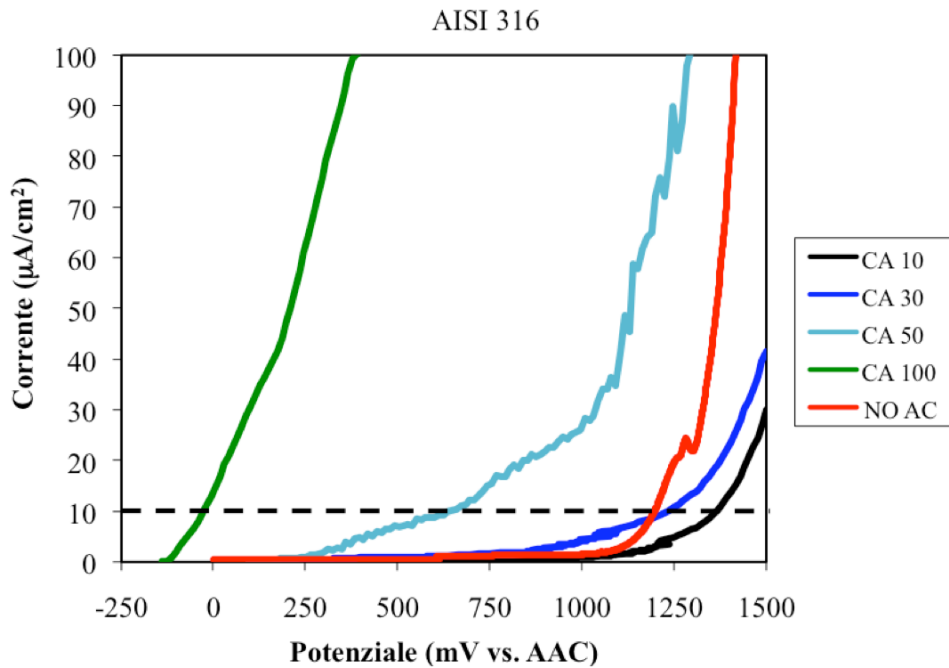


Figura 5.17– Curve i-E relative all'acciaio AISI 316

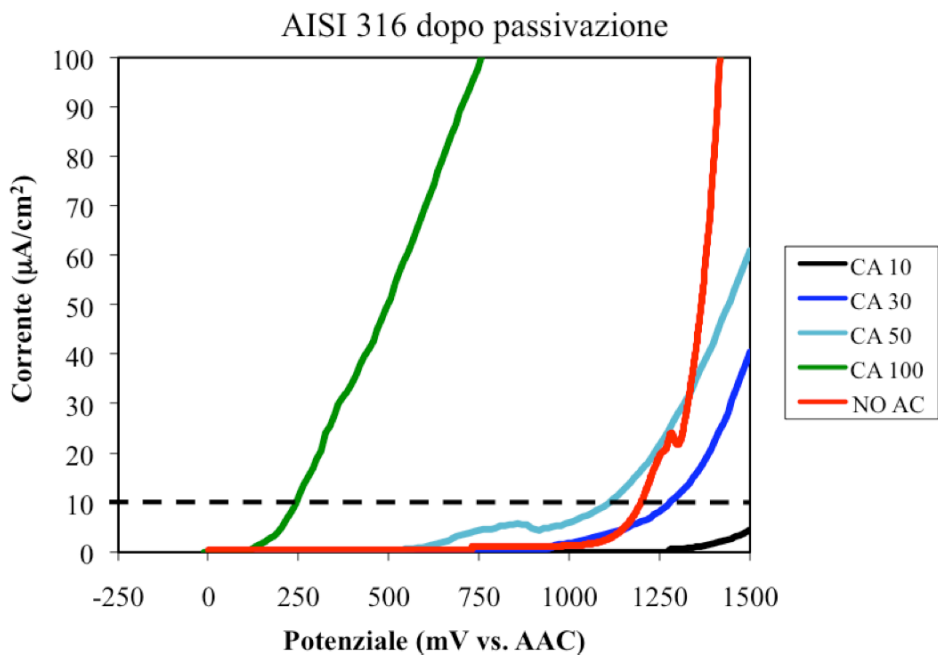


Figura 5.18– Curve i-E relative all'acciaio AISI 316 con trattamento di passivazione

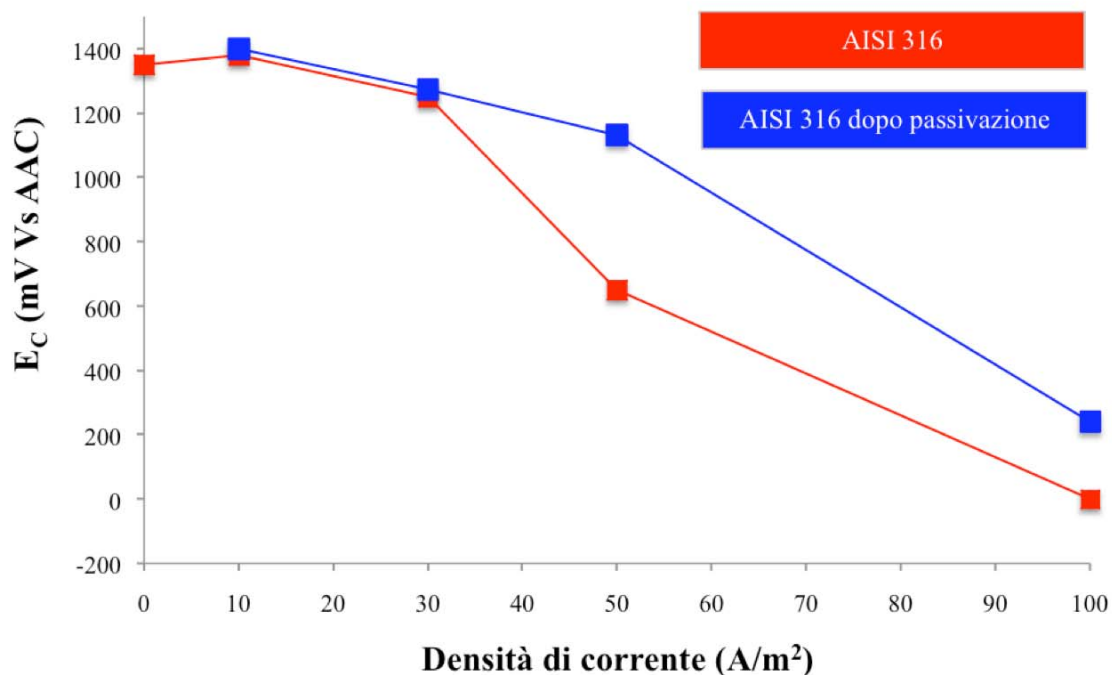


Figura 5.19 – confronto dell'andamento di E_c in funzione della CA interferente per le prove effettuate su acciaio AISI 316

La Figura 5.19 mostra l'andamento dei valori di E_c calcolati per tutte le prove potenziodinamiche effettuate a diverse densità di CA interferente.

Anche in questo caso non si notano particolari scostamenti di E_c per le prove effettuate a 10 e 30 A/m² rispetto ai valori misurati nella prova in assenza di CA interferente. Entrambi i provini (con e senza trattamento di passivazione) mantengono il potenziale a valori superiori a +1300 mV. La prova effettuata a 50 A/m² mostra invece una differenza tra il potenziale E_c misurato sui due provini; l'AISI 316 sottoposto a trattamento di passivazione mantiene un valore di potenziale inferiore di soli 100 mV rispetto a quello misurato sul provino in assenza di CA. Il provino testato senza trattamento superficiale, mostra invece un sensibile calo del potenziale che si porta a valori +600 mV (simili a quelli misurati sull'acciaio AISI 304).

Quando è stata posta un'interferenza da CA di 100 A/m² entrambi i provini evidenziano un netto spostamento del potenziale verso valori meno nobili. Nel caso del provino senza passivazione, E_c si abbassa fino a valori prossimi allo zero.

In questo caso è possibile affermare che, sull'acciaio AISI 316, il trattamento di passivazione superficiale ha portato ad una maggiore resistenza da parte del provino che ha mantenuto potenziali superiori a +1200 mV anche in presenza di 50 A/m² di corrente alternata interferente.

