

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BERGAMO

Facoltà di Ingegneria – Dipartimento di Progettazione e Tecnologie

Dottorato di Ricerca in Meccatronica e Tecnologie Innovative – XXII ciclo

**MODELLO PER LA PREVISIONE DELLA VELOCITÀ DI
CORROSIONE DEGLI ACCIAI AL CARBONIO IN
ACQUE DOLCI**

Relatore

Chiar.mo Prof. Tommaso Pastore

Tesi di Dottorato di Ricerca di

Paolo MARCASSOLI

FEBBRAIO 2010

Ai miei nonni

Ringraziamenti

I miei più sentiti ringraziamenti vanno, in primo luogo, al Prof. Tommaso Pastore, da cui non mi stancherò mai di imparare. Lo ringrazio anche per i preziosi consigli, per i rimproveri, per l'incoraggiamento, perché sento che tutte queste cose hanno contribuito alla mia crescita lavorativa ed umana.

Insieme a lui, ringrazio tutte le persone del mio gruppo di ricerca, la Prof.ssa Marina Cabrini, il Prof. Luigi Coppola, Alessandra Buoso e la nuova arrivata Elisa Crippa, che ogni giorno condividono con me la passione e le fatiche di questo affascinante lavoro.

Tra di loro, un ringraziamento speciale va al mio collega ed amico Sergio Lorenzi, compagno in un comune cammino di studi ed ora professionale, ormai da quasi dieci anni. Lo ringrazio per essere sempre stato disponibile, e generoso nell'aiuto, non soltanto materiale.

Questo lavoro è stato possibile anche per l'apporto di Morris Locatelli. Non dimenticherò il suo grande supporto alle attività, svolte con dedizione ed impegno. Nelle lunghe giornate di lavoro, il suo spirito e la simpatia, così come lo stimolo alla riflessione e alla discussione, sono state per me importanti.

Ringrazio la mia famiglia, che sento costantemente vicina, pronta a sostenermi.

Infine ringrazio tutti gli amici, per la pazienza e la comprensione dimostrate in questi ultimi mesi, in cui sono stato un po' meno presente. So di ritrovare lo stesso affetto, la stessa fiducia, la stessa stima.

Indice

Indice delle figure.....	11
Indice delle tabelle	19
Simboli e costanti	21
Premessa.....	25
1 Corrosione nelle acque dolci.....	29
1.1 Descrizione degli ambienti	29
1.1.1 Acque dolci ad uso civile	29
1.1.2 Acque dolci ad uso industriale	30
1.1.3 Quadro normativo	31
1.2 Proprietà delle acque e corrosività.....	34
1.2.1 Alcalinità	34
1.2.2 Durezza.....	35
1.2.3 Potere incrostante e indici di aggressività	36
2 Meccanismi della corrosione generalizzata	41
2.1 Corrosione generalizzata degli acciai al carbonio	41
2.2 Teoria dell'elettrodo misto	44
2.2.1 Elettrodo misto	44
2.2.2 Sovratensione di attivazione.....	48
2.2.3 Fenomeni di trasporto e polarizzazione di concentrazione	50
2.2.4 Relazione tra corrente limite e numeri adimensionali.....	53
2.3 Principali reazioni catodiche e anodiche	55
2.3.1 Reazione catodica dell'ossigeno	55
2.3.2 Reazione catodica dell'idrogenione	62
2.3.3 Reazione catodica dell'acqua	65

2.3.4	Reazione catodica dell'acido carbonico.....	66
2.3.5	Reazione anodica del ferro.....	70
2.4	Effetto del tipo di acciaio	73
2.5	Prodotti di corrosione	74
3	Modelli di previsione della velocità di corrosione	77
3.1	Introduzione.....	77
3.2	Modelli empirici, semiempirici e sistemi intelligenti.....	78
3.3	Modelli chimico-fisici ed elettrochimici	81
4	Descrizione del modello di previsione della velocità di corrosione	85
5	Metodologia sperimentale	89
5.1	Materiali	90
5.2	Ambienti.....	93
5.3	Apparato sperimentale delle prove di laboratorio	93
5.4	Prove potenziodinamiche	98
5.5	Prove di perdita di peso	100
5.6	Misure di resistenza di polarizzazione	100
5.7	Correzione della caduta ohmica	101
6	Equivalenza tra elettrodo a cilindro rotante e tubazioni	103
7	Corrosione in condizioni di assenza della scaglia	109
7.1	Confronto tra risultati sperimentali e modello	110
7.1.1	Risultati delle prove potenziodinamiche.....	110
7.1.2	Risultati delle prove di perdita di peso con monitoraggio della resistenza di polarizzazione	118
7.1.3	Comportamento in acque aerate.....	121
7.1.4	Comportamento in acque deaerate.....	126
7.1.5	Comportamento in acque contenenti anidride carbonica	130
7.1.6	Effetto della velocità di flusso	137

7.1.7	Effetto della temperatura	143
7.1.8	Effetto del pH	148
7.1.9	Effetto di cloruri e solfati	151
7.1.10	Effetto del tipo di acciaio	155
7.1.11	Quadro complessivo	156
8	Corrosione in condizioni di formazione di scaglie	169
8.1	Introduzione	169
8.2	Formazione di strati protettivi	170
8.3	Struttura e composizione della scaglia di prodotti di corrosione.....	172
8.4	Effetto della scaglia sulla velocità di corrosione	175
8.4.1	Effetto sulla diffusione dell'ossigeno.....	175
8.4.2	Effetto sulla corrosione da anidride carbonica.....	180
8.5	Condizioni critiche per la formazione della scaglia	181
8.5.1	Velocità di flusso e sforzo di taglio.....	181
8.5.2	Valori critici del pH.....	182
8.6	Modellazione della cinetica di crescita della scaglia.....	185
8.6.1	Trasporto e conservazione della massa	185
8.6.2	Profili di concentrazione delle specie e pH nello strato limite.....	188
9	Applicazioni e ulteriore sviluppo del modello.....	189
9.1	Prove in campo e sistemi di monitoraggio della velocità di corrosione	189
9.2	Creazione del database di riferimento e implementazione informatica del modello ...	192
	Considerazioni finali	195
	Bibliografia.....	197
	Appendice A – Calcolo della densità e della viscosità dinamica dell'acqua	I
	Appendice B – Costanti utilizzate per il modello elettrochimico	V
	Appendice C – Calcolo delle costanti di equilibrio per le reazioni dell'anidride carbonica e dell'acido carbonico	IX

Appendice D – Strato di diffusione e strato di reazione per la riduzione dell'acido carbonico XIII

Indice delle figure

Fig. 1: condotta per il trasporto di acqua dolce	30
Fig. 2: perdita di acqua in seguito a perforazione di una tubazione.....	32
Fig. 3: stadi della corrosione generalizzata degli acciai al carbonio	42
Fig. 4: tubercoli in acquedotto dopo lunga vita di servizio []	43
Fig. 5: meccanismo elettrochimico della corrosione generalizzata (nel caso della reazione catodica dell'ossigeno).....	44
Fig. 6: caratteristiche anodica e catodica del ferro in soluzione deaerata	46
Fig. 7: caratteristiche anodica e catodica del ferro in soluzione aerata.....	47
Fig. 8: strato limite di diffusione.....	52
Fig. 9: curva caratteristica della riduzione dell'ossigeno	56
Fig. 10: andamento dei valori del coefficiente di diffusione e della concentrazione di ossigeno in acqua in funzione della temperatura.....	58
Fig. 11: andamento della corrente limite di ossigeno al variare della temperatura (valori calcolati su elettrodo a cilindro rotante, 1000 rpm).....	60
Fig. 12: curva caratteristica catodica della reazione dell'idrogenione	63
Fig. 13: confronto tra le caratteristiche anodiche di acciai St52 e X65 in acqua + 1 % NaCl, T = 20°C, p(CO ₂) =1 bar, pH 5, velocità nulla [29]	73
Fig. 14: struttura ferritico-perlitica dell'acciaio X65 utilizzato in questo lavoro.....	91
Fig. 15: struttura ferritico-perlitica dell'acciaio X65 utilizzato in questo lavoro.....	91
Fig. 16: struttura sorbitica dell'acciaio X80 utilizzato in questo lavoro	92
Fig. 17: struttura sorbitica dell'acciaio X80 utilizzato in questo lavoro	92
Fig. 18: montaggio del cilindro su albero rotante	94
Fig. 19: dimensioni dei provini sottoposti a test	95
Fig. 20: cella di prova in PMMA e disposizione della strumentazione	95
Fig. 21: sezione del coperchio della cella e dettaglio dell'alloggiamento a tenuta delle sonde....	96
Fig. 22: cella di prova completa di strumentazione e dispositivo per elettrodo rotante.....	96
Fig. 23: schema di impianto per le prove elettrochimiche	97
Fig. 24: confronto tra curve potenziodinamiche eseguite alla velocità di scansione di 0.1 e 1 mV/s [66].....	99

Fig. 25: prove preliminari per la definizione della velocità di scansione (dati grezzi comprensivi del contributo della caduta ohmica nella soluzione).....	99
Fig. 26: prove preliminari per la definizione della velocità di scansione (dati grezzi comprensivi del contributo della caduta ohmica nella soluzione).....	100
Fig. 27: caduta ohmica nell'elettrolita	102
Fig. 28: esempio di correzione della caduta ohmica su dati sperimentali di una prova effettuata su acciaio X65 in una soluzione con NaCl (1 g/L) deaerata	102
Fig. 29: relazioni che legano i numeri adimensionali di Reynolds, Sherwood e Schmidt.....	105
Fig. 30: esempi di determinazione della densità di corrente di corrosione dalle curve caratteristiche sperimentali	110
Fig. 31: variazione del potenziale di libera corrosione durante le prove di perdita di peso con monitoraggio della resistenza di polarizzazione	120
Fig. 32: variazione della densità di corrente di corrosione ricavata tramite monitoraggio della resistenza di polarizzazione	120
Fig. 33: esempio di valutazione delle curve caratteristiche anodiche e catodiche in condizioni di acqua aerata in base al modello descritto in questo lavoro	122
Fig. 34: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl aerata, velocità di rotazione 1000 rpm (prova n°70 Tab. 6).....	123
Fig. 35: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl aerata a 10°C, velocità di rotazione 300 rpm (prova n°32 Tab. 6).....	123
Fig. 36: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl con concentrazione di O ₂ ambientale, velocità di rotazione 10 rpm (prova n°74 Tab. 6)	124
Fig. 37: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L Na ₂ SO ₄ satura di O ₂ , velocità di rotazione 300 rpm (prova n°57 Tab. 6).....	124
Fig. 38: effetto della formazione di deposito di prodotti di corrosione in superficie sulla curva caratteristica anodica del ferro [134]	125
Fig. 39: valutazione della pendenza della caratteristica anodica tramite i punti i_{cor} , E_{cor} in acque aerate ed andamento previsto dal modello a 20°C (linea tratteggiata)	125

Fig. 40: esempio di valutazione delle curve caratteristiche anodiche e catodiche in condizioni di acqua deaerata in base al modello descritto in questo lavoro	127
Fig. 41: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl deaerata, a pH 5, velocità di rotazione 300 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°14, 18 Tab. 6)	128
Fig. 42: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl deaerata, a pH 5.5, velocità di rotazione 30 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°16, 18 Tab. 6)	128
Fig. 43: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl deaerata, a pH 8.6, velocità di rotazione 30 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°28, 30 Tab. 6)	129
Fig. 44: valutazione della pendenza della caratteristica anodica tramite i punti i_{cor} , E_{cor} in acque deaerate.....	129
Fig. 45: esempio di valutazione delle curve caratteristiche anodiche e catodiche in condizioni di acqua contenente CO ₂ , in base al modello descritto in questo lavoro.....	132
Fig. 46: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl con pressione parziale di CO ₂ paria a 1 bar, velocità di rotazione 300 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°38, 42 Tab. 6)	133
Fig. 47: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl con pressione parziale di CO ₂ paria a 1 bar, velocità di rotazione 10 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°41, 42 Tab. 6)	133
Fig. 48: valutazione della pendenza della caratteristica anodica tramite i punti i_{cor} , E_{cor} in acque contenenti anidride carbonica.....	134
Fig. 49: spessore dello strato di reazione e dello strato di diffusione in funzione della velocità di flusso a 20°C, 1 bar p(CO ₂), diametro tubazione 0.1 m [58]	134
Fig. 50: effetto della pressione parziale di anidride carbonica sulle curve caratteristiche dell'acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl, velocità di rotazione polarizzazioni catodiche 100 rpm (prove n°15, 18, 39, 42, 45, 48 Tab. 6).....	135
Fig. 51: effetto della pressione parziale di anidride carbonica sulle curve caratteristiche dell'acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl (modello).....	135

Fig. 52: modello applicato a dati sperimentali ottenuti in campo tramite prove di resistenza di polarizzazione in acque contenenti CO ₂ , e confronto con altri modelli di letteratura [116]	136
Fig. 53: contributi della densità di corrente limite di ossigeno e della corrosione da CO ₂ , valutati attraverso le relazioni utilizzate per il modello, alla velocità di corrosione di un acquedotto per il trasporto di acqua geotermica [117]	136
Fig. 54: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'ossigeno (prove n° 70-74 e n°6 Tab. 6)	139
Fig. 55: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'ossigeno, sulla base delle equazioni del modello	139
Fig. 56: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'acido carbonico (prove n° 38-41 Tab. 6)	140
Fig. 57: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'acido carbonico, sulla base delle equazioni del modello	140
Fig. 58: densità di corrente limite di ossigeno sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds e della temperatura (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L aerata)	141
Fig. 59: densità di corrente limite di ossigeno sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds e della temperatura (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L deaerata)	141
Fig. 60: densità di corrente di corrosione sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L ad elevata pressione parziale di CO ₂)	142
Fig. 61: andamento dei dati sperimentali (punti) e dei valori previsti dal modello al variare della concentrazione di ossigeno (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L a pressione parziale di CO ₂ di 1 bar)	142
Fig. 62: effetto della temperatura sulla densità di corrente limite di ossigeno in soluzione 1 g/L NaCl aerata, in regime turbolento completamente sviluppato (punti: dati sperimentali; linee: valori ottenuti in base al modello utilizzando i parametri effettivi di prova)	145
Fig. 63: effetto della temperatura sulla densità di corrente limite di ossigeno in soluzione 1 g/L Na ₂ SO ₄ aerata, in regime turbolento completamente sviluppato (punti: dati sperimentali; linee: valori ottenuti in base al modello utilizzando i parametri effettivi di prova)	145

Fig. 64: effetto della temperatura sulla densità di corrente limite di ossigeno, calcolata in base al modello nelle condizioni: 5°C, 13 ppm O ₂ ; 20°C, 8.5 ppm O ₂ ; 45°C, 6 ppm O ₂ (pH=7 costante)	146
Fig. 65: effetto della temperatura sulle curve caratteristiche catodiche dell'acciaio X65 in acqua aerata, 1 g/L NaCl, 300 rpm (dati sperimentali, prove n° 8, 32, 71 Tab. 6).....	146
Fig. 66: effetto della temperatura sulle curve caratteristiche catodiche dell'acciaio X65 in acqua aerata, 1 g/L NaCl, 300 rpm (modello)	147
Fig. 67: effetto della temperatura sulla curva caratteristica anodica dell'acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl aerata (prove n° 6, 12, 36 Tab. 6).....	147
Fig. 68: effetto della velocità di flusso, espressa come numero di Reynolds, e della temperatura, sullo sforzo di taglio sulla superficie metallica, determinato in base al modello.....	148
Fig. 69: effetto del pH e della pressione parziale di idrogeno sulle curve caratteristiche catodiche (prove n° 15, 21, 27 Tab. 6)	149
Fig. 70: effetto del pH sulle curve caratteristiche catodiche, in base al modello (prove n° 15, 21, 27 Tab. 6)	150
Fig. 71: curve caratteristiche anodiche sperimentali a pH 6 e 9 (prove n° 18, 24, 30 Tab. 6)....	150
Fig. 72: effetto del pH sulla velocità di corrosione in acque dolci a diversa concentrazione di ossigeno (prove n°13-30 Tab. 6, Kirby in Grise et al. [136])	151
Fig. 73: effetto dei cloruri e dei solfati sulla densità di corrente limite di ossigeno (prove eseguite in soluzione 1 g/L NaCl e in soluzione 1 g/L Na ₂ SO ₄).....	153
Fig. 74: densità di corrente limite di ossigeno sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds e della temperatura (acciaio X65, soluzione Na ₂ SO ₄ 1g/L aerata)	153
Fig. 75: confronto tra dati sperimentali e modello in acqua solfatica	154
Fig. 76: confronto tra le curve caratteristiche anodiche in soluzione di NaCl e Na ₂ SO ₄ (1 g/L, prove n°6, 60 Tab. 6) e curva prevista sulla base del modello.....	154
Fig. 77: confronto tra le curve caratteristiche anodiche dell'acciaio X65 e dell'acciaio X80 (prove n°6, 69 Tab. 6)	155
Fig. 78: confronto tra risultati sperimentali delle prove potenziodinamiche e valori previsti in base al modello.....	156
Fig. 79: confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione NaCl 1 g/L) e relazione di Eisenberg [119]	159

Fig. 80: confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione Na_2SO_4 1 g/L) e relazione di Eisenberg [119]	159
Fig. 81 confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione NaCl 1 g/L)	160
Fig. 82 confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione Na_2SO_4 1 g/L)	160
Fig. 83: confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (soluzione NaCl 1 g/L, $p(\text{CO}_2)=0.6$ o 1 bar) e relazione di Eisenberg [119].....	161
Fig. 84: contributi della densità di corrente catodica (prova in soluzione aerata)	162
Fig. 85: contributi della densità di corrente catodica (prova in soluzione con anidride carbonica)	162
Fig. 86: potenziali di libera corrosione e densità di corrente di corrosione rilevati durante le prove potenziodinamiche	163
Fig. 87: confronto tra velocità di corrosione ricavate da prove di perdita di peso e misure di resistenza di polarizzazione	164
Fig. 88: confronto tra velocità di corrosione ricavate da prove di perdita di peso e misure di resistenza di polarizzazione (ricalcolate assumendo un valore della costante di Stern e Geary di 34.8 mV)	165
Fig. 89: confronto tra risultati previsti dal modello e dati sperimentali delle misure di resistenza di polarizzazione nell'istante iniziale di esposizione	167
Fig. 90: confronto tra risultati previsti dal modello, risultati delle prove potenziodinamiche, di perdita di peso e velocità di corrosione dopo 8 ore di esposizione.....	167
Fig. 91: confronto tra risultati previsti dal modello, risultati delle prove potenziodinamiche, di perdita di peso e velocità di corrosione dopo 48 ore di esposizione.....	168
Fig. 92: confronto tra risultati previsti dal modello, risultati delle prove potenziodinamiche, di perdita di peso e velocità di corrosione massime durante il monitoraggio della R_p	168
Fig. 93: sezione di una tubazione per trasporto di acqua potabile dismessa dopo decenni di esercizio: aspetto della scaglia costituita dai tubercoli [].....	172
Fig. 94: struttura della scaglia di prodotti di corrosione [138].....	174
Fig. 95: formazione della scaglia di prodotti di corrosione secondo Sarin et al. [138]	174
Fig. 96: gradiente di concentrazione dell'ossigeno in presenza di un deposito poroso sulla superficie del metallo	175
Fig. 97: corrente limite dell'ossigeno al crescere dello spessore della scaglia	177

Fig. 98: effetto della formazione del deposito di prodotti di corrosione dopo 48 ore (misure di resistenza di polarizzazione lineare, Par. 7.1)	178
Fig. 99: schema del modello concettuale di Melchers [92] per il calcolo della velocità di corrosione in condizioni di corrente limite di ossigeno e scaglia con porosità variabile	179
Fig. 100: effetto della velocità di flusso sulla precipitazione [109]	182
Fig. 101: equilibri chimici del carbonato di calcio da pH 4 a pH 14	183
Fig. 102: equilibrio carbonati / bicarbonati / acido carbonico da pH 4 a pH 14	184
Fig. 103: equilibrio degli idrossidi di ferro II da pH 4 a pH 14	184
Fig. 104: profili di concentrazione delle specie in assenza e in presenza di un film di carbonato di ferro [50]	188
Fig. 105: cella a tre elettrodi per il monitoraggio della velocità di corrosione	190
Fig. 106: schema del sistema per il monitoraggio in campo della velocità di corrosione	191
Fig. 107: foglio di calcolo per l'implementazione del modello: parametri di input (ambientali e di flusso), risoluzione e output dei risultati	193
Fig. 108: foglio di calcolo per l'implementazione del modello: grafico di Evans con le curve caratteristiche anodiche e catodiche e individuazione della velocità di corrosione	193

Indice delle tabelle

Tab. 1: descrizione di alcuni parametri contenuti nel Dlgs 31/2001 e successive modifi	33
Tab. 2: classi di durezza delle acque in funzione del valore di durezza in gradi francesi	36
Tab. 4: relazioni per il calcolo del numero adimensionale di Sherwood	104
Tab. 5: velocità dell'elettrodo a cilindro rotante in funzione della velocità del flusso in una tubazione a pari coefficiente di trasferimento di massa	107
Tab. 6: riassunto delle prove potenziodinamiche	112
Tab. 10: confronto tra i risultati delle prove elettrochimiche e quelli ottenuti con il modello ...	157
Tab. 7: parametri ambientali nelle prove di perdita di peso	119
Tab. 8: riassunto dei parametri fluidodinamici	119
Tab. 9: risultati delle prove di perdita di peso con monitoraggio della resistenza di polarizzazione	119
Tab. 10: confronto tra i risultati delle prove elettrochimiche e quelli ottenuti con il modello ...	157
Tab. 11: elaborazione dei risultati di perdita di peso e misura della resistenza di polarizzazione....	164

Simboli e costanti

<i>simbolo</i>	<i>definizione</i>	<i>unità di misura</i>
[X]	concentrazione molare della specie X	(mol/L)
a ₁	ordine di reazione	
a ₂	ordine di reazione	
AI	indice di aggressività (aggressiveness index)	
a _X	attività della specie X	
b	pendenza della retta di Tafel	(V/decade)
acid P	acidità alla fenolftaleina o acidità P	(eq/L)
alkM	alcalinità al metilarancio o alcalinità M	(eq/L)
alkP	alcalinità alla fenolftaleina o alcalinità P	(eq/L)
c	assottigliamento dovuto alla corrosione	(μm)
C _X	concentrazione della specie X	(g/L, ppm)
C ₀	concentrazione sulla superficie metallica	(g/L, ppm)
C _B	concentrazione lontano dalla superficie metallica	(g/L, ppm)
CCPP	calcium carbonate precipitation potential	
C.R.	velocità di corrosione (corrosion rate)	($\mu\text{m}/\text{y}$)
d	diametro	(m)
D _{eff}	coefficiente di diffusione effettivo	(m ² /s)
D _t	coefficiente di diffusione turbolenta	(m ² /s)
D _X	coefficiente di diffusione della specie X	(m ² /s)
d.d.c.	densità di corrente	(A/m ²)
DFI	driving force index	
DO	ossigeno disciolto (dissolved oxygen)	(mL/L)
E ₀	potenziale standard	(V)
E _{cor}	potenziale di corrosione	(V)
E _{eq}	potenziale di equilibrio	(V)
e _{el}	equivalente elettrochimico	(g)
f	fattore di attrito	
f _{flow}	fattore di flusso per l'equazione di Vetter	
I	corrente	(A)

i	densità di corrente	(A/m ²)
i_{att}	densità di corrente di attivazione	(A/m ²)
i_{cor}	densità di corrente di corrosione	(A/m ²)
i_{lim}	densità di corrente limite	(A/m ²)
i_{tot}	densità di corrente totale	(A/m ²)
i_L (LSI)	indice di Langelier	
i_R	indice di Ryznar	
l	lunghezza	(m)
LSCI	indice di Larson e Skold	
M	massa molare	(g/mol)
ME	momentary excess index	
OTI	indice di Oddo e Tomson	
P	pressione	(bar, atm, Pa)
P_{tot}	pressione totale	(bar, atm, Pa)
pH	concentrazione degli H ⁺ espressa come -Log[H ⁺]	
pH _s	pH di saturazione	
pH _{eq}	pH di equilibrio	
$p(O_2)$	pressione parziale di ossigeno	(bar, atm, Pa)
$p(CO_2)$	pressione parziale di anidride carbonica	(bar, atm, Pa)
$p(H_2)$	pressione parziale di idrogeno	(bar, atm, Pa)
PM	peso molecolare	(g/mol)
PSI	indice di incrostazione di Puckorius	
K_1	prima costante di dissociazione (CO ₂)	
K_2	seconda costante di dissociazione (CO ₂)	
k_H	costante di Henry	(mol/(L·atm))
K_h	idratazione (CO ₂)	
k_f	velocità di reazione diretta	(1/s)
$k_{f,hyd}$	velocità di idratazione (reazione diretta)	(1/s)
k_b	velocità di reazione inversa	(1/s)
$k_{b,hyd}$	velocità di idratazione (reazione inversa)	(1/s)
$K_{H_2CO_3}$	dissociazione dell'acido carbonico	
k_m	coefficiente di trasporto di massa	(m/s)
k_{perm}	permeabilità della superficie porosa	

K_{PS}	costante di solubilità	
k_{SG}	costante di Stern e Geary	(mV)
R_{flow}	resistenza al flusso diffusivo	
RDS	rate determining step (stadio cineticamente determinante)	
Re	numero adimensionale di Reynolds	
s	spessore della scaglia	(μm)
S	quantità prodotta o consumata della specie i	
Sc	numero adimensionale di Schmidt	
SDI	indice di Stiff e Davis	
Sh	numero adimensionale di Sherwood	
T	temperatura	($^{\circ}\text{C}$, K)
t	tempo	(s)
t_{trasp}	numero di trasporto di uno ione	
TDS	salinità totale	(g/L, ppm)
V	velocità di flusso	(m/s)
v	volume specifico	(m^3/kg)
v_m	velocità di corrosione espressa come perdita di massa	(mdd)
v_s	velocità di corrosione espressa come riduzione di spessore	($\mu\text{m}/\text{y}$)
z	numero di elettroni coinvolti nella reazione	
α	coefficiente di trasporto	
β	fattore di simmetria	
δ	spessore dello strato limite	
ε	rugosità	(m)
ε_v	porosità (volume)	
ε_s	porosità (superficie)	
$\Delta E_{\Omega,E}$	caduta ohmica nell'elettrolita	(V)
$\Delta E_{\Omega,M}$	caduta ohmica nel metallo	(V)
Φ	flusso	($\text{mol}/(\text{m}^2\text{s})$)
η	sovratensione	(V)
μ	viscosità dinamica	(Pa·s)
ν	viscosità cinematica	(m^2/s)
ρ	densità	(kg/m^3)

τ	sforzo di taglio (shear stress)	(Pa)
ζ	rapporto tra strato limite di diffusione e s. l. di reazione	
θ	porzione utile di spessore della scaglia per la diffusione	
ψ	tortuosità	
<i>pedice</i>		
a	anodico	
c	catodico	
ref	valore di riferimento a 20°C (o 25°C ove specificato)	
<i>costante</i>		
F	costante di Faraday	96485.34 (C/mol)
R	costante universale dei gas	8.314472 J/(K·mol)

Premessa

I fenomeni di corrosione in presenza di acque dolci interessano numerose applicazioni sia di ambito civile, come nel caso della rete di distribuzione delle acque potabili, che del campo industriale, dove l'acqua è utilizzata ad esempio per motori a vapore, scambiatori di calore, per processi dell'industria chimica o dell'alimentare, nei settori di produzione di energia come quello idroelettrico o quello geotermico. Il progressivo assottigliamento causato dalla corrosione è in grado di portare a perforazione le tubazioni di convogliamento dell'acqua. Negli acquedotti la corrosione è un problema di particolare importanza, se si considera che le reti di distribuzione italiane sono affette da perdite idriche ingenti, croniche, sull'intero territorio nazionale. Generalmente, le perdite sono calcolate come differenza volumetrica tra la quantità di acqua immessa e quella che invece viene fatturata dai gestori. I dati presentati dal *Comitato per la Vigilanza sull'uso delle Risorse Idriche (Co.Vi.R.I)*, nel rapporto relativo all'anno 2009, indicano un volume d'acqua non fatturato pari a circa il 37 % di quello totale immesso nelle reti con valori che oscillano tra il 4 e il 78 %. Questi dati sono in realtà comprensivi delle quantità consumate e non contabilizzate dalle utenze di edifici pubblici, delle reti antincendio, di eventuali prelievi non autorizzati, dell'uso per servizi pubblici e del possibile errore nella misura dei contatori.

Le perdite idriche, oltre a costituire un ingente danno dal punto di vista economico, rappresentano un fenomeno inammissibile in una situazione, come quella attuale, in cui la salvaguardia di un bene primario non illimitato, come l'acqua, è fondamentale, soprattutto nell'ottica di uno sviluppo globale che coniughi requisiti di economicità con etica, rispetto dell'ambiente, risparmio di materie prime e fonti energetiche. Anche nei casi in cui non si giunga a perforazione, i prodotti di corrosione comportano l'alterazione dell'acqua trasportata, importante soprattutto se destinata ad uso civile, oppure, nel caso di formazione di scaglia di grosso spessore, provocano l'incremento dei costi per il pompaggio, a causa della ridotta sezione disponibile per il passaggio del fluido.

La valutazione dei rischi della corrosione è, allo stato attuale, basata principalmente su criteri indiretti, di tipo qualitativo, come l'indice di saturazione, stabilendo l'aggressività o la tendenza dell'acqua a formare depositi protettivi a partire dalla composizione. I limiti di questo tipo di approccio sono evidenti: non garantisce alcuna stima sulla velocità con cui lo spessore della parete si assottiglia, rendendo così impossibile un corretto dimensionamento iniziale del

sovrametallo, in funzione della vita utile, o la valutazione dei tempi di manutenzione e sostituzione.

Solo un'analisi quantitativa del problema, attraverso l'uso di modelli di previsione, è in grado di consentire una migliore valutazione del rischio di corrosione al variare delle principali condizioni ambientali e di flusso. Un esempio significativo di questo tipo di approccio, che ne dimostra la grande utilità, si ha nel settore petrolifero, per la prevenzione della corrosione da anidride carbonica in acque acide. Numerosi modelli sono stati messi a punto in settori riconducibili a quello delle acque dolci. Questi modelli sono basati su metodi di tipo empirico, attraverso l'interpolazione di dati raccolti in acque con diverse caratteristiche, oppure si sono avvalsi di strumenti informatici, con l'uso di sistemi esperti o reti neurali. In altri casi ancora, lo sviluppo di modelli è fondato sulla conoscenza dei meccanismi elettrochimici alla base della corrosione e sulle equazioni che li descrivono. Questi ultimi, poggiando su forti basi teoriche, sono in grado di incrementare il proprio campo di validità, estendendolo anche a condizioni diverse da quelle della base di dati di partenza e, più in generale, possono offrire un contributo agli studi scientifici nell'ambito dei fenomeni di corrosione.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quindi proprio lo sviluppo di un modello per la previsione della velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio in acque naturali a bassa salinità e diverso grado di aggressività, in funzione dei parametri ambientali più significativi e delle condizioni fluidodinamiche dell'acqua. Si vuole così fornire un utile strumento quantitativo per la conoscenza dei fenomeni corrosivi ed una più esatta valutazione dei rischi.

Si è affrontato dapprima lo studio delle condizioni di assenza di patine o scaglie sulla superficie metallica, ovvero delle condizioni caratteristiche della fase iniziale di vita della tubazione e delle situazioni in cui, per la specifica composizione e proprietà dell'ambiente o per l'azione meccanica legata al flusso, si ha mancata formazione o distacco di qualsiasi deposito superficiale.

Limitando quanto possibile il ricorso a relazioni di tipo empirico, il modello si è fondato sulla descrizione della cinetica dei processi anodici e catodici alla base della corrosione generalizzata dell'acciaio, facendo riferimento dunque alla teoria dell'elettrodo misto. Sono stati presi in considerazione i meccanismi di trasporto diffusivi e convettivi all'interno della soluzione. Sono state raccolte le costanti fisiche ed i parametri necessari alla descrizione delle curve caratteristiche.

Sono state poste le basi per l'estensione del modello a condizioni di formazione di scaglie sulla superficie, fondata sugli equilibri chimici nello strato limite, all'interfaccia metallo-soluzione.

Sono state individuate alcune condizioni di formazione dei prodotti di corrosione, descrivendo la cinetica di crescita della patina. È stata valutata l'aderenza in funzione delle caratteristiche del flusso, ovvero in termini di velocità e "shear stress" critici sulla parete.

L'attività sperimentale si è affiancata allo sviluppo del modello con gli obiettivi di verificarne l'effettiva corrispondenza con condizioni reali, di permettere la raccolta di dati utili come base di riferimento, di determinarne i limiti di applicazione e, eventualmente, favorire integrazioni correttive. Si è basata soprattutto sull'esecuzione di prove elettrochimiche su scala ridotta e geometria semplice, in particolare con prove su elettrodo rotante con campioni cilindrici, individuando le condizioni di equivalenza fluidodinamica rispetto alle tubazioni. Il modello è stato validato in laboratorio attraverso un confronto con dati ottenuti tramite prove potenziodinamiche, di resistenza di polarizzazione e perdita di peso. L'attività di campo, prevista dopo il termine del dottorato, contribuirà alla validazione del modello in piena scala e fornirà utili informazioni per la modellazione della crescita della scaglia, difficili da ottenere in laboratorio a causa delle tempistiche ridotte delle prove.

Il modello sarà infine implementato con l'uso di software di comune utilizzo e reso disponibile ad esperti e addetti dei settori interessati.

1 Corrosione nelle acque dolci

1.1 Descrizione degli ambienti

1.1.1 Acque dolci ad uso civile

Il termine di acque dolci è comunemente usato per indicare tutte le acque a basso contenuto salino, destinate sia ad uso civile che industriale. Sulla base della loro origine possono essere suddivise in acque piovane, superficiali, sotterranee e acque ottenute per trattamento di dissalazione.

Le acque piovane (o meteoriche) derivano dalla condensazione del vapore acqueo presente nell'atmosfera terrestre, ovvero dalle precipitazioni. Dal punto di vista della composizione si tratta di acque dal tenore salino trascurabile, al più contenenti gas disciolti come anidride carbonica e ossidi di zolfo e azoto, specie se in ambienti inquinati come agglomerati urbani o aree a forte industrializzazione. In queste condizioni le acque possono assumere anche valori di pH acidi (piogge acide). Inoltre possono talvolta contenere polveri o particelle organiche.

Le acque superficiali, quali quelle di fiumi, laghi e bacini, hanno un contenuto salino che dipende dalla struttura del terreno con cui sono a contatto, maggiore delle acque piovane ed inferiore rispetto alle acque sotterranee, in un range compreso fra 50 e 1000 ppm. L'esposizione diretta all'atmosfera o al contatto con le attività umane fa sì che la loro composizione sia estremamente variabile.

Le acque sotterranee, che scorrendo attraverso il terreno subiscono una filtrazione, possono sciogliere le sostanze minerali e arricchirsi di ioni come calcio, magnesio e bicarbonato, nel caso di rocce calcaree, o calcio e solfato, in terreni gessosi. Per questo, il contenuto salino risulta più elevato rispetto alle acque superficiali. Il potere solvente dell'acqua nei confronti delle sostanze minerali è ulteriormente aumentato dalla presenza di anidride carbonica disciolta, che favorisce la solubilizzazione delle rocce carbonatiche. La composizione nelle acque freatiche varia dunque in funzione delle caratteristiche idrogeologiche del terreno permeabile attraverso cui percolano, fino ad accumularsi come falde al di sopra degli strati impermeabili. In generale si può affermare che le acque a bassa profondità risultano più soggette a presenza di inquinanti, mentre ad elevata profondità aumenta il valore della salinità. Le acque sotterranee costituiscono la principale fonte di acque potabili.

Acque dolci sono ottenute anche artificialmente, a partire da acque salmastre o marine, tramite processi di dissalazione. Questi si basano spesso sui passaggi di stato dell'acqua, dato che sotto

forma di vapore o di ghiaccio l'acqua è sostanzialmente incapace di trattenere sali, oppure sull'uso di opportuni solventi, di solito ammine. Tra gli altri processi di dissalazione vi sono quelli basati sull'elettrodialisi e l'iperfiltrazione, o più raramente su resine a scambio ionico, adatte però a salinità modeste.

L'utilizzo civile delle acque dolci riguarda per lo più il consumo umano diretto e indiretto o i fini igienici. Quando destinate a consumo diretto, le acque sono dette potabili e devono rispondere a requisiti riguardanti la composizione e le proprietà, stabiliti a livello normativo.



Fig. 1: condotta per il trasporto di acqua dolce

1.1.2 Acque dolci ad uso industriale

Le acque dolci sono utilizzate non solo a scopo civile, ma sono per lo più impiegate per l'uso industriale, in virtù delle buone proprietà dell'acqua dal punto di vista chimico (come solvente) e fisico (è sfruttata nei circuiti di scambio termico). Per utenze di questo tipo si utilizza in genere acqua di falda, più raramente di origine atmosferica. Si distinguono in primo luogo due categorie: industriale in senso tradizionale e uso per scopi agricoli. Nel secondo caso il convogliamento dell'acqua non avviene con l'uso di acciai, ma in canali scavati nel terreno o in calcestruzzo. I principali ambiti di utilizzo industriale sono l'impiego come acque di processo o di lavaggio, la produzione di energia idroelettrica e geotermica, la produzione di alimenti e bevande.

L'utilizzo d'acqua per usi industriali prevede due possibili differenti sistemi: l'utilizzo dell'acqua mediante ciclo aperto e l'utilizzo a ciclo chiuso. Il tipo di ciclo di utilizzo ha grande rilevanza ai fini del rischio di corrosione per la differente quantità di ossigeno di un sistema di tipo aperto, in

cui l'acqua è certamente aerata e le sue proprietà sono pressoché costanti, rispetto ad un sistema chiuso in cui la maggior parte dell'ossigeno è consumato in tempi ridotti e si passa quindi rapidamente a condizioni di soluzione deaerata.

Dal punto di vista della composizione, in generale, lo spettro delle acque industriali risulta decisamente più ampio rispetto alle acque dolci naturali [1, 2, 3, 4, 5, 6, 7, 8].

1.1.3 Quadro normativo

Per la corrosione dei materiali metallici e le raccomandazioni sulla valutazione della probabilità di corrosione in impianti di distribuzione e di deposito di acqua, destinata a consumo umano o di composizione chimica simile, si fa riferimento alle norme europee *UNI EN 12502* dell'aprile 2005. Queste norme tecniche si esprimono in termini di probabilità, perché la velocità e il tipo di corrosione dipendono da fattori che agiscono in modo interdipendente, tra cui le caratteristiche dei materiali metallici, le proprietà chimico-fisiche dell'acqua, il design del sistema e le condizioni operative. Le norme indicano come possibili forme di corrosione che si possono sviluppare nei sistemi di distribuzione e deposito dell'acqua destinata al consumo umano, quella uniforme o localizzata (pitting, in fessura, selettiva, per contatto galvanico, corrosione-erosione, sottosforzo, corrosione-fatica). Il danneggiamento conseguente può portare alla perforazione del materiale metallico, al blocco dei componenti del sistema o a un dannoso cambiamento della composizione chimica dell'acqua.

Le norme *UNI EN 12502* descrivono inoltre il comportamento dei materiali metallici, come rame e leghe di rame, materiali ferrosi zincati a caldo, acciai inossidabili, ghise e acciai non legati o basso legati, in relazione alla corrosione nelle acque naturali. In particolare, esse racchiudono nella stessa sezione (*UNI EN 12502-5*) i fattori che influiscono sulla probabilità di corrosione delle ghise e degli acciai non legati o basso legati.

Le norme evidenziano come la composizione chimica e la microstruttura degli acciai al carbonio e le deformazioni a freddo non abbiano nessuna influenza sulla corrosione uniforme. In acque contenenti ossigeno, la corrosione può avere effetti dannosi se sussistono delle condizioni per le quali non si formano strati protettivi. La creazione di questi depositi può avvenire se la concentrazione di ossigeno è superiore a 3 mg/L, il pH è maggiore di 7, la concentrazione di bicarbonati è superiore a 2 mmol/L, quella di carbonati maggiore di 1 mmol/L ed è favorita dall'eventuale presenza di elementi come fosfati o alluminosilicati.



Fig. 2: perdita di acqua in seguito a perforazione di una tubazione

La pressione di collaudo e di esercizio non influiscono sulla corrosione uniforme degli acciai non legati e basso legati, mentre un aumento della temperatura e della velocità del flusso portano a un processo di corrosione più rapido.

Le acque dolci destinate alla maggior parte dell'uso civile devono soddisfare requisiti di potabilità. La Normativa in materia di acquedotti, e più precisamente riguardante le caratteristiche delle acque potabili, è presentata nel Decreto Legislativo n. 31 del 2 febbraio 2001. Il D.Lgs. 31/2001, pubblicato nella *Gazzetta Ufficiale* n. 52 del 3 marzo 2001, che recepisce la direttiva 98/83/CE, disciplina le caratteristiche e la qualità delle acque destinate al consumo umano, ovvero di acque destinate a uso potabile o utilizzate da imprese alimentari che immettono sul mercato prodotti destinati al consumo umano. Questo decreto regolamenta i controlli e la frequenza di campionamento, oltre ai parametri e ai valori di parametro che le acque potabili devono soddisfare al fine di proteggere la salute dei cittadini dalla contaminazione; è stato in seguito modificato dal D.Lgs. 2 febbraio 2002 n.27, contenente alcune modifiche e integrazioni.

I requisiti riguardano soprattutto la purezza batteriologica e l'assenza di sostanze nocive in quantità tali da provocare danni alla salute. Non vi è alcun riferimento diretto alla problematica della corrosione, se non un limite sul contenuto di ferro o altre sostanze riconducibili ai prodotti di corrosione, e un limite sulla concentrazione dell'ossigeno disciolto.

Si riportano in Tab. 1 alcuni parametri con i relativi valori che il decreto impone di rispettare.

Tab. 1: descrizione di alcuni parametri contenuti nel Dlgs 31/2001 e successive modifiche

Parametro	Valore	Unità di misura	Note
Cromo	50	µg/L	
Rame	1,0	mg/L	Il campione d'acqua deve essere prelevato in modo che possa essere rappresentativo del valore medio dell'acqua ingerita settimanalmente dai consumatori
Mercurio	1,0	µg/L	
Nitrato	50	mg/L	
Nitrito	0,50	mg/L	Deve valere la condizione: $\left[\frac{(\text{nitrato})}{50} + (\text{nitrito}) \right] / 3 \leq 1$ (concentrazioni espresse in mg/L)
Alluminio	200	µg/L	
Cloruro	250	mg/L	L'acqua non deve essere aggressiva
Concentrazione H ⁺	6,5-9,5	pH	
Conduttività	2500	µScm ⁻¹	Valore riferito a 20°C
Ferro	200	µg/L	
Ossidabilità	5,0	mg/L	Concentrazione di O ₂
Solfato	250	mg/L	L'acqua non deve essere aggressiva
Sodio	200	mg/L	
Torbidità	Accettabile per i consumatori e senza variazioni anomale		In caso di acque superficiali si applica il valore di parametro: ≤ a 1,0 NTU (unità nefelometriche ¹ di torbidità) nelle acque provenienti da impianti di trattamento
Durezza			Valori consigliati 15-50 °F
Residuo secco a 180°C	1500	mg/L	Valore massimo consigliato

¹ La nefelometria è un metodo chimico-fisico di analisi quantitativa che si basa sul confronto dell'intensità di un raggio luminoso diffuso attraverso un campione e attraverso uno standard di riferimento alle medesime condizioni

1.2 Proprietà delle acque e corrosività

La caratterizzazione delle acque dolci, in relazione alla loro aggressività, avviene sulla base di grandezze fisiche (temperatura, resistività, pressione totale e pressioni parziali dei gas disciolti, etc.) o chimiche (pH, alcalinità, salinità, etc.) oppure attraverso l'utilizzo di parametri che combinano alcune di queste proprietà [1, 9].

L'uso di questi parametri costituisce attualmente un approccio di base nella valutazione del rischio di corrosione dei materiali impiegati per trasporto, contenimento e utilizzo delle acque, in particolare dell'acciaio al carbonio.

1.2.1 Alcalinità

L'alcalinità è definibile come la capacità dell'acqua di neutralizzare una soluzione acida, ed è in questo senso legata non tanto al valore del pH quanto alla capacità del sistema di comportarsi da tampone. L'alcalinità così definita è detta anche "stechiometrica", mentre è detta "attuale" quella relativa alla concentrazione degli ioni OH^- , ricavabile dal valore del pH, noto il prodotto ionico dell'acqua alla temperatura di misurazione del pH stesso.

L'alcalinità stechiometrica è convenzionalmente espressa in equivalenti al litro eq/L (o più frequentemente milliequivalenti al litro meq/L). Nelle acque dolci è dovuta principalmente agli ioni carbonato (CO_3^{2-}) e bicarbonato (HCO_3^-), e nel caso di valori di pH elevati, agli ioni ossidrilici. Tuttavia possono contribuire anche altri anioni di acidi deboli, come gli ioni solfuro, bisolfuro, fosfato e borato e l'ammoniaca.

Il più comune acido debole disciolto in acqua è sicuramente l'acido carbonico (H_2CO_3) che si forma quando l'anidride carbonica atmosferica, proveniente dal sottosuolo o dalla decomposizione aerobica di sostanze organiche, si scioglie in acqua.

Condizioni di alta alcalinità si possono riscontrare in presenza di sali disciolti che danno idrolisi basica, come i bicarbonati di sodio e calcio, oppure composti come l'ammoniaca. Lo ione bicarbonato svolge un'azione tampone non solo nei confronti degli acidi ma anche delle basi. È quindi in grado di comportarsi da tampone anche nei casi in cui l'attività vegetale di fotosintesi produca diminuzioni del contenuto di anidride carbonica e, conseguente, aumento del pH.

Non esistono valori guida o valori limite dell'alcalinità dell'acqua stabiliti dalla legislazione, dato che non comporta problemi dal punto di vista della salute. In termini di valutazione dell'aggressività, valori bassi dell'alcalinità sono generalmente accompagnati da una discreta

capacità di provocare fenomeni di corrosione, mentre valori più alti sono di solito associati ad una bassa aggressività dell'acqua.

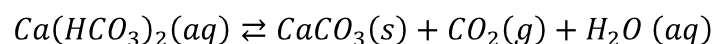
La determinazione del valore dell'alcalinità si basa su metodi chimici di titolazione mediante l'uso di opportune sostanze indicatrici come il metilarancio e la fenolftaleina, utilizzando come titolante acido cloridrico o acido solforico. Si indicano, quindi, i valori ottenuti rispettivamente come alcalinità al metilarancio o alcalinità M (alkM) e alcalinità alla fenolftaleina o alcalinità P (alkP). Nel primo caso l'alcalinità corrisponde al numero di equivalenti di acido necessari a raggiungere il punto di viraggio del metilarancio, ovvero un pH di circa 4.5, mentre nel secondo quelli necessari a raggiungere il punto di viraggio della fenolftaleina, ovvero pH 9 circa.

Con un metodo analogo è possibile ricavare anche il valore della cosiddetta acidità P (acid P), per la quale la titolazione avviene con soluzione basica, con fenolftaleina come indicatore. In questo caso il parametro è legato alla capacità tampone nei confronti di soluzioni basiche e al contenuto di anidride carbonica libera. Si tratta tuttavia di un parametro ad oggi di scarso impiego.

1.2.2 Durezza

La durezza di un'acqua corrisponde sostanzialmente al suo tenore di calcio e magnesio. Questi elementi sono presenti nell'acqua poiché provengono da sali solubili come cloruri, solfati, carbonati e bicarbonati, nitrati, e sono coinvolti nella formazione delle incrostazioni calcaree, sotto forma di carbonato di calcio, carbonati misti di calcio e magnesio, idrossido di magnesio. In generale è possibile distinguere una durezza totale, una permanente e una temporanea. La prima coincide con la definizione iniziale, mentre con durezza permanente si indica la quantità residua al termine di un'ebollizione prolungata della soluzione. La durezza temporanea, ovvero la differenza tra durezza totale e permanente, risulta legata alla quantità dei bicarbonati presenti. Il loro contributo al valore della durezza è considerato temporaneo poiché è annullato al di sopra degli 80°C per la precipitazione di carbonato secondo l'equilibrio

Eq. 1



L'unità di misura maggiormente utilizzata per la durezza è il grado francese (°F), corrispondente a 10 ppm (o mg/L) di carbonato di calcio (CaCO₃).

Il grado MEC, definito come grammi di carbonato di calcio in 100 litri di acqua, è del tutto equivalente al grado francese. In minor misura sono impiegati direttamente i mg/L ed i meq/L di

carbonato: i grains equivalgono a 64.8 mg, in un volume di un gallone americano d'acqua; i gradi tedeschi ($^{\circ}\text{dH}$), corrispondenti a 10 mg/L equivalenti di ossido di calcio (CaO) e pari a 1.79°F ; i gradi inglesi o di Clark ($^{\circ}\text{E}/^{\circ}\text{Clark}$) sono definiti come grammi di carbonato di calcio in 70 litri di acqua ed equivalenti a 1.43°F ; i gradi statunitensi ($^{\circ}\text{USA}$) corrispondono a 1 mg di carbonato di calcio e sono equivalenti a 1.71°F .

In Tab. 2 si riporta la classificazione delle acque in base al valore di durezza espresso in gradi francesi. La durezza delle acque naturali varia generalmente da pochi gradi ad alcune decine.

Tab. 2: classi di durezza delle acque in funzione del valore di durezza in gradi francesi

Intervallo di durezza ($^{\circ}\text{F}$)	Classe
<7	molto dolce
7-14	dolce
14-22	mediamente dura
22-32	abbastanza dura
32-54	dura
>54	molto dura

Dal punto di vista della corrosione, sia il calcio che il magnesio sono coinvolti nella formazione di scaglie calcaree protettive, per cui alti valori di durezza possono indicare una tendenza della soluzione alla creazione della patina, mentre valori bassi sono spesso associati ad acque più aggressive. In questi termini, l'addolcimento dell'acqua spesso adottato per diminuire la formazione del calcare negli impianti può risultare talvolta più dannoso che benefico.

1.2.3 Potere incrostante e indici di aggressività

Le acque naturali possono dare luogo a formazione di depositi più o meno uniformi e coerenti sulla superficie metallica. La tendenza di un'acqua a produrre scaglia è detta potere incrostante [10]. Questa proprietà è legata principalmente agli equilibri di saturazione dei carbonati, ma possono talvolta essere coinvolti altri sali. I parametri chimico-fisici più rilevanti che permettono di conoscere tali equilibri, e quindi valutare il potere incrostante di un'acqua, sono la temperatura, il pH, la pressione parziale della CO_2 , l'alcalinità e il contenuto salino.

Esistono molti indici per determinare il potere incrostante di un'acqua dolce. I principali sono l'indice di Langelier o di saturazione, l'indice di Ryznar o di stabilità, l'indice di Puckorius, di Larson-Skold, di Oddo-Tomson e di Stiff-Davis [11, 12]. Altri indici, di minor utilizzo, sono l'indice di aggressività (Aggressiveness Index, AI), il Momentary Excess (ME), il Driving Force

Index (DFI), e il potenziale di precipitazione del carbonato di calcio (Calcium Carbonate Precipitation Potential, CCPP) [13].

Indice di Langelier (I_L o LSI)

Introdotta da Langelier nel 1936 si basa sull'equilibrio di saturazione del carbonato di calcio:

Eq. 2



che è dipendente dal pH e quindi dalla presenza di CO₂.

L'indice di Langelier è dato dalla differenza tra il pH dell'acqua e il pH di saturazione:

Eq. 3

$$I_L = pH - pH_S$$

in cui il pH di saturazione pH_S è definito come

Eq. 4

$$pH_S = \text{Log } K_2 (H_2CO_3) - \text{Log } K_{ps}(CO_3^{2-}) - \text{Log}[Ca^{2+}] - \text{Log}(alkM)$$

K₂ = seconda costante di dissociazione dell'acido carbonico (Appendice C)

K_{ps} = costante di solubilità del carbonato di calcio

[Ca²⁺] = concentrazione degli ioni calcio espressa in mol/L

Se l'indice è positivo, il pH dell'acqua è maggiore di quello di saturazione e tenderà a precipitare carbonato di calcio (acqua incrostante); viceversa l'acqua tenderà a sciogliere i carbonati e il materiale metallico non sarà protetto da alcuna incrostazione (acqua aggressiva).

Per meglio tenere conto della salinità e della temperatura, l'equazione di Langelier è stata modificata e sono state individuate le seguenti relazioni empiriche [10]:

Per T < 25°C

Eq. 5

$$pH_S = 12.65 + 0.0142(1.8 T + 32) - \text{Log } C_{Ca^{2+}} - \text{Log}(alkM) + 0.1 \text{Log}(TDS)$$

Per T > 25°C

Eq. 6

$$pH_S = 12.27 + 0.00915(1.8 T + 32) - \text{Log } C_{Ca^{2+}} - \text{Log}(alkM) + 0.1 \text{Log}(TDS)$$

dove T è la temperatura in °C, $C_{Ca^{2+}}$ in mg/L $CaCO_3$, $alkM$ in mg/L $CaCO_3$ e TDS (salinità totale) in mg/L.

Indice di Ryznar (I_R)

Introdotta nel 1944 da Ryznar e sviluppata a partire dall'analisi di dati sulla corrosione delle reti di distribuzione urbane dell'acqua, è data dalla relazione [14]:

Eq. 7

$$I_R = 2pH_S - pH$$

L'acqua è incrostante se l'indice di stabilità è minore di 6, altrimenti è da considerare aggressiva. Tanto più l'indice di Ryznar è inferiore a 6 tanto maggiore sarà il potere incrostante. Per valori di I_R tra 6 e 7 si ha precipitazione di carbonati di calcio, ma il deposito non è in grado di proteggere la superficie dalla corrosione. Al crescere ulteriore di questo parametro l'acqua è via via più aggressiva.

Indice di incrostazione Puckorius (PSI)²

L'indice di Puckorius include una valutazione sulla capacità tampone dell'acqua, per quantificare la relazione tra lo stato di saturazione e la formazione della scaglia [15]. Si calcola in modo analogo all'indice di Ryznar:

Eq. 8

$$PSI = 2(pH_{eq}) - pH_S$$

in cui il pH di equilibrio è definito come

Eq. 9

$$pH_{eq} = 1.465 \cdot \text{Log}([HCO_3^-] + 2[CO_3^{2-}] + [OH^-]) + 4.54$$

in cui le concentrazioni sono espresse in mol/L.

² PSI: Puckorius (o Practical) Scaling Index

Indice di Larson-Skold (LSCI)

L'indice di Larson e Skold definisce l'aggressività dell'acqua in funzione del contenuto di ioni cloro e solfato in rapporto al tenore di carbonati e bicarbonati [16]. L'indice è così calcolato:

Eq. 10

$$LSCI = \frac{C_{Cl^-} + C_{SO_4^{2-}}}{C_{HCO_3^-} + C_{CO_3^{2-}}}$$

in cui le concentrazioni sono espresse in equivalenti per milione (epm).

Valori dell'indice inferiori a 0.8 indicano che cloruri e solfati non hanno influenza sulla naturale formazione di scaglia calcarea protettiva, valori compresi tra 0.8 e 1.2 indicano che tali ioni ostacolano la formazione del film e che la velocità di corrosione è superiore alla norma, valori superiori a 1.2, infine, indicano velocità di attacco localizzato via via crescenti.

Indice di Oddo-Tomson (OTI)

L'indice di Oddo-Tomson introduce gli effetti della pressione di pompaggio e della pressione parziale di anidride carbonica sulla solubilità del carbonato e sul pH dell'acqua [17]. La relazione individuata prende in considerazione anche la presenza di fasi liquide diverse dall'acqua o gassose. La scala ottenuta per questo indice coincide con quella dell'LSCI.

Indice di Stiff-Davis (SDI)

L'indice di Stiff-Davis è nato dall'esigenza di superare i limiti dell'uso dell'LSCI per soluzioni ad alto tenore di calcio e magnesio, ovvero ad alta durezza [18]. È basato sulla saturazione, ma a differenza degli altri metodi calcola il valore del pH_s utilizzando un valore modificato empiricamente del prodotto di solubilità. A parità di condizioni, identifica una minor capacità di formare scaglia rispetto all'LSI, e la differenza è maggiore all'aumentare della forza ionica della soluzione. L'interpretazione della scala coincide con quella dell'indice di saturazione di Langelier.

2 Meccanismi della corrosione generalizzata

2.1 Corrosione generalizzata degli acciai al carbonio

Gli acciai al carbonio rappresentano la classe di materiali più utilizzata per la realizzazione di strutture e impianti, in ragione del loro costo contenuto e delle buone caratteristiche meccaniche. Tuttavia questi acciai presentano, nella maggior parte degli ambienti naturali di comune impiego, un comportamento attivo e sono suscettibili alla corrosione generalizzata a contatto con le acque dolci. Nonostante sia una forma di attacco di facile rilevazione e monitoraggio, anche per via di velocità in genere piuttosto basse, costituisce la più importante causa di danno economico, proprio per l'ampia diffusione degli acciai al carbonio.

La corrosione generalizzata, che si verifica per la presenza di specie ossidanti nell'acqua, produce un progressivo assottigliamento del metallo. Provoca inoltre la formazione di depositi di prodotti di corrosione sulla superficie metallica, spesso misti ai depositi incrostanti, che causano una riduzione della sezione disponibile e quindi un aumento dell'energia richiesta per il pompaggio. Infine può alterare la qualità dell'acqua stessa, proprio per il passaggio in soluzione di prodotti di corrosione.

Negli impianti, soprattutto negli acquedotti, l'acciaio al carbonio è messo in opera privo di rivestimenti interni o altro genere di protezione. Dal punto di vista ingegneristico, la valutazione dei rischi connessi con i fenomeni di corrosione generalizzata è innanzitutto una stima della velocità di assottigliamento dello spessore della parete metallica. Gli impianti dovrebbero essere progettati in modo che gli spessori necessari per la resistenza strutturale siano maggiorati di un'ulteriore quota, di consuetudine pari a due volte l'assottigliamento atteso per la durata della vita utile degli impianti stessi [19]. La velocità di corrosione deve essere tale da non intaccare completamente, nell'arco della vita prevista, questo sovrametallo di corrosione.

La velocità di corrosione tuttavia non è costante nel tempo, ma nell'arco della vita di un componente esposto ad un ambiente aggressivo varia anche in modo notevole, in funzione dei meccanismi alla base del fenomeno corrosivo e delle alterazioni che si verificano sulla superficie metallica, per effetto di depositi di sali presenti nell'ambiente, di prodotti derivanti dalle reazioni di corrosione, o misti.

Prendendo in considerazione il caso dell'acciaio immerso in acque dolci aerate, si possono in generale identificare quattro differenti stadi della corrosione generalizzata, valutata in termini di assottigliamento del metallo [5, 6, 20, 21] (Fig. 3).

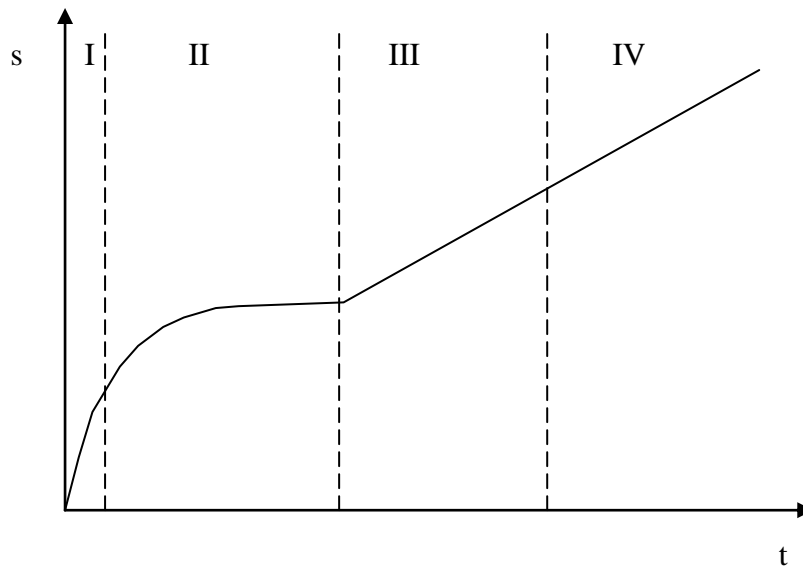


Fig. 3: stadi della corrosione generalizzata degli acciai al carbonio

Il primo stadio è determinato dalla cinetica dei processi elettrochimici che stanno alla base del meccanismo della corrosione ad umido e dai fenomeni di trasporto di massa delle specie chimiche da e verso il metallo. La perdita di spessore in questa fase è direttamente proporzionale al tempo, poiché la velocità di perdita di massa subisce delle variazioni modeste. La superficie metallica è inizialmente nuda e si copre poi progressivamente di un deposito di prodotti che derivano dalle reazioni di corrosione. Il secondo stadio è perciò legato al processo diffusivo attraverso questo deposito di prodotti di corrosione. L'andamento della perdita di spessore è di tipo parabolico, dato che la velocità di corrosione è progressivamente rallentata dalla presenza di una barriera via via più spessa.



Fig. 4: tubercoli in acquedotto dopo lunga vita di servizio [22]

Il terzo ed il quarto stadio sono dominati da meccanismi di corrosione di tipo anaerobico, dato che l'accesso dell'ossigeno è quasi completamente impedito dalla presenza di uno strato di prodotti di corrosione sulla superficie metallica; il processo di riduzione avviene, in queste condizioni, negli strati più esterni della scaglia, mentre in quelli più interni si verificano processi di scambio di elettroni e di ioni con l'interfaccia metallica.

La scaglia si presenta inizialmente abbastanza uniforme, tuttavia, la sua porosità fa sì che durante la crescita le specie ossidanti tendano a concentrarsi nei punti in cui la scaglia risulta meno impervia. Si ha così la formazione di quelli che vengono chiamati tubercoli, che costituiscono delle vere e proprie celle occluse in cui la disomogeneità di composizione provoca attacco non più generalizzato ma localizzato [23, 24, 25]. La coalescenza dei tubercoli genera, poi, una scaglia superficiale complessa e di elevato spessore, alimentata da un lato dalla dissoluzione del metallo al di sotto della scaglia e dai processi di riduzione all'esterno.

2.2 Teoria dell'elettrodo misto

2.2.1 Elettrodo misto

È noto che il processo di corrosione ad umido è un processo di tipo elettrochimico. È il prodotto, da un lato, di una reazione anodica, nel caso degli acciai al carbonio l'ossidazione del ferro, che comporta una cessione di elettroni ed il passaggio in soluzione di ioni ferrosi (Par. 2.3.5), e dall'altro di una o più reazioni catodiche, che consistono nella riduzione di specie che acquistano gli elettroni liberati dalla reazione anodica (Par 2.3.1, 0, 2.3.3, 2.3.4).

L'intero processo comporta quindi uno scambio di cariche, ovvero una circolazione di corrente, che è garantita all'interno del metallo dalla sua conducibilità elettrica e nell'elettrolita, cioè nella soluzione acquosa, dal trasporto ionico (Fig. 5).

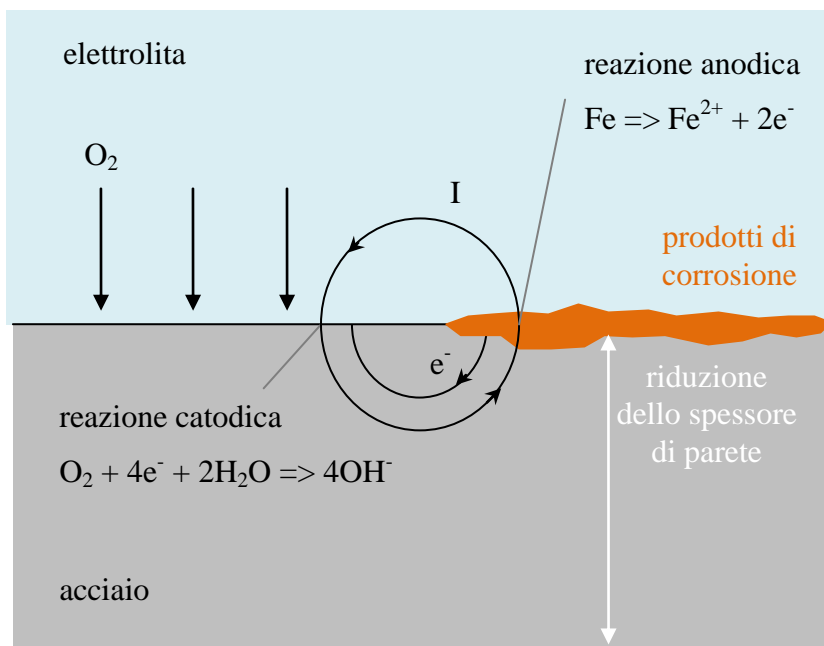


Fig. 5: meccanismo elettrochimico della corrosione generalizzata (nel caso della reazione catodica dell'ossigeno)

La forza elettromotrice che genera questa circolazione di carica è connessa alla differenza tra il potenziale di equilibrio della reazione catodica ($E_{eq,c}$) e quello della reazione anodica ($E_{eq,a}$). In effetti, dal punto di vista termodinamico, la corrosione è possibile solo se esiste un lavoro motore $E_{eq,c} - E_{eq,a}$ positivo. La corrente scambiata tra anodo e catodo è proporzionale al numero di elettroni ceduti dagli atomi metallici, quindi agli ioni metallici che passano in soluzione. La velocità di corrosione risulta quindi legata alla quantità di carica che circola nel sistema.

Anodo e catodo possono essere separati, come accade nei fenomeni di corrosione galvanica per contatto tra due metalli a differente nobiltà, oppure possono trovarsi sullo stesso metallo, in due zone con condizioni differenti, creando una cosiddetta “coppia locale”. Nel caso della corrosione generalizzata degli acciai al carbonio, questi si comportano da elettrodo misto, ovvero sulla stessa superficie metallica si hanno contemporaneamente reazioni anodiche e catodiche. Non si hanno quindi, in questo caso, aree anodiche e catodiche distinte, determinate ad esempio da condizioni di disomogeneità del metallo o dell'elettrolita.

La teoria sviluppata da Wagner e Traud [26] sulla base di questa osservazione è perciò detta teoria dei potenziali misti. Questa teoria afferma che i fenomeni corrosivi sono il risultato di processi elettrochimici catodici e anodici sull'intera superficie del metallo. La velocità di ciascun processo catodico o anodico non dipende dalla velocità degli altri, ma solo dal potenziale assunto. Le condizioni di corrosione devono poi soddisfare il principio di conservazione della carica, per cui la velocità dei processi catodici e quella dei processi anodici deve essere tale che gli elettroni consumati e prodotti dai due tipi di processi devono essere uguali:

Eq. 11

$$\sum I_c = \sum I_a \rightarrow \sum i_c = \sum i_a \quad (\text{le aree coincidono})$$

Il fenomeno della corrosione è governato non solo da condizioni termodinamiche ma anche da condizioni cinetiche, relative alla velocità con cui avvengono i vari processi e le dissipazioni che si producono. Ogni processo è individuato dal suo potenziale di equilibrio e da una sovratensione (η), cioè una variazione del potenziale che si manifesta quando il processo non è in equilibrio e avviene in condizioni irreversibili, con una velocità finita (in senso anodico o catodico) (Fig. 6).

I processi anodici e catodici possono quindi essere descritti in termini di densità di corrente, che esprime la velocità del processo, e di potenziale. Facendo ricorso alle curve caratteristiche, ai cosiddetti diagrammi di Evans, è possibile rappresentare il potenziale assunto dal metallo quando questo è in condizioni di corrosione libera e su di esso avvengono i processi anodici o catodici.

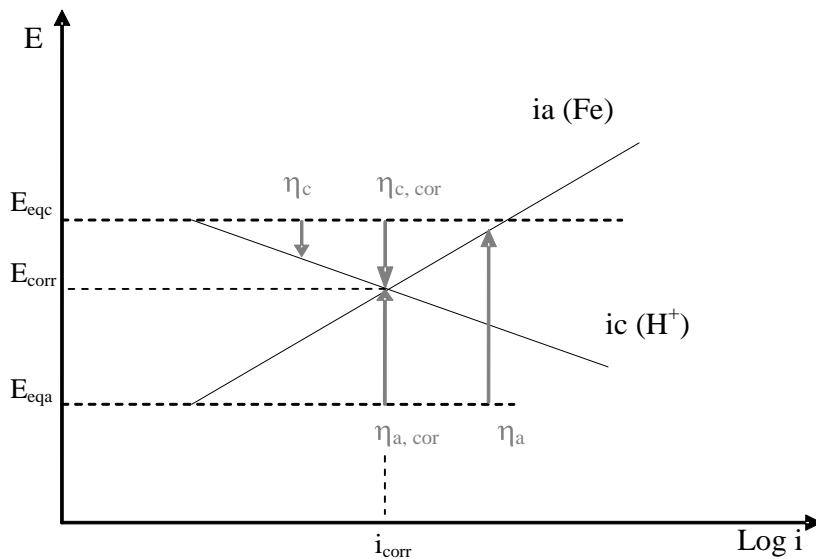


Fig. 6: caratteristiche anodica e catodica del ferro in soluzione deaerata

Il metallo si porta ad un potenziale intermedio tra quello di equilibrio della reazione anodica e quello della reazione catodica. In condizioni di corrosione libera i principi di conservazione della carica e dell'energia sono quindi espressi, per l'elettrodo misto, da:

Eq. 12

$$\begin{cases} i_a = i_c \\ \Delta E_{eq} = \eta_a + \eta_c \end{cases}$$

Il punto del diagramma di Evans che soddisfa il principio di conservazione dell'energia, per il quale si ha l'eguaglianza tra il lavoro motore disponibile ($E_{eq,c} - