



UNIVERSITÀ
DEGLI STUDI
DI PADOVA

UNIVERSITA' DEGLI STUDI DI PADOVA

Dipartimento di Ingegneria Industriale DII

Corso di Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali

Modalità di corrosione di scambiatori di calore a fascio tubiero
utilizzati in processi di evaporazione/condensazione.

*Corrosion mechanism of shell and tube heat exchangers used in
evaporation/condensation processes.*

Relatore: prof Manuele Dabalà

Co-relatore: ing. Luca Pezzato

Tutor: ing. Gianmario Lorenzin

Laureando: Francesco Greco 1197376

Anno Accademico 2020/2021

Riassunto

Nel lavoro di tesi, svolto in collaborazione con l'azienda Onda S.p.A., si è affrontato il problema della corrosione all'interno degli scambiatori di calore a fascio tubiero, in particolare della parte interna dei tubi in rame del fascio tubiero, che sono a contatto con fluidi non noti. Pertanto, si è deciso di svolgere delle prove di polarizzazione potenziodinamica sul rame in varie soluzioni di prova, atte a simulare i fluidi di processo, generalmente non noti, degli utenti finali dei dispositivi, e a diverse temperature. Unitamente a ciò, si è provveduto a testare, in diverse condizioni, due inibitori di corrosione, al fine di valutarne l'efficacia di inibizione. I risultati ottenuti evidenziano come i fenomeni corrosivi siano influenzati in maniera minima al variare del pH della soluzione, mentre sono influenzati in maniera più evidente dal variare della concentrazione di NaCl in soluzione e dalla temperatura, con una generale tendenza all'aggravarsi dei fenomeni corrosivi all'aumentare della concentrazione di NaCl e della temperatura; inoltre sono state svolte delle prove su materiale trattato termicamente, al fine di valutare un'eventuale influenza dell'ingrossamento della grana cristallina: si riscontra una influenza meno marcata della temperatura, oltre ad un'inversione di tendenza del potenziale di corrosione oltre una certa temperatura.

I limiti delle prove effettuate sono sostanzialmente due: le condizioni di prova non rispecchiano fedelmente le condizioni operative, poiché i test sono stati condotti in soluzione stagnante mentre gli scambiatori sono a contatto con dei fluidi in moto; delle analisi più accurate potrebbero prevedere un'analisi statistica su un maggior numero di prove svolte, in modo da limitare dei valori estremi. In entrambi i casi, comunque, il lavoro di tesi può essere preso come una base su cui sviluppare ulteriori analisi o implementare delle soluzioni ai problemi evidenziati.

Indice

RIASSUNTO	III
INDICE	V
INTRODUZIONE	1
CAPITOLO 1 - PRINCIPI COSTITUTIVI, DI FUNZIONAMENOT E DI INDAGINE DEI CONDENSATORI	3
1.1 Scambiatori di calore a fascio tubiero	3
1.1.1 Cenni sulle applicazioni e sui meccanismi di funzionamento	4
1.1.2 Caratteristiche generali degli scambiatori Onda	7
1.2 Indagine delle perdite	8
CAPITOLO 2 - CEDIMENTO DEI CONDENSATORI E METODOLOGIE DI INDAGINE IMPIEGATE	11
2.1 Analisi del cedimento dei condensatori	11
2.1.1 Caratterizzazione del materiale	12
2.1.2 Analisi dei prodotti di corrosione	14
2.1.2.1 Campione A	15
2.1.2.2 Campione B	17
2.1.2.3 Campione C	20
2.1.2.4 Campione D	22
2.2 Strategie di indagine e strumentazione impiegata	25
2.2.1 Descrizione delle prove di polarizzazione potenziodinamica	25
2.2.2 Analisi ottiche	28
CAPITOLO 3 - PROVE DI POLARIZZAZIONE POTENZIODINAMICA: ANALISI DEI RISULTATI	33
3.1 Prove al variare di concentrazione di NaCl e temperatura	33

3.1.1 Prove a $T = T_{amb}$	34
3.1.2 Prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	36
3.1.3 Prove a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$	39
3.1.4 Comparazione dei risultati	42
3.2 Prove al variare di concentrazione di NaCl e temperatura, a seguito di trattamento termico	45
3.2.1 Prove a $T = T_{amb}$	45
3.2.2 Prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	48
3.2.3 Prove a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$	51
3.2.4 Comparazione dei risultati	54
3.2.5 Influenza del trattamento termico	57
3.3 Prove a pH controllato	62
3.3.1 Prove a $T = T_{amb}$	62
3.3.2 Prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	65
3.3.3 Comparazione dei risultati	68
3.4 Sintesi delle tendenze emerse	70
CAPITOLO 4 - CORROSIONE DEL RAME IN AMBIENTE SALINO: IL PITTING	71
4.1 La corrosione per pitting nei metalli	71
4.1.1 Considerazioni termodinamiche e cinetiche dei fenomeni corrosivi	71
4.1.1.1 Influenza dei fenomeni di trasporto sulla cinetica di reazione	75
4.1.2 La passivazione	77
4.1.3 Il fenomeno del pitting	80
4.2 Il comportamento del rame	83
4.2.1 Stratificazione dei prodotti di corrosione	84
4.2.2 Il fenomeno del pitting nel rame	86
CAPITOLO 5 - PROTEZIONE DEL RAME CON IMPIEGO DI INIBITORI DI CORROSIONE	89
5.1 Efficienza di inibizione e criteri di indagine	89
5.2 Confronto degli inibitori	90
5.2.1 Prove a pH 4.5	90
5.2.2 Prove a pH 6	92

5.2.3 Prove a pH 8	94
5.2.4 Prove a pH 9.5	95
5.2.5 Prove a pH non corretto	98
5.3 Analisi delle superfici e delle tendenze emerse	101
5.3.1 Analisi delle superfici	101
5.3.2 Analisi delle tendenze emerse	103
CONCLUSIONI	105
NOMENCLATURA	107
BIBLIOGRAFIA	109

Introduzione

Il lavoro di tesi, svolto in collaborazione con l'azienda Onda S.p.A., si pone l'obiettivo di ricercare quelle che sono le cause principali della corrosione in scambiatori di calore a fascio tubiero. L'azienda, che si occupa di progettare e costruire questi macchinari, ha riscontrato delle rotture in condizioni operative sfavorevoli o non ottimali, dovute principalmente all'impiego di fluidi non adeguati da parte degli utenti finali del prodotto. Il fine ultimo, pertanto, è quello di individuare degli ambienti o delle condizioni che possono risultare critiche per lo scambiatore, e suggerire delle soluzioni al problema compatibili con la realtà industriale: in tal modo sarà possibile indicare all'utilizzatore del dispositivo degli accorgimenti atti a prolungare la vita utile del macchinario.

La tesi sarà suddivisa in cinque capitoli: nel primo si darà una panoramica generale sul funzionamento degli scambiatori di calore a fascio tubiero, in particolare dei condensatori oggetto dello studio, e delle tecniche adottate nella ricerca delle perdite; nel secondo capitolo si illustreranno le problematiche emerse negli scambiatori e le metodologie sperimentali che verranno impiegate per tracciare un quadro generale del comportamento del rame; nel terzo capitolo saranno esposti i risultati delle prove sperimentali sul materiale base; nel quarto capitolo si esporranno le basi teoriche dei processi corrosivi che siano in grado di giustificare al meglio i risultati delle prove; nel quinto e ultimo capitolo si cercherà di proporre delle soluzioni pratiche ai fenomeni riscontrati, come ad esempio l'impiego di inibitori.

Capitolo 1

Principi costitutivi, di funzionamento e di indagine dei condensatori

All'interno di questo capitolo si illustreranno in breve i meccanismi di funzionamento degli scambiatori di calore a fascio tubiero, ed in particolare dei condensatori, le cui componenti sono state fornite dall'azienda per poter effettuare gli studi riguardanti la corrosione. In seguito, si darà un cenno alle procedure operative di ricerca delle perdite all'interno degli scambiatori.

1.1 Scambiatori di calore a fascio tubiero

Gli scambiatori di calore sono dei dispositivi la cui funzione è trasferire calore da un fluido più caldo ad uno più freddo, senza averne la miscelazione. In particolare, gli scambiatori a fascio tubiero sono costituiti da un insieme di tubi a sezione circolare inseriti all'interno di una camera (mantello): all'interno del fascio tubiero e del mantello scorrono due fluidi a temperature diverse che, di conseguenza, scambiano calore.



Figura 1.1. Esempio di condensatore prodotto da Onda.

Nel corso del lavoro di tesi si è agito su campioni di materiale base del fascio tubiero proveniente dai condensatori (Figura 1.1). In questi dispositivi, all'interno del mantello viene

introdotta un fluido refrigerante in stato gassoso, che condensa sulle pareti esterne dei tubi del fascio tubiero, al cui interno scorre l'acqua di processo che quindi avrà una temperatura di uscita inferiore a quella di ingresso; il fluido refrigerante appartiene alla famiglia dei fluorocarburi (HFC, HCFC, HFO ecc.), l'acqua di processo ha caratteristiche non note ed è la causa principale dell'insorgenza di fenomeni corrosivi del fascio tubiero.

1.1.1 Cenni sulle applicazioni e sui meccanismi di funzionamento

I condensatori sono impiegati nella realizzazione di cicli termodinamici di varia complessità: uno degli esempi migliori è il caso degli impianti di condizionamento dell'aria o delle macchine frigorifere (schema in Figura 1.2) ⁽¹⁾.

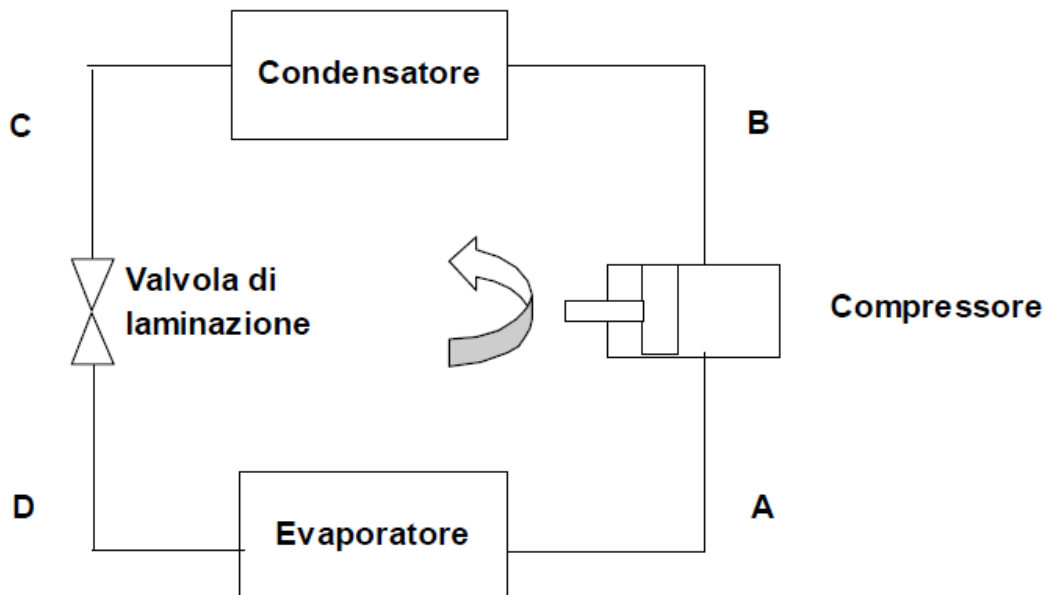


Figura 1.2 Schema di funzionamento di una macchina frigorifera.

Il fluido refrigerante, in forma di vapore saturo secco o leggermente surriscaldato viene compresso (tratto A-B), desurriscaldato e condensato (B-C), trafilato in una valvola di laminazione con processo isoentalpico (C-D) e fatto evaporare (D-A). Focalizzando l'attenzione sul condensatore, il fluido refrigerante viene immesso nello scambiatore di calore nel lato mantello in fase gassosa e cede calore all'acqua di processo che scorre nel lato tubi, passando in fase liquida. La figura 1.3 mostra il funzionamento generale di un condensatore: gli scambiatori a fascio tubiero sono di gran lunga i modelli più utilizzati di scambiatore, poiché consentono di avere una maggiore superficie di scambio termico a parità di volume del mantello; il fascio tubiero può essere rettilineo o, come in figura 1.3, a forma ad U. Inoltre, il flusso dei fluidi può essere

in co-corrente o in controcorrente: in co-corrente i fluidi in mantello e fascio tubiero scorrono nello stesso verso, in controcorrente scorrono in versi opposti.

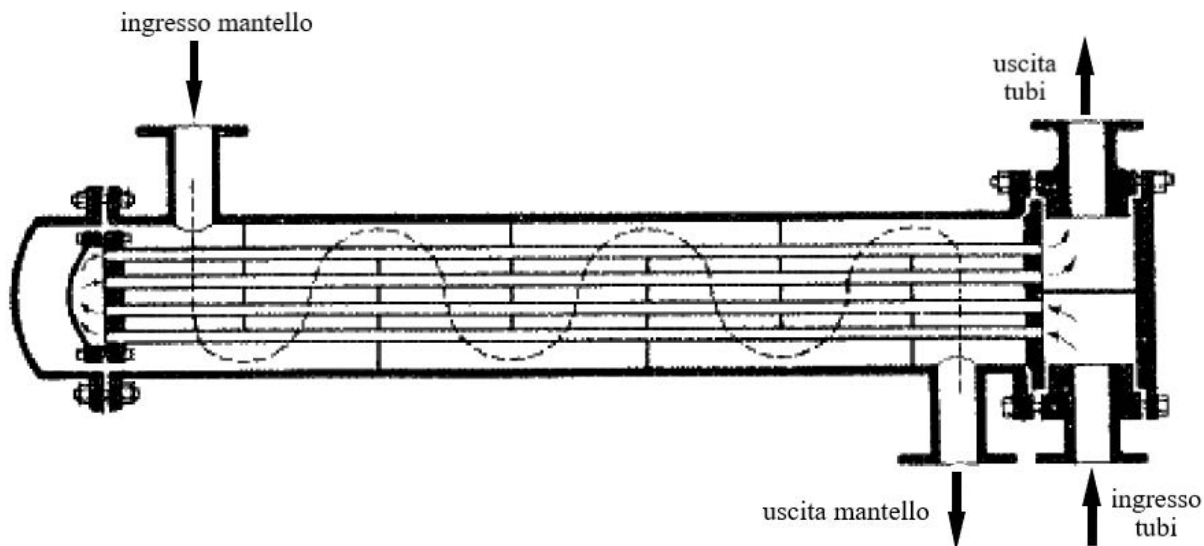


Figura 1.3 Schema generale di un condensatore.

Il modo in cui i fluidi scorrono influisce sui profili di temperatura all'interno del macchinario: in generale in uno scambiatore in controcorrente le differenze di temperatura tra i due fluidi tenderanno ad essere più omogenee rispetto ad un flusso in co-corrente (figura 1.4).

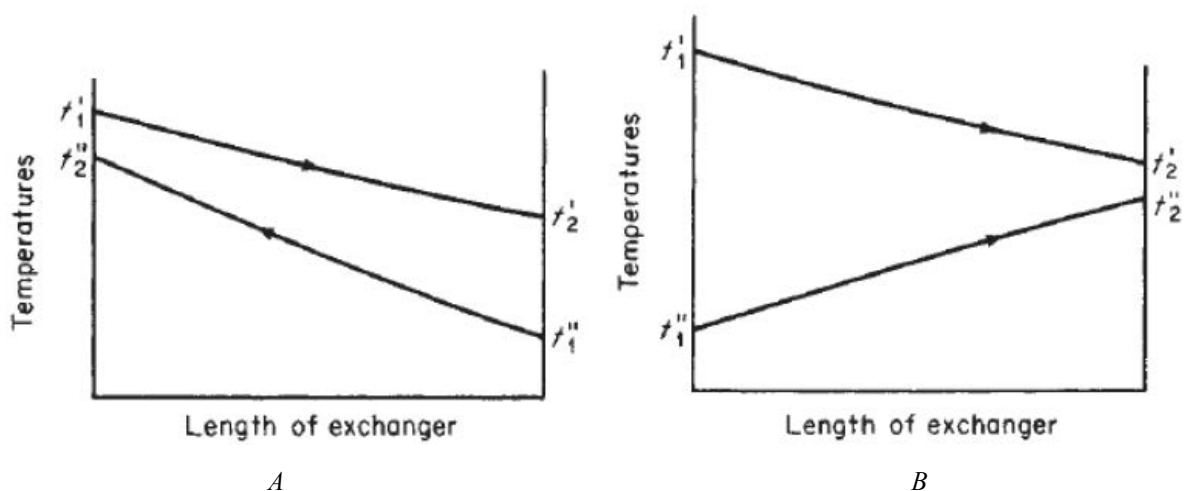


Figura 1.4 Profilo di temperatura all'interno di un condensatore A: controcorrente, B: co-corrente. Con t_1' e t_2' sono indicate le temperature in ingresso e in uscita del fluido refrigerante, che si raffredda, con t_1'' e t_2'' le temperature in ingresso e in uscita del dell'acqua di processo, che risulta riscaldata.

Lo scambio termico tra i due fluidi è influenzato da vari fattori, che devono essere tenuti in conto in fase di progettazione: a parità di area di scambio, il più importante è sicuramente la velocità dei fluidi, poiché una maggiore turbolenza aumenta la velocità di trasferimento di calore (*heat transfer rate*); altri fattori sono la natura dei fluidi e la conducibilità termica e lo spessore dei tubi del fascio tubiero. A livello matematico, il coefficiente di scambio termico globale dello scambiatore tiene conto di tutti i fattori elencati secondo la relazione 1.1.

(1.1)

$$\frac{1}{U_D} = \frac{1}{h_t} + \frac{1}{2} * \ln \frac{d_e}{d_i} + \frac{1}{h_s} +$$

con U_D : coefficiente globale di scambio termico [W/m^2K], h_t : coefficiente di scambio termico lato tubi [W/m^2K], h_s : coefficiente di scambio termico lato mantello [W/m^2K], d_e : diametro esterno del singolo tubo del fascio tubiero [m], d_i : diametro interno del singolo tubo del fascio tubiero [m], k_m : conducibilità termica del materiale del fascio tubiero [W/mK], r_d : fattore di sporramento (*fouling factor*) [W/m^2K], tiene conto della formazione di incrostazioni sul fascio tubiero nel tempo.

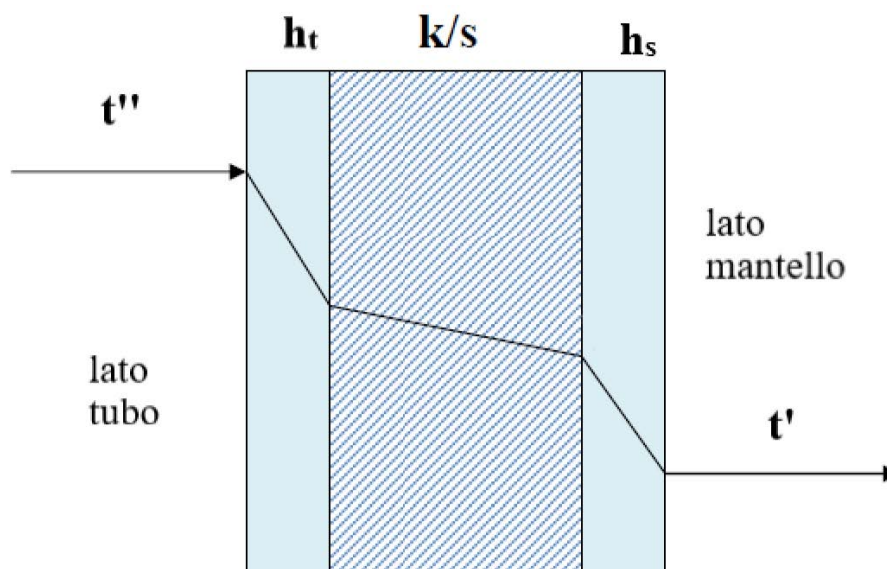


Figura 1.5 Rappresentazione grafica dello scambio termico in un singolo tubo del fascio tubiero.

La formula (1.1) riassume in maniera elegante la complessità dei meccanismi di scambio termico che avvengono tra i due fluidi: i termini h_i tengono conto del calore trasmesso con

meccanismi di convezione, k/s tiene conto del meccanismo di conduzione di calore nei metalli. In figura 1.5 viene rappresentato graficamente il significato della formula. ⁽²⁾

1.1.2 Caratteristiche generali degli scambiatori Onda

I condensatori prodotti da Onda abbracciano una vasta gamma di possibilità costruttive, in base alle richieste dei committenti. Sebbene le caratteristiche geometriche o di potenza richiesta possano variare di volta in volta, i metodi di costruzione del macchinario seguono le normative tecniche vigenti in materia di recipienti in pressione. In linea del tutto generale, un condensatore tipico può essere costituito da un fascio tubiero in rame, testate in ghisa o in acciaio al carbonio, piastre tubiere, mantello, setti di supporto e connessioni del refrigerante in acciaio a carbonio, guarnizioni materiale polimerico, bulloneria in acciaio legato. Le pressioni e le temperature di progetto variano a seconda della serie e del modello del condensatore, ma, in linea del tutto generale, le temperature di esercizio sono comprese tra -10 °C e $+120\text{ °C}$, ad una pressione massima di 10 bar per il fascio tubiero e di 30 bar per il mantello ^(a, b, c).

Il fascio tubiero può essere composto da un numero variabile di tubi, sia rettilinei che curvati ad U; l'isolamento dei due fluidi è garantito da un processo chiamato mandrinatura, attraverso cui i tubi in rame vengono espansi per mezzo di un mandrino fino al raggiungimento di una pressione di tenuta ottimale.

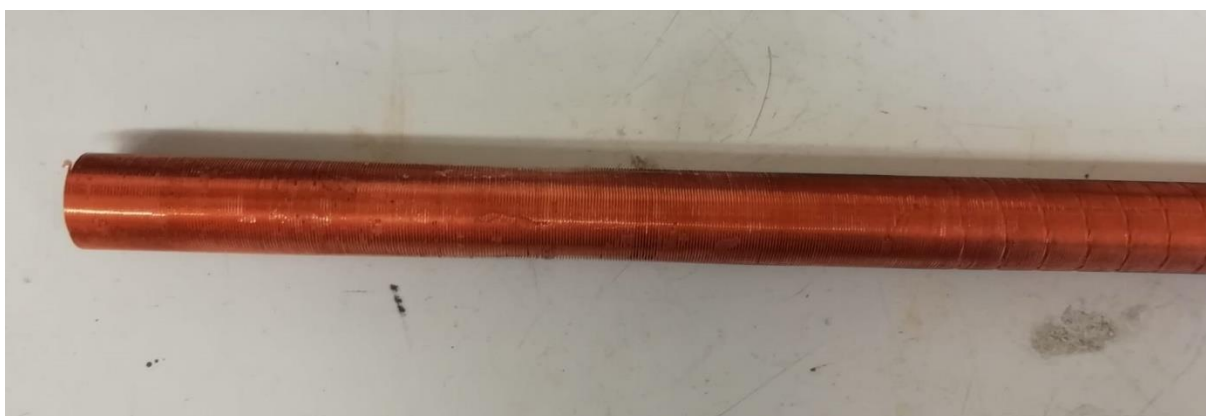


Figura 1.6 Campione del materiale base del fascio tubiero

Il fascio tubiero dei condensatori è costituito da tubi alettati (Figura 1.6), che aumentano la superficie di scambio termico e, al contempo, favoriscono il passaggio di fase del fluido refrigerante; il rame impiegato è del tipo disossidato al fosforo (Cu-DHP), è acquistato in tubi già formati da fornitori esterni, che garantiscono la conformità alla normativa BS EN 12735-2:2016

(³). In particolare, il materiale base fornito per le analisi corrisponde alla designazione Y040, ovvero:

- la composizione chimica deve garantire un tenore (ponderale) minimo di Cu e Ag superiore al 99.90% e una presenza di P compresa tra 0.015% e 0.040%;
- il materiale viene fornito come ricotto;
- $R_{p0,2}$ compreso tra 40 MPa e 90 MPa;
- tensione di rottura, R_m , di 220 MPa;
- allungamento a rottura minimo del 40%;
- dimensione media della grana cristallina compresa tra 15 μm e 40 μm .

I tubi hanno un diametro esterno di 0.75 in (19.05 mm) e spessore di 1 mm; la tolleranza applicabile al diametro medio e allo spessore medio è, in entrambi i casi, di ± 0.05 mm.

Il materiale deve essere fornito esente da difetti che possono risultare dannosi durante l'utilizzo; le superfici interne ed esterne del tubo devono risultare pulite e piane, con i residui di carbonio (dovuti a lubrificanti o lavorazioni) che non devono eccedere i 0.38 mg/dm².

1.2 Indagine delle perdite

L'indagine delle perdite (*leak detection*) all'interno di un condensatore si rende necessaria per due motivi principali: verifica della tenuta della mandrinatura e del mantello per poter garantire al cliente finale la bontà del macchinario; ricerca dei punti di cedimento (qualora l'utente finale dello scambiatore la richieda) a seguito di rottura, reale o presunta, del macchinario stesso.

L'azienda ha sviluppato delle procedure interne per la ricerca delle perdite, che si basano principalmente sulla normativa UNI EN 1779:2004 (⁴); per l'azienda un recipiente in pressione si ritiene privo di perdite se il tasso di fuga è inferiore a $3 \cdot 10^{-5}$ mbar*L/s dopo un tempo di accumulo di 8 ore (prova effettuata con elio come gas tracciante).

La ricerca dei punti di cedimento può avvenire, in base all'entità dello stesso, in tre modalità principali di seguito elencate.

- **Controllo delle bolle con applicazione di liquido** (figura 1.7): il mantello dello scambiatore viene sigillato e messo in pressione con aria a $p = 10$ bar; l'estremità del fascio tubiero viene ricoperta di agenti tensioattivi; in presenza di perdite del fascio tubiero, il tensioattivo formerà delle bolle in corrispondenza del tubo su cui è rilevabile la perdita; il metodo riesce a rintracciare perdite con tasso di fuga di 10^{-4} Pa*m³/s.



Figura 1.7 Esempio di controllo delle bolle con applicazione di liquido

- **Prova di annusamento (*sniff test*)** (figura 1.8): il mantello dello scambiatore viene sigillato e messo in pressione con un gas tracciante, generalmente una miscela di aria ed elio, a $p = 10$ bar; all'estremità del fascio tubiero si ricercano perdite per mezzo di una sonda di rilevamento; il metodo rintraccia perdite con tasso di fuga fino a 10^{-7} Pa*m³/s.

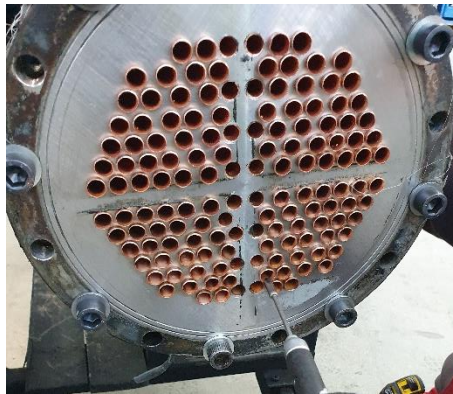


Figura 1.8 Esempio di prova di annusamento.

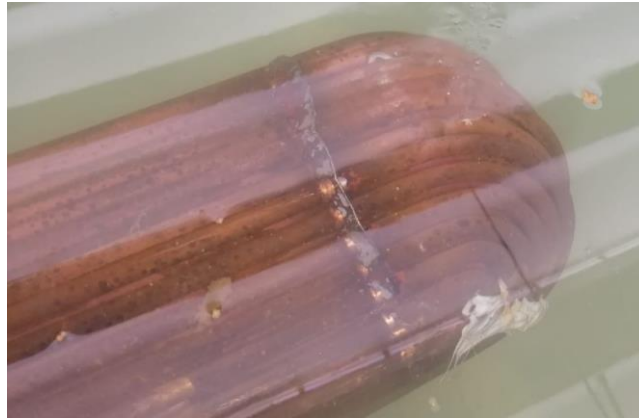


Figura 1.9 Esempio di prova controllo delle bolle per immersione

- **Controllo delle bolle per immersione** (figura 1.9): il test viene generalmente effettuato su un singolo tubo del fascio tubiero, ma in casi eccezionali può essere svolto anche sull'intero fascio. Il test prevede l'immersione del fascio tubiero, o del singolo tubo, in una vasca d'acqua e la messa in pressione con aria a $p = 10$ bar; la presenza di bolle all'intero della vasca indica la presenza di una perdita; il metodo riesce a rilevare perdite con tasso di fuga di 10^{-4} Pa*m³/s.

Capitolo 2

Cedimento dei condensatori e metodologie di indagine impiegate

Nelle pagine seguenti si analizzeranno dei provini provenienti da condensatori che hanno subito dei cedimenti a causa di fenomeni corrosivi; alla luce dei risultati ottenuti, si illustreranno le metodologie di indagine sul materiale base adatte a simulare i fluidi con cui gli scambiatori potrebbero venire a contatto durante la loro vita utile.

2.1 Analisi del cedimento dei condensatori

L'azienda Onda ha fornito dei campioni di quattro condensatori da analizzare, al fine di conoscere nel dettaglio i prodotti di corrosione; le condizioni operative dei condensatori e i fluidi di processo non sono noti. I campioni sono stati ricavati all'interno dell'azienda, in seguito alle procedure illustrate in §1.2.

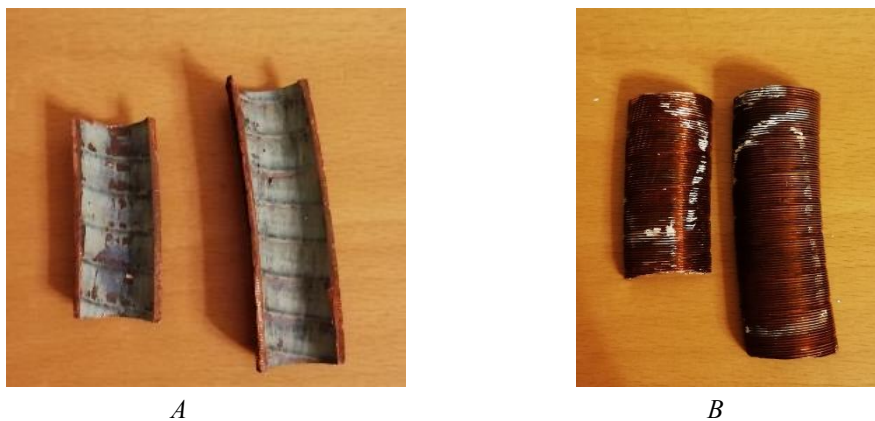


Figura 2.1 Esempio di campione. *A* – lato interno; *B* – Lato esterno.

Sui campioni sono state svolte delle analisi generali, volte a caratterizzare il materiale (durezza e metallografia) e delle analisi più specifiche, volte ad analizzare i prodotti di corrosione (analisi SEM, stereoscopio).

2.1.1 Caratterizzazione del materiale

Le analisi riguardanti la caratterizzazione del materiale sono state eseguite su una parte del campione in figura 2.1, nella sezione del tubo; questa è stata inglobata in resina (figura 2.2) e opportunamente lucidata a specchio; le analisi al microscopio ottico sono state svolte a seguito di attacco chimico al fine di evidenziare la struttura della grana cristallina.



Figura 2.2 – Campione inglobato in resina

L'analisi di microdurezza è stata svolta con indentatore Vickers (si misura la dimensione verticale dell'impronta a forma romboidale). Dalla dimensione dell'impronta si ricava il valore di durezza Vickers consultando le opportune tabelle, relative all'indentatore utilizzato. Per il materiale in esame, si sono svolte cinque misurazioni, riassunte nella tabella 2.1.

Tabella 2.1 Sintesi misure di durezza

	<i>Dimensione impronta (μm)</i>	<i>Durezza (HV)</i>
1	78,5	90,4
2	86,5	?
3	72	107
4	81	84,8
5	81,5	83,8

Tralasciando le misure estreme, che potrebbero essere dovute ad errori di misurazioni o ad una selezione “sfortunata” del punto di indentazione, è legittimo estrarre un valore di microdurezza Vickers di 86,3 HV, in linea con il rame trafilato.

Sul campione in figura 2.2 è stata eseguita anche un'analisi al microscopio ottico. Per consentire la visualizzazione della grana cristallina, il campione è stato attaccato prima (figura 2.3) con una soluzione 2.5 g FeCl_3 , 1 mL HCl in 100 mL di etanolo (attacco tipicamente usato per rame e bronzi) per pochi secondi; successivamente si è attaccato il campione con un processo elettrolitico (figura 2.4)

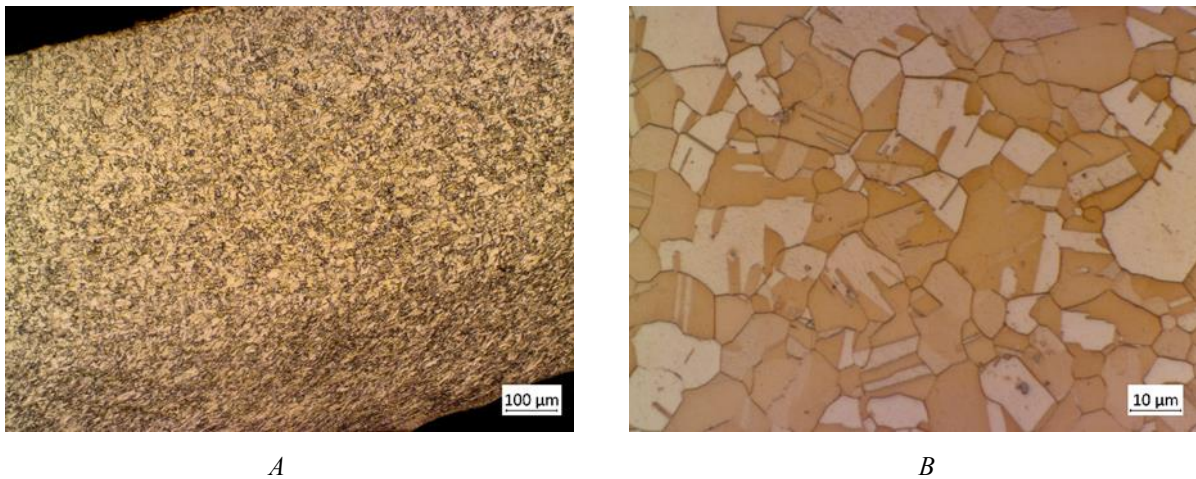


Figura 2.3 – Analisi al microscopio ottico, sezione completa (A) e dettaglio (B), attacco soluzione etanolo.

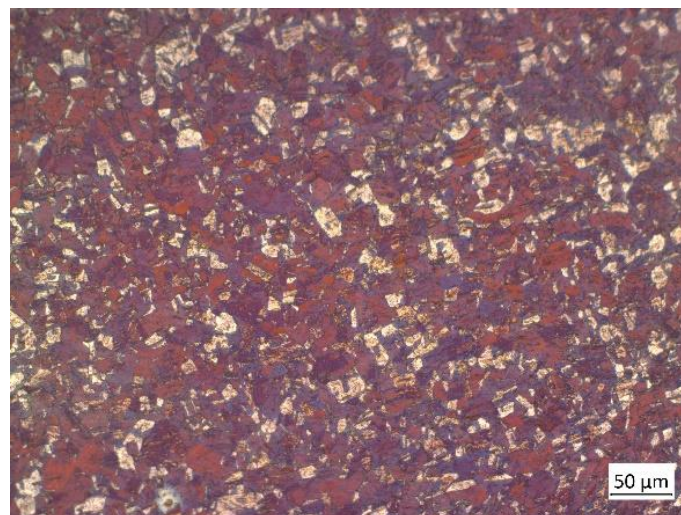


Figura 2.4 – Analisi a microscopio ottico, dettaglio con attacco elettrolitico.

La sezione del tubo si presenta con una grana molto fine, riconducibile alle operazioni di trafilatura con cui esso viene ottenuto. In figura 2.3 A è possibile notare, inoltre, come la zona esterna del tubo (la parte in basso in figura) presenti una grana molto più “addensata” e allineata, dovuta alle lavorazioni meccaniche effettuate per ottenere il profilo alettato.

2.1.2 Analisi dei prodotti di corrosione

A partire dal materiale fornito dell'azienda sono stati ricavati otto campioni (figure 2.5 e 2.6), due per condensatore: quattro (uno per scambiatore) sono stati analizzati al SEM e allo stereoscopio così come forniti, ovvero sporchi, senza aver rimosso dei depositi o parte dell'ossido superficiale; gli altri quattro sono stati invece puliti, ovvero trattati con carta abrasiva di grana media e successivamente sottoposti ad ultrasuoni per circa 10 minuti, e sono stati analizzati solo allo stereoscopio al fine di visualizzare una qualche differenza con i campioni sporchi.

*A**B**C**D*

Figura 2.5 – *Campioni come forniti.*

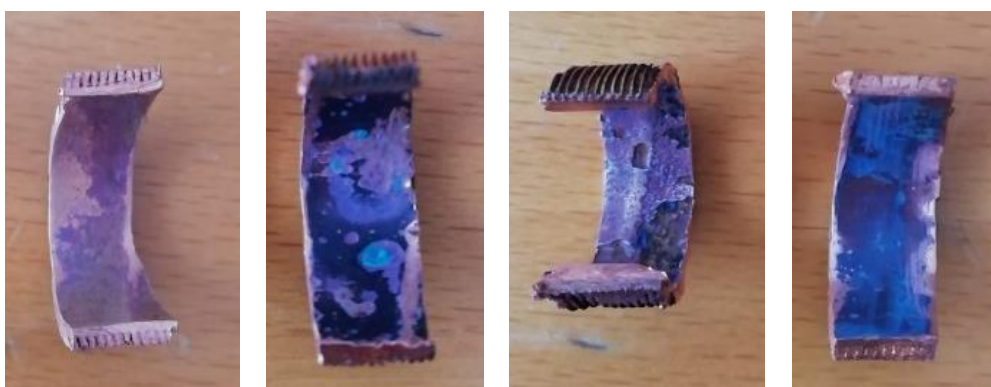
*A**B**C**D*

Figura 2.6 – *Campioni puliti*

L'analisi al microscopio elettronico a scansione si è svolta solo sui quattro campioni sporchi, al fine di conoscere la composizione dell'ossido superficiale e ricercare di composti chimici diversi da rame e ossido di rame (carbonati, cloruri ecc...). Da ultimo, si sono svolte delle analisi allo stereoscopio degli interi campioni forniti (e non solo dei pezzi tagliati), per mettere in luce eventuali difettosità non presenti nei primi campioni estratti.

2.1.2.1 Campione A

Dalle analisi SEM del campione risultano dei picchi di Fe, Si e Ca e C lasciano ipotizzare la presenza di sabbie o componenti argillosi nell'acqua di processo, o comunque acque molto dure

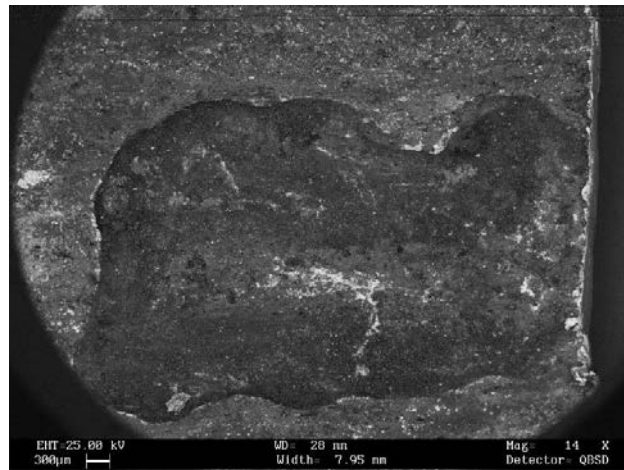


Figura 2.7 – Dettaglio del cratere.

D:\Edax32old\EDS\USR\luca pozzato\francesco greco\20203

Label A:

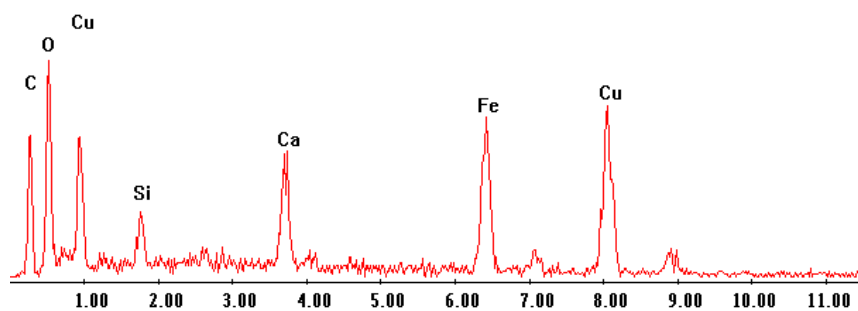


Figura 2.8 – Analisi chimica del cratere

Comparando campione sporco e pulito, si mette in luce come l'acqua di processo abbia introdotto delle impurità non meglio definite, che si riscontrano della patina verdognola del campione sporco, poi totalmente assente nel campione pulito.

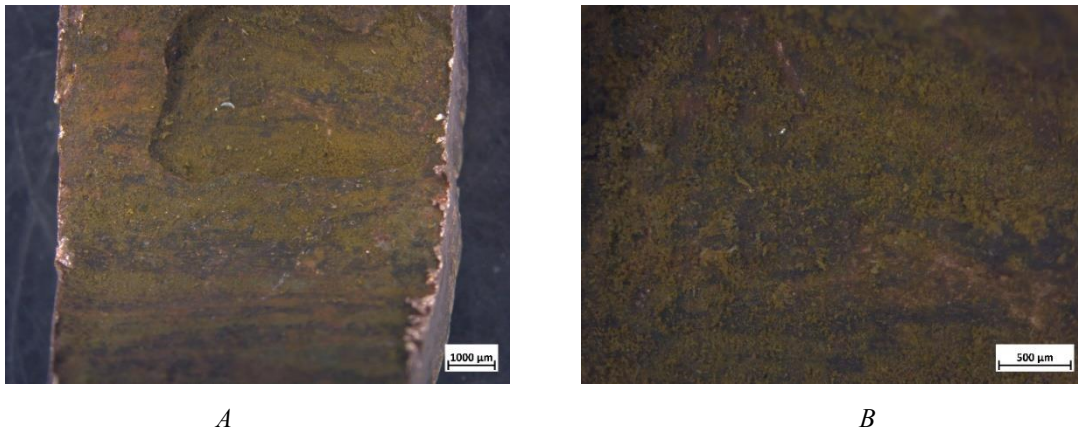


Figura 2.9 – Cratere da erosione campione sporco, generale (A) e dettaglio (B)

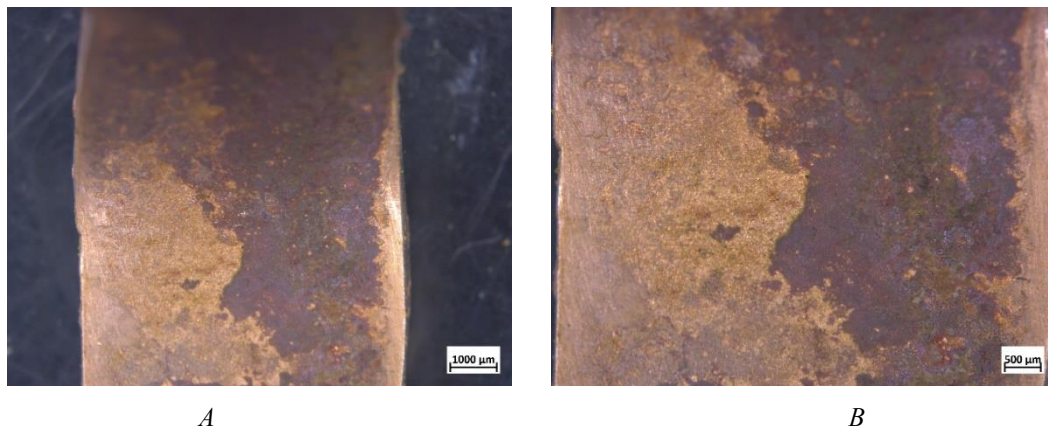


Figura 2.10 – Campione pulito, generale (A) e dettaglio (B)

Dal dettaglio della parte inferiore del tubo si possono notare dei punti luminosi (Figura 2.11 A e B), da attribuire alle fasi iniziali di formazione di un cratere da erosione, che dovrebbe avere poi forma finale come in figura 2.9 A.

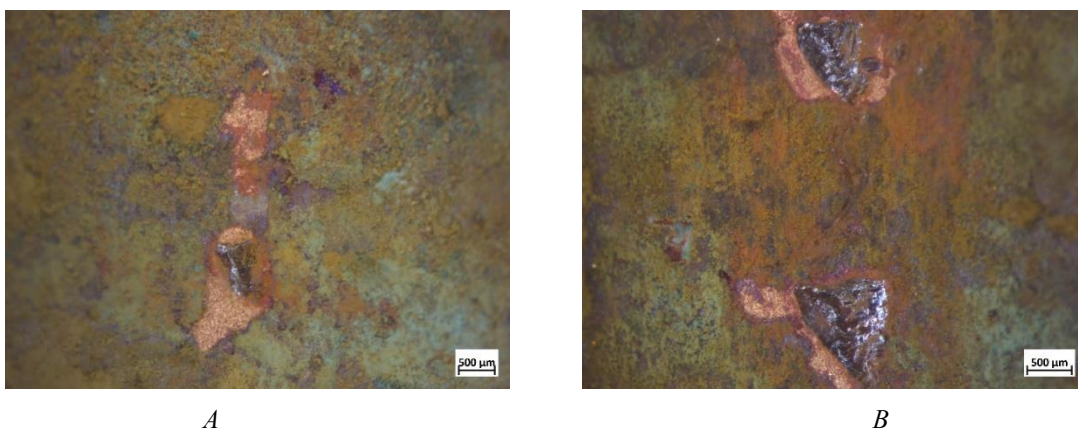


Figura 2.11 – Dettagli tubo intero, parte inferiore

Nella parte superiore del tubo (figura 2.12 A e B) sono evidenti delle incrostazioni dovute alle impurità, con conseguente ossidazione localizzata.

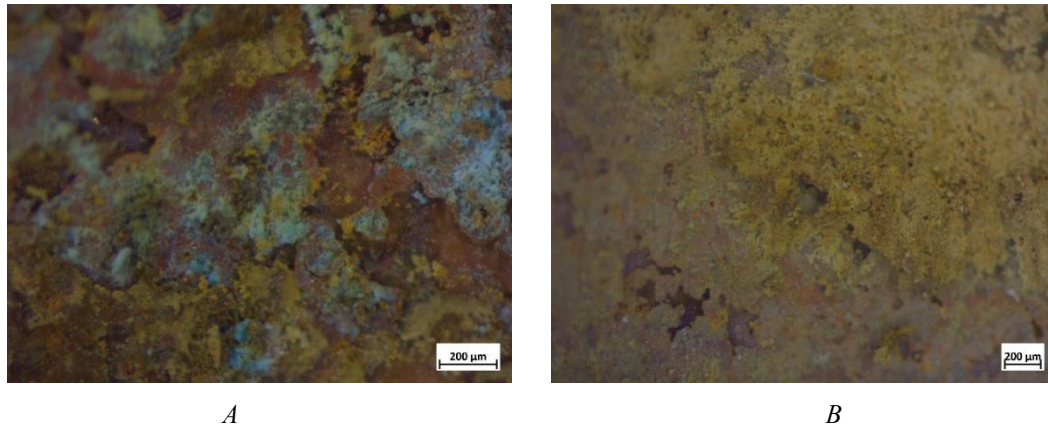


Figura 2.12 – Dettagli tubo intero, parte superiore.

2.1.2.2 Campione B

L'analisi SEM mette in luce un lieve presenza di cloruri, compatibili con una corrosione per pitting: è possibile che le acque di processo fossero acque marine. Da notare le particolari strutture a cuboidi (figura 2.14A) osservate sulla parte esterna del pit, probabilmente di cloruro rameico.

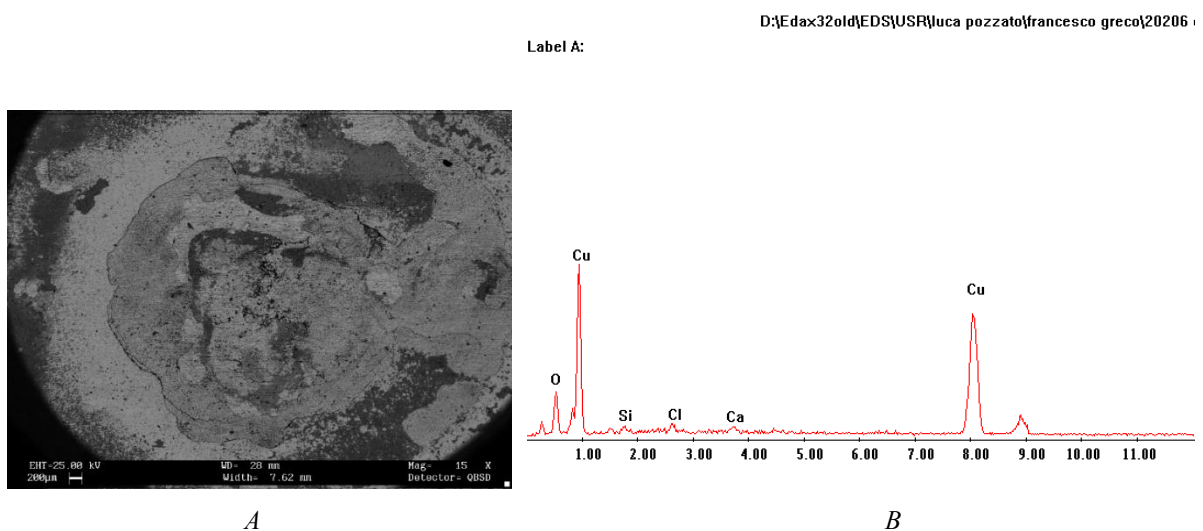


Figura 2.13 – Dettaglio (A) e analisi chimica (B) del pit

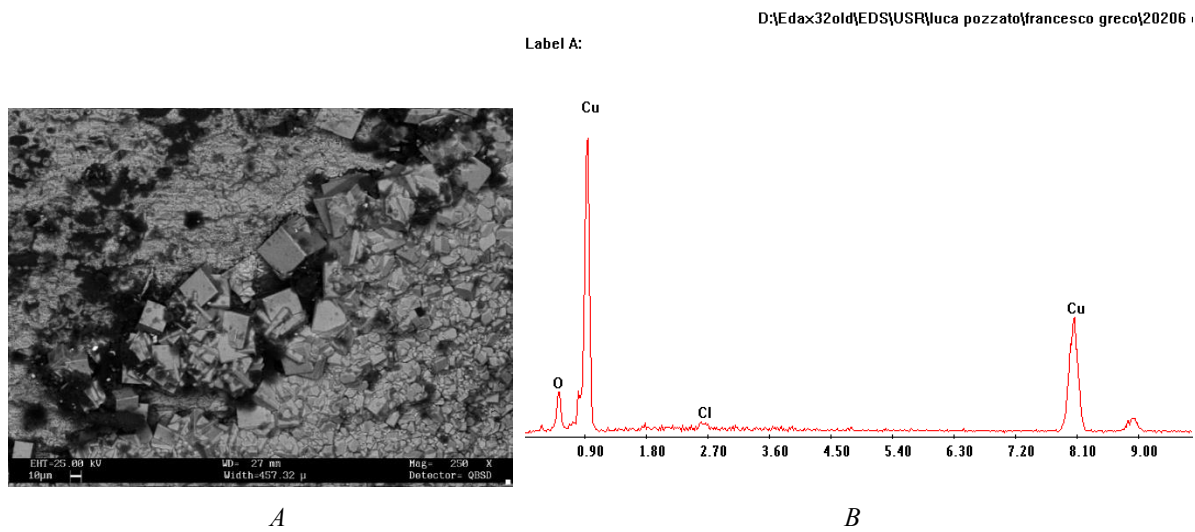


Figura 2.14 – *Dettaglio esterno (A) pit e analisi chimica (B)*

A differenza del campione A, in cui l'erosione era localizzata in alcuni punti, in questo caso si è in presenza di pitting generalizzato, in accordo con l'analisi chimica, che riscontra la presenza di cloruri. Il tubo presenta una diffusa colorazione nera, riconducibile alla presenza di ossido rameico.

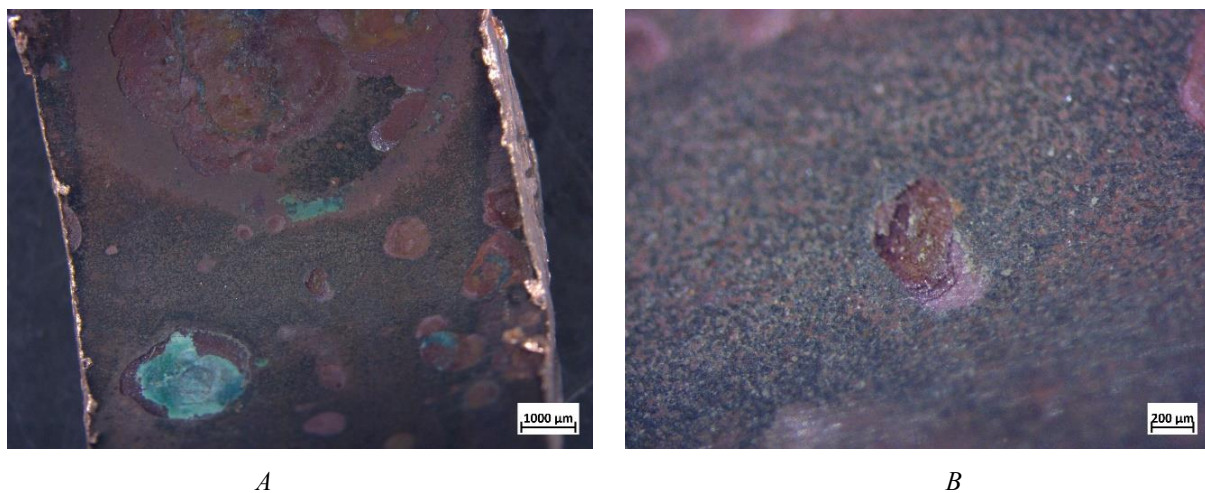
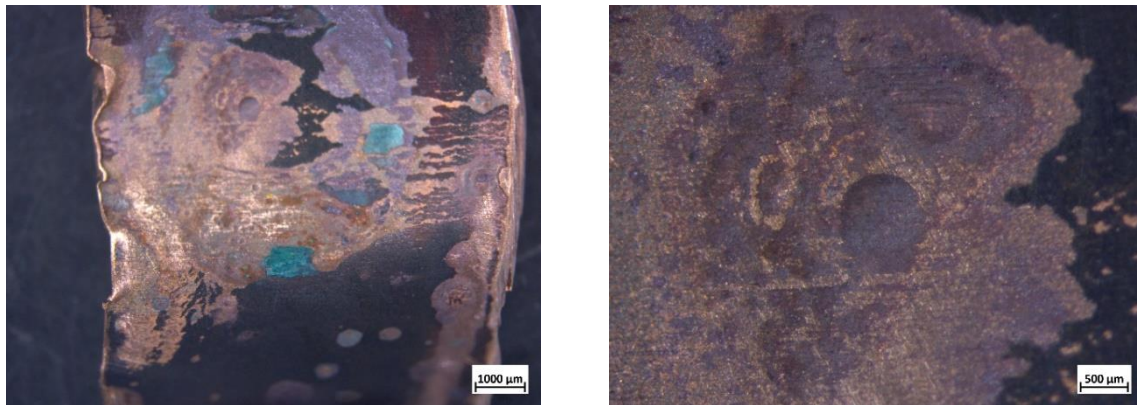


Figura 2.15 – *Panoramica (A) e dettaglio (B) campione sporco*

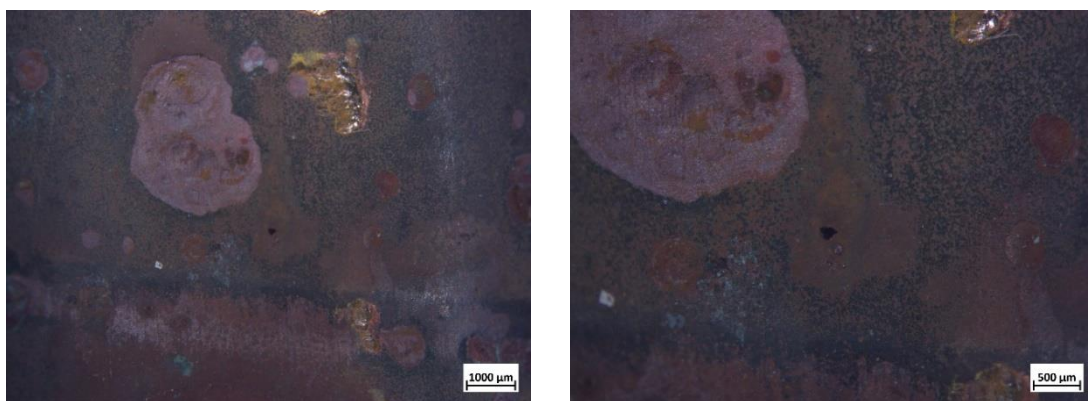


A *B*
Figura 2.16 – *Panoramica (A) e dettaglio (B) campione pulito.*

Dettaglio interessante quello delle figure 2.17 B in cui è visibile una sorta di riga (cerchio rosso in figura), ortogonale alla direzione del flusso che potrebbe essere stata causata da un qualche corpo estraneo.



A *B*
Figura 2.17 – *Dettagli tubo intero, parte superiore*



A *B*
Figura 2.18 – *dettagli tubo intero, parte inferiore*

2.1.2.3 Campione C

Dall'analisi estesa (figura 2.19) e dai vari dettagli (figure 2.20 B e 2.21 B) risulta una presenza anomala di Fe e C, compatibile con dei detriti di acciaio presenti nelle acque di processo, che provocano erosione del tubo a causa della differenza di durezza; non è da escludere l'attivazione di corrosione galvanica, considerata l'estensione del fenomeno corrosivo e l'ampia presenza di Fe. Gli elementi filiformi che si intravedono nelle immagini sono da ricondurre a frammenti della carta in cui il campione era avvolto.

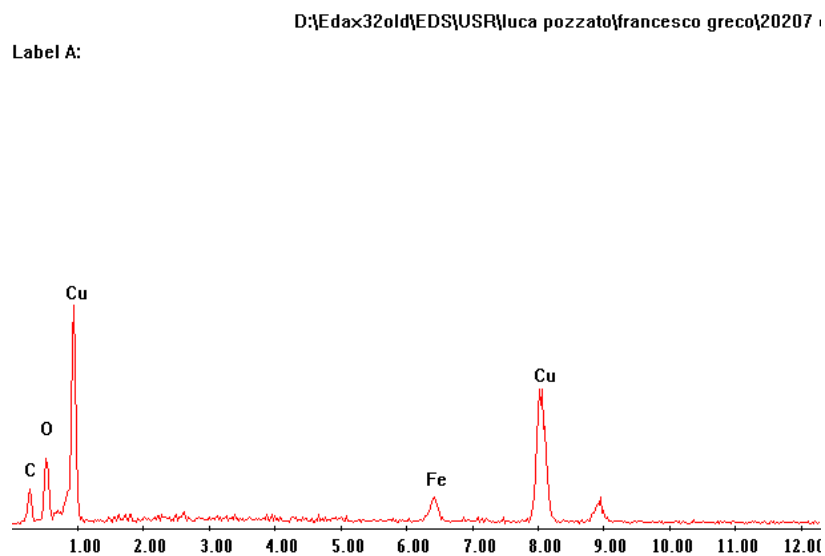


Figura 2.19 – Analisi chimica estesa.

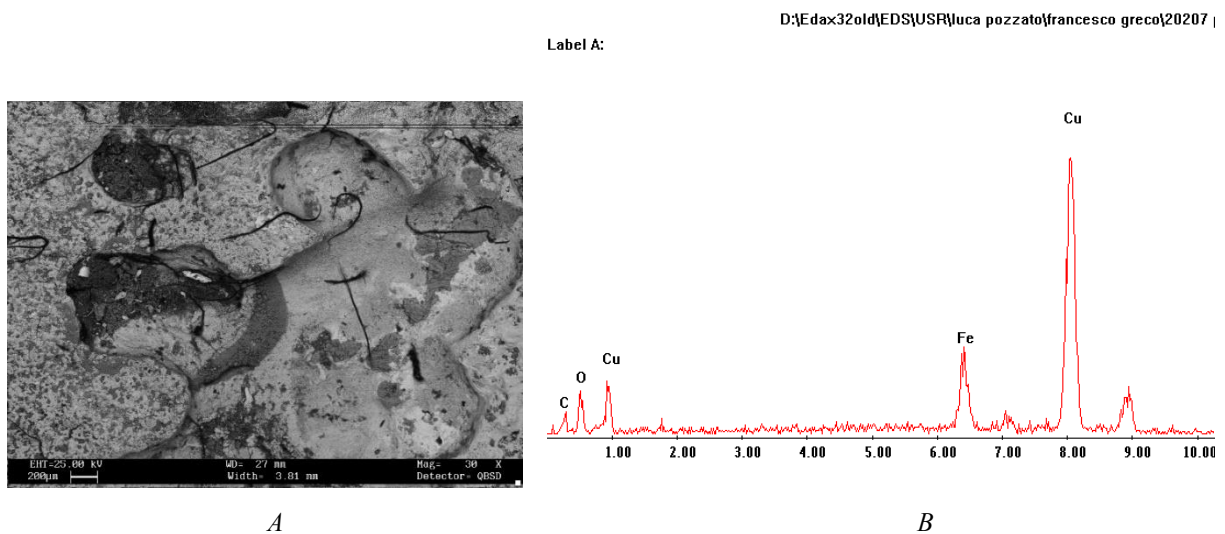


Figura 2.20 – Dettaglio pit campione (A) e analisi chimica (B)

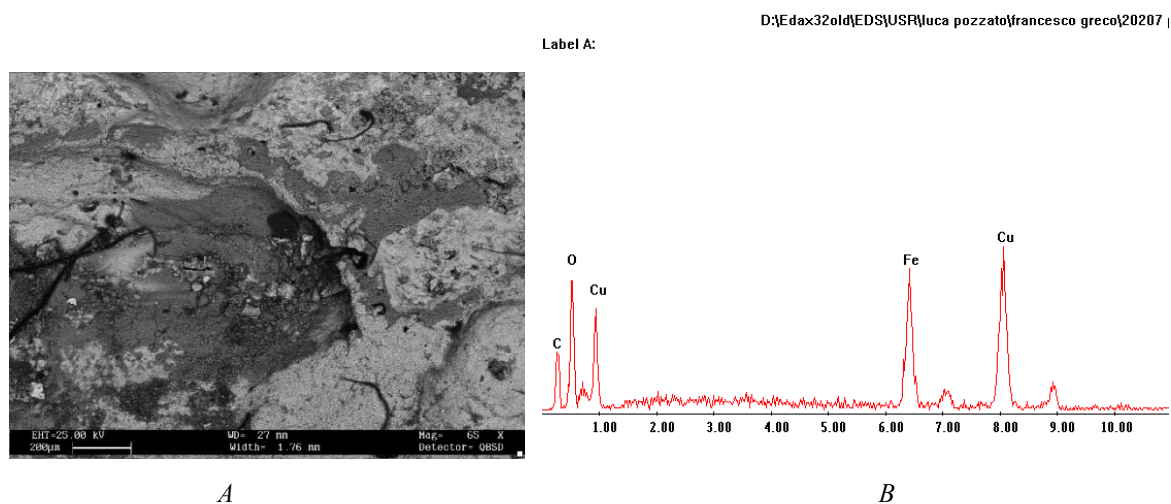


Figura 2.21 – Dettaglio campione (A) e analisi (B)

Come si può notare dall'analisi allo stereoscopio, la corrosione presente sul tubo è generalizzata all'intero campione, con differenze quasi nulle tra sporco e pulito (cfr. figure 2.22 e 2.23).

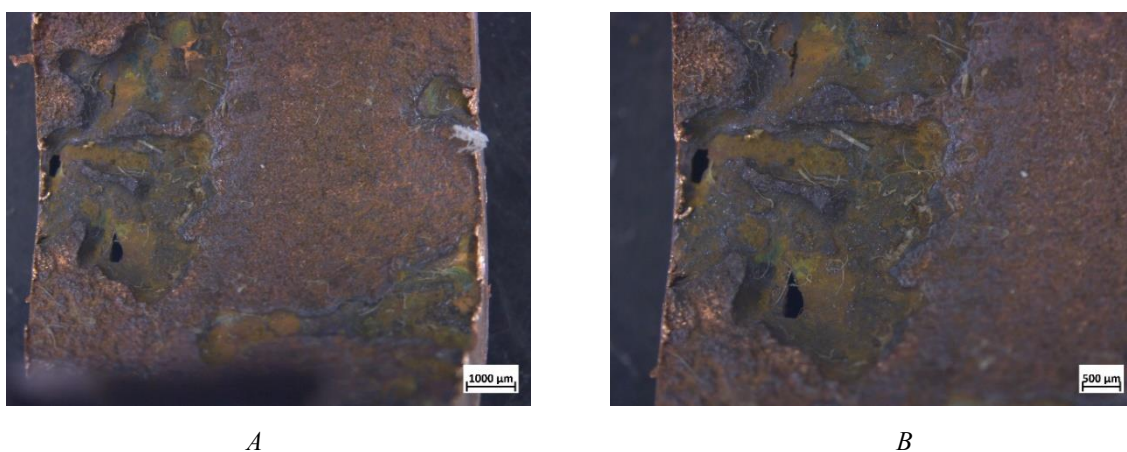


Figura 2.22 – Dettagli campione sporco

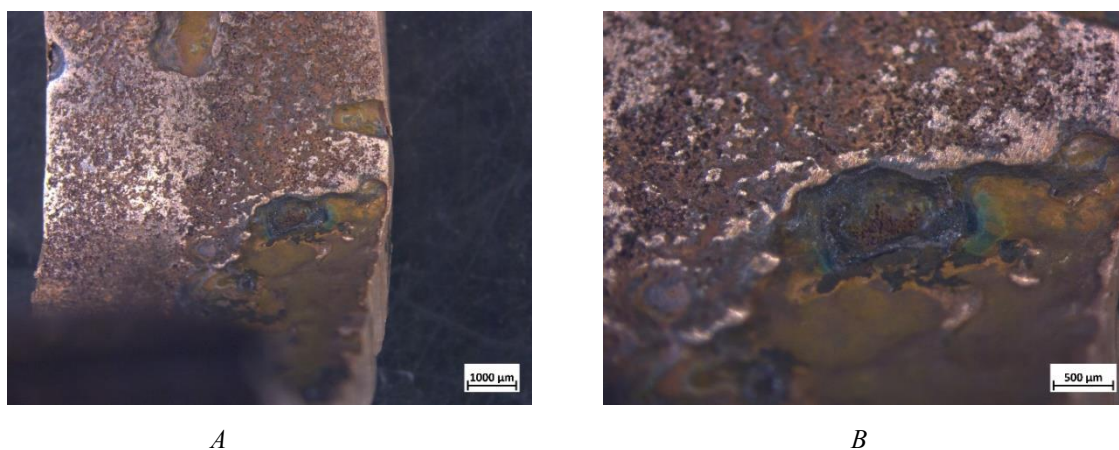


Figura 2.23 – Dettagli campione pulito

La morfologia dei campioni lascia ipotizzare che all'interno del tubo si siano verificati fenomeni erosivi uniti all'innescio del pitting, dovuti da un'elevata aggressività dei fluidi di processo.

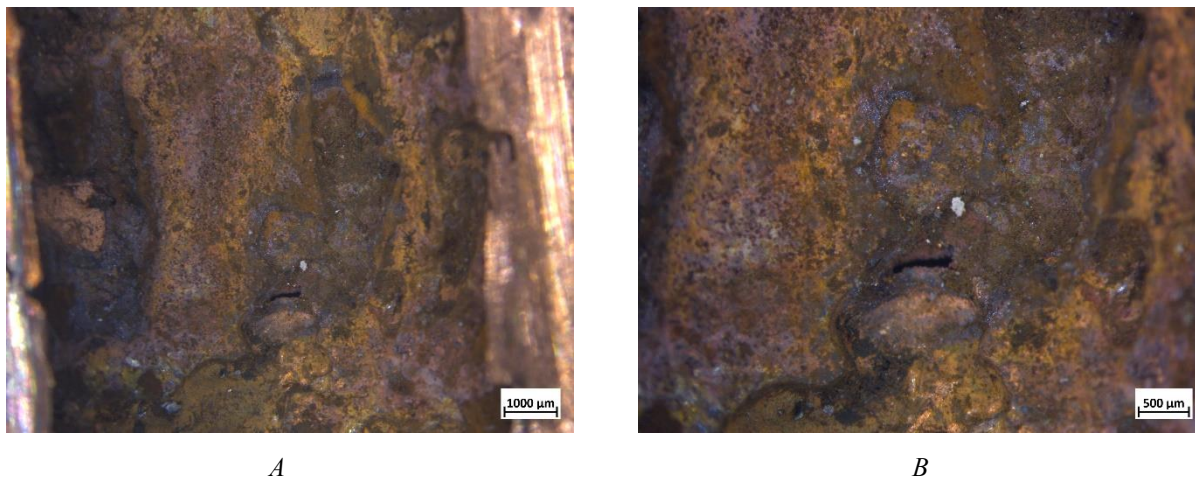


Figura 2.24 – dettaglio tubo intero, parte superiore

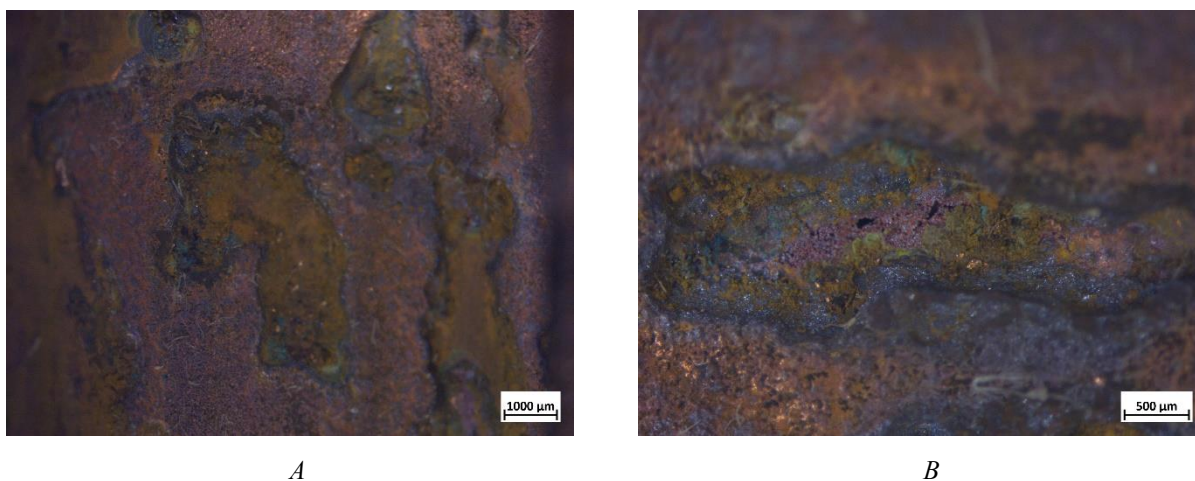


Figura 2.25 – dettaglio tubo intero, parte inferiore

2.1.2.4 Campione D

Dall'analisi chimica risulta una presenza di carbonati nel cratere più grande, compatibile con un impiego di acque molto dure.

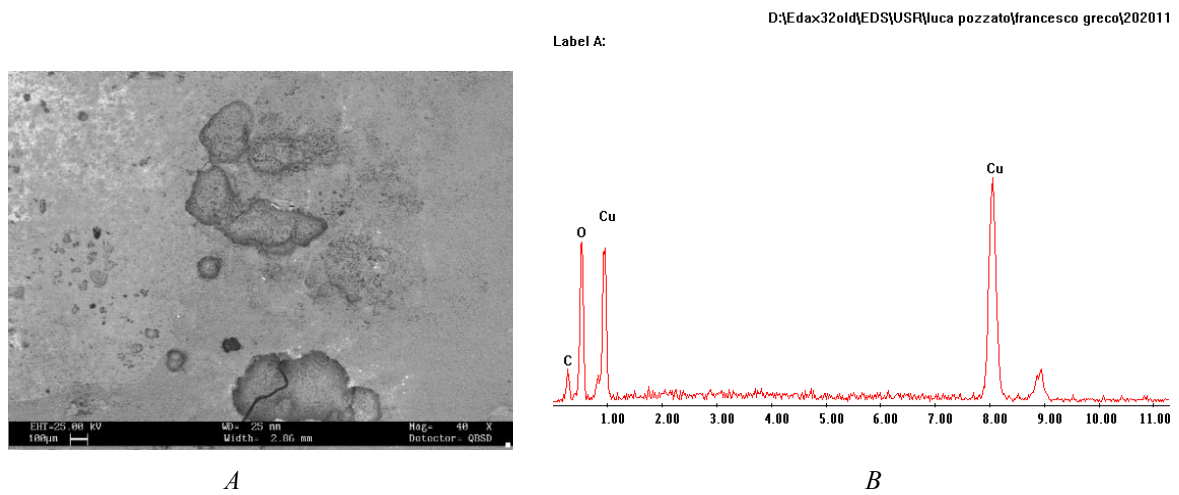


Figura 2.26 – Dettaglio cratere grande (A) e analisi chimica (B).

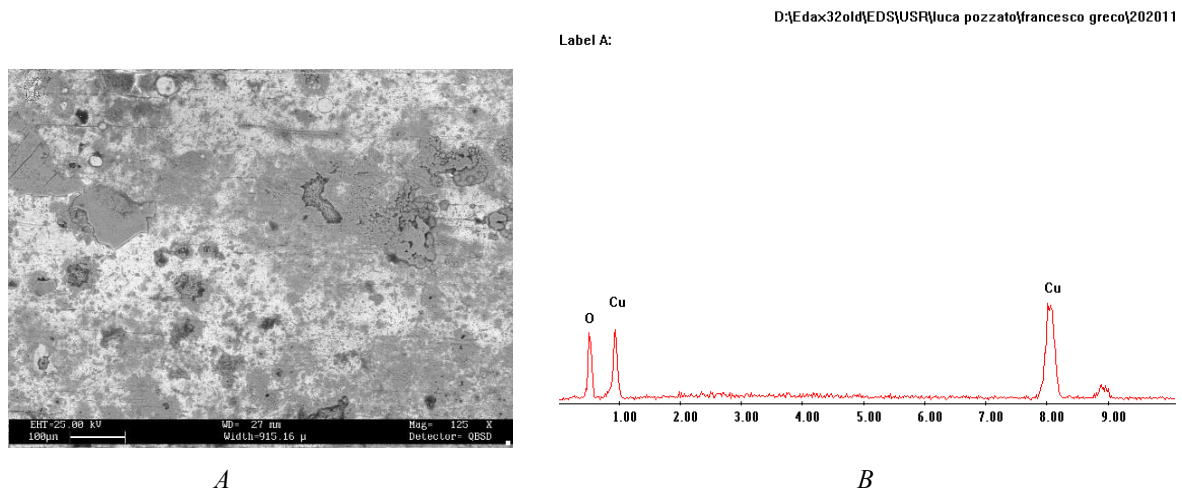


Figura 2.27 – Dettaglio cratere piccolo (A) e analisi chimica (B)

I campioni si presentano con uno strato di ossido superficiale verde diffuso (figura 2.28), indice di ossidazione uniforme

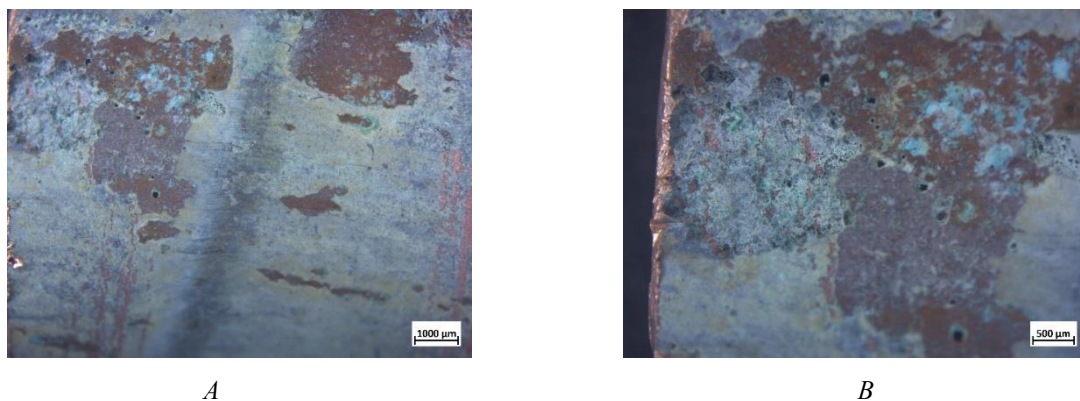


Figura 2.28 – Dettagli campione sporco.

Sono presenti vari crateri da erosione e svariati *pit hole* compatibili con corrosione per pitting. Le analisi al SEM evidenziano che la presenza di carbonati è riscontrabile maggiormente nei pit più estesi.

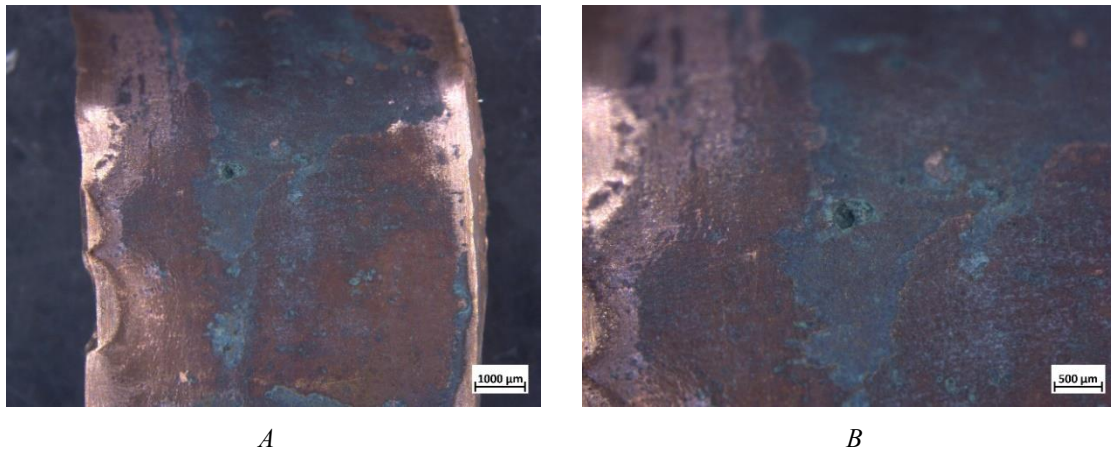


Figura 2.29 – *Dettagli campione pulito*

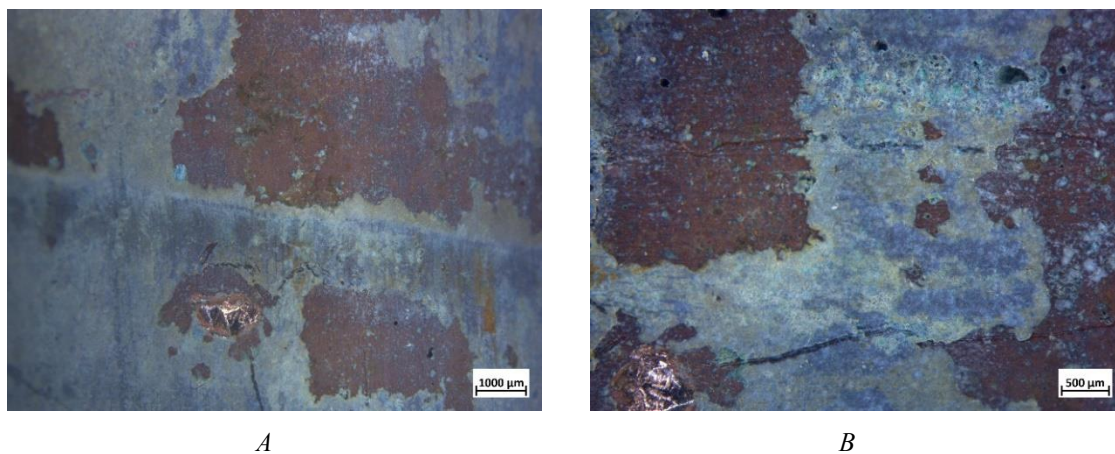


Figura 2.30 – *Dettagli tubo intero, parte inferiore*

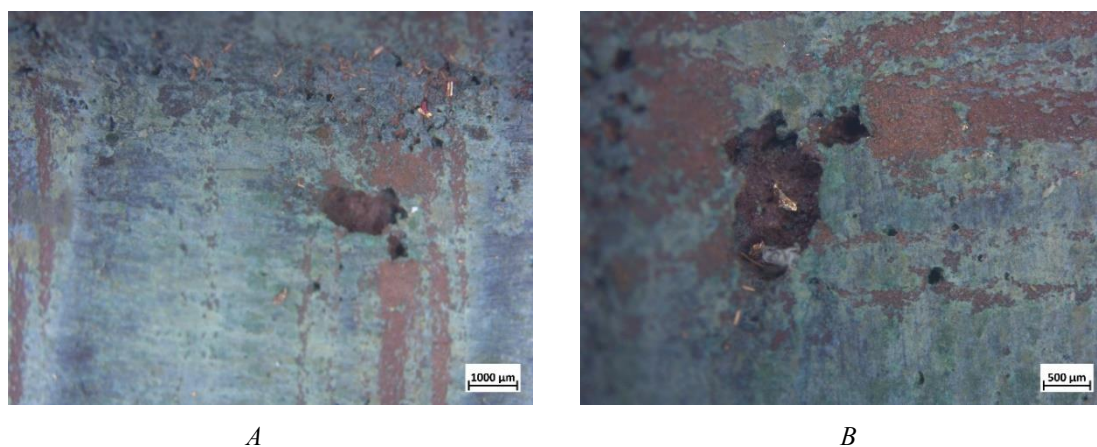


Figura 2.31 – *Dettagli tubo intero, parte superiore*

2.2 Strategie di indagine e strumentazione impiegata

Alla luce di quanto visto sui provini degli scambiatori soggetti a cedimento, è necessario stabilire un metodo con cui indagare i motivi che conducono ai fenomeni corrosivi analizzati. Dall'esperienza dell'azienda e da quanto emerso nell'analisi dei campioni forniti, è legittimo ipotizzare che le criticità insorgono a causa di fluidi di processo troppo aggressivi per il rame del fascio tubiero dello scambiatore, ovvero con concentrazioni non trascurabili di cloruri o carbonati, o in cui sono presenti detriti con durezza superiore (testimoniato dalla presenza di Fe e Si nelle analisi SEM). L'azione combinata di questi fattori comporta l'insorgenza dei fenomeni di pitting rilevati, con conseguente cedimento dello scambiatore nel lungo periodo.

Si è deciso, quindi, di testare il materiale base in un'ampia gamma di soluzioni di prova, atte a simulare l'aggressività dei diversi fluidi. Nello specifico si sono svolte delle prove di polarizzazione potenziodinamica con le seguenti soluzioni e condizioni:

- prove al variare della concentrazione di NaCl (0.5%, 1.5%, 3%, 9%, frazioni ponderali) in acqua distillata, a diverse temperature (temperatura ambiente, 50 °C e 80 °C);
- prove al variare della concentrazione di NaCl (0.5%, 1.5%, 3%, 9%, frazioni ponderali) in acqua distillata, a diverse temperature (temperatura ambiente, 50 °C e 80 °C) a seguito di trattamento termico;
- prove in soluzione 3% ponderale di NaCl in acqua distillata al variare del pH (4.5, 6, 8, 9.5) e a diverse temperature (temperatura ambiente e 50 °C).

Sebbene lo studio dell'interazione metallo-fluido sia necessaria per la comprensione dei fenomeni corrosivi, è bene tener presente che su di essi possono incidere in maniera notevole anche le condizioni di flusso, che non sono state prese in considerazione nel corso dello studio.

2.2.1 Descrizione delle prove di polarizzazione potenziodinamica

Le prove di polarizzazione potenziodinamica vengono svolte, generalmente, per valutare la resistenza alla corrosione per pitting dei metalli e determinare il potenziale a cui un'eventuale zona di passivazione risulti stabile. La prova viene svolta seguendo le indicazioni della normativa ASTM G61-86 ⁽⁵⁾ che, sebbene specifica per acciai, leghe di nichel e cobalto, può restituire delle indicazioni di massima anche per le leghe di rame; a differenza di quanto prescritto dalla norma, non è stata svolta la "prova di ritorno", che servirebbe a conoscere il potenziale di ripassivazione, poichè le leghe di rame non presentano un intervallo di potenziale in cui uno strato passivante risulti stabile.

Lo scopo della prova è di determinare il potenziale e la rispettiva densità di corrente di corrosione (E_{corr} , i_{corr}), nonché altri potenziali e densità di corrente di corrosione notevoli dal grafico (E_L , i_L) ⁽⁶⁾ (cfr. §4.2). I risultati delle prove non hanno lo scopo di una correlazione quantitativa con le velocità di propagazione che possono essere osservate in condizioni di esercizio, ma piuttosto danno un'indicazione della suscettibilità della lega a fenomeni di corrosione localizzata, riscontrabile da un aumento repentino della corrente anodica.

Le prove sono state svolte sulla superficie interna del tubo. Sulle superfici da analizzare è stata ricavata una sezione di 1 cm² su cui svolgere effettivamente la prova; i provini (figura 2.31) sono stati dotati di una connessione elettrica e smaltati in maniera opportuna.



Figura 2.31 – *Provino per le prove di polarizzazione potenziodinamica.*

Il set-up sperimentale consiste nel connettere elettricamente, tramite un potenziostato, tre elettrodi immersi nella soluzione elettrolitica. I tre elettrodi sono:

- Working electrode (WE): il provino di riferimento;
- Counter electrode (CE): un filo di platino, necessario a chiudere il circuito;
- Reference electrode (RE): elettrodo standard al calomelano saturo, necessario per avere una scala a cui riferire i dati, e pertanto si avrà a che fare con valori di potenziale vs SCE; per le prove a temperatura diversa da quella ambiente è stato usato l'elettrodo all'argento cloruro ($\text{Ag} | \text{AgCl} | \text{sat KCl}$) e i valori ottenuti convertiti vs SCE ⁽⁶⁾, per avere un confronto migliore con i riscontri in letteratura.

In sintesi (figura 2.32 B), la prova consiste nell'applicare al WE un potenziale per mezzo del potenziostato ^(d), diverso da quello di equilibrio (E_{corr}), e si avrà pertanto un passaggio netto di cariche attraverso l'interfaccia dell'elettrodo. La corrente passa attraverso la soluzione di prova

e, attraverso il CE, ritorna all'esterno del WE; il valore di tale corrente viene restituito all'utente tramite un software. In queste condizioni il potenziostato misura anche la differenza di potenziale tra WE e RE, mentre non si ha passaggio di corrente attraverso il RE, che mantiene il suo potenziale fisso e noto (⁷). Durante la prova il potenziale applicato al WE cresce linearmente secondo gli input forniti dal software: nelle prove svolte il potenziale ha una crescita di circa 0.0005 V/s.

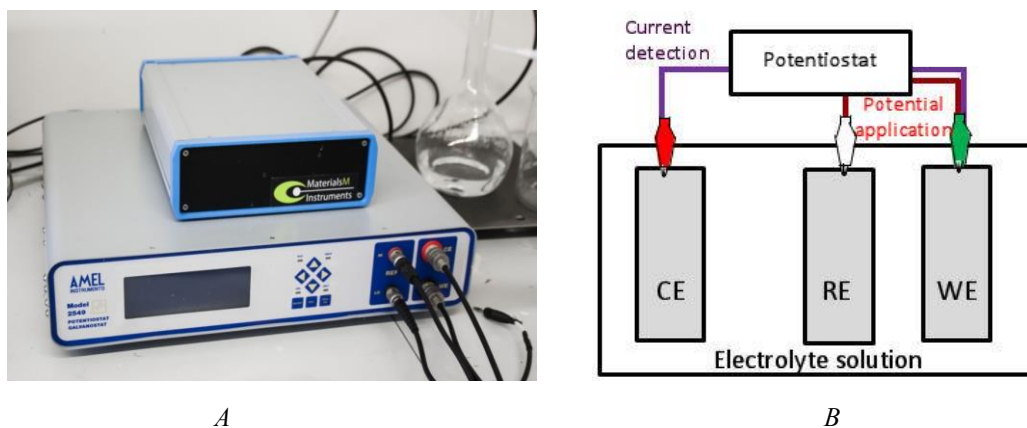


Figura 2.32 – Potenziostato (A) e schema della prova (B).

Prima dell'inizio della prova, e per ogni soluzione di prova, è necessario trovare i valori di potenziale a circuito aperto (*Open Circuit Voltage, OCV*), ovvero la differenza di potenziale tra WE e RE quando la corrente non passa attraverso il CE, che dovrà essere inserito nel software e sarà il potenziale di riferimento per la prova; il dato viene ottenuto tramite una prova della durata di circa 30 minuti sullo stesso setup sperimentale (figura 2.33).



Figura 2.33 – Setup sperimentale

Una volta ottenuto il valore di OCV, si inserisce il dato all'interno del software e si fa partire la prova di polarizzazione vera e propria, della durata di circa 50 minuti. Il grafico che il software restituisce permette di ricavare i valori dei potenziali e di densità di corrente notevoli.

Le prove svolte a temperature diverse da temperatura ambiente hanno richiesto l'impiego di un bagno termostatico (figura 2.34).



Figura 2.34 – *Bagno termostatico*

Esso consiste di una vasca riempita di acqua connessa ad un crogiolo in vetro: all'interno della vasca sono immerse delle resistenze elettriche che hanno la funzione di scaldare l'acqua alla temperatura necessaria che, per mezzo di una pompa, viene condotta al crogiolo. La soluzione di prova viene quindi versata nel crogiolo e la prova di polarizzazione può avere inizio quando la soluzione è alla temperatura corretta.

2.2.2 *Analisi ottiche*

Le analisi ottiche svolte sui provini hanno avuto finalità differenti: le analisi al microscopio ottico hanno avuto una finalità di indagine più grossolana, mentre le analisi allo stereoscopio hanno consentito di osservare nel dettaglio le superfici dei provini esposte alle prove, confrontarle con il provino non testato ed elaborare ipotesi riguardo la morfologia del fenomeno corrosivo.

L'impiego del microscopio ottico ha consentito di confrontare la grana cristallina del tubo prima e dopo trattamento termico, per confermare un effettivo ingrossamento della stessa. Inoltre, per il materiale come fornito è possibile notare che non esistono differenze sostanziali tra la sezione ortogonale del tubo e la parte interna di esso (cfr. figure 2.36 e 2.37). Per tutti i provini analizzati si è impiegato lo stesso attacco chimico descritto in § 2.1.1

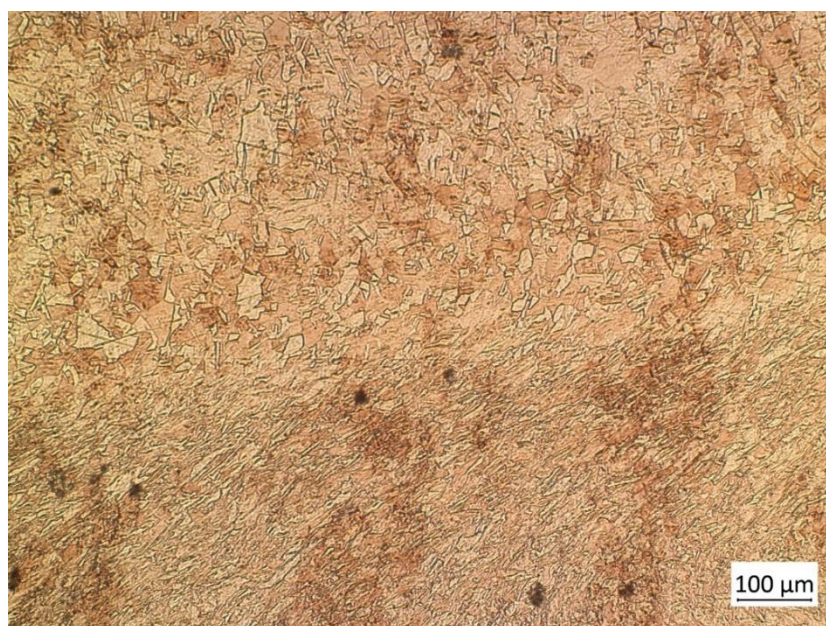


Figura 2.35 – Sezione ortogonale del materiale base del tubo, vista generale. La parte in basso dell'immagine, in cui la microstruttura è meno uniforme, corrisponde alla deformazione del tubo introdotta a causa delle lavorazioni meccaniche per ottenere il profilo alettato del tubo.



Figura 2.36 – Dettaglio della microstruttura della sezione ortogonale del tubo, zona interna non deformata.



Figura 2.37 – Dettaglio della microstruttura della sezione longitudinale, lato interno, del tubo.

Il trattamento termico eseguito sul materiale è consistito nel mantenere i provini a $T = 550\text{ °C}$ per due ore, con successivo raffreddamento ad aria. Il trattamento è sostanzialmente una ricottura⁽⁸⁾, il cui scopo è aumentare la dimensione della grana cristallina. L'indagine sulla corrosione è puramente qualitativa, poiché non si sono effettuate delle misurazioni atte ad evidenziare una qualche correlazione tra dimensione media della grana e proprietà di resistenza a corrosione.



Figura 2.38 – Microstruttura dopo trattamento termico, sezione ortogonale del tubo



Figura 2.39 – *Microstruttura dopo trattamento termico, sezione longitudinale del tubo*

Va evidenziato come nei provini trattati termicamente siano presenti (figura 2.38) dei bordi grano più piccoli e scuri in corrispondenza dei bordi del profilo alettato, attribuibili alla presenza di ossidi generati dal trattamento termico.

Le analisi allo stereoscopio hanno la finalità di osservare la morfologia delle superfici esposte alla prova di polarizzazione potenziodinamica e di effettuare dei confronti con la superficie non sottoposta a prova; in particolare, è possibile visualizzare la stratificazione di ossidi e cloruri superficiali. Ciò consente di fare delle ipotesi sullo sviluppo dei fenomeni corrosivi o sui meccanismi di funzionamento degli inibitori, o confermare quanto già presente in letteratura.

Capitolo 3

Prove di polarizzazione potenziodinamica: analisi dei risultati

Nel capitolo che segue si analizzeranno i risultati emersi dalle prove di polarizzazione potenziodinamica sul materiale base. La raccolta di tali dati è necessaria per avere un quadro generale del comportamento del rame a contatto con dei possibili fluidi di processo, avanzare delle ipotesi che, in accordo con quanto già presente in letteratura, motivino efficacemente le tendenze emerse (§ capitolo 4) ed elaborare delle possibili soluzioni al problema emerso, tenendo conto della realtà in cui esse potrebbero essere adoperate (§ capitolo 5).

3.1 Prove al variare della concentrazione di NaCl e temperatura

Le prove sono state svolte su campioni del materiale base così come fornito, con le modalità illustrate in § 2.2. Le prove sono state svolte in quattro diverse soluzioni, atti a simulare varie condizioni di aggressività dei fluidi di processo, coerentemente con quanto ci si potrebbe aspettare dalla pratica industriale. Le soluzioni sono:

- 0.5 g/L NaCl in H₂O (o 0.5% ponderale);
- 1.5 g/L NaCl in H₂O (o 1.5% ponderale);
- 3 g/L NaCl in H₂O (o 3% ponderale);
- 9 g/L NaCl in H₂O (o 9% ponderale).

Per avere un metro di paragone, una soluzione 3% NaCl può considerarsi una prima approssimazione di acqua marina.

Le prove a diversa temperatura sono state svolte per tenere conto delle varie condizioni di processo degli scambiatori poiché non sono note le condizioni in cui operano; se non diversamente specificato, i potenziali nei grafici sono riferiti a SCE.

Dai grafici ottenuti sono stati estrapolati per via grafica i seguenti valori notevoli:

- E_{corr} , potenziale di corrosione, potenziale di equilibrio delle reazioni di ossidazione e riduzione [V];
- i_{corr} , densità di corrente di corrosione, relativa all'equilibrio delle reazioni [A/cm²];

- E_L , potenziale oltre cui la densità di corrente risulta meno dipendente dalla tensione [V];
- i_L : densità di corrente limite, è relativa all'equilibrio dinamico tra la dissoluzione del metallo e la formazione di ossidi e cloruri [A/cm^2].

Nel capitolo 4 verranno illustrate nel dettaglio le motivazioni fisiche dietro la scelta di questi parametri.

3.1.1 Prove a $T = T_{amb}$

Le prove a temperatura ambiente sono state svolte con RE al calomelano saturo (SCE). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.1.

Tabella 3.1 – Valori di OCV per le prove a $T = T_{amb}$

% NaCl	OCV [mV]
0.5	- 406
1.5	- 458
3	- 462
9	- 534

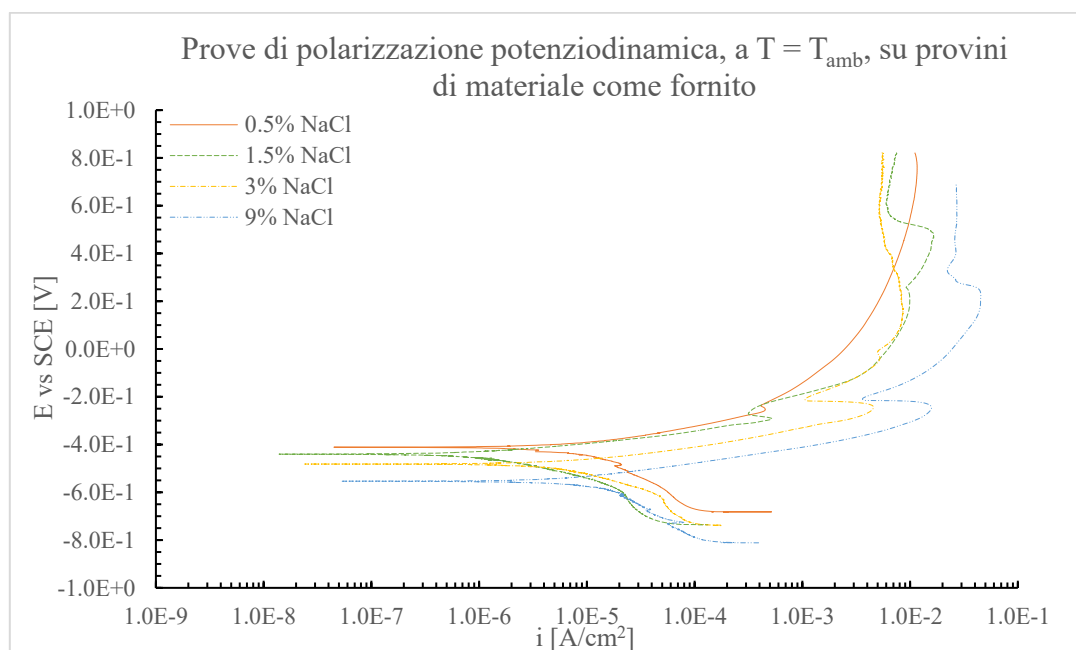


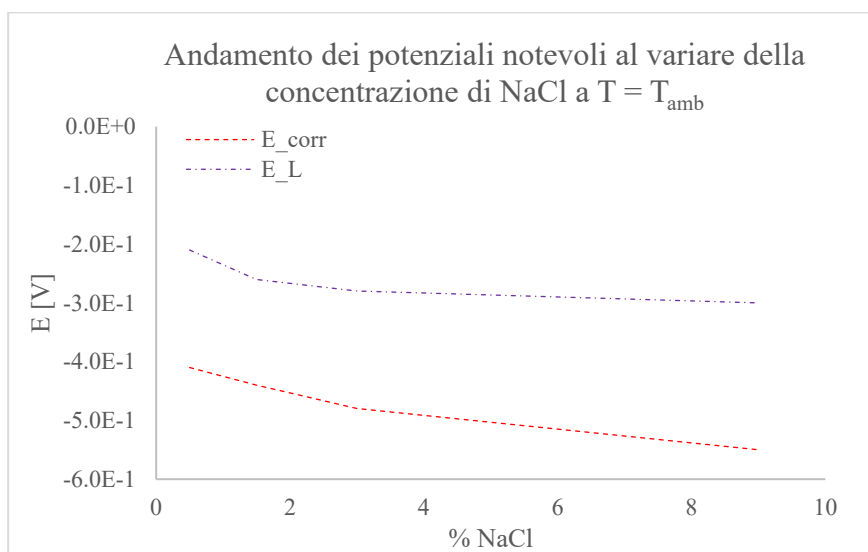
Figura 3.1 - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = T_{amb}$, su provini di materiale come fornito.

La figura 3.1 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale come fornito, a $T = T_{amb}$, al variare della soluzione di prova; la tabella 3.2 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

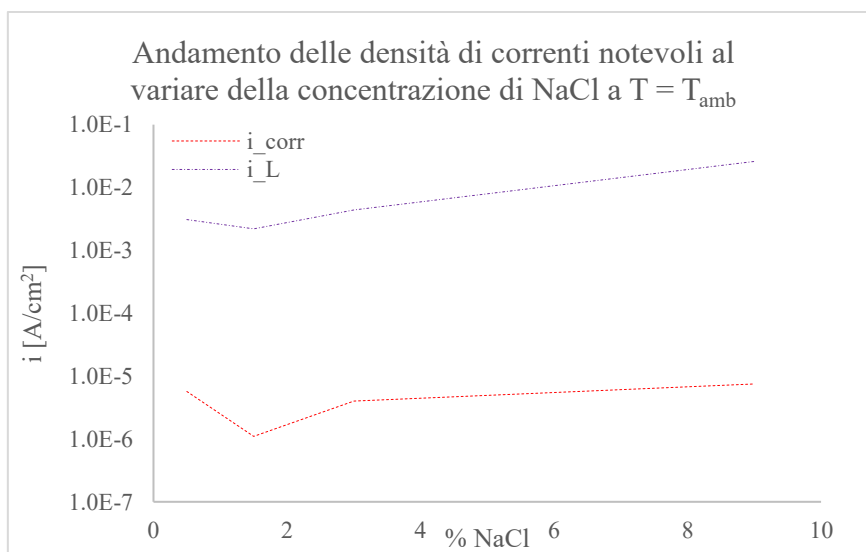
Tabella 3.2 – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = T_{amb}$

%NaCl	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]	E_L [V]	i_L [A/cm ²]
0.5	-4.10E-01	5.70E-06	-2.10E-01	3.10E-03
1.5	-4.40E-01	1.10E-06	-2.60E-01	2.20E-03
3	-4.80E-01	4.00E-06	-2.80E-01	4.40E-03
9	-5.50E-01	7.50E-06	-3.00E-01	2.60E-02

I grafici in figura 3.2 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.2 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare della concentrazione di NaCl, per $T = T_{amb}$

I grafici mostrano come le tensioni tendano a diminuire all'aumentare della concentrazione di NaCl, mentre le densità di corrente tendano ad aumentare.

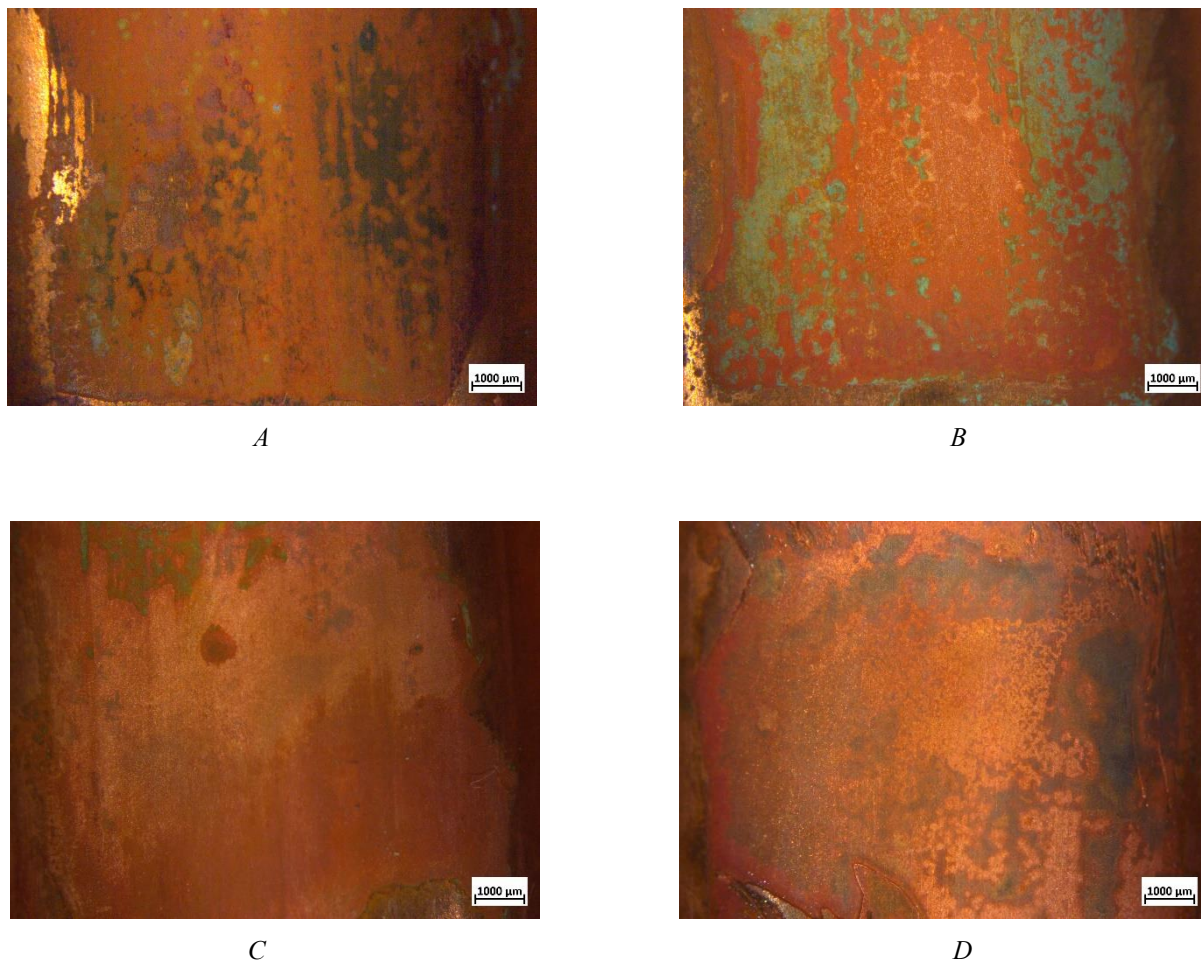


Figura 3.3 – Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale come fornito, campioni a 0.5% NaCl (A), 1.5% NaCl (B), 3% NaCl (C) e 9% NaCl (D) a $T = T_{amb}$.

Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.3) sembra che i prodotti di corrosione varino al variare della concentrazione di NaCl; inoltre, i fenomeni di corrosione per pitting appaiono più accentuati all'aumentare della concentrazione di NaCl, in accordo con l'aumento delle densità di corrente riscontrato.

3.1.2 Prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono state svolte con RE argento cloruro (Ag/AgCl/sat KCl). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.3 e sono riferiti a RE; i grafici delle prove di polarizzazione sono invece riferiti a SCE, secondo opportuna conversione (⁶, *table X2.1*).

Tabella 3.3 – Valori di OCV per le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

% NaCl	OCV [mV]
0.5	- 353
1.5	- 398
3	- 442
9	- 505

La figura 3.4 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale come fornito, a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, al variare della soluzione di prova; la tabella 3.4 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

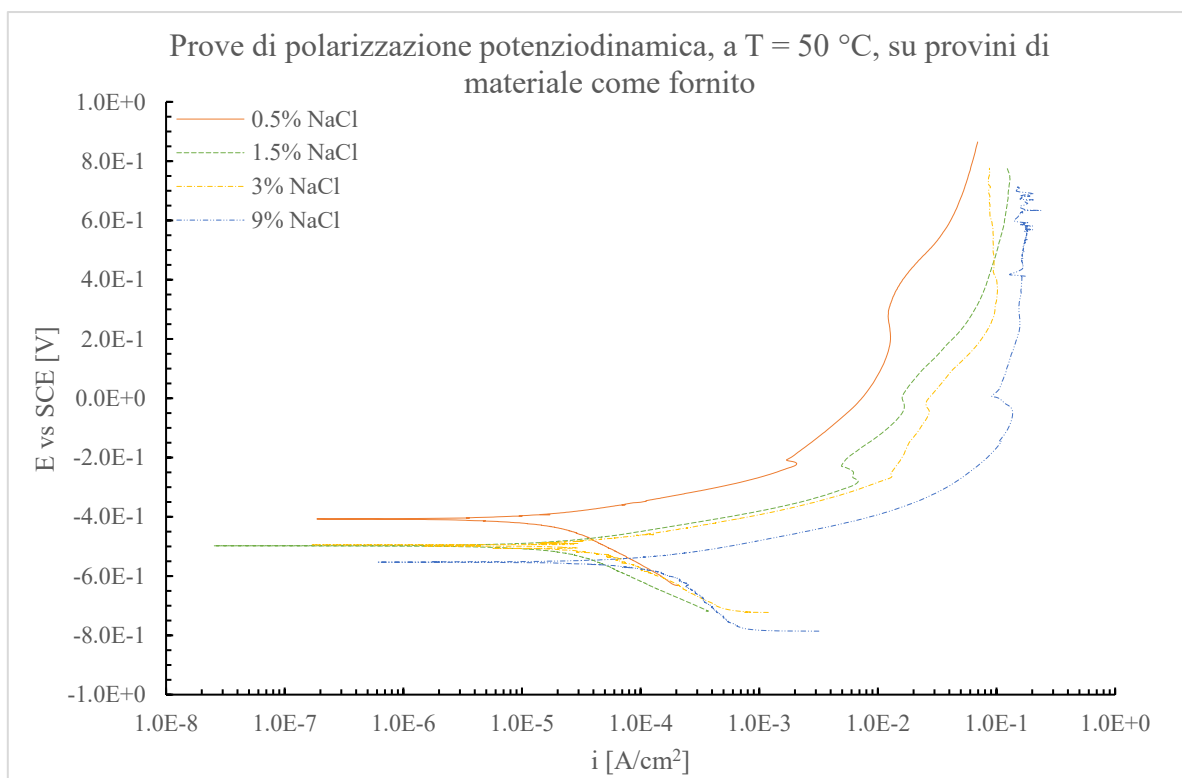
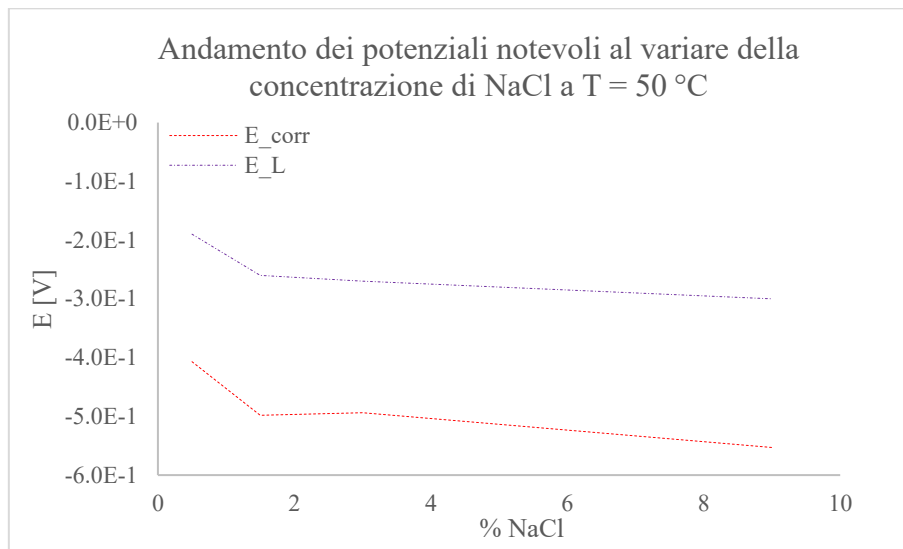


Figura 3.4 - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, su provini di materiale come fornito.

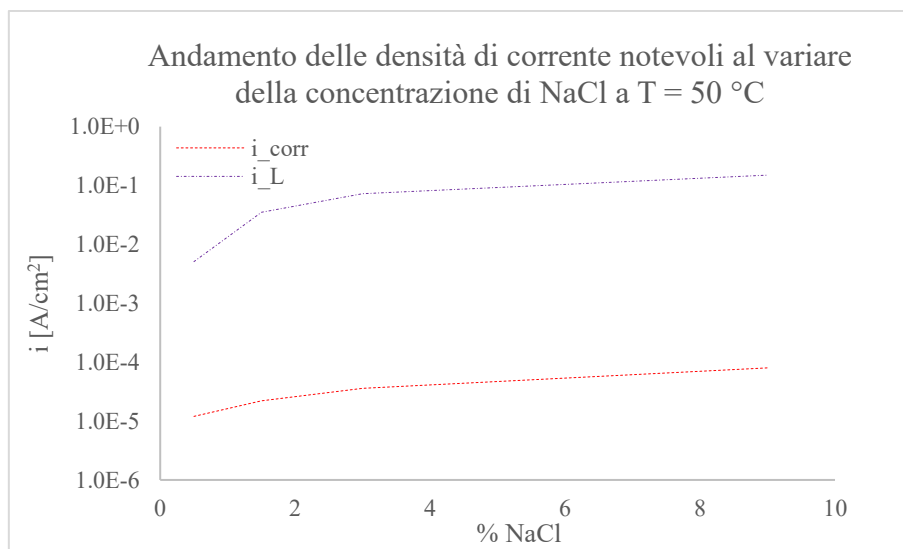
Tabella 3.4 – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

%NaCl	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm^2]	E_L [V]	i_L [A/cm^2]
0.5	-4.07E-01	1.20E-05	-1.90E-01	5.10E-03
1.5	-4.98E-01	2.20E-05	-2.60E-01	3.50E-02
3	-4.94E-01	3.60E-05	-2.70E-01	7.30E-02
9	-5.53E-01	8.00E-05	-3.00E-01	1.50E-01

I grafici in figura 3.5 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.5 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare della concentrazione di NaCl, per $T = 50$ °C.

I grafici mostrano come le tensioni tendano a diminuire all'aumentare della concentrazione di NaCl, mentre le densità di corrente tendano ad aumentare.

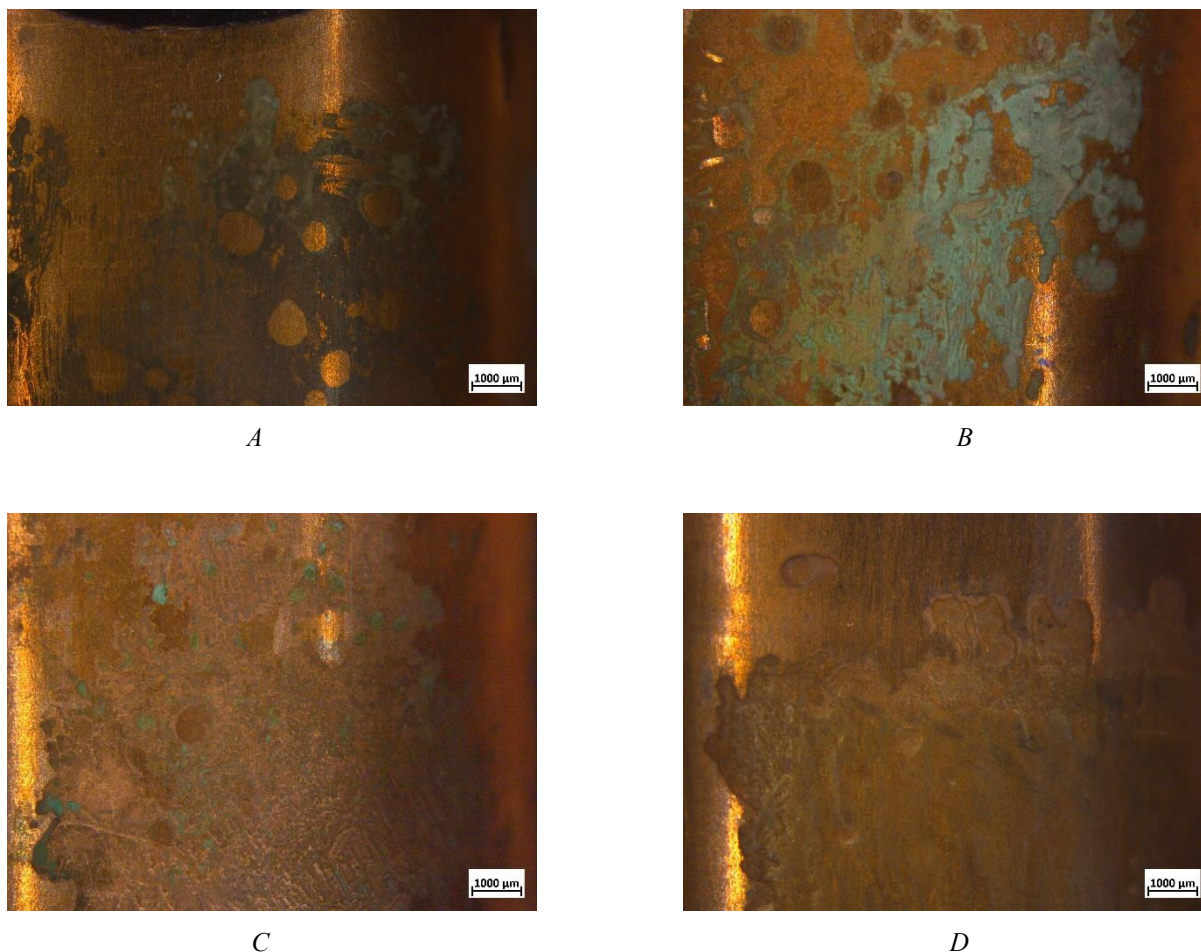


Figura 3.6 – Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale come fornito, campioni a 0.5% NaCl (A), 1.5% NaCl (B), 3% NaCl (C) e 9% NaCl (D) a $T = 50\text{ °C}$.

Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.6) sembra che i prodotti di corrosione varino al variare della concentrazione di NaCl; inoltre, i fenomeni di corrosione generalizzata appaiono più accentuati all'aumentare della concentrazione di NaCl, in accordo con l'aumento delle densità di corrente riscontrato.

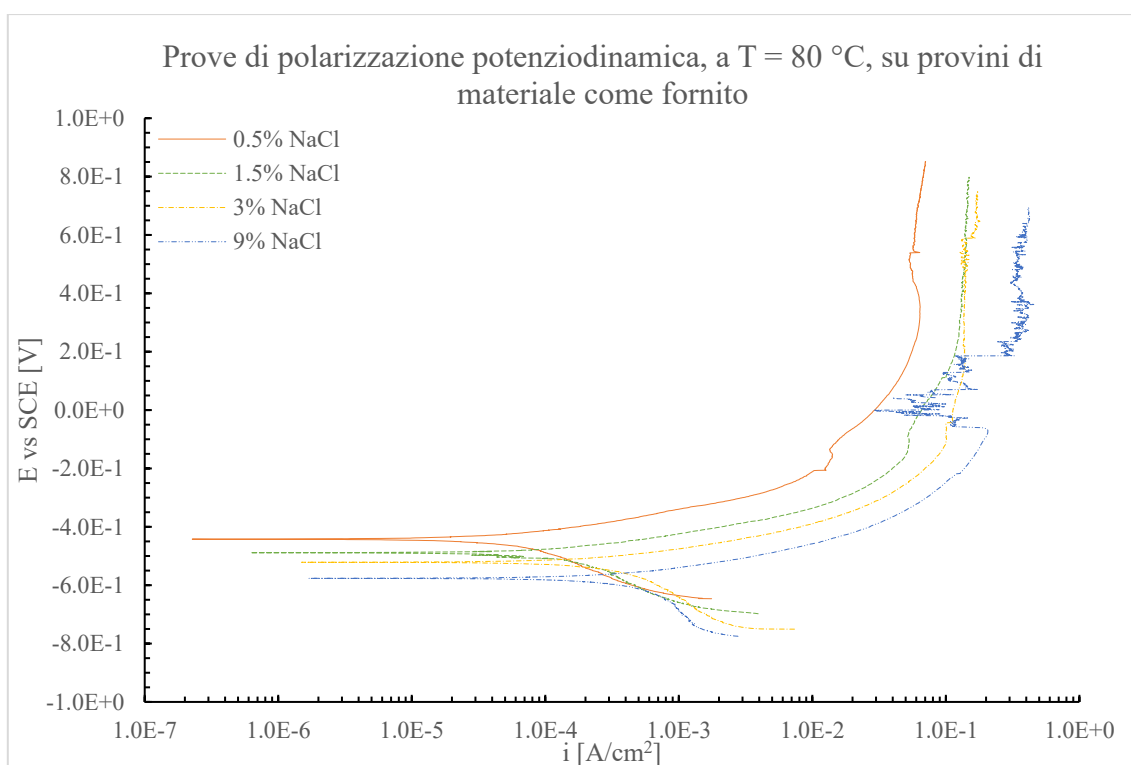
3.1.3 Prove a $T = 80\text{ °C}$

Le prove a $T = 80\text{ °C}$ sono state svolte con RE argento cloruro (Ag/AgCl/sat KCl). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.5 e sono riferiti a RE; i grafici delle prove di polarizzazione sono invece riferiti a SCE, secondo opportuna conversione (⁶, *table X2.1*).

Tabella 3.5 – Valori di OCV per le prove a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

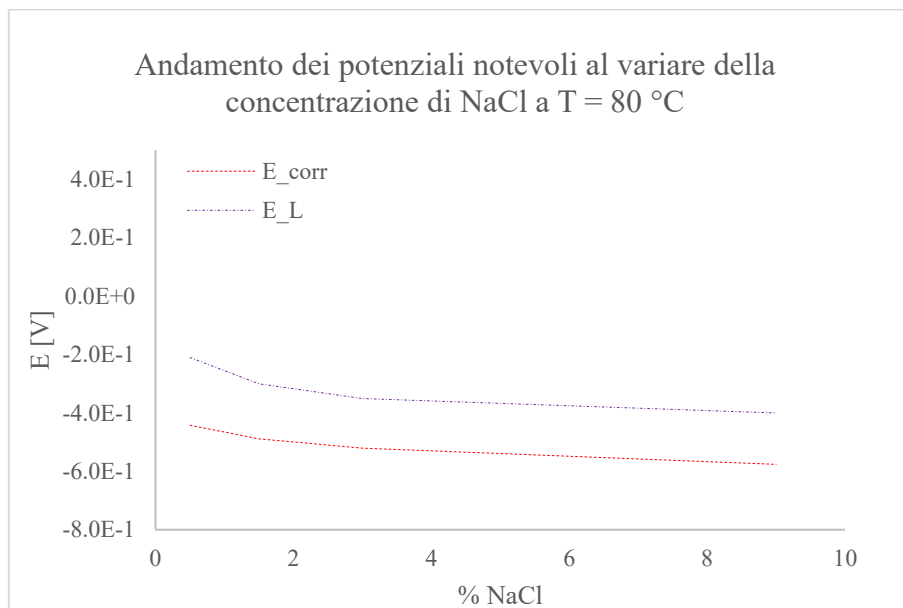
% NaCl	OCV [mV]
0.5	- 366
1.5	- 420
3	- 470
9	- 525

La figura 3.7 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale come fornito, a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, al variare della soluzione di prova; la tabella 3.6 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

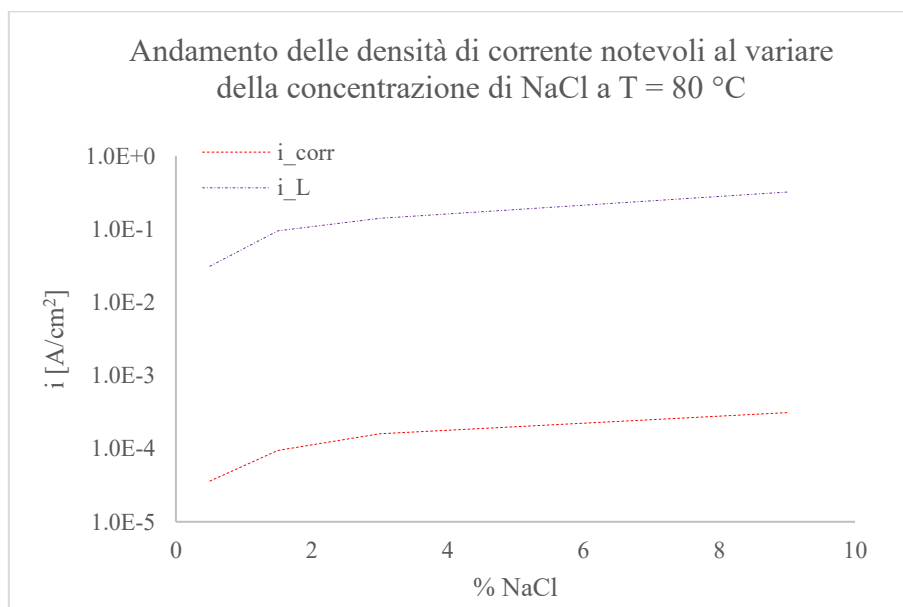
**Figura 3.7** - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = 80^{\circ}\text{C}$, su provini di materiale come fornito.**Tabella 3.6** – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

%NaCl	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm^2]	E_L [V]	i_L [A/cm^2]
0.5	-4.42E-01	3.60E-05	-2.10E-01	3.10E-02
1.5	-4.89E-01	9.40E-05	-3.00E-01	9.50E-02
3	-5.21E-01	1.60E-04	-3.50E-01	1.40E-01
9	-5.76E-01	3.10E-04	-4.00E-01	3.20E-01

I grafici in figura 3.8 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.8 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare della concentrazione di NaCl, per T = 80 °C.

I grafici mostrano come le tensioni tendano a diminuire all'aumentare della concentrazione di NaCl, mentre le densità di corrente tendano ad aumentare.

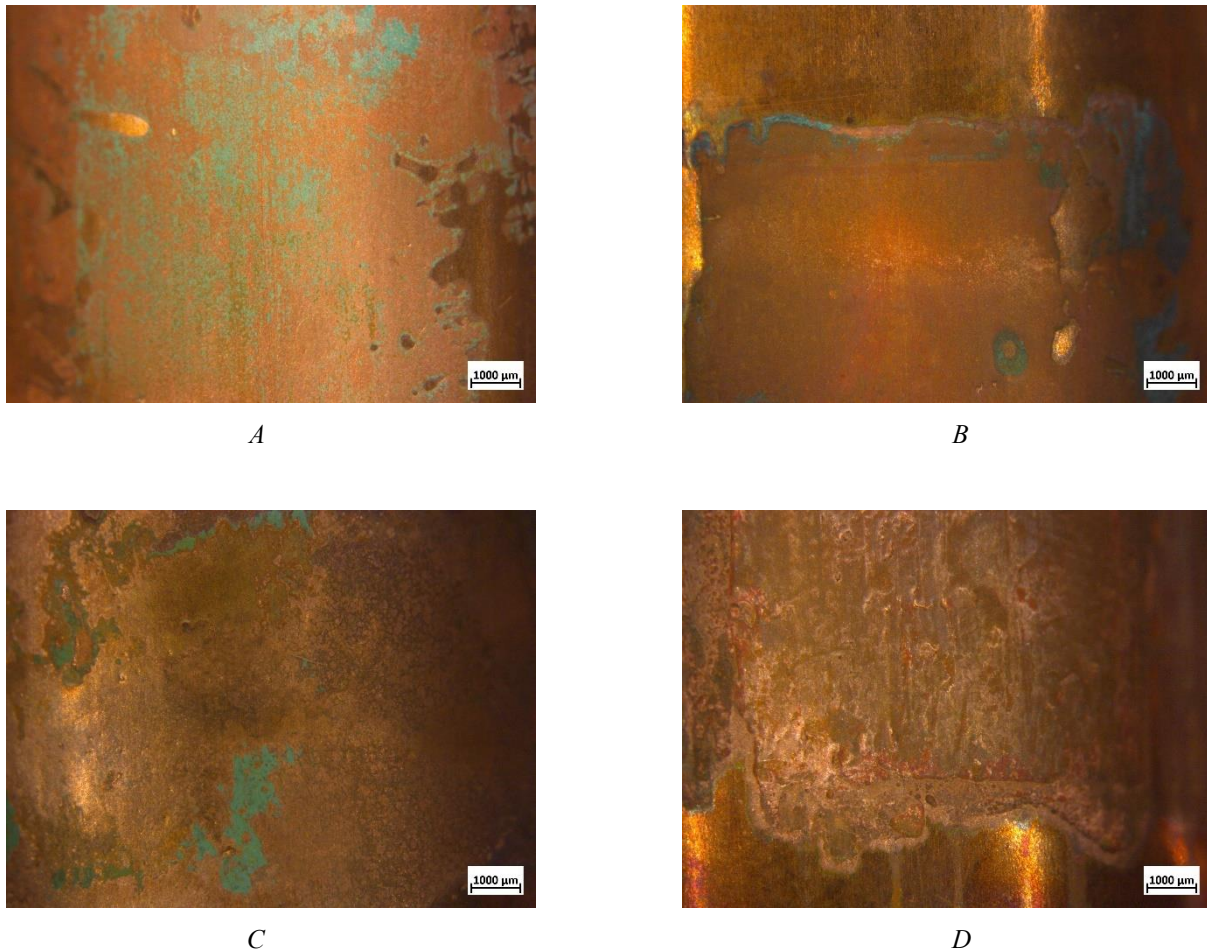
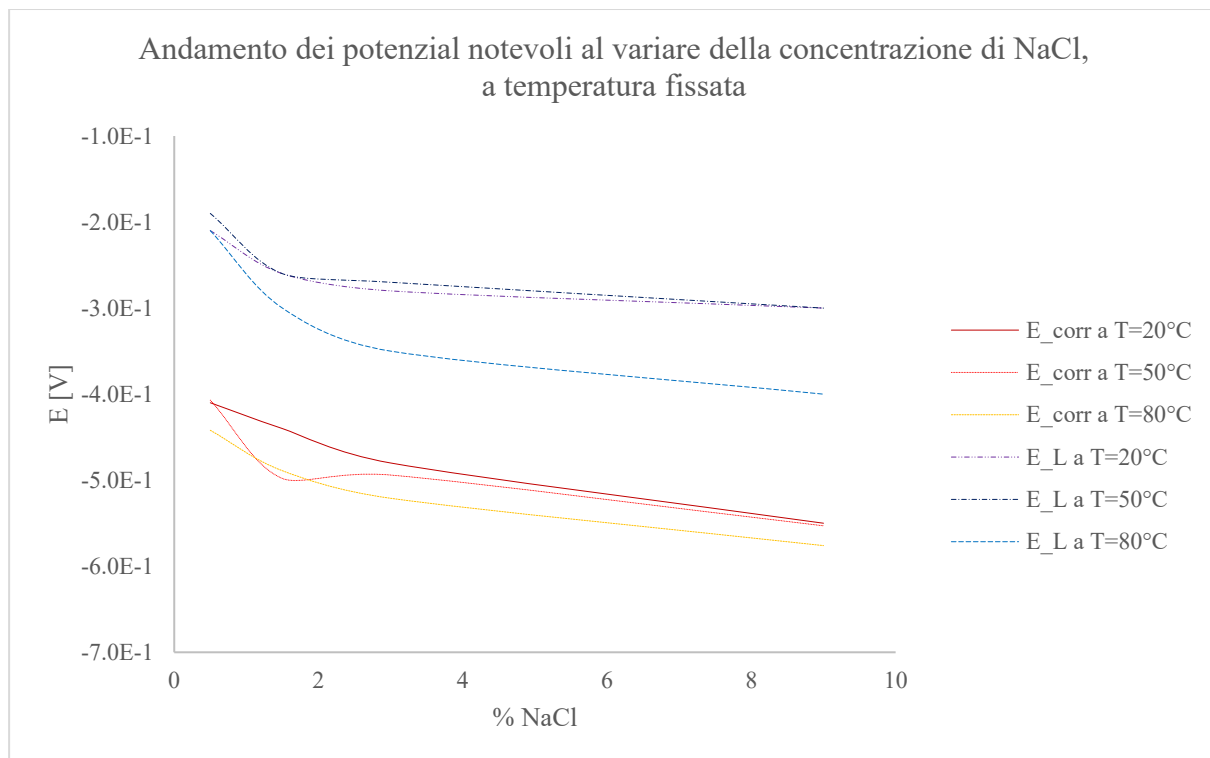


Figura 3.9 – Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale come fornito, campioni a 0.5% NaCl (A), 1.5% NaCl (B), 3% NaCl (C) e 9% NaCl (D) a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

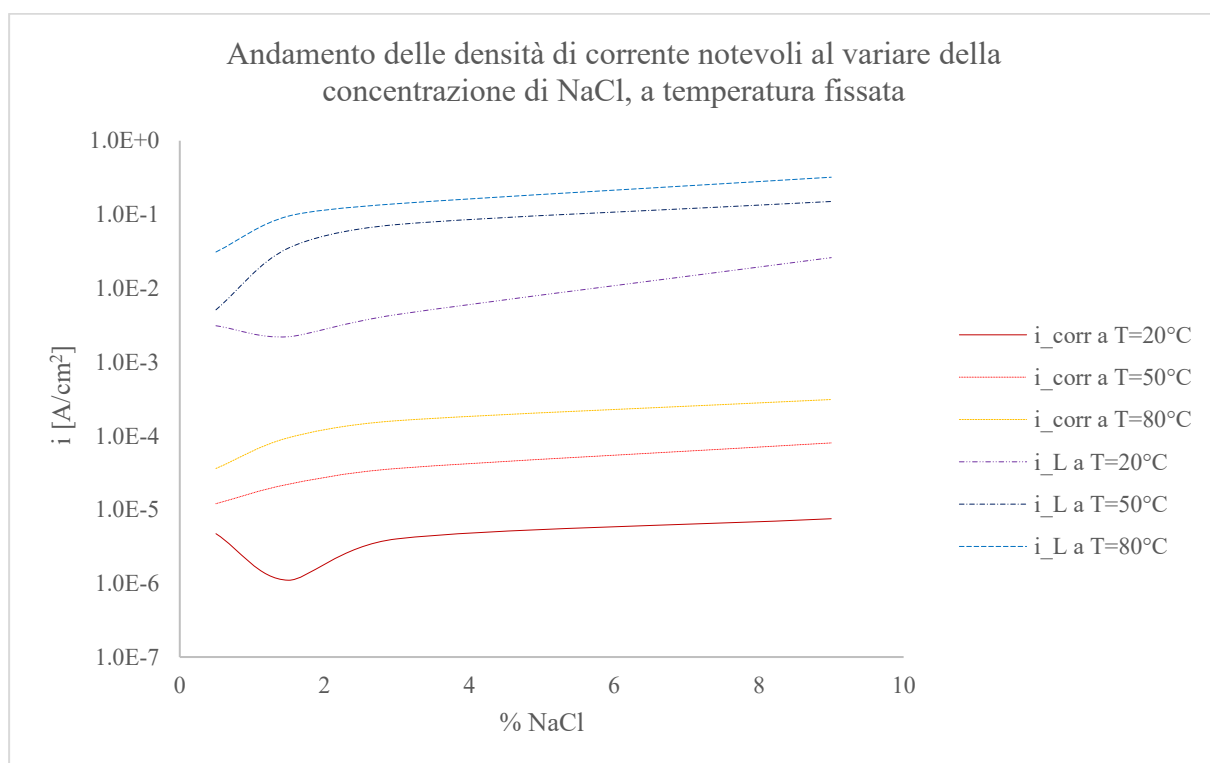
Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.9) sembra che i prodotti di corrosione non differiscano di troppo al variare della concentrazione di NaCl; inoltre, i fenomeni di corrosione generalizzata e di pitting appaiono più accentuati all'aumentare della concentrazione di NaCl, in accordo con l'aumento delle densità di corrente riscontato.

3.1.4 Comparazione dei risultati

I grafici in figura 3.10 e 3.11 mettono insieme i dati dei paragrafi precedenti (§ 3.1.1, 3.1.2 e 3.1.3); a T_{amb} viene attribuito il valore arbitrario di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, in accordo con quanto misurato del termometro interno del potenziostato. Nel complesso, valori ottenuti possono considerarsi abbastanza omogenei per quanto riguarda le tensioni, mentre i valori di densità di corrente sono più suscettibili all'aumentare della temperatura, il che è giustificabile con un aumento della velocità delle reazioni di corrosione. Interessante notare una diminuzione accentuata di E_L a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, sebbene la densità di corrente i_L non presenti lo stesso comportamento.



A



B

Figura 3.10 – Comparazione dei risultati delle prove, al variare della concentrazione di NaCl e parametriche nella temperatura, tensione (A) e densità di corrente (B)

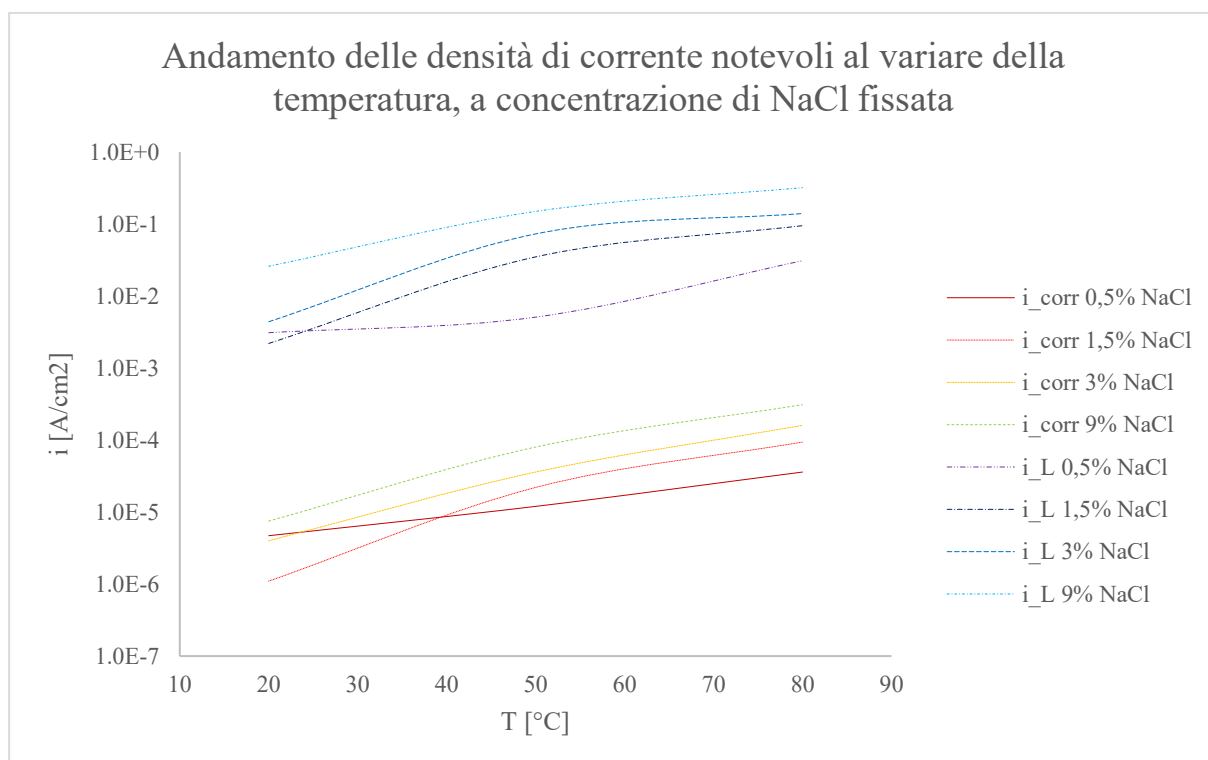
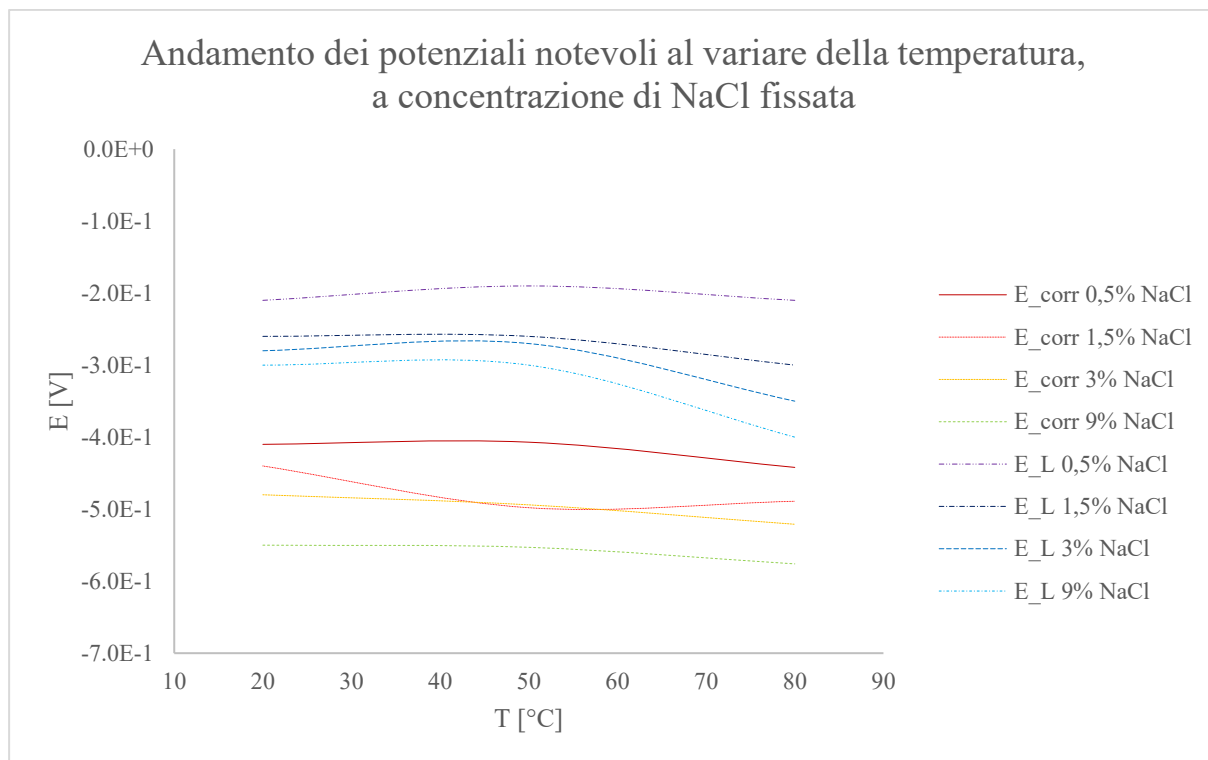


Figura 3.11 – Comparazione dei risultati delle prove, al variare della temperatura e parametriche nella concentrazione di NaCl, tensione (A) e densità di corrente (B)

Dai grafici 3.11 appare più evidente la dipendenza dei fenomeni dalla temperatura: si può evidenziare una generale tendenza, all'aumentare della temperatura, a diminuire delle tensioni, mentre i valori delle densità di corrente aumentano; l'aumentare della concentrazione di NaCl amplifica i fenomeni evidenziati.

3.2 Prove al variare di concentrazione di NaCl e temperatura, a seguito di trattamento termico

Le prove sono state svolte con soluzioni di prova analoghe a quelle descritte in § 3.1. Le prove di polarizzazione a seguito di trattamento termico hanno lo scopo di ricercare un'eventuale influenza dell'ingrossamento della grana cristallina sulle proprietà a corrosione. Lo studio si focalizza sull'aver un'indicazione di massima riguardo quest'aspetto, pertanto non si sono ricercate delle correlazioni approfondite tra dimensione della grana cristallina e resistenza a corrosione, ma più un'indicazione di massima per eventuali analisi future.

3.2.1 Prove a $T = T_{amb}$

Le prove a temperatura ambiente sono state svolte con RE al calomelano saturo (SCE). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.7.

Tabella 3.7 – Valori di OCV per le prove a $T = T_{amb}$, provini trattati termicamente.

% NaCl	OCV [mV]
0.5	- 405
1.5	- 475
3	- 498
9	- 555

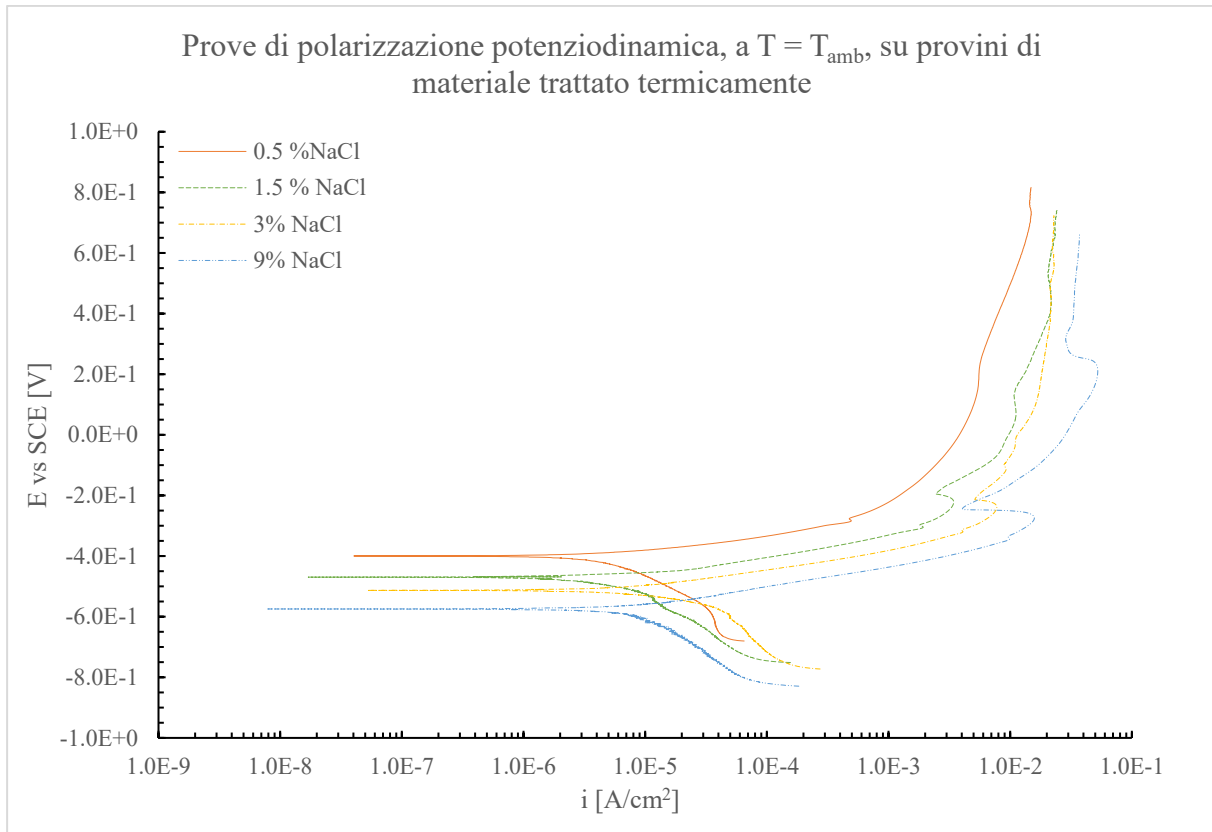


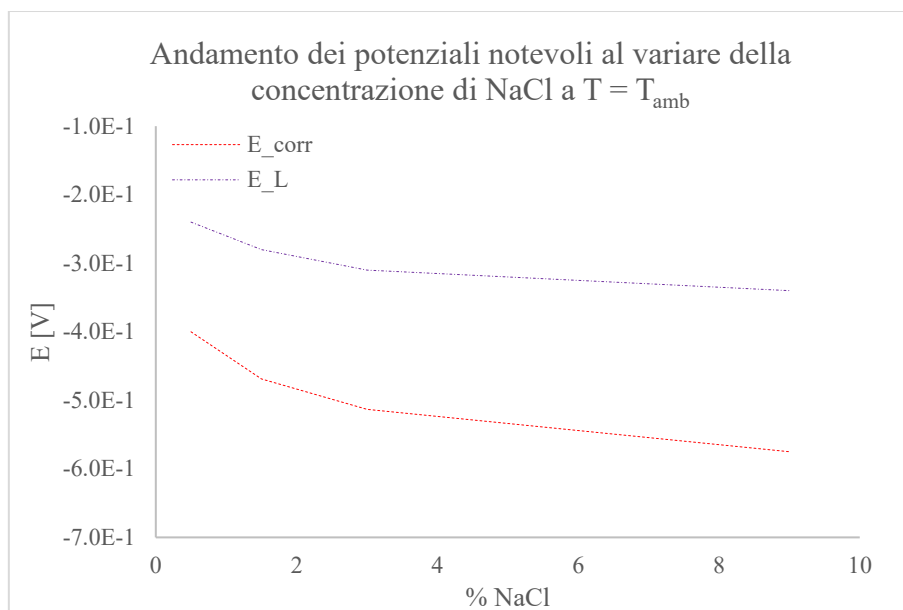
Figura 3.12 - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = T_{amb}$, su provini di materiale trattato termicamente.

La figura 3.12 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale trattato termicamente, a $T = T_{amb}$, al variare della soluzione di prova; la tabella 3.8 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

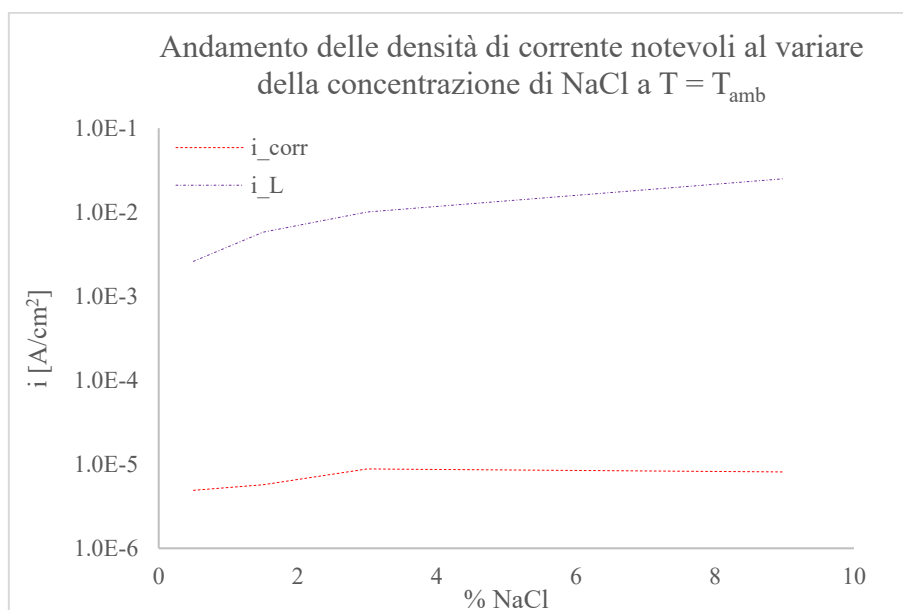
Tabella 3.8 – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = T_{amb}$ di provini trattati termicamente

%NaCl	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm^2]	E_L [V]	i_L [A/cm^2]
0.5	-4.00E-01	4.90E-06	-2.40E-01	2.60E-03
1.5	-4.69E-01	5.70E-06	-2.80E-01	5.80E-03
3	-5.13E-01	8.80E-06	-3.10E-01	1.00E-02
9	-5.75E-01	8.10E-06	-3.40E-01	2.50E-02

I grafici in figura 3.13 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.13 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare della concentrazione di NaCl, per $T = T_{amb}$ e provini trattati termicamente.

I grafici mostrano come le tensioni tendano a diminuire all'aumentare della concentrazione di NaCl, mentre le densità di corrente tendano ad aumentare. Da notare come la variazione di i_{corr} risulti meno marcata rispetto alle prove precedenti.

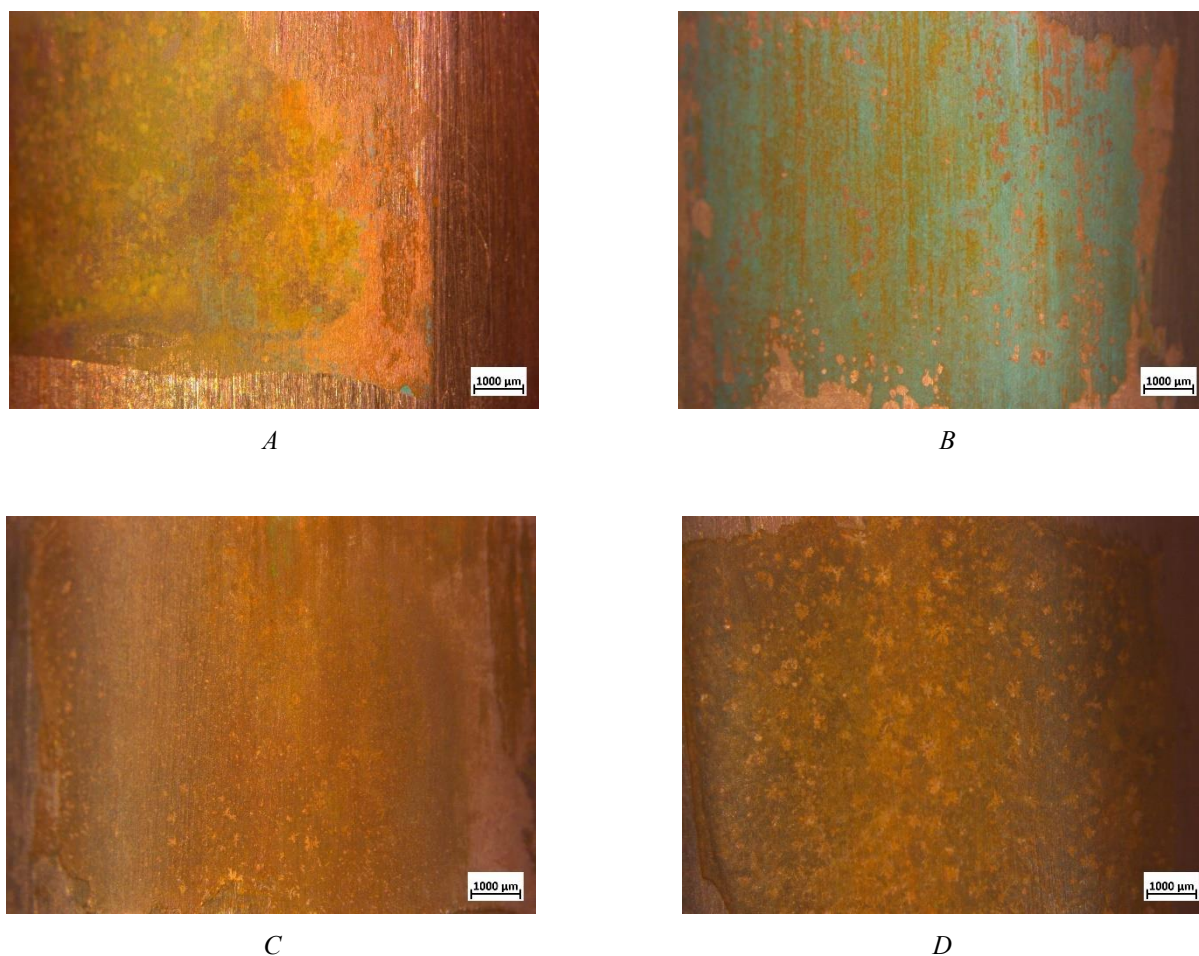


Figura 3.14 – Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale trattato termicamente, campioni a 0.5% NaCl (A), 1.5% NaCl (B), 3% NaCl (C) e 9% NaCl (D) a $T = T_{amb}$.

Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.14) sembra che i prodotti di corrosione varino al variare della concentrazione di NaCl; inoltre, i fenomeni di corrosione per pitting appaiono più accentuati all'aumentare della concentrazione di NaCl, in accordo con l'aumento delle densità di corrente riscontrato. Infine, si può notare una stratificazione degli strati di ossidi e cloruri più evidente all'aumentare della concentrazione di NaCl (figura 3.14 D).

3.2.2 Prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono state svolte con RE argento cloruro (Ag/AgCl/sat KCl). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.5 e sono riferiti a RE; i grafici delle prove di polarizzazione sono invece riferiti a SCE, secondo opportuna conversione (⁶, table X2.1).

Tabella 3.9 – Valori di OCV per le prove a $T = 50^{\circ}\text{C}$, provini trattati termicamente.

% NaCl	OCV [mV]
0.5	- 336
1.5	- 422
3	- 438
9	- 488

La figura 3.15 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale trattato termicamente, a $T = 50^{\circ}\text{C}$, al variare della soluzione di prova; la tabella 3.10 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

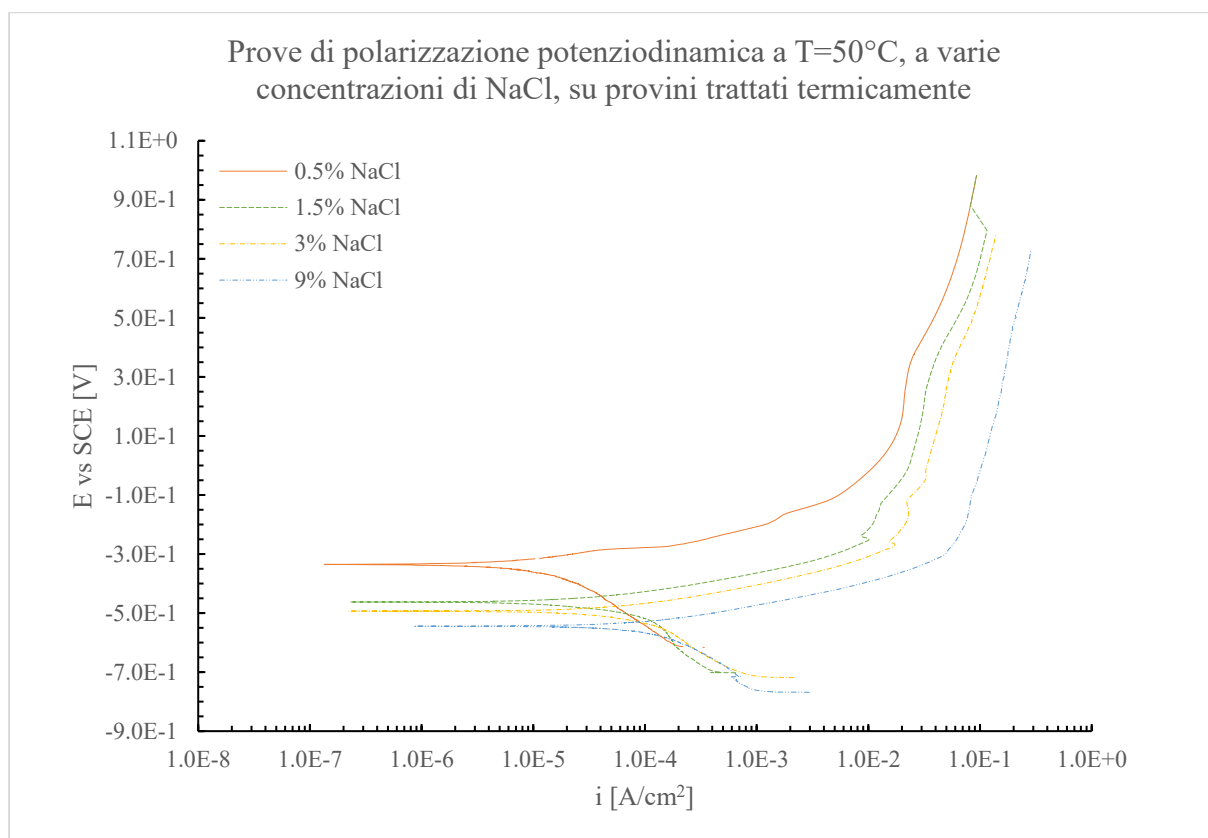
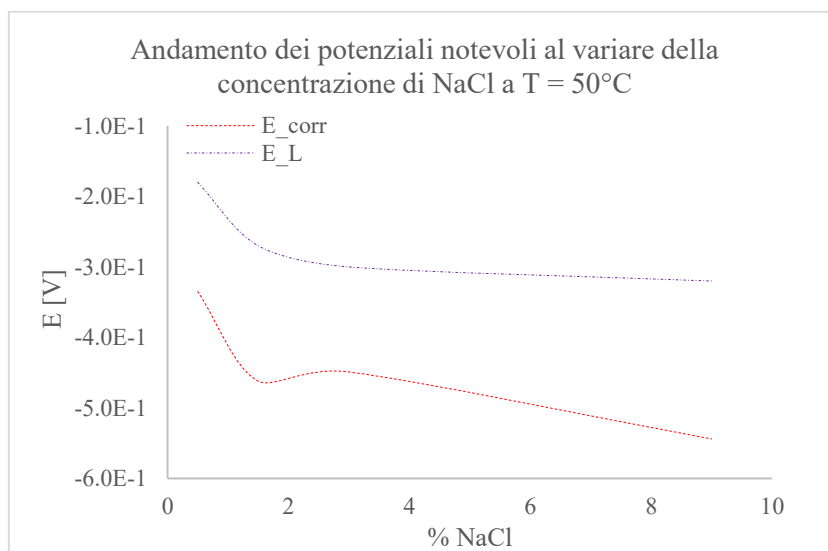


Figura 3.15 - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = 50^{\circ}\text{C}$, su provini di materiale trattato termicamente.

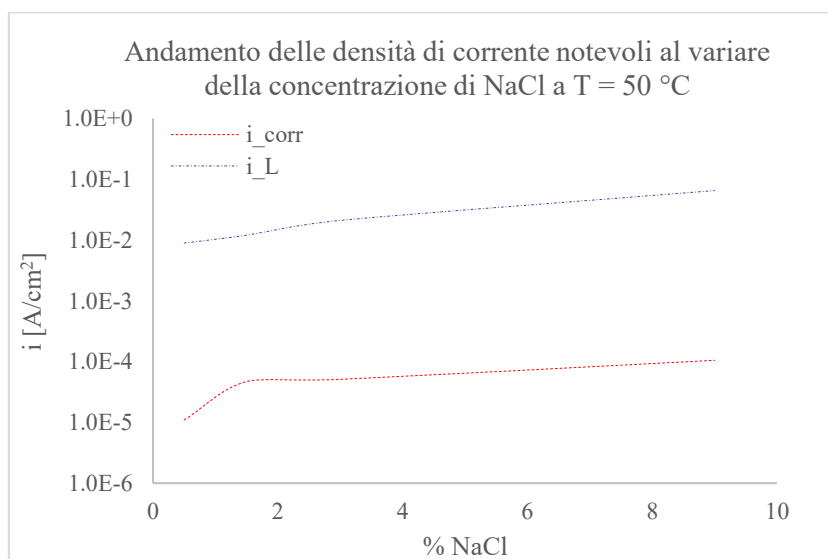
Tabella 3.10 – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ di provini trattati termicamente

%NaCl	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]	E_L [V]	i_L [A/cm ²]
0.5	-3.35E-01	1.10E-05	-1.80E-01	8.90E-03
1.5	-4.62E-01	4.70E-05	-2.70E-01	1.20E-02
3	-4.49E-01	5.10E-05	-3.00E-01	2.10E-02
9	-5.44E-01	1.05E-04	-3.20E-01	6.50E-02

I grafici in figura 3.16 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.16 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare della concentrazione di NaCl, per $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e provini trattati termicamente.

I grafici mostrano come le tensioni tendano a diminuire all'aumentare della concentrazione di NaCl, mentre le densità di corrente tendano ad aumentare.

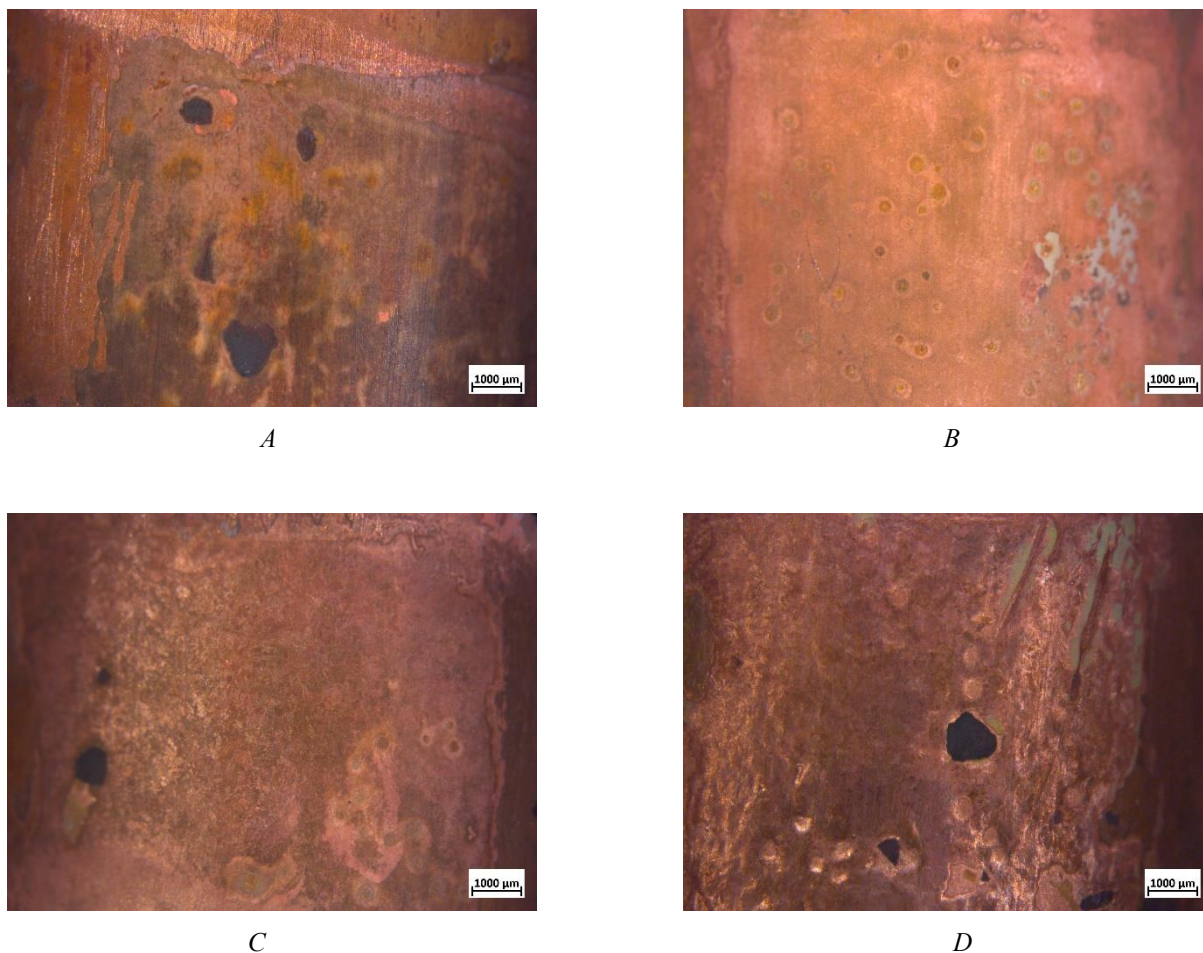


Figura 3.17 – Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale trattato termicamente, campioni a 0.5% NaCl (A), 1.5% NaCl (B), 3% NaCl (C) e 9% NaCl (D) a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.17) sembra che i prodotti di corrosione varino al variare della concentrazione di NaCl; inoltre, i fenomeni di corrosione generalizzata e pitting appaiono più accentuati all'aumentare della concentrazione di NaCl, in accordo con l'aumento delle densità di corrente riscontrato. Infine, si può notare una stratificazione degli strati di ossidi e cloruri più evidente all'aumentare della concentrazione di NaCl (figura 3.17 B, C).

3.2.3 Prove a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$

Le prove a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono state svolte con RE argento cloruro (Ag/AgCl/sat KCl). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.5 e sono riferiti a RE; i grafici delle prove di polarizzazione sono invece riferiti a SCE, secondo opportuna conversione (⁶, table X2.1).

Tabella 3.11 – Valori di OCV per le prove a $T = T_{amb}$

% NaCl	OCV [mV]
0.5	- 366
1.5	- 419
3	- 454
9	- 500

La figura 3.18 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale trattato termicamente, a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, al variare della soluzione di prova; la tabella 3.12 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

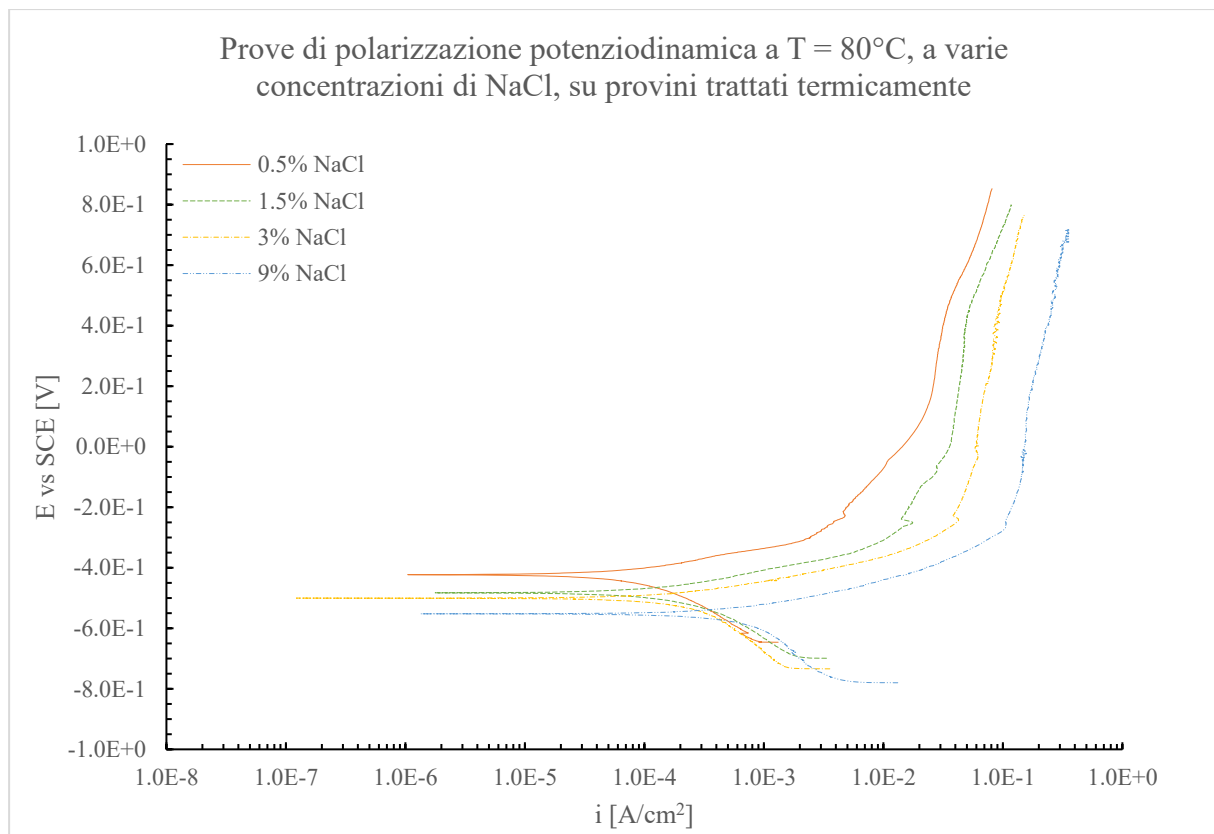
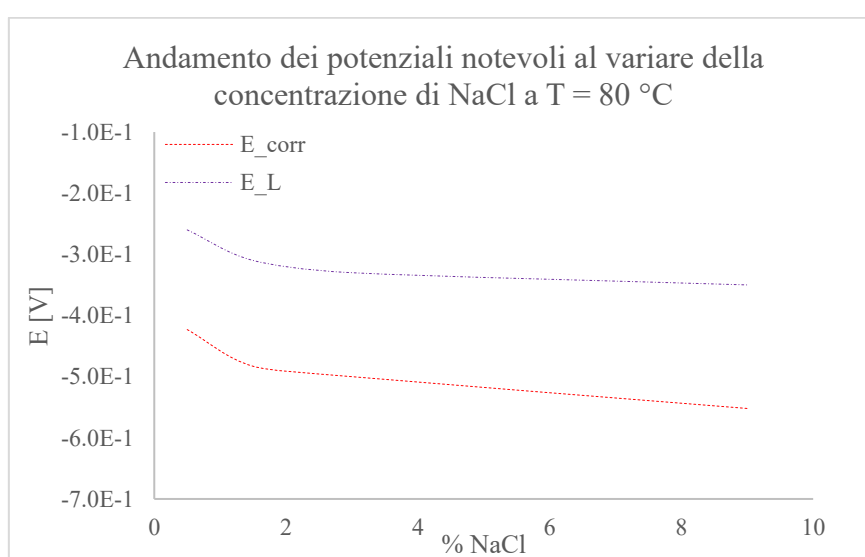


Figura 3.18 - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$, su provini di materiale trattato termicamente.

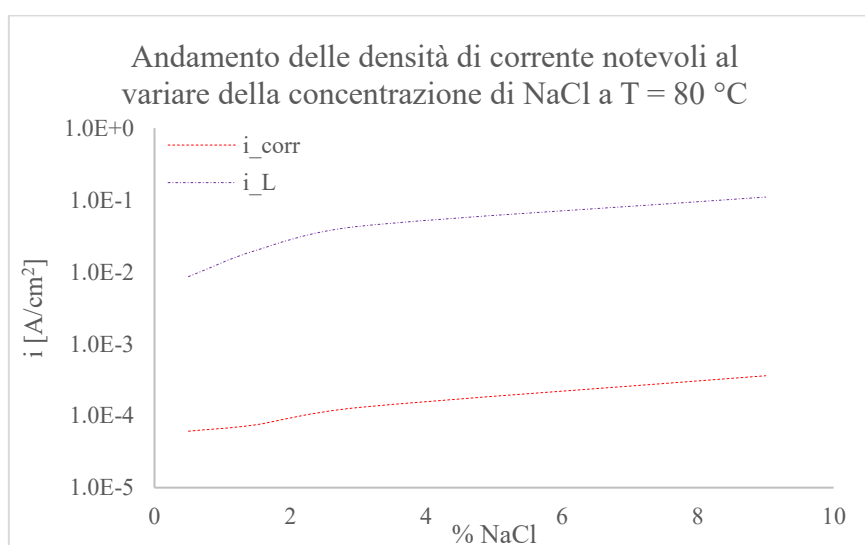
Tabella 3.12 – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ di provini trattati termicamente

%NaCl	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]	E_L [V]	i_L [A/cm ²]
0.5	-4.23E-01	6.10E-05	-2.60E-01	8.60E-03
1.5	-4.83E-01	7.50E-05	-3.10E-01	2.00E-02
3	-5.00E-01	1.30E-04	-3.30E-01	4.30E-02
9	-5.52E-01	3.60E-04	-3.50E-01	1.10E-01

I grafici in figura 3.19 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.19 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare della concentrazione di NaCl, per $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$ e provini trattati termicamente.

I grafici mostrano come le tensioni tendano a diminuire all'aumentare della concentrazione di NaCl, mentre le densità di corrente tendano ad aumentare.

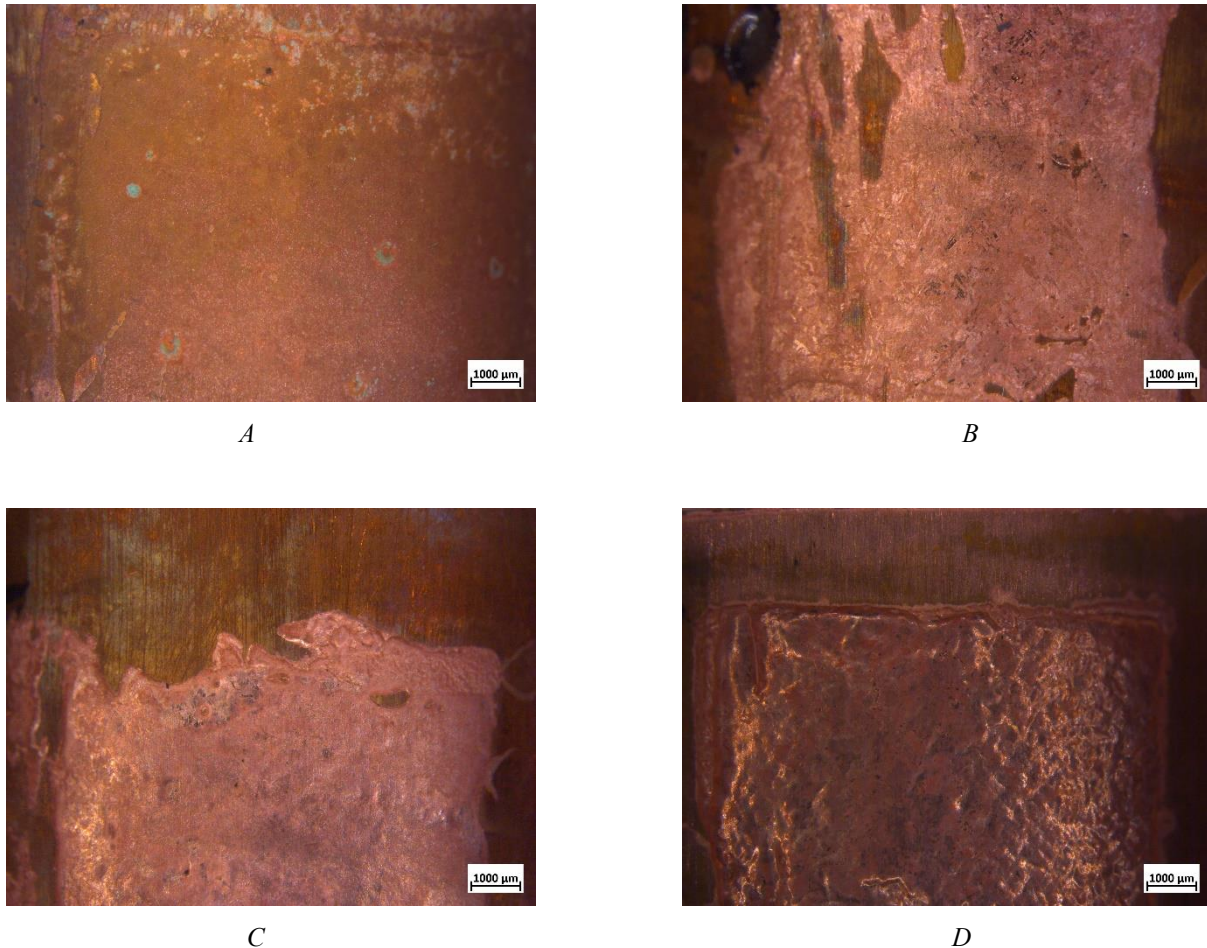
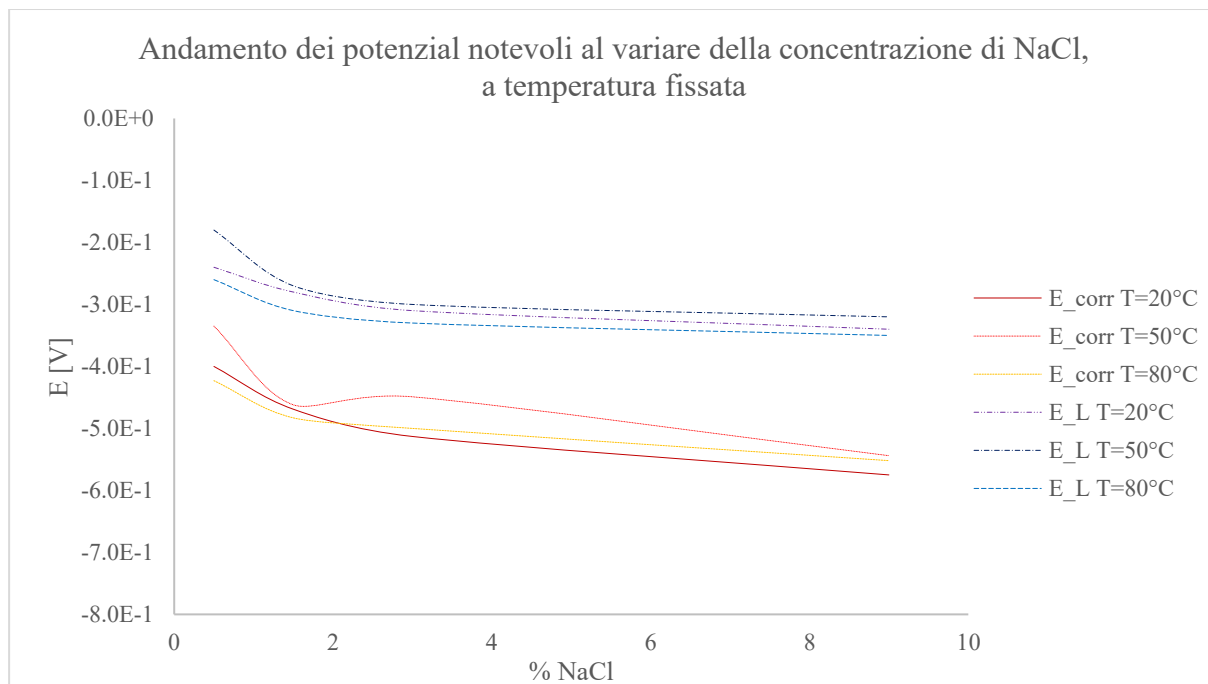


Figura 3.20 – Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale trattato termicamente, campioni a 0.5% NaCl (A), 1.5% NaCl (B), 3% NaCl (C) e 9% NaCl (D) a $T = 80$ °C.

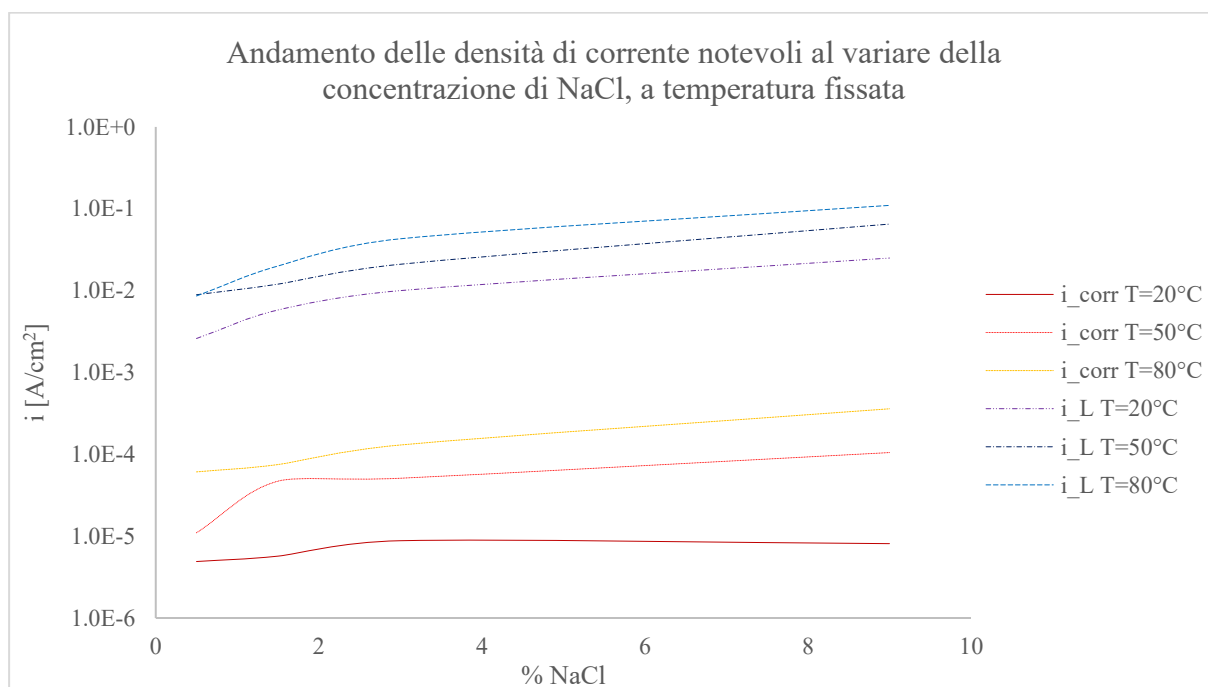
Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.20) sembra che i prodotti di corrosione (ossidi, cloruri) siano quasi del tutto assenti. I fenomeni di corrosione generalizzata e pitting appaiono più accentuati all'aumentare della concentrazione di NaCl, in accordo con l'aumento delle densità di corrente riscontrato.

3.2.4 Comparazione dei risultati

I grafici in figura 3.21 e 3.22 mettono insieme i dati dei paragrafi precedenti (§ 3.2.1, 3.2.2 e 3.2.3); a T_{amb} viene attribuito il valore arbitrario di 20 °C, in accordo con quanto misurato del termometro interno del potenziostato.



A

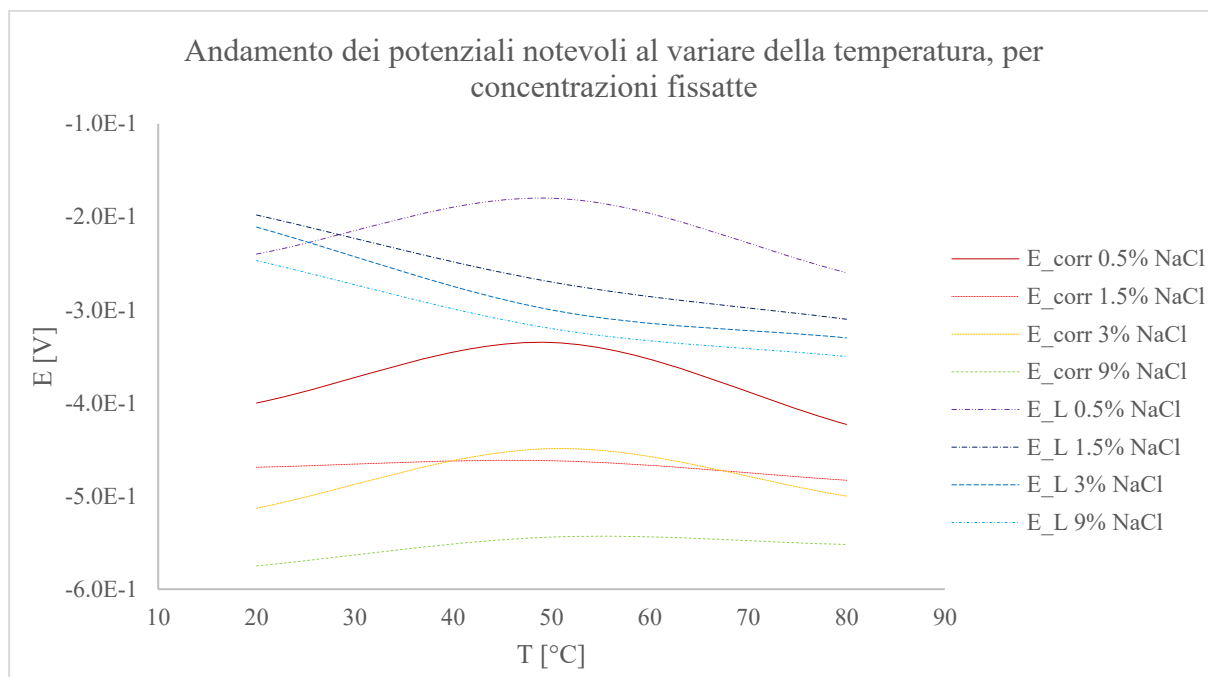


B

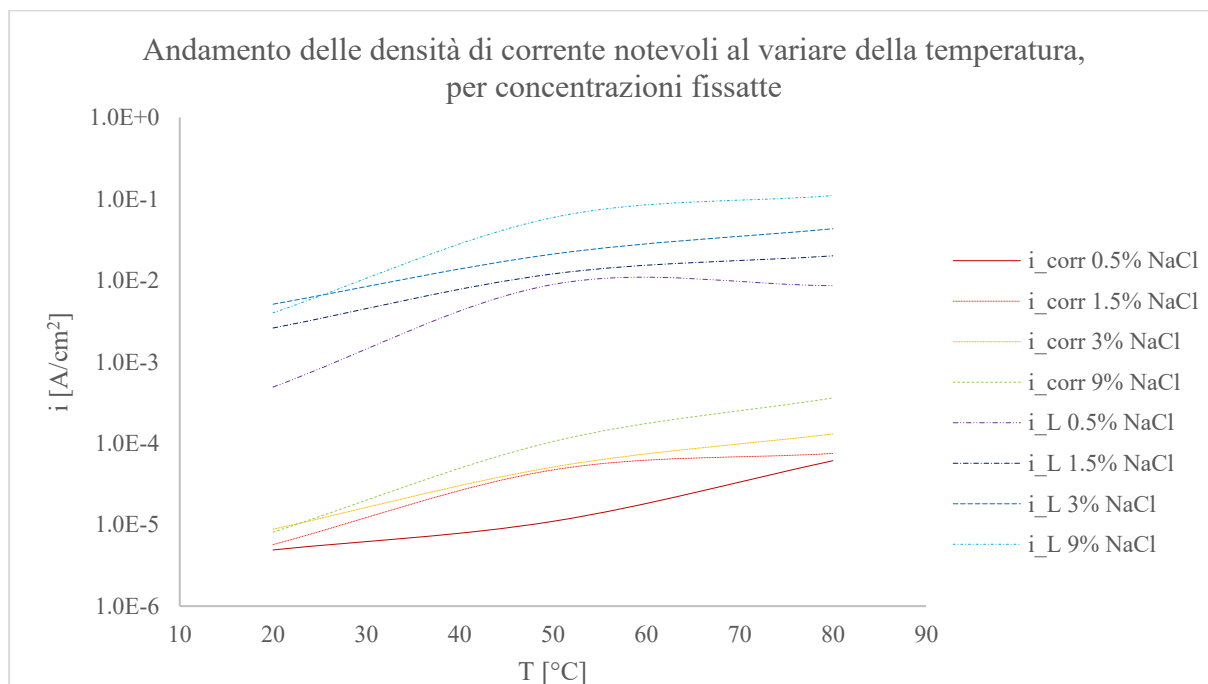
Figura 3.21 – Comparazione dei risultati delle prove su provini trattati termicamente, al variare della concentrazione di NaCl e parametriche nella temperatura, tensione (A) e densità di corrente (B)

Nel complesso, valori ottenuti possono considerarsi abbastanza omogenei per quanto riguarda le tensioni, mentre i valori di densità di corrente sono più suscettibili all'aumentare della

temperatura, il che è giustificabile con un aumento della velocità delle reazioni di corrosione. A differenza delle prove su provini non trattati termicamente, non è presente una diminuzione accentuata di E_L sulle prove a $T = 80\text{ }^\circ\text{C}$.



A



B

Figura 3.22 – Comparazione dei risultati delle prove su provini trattati termicamente, al variare della temperatura e parametriche nella concentrazione di NaCl, tensione (A) e densità di corrente (B)

Dai grafici 3.22 appare più evidente la dipendenza dei fenomeni dalla temperatura: si può evidenziare una generale tendenza, all'aumentare della temperatura, a diminuire delle tensioni E_L , mentre i valori delle densità di corrente aumentano; le tensioni E_{corr} , invece, sembrano raggiungere il picco massimo intorno ai 50 °C. All'aumentare della concentrazione di NaCl appare evidente una diminuzione dei valori di tensione e un aumento delle densità di corrente.

3.2.5 Influenza del trattamento termico

Alla luce di quanto visto in §3.1.4 e §3.2.4, è opportuno visualizzare graficamente le differenze che ci sono al variare della microstruttura. Per una questione di ordine grafico, verranno rappresentati gli intervalli di potenziale e di densità di corrente in cui ricadono i valori ritrovati. Per avere un'analisi dettagliata, si rimanda ai paragrafi citati in precedenza.

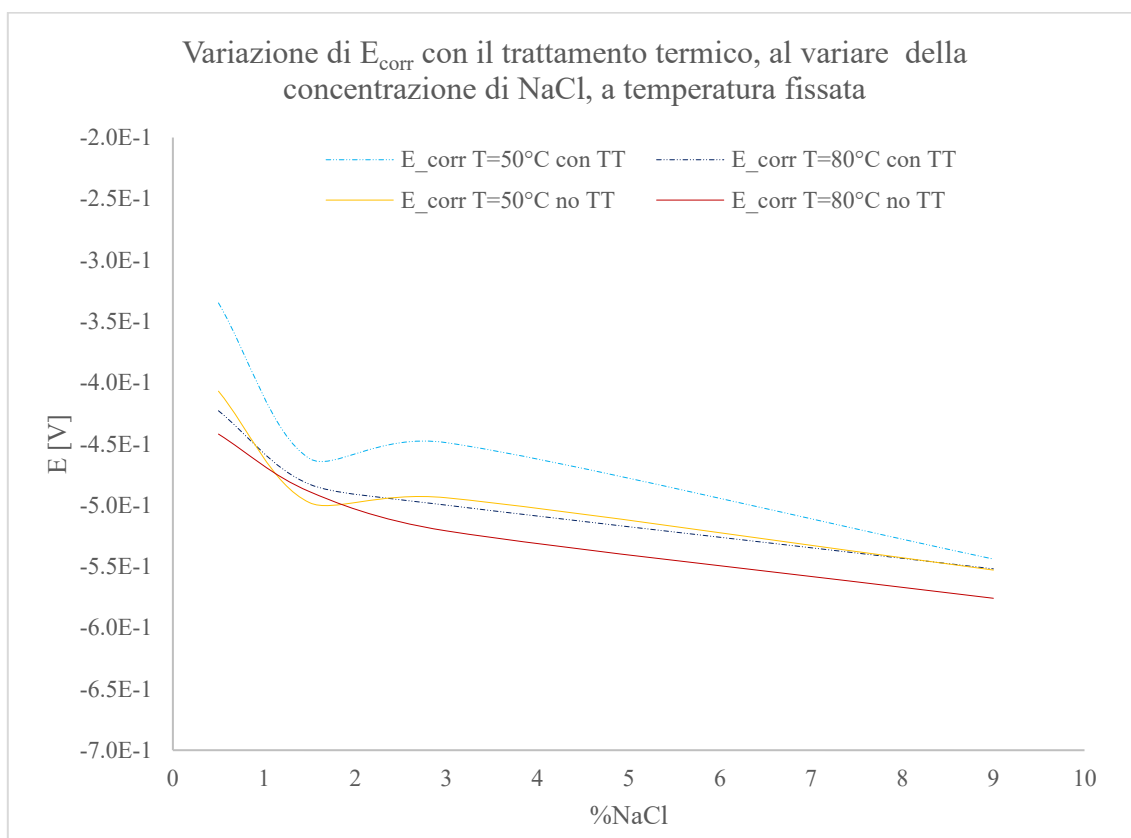


Figura 3.23 – Confronto di E_{corr} tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della concentrazione di NaCl e parametriche nella temperatura.

Dal confronto tra le figure 3.23 e 3.24 emerge che E_{corr} , a seguito di trattamento termico risulti sensibilmente maggiore e leggermente più suscettibile alla temperatura (si noti il picco per $T \sim 50$ °C in figura 3.24), per quanto le variazioni non siano particolarmente significative.

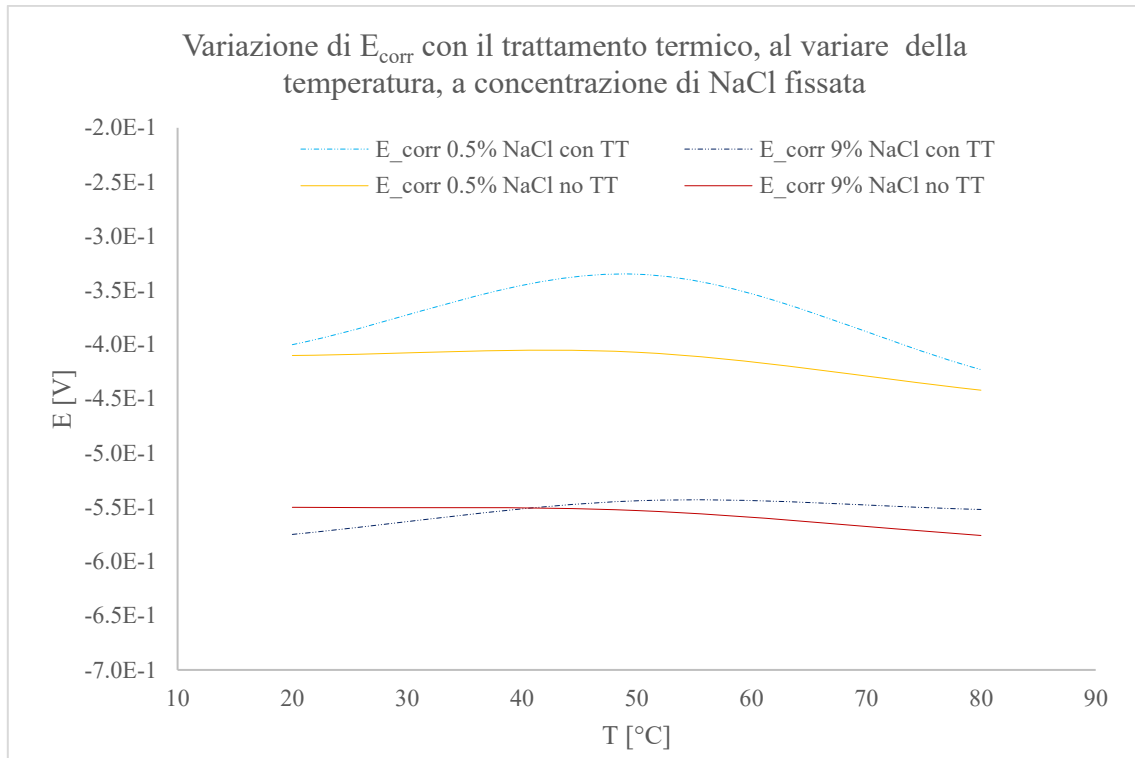


Figura 3.24 – Confronto di E_{corr} tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della temperatura e parametriche nella concentrazione di NaCl

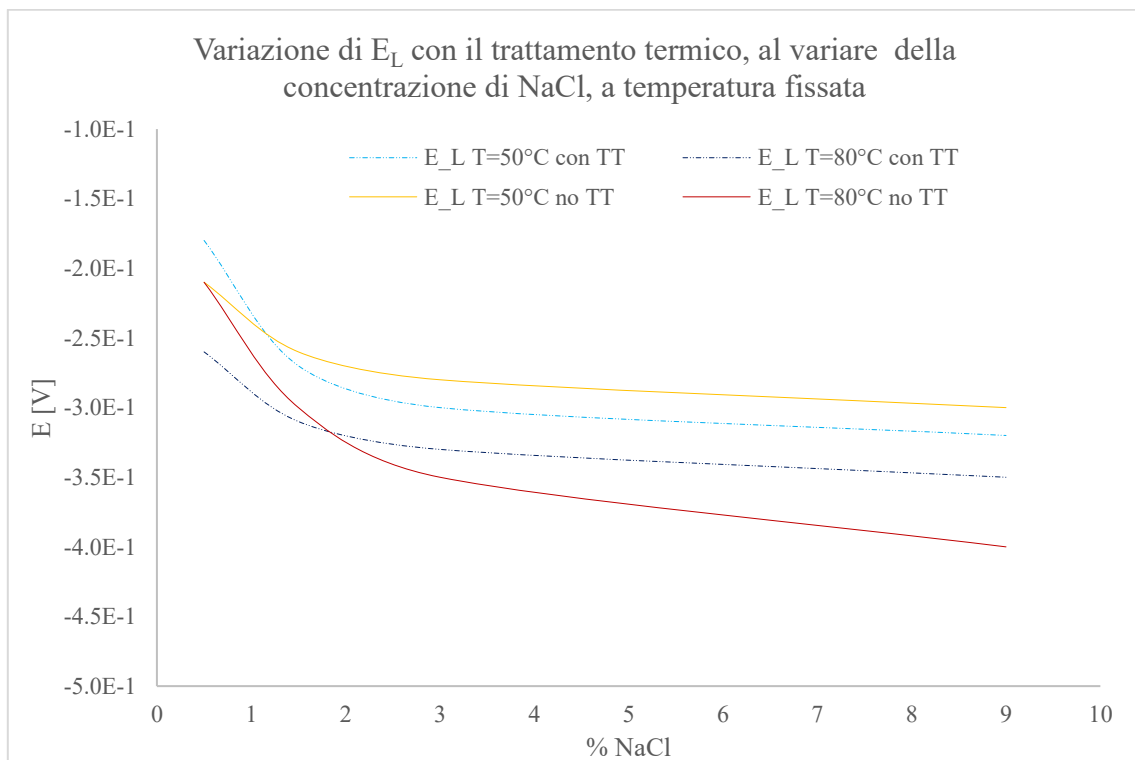


Figura 3.25 – Confronto di E_L tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della concentrazione di NaCl e parametriche nella temperatura.

Dal confronto tra le figure 3.25 e 3.26 emerge che E_L , a seguito di trattamento termico risulti sensibilmente minore e leggermente meno suscettibile alla temperatura, come possibile notare in figura 3.25, in cui le curve relative ai provini trattati termicamente si trovano tra le due curve dei provini come forniti. Le variazioni rimangono comunque di lieve entità.

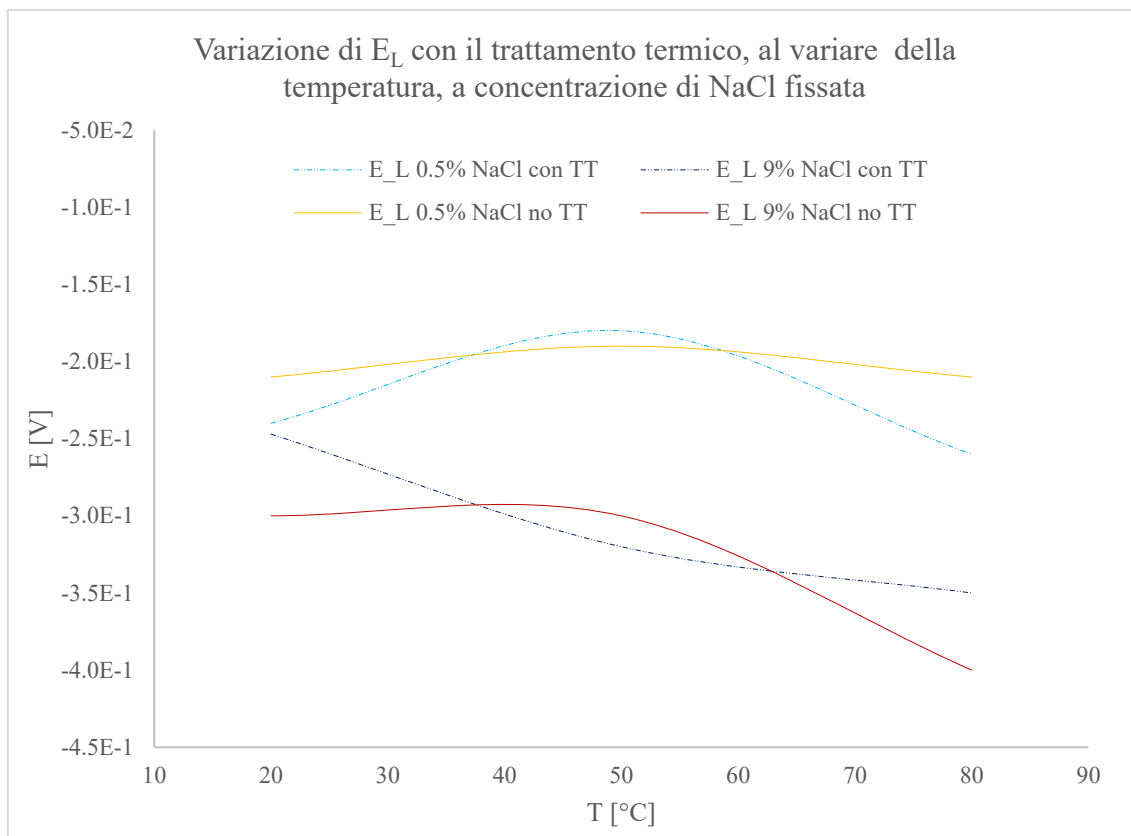


Figura 3.26 – Confronto di E_L tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della temperatura e parametriche nella concentrazione di NaCl

Dal confronto tra le figure 3.27 e 3.28 emerge che i_{corr} non risente della variazione di microstruttura: si può notare infatti come, al netto di lievi scostamenti dovuti alla variabilità intrinseca alla prova, le curve sono in buona sostanza sovrapponibili.

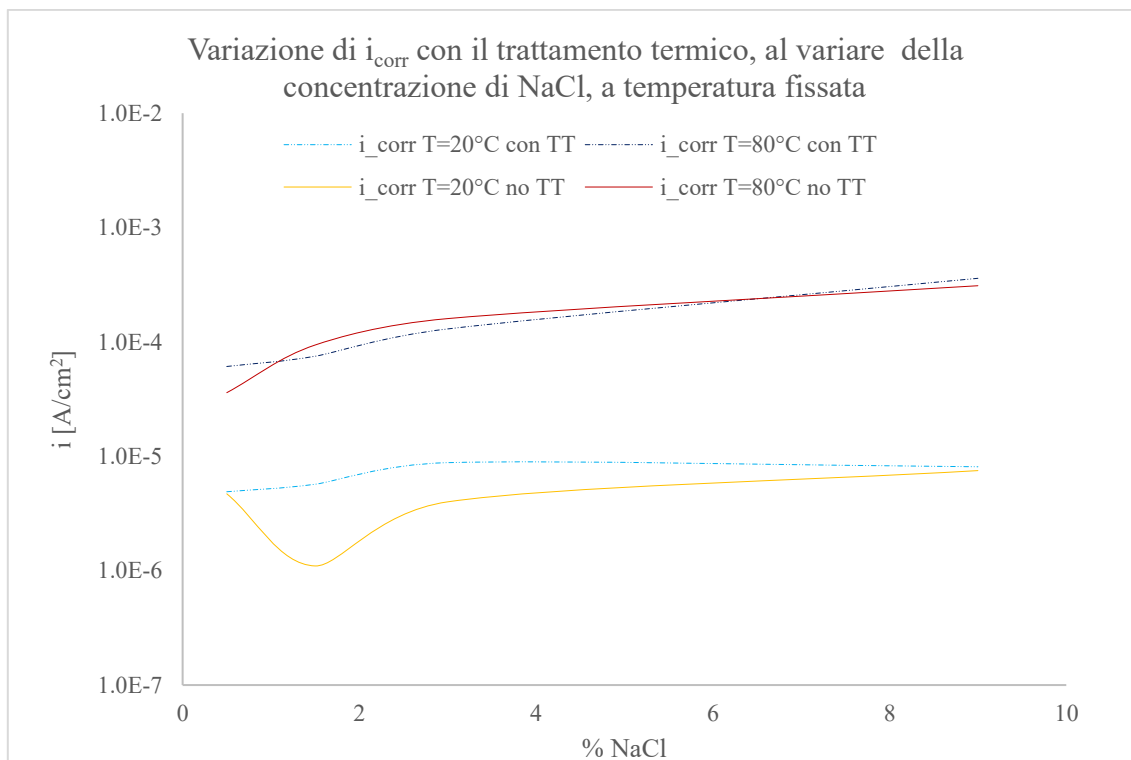


Figura 3.27 – Confronto di i_{corr} tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della concentrazione di NaCl e parametriche nella temperatura.

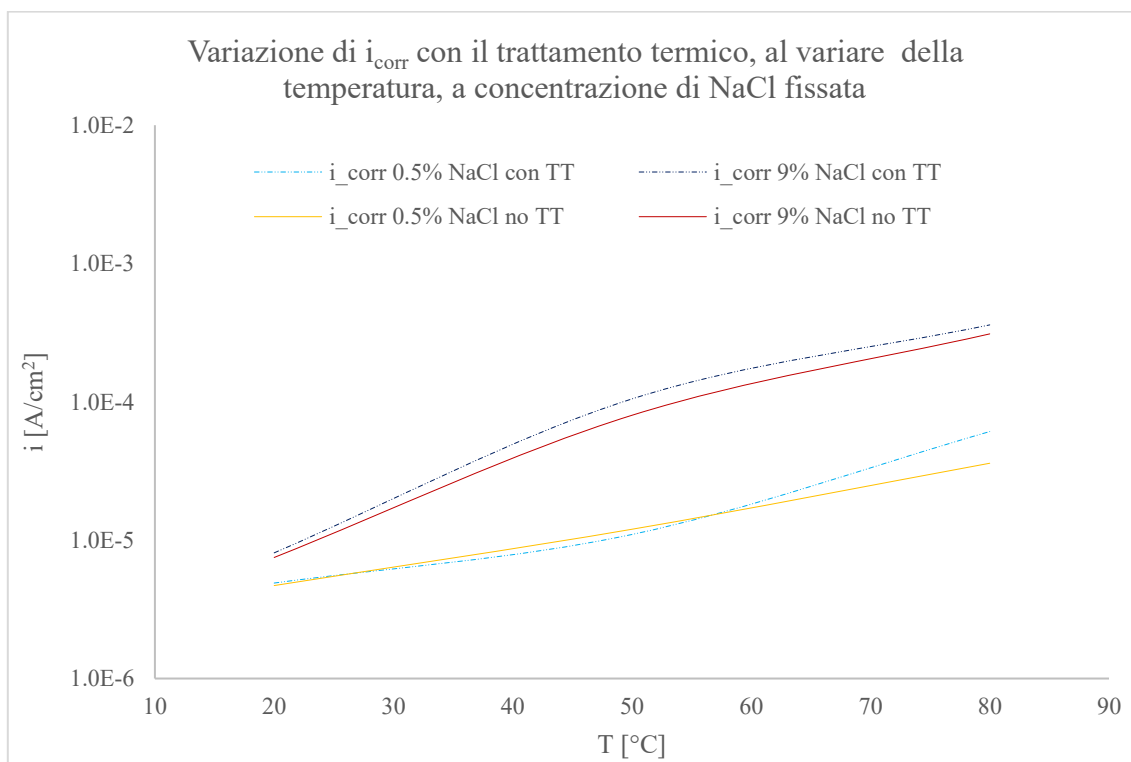


Figura 3.28 – Confronto di i_{corr} tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della temperatura e parametriche nella concentrazione di NaCl

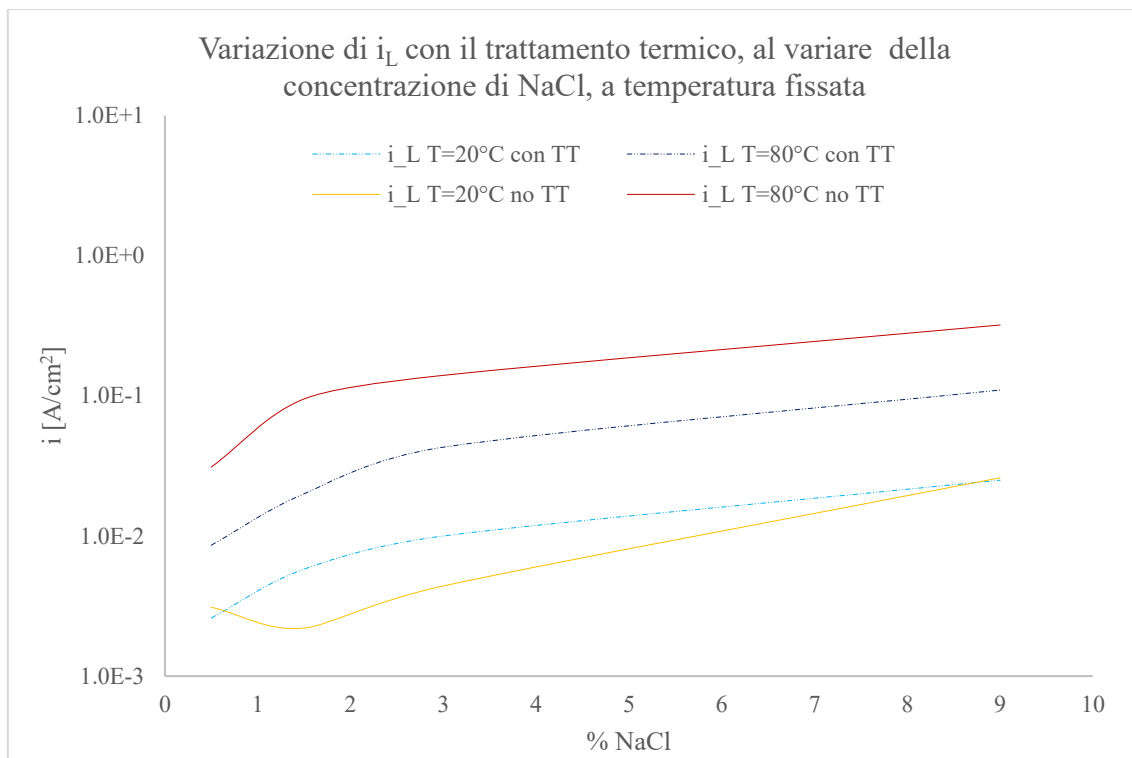


Figura 3.29 – Confronto di i_L tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della concentrazione di NaCl e parametriche nella temperatura.

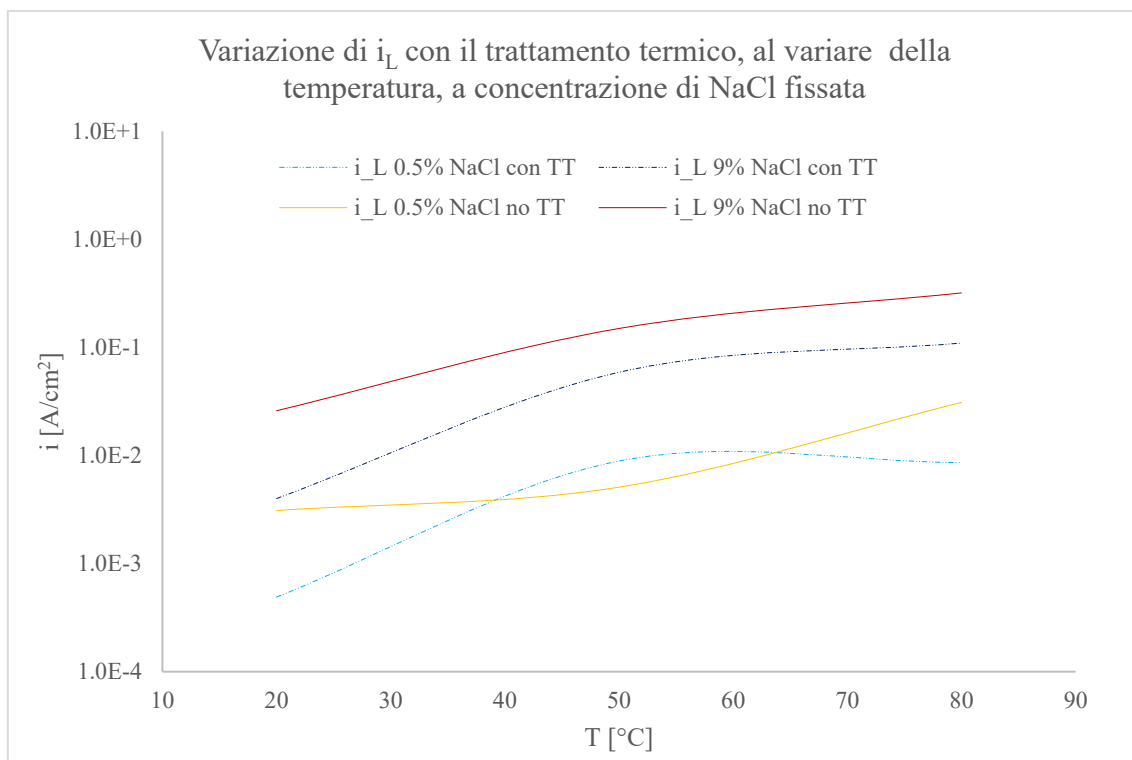


Figura 3.30 – Confronto di i_L tra provini come forniti e trattati termicamente, al variare della temperatura e parametriche nella concentrazione di NaCl

Dal confronto tra le figure 3.29 e 3.30 emerge che i_L , a seguito di trattamento termico risulti meno suscettibile alla temperatura, come possibile notare in figura 3.29, in cui le curve relative ai provini trattati termicamente si trovano tra le due curve dei provini come forniti. Le variazioni sono di lieve entità a T_{amb} , ma risultano più accentuate all'aumentare della temperatura, come evidente dalla figura 3.29.

3.3 Prove a pH controllato

Le prove sono state svolte su campioni del materiale base così come fornito, con le modalità illustrate in § 2.2. Le prove sono state svolte in quattro diverse soluzioni, atti a simulare varie condizioni di aggressività dei fluidi di processo, coerentemente con quanto ci si potrebbe aspettare dalla pratica industriale. Le soluzioni sono:

- pH 4.5 in soluzione 3 g/L NaCl in H₂O;
- pH 6 in soluzione 3 g/L NaCl in H₂O;
- pH 8 in soluzione 3 g/L NaCl in H₂O;
- pH 9.5 in soluzione 3 g/L NaCl in H₂O.

Per correggere il pH della soluzione sono state aggiunte le quantità necessarie di soluzioni acquose concentrate di HCl (pH \ll 7) e NaOH (pH \gg 7), mantenendo, per tutta la durata delle operazioni, il controllo del pH della soluzione tramite pH-metro digitale. Si è scelto di effettuare le prove in soluzione 3% NaCl poiché ambiente mediamente aggressivo.

3.3.1 Prove a $T = T_{amb}$

Le prove a temperatura ambiente sono state svolte con RE argento cloruro (Ag/AgCl/sat KCl). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.5 e sono riferiti a RE; i grafici delle prove di polarizzazione sono invece riferiti a SCE, secondo opportuna conversione (⁶, *table X2.1*).

Tabella 3.13 – Valori di OCV per le prove a $T = T_{amb}$

pH	OCV [mV]
4.5	- 385
6	- 380
8	- 435
9.5	- 402

La figura 3.31 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale come fornito, a $T = T_{amb}$, al variare del pH della soluzione di prova; la tabella 3.12 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

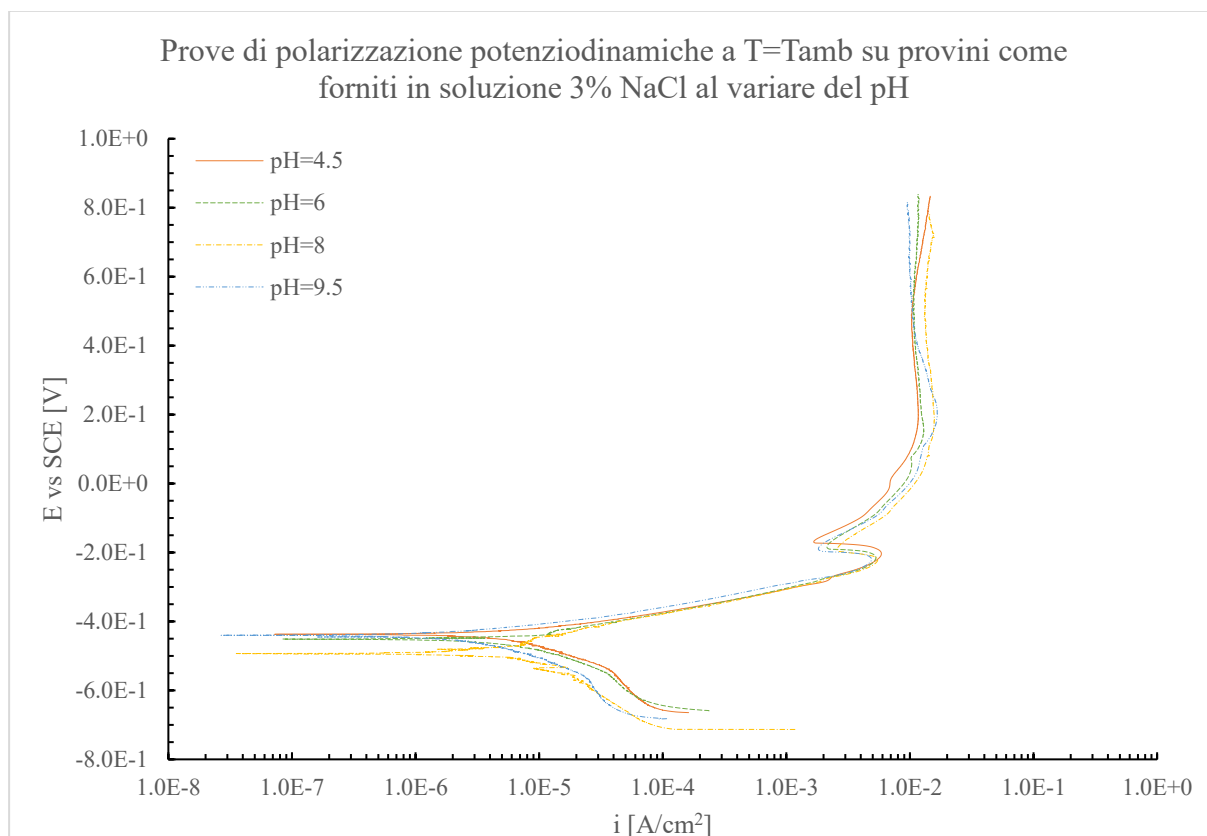
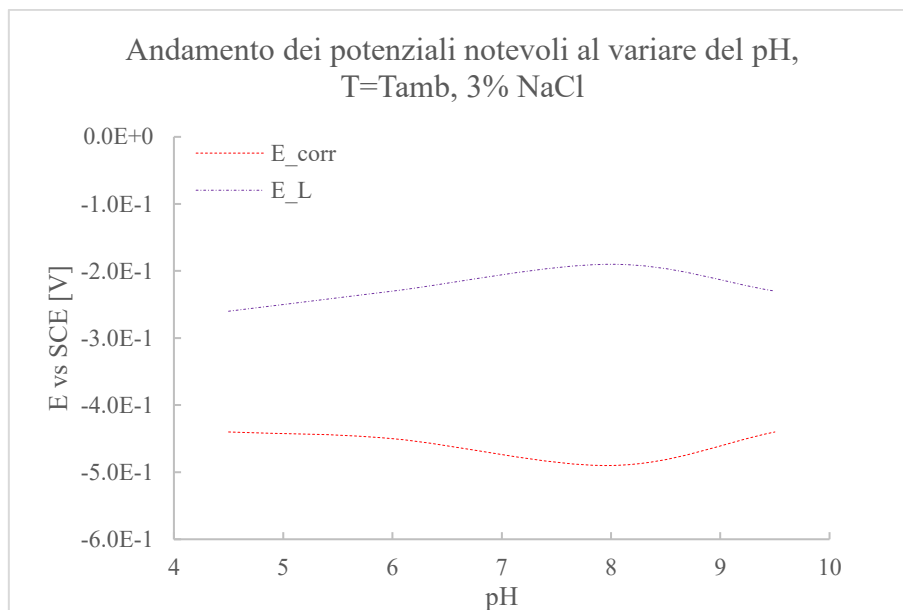


Figura 3.31 - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = T_{amb}$ e 3% NaCl, a pH controllato.

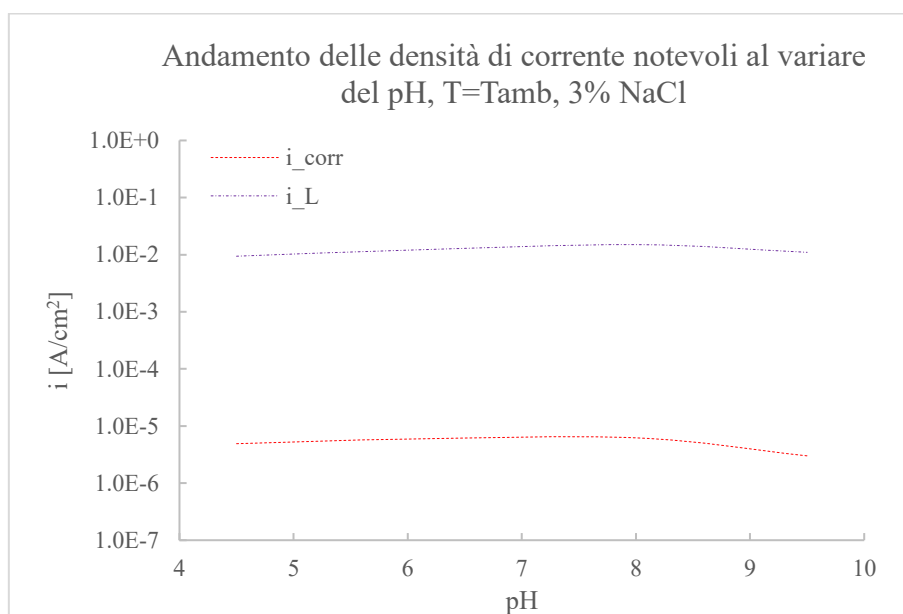
Tabella 3.14 – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = T_{amb}$

pH	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm^2]	E_L [V]	i_L [A/cm^2]
4.5	-4.40E-01	4.90E-06	-2.60E-01	9.40E-03
6	-4.50E-01	5.90E-06	-2.30E-01	1.20E-02
8	-4.90E-01	6.20E-06	-1.90E-01	1.50E-02
9.5	-4.40E-01	3.00E-06	-2.30E-01	1.10E-02

I grafici in figura 3.32 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.32 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare del pH, a $T = T_{amb}$, in soluzione 3% NaCl

Coerentemente con i grafici in figura 3.31, nella 3.32 B il valore di densità di corrente risulta pressappoco costante al variare del pH, mentre la tensione presenta delle variazioni minime nell'intorno di pH 8.

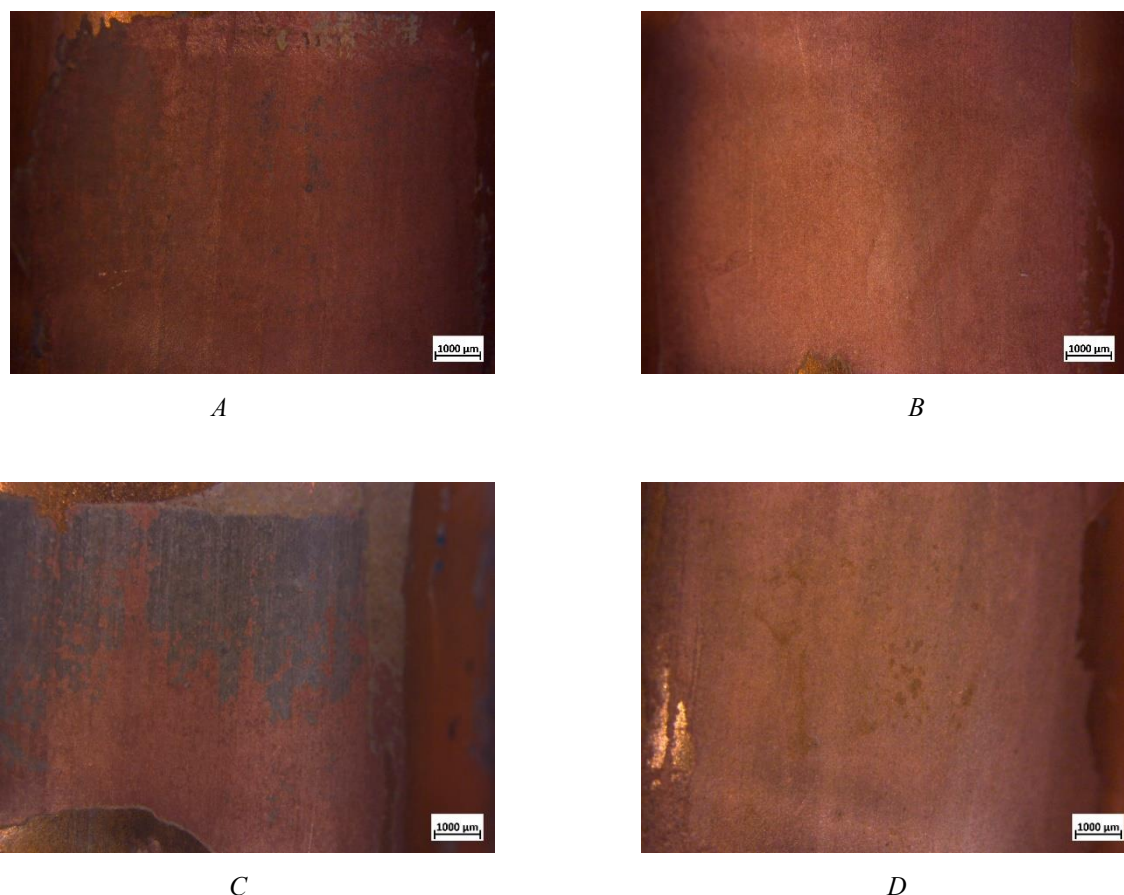


Figura 3.33 – Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale come fornito, campioni a pH 4.5 (A), pH 6 (B), pH 8 (C) e pH 9.5 (D) a $T = T_{amb}$ e 3% NaCl.

Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.33) sembra che i prodotti di corrosione (ossidi, cloruri) non siano particolarmente evidenti. I fenomeni di corrosione generalizzata e di pitting sembrano non risentire della variazione dei pH, in accordo con riscontrato dalle curve di polarizzazione.

3.3.2 Prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

Le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ sono state svolte con RE argento cloruro (Ag/AgCl/sat KCl). I valori di OCV sono raccolti in tabella 3.5 e sono riferiti a RE; i grafici delle prove di polarizzazione sono invece riferiti a SCE, secondo opportuna conversione (⁶, table X2.1).

Tabella 3.15 – Valori di OCV per le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

pH	OCV [mV]
4.5	- 420
6	- 437
8	- 435
9.5	- 420

La figura 3.34 mostra le curve di polarizzazione potenziodinamica ottenute per le prove svolte su provini di materiale come fornito, a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$, al variare del pH della soluzione di prova; la tabella 3.16 raccoglie i valori significativi, estrapolati per via grafica.

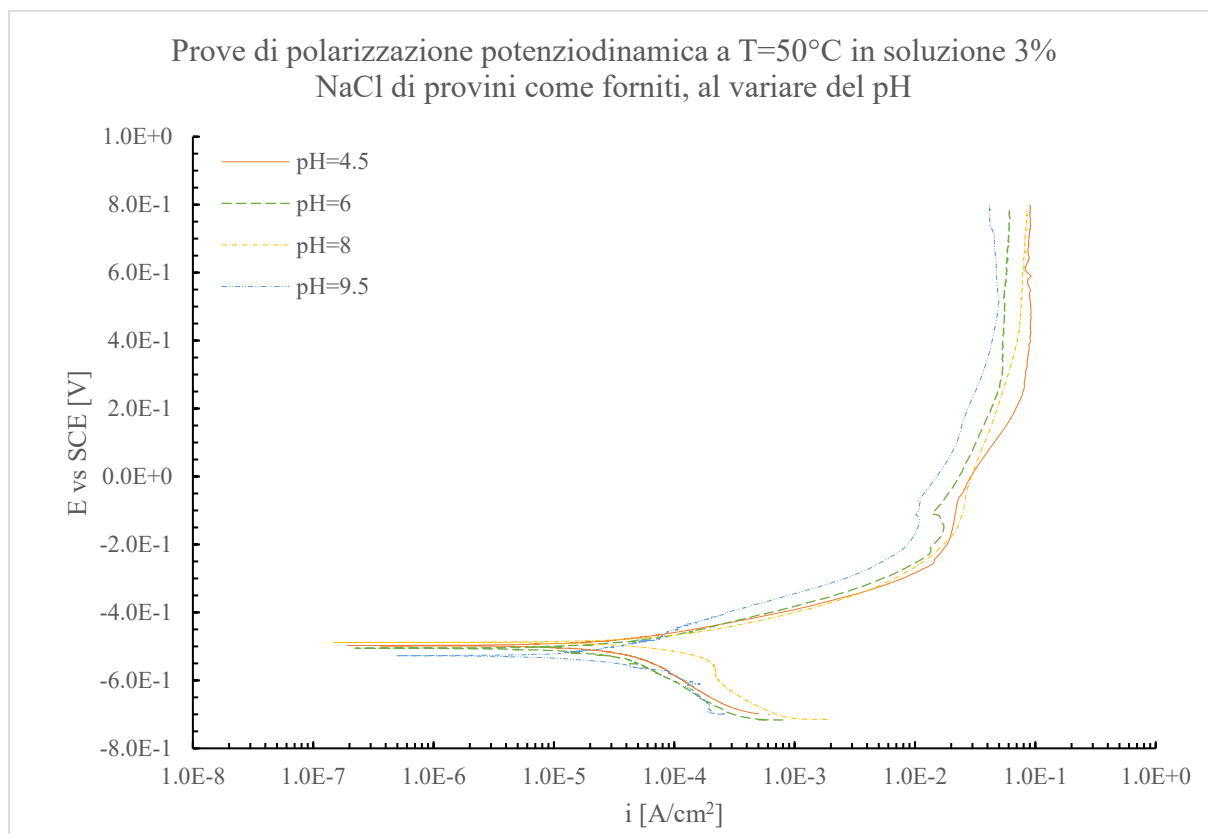
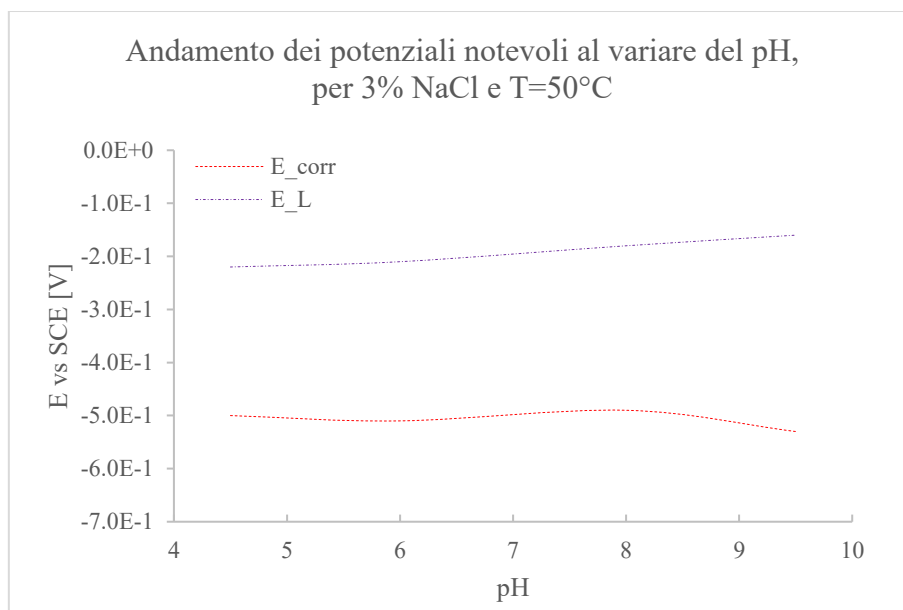


Figura 3.34 - Prove di polarizzazione potenziodinamica, a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 3% NaCl, a pH controllato.

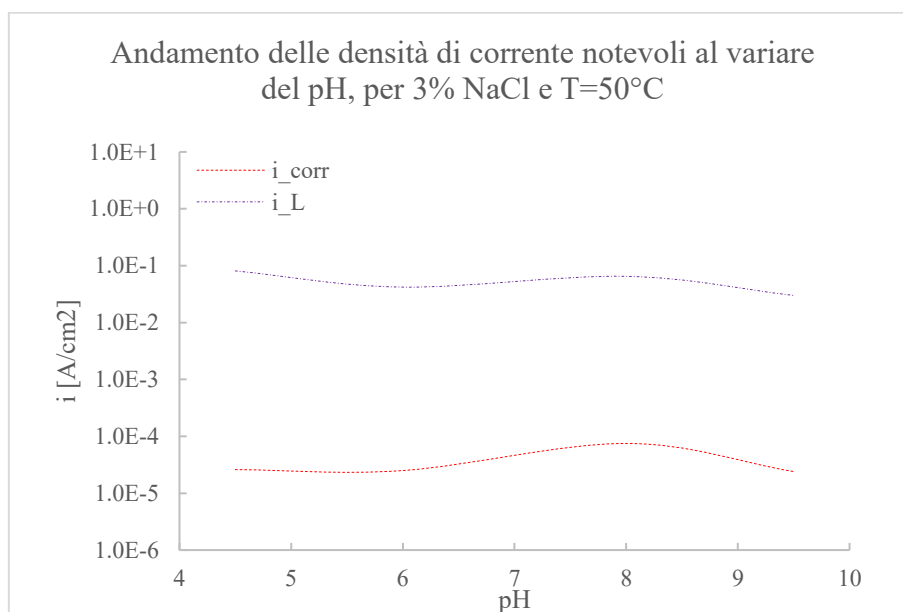
Tabella 3.16 – Riassunto valori notevoli per le prove a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$

<i>pH</i>	E_{corr} [V]	i_{corr} [A/cm ²]	E_L [V]	i_L [A/cm ²]
4.5	-5.00E-01	2.60E-05	-2.20E-01	8.10E-02
6	-5.10E-01	2.50E-05	-2.10E-01	4.20E-02
8	-4.90E-01	7.50E-05	-1.80E-01	6.50E-02
9.5	-5.30E-01	2.40E-05	-1.60E-01	3.00E-02

I grafici in figura 3.35 evidenziano le tendenze emerse.



A



B

Figura 3.35 – Andamento delle tensioni (A) e densità di corrente (B) notevoli al variare del pH, a $T = 50\text{ }^\circ\text{C}$ in soluzione 3% NaCl.

A dispetto di quanto sembra emergere dai grafici in figura 3.34, nella 3.35 B il valore di densità di corrente hanno una lieve tendenza a decrescere all'aumentare del pH; da 3.35 A la tensione E_L presenta un lieve andamento crescente all'aumentare del pH, mentre la tensione E_{corr} a diminuire. Si tratta comunque di variazioni di lieve entità.

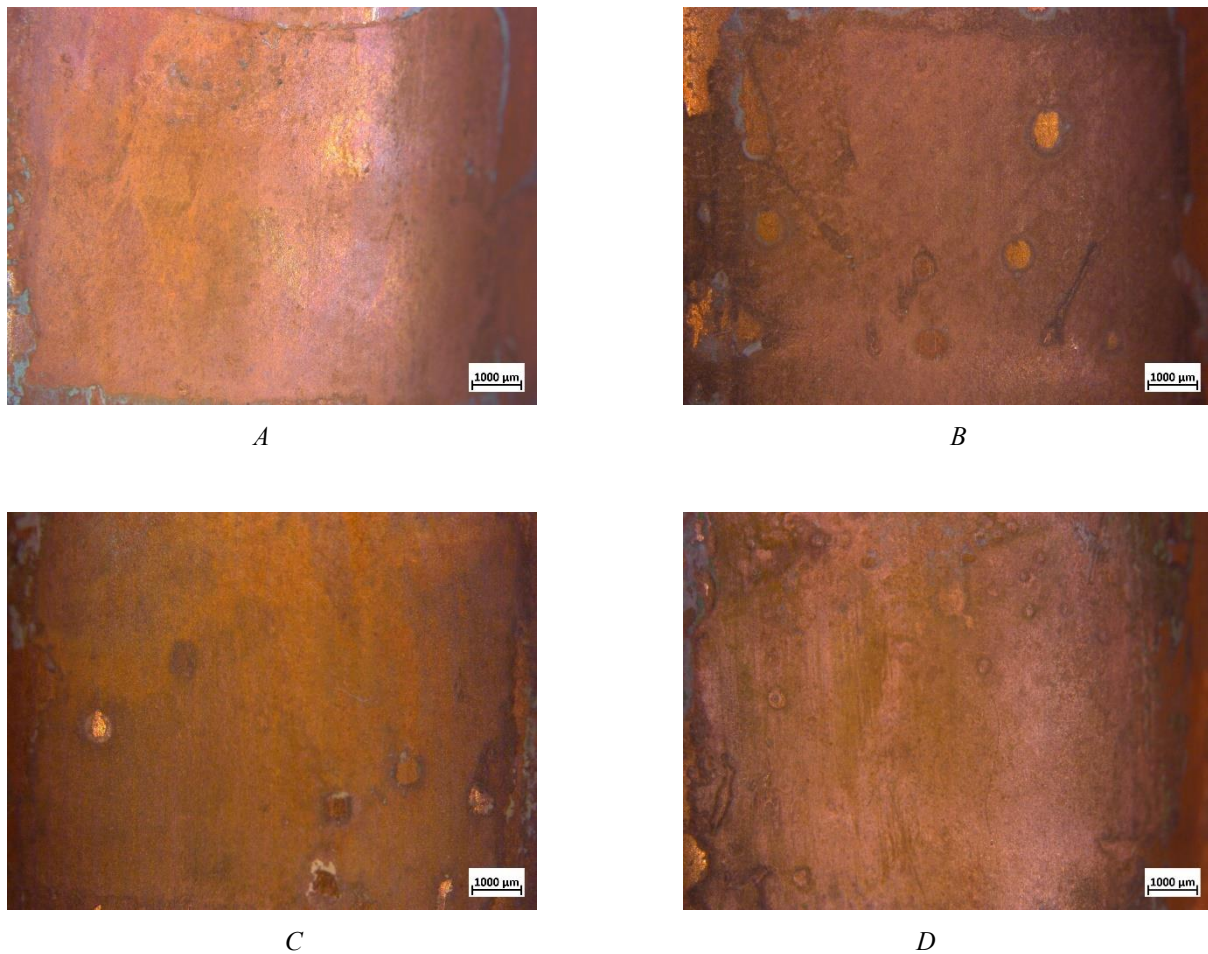


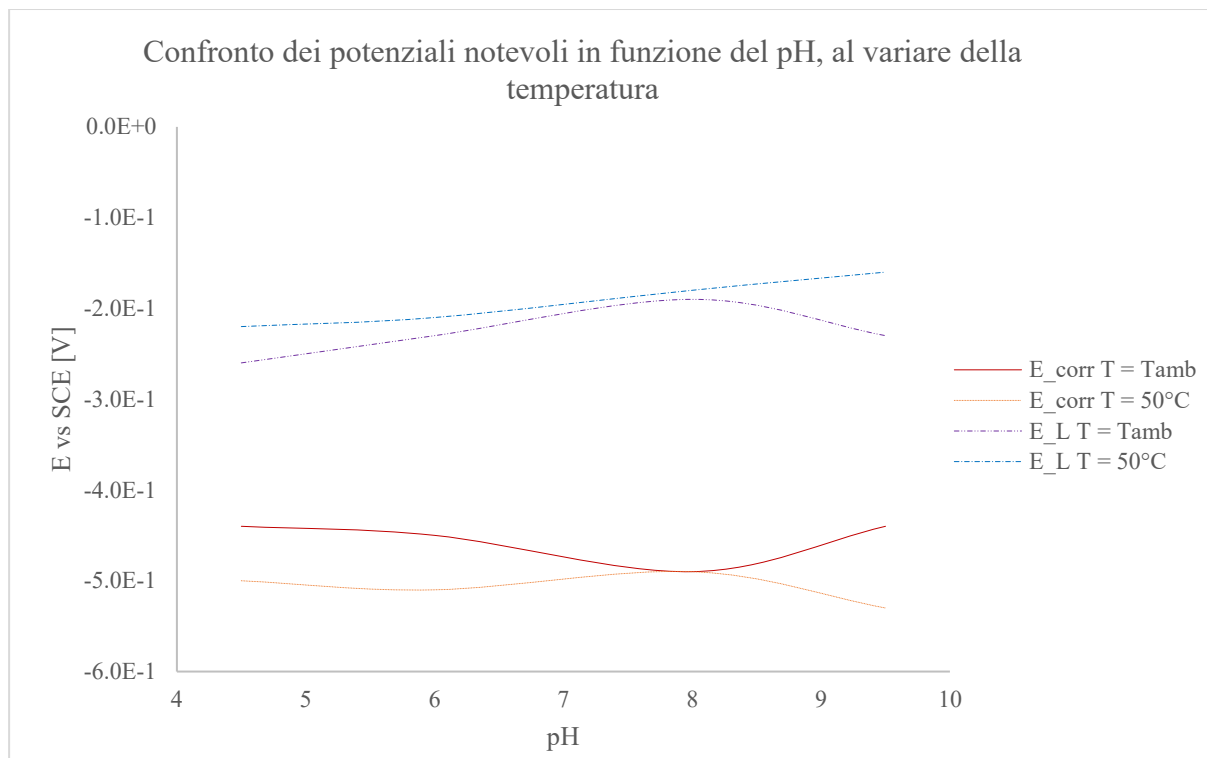
Figura 3.36 – *Analisi allo stereoscopio post prove polarizzazione su materiale come fornito, campioni a pH 4.5 (A), pH 6 (B), pH 8 (C) e pH 9.5 (D) a $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$ e 3% NaCl.*

Dalle analisi allo stereoscopio (figura 3.36) sembra che i prodotti di corrosione (ossidi, cloruri) siano poco evidenti, ma comunque più delle prove a temperatura ambiente (cfr. figura 3.33). I fenomeni di corrosione generalizzata e di pitting sembrano essere più evidenti all'aumentare del pH, per quanto le superfici si presentino abbastanza uniformi.

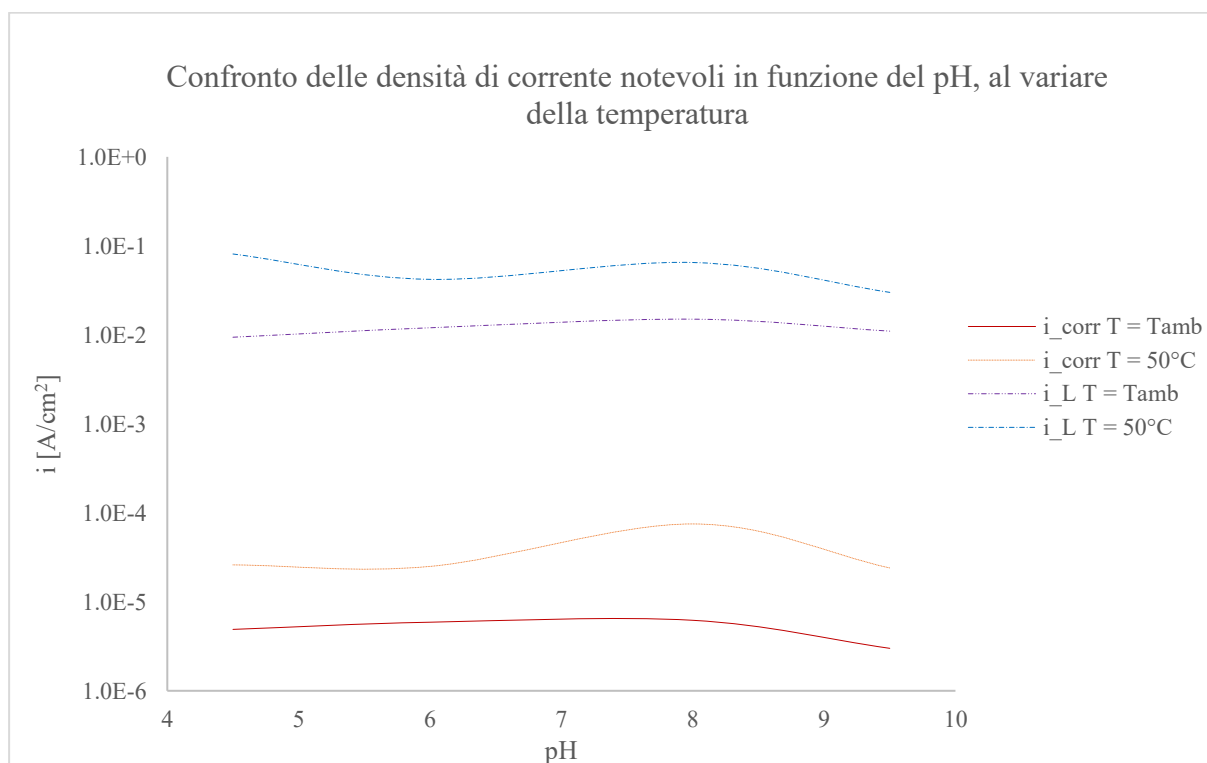
3.3.3 Comparazione dei risultati

I grafici in figura 3.37 mettono insieme i dati dei paragrafi precedenti (§ 3.3.1 e 3.3.2).

Nel complesso, valori ottenuti possono considerarsi abbastanza omogenei per quanto riguarda le tensioni, mentre i valori di densità di corrente sono più suscettibili all'aumentare della temperatura, il che è giustificabile con un aumento della velocità delle reazioni di corrosione.



A



B

Figura 3.37 – Comparazione dei risultati delle prove su provini come forniti, al variare del pH e 3%NaCl, parametriche nella temperatura, tensione (A) e densità di corrente (B).

Le tensioni presentano E_L mostrano una lieve tendenza ad aumentare all'aumentare del pH, mentre le tensioni E_{corr} tendono a rimanere circa costanti. Le densità di corrente, nonostante la suscettibilità alla temperatura, tendono a rimanere costanti al variare del pH.

3.4 Sintesi delle tendenze emerse

In generale, il comportamento del materiale risulta molto omogeneo al variare delle condizioni di prova. Nello specifico si evidenzia quanto segue.

- I valori di E_{corr} tendono a diminuire sensibilmente all'aumentare della concentrazione di NaCl e all'aumentare della temperatura, sebbene quest'ultima dipendenza non sia troppo evidente; sui provini trattati termicamente si conservano le stesse tendenze, ma a valori sensibilmente più negativi per le prove a 20 °C e meno negativi per le altre; per $\text{pH} < 7$ si evidenzia un valore di E_{corr} di poco inferiore alla prova a pH non corretto.
- I valori di E_L tendono a diminuire all'aumentare della concentrazione di NaCl; per i provini come forniti, l'aumento di temperatura sembra non influire su di essi fino ad una certa soglia (si ipotizza sia 60°C, temperatura a cui varia il meccanismo di corrosione di pitting, cfr. § 4.2.2); sui provini trattati termicamente tale tendenza sembra perdersi. Dai grafici sembra emergere un picco intorno a $\text{pH} \sim 8$ e temperatura ambiente, che però non si mantiene a temperature più elevate.
- I valori di i_{corr} tendono ad aumentare all'aumentare della temperatura, anche in maniera considerevole (anche di un ordine di grandezza all'interno dello spettro di analisi, per concentrazioni costanti), e all'aumentare della concentrazione di NaCl, anche se in maniera meno evidente; nei provini trattati termicamente i valori tendono generalmente ad aumentare; il pH sembra non avere influenza significativa.
- I valori di i_L hanno un andamento del tutto simile ad i_{corr} , ma presentano una differenza meno marcata al variare della temperatura, tendenza ancora più evidente nei provini trattati termicamente e che si conferma al variare del pH.

Nel corso capitolo 4 sarà approfondito il significato fisico dei valori rilevati, e comparandoli, per quanto possibile, con quanto presente in letteratura.

Capitolo 4

Corrosione del rame in ambiente salino: il pitting

Alla luce di quanto visto nel precedente capitolo, sono state formulate delle ipotesi che cercano di interpretare nel miglior modo possibile i risultati ottenuti. Si è ritenuto opportuno fornire una spiegazione generale del fenomeno di pitting, per inquadrare al meglio le peculiarità riscontrabili nel rame

4.1 La corrosione per pitting nei metalli

La corrosione dei metalli e delle leghe in ambiente acquoso ha quasi sempre natura elettrochimica (⁹): essa avviene quando due o più reazioni hanno luogo sulla superficie del metallo. Prima di fornire una spiegazione sull'origine dei fenomeni di pitting nei metalli, è bene soffermarsi sugli aspetti generali della corrosione, in modo da avere una comprensione teorica degli strumenti di indagine illustrati nei capitoli 2 e 3 e delle scelte operate.

4.1.1 Considerazioni termodinamiche e cinetiche dei fenomeni corrosivi

All'interno di una cella elettrochimica le reazioni avvengono su due elettrodi: sul catodo avviene la reazione di riduzione del metallo (4.1), all'anodo avviene la reazione di ossidazione (4.2)



con M: metallo generico, e^{-} : elettrone.

Poiché la reazione di ossidazione produce elettroni e la riduzione li consuma, le due reazioni sono eventi simultanei. Si consideri ora una generica reazione (4.3)



Ad essa è associata una certa variazione di energia libera di Gibbs (Δ) (4.4)

(4.4)

$$\Delta = \Delta^0 + RT \ln \frac{\prod a_i^{\nu_i}}{\prod a_j^{\nu_j}}$$

con a_i : attività della specie i -esima, ν_i : coefficiente stechiometrico della specie i -esima, R : costante dei gas, T : temperatura assoluta, Δ^0 : variazione di energia libera di Gibbs nella condizione in cui reagenti e prodotti siano in stato standard.

Per una cella elettrochimica operante in condizioni termodinamicamente reversibili, è dimostrabile che:

(4.5)

$$\Delta = - nFE$$

con n : numero di elettroni per atomi delle specie coinvolte nella reazione, F : costante di Faraday, E : potenziale di cella.

Poiché il segno dell'energia libera di Gibbs indica la direzione della reazione, è necessario adottare una convenzione: comunemente alle reazioni spontanee sono associati dei potenziali positivi, pertanto l'equazione 4.5 avrà segno negativo.

Sostituendo la 4.5 nella 4.4 e considerando una reazione di ossidoriduzione si ottiene:

(4.7)

$$E = E^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{a_{ox}}{a_{red}}$$

ovvero l'equazione di Nernst.

I valori di E^0 sono tabulati e ricavabili dalla letteratura, e sono noti come potenziali standard.

A partire dall'equazione di Nernst è possibile ricavare i diagrammi di Pourbaix (figura 4.1) per i metalli: essi consistono in dei grafici potenziale vs pH e consentono di conoscere le regioni di stabilità dei vari prodotti di corrosione dei metalli in acqua.

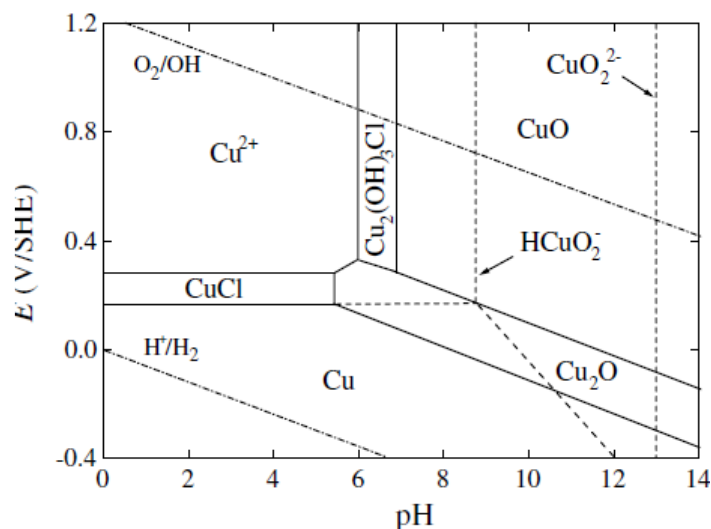


Figura 4.1 – Diagramma di Pourbaix del rame (¹⁰) in soluzione acquosa contenente cloruri.

La validità del diagramma è limitata a reazioni tra metalli puri, acqua pura e specie che da ciò possono avere origine; impurezze ed elementi alliganti nel metallo, o sostanze disciolte in acqua, possono influenzare anche in maniera significativa il diagramma. Inoltre, essi sono basati esclusivamente su dati termodinamici e non forniscono informazioni sulle reazioni: le considerazioni sono da riferirsi solo a condizioni di equilibrio in specifici ambienti, e fattori come temperatura e velocità di flusso, che non sono presi in considerazione, possono influire notevolmente sulla velocità di corrosione. Infine, tutti i prodotti insolubili (ossidi, idrossidi, cloruri, solfati ecc.) vengono considerati protettivi, il che non è necessariamente vero, poiché altri fattori come porosità, spessore o aderenza, devono essere presi in considerazione.

Uno dei modi più semplici per spiegare e mettere in correlazione gli aspetti termodinamici e cinetici delle reazioni di ossido-riduzione è l'equazione di Butler-Volmer (4.8)

(4.8)

$$j = j_0 \left(\exp\left(-\alpha \frac{nF}{RT} \eta\right) - \exp\left(\frac{nF}{RT} \eta\right) \right)$$

con $\eta = E - E^0$: sovratensione, α : coefficiente di trasferimento elettronico (tiene conto della cinetica delle reazioni anodica e catodica, è compreso tra 0 e 1), j_0 : densità di corrente di scambio, ovvero la densità di corrente rilevabile all'equilibrio delle reazioni anodica e catodica.

A partire dalla 4.8 possono indentificarsi due regimi:

- per $|\eta| < 20 \text{ mV}$ (bassa sovratensione), la Butler - Volmer può essere semplificata nell'equazione di Stern-Geary (4.9)

(4.9)

$$= \frac{\eta n F}{RT} \rightarrow = \frac{RT}{n F \eta}$$

in cui la sovratensione è uguale alla resistenza al trasferimento di carica, il che consente di calcolare agevolmente la densità di corrente di scambio;

- per $|\eta| > 100 \text{ mV}$, $\alpha = 0.5$ (alta sovratensione, barriera anodica e catodica che influiscono equamente sulla variazione di potenziale), la Butler – Volmer può essere semplificata nell'equazione di Tafel (4.10)

(4.10)

$$\ln i = \ln i_0 \pm \frac{\eta n F}{2RT} \rightarrow = \pm \frac{2RT}{nF} \ln \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

in un diagramma E vs $\log i$ le reazioni anodica e catodica possono essere rappresentate da delle rette con pendenza del ramo anodico pari a $\frac{2.3RT}{\alpha n}$ e del ramo catodico $\frac{2.3RT}{(1 - \alpha)nF}$. La costante di Tafel è tabulata, e varia generalmente tra i 5 e i 150 mV/decade.

Basandosi sulle equazioni di Tafel è possibile descrivere parte del sistema attraverso il diagramma di Evans. (figura 4.2)

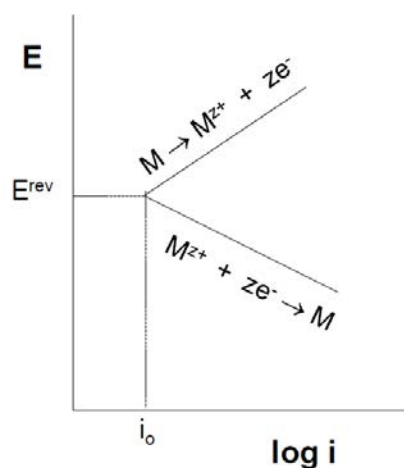


Figura 4.2 – Esempio di diagramma di Evans.

A partire dai diagrammi di Evans è possibile ricavare i valori di potenziale e densità di corrente di corrosione basandosi sulle reazioni che avvengono all'interno di un sistema, come nell'esempio in figura 4.3.

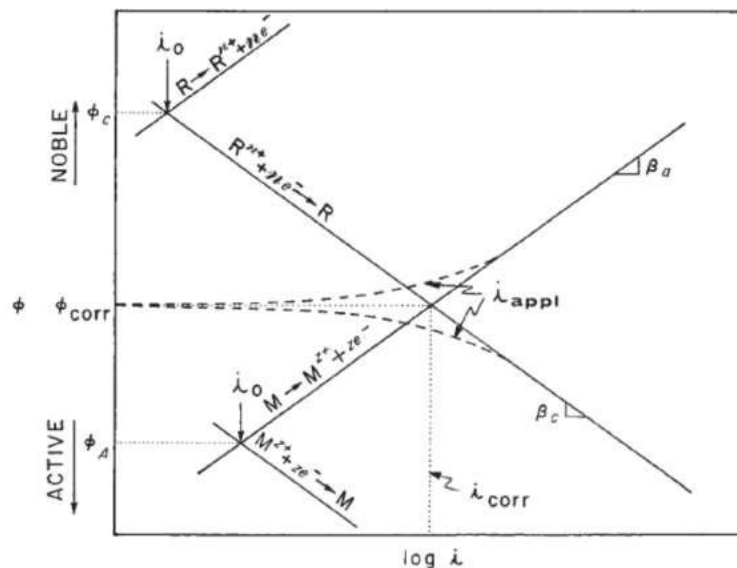


Figura 4.3 – Esempio generale di utilizzo dei diagrammi di Evans per ricavare proprietà di corrosione.

Le prove di polarizzazione potenziodinamica illustrate nei capitoli 2 e 3 sono uno strumento efficace proprio perché esse restituiscono il diagramma di Evans dell'accoppiamento metallo-ambiente.

4.1.1.1. Influenza dei fenomeni di trasporto sulla cinetica di reazione

Le equazioni che descrivono la cinetica di reazione possono non rappresentare il fenomeno se sussistono condizioni per cui la concentrazione di un reagente alla superficie dell'elettrodo è diversa da quella nella soluzione massiva (*bulk concentration*). Per questo motivo, l'equazione catodica di Tafel si modifica (4.11) per includere le concentrazioni di ossigeno del *bulk* () e della superficie ()

(4.11)

$$= 0 \left(\frac{c_s}{c_b} \right) \left(\exp \left(-\frac{nF}{RT} (\phi - \phi^0) \right) \right)$$

L'equazione mostra che la reazione di trasferimento di carica all'interfaccia dipende non solo dal potenziale applicato, ma anche dalla concentrazione delle specie reagenti predominanti alla superficie dell'elettrodo.

Si consideri ora un metallo che risulta corroso da un generico agente ossidante B, che viene trasportato dal *bulk* e consumato alla superficie. Si assuma inoltre che vicino alla superficie dell'elettrodo ci sia uno strato stagnante di spessore δ , chiamato strato diffusivo: all'interno dello strato stagnante il flusso delle specie reattive è influenzato solo da contributi diffusivi, mentre all'esterno non esistono gradienti di concentrazione, pertanto il solo meccanismo di trasporto è la convezione. La reazione delle specie B alla superficie ridurrà la sua concentrazione e il trasporto di B dal *bulk* allo strato diffusivo può essere descritto dall'equivalente elettrochimico della prima legge di Fick (4.12)

$$= -\frac{nF}{D} \left(\frac{dC_B}{dx} \right)_{x=0} \rightarrow i = -nF \frac{D}{\delta} (C_B^0 - C_B^s) \quad (4.12)$$

con i : densità di corrente associata alla riduzione di B, D : coefficiente di diffusione di B. Ne consegue che la concentrazione delle specie reattive diminuiscono all'aumentare della densità di corrente, ma così facendo la concentrazione C_B^s decresce fino ad arrivare a zero. La corrente associata a questa condizione è la massima possibile velocità di riduzione di B e prende il nome di densità di corrente limite (*limiting current density*, i_{lim}).

$$= -\frac{nF D}{\delta} C_B^0 \left(1 - \frac{C_B^s}{C_B^0} \right) \rightarrow i = i_{lim} \left(1 - \frac{C_B^s}{C_B^0} \right) \quad (4.13)$$

Da cui si può scrivere la (4.14)

$$= i_{lim} \left(1 - \exp\left(-\frac{nF}{RT} (E - E^0)\right) \right) \quad (4.14)$$

Il valore di i_{lim} aumenta con l'aumentare della concentrazione, con l'aumento della diffusività (ovvero della temperatura) e dell'agitazione della soluzione, che diminuisce lo strato diffusivo δ . Quando il processo catodico è controllato dal trasporto di massa, i valori di i_{corr} ed E_{corr} sono minori rispetto a quando non è presente (figura 4.4).

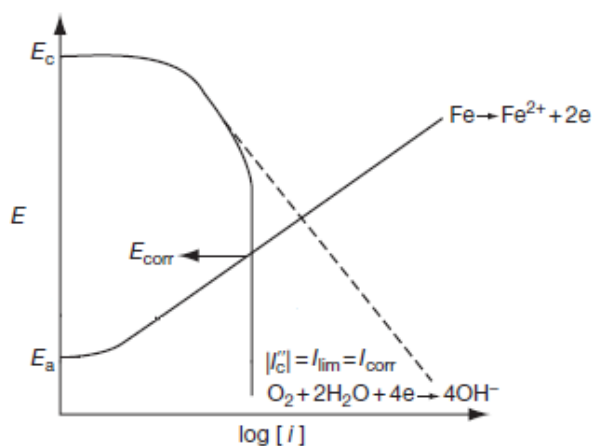


Figura 4.4 – Diagramma di Evans del ferro in presenza di densità di corrente limite della reazione catodica.

Il concetto di corrente limite, sebbene visto applicato solo alle reazioni catodiche, può essere applicato anche alla reazione anodica di dissoluzione del metallo.

4.1.2 La passivazione

Un metallo che normalmente si considera attivo, sotto particolari condizioni ambientali, diviene particolarmente inerte, ovvero si passiva. La velocità di corrosione risulta molto diminuita per via di uno strato di ossido o idrossido superficiale che “disattiva” il metallo. Lo strato passivante ha uno spessore nell’ordine dei nanometri e funge da barriera tra l’elettrolita e il metallo stesso; composizione e spessore dello strato sono generalmente funzione del potenziale e della composizione della soluzione, con il film che può essere amorfo o cristallino, isolante o semiconduttore.

Il diagramma di Evans in figura 4.5 aiuta a comprendere il fenomeno.

Superato il potenziale di corrosione (punto 1 figura 4.5), esso cresce esponenzialmente (con andamento descritto dall’equazione di Tafel) fino a raggiungere il punto 2, noto come potenziale di passivazione, oltre cui il potenziale diminuisce, anche di vari ordini di grandezza, per via della formazione dello strato passivante. Nella zona passiva (tratto 3 - 4) la densità di corrente tende ad essere quasi del tutto indipendente dal potenziale. A valori di potenziale molto elevati il film passivante può rompersi, consentendo nuovamente la dissoluzione del metallo (regione transpassiva, oltre punto 4). Da questo punto, la densità di corrente torna a crescere nuovamente, con la differenza che il fenomeno dell’evoluzione dell’ossigeno avviene a potenziali maggiori.

Molti fattori influenzano il range di stabilità dello strato passivante, come pH della soluzione, velocità, variazione di concentrazione degli agenti ossidanti.

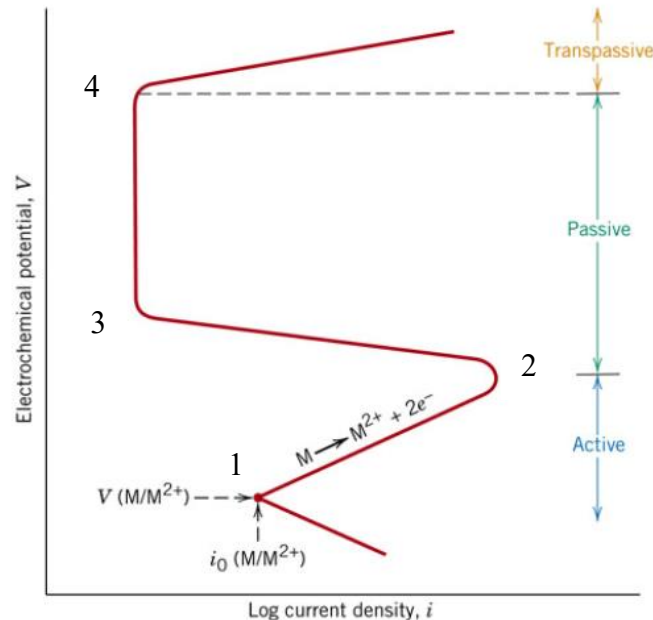


Figura 4.5 – Diagramma di Evans per un metallo che esibisce fenomeni di passivazione. (1: E_{corr} , i_{corr} ; 2: potenziale di passivazione; 3: inizio zona passiva, densità di corrente circa indipendente dal potenziale; 4: fine zona passiva, potenziale transpassivo).

La natura del film passivante dei metalli è tuttora oggetto di dibattito, sebbene siano emerse due teorie predominanti che cercano di spiegarne la natura.

- **Teoria del film di ossido (oxide - film theory)**, in cui il film passivante è una barriera alla diffusione dei prodotti di reazione, che riduce la velocità di reazione. Lo spessore del film si stima possa essere di alcuni monostrati (*monolayers*); i film sono amorfi se sottili ma diventano parzialmente cristallini quando crescono e possono essere divisi in due categorie: reticoli di ossidi vetrosi (*network glass oxides*) e *network modifiers*. I primi sono caratterizzati da un film compatto e deidratato, privo di impurezze provenienti dall'elettrolita, in un singolo stato di ossidazione (Al/Al₂O₃ ad esempio); il film cresce per diffusione dall'interno (*inward diffusion*), con ottime proprietà di barriera e bassa conducibilità. I secondi si formano quando il metallo, ad elevati potenziali anodici, forma film di ossidi misti, che sono la combinazione di diversi stati di ossidazione; agli stati di valenza minore sono associabili peggiori proprietà di barriera dovute alla

crescita per diffusione dall'esterno (*outward diffusion*), che incorpora anioni e impurezza dall'elettrolita. Un esempio di *network modifiers* è il rame (Cu/Cu₂O/CuO).

- **Teoria della passività per adsorbimento** (*adsorption theory of passivity*), secondo cui il metallo è ricoperto da un film chemiadsorbito che diminuisce la densità di corrente di scambio associata alla reazione anodica e quindi ritardando la dissoluzione del metallo. L'iniziale copertura della superficie del metallo con l'ossigeno causa un drastico cambio nella dissoluzione del metallo, risultando in un aumento della polarizzazione e nel cambio del potenziale in direzione anodica; di conseguenza, l'aumento di superficie caricata positivamente crea le condizioni per un ulteriore incremento di superficie ricoperta da uno stato monomolecolare continuo di ossigeno. Il meccanismo di adsorbimento selettivo aumenta di continuo lo stato passivo diminuendo la dissoluzione del metallo; l'ossigeno adsorbito non funge da barriera, ma aumenta la resistenza alla polarizzazione, risultando in una diminuzione della densità della corrente di scambio della reazione di dissoluzione del metallo. Questa teoria spiega bene i fenomeni di passivazione dell'acciaio inox.

Le due teorie sono state formulate per spiegare l'interazione con gli ioni alogeno (in particolare Cl^- , ma anche gli altri), che rompono o prevengono la formazione di uno stato passivante. Per la teoria del film di ossido, gli ioni penetrano nel film attraverso porosità e difetti, o possono essere dispersi colloidalmente, aumentandone la permeabilità; per la teoria dell'adsorbimento, gli ioni alogeno vengono adsorbiti in competizione con OH^- e O_2 e, una volta in contatto con la superficie, favoriscono l'idratazione degli ioni metallici e aumentano la facilità con cui gli ioni metallici stessi entrano in soluzione, aumentando la densità di corrente di scambio per la dissoluzione anodica. La rottura della passività dovuta a Cl^- avviene localmente, con siti preferenziali nelle piccole variazioni nella struttura o spessore del film passivo; ciò causa la presenza di un piccolo anodo di metallo circondato da una grande area catodica di metallo passivo, con una differenza in potenziale di anche 0.5 V. Alte densità di corrente all'anodo causano alte velocità di penetrazione, con l'area catodica che circonda l'anodo: questo fa sì che l'anodo si localizzi, provocando corrosione per pitting. L'inizio della formazione del pit avviene ad un certo potenziale, chiamato potenziale critico di pitting (*critical pitting potential, CPP*), che si sposta verso valori meno nobili (o più negativi) all'aumentare della concentrazione di Cl^- e verso valori più nobili all'aumentare del pH e al diminuire della temperatura. Il CPP può essere spiegato, per la teoria del film di ossido, come il valore necessario per consolidare un campo

elettrostatico all'interno dello strato passivo, sufficiente a indurre la penetrazione di ioni alogeno verso la superficie del metallo; per la teoria dell'adsorbimento, il CPP si spiega in termini di adsorbimento competitivo: il metallo ha generalmente maggiore affinità con l'ossigeno ma, a potenziali più nobili la concentrazione di O_2 alla superficie del metallo aumenta, raggiungendo un valore critico che disperde l'ossigeno adsorbito.

4.1.3 Il fenomeno del pitting

La corrosione per pitting è un fenomeno corrosivo estremamente localizzato ed è una delle forme di corrosione più distruttive; i pit consistono in delle piccole cavità o fori di dimensione simile, o più profondi, del diametro della superficie (figura 4.6)

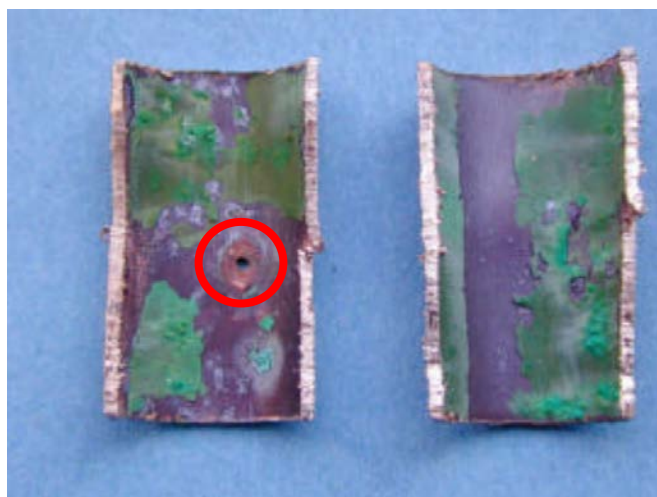


Figura 4.6 – Pitting in tubi di rame

I pit crescono al di sotto di un deposito poroso sulla superficie, con una perdita minima di metallo, e sono molto difficili da individuare. Essi penetrano nel metallo causando il cedimento dell'apparecchiatura a causa di perforazione, con una minima perdita di massa. La severità del fenomeno del pitting dipende da vari fattori: ambiente corrosivo, concentrazione di cloruri, acidità dell'elettrolita, concentrazione degli agenti ossidanti, temperatura, caratteristiche strutturali del macchinario, composizione del metallo o della lega, scarsa concentrazione di ossigeno disciolto; inoltre contribuiscono al pitting danni meccanici o chimici localizzati sull'ossido passivante, insufficiente presenza di inibitori, non uniformità della struttura del metallo dovuta ad impurità. Le specie chimiche più aggressive sono gli ioni alogeni, in particolare Cl^- per via della sua forte acidità e solubilità, unita all'alta diffusività che previene la formazione o rompe il film passivo su molti metalli.

Il CPP è definito come ⁽⁵⁾ il potenziale oltre cui il pitting si propaga; in una prova di polarizzazione ciclica il CPP è il potenziale oltre cui la densità di corrente aumenta rapidamente; esso è chiamato anche potenziale di breakdown (E_B), poiché non è noto a priori quale fenomeno di corrosione localizzata intervenga.

Il fenomeno del pitting può essere schematizzato in diversi passaggi:

- rottura del film passivante e nucleazione dei pit;
- formazione embrionale dei pit;
- sviluppo metastabile del pit;
- crescita stabile del pit;
- arresto del pit.

In assenza di ioni cloruro, un metallo si passiva con i meccanismi illustrati in precedenza; in presenza di ioni cloruro, lo strato più esterno del film passivante si disgrega poiché la presenza di Cl^- catalizza la formazione di ioni metallici a partire dal film passivante. La reazione procede fino ad arrivare al *bulk* metallico (figura 4.7).

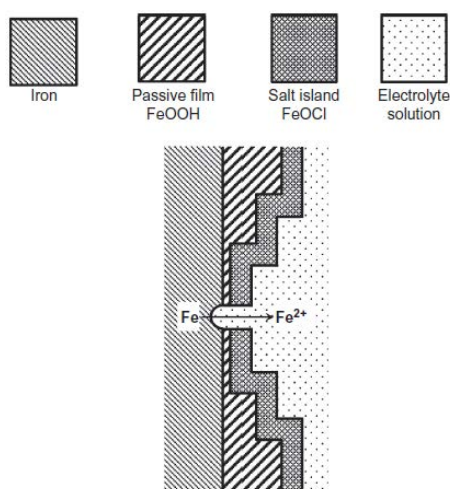


Figura 4.7 – Disgregazione del film passivante e attacco dei cloruri al metallo, in questo caso il ferro.

L'idrolisi dei cationi metallici, a causa della dissoluzione del metallo, implica una diminuzione localizzata del pH e un aumento della concentrazione di Cl^- nel punto di formazione del pit che si propaga a causa della variazione locale di composizione della soluzione. Con elevate densità di corrente anodiche e alta penetrazione degli ioni metallici nella soluzione, il pit dalla fase embrionale passa a quella metastabile. Questo avviene a potenziali inferiori del CPP, mentre per potenziali superiori al CPP il pit diventa stabile. Poiché non è possibile controllare la

diffusione delle specie aggressive all'interfaccia del pit, i pit metastabili (pochi micron di dimensione) crescono per un periodo di tempo limitato (pochi secondi) e poi sono ripassivati dal catodo circostante. I pit stabili sopravvivono allo stato metastabile, continuando a propagarsi e a stabilizzarsi, a densità di correnti anodiche maggiori per potenziali superiori al CPP; la formazione di pit stabili è irreversibile e porta all'accrescimento di questi ultimi.

La figura 4.8 schematizza l'accrescimento dei pit nella fase stabile.

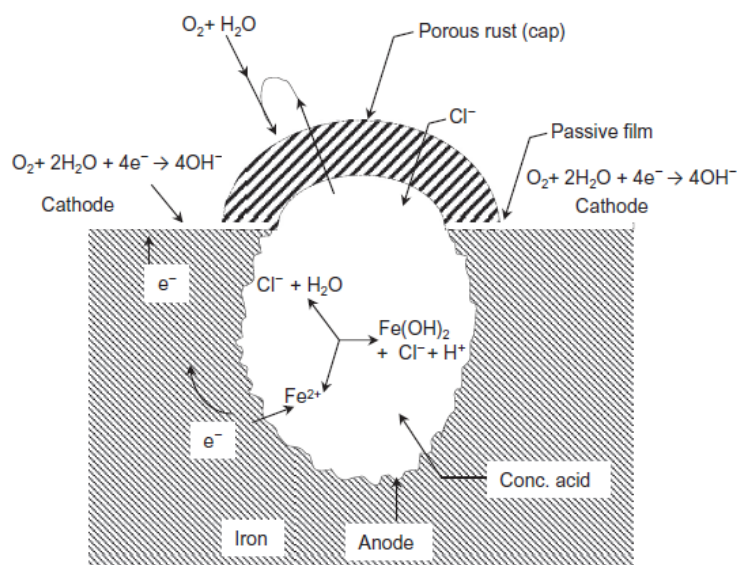


Figura 4.8 – schema di accrescimento dei pit nel ferro

A bassi potenziali, la crescita del pit è controllata da parametri di cinetica elettrochimica, come trasporto di carica, di massa ed effetti ohmici; ad alti potenziali i parametri di controllo sono il trasporto di massa di cloruri o agenti ossidanti al *bulk* interno al pit.

Nelle fasi di accrescimento del pit, la riduzione dell'ossigeno avviene nella zona passiva (esterna al pit), mentre gli ioni metallici formati all'anodo penetrano nella soluzione da sotto il film di ossido idrato (il deposito poroso); la velocità di dissoluzione del metallo è controllata dalla velocità di riduzione del catodo passivo, sulla superficie esterna al pit. All'interno del pit, i cationi metallici attraggono gli ioni cloruro, di carica negativa, dal *bulk* della soluzione e si accumulano sul sito iniziale di pitting. Il gradiente di potenziale che si stabilisce all'interfaccia del pit guida la migrazione degli ioni cloruro a causa della caduta di potenziale tra l'interno del pit e il sito catodico del film passivo. Anche l'ossigeno diffonde attraverso la membrana porosa e ossida gli ioni metallici, che a loro volta diffondono dal fondo del pit, acido, alla bocca, dove si forma il deposito di idrossido poroso ed insolubile. L'acidità che si sviluppa sul fondo del pit non viene neutralizzata dalla reazione catodica a causa della distanza tra catodo e anodo: ne

consegue, quindi, che il pit si acidifica, arricchendosi di cloruri e cationi metallici, mentre l'ossigeno viene rimosso; il deposito poroso consente ai cloruri di penetrare e mantenere una elevata concentrazione di acido cloridrico al fondo del pit. Bassi pH, cloruri aggressivi e agenti ossidanti all'interno del pit prevengono la ripassivazione e promuovono l'accrescimento del pit stesso. Poiché è la reazione catodica a controllare la crescita del pit, essi sono distribuiti casualmente in soluzioni areate contenenti cloruri, a causa della limitata solubilità dell'ossigeno nell'elettrolita.

All'aumentare della profondità del pit, aumenta anche la lunghezza del percorso ohmico (*ohmic path*) tra il fondo del pit e il film passivo sulla parte esterna del pit; come conseguenza della caduta di tensione ohmica, il potenziale della superficie esterna sarà maggiore di quello della parete del pit. Il potenziale locale del pit diminuisce all'aumentare della dimensione del pit stesso, causando una diminuzione della densità di corrente di pitting e, di conseguenza, una diminuzione nella velocità di dissoluzione del metallo. La concentrazione di cloruri nel *bulk* del pit diminuisce a sua volta, a causa della diminuzione della velocità di dissoluzione nel metallo causata dalla caduta di tensione al fondo del pit. Tutto ciò conduce all'arrestarsi del fenomeno del pitting.

4.2 Il comportamento del rame

Le prove di polarizzazione potenziodinamica illustrate nel capitolo 3 differiscono sensibilmente dal comportamento "classico" di un metallo visto finora. Il rame, infatti, non presenta uno stato di passivazione stabile evidente (il tratto 3 - 4 della curva in figura 4.5), sebbene presenti sempre una sorta di potenziale di passivazione, ovvero un potenziale a cui il tratto anodico della curva di polarizzazione si discosta dall'andamento alla Tafel. Da ultimo, il rame non presenta un potenziale di breakdown (E_B), ovvero un valore oltre cui la densità di corrente di corrosione cresce indefinitamente.

Alla luce di queste considerazioni, si è pensato di fornire una schematizzazione efficace, che consenta, con pochi punti, di fornire un quadro generale del comportamento del rame (figura 4.9). La curva di polarizzazione può sostanzialmente dividersi in tre parti, divisi dai punti (i_{co} ; i_{co}) (in blu in figura 4.9) e (i_{co} ; i_{co}) (in rosso in figura 4.9):

- a potenziali $E < E_{co}$ il rame ha comportamento catodico, ovvero prevale la reazione di riduzione del metallo, pertanto risulta immune da corrosione;

- a potenziali $E < E_{co}$ il rame ha comportamento anodico, ovvero prevale la reazione di ossidazione del metallo, risultando quindi attivo;
- a potenziali $E > E_{co}$ sulla superficie esistono dei meccanismi competitivi di formazione e distruzione di ossidi e cloruri (¹¹).

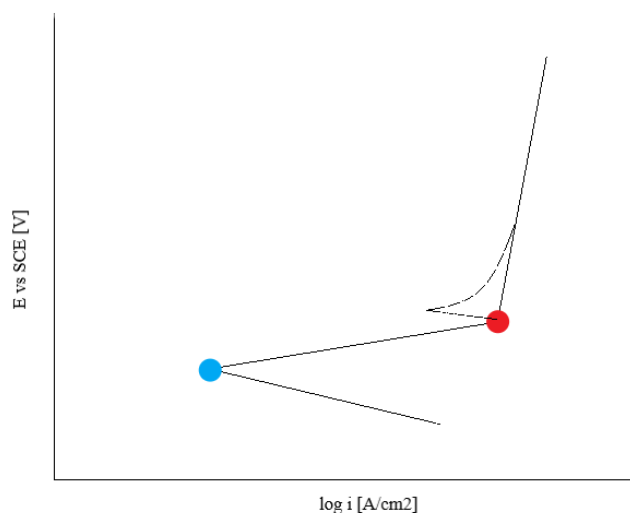


Figura 4.9 – Schematizzazione del comportamento del rame sottoposto a prova di polarizzazione potenziodinamica. In blu il punto (E_{corr}, i_{corr}) , in rosso il punto (E_L, i_L) .

A potenziali circa uguali o poco inferiori a E_L il rame può esibire, a temperatura ambiente (cfr. § 3.1.1, 3.2.1 e 3.3.1), una lieve diminuzione della densità di corrente, associabile ad un iniziale tentativo di stabilizzazione di ossidi e cloruri superficiali, che poi non si concretizza.

4.2.1 Stratificazione dei prodotti di corrosione

I prodotti di corrosione del rame, in ambiente contenente cloruri, hanno una specifica stratificazione (¹⁰) (figura 4.10), accordo con il diagramma di Pourbaix (figura 4.1).

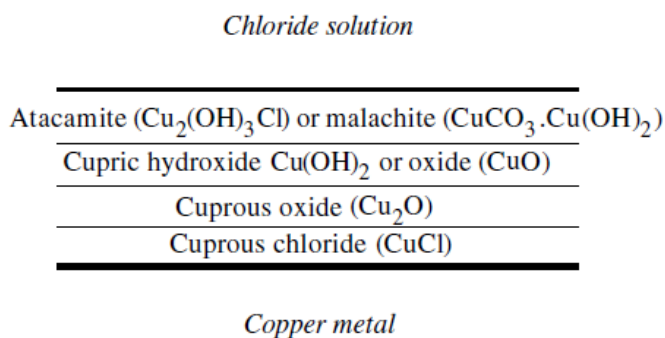


Figura 4.10 – Stratificazione prodotti di corrosione del rame puro

Questa però varia sensibilmente al variare dell'ambiente e delle condizioni, come testimoniato dalle analisi allo stereoscopio svolti sui provini su cui sono state eseguite prove di polarizzazione potenziodinamica (figura 4.11)

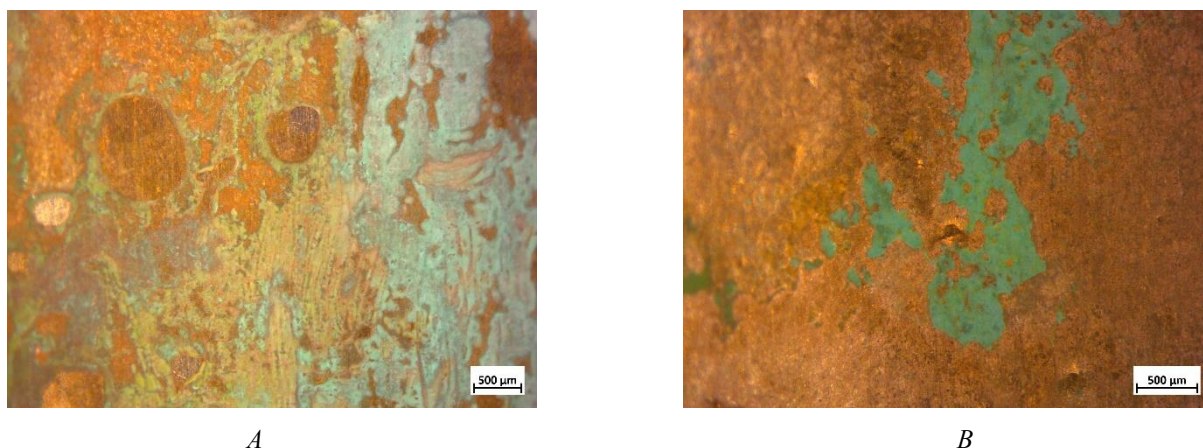


Figura 4.11 – Dettaglio stratificazione dei prodotti di corrosione, su: (A) provino come fornito, testato a 50°C in soluzione acquosa 1.5% NaCl, pH non corretto; (B) provino come fornito, testato a 80°C in soluzione acquosa 3% NaCl, pH non corretto.

Il modello generale dei grafici delle prove di polarizzazione, elaborato in figura 4.9, si discosta leggermente da quanto riscontrabile in letteratura per il rame puro ⁽¹⁰⁾.

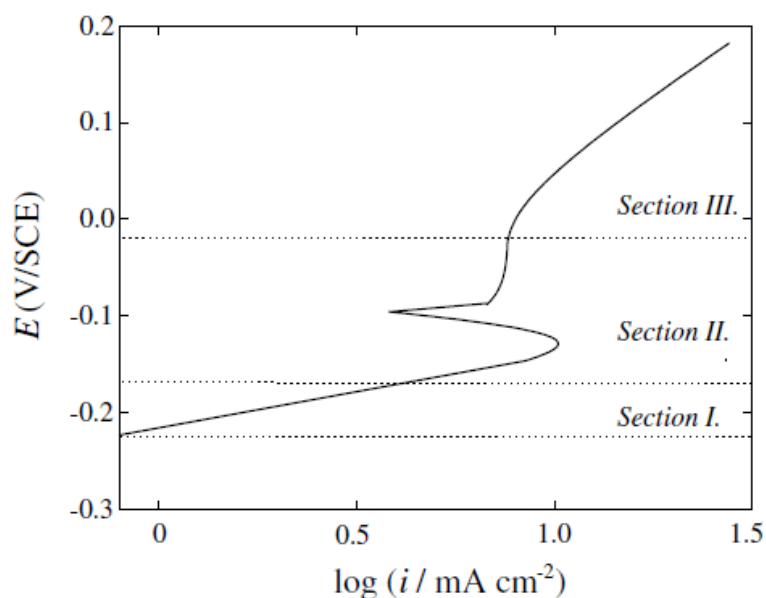


Figura 4.12 – Tratto anodico di una curva di polarizzazione potenziodinamica standard a T_{amb} del rame puro.

Come intuibile dalla figura 4.12, la curva di polarizzazione del rame puro può essere suddivisa in 3 sezioni:

- in sezione I il metallo risulta attivo, con la densità di corrente che segue un andamento alla Tafel, con pendenza di tra i 50 e il 160 mV/decade, a seconda della concentrazione di cloruri, della temperatura e dell'agitazione della soluzione;
- in sezione II si osserva solitamente un picco della densità di corrente seguito dall'instaurarsi di una corrente limite, dovuta ad un meccanismo di formazione e dissoluzione di uno strato passivante di CuCl ;
- in sezione III, a potenziali maggiori di 0.05 V vs SCE, ogni aumento di densità di corrente è riconducibile alla formazione di prodotti di Cu (II) .

Dalle prove di polarizzazione svolte si può notare una sorta di “appiattimento” della sezione II per temperature superiori a temperatura ambiente, che diviene ancora più evidente all'aumentare della concentrazione di NaCl . Poiché la cinetica delle reazioni coinvolte è controllata sia dal trasporto di massa che dal trasporto di carica, è possibile che un aumento di temperatura aumenti il contributo diffusivo, consentendo un più uniforme passaggio al regime di corrente limite, “neutralizzando” il picco della densità di corrente.

4.2.2 Il fenomeno del pitting nel rame

Sebbene le prove di polarizzazione potenziodinamica non evidenzino una zona in cui sia presente una diminuzione drastica di densità di corrente che risulti circa indipendente dal potenziale, i prodotti di corrosione (ossidi, idrossidi, cloruri, figura 4.10) offrono una buona protezione al metallo: ciò viene spiegato ⁽¹⁰⁾ con la natura di semiconduttore di tipo p dell'ossido rameoso (Cu_2O). Pertanto, l'eventuale rottura localizzata del film protettivo comporta l'insorgenza di fenomeni quali il pitting, particolarmente dannoso nel contesto degli scambiatori di calore poiché causa perdite dei tubi. Secondo normativa ⁽¹²⁾ il pitting nel rame può essere di due tipi.

- **Pitting tipo I** – È osservabile in presenza di acque fredde ($T < 30\text{ °C}$) ed è caratterizzato da pit emisferici (figura 4.13) e da una maggiore formazione di noduli verdi di idrossicarbonato di rame che ricopre l'area attaccata; al di sotto il pit è quasi sempre ricoperto da uno strato continuo di ossido di Cu (I) al livello della superficie precedente, sotto cui sono osservabili strati di ossidi e cloruri. Le velocità di corrosione del pitting di tipo I sono relativamente elevate. Parti, generalmente a contatto con acque calde, che rimangono fredde per lunghi periodi, possono incorrere in pitting di tipo I.



Figura 4.13 – *Formazione di pit tipo I su provino sottoposto a prova di polarizzazione potenziodinamica come fornito a $T = T_{amb}$, in soluzione 1,5% NaCl e pH non corretto.*

- **Pitting tipo II** – È osservabile in acque riscaldate ($T > 60$ °C) ed è caratterizzato da pit a bocca stretta e geometria interna irregolare (figura 4.14); normalmente non sono coperti da prodotti di corrosione. La velocità di corrosione è generalmente più bassa rispetto al pitting di tipo I, ma ha manifestazioni meno omogenee.



Figura 4.14 - *Formazione di pit tipo II su provino sottoposto a prova di polarizzazione potenziodinamica come fornito a $T = 80$ °C in soluzione 3% NaCl e pH non corretto.*

La dimensione della grana cristallina sembra avere degli effetti marginali sul fenomeno del pitting, per quanto alcuni studi ⁽¹³⁾ attribuiscono una migliore resistenza alla corrosione localizzata a granulometrie inferiori, sebbene i test elettrochimici indichino una velocità di corrosione generalmente maggiore.

Capitolo 5

Protezione del rame con impiego di inibitori di corrosione

Uno dei possibili metodi per arginare i fenomeni corrosivi all'interno degli scambiatori di calore è l'impiego di inibitori di corrosione. Queste sostanze sono disciolte all'interno della soluzione e/o del fluido di processo e impediscono o limitano l'insorgenza di fenomeni corrosivi.

5.1 Efficienza di inibizione e criteri di indagine

Gli inibitori (°) sono sostanze che, aggiunte in piccole quantità agli ambienti aggressivi, possono rallentare fino anche ad annullare i processi di corrosione. Le sostanze in possesso di queste caratteristiche sono molto numerose e di natura assai diversa. Il meccanismo con cui operano in molti casi non è ancora chiarito. In generale, comunque, agiscono modificando lo stato della superficie del materiale metallico da proteggere in seguito a processi di adsorbimento o di reazione che portano alla separazione di prodotti sulla superficie da proteggere.

Uno dei metodi per valutare la bontà di un inibitore è calcolarne l'efficienza di inibizione (14), tramite la formula (5.1):

$$\% = \left(1 - \frac{i_{co}}{co}\right) * 100 \quad (5.1)$$

con i_{co} e co le densità di corrente di corrosione, ricavata dalle curve di polarizzazione potenziodinamica, in presenza e in assenza di inibitore.

Pertanto, il metodo più efficace per valutare l'efficienza di inibizione rimane la prova di polarizzazione potenziodinamica, da svolgere in condizioni simili a quanto visto nel capitolo 3. In particolare, si è deciso di eseguire le analisi di comparazione degli inibitori su soluzioni a pH controllato (cfr. § 3.3) poiché, come si è visto, la variazione del pH ha un'influenza minima sulle proprietà a corrosione del rame, consentendo così di apprezzare al meglio eventuali differenze di comportamento marcate. Le analisi sono state svolte a $T = T_{amb}$ e $T = 50\text{ °C}$ in soluzioni 3% NaCl e pH 4.5, 6, 8, 9.5 e non corretto, con aggiunta di inibitore; inoltre, si è eseguita una

prova a $T = 80\text{ °C}$ in soluzione 3% NaCl e pH non corretto, per evidenziare eventuali effetti della temperatura elevata. Tutte le prove sono state svolte su provini di materiale come fornito. Si è deciso di impiegare soluzioni 3% NaCl per via del contenuto mediamente elevato di cloruri, più in linea con un'ipotetica realtà industriale.

5.2 Confronto degli inibitori

Gli inibitori selezionati sono due: l'ortofosfato di sodio idrato ($\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$, sale del sodio e dell'acido fosforico) e il benzotriazolo ($\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$, composto eterociclico). Entrambi sono stati aggiunti alla soluzione di prova in quantità di 1 g/L, sebbene da letteratura gli effetti benefici dovrebbero mostrarsi anche a concentrazioni inferiori.

Il benzotriazolo (BTZ) è uno degli inibitori di corrosione più utilizzato (^{f, 15}), efficace su vari metalli; di contro presenta un'elevata tossicità per l'uomo e gli organismi acquatici. Al contrario l'ortofosfato di sodio (ortoP-Na) trova impieghi (^{e, 8}) nel campo alimentare e medico, oltre ad essere un ottimo addolcente delle acque, contribuendo alla prevenzione della formazione del calcare nelle tubature. Da ultimo, l'ortoP-Na ha un costo decisamente inferiore al BTZ.

Se non diversamente specificato, i valori di potenziale nei grafici sono riferiti vs SCE.

5.2.1 Prove a pH 4.5.

Dalla figura 5.1 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a temperatura ambiente, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Superata una certa soglia di potenziale ($E \sim 0.05\text{ V}$), le densità di corrente tendono ad eguagliarsi.

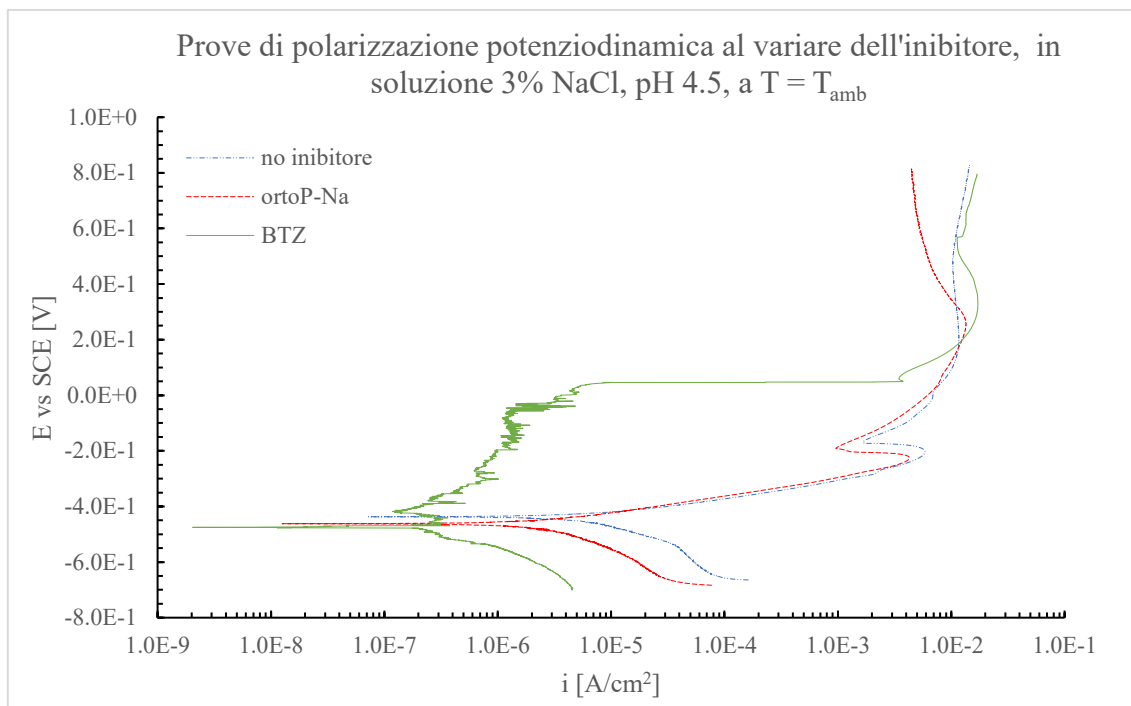


Figura 5.1 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 4.5, a $T = T_{amb}$.

Dalla figura 5.2 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a $T = 50^\circ C$, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na, la cui curva tende a sovrapporsi a quella in soluzione priva di inibitori. Superata una certa soglia di potenziale ($E \sim 0.05$ V), le densità di corrente tendono ad eguagliarsi. Si nota una importante influenza sul valore di E_{corr} nella prova con BTZ.

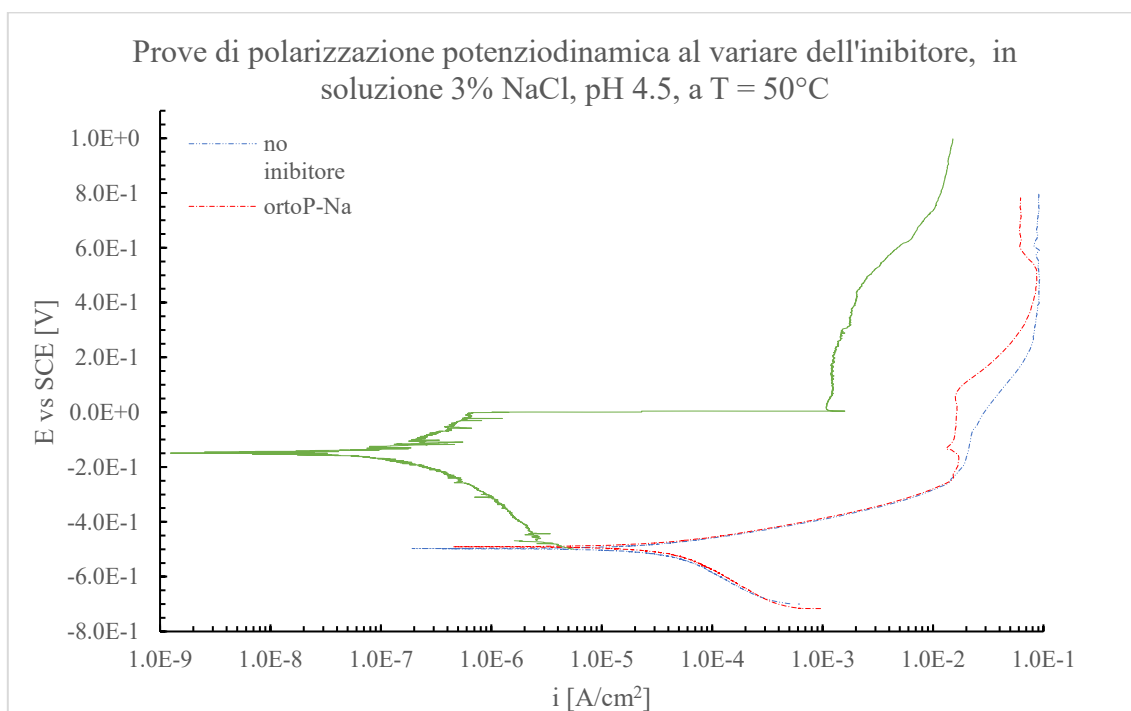


Figura 5.2 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 4.5, a $T = 50^\circ C$.

La tabella 5.1 conferma quanto osservabile nei grafici, con il BTZ che ha un'efficienza di inibizione molto prossima all'unità e poco influenzata dalla temperatura.

Tabella 5.1 – Calcolo delle efficienze di inibizione a pH 4.5

	No inibitore	ortoP-Na		BTZ	
	i_{co} [A/cm ²]	i'_{co} [A/cm ²]	η [%]	i'_{co} [A/cm ²]	η [%]
$T = T_{amb}$	4.90E-6	2.10E-6	57.1	1.20E-7	97.6
$T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$	2.60E-5	2.50E-5	3.8	1.1E-7	99.6

5.2.2 Prove a pH 6

Dalla figura 5.3 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a temperatura ambiente, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Superata una certa soglia di potenziale ($E \sim 0.15$ V), le densità di corrente tendono ad eguagliarsi. Si può inoltre notare che per potenziali compresi tra - 0.2 V e 0 V, in presenza di BTZ sia stabile una sorta di film passivante sul metallo.

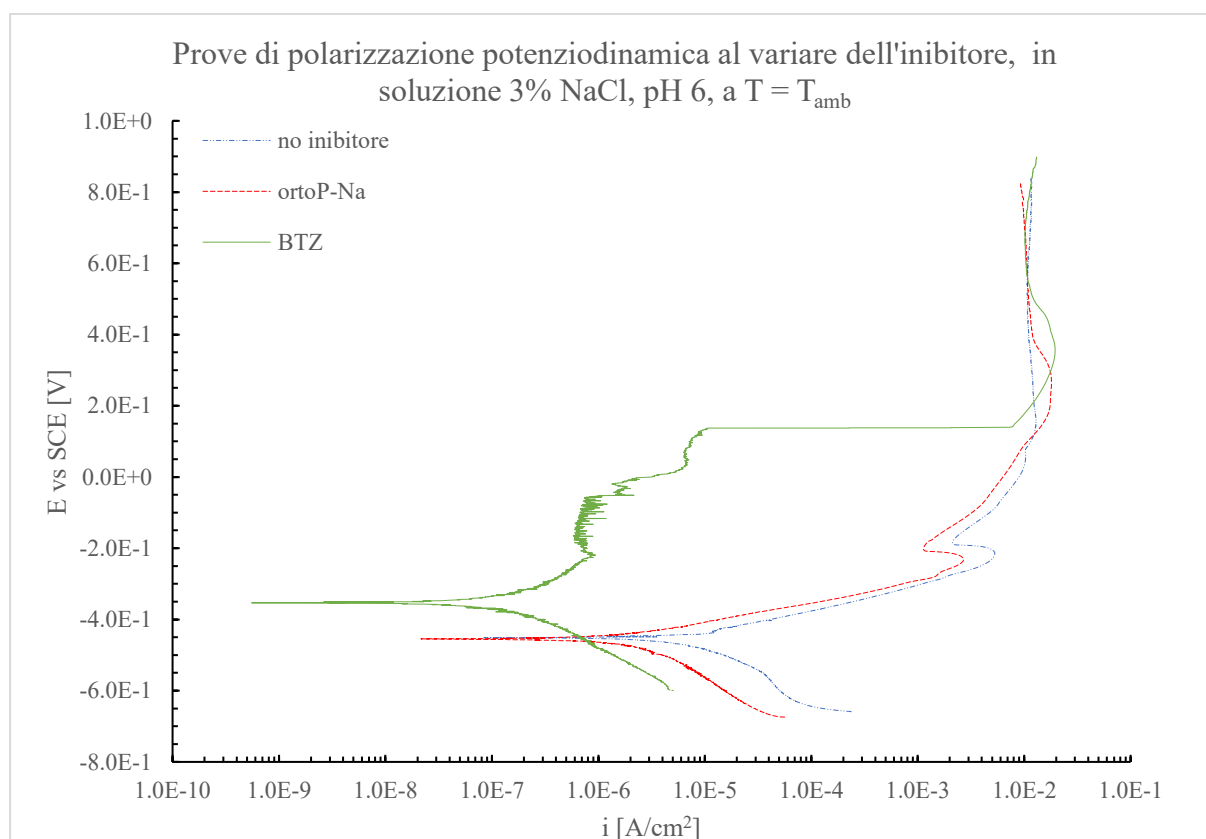


Figura 5.3 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 6, a $T = T_{amb}$.

Dalla figura 5.4 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a $T = 50^\circ\text{C}$, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na, la cui curva tende a sovrapporsi a quella in soluzione priva di inibitori. Superata una certa soglia di potenziale ($E \sim 0.0 \text{ V}$), le densità di corrente tendono ad eguagliarsi. Si nota una importante influenza sul valore di E_{corr} nella prova con BTZ.

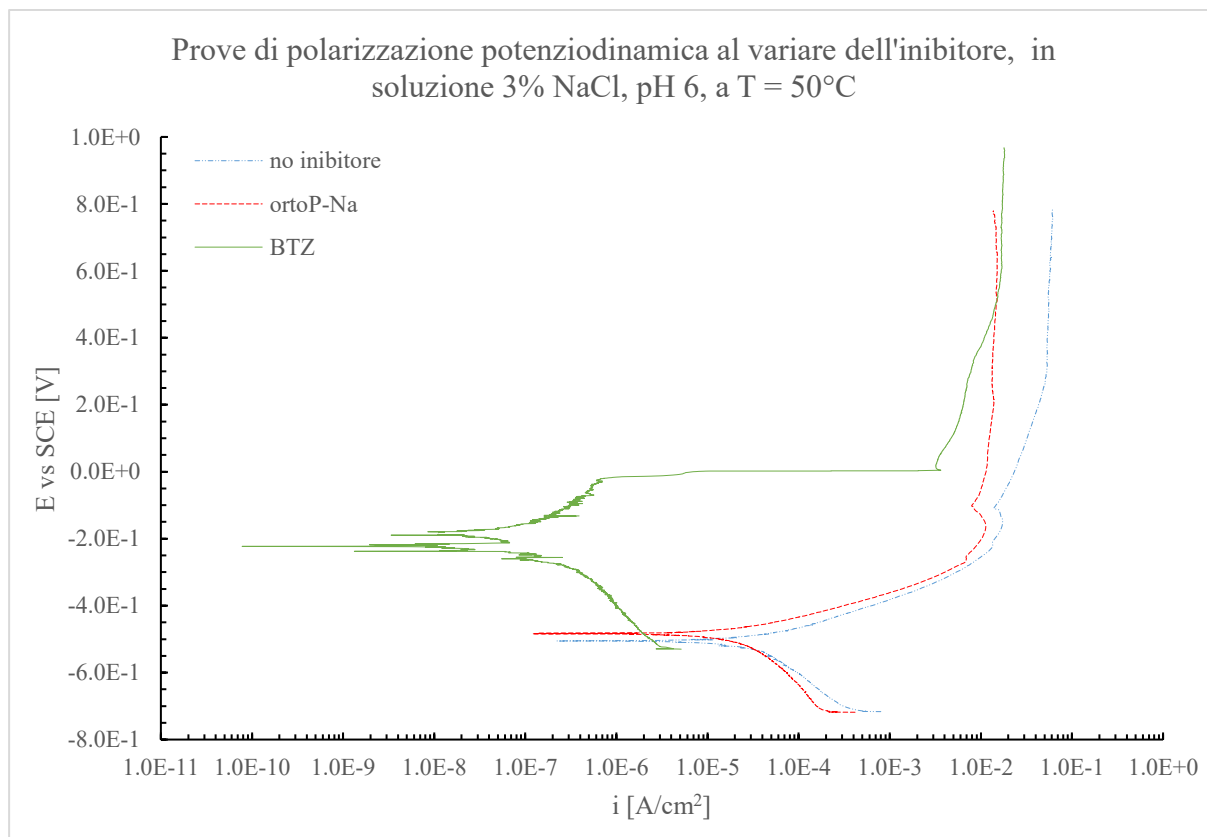


Figura 5.4 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 6, a $T = 50^\circ\text{C}$.

La tabella 5.2 conferma quanto osservabile nei grafici, con il BTZ che ha un'efficienza di inibizione molto prossima all'unità e poco influenzata dalla temperatura. L'ortoP-Na ha prestazioni migliori rispetto a pH 4.5, con una minore suscettibilità alla temperatura.

Tabella 5.2 – Calcolo delle efficienze di inibizione a pH 6.

	No inibitore	ortoP-Na		BTZ	
	$i_{co} \text{ [A/cm}^2\text{]}$	$i'_{co} \text{ [A/cm}^2\text{]}$	$\eta \text{ [%]}$	$i'_{co} \text{ [A/cm}^2\text{]}$	$\eta \text{ [%]}$
$T = T_{amb}$	5.90E-6	1.80E-6	69.5	1.60E-7	97.3
$T = 50^\circ\text{C}$	2.50E-5	1.20E-5	52.0	1.30E-7	99.5

5.2.3 Prove a pH 8.

Dalla figura 5.5 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a temperatura ambiente, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Superata una certa soglia di potenziale ($E \sim 0.05$ V), le densità di corrente tendono ad eguagliarsi. Si può inoltre notare che per $E \sim -0.2$ V, in presenza di ortoP - Na, il picco di densità di corrente associabile alla formazione di ossidi e cloruri (cfr. § 4.2) appare più evidente.

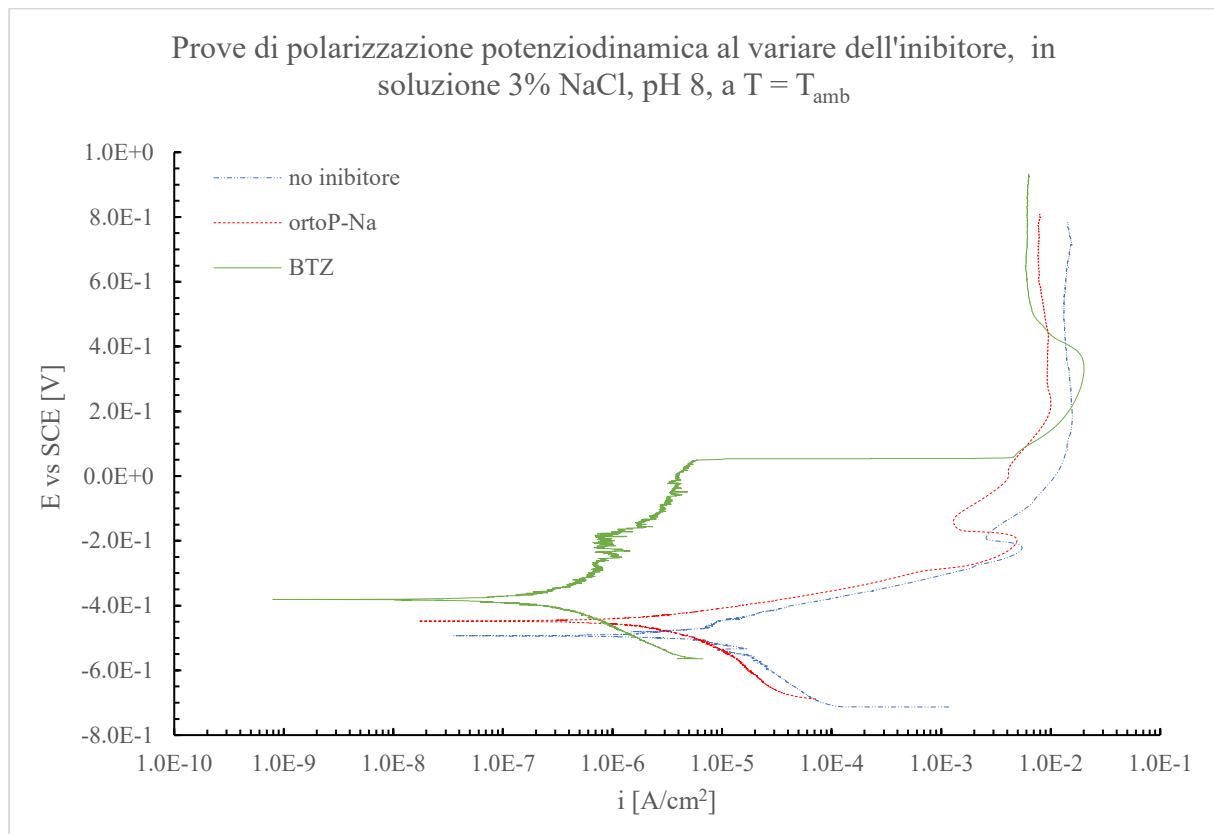


Figura 5.5 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 8, a $T = T_{amb}$.

Dalla figura 5.6 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a $T = 50^\circ\text{C}$, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Per entrambi gli inibitori è possibile notare, per $-0.2 < E < 0.05$ V, la formazione di una sorta di strato passivante con densità di corrente inferiore (di circa tre ordini di grandezza per il BTZ, di uno per l'ortoP-Na) alla E_{corr} e circa indipendente dalla tensione. Superata una certa soglia di potenziale ($E \sim 0.1$ V), le densità di corrente tendono ad eguagliarsi. Si nota una importante influenza sul valore di E_{corr} nella prova con BTZ.

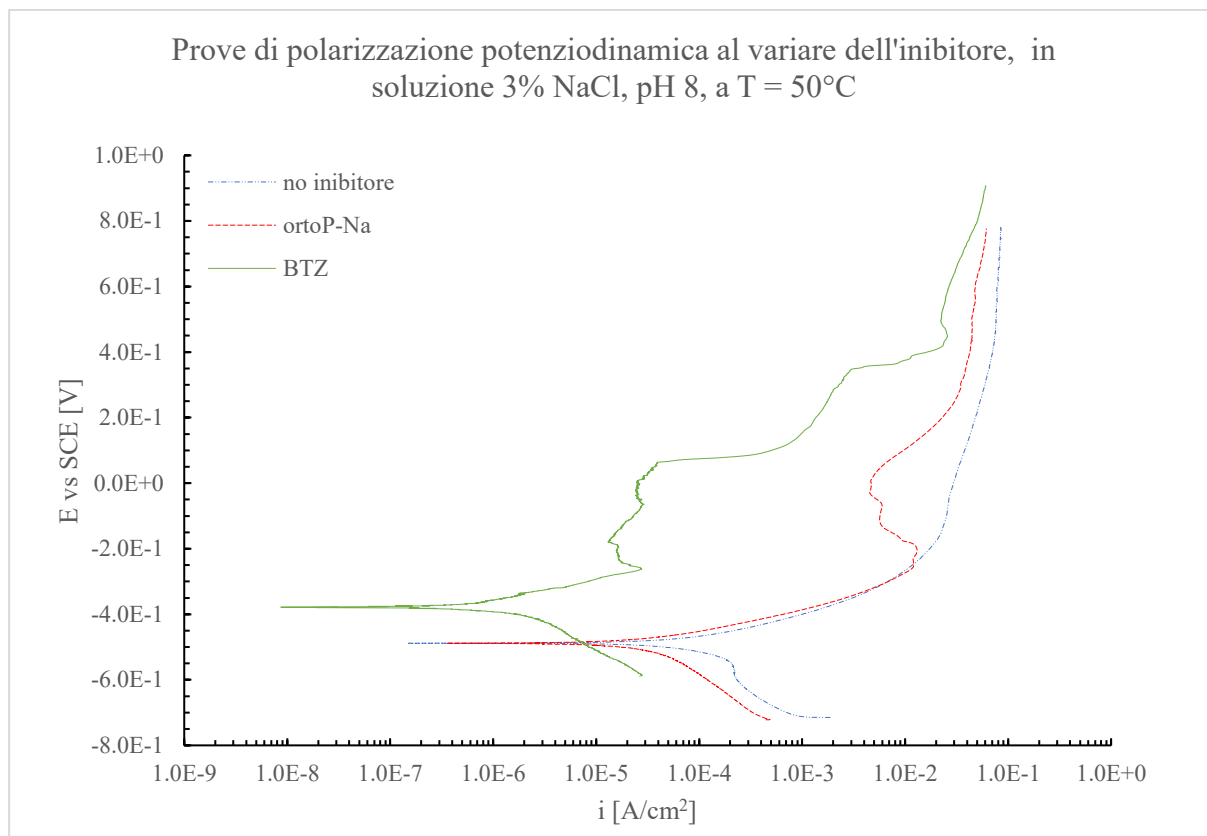


Figura 5.6 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 8, a T = 50°C.

La tabella 5.3 conferma quanto osservabile nei grafici, con il BTZ che ha un’efficienza di inibizione molto prossima all’unità e poco influenzata dalla temperatura. L’ortoP-Na ha prestazioni in linea con quelle a pH 6, con una suscettibilità alla temperatura quasi trascurabile.

Tabella 5.3 – Calcolo delle efficienze di inibizione a pH 8.

	No inibitore		ortoP-Na		BTZ	
	i_{co} [A/cm ²]	i'_{co} [A/cm ²]	i_{co} [A/cm ²]	η [%]	i_{co} [A/cm ²]	η [%]
$T = T_{amb}$	6.20E-6	1.90E-6	1.90E-6	69.4	2.00E-7	96.8
$T = 50\text{ }^\circ\text{C}$	7.50E-5	2.30E-5	2.30E-5	69.3	6.00E-7	99.2

La curva di polarizzazione sembra essere meglio definita a T = 50 °C, probabilmente riconducibile all’ambiente ed un lieve aumento di solubilità.

5.2.4 Prove a pH 9.5

Dalla figura 5.7 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a temperatura ambiente, sia notevolmente migliore rispetto all’ortoP-Na. Superato il potenziale di E ~ 0.15 V, le densità

di corrente tendono ad eguagliarsi. Si può inoltre notare che a potenziali $-0.2 < E < -0.1$ V, in presenza di ortoP-Na, si instaura una sorta di zona di passività, con densità di corrente di un ordine di grandezza inferiore rispetto alla soluzione senza inibitore.

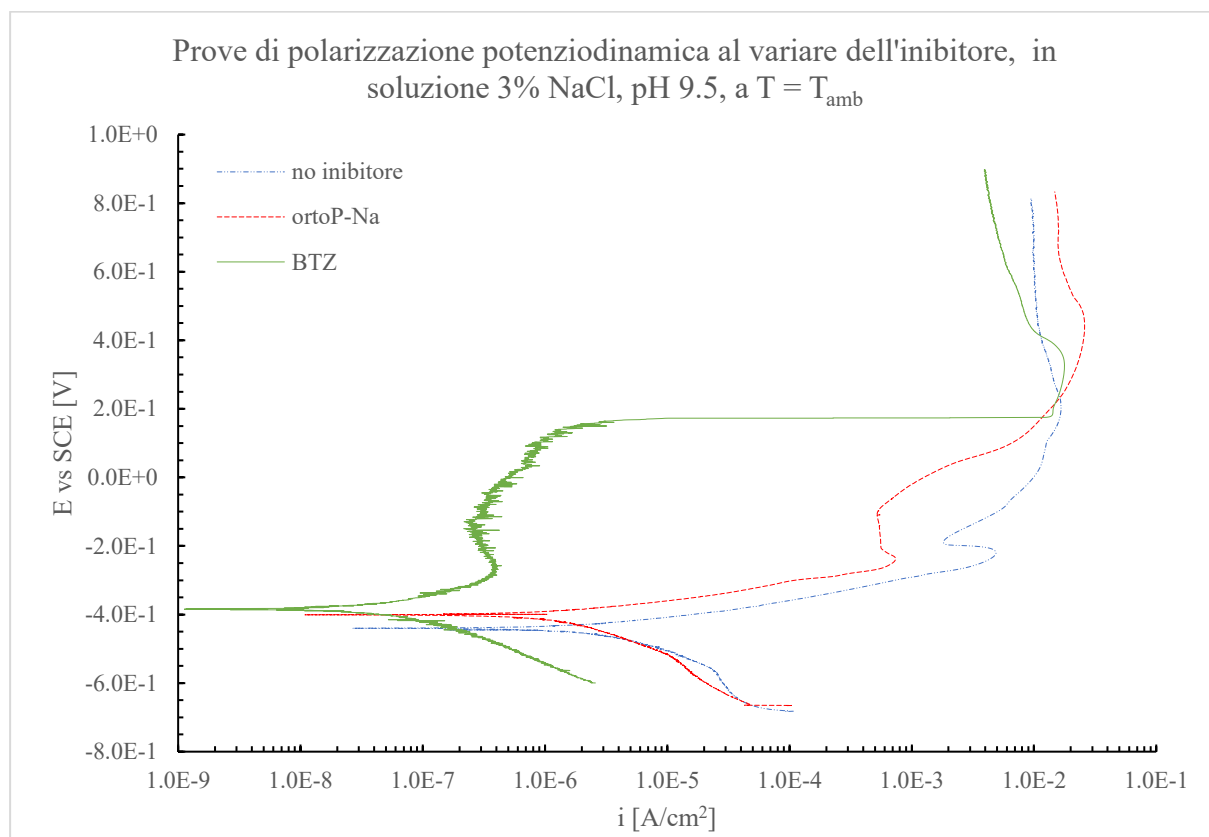


Figura 5.7 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 9.5, a $T = T_{amb}$.

Dalla figura 5.8 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a $T = 50^\circ\text{C}$, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Per la soluzione contenente BTZ, è possibile evidenziare una tensione di breakdown abbastanza netta ($E \sim -0.05$ V), mentre in presenza di ortoP-Na è rilevabile l'innescò di una zona di passività per $-0.2 < E < 0.05$ V. Per potenziali elevati, indipendentemente dalla presenza di inibitore, si ricade sempre nel caso della densità di corrente limite ($E > 0.35$ V).

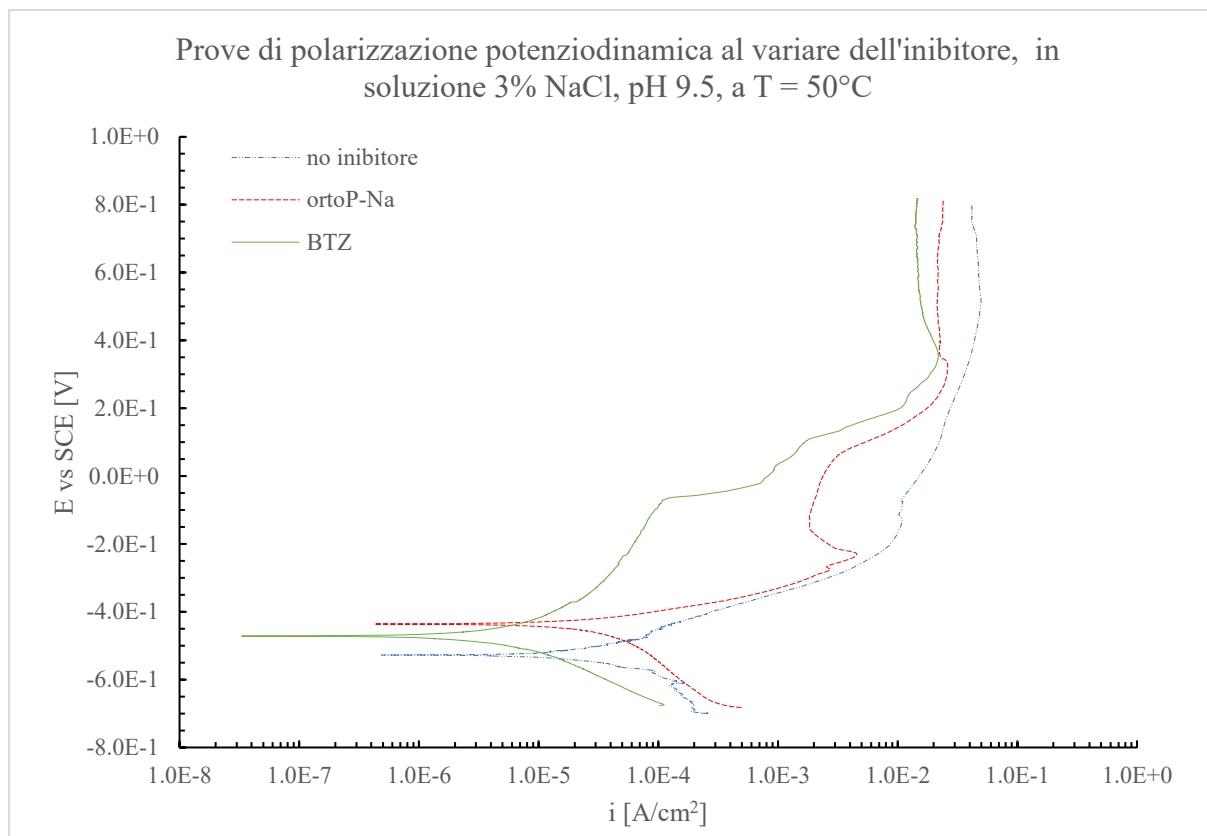


Figura 5.8 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH 9.5, a T = 50°C.

La tabella 5.4 conferma quanto osservabile nei grafici, con il BTZ che ha un’efficienza di inibizione molto prossima all’unità e poco influenzata dalla temperatura. L’ortoP-Na ha prestazioni in linea con quelle a pH 8 a T = T_{amb}, che calano decisamente a temperature superiori.

Tabella 5.4 – Calcolo delle efficienze di inibizione a pH 9.5.

	No inibitore		ortoP-Na		BTZ	
	<i>i</i> _{co} [A/cm ²]	<i>i</i> _{co} [A/cm ²]	<i>i</i> _{co} [A/cm ²]	<i>η</i> [%]	<i>i</i> _{co} [A/cm ²]	<i>η</i> [%]
T = T _{amb}	3.00E-6	9.90E-7	9.90E-7	67.0	5.10E-8	98.3
T = 50 °C	2.40E-5	1.90E-5	1.90E-5	20.8	7.00E-7	97.1

La curva di polarizzazione sembra essere meglio definita a T = 50 °C, probabilmente riconducibile all’ambiente ed un lieve aumento di solubilità.

Da una prima analisi delle curve (che verrà poi approfondita in §5.3.2), si può evidenziare come l’interazione rame/ortoP-Na sia più sensibile alla variazione del pH rispetto al rame/BTZ. Si può notare infatti che le curve in presenza di ortoP-Na mostrino una maggiore tendenza alla

passivazione all'aumentare del pH e dalla temperatura, mentre le curve con in presenza di BTZ hanno tendenze più omogenee.

5.2.5 Prove a pH non corretto

Per pH non corretto si indica una soluzione il cui valore di pH non è stato controllato tramite l'ausilio di un pH-metro. Nonostante ciò, si è constatato che il pH di una soluzione acquosa 3% NaCl senza inibitori è circa 7, come anche in presenza di ortoP-Na, mentre è di pH ~ 6 in presenza di BTZ.

Dalla figura 5.9 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a temperatura ambiente, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Superata una certa soglia di potenziale ($E \sim 0.00$ V), le densità di corrente tendono ad eguagliarsi. È possibile notare nella curva relativa all'ortoP-Na un picco di densità di corrente associato alla formazione di ossidi (cfr. §4.2) più pronunciato rispetto alla curva senza inibitore.

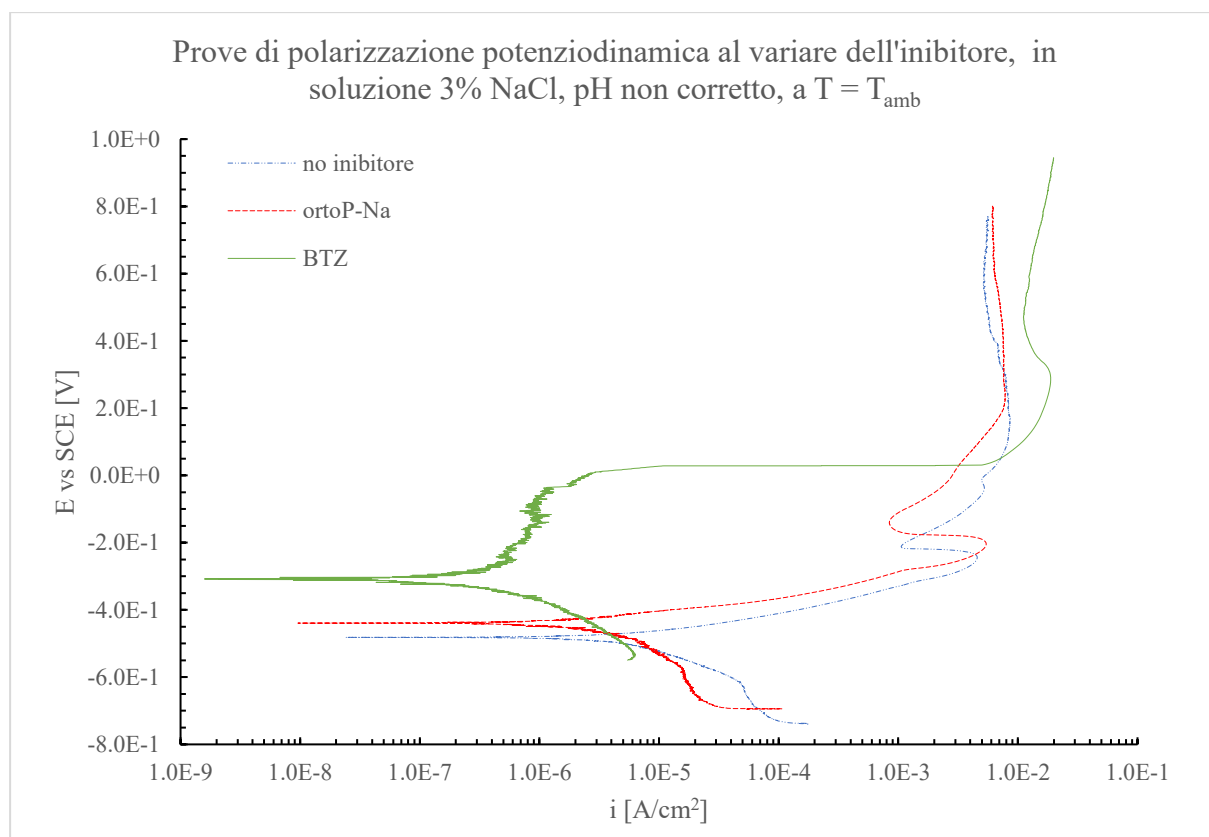


Figura 5.9 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH non corretto, a $T = T_{amb}$.

Dalla figura 5.10 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a $T = 50^\circ\text{C}$, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Per la soluzione contenente BTZ, è possibile evidenziare una tensione di breakdown abbastanza netta ($E \sim 0.15\text{ V}$), mentre in presenza di ortoP-Na è rilevabile un picco della densità di corrente associabile con la formazione di ossidi e cloruri, inusuale a questa temperatura in assenza di inibitori.

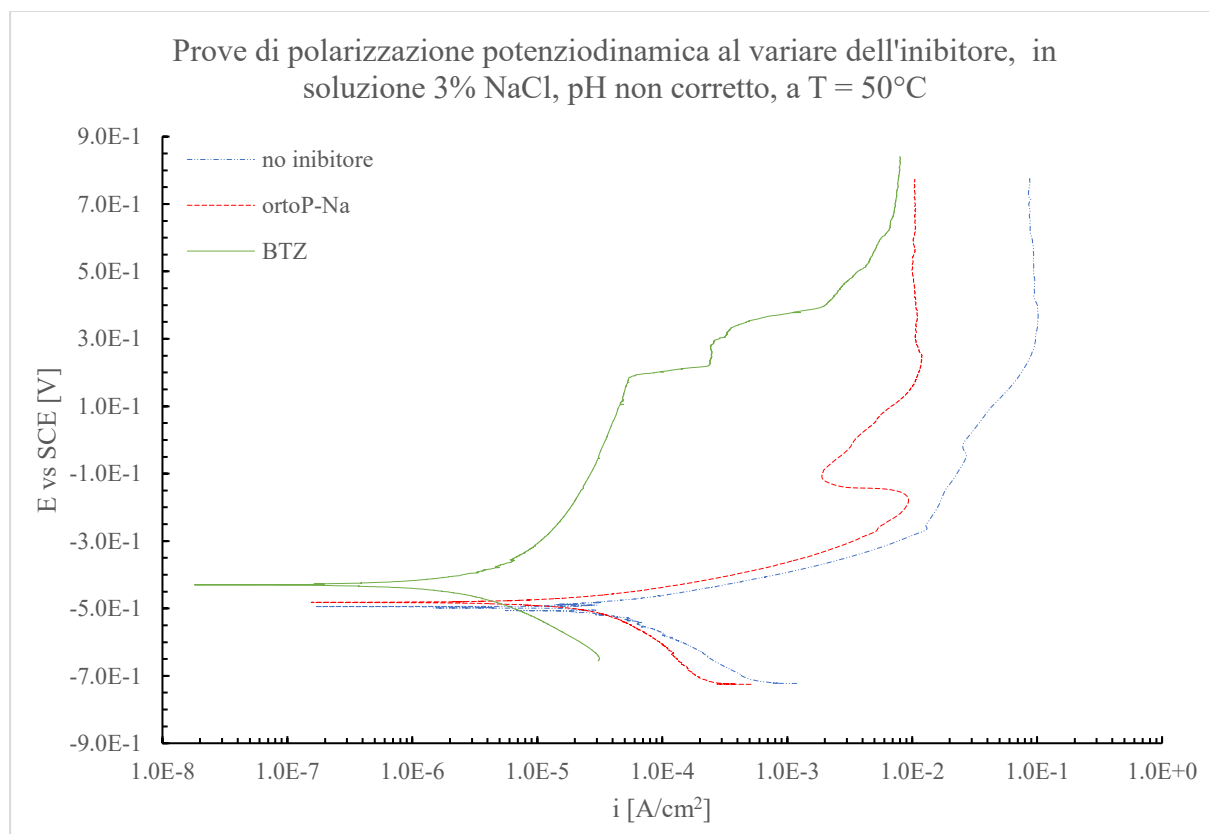


Figura 5.10 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH non corretto, $T = 50^\circ\text{C}$.

Dalla figura 5.11 si può osservare come la funzione inibitrice del BTZ, a $T = 80^\circ\text{C}$, sia notevolmente migliore rispetto all'ortoP-Na. Per la soluzione contenente ortoP-Na, è possibile evidenziare un andamento della curva molto simile a quello senza inibitore, sebbene i potenziali siano leggermente maggiori e le densità di corrente tra uno e due ordini di grandezza inferiori. In presenza di ortoP-Na è rilevabile l'instaurazione di una sorta di zona passivante per potenziali $-0.05 < E < 0.15$. I valori di densità di corrente limite a cui le curve si stabilizzano sono molto più dispersi rispetto alle prove a $T = T_{\text{amb}}$ e 50°C .

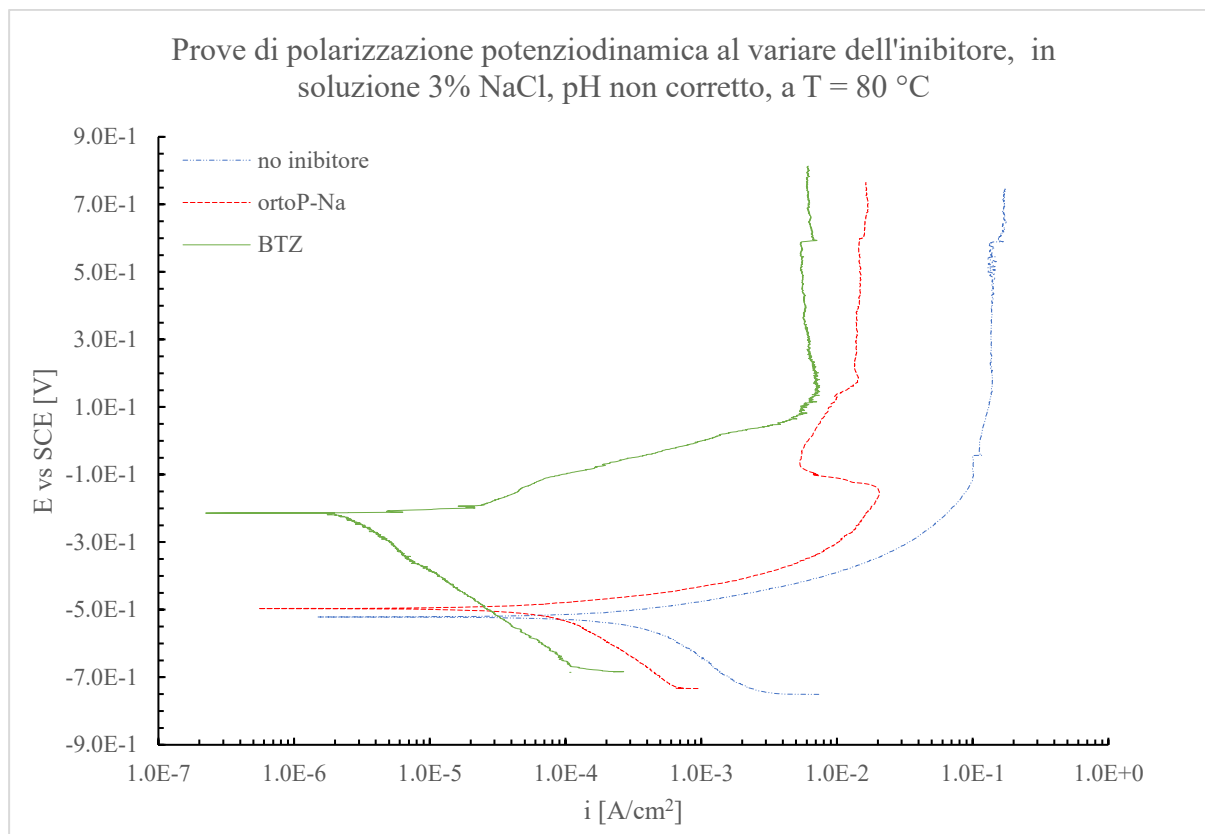


Figura 5.11 – Confronto tra inibitori, prove svolte in soluzione acquosa 3% NaCl e pH non corretto, T = 80°C.

La tabella 5.5 conferma quanto osservabile nei grafici, con il BTZ che ha un'efficienza di inibizione molto prossima all'unità e poco influenzata dalla temperatura. L'ortoP-Na ha prestazioni suscettibili al variare della temperatura.

Tabella 5.5 – Calcolo delle efficienze di inibizione a pH non corretto.

	<i>No inibitore</i>	<i>ortoP-Na</i>		<i>BTZ</i>	
	i_{co} [A/cm ²]	i_{co} [A/cm ²]	η [%]	i_{co} [A/cm ²]	η [%]
$T = T_{amb}$	4.00E-6	2.10E-6	47.5	1.70E-7	95.8
$T = 50$ °C	3.60E-5	2.20E-5	38.9	9.80E-7	97.3
$T = 80$ °C	1.60E-4	6.00E-5	62.5	2.40E-6	98.5

La curva di polarizzazione sembra essere meglio definita a T = 50 °C, probabilmente riconducibile all'ambiente ed un lieve aumento di solubilità.

5.3 Analisi delle superfici e delle tendenze emerse

Alla luce di quanto hanno evidenziato le prove di polarizzazione potenziodinamica, è bene soffermarsi ad analizzare le superfici coinvolte dai meccanismi di inibizione e di confrontarle con quanto già visto nel capitolo 3 (cfr. § 3.3). Inoltre, è opportuno raccogliere i dati del paragrafo precedente ed evidenziare eventuali tendenze presenti.

5.3.1 Analisi delle superfici

Le analisi svolte allo stereoscopio evidenziano la presenza di uno strato di prodotti di interazione tra rame e i suoi prodotti di corrosione (ossidi, cloruri) con gli inibitori (^{h,16}), sia in presenza di ortoP-Na che di BTZ. È possibile scorgere, al di sotto dello strato di formato dall'inibitore, la stratificazione di ossidi e cloruri tipica del rame e già presente nei provini senza di esso. Dall'analisi risulta inoltre, per quanto riguarda l'ortoP-Na, che lo strato di inibitore è molto più compatto ed omogeneo per pH acidi (figura 5.12 D) e tende ad essere meno uniforme all'aumentare del pH (figura 5.12 C), tendenza presente sia a $T = T_{amb}$ e a $T = 50\text{ °C}$.

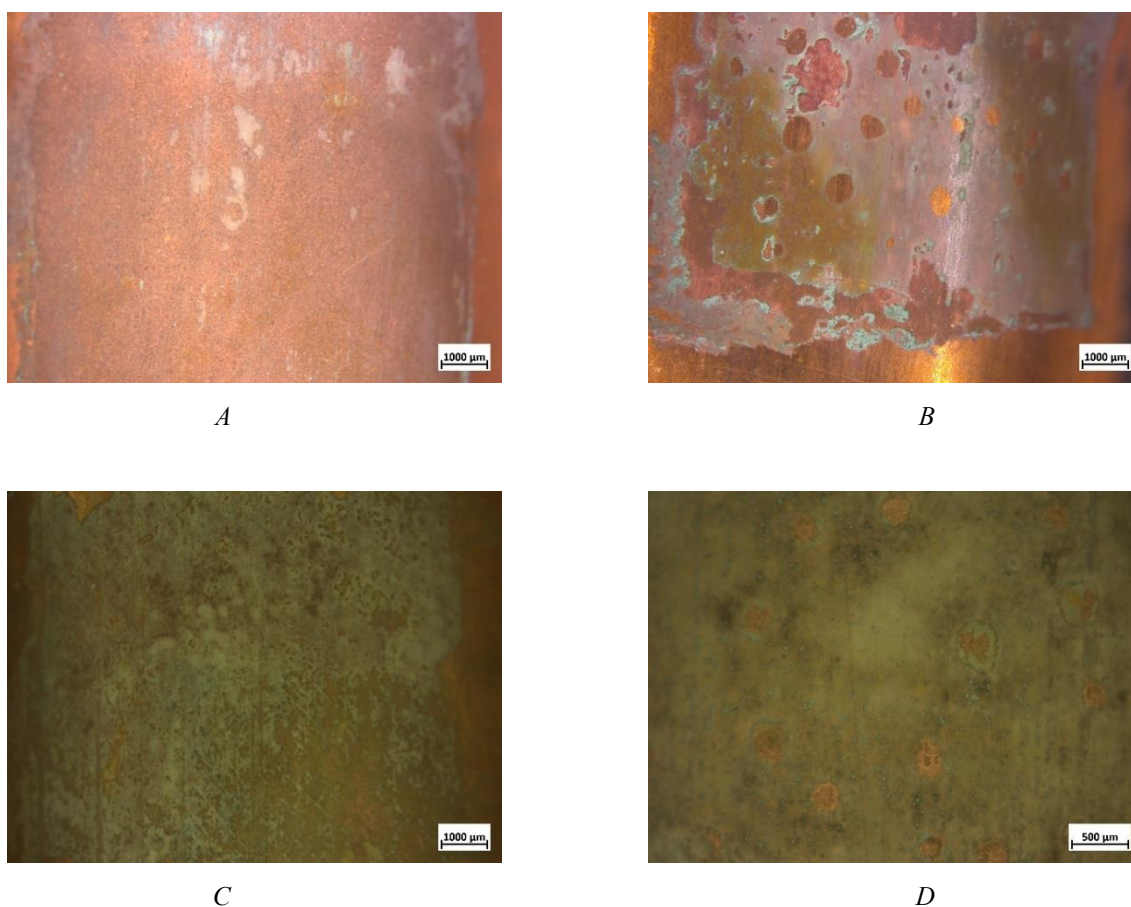


Figura 5.12 – Confronto tra le superfici dei provini in soluzione con inibitori: (A) - BTZ, pH 8, $T = T_{amb}$; (B) - BTZ, pH 9.5, $T = 50\text{ °C}$; (C) – ortoP-Na, pH 6, $T = T_{amb}$; (D) – ortoP-Na, pH 4.5, $T = 50\text{ °C}$.

Al contrario, il BTZ mostra uno strato compatto a pH basici (figura 5.12 B), che tende ad essere meno uniforme all'acidificarsi della soluzione (figura 5.12 A). Lo strato di BTZ risulta comunque molto più omogeneo in tutti gli ambienti di prova; all'aumentare della temperatura, lo strato di inibitore appare più compatto, a parità di condizioni di prova.

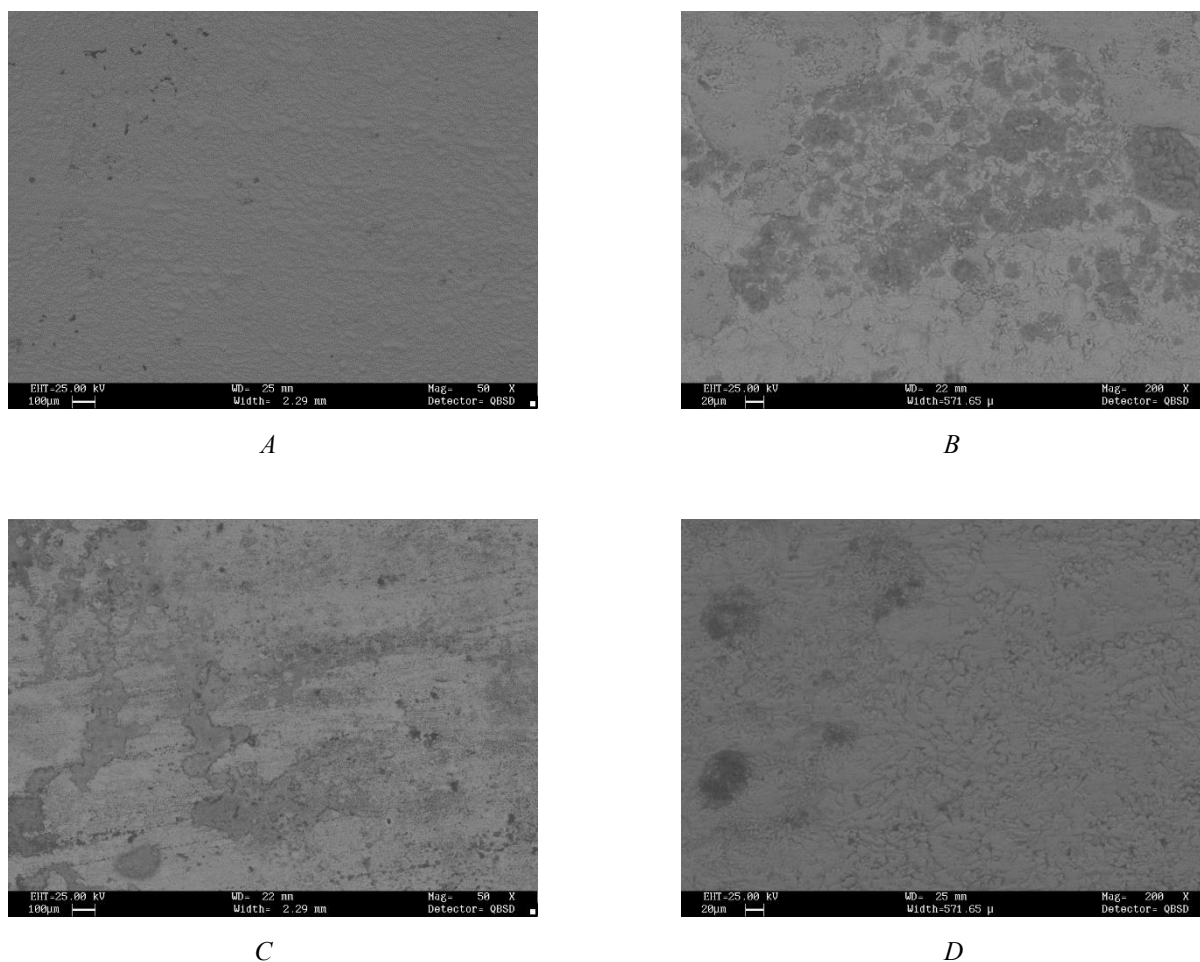


Figura 5.13 – Confronto tra le superfici dei provini in soluzione con inibitori: (A) - BTZ, pH 4.5, $T = T_{amb}$; (B) – ortoP-Na, pH 9.5, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (C) – no inibitore, pH 9.5, $T = 50\text{ }^{\circ}\text{C}$; (D) – ortoP-Na, pH non corretto, $T = 80\text{ }^{\circ}\text{C}$.

Le analisi svolte al SEM (figura 5.13) sui provini in soluzione con inibitore hanno avuto il compito di confermare quanto visto alle analisi allo stereoscopio. Si può notare come lo strato di BTZ (figura 5.13 A) sia compatto e omogeneo anche nelle condizioni che dalle analisi stereoscopiche risultano essere peggiorative (bassi pH, temperatura ambiente). Lo strato di ortoP-Na (figura 5.13 B – D) sembra essere molto meno compatto, al punto da mostrare evidenti zone in cui la superficie non risulti coperta (cfr. figura 5.13 B e C).

5.3.2 Analisi delle tendenze emerse

Come già evidente dai dati raccolti in §5.2, per come definita, l'efficienza di inibizione maggiore è data dal BTZ: da figura 5.14 si può notare infatti che esso risenta in maniera marginale della temperatura e del pH. L'ortoP-Na, al contrario, una migliore e più stabile efficienza di inibizione a $\text{pH} > 6$ e temperatura ambiente, mentre a $T = 50^\circ\text{C}$ risente di parecchio della variazione di pH.

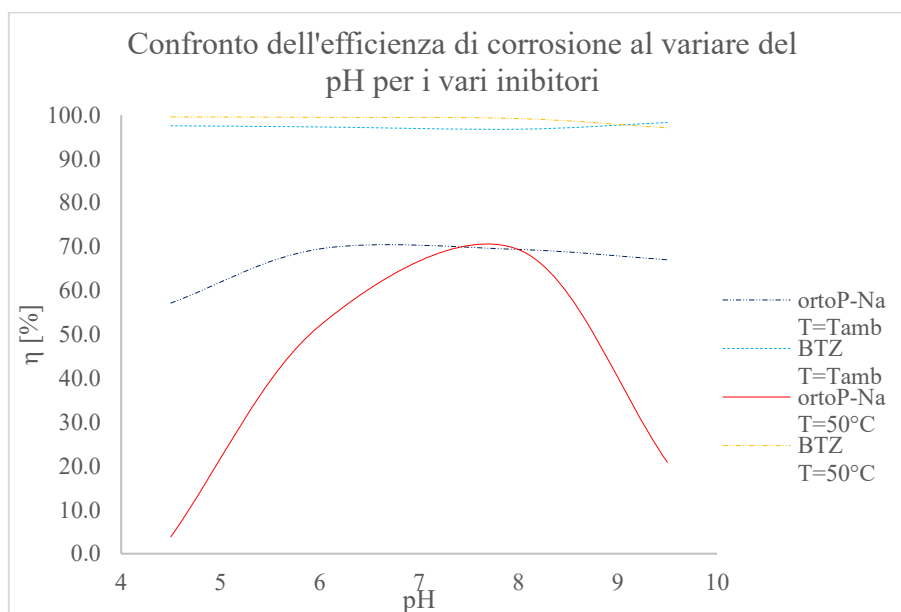


Figura 5.14 – Andamento dell'efficienza degli inibitori al variare del pH.

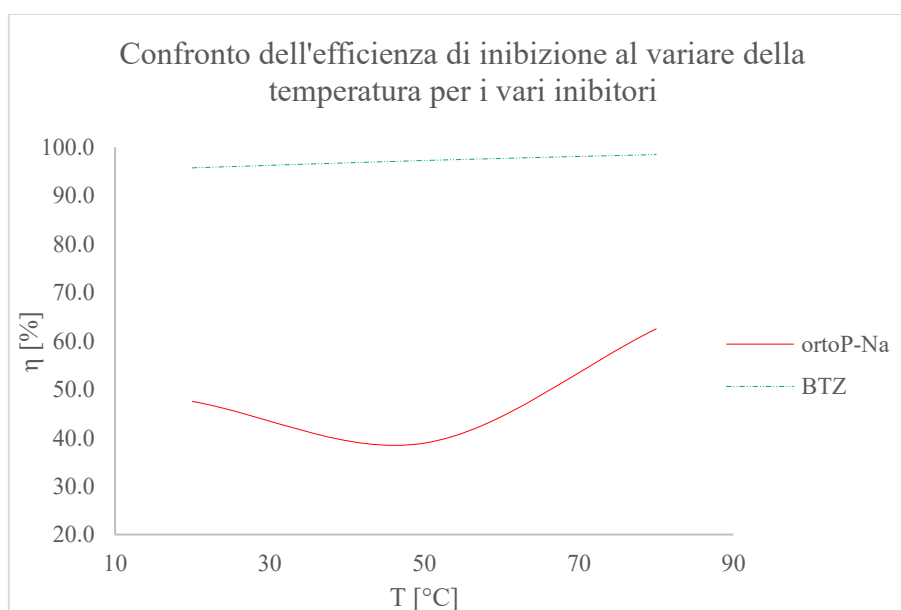


Figura 5.15 – Andamento dell'efficienza degli inibitori al variare della temperatura.

Le prove al variare della temperatura (figura 5.15) confermano quanto osservato con le prove al variare del pH, ovvero una suscettibilità maggiore dell'efficienza di inibizione dell'ortoP-Na alla variazione di temperatura.

È doveroso sottolineare come la bontà dell'inibitore non sia strettamente legata alla sua efficienza di inibizione: questa, infatti, come visto in § 5.1, è una relazione tra le densità correnti di corrosione, ovvero la densità di corrente presente quando le reazioni di ossidazione e riduzione del metallo sono in equilibrio (cfr. §4.1.1). Attraverso le prove di polarizzazione potenziodinamica è evidente come l'ortoP-Na, in condizioni adatte, fornisca degli intervalli di potenziale in cui il metallo si comporti come passivo. D'altronde è evidente come il BTZ abbia prestazioni migliori in qualunque ambiente di prova.

Conclusioni

Il lavoro di tesi illustrato si è posto l'obiettivo di indagare i fenomeni corrosivi all'interno del fascio tubiero degli scambiatori di calore e di proporre delle tecniche, compatibili con la realtà industriale in cui i macchinari vengono utilizzati, atte a prevenire il fenomeno o ridurre gli effetti nocivi sull'apparecchiatura. Dopo una prima indagine sulle parti di scambiatori che hanno subito cedimento, si è focalizzata l'attenzione sul materiale base del fascio tubiero. I provini di materiale sono stati sottoposti a prove di polarizzazione potenziodinamica in soluzioni a diverse condizioni, per cercare di simulare dei fluidi e condizioni di processo quanto più vicine possibile alla realtà.

La principale difficoltà, nel corso dello studio, è riconducibile al flusso di informazioni sulle condizioni operative degli scambiatori: questi, infatti, sono impiegati da utenti terzi, che non hanno un contatto diretto con Onda. Di conseguenza è stato necessario ipotizzare la composizione dei fluidi e delle condizioni di processo a partire dall'esperienza lavorativa e, per quanto possibile, dalle analisi dei campioni degli scambiatori che hanno subito cedimento.

I risultati emersi dalle prove di polarizzazione su materiale base sono in linea con quanto riscontrato in letteratura. L'impiego di inibitori ha fornito dei risultati soddisfacenti nel contrasto ai fenomeni di corrosione localizzata, in particolare il benzotriazolo, in presenza di condizioni operative adeguate, potrebbe trovare un buon impiego nel prevenire i fenomeni di pitting; l'ortofosfato di sodio idrato ha mostrato invece la necessità di condizioni più specifiche per poter avere un'efficienza soddisfacente.

Il principale limite dello studio è relativo alle condizioni di prova. All'interno di uno scambiatore di calore, infatti, i fluidi sono sempre in movimento con una certa velocità e pressione: di conseguenza le prove statiche svolte possono dare un'indicazione di massima sull'interazione metallo-ambiente, ma il movimento dei fluidi potrebbe influire sulla cinetica delle reazioni di ossidazione e riduzione.

Il lavoro di tesi svolto può essere visto come un primo passo nell'analisi dei fenomeni corrosivi all'interno degli scambiatori di calore: indagini future potrebbero ricercare l'influenza delle velocità dei fluidi, o metodi alternativi di prevenzione della corrosione, ad esempio l'impiego di inibitori differenti. Un ulteriore approccio potrebbe coinvolgere scambiatori di calore in fase operativa, in modo da avere un riscontro reale dei fenomeni corrosivi.

Nomenclatura

E_{corr} : tensione di equilibrio delle reazioni di ossidazione e riduzione [V]

i_{corr} : densità di corrente presente all'equilibrio delle reazioni di ossidazione e riduzione [A/cm^2]

E_L : tensione associata alla densità di corrente limite [V]

i_L : densità di corrente limite [A/cm^2]

T: temperatura [$^{\circ}\text{C}$]

T_{amb} : temperatura ambiente, 20 $^{\circ}\text{C}$

Lettere greche

η : efficienza di inibizione [%]

Acronimi

Cu-DHP: rame disossidato al fosforo

WE: *working electrode*, elettrodo sotto esame

CE: *counter electrode*, controelettrodo

RE: *reference electrode*, elettrodo di riferimento

SCE: *standard calomel electrode*, elettrodo standard al calomelano saturo

OCV: *open circuit voltage*, potenziale a circuito aperto

ortoP-Na: ortofosfato di sodio idrato, $\text{Na}_2\text{HPO}_4 \cdot 12\text{H}_2\text{O}$

BTZ: benzotriazolo, $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3$ eterociclico

Bibliografia

1. Fracastoro G.V. (2000), *Fondamenti e applicazioni di termodinamica*, Otto Editore, Torino (IT).
2. Maschio G. (2016), dispense del corso di Impiantistica di processo, AA 2016-17, DII, Università di Padova (IT).
3. BS EN 12735-2:2016, Copper and copper alloys - Seamless, round tubes for air conditioning and refrigeration; Part 2: Tubes for equipment, BSI Standards Publication.
4. UNI EN 1779:2004, Prove non distruttive - Ricerca delle perdite - Criterio per la selezione del metodo e della tecnica, UNI.
5. ASTM G61 – 86, Standard test method for conducting cyclic potentiodynamic polarization measurement for localized corrosion susceptibility of iron-, nickel-, or cobalt-based alloys, ASTM international.
6. ASTM G3 – 14, Standard practice for conventions applicable to electrochemical measurements in corrosion testing, ASTM international.
7. Gennaro A. (2016), dispense del corso di Elettrochimica, AA 2016-17, DII, Università di Padova (IT).
8. Nayar A. (1997), *The metals databook* (4^a ed.), Tata McGraw-Hill publishing company limited, New Delhi (IN), p. 5-99.
9. Dabalà M. (2020), dispense del corso di Corrosion and materials protection, AA 2019-20, DII, Università di Padova (IT).
10. Kear G., Barker B.D., Walsh F.C. (2004), *Electrochemical corrosion of unalloyed copper in chloride media – a critical review*, Corrosion Science 46, pp. 109–135.
11. Alfantazi A.M., Ahmed T.M., Tromans D. (2009), *Corrosion behavior of copper alloys in chloride media*, Materials and Design 30 2425–2430, par 3.4.
12. BS EN 12502-2:2004, Protection of metallic materials against corrosion - Guidance on the assessment of corrosion likelihood in water distribution and storage systems - Part 2: Influencing factors for copper and copper alloys, BSI Standards Publication.
13. Lapeire L., Martinez Lombardia E., De Graeve I., Terryn H., Verbeken K. (2016), *Influence of grain size on the electrochemical behavior of pure copper*, J Mater Sci 52, pp.1501-1510.
14. Zulfareen N., Kannan K., Venugopal T., Gnanavel S. (2015), *Synthesis, characterization and corrosion inhibition efficiency of N-(4-(Morpholinomethyl Carbamoyl Phenyl) Furan-2-Carboxamide for brass in HCl medium*, Arabian journal of chemistry 9, 121-135, par 2.9.

15. Petiti C., Elanchezian B., Goidanich S. (2020), *Studio di inibitori “green” su opere in leghe di rame*, La metallurgia italiana, pp. 49 – 54.
16. Grace S. (2007), The effect of orthophosphate as a copper corrosion inhibitor in high alkalinity drinking water systems, *in partial fulfilment of Degree of Master of Science in Environmental Engineering and Science*, Department of Systems and Engineering Management, Air Force Institute of Technology (Ohio, USA).

Siti web

- a. <https://www.onda-it.com/ita/prodotti/scambiatori-di-calore-a-fascio-tubiero/condensatori-a-fascio-tubiero-c> (ultimo accesso 8/03/2021)
- b. <https://www.onda-it.com/ita/prodotti/scambiatori-di-calore-a-fascio-tubiero/condensatori-a-fascio-tubiero-l> (ultimo accesso 8/03/2021)
- c. <https://www.onda-it.com/ita/prodotti/scambiatori-di-calore-a-fascio-tubiero/condensatori-a-fascio-tubiero-crw> (ultimo accesso 8/03/2021)
- d. <https://www.environmental-expert.com/products/model-2549-potentiostat-galvanostat-549457> (ultimo accesso 19/03/2021)
- e. https://www.treccani.it/export/sites/default/Portale/sito/altre_aree/Tecnologia_e_Sienze_applicate/enciclopedia/italiano_vol_5/507_522_x9_2_Controllo_x_ita.pdf (ultimo accesso 02/04/2021)
- f. <https://www.antichitabelsito.it/benzotriazolo.htm> (ultimo accesso 06/04/2021)
- g. https://en.wikipedia.org/wiki/Disodium_phosphate (ultimo accesso 06/04/2021)
- h. http://www.sinopiarestauro.it/db_update/allegati/schede_tecniche_t/1095001.pdf (ultimo accesso 07/04/2021)