Acciaio al carbonio

L'acciaio al carbonio in ambiente alcalino ($\text{pH} > 12$) si comporta come un materiale passivo, e la superficie è ricoperta da uno strato di ossido stabile. In queste condizioni sono state studiate le curve potenziodinamiche mostrate in Figura 5.20

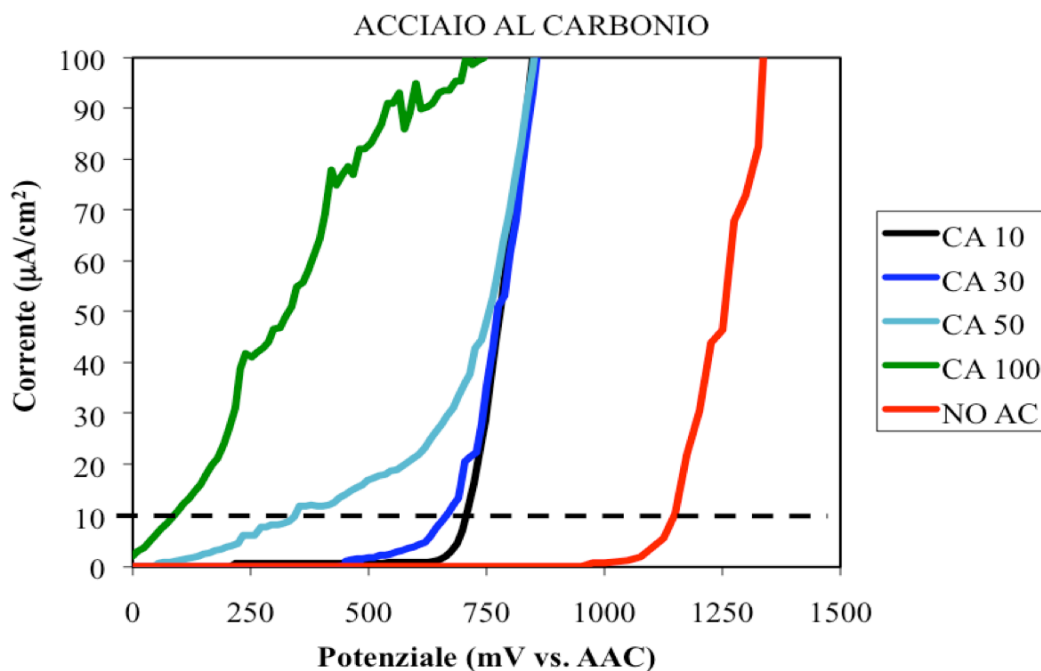


Figura 5.20– Curve i-E relative all'acciaio al carbonio in ambiente alcalino

L'andamento di E_c in funzione della CA interferente è mostrato in Figura 5.21.

A differenza degli acciai inossidabili, in questo caso è evidenziato un abbassamento del potenziale già per densità di CA pari a $10 \text{ A}/\text{m}^2$; E_c passa da un valore di +1200 mV del provino testato in assenza di CA fino ad un valore di +700 mV. Questo valore rimane costante fino alla prova effettuata con $50 \text{ A}/\text{m}^2$; successivamente il materiale mostra un comportamento attivo e l'intervallo di passività tende a scomparire, questo provoca lo spostamento di E_c verso valori meno nobili inferiori a +200 mV.

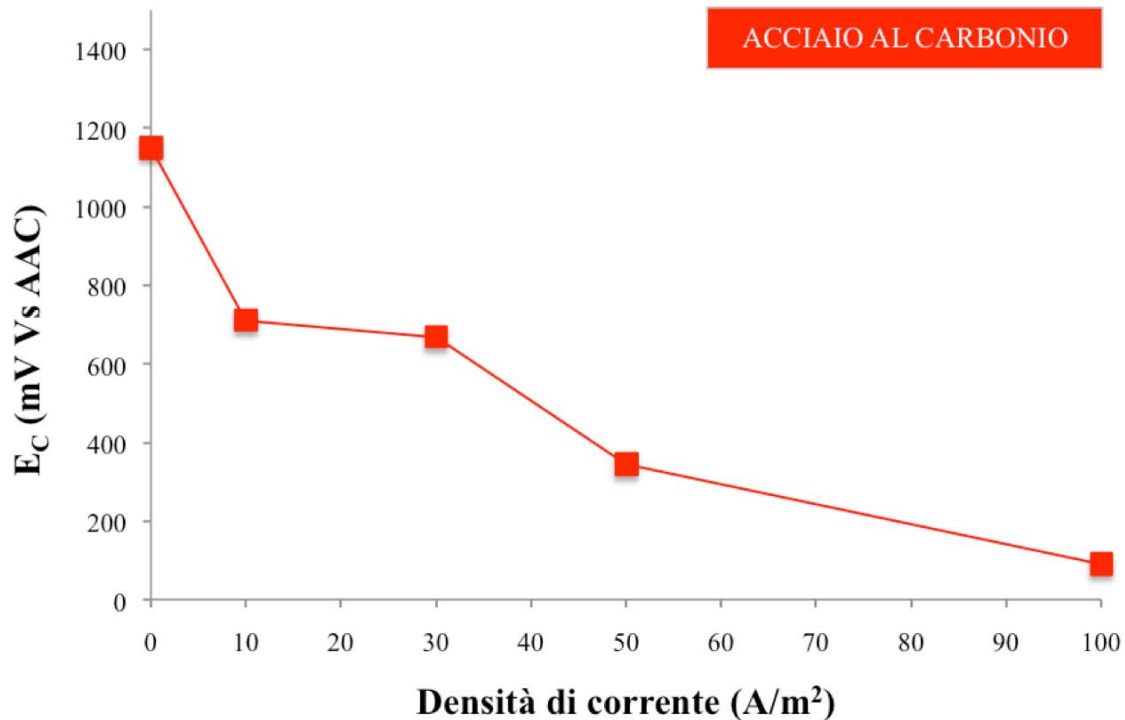


Figura 5.21 – Andamento di E_c in funzione della CA interferente per le prove effettuate su acciaio al carbonio in ambiente alcalino

5.4 INFLUENZA DELLA CA SULLA PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE

Sono state effettuate prove di corrosione accelerata con lo scopo di studiare l'influenza della corrente alternata sulla velocità di propagazione della corrosione. Utilizzando una soluzione aggressiva come descritto nel paragrafo 3.4, è stato possibile ridurre il tempo di innesco e quindi studiare gli effetti sulla propagazione.

Sono state effettuate analisi su due tipologie di acciai inossidabili austenitici AISI 304 (PREN 18), AISI 316 (PREN 25) e su un acciaio superaustenitico AISI 904L (PREN 35).

Per tutti i materiali sono state effettuate prove di riferimento in assenza di corrente alternata, e prove con densità di interferenza pari a 30, 50, 75 e 100 A/m².

Sono state effettuate due tipologie di analisi dei risultati ottenuti:

- *Analisi sulla perdita di massa:* per ogni materiale sono stati analizzati i valori di perdita massa in funzione della corrente alternata interferente.
- *Analisi sulla profondità di penetrazione:* è stata misurata la profondità media degli attacchi localizzati che si sono sviluppati nella zona circolare sottostante la guarnizione.

Questo ha permesso di valutare in termini quantitativi l'influenza della corrente alternata sulla propagazione di un attacco localizzato. La superficie del campione è stata analizzata con l'utilizzo di un profilometro, è stata rilevata la variazione di spessore lungo diverse direzioni partendo dal centro verso l'esterno del provino. Sono state effettuate misurazioni profilometriche lungo 8 direzioni radiali inclinate a 45° per i provini in acciaio AISI 304, per i provini AISI 316 e AISI 904 sono state effettuate misurazioni lungo 12 direzioni inclinate a 30° (Figura 5.22). Le misurazioni ottenute hanno permesso di valutare la profondità media della corrosione considerando un intervallo di confidenza del 90%. L'intervallo di confidenza è definito come:

$$\text{confidenza} = 100 \cdot (1 - \alpha)$$

dove α è il livello di confidenza; è stato scelto $\alpha = 0,10$ che equivale ad un intervallo di confidenza del 90%.

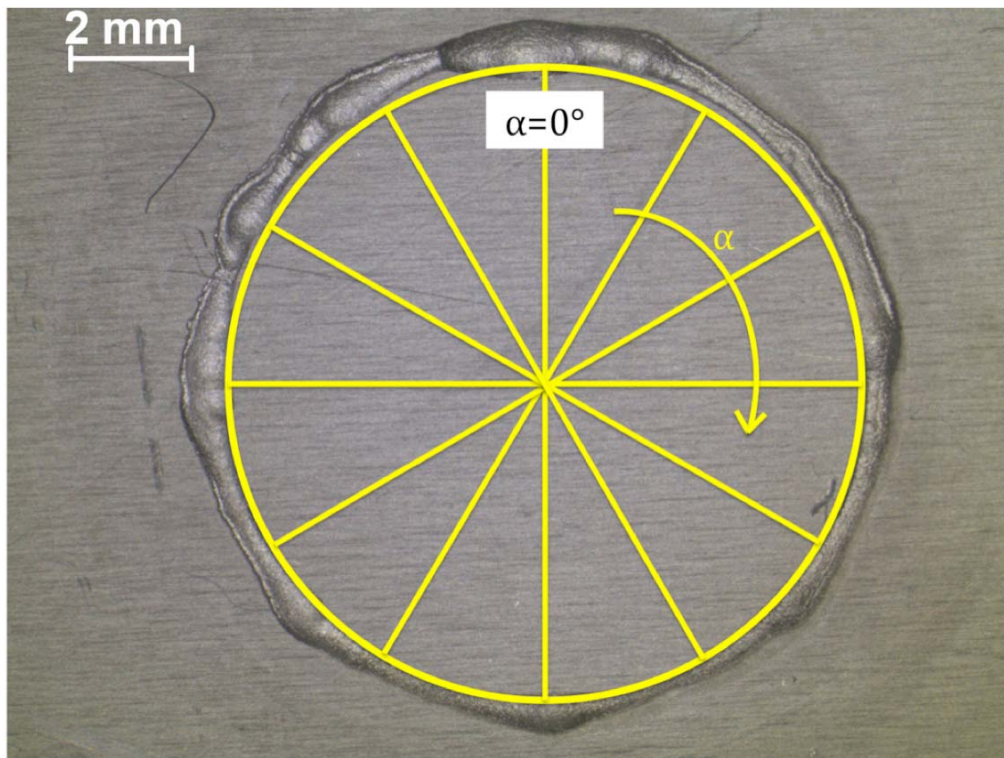


Figura 5.22 – Direzioni inclinate di 30° utilizzate per le misurazioni di profondità di corrosione

AISI 304

I valori di perdita di massa per l'acciaio AISI 304 sono mostrati in Figura 5.23. I valori presenti nel grafico sono stati normalizzati rispetto ai valori misurati sul provino in assenza di interferenza da CA. Per interferenza fino a 50 A/m^2 non sono stati riscontrati aumenti di perdita di massa rispetto al provino non interferito e la CA interferente non sembra influire particolarmente sul processo di corrosione, infatti il rapporto $V_m(\text{CA})/V_m(\text{ref})$ assume un valore di 1,2. Per i campioni interferiti con densità di CA pari a 75 e 100 A/m^2 l'aumento di perdita di massa raggiunge valori quasi tre volte superiori a quelli del provino in assenza di CA.

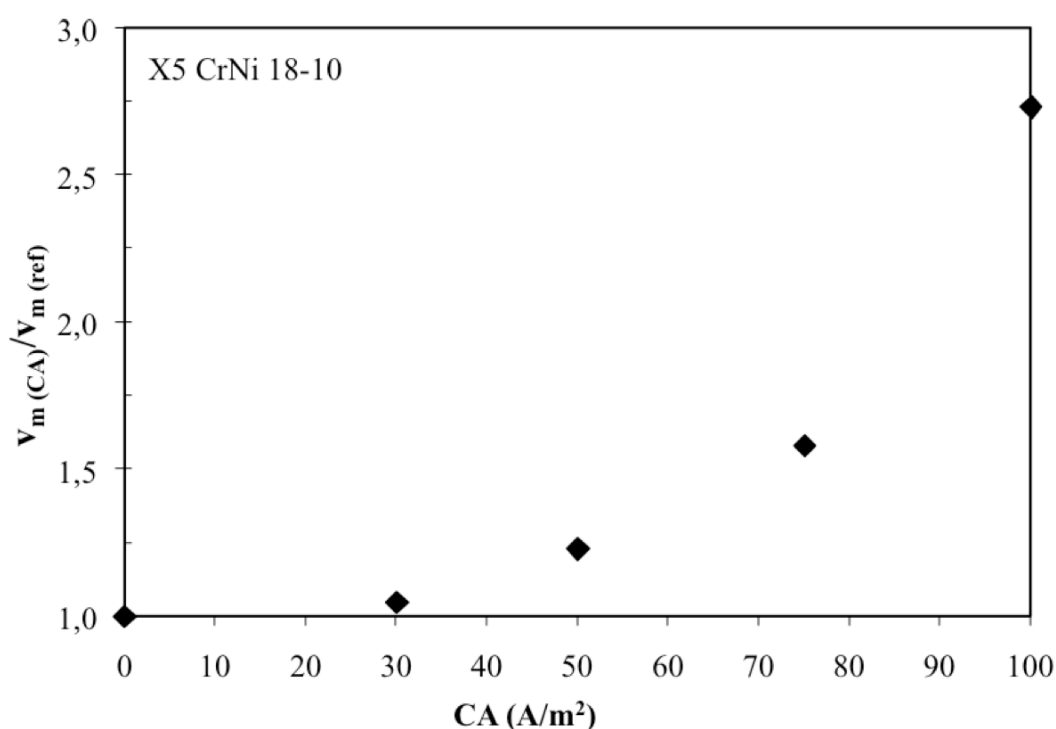


Figura 5.23 – Perdita di massa standardizzata per l'acciaio AISI 304

Successivamente è stato eseguito uno studio sulla profondità di penetrazione e con l'utilizzo del profilometro è stata rilevata l'entità della penetrazione lungo 12 direzioni. I risultati sono mostrati nella Tabella 5.2, queste misure sono state utilizzate per calcolare la profondità media di penetrazione della corrosione su ogni campione con l'intervallo di confidenza stabilito.

Tabella 5.2 – Valori misurati su AISI 316 per diverse densità di CA: profondità di penetrazione lungo 12 direzioni inclinate a 30°, profondità media, confidenza.

CA	α	Profondità (μm)	Media \pm confidenza (μm)
0 A/m ²	0	677,1	272 \pm 78
	30°	225,3	
	60°	286,1	
	90°	219,9	
	120°	109,4	
	150°	460,6	
	180°	96,8	
	210°	252,9	
	240°	232,5	
	270°	130,3	
	300°	211,7	
	330°	365	
30 A/m ²	0°	88,7	317 \pm 112
	45°	159,7	
	90°	208,9	
	135°	234,1	
	180°	241,6	
	225°	464,1	
	270°	487,3	
	315°	649	
50 A/m ²	0°	107,4	330 \pm 105
	45°	224,8	
	90°	284,3	
	135°	299,2	
	180°	300,9	
	225°	321,9	
	270°	365,4	
	315°	732,7	
75 A/m ²	0°	77,7	367 \pm 112
	45°	242	
	90°	251,2	
	135°	298,7	
	180°	407,1	
	225°	463,5	
	270°	487	
	315°	708,7	
100 A/m ²	0°	215,2	262 \pm 51
	45°	216	
	90°	221,1	
	135°	231,4	
	180°	240,6	
	225°	246	
	270°	246,7	
	315°	476,6	

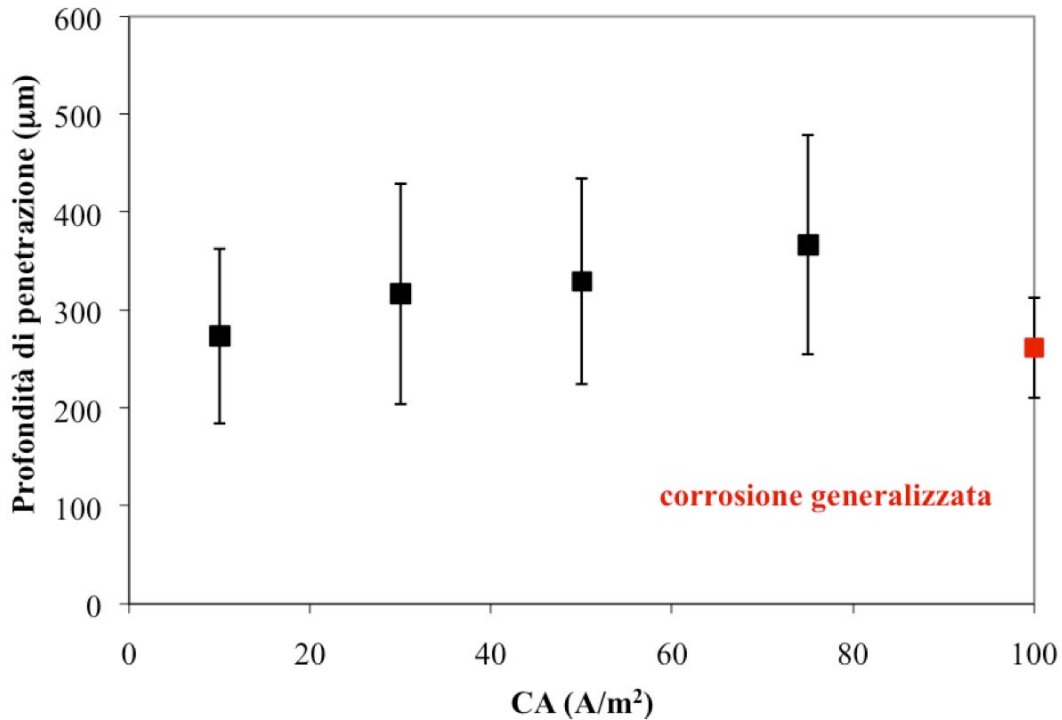


Figura 5.24 – Profondità media di penetrazione in funzione della CA interferente per l'acciaio AISI 304.

La Figura 5.24 mostra i risultati della profondità media di penetrazione, le barre di errore indicano la dispersione dei dati intorno al valore medio con una confidenza del 90%.

La prova effettuata in assenza di corrente alternata interferente mostra una profondità media di corrosione di circa 300 μm, e questo valore rimane costante fino ad interferenze di 75 A/m². In presenza di CA interferente la dispersione dei dati tende ad aumentare e nonostante il valore medio sia costante, localmente però possono verificarsi attacchi di profondità maggiore. È possibile notare che il valore medio di penetrazione calcolato per densità pari a 100 A/m² si trova in una posizione inferiore rispetto ai valori calcolati per gli altri provini; questo valore può essere fuorviante, infatti il provino in questione ha mostrato un esteso attacco nella parte centrale e sembra essersi comportato come un materiale attivo. Sono stati anche calcolati i valori di penetrazione media della corrosione normalizzati rispetto al provino testato in assenza di corrosione alternata (Figura 5.25):

$$Z = \frac{\bar{P}_{CA}}{\bar{P}_0}$$

\bar{P}_{CA} : profondità media di penetrazione del provino interferito

\bar{P} : profondità media di penetrazione del provino in assenza di CA

Anche in questo caso viene evidenziato un peggioramento del comportamento del metallo per interferenze superiori 75 A/m^2 dove i provini mostrano un aumento di penetrazione di quasi il 50% in più rispetto al provino non interferito; per densità di CA inferiori non vengono individuate particolari variazioni del parametro Z.

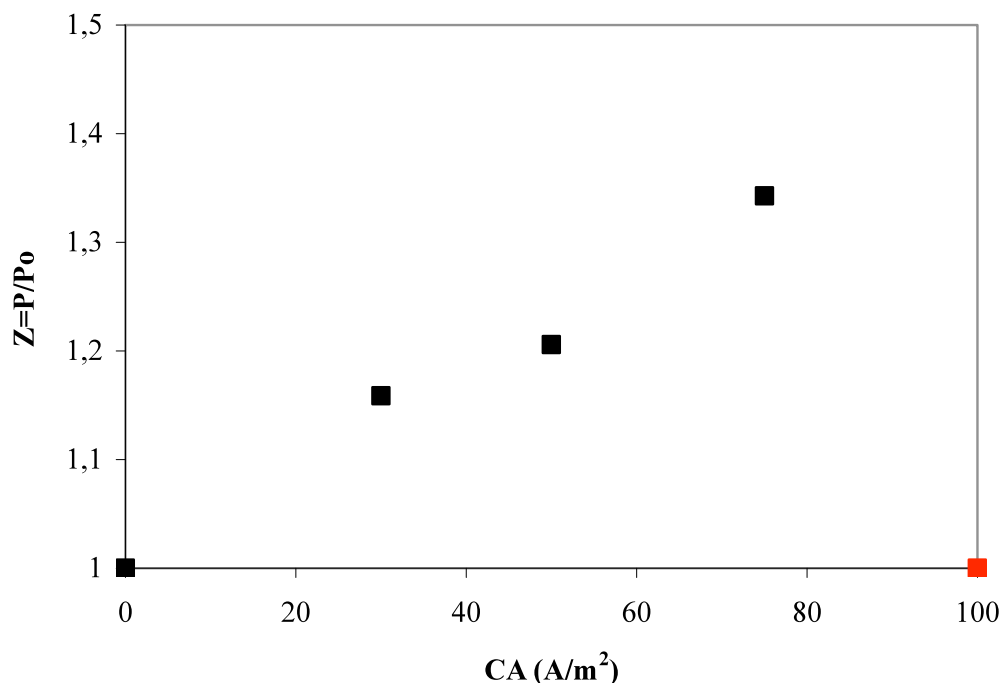


Figura 5.25 – Profondità media di penetrazione normalizzata in funzione della CA interferente per l'acciaio AISI 304.

AISI 316

I risultati dei valori di perdita di massa normalizzati rispetto al provino non interferito da CA sono mostrati in Figura 5.26, è possibile considerare il comportamento dell'AISI 316 simile a quello riscontrato con l'AISI 304. Per interferenze da CA inferiori a 75 A/m^2 l'andamento è costante e i provini non hanno mostrato valori di perdita di massa significativi rispetto al provino non interferito. A 75 e 100 A/m^2 di CA interferente i provini hanno mostrato una perdita di massa pari al doppio del provino di riferimento.

Sono state poi eseguite le analisi di profondità media di penetrazione, nella Tabella 5.3 sono mostrati i valori misurati dal profilometro, il valore medio calcolato e la dispersione dei dati con una confidenza del 90%.

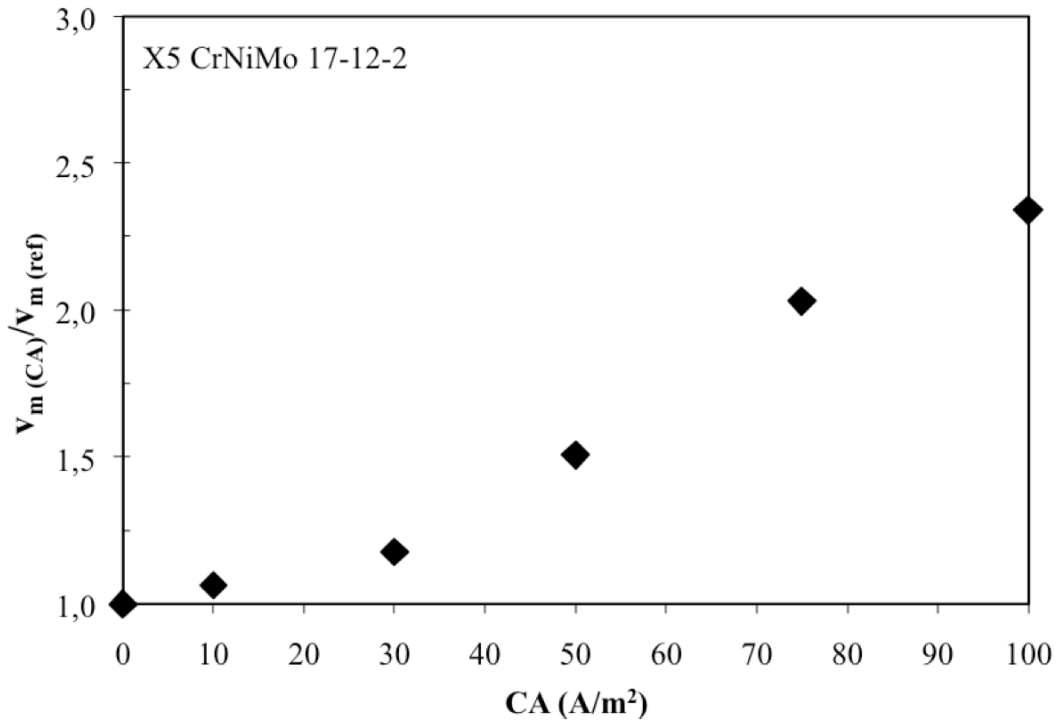


Figura 5.26 – Perdita di massa standardizzata per l'acciaio AISI 316

Tabella 5.3 – Valori misurati su AISI 316 per diverse densità di CA: profondità di penetrazione lungo 12 direzioni inclinate a 30°, profondità media, confidenza.

CA	α	Profondità (μm)	Media \pm confidenza
0 A/m ²	0	0	173 \pm 71
	30°	4,4	
	60°	289,2	
	90°	192,8	
	120°	274,5	
	150°	301,1	
	180°	122,8	
	210°	432,7	
	240°	147,3	
	270°	310,8	
	300°	0	
	330°	2,7	
30 A/m ²	0	231,7	189 \pm 44
	30°	172	
	60°	94,2	
	90°	123,9	
	120°	311,1	
	150°	63,6	
	180°	183,7	
	210°	310,4	
	240°	116,9	
	270°	161,9	
	300°	348,3	
	330°	152,5	

CA	α	Profondità (μm)	Media \pm confidenza (μm)
50 A/m ²	0	282,5	287 \pm 80
	30°	133,1	
	60°	521,1	
	90°	584,6	
	120°	250,1	
	150°	423,5	
	180°	29,3	
	210°	314,1	
	240°	272,5	
	270°	45,5	
	300°	289,3	
	330°	301,1	
75 A/m ²	0	738	369 \pm 68
	30°	267,9	
	60°	347,6	
	90°	371,2	
	120°	265,4	
	150°	433,7	
	180°	189,8	
	210°	432,5	
	240°	442,4	
	270°	281,1	
	300°	403,3	
	330°	256,6	
100 A/m ²	0	74,5	339 \pm 61
	30°	330,6	
	60°	302,3	
	90°	459,2	
	120°	390,1	
	150°	407	
	180°	366,8	
	210°	386,2	
	240°	251,7	
	270°	146,9	
	300°	493,5	
	330°	464,4	

Di seguito sono mostrati gli andamenti dei parametri utilizzati per valutare l'effetto della CA sulla propagazione della corrosione.

Nella figura 5.27 è mostrato l'andamento dei valori medi di penetrazione calcolati.

Il provino non interferito da CA ha evidenziato una profondità media di penetrazione di quasi 200 μm , a 30 A/m² il valore rimane costante dunque la CA non sembra influenzare particolarmente il processo corrosivo.

Per interferenze superiori è facilmente individuabile un aumento costante della penetrazione media: a 50 A/m² si registra un valore medio di penetrazione di quasi 100 μm

superiore al valore del provino di riferimento, a 75 A/m^2 la penetrazione media raggiunge valori di quasi $400 \mu\text{m}$.

Come per l'AISI 304, anche questo materiale presenta evidenti tracce di corrosione generalizzata nella zona centrale del provino quando viene interferito da 100 A/m^2 di corrente alternata.

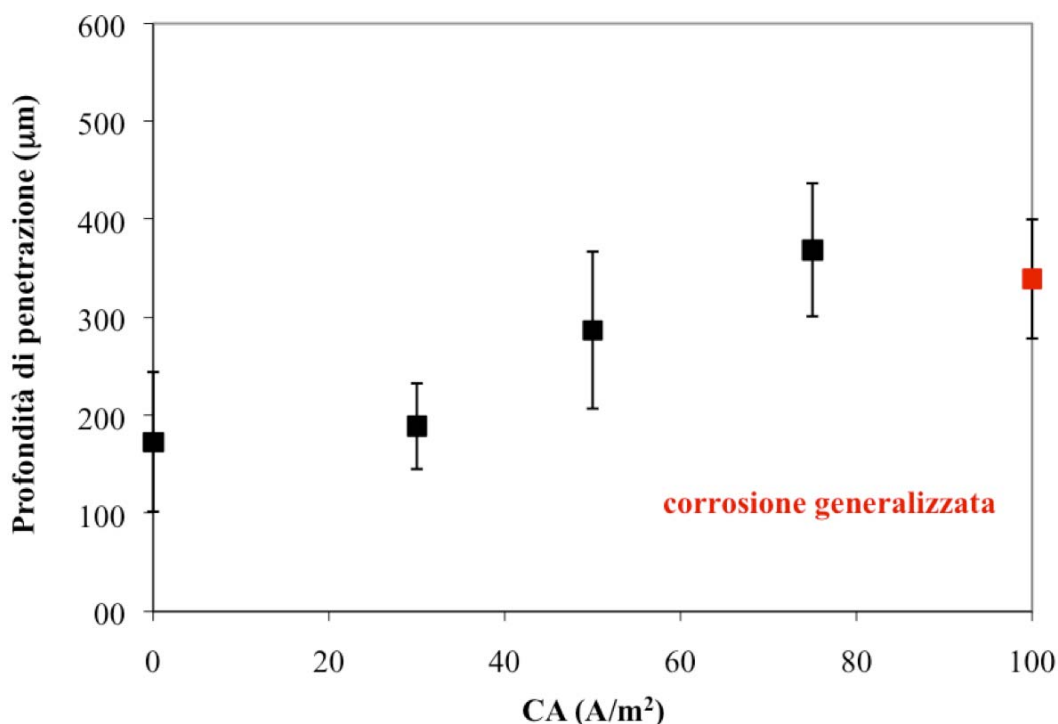


Figura 5.27 – Profondità media di penetrazione in funzione della CA interferente per l'acciaio AISI 316.

Un discorso analogo può essere fatto per l'andamento della profondità di penetrazione normalizzata (Z) mostrata in Figura 5.28.

Il valore di Z mostra un sensibile aumento per un valore di corrente alternata interferente pari a 50 A/m^2 ; a 75 A/m^2 il provino mostra una profondità media di penetrazione doppia rispetto al provino non interferito da CA ($Z=2,00$). Interferenze di 30 A/m^2 di CA non mostrano alcun aumento di penetrazione e il valore di Z rimane uguale a quello di riferimento.

Anche in questo caso è messo in evidenza il valore calcolato per un interferenza di 100 A/m^2 , la differenza di questo risultato è dovuta ad estesi attacchi corrosivi nella zona centrale del provino.

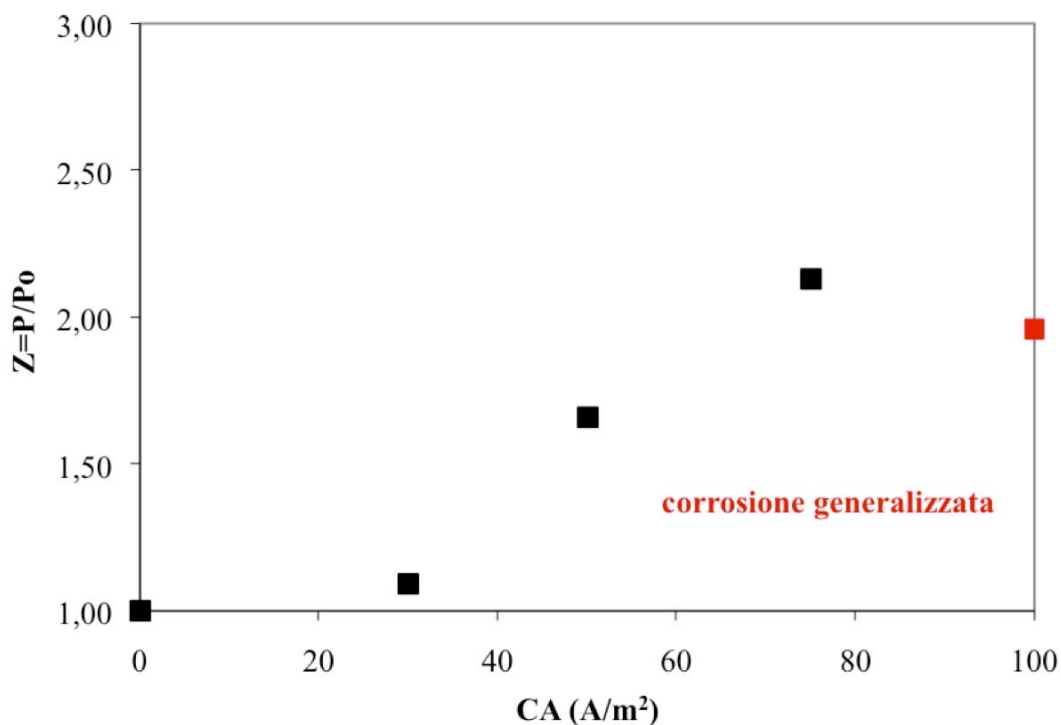


Figura 5.28 – Profondità media di penetrazione normalizzata in funzione della CA interferente per l'acciaio AISI 316

AISI 904L

Questo acciaio superaustenitico è caratterizzato da un PREN più elevato rispetto agli altri due materiali considerati e di conseguenza un film passivo di resistenza maggiore. L'AISI 904L ha mantenuto un comportamento costante nelle prove effettuate a 10 e 30 A/m², la perdita di massa misurata non mostra differenze con quella misurata sul provino in assenza di CA interferente. Aumentando la densità di CA interferente, la perdita di massa aumenta sensibilmente : a 75 A/m² si registra una perdita di massa di 4 volte superiore rispetto al provino di riferimento e a 100 A/m² di CA interferente la perdita di massa aumenta di 6 volte (Figura 5.29).

Nella Tabella 5.4 sono mostrati i valori di profondità misurati col profilometro, di questi è stato calcolato il valore medio e la dispersione come per gli acciai AISI 304 e AISI 316.

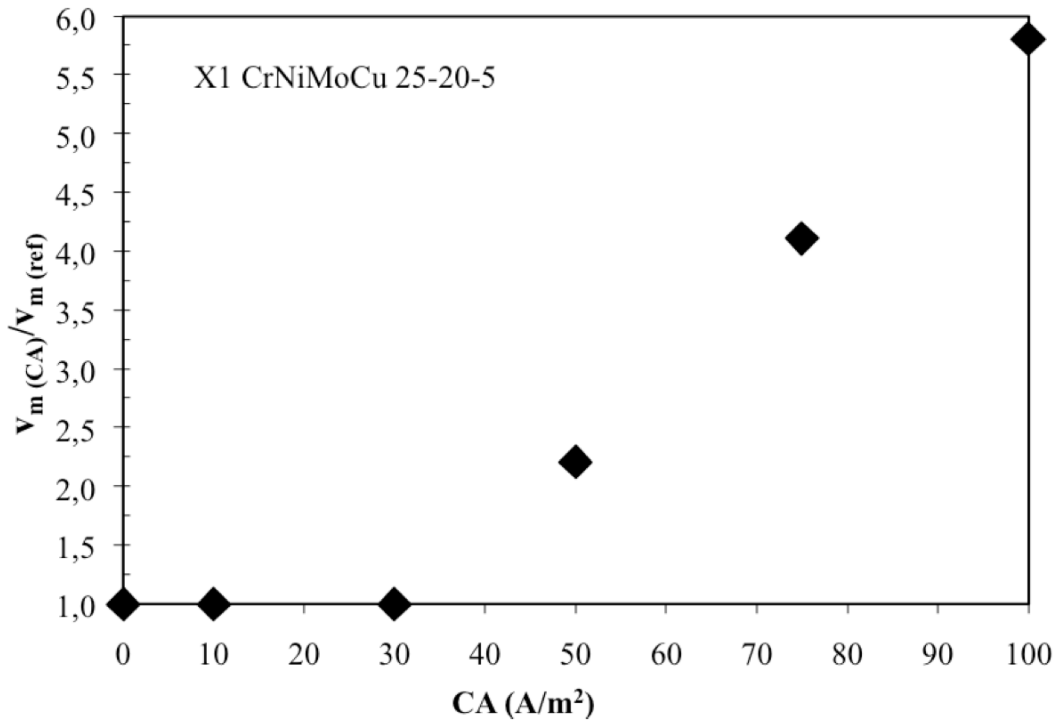


Figura 5.29 – Perdita di massa standardizzata per l'acciaio AISI 904

Tabella 5.4 – Valori misurati su AISI 904 per diverse densità di CA: profondità di penetrazione lungo 12 direzioni inclinate a 30°, profondità media, confidenza.

CA	α	Profondità (μm)	Media \pm confidenza (μm)
0 A/m ²	0	105,7	74 \pm 45
	30°	44,7	
	60°	259,2	
	90°	99,5	
	120°	252,2	
	150°	95,2	
	180°	20,4	
	210°	0	
	240°	0	
	270°	15,6	
	300°	0	
	330°	0	
30 A/m ²	0	29,1	75 \pm 45
	30°	39,4	
	60°	78,9	
	90°	36,6	
	120°	282,1	
	150°	30,7	
	180°	0	
	210°	29,1	
	240°	36,9	
	270°	267,9	
	300°	53,9	
	330°	19,4	

CA	α	Profondità (μm)	Media \pm confidenza (μm)
50 A/m ²	0	18,5	119 \pm 63
	30°	152	
	60°	252,7	
	90°	22,1	
	120°	0	
	150°	168,4	
	180°	11,7	
	210°	8,7	
	240°	233,9	
	270°	411,6	
	300°	152,2	
	330°	0	
75 A/m ²	0	0	226 \pm 61
	30°	181,7	
	60°	369,9	
	90°	329,1	
	120°	249,6	
	150°	194	
	180°	253,6	
	210°	47,6	
	240°	314,2	
	270°	41,1	
	300°	414,6	
	330°	316,8	
100 A/m ²	0	33,1	300 \pm 63
	30°	245,9	
	60°	423,9	
	90°	334,9	
	120°	311,9	
	150°	243,9	
	180°	263,5	
	210°	242,9	
	240°	455,7	
	270°	290	
	300°	339,4	
	330°	414,5	

L'andamento dei valori misurati dal profilometro e indicati nella Tabella 5.3 sono mostrati in funzione della densità di corrente alternata interferente nella Figura 5.30.

È possibile osservare un netto cambiamento dei valori medi calcolati quando si passa da un valore di densità di corrente alternata interferente di 30 A/m² a un valore di 50 A/m². Al di sotto di questa soglia la profondità media si mantiene costante intorno a valori di 100 μm , sensibilmente più bassi rispetto a quelli misurati sugli acciai austenitici.

Per densità di CA interferente di 75 e 100 A/m² la profondità di penetrazione aumenta linearmente con la CA applicata; la massima profondità di penetrazione è stata misurata in

corrispondenza di una densità di interferenza di 100 A/m^2 con un valore di $300 \text{ }\mu\text{m}$; è importante sottolineare come questo acciaio superaustenitico, a differenza degli acciai AISI 304 e AISI 316, sia caratterizzato da un comportamento passivo anche per densità di CA di 100 A/m^2 , la prova ha mostrato un'elevata profondità media degli attacchi localizzati e non sono state riscontrate tracce di corrosione nella zona centrale del provino.

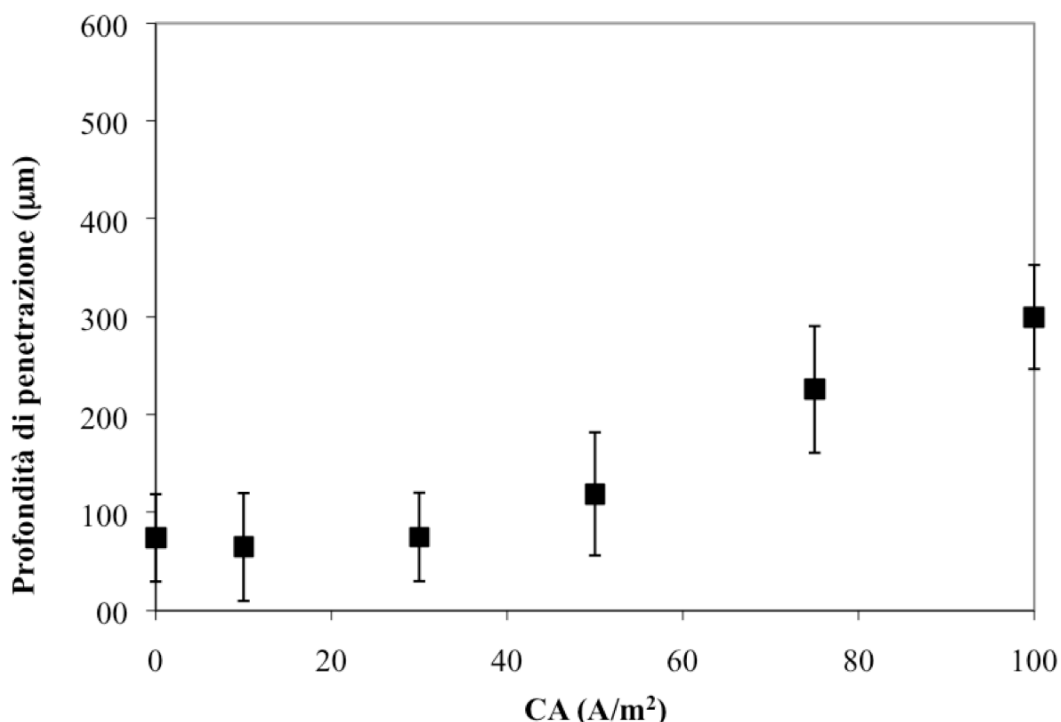


Figura 5.30 – Profondità media di penetrazione in funzione della CA interferente per l'acciaio AISI 904L.

Nella Figura 5.31 è mostrato l'andamento del parametro Z in funzione della corrente alternata interferente. I risultati mostrano una variazione del comportamento dei provini quando la CA interferente supera la densità di 50 A/m^2 . Al di sotto di questa soglia l'interferenza da CA non sembra causare un peggioramento del comportamento a corrosione del materiale; Per densità di interferenza da CA pari a 50, 75 e 100 A/m^2 la profondità di penetrazione aumenta linearmente con la densità di CA interferente, raggiungendo rispettivamente valori di penetrazione superiori del 50, 300 e 400% rispetto al provino non interferito (Figura 5.37).

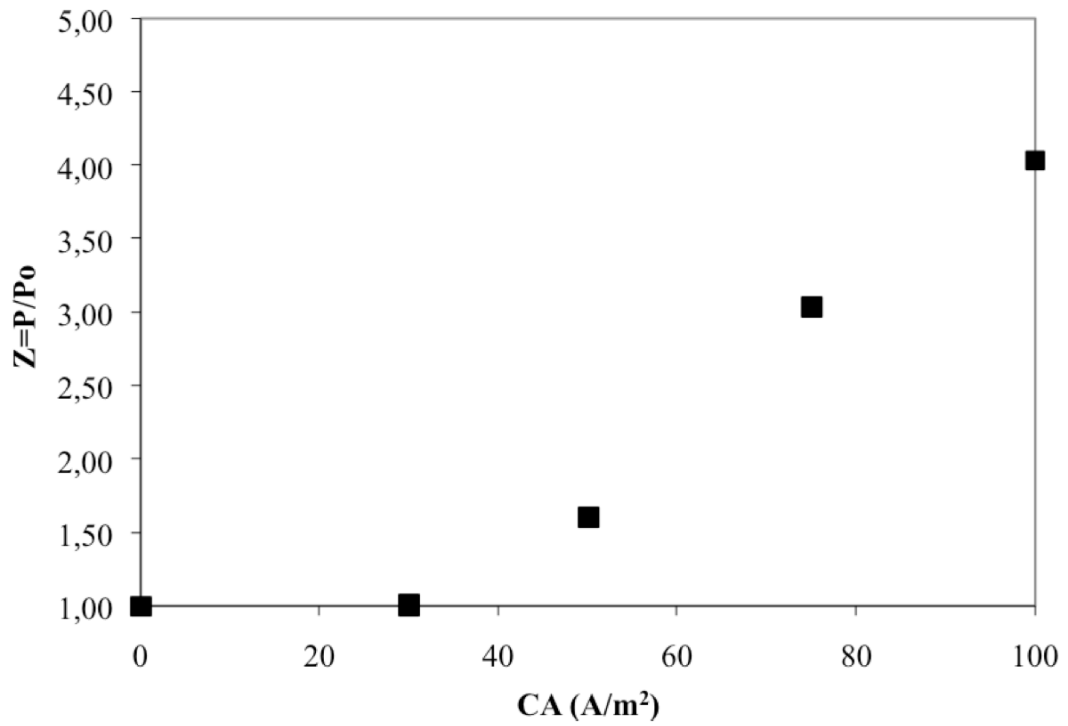


Figura 5.31– Profondità media di penetrazione normalizzata in funzione della CA interferente per l'acciaio AISI 904

Conclusioni

Il presente lavoro si inserisce nell'ambito di un'ampia ricerca sullo studio dell'influenza della corrente alternata (CA) sui fenomeni di corrosione, il cui obiettivo è quello di cercare di comprendere come la corrente alternata influenzi la corrosione dei materiali a comportamento attivo-passivo. Lo scopo è studiare l'effetto della corrente alternata sulle condizioni di passività, con particolare riferimento all'innesco e alla propagazione della corrosione localizzata.

Sono state effettuate durante il periodo di tesi svolto quattro tipi di prove sperimentali:

- *prove di esposizione a lungo termine* in soluzione simulante terreni su acciai inossidabili austenitici AISI 304 e AISI 316 (con e senza un trattamento di pre-passivazione) per studiare l'effetto sul potenziale di corrosione al fine di individuare una soglia critica relativa alla densità di CA interferente;
- *prove di acquisizione del potenziale* in soluzione simulante terreni sull'acciaio inossidabile austenitico AISI 304 per studiare l'effetto sul potenziale di corrosione mediante un'acquisizione ad alta frequenza;
- *prove potenziodinamiche anodiche* in soluzione simulante terreni su acciai inossidabili austenitici AISI 304 e AISI 316 (con e senza un trattamento di pre-passivazione) e su acciaio al carbonio in soluzione alcalina, per studiare l'effetto della CA sul comportamento cinetico dei materiali attivo-passivi (caratteristica anodica E-logi)
- *prove di corrosione accelerata* su acciai inossidabili austenitici AISI 304, AISI 316 e AISI 904L per studiare l'effetto sulla velocità di propagazione della corrosione da CA.

Prove di esposizione a lungo termine:

Dai risultati sperimentali ottenuti è possibile concludere che:

- in presenza di CA interferente il potenziale di corrosione aumenta rispetto alla condizione senza interferenza di circa 300-400 mV e tale effetto è tanto maggiore quanto più è elevata la densità di CA interferente;
- la CA causa corrosione solo per densità di CA maggiori di 100 A/m²;

- in presenza di un pre-trattamento di passivazione dell'acciaio, gli effetti di corrosione e di polarizzazione diminuiscono a causa del rafforzamento del film passivo;
- la corrosione in presenza di CA avviene a seguito della rottura localizzata del film passivo, con attacchi penetranti ravvicinati e localizzati e velocità di corrosione dell'ordine di 1 mm/anno.

Prove di breve durata di acquisizione del potenziale:

Dai risultati sperimentali ottenuti è possibile concludere che:

- a seguito dell'applicazione della CA, il metallo si polarizza istantaneamente in senso catodico e la variazione di potenziale è tanto maggiore quanto più alto è il livello di CA applicato;
- dopo l'interruzione dell'interferenza, il materiale si depolarizza tornando ai valori iniziali di potenziale; la depolarizzazione avviene con legge cinetica logaritmica e i tempi sono proporzionali alla CA imposta.

Prove di polarizzazione anodica:

Dai risultati sperimentali ottenuti è possibile concludere che:

- per densità di CA superiori a 30 A/m^2 , la CA provoca un aumento della corrente di passività e una diminuzione dell'intervallo di passività della curva caratteristica anodica del materiale;
- per valori di CA di 100 A/m^2 , tutti i materiali mostrano un comportamento attivo, pertanto l'intervallo di passività scompare;

Prove di accelerate di corrosione:

Dai risultati sperimentali ottenuti è possibile concludere che:

- la CA provoca un aumento della velocità di corrosione; l'effetto è tanto maggiore quanto maggiore è la densità di CA interferente e diventa significativo per densità di CA superiori a 30 A/m^2 ;
- a parità di CA interferente, la corrosione diminuisce se il film passivo è più resistente e dipende dal PREN del materiale.

Sviluppi futuri

La presente tesi si colloca nell'ambito di una ricerca più ampia avente lo scopo di studiare l'influenza della CA sull'innesco e sulla propagazione della corrosione in assenza e in

presenza di protezione catodica. Lo studio sui materiali a comportamento attivo-passivo rappresenta una novità in ambito scientifico e permette di studiare l'effetto della CA sulle condizioni di passività, sulla base di un meccanismo di corrosione da interferenza da CA che è stato ipotizzato sulla base dei risultati ottenuti in questi anni. L'importanza dello studio di questo aspetto deriva dal fatto che anche l'acciaio al carbonio in protezione catodica presenta condizioni di passività grazie alle condizioni locali di alcalinità che si creano sulla superficie. Sebbene infatti le condizioni termodinamiche e i materiali non siano gli stessi, lo studio sui materiali a comportamento attivo-passivo (come gli acciai inossidabili) permette di indagare gli effetti sulla corrosione localizzata del film di passività e tali considerazioni sui materiali passivi possono essere quindi un supporto per cercare di capire il meccanismo in condizioni di protezione catodica. I dati ottenuti durante questo lavoro di tesi necessitano ulteriori conferme sperimentali. In futuro sarà studiato l'effetto della CA sul tenore critico di cloruri e sarà approfondito l'effetto della corrente alternata sul comportamento cinetico del materiale, attraverso prove potenziodinamiche anodiche e catodiche analoghe a quelle effettuate in questi mesi.

Bibliografia

- [1] R.A. Gummow, R.G. Wakelin and S.M. Segall, “AC Corrosion – A Challenge to Pipeline Integrity”, *Materials Performance*, Vol. 2, pp. 24-31, 1999.
- [2] P. Pedferri, “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, Polipress, 2007.
- [3] F.Dawalibi, R.D. Southey, F.A. Donoso, “Mitigating AC Interference on Pipelines”, *Materials Performance*, Vol. 5, pp. 19-25, 1994.
- [4] F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, “Laboratory test result of AC interference on polarized steel”, in: *Proc. Int. Conf. CORROSION/03*, Paper 03704, NACE International, Houston, TX, 2003.
- [5] L.V. Nielsen, P. Cohn, “AC corrosion and electrical equivalent diagrams”, CEOCOR, Committee on the study of Pipe Corrosion and Protection, 5th International Congress, Bruxelles, 2000.
- [6] M. Yunovich, N.G. Thompson, “AC corrosion: mechanism and proposed model”, Paper No. IPC04-0574, *Proceedings of IPC 2004 International Pipeline Conference*, October 4-8, Calgary, Alberta, Canada, 2004.
- [7] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, “AC Corrosion – Part 1: Effects on Overpotentials of Anodic and Cathodic Processes”, *Corrosion Science*, Milano, Italy, 2009.
- [8] NACE RP0177, *Mitigation of AC and Lightning Effects on Metallic Structures and Corrosion Control Systems*, NACE International, Houston, TX, 2000.
- [9] D.-T. Chin, P. Sachdev, “C Corrosion by alternating current: polarization of mild steel in neutral electrolytes”, *Journal of Electrochemical Society*, 130, pp. 1714-1718, 1983.
- [10] UNI CEN/TS 15280, *Evaluation of AC corrosion likelihood of buried pipelines – Application to cathodically protected pipelines*, European Standard, 2007.
- [11] T.C. Tan, D-T. Chin, *Effect of Alternating Voltage on the Pitting of Aluminium in Nitrate, Sulfate and Chloride Solutions*, *Corrosion*, 45, 12, pp. 984-989, 1989.
- [12] M. Yunovich, “AC corrosion state-of-art: corrosion rate, mechanism, and mitigation requirements”, paper No. 24240, NACE international, Houston, TX, 2010.
- [13] W. Prinz et al, “Alternating current corrosion of cathodically protected pipelines”, *International Gas Research conference*, Orlando, Florida, November 16-19, 1992.

- [14] R. Wakeli, R.Gummow, S. Segall, "AC Corrosion-Case, Histories, Test procedures and Mitigation", Corrosion/98, Paper no.565 (Houston, TX: NACE, 1998)
- [15] L.V. Nielsen, P. Cohn, "AC corrosion and electrical equivalent diagrams", CEOCOR, Committee on the study of Pipe Corrosion and Protection, 5th International Congress, Bruxelles, 2000.
- [16] M. Yunovich, N.G. Thompson, "AC corrosion: corrosion rate and mitigation requirements", NACE 2004, Paper No. 04206, 2004.
- [17] L. Lazzari, S. Goidanich, M. Ormellese, M.-P. Pedferri, "Influence of AC on corrosion kinetics for carbon steel, zinc and copper", NACE 2005, Paper No. 05189, 2005.
- [18] J. Lichtenstein, "AC and Lightning Hazards on Pipelines", Materials Performance, Vol.12, pp. 19-21, 1992.
- [19] R. W. Bosh and W.F. Bogaerts, "A Theoretical Study of AC-Induced Corrosion Considering Diffusion Phenomena", Corrosion Science, Vol. 40, pp. 323-336, 1998.
- [20] A. Pourbaix, Ph. Carpentiers, "Measurements of the Importance of AC Induced Corrosion", Eurocorr, Londra, 2000.
- [21] D. Jones, "Effect of alternating current on corrosion of low alloy and carbon steels", Corrosion, Vol. 24 (12), p. 428, December 1978.
- [22] S.R.Pookote, D.T.Chin, "Effect of Alternating Current on the Underground Corrosion of Steels", Materials Performance, Vol. 3, pp. 9, 1978.
- [23] C.Goran, "Alternating current corrosion on cathodically protected steel in soil-A long term field investigation", 5th International Congress, Bruxelles, 2000.
- [24] F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, "Laboratory testing on the influence of alternated current on steel corrosion", NACE 2004, Paper No. 04208, 2004.
- [25] S. Pookote, D.-T. Chin, "Effect of alternating current on the underground corrosion of steels", Materials Performance, Vol. 17 (3), p.9, March 1978.
- [26] R.L. Ruedisueli, H.E. Hager and C.J. Sandwith, "An Application of a State-of the-Art Corrosion Measurement System to a Study of the Effects of Alternating Current on Corrosion", Corrosion, pp. 331-338, 1987.
- [27] S.B. Lalvani, J. Kang, N.V. Mandich., "The Corrosion of Cu-Ni Alloy in a Chloride Solution Subjected to a Periodic Voltage Modulation Part I and II", Corrosion Science, Vol. 40, pp. 69-89, 1998.

- [28] A.Q. Fu, Y.F. Cheng, “Effects of alternating current on corrosion of a coated pipeline steel in a chloride-containing carbonate/bicarbonate solution”, *Corrosion Science* 52 (2010) 612–619
- [29] G. Helm, Th. Heim, H. Heinzen e W. Schwenk, “Ricerche Sulla Corrosione Di Acciai Protetti Catodicamente Per Effetto di Corrente Alternata”.
- [30] S.B. Lalvani, G. Zhang, “The corrosion of carbon steel in a chloride environment due to periodic voltage modulation: part I and II”, *Corrosion Science*, pp. 1567-1582, 1995.
- [31] A. John Sedriks, “Corrosion of stainless steels”, second edition, Wiley-interscience, 1996.
- [32] W. Nicodemi, “Acciai e leghe non ferrose”, Zanichelli, 2000.
- [33] ASTM G 46-94, “Standard Guide for Examination and Evaluation of Pitting Corrosion, reapproved 2005
- [34] UNI EN 10088-1, *Acciai inossidabili-Parte 1, Lista degli acciai inossidabili*, 2005.
- [35] G. Di Caprio, *Gli acciai inossidabili (quarta edizione)*, Hoepli, Milano, Italia, 2003.
- [36] ASTM A967-05, “ Standard specification for chemical passivation treatments for stainless steel parts”, 2007.
- [37] E. Carminati, “Elettrotecnica circuitale: modelli e componenti”, Esculapio, 2008
- [38] ASTM G 1–03, “Standard Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens”.
- [39] ASTM G 48–03, “Standard Test Methods for Pitting and Crevice Corrosion Resistance of Stainless Steels and Related Alloys by Use of Ferric Chloride Solution1”, Reapproved 2009.
- [40] M. Cabrini: *Prove di corrosione*. Corrosione e protezione delle strutture metalliche e in cemento armato negli ambienti naturali, Politecnico di Milano: Corso di Istruzione Permanente, 24-27 Giugno 1997.
- [41] S Godiach, L. Lazzari, M. Ormellese , “Effects on overpotentials of anodic and cathodic protection processes”, *Corrosion Science* 52 (2010) 491–497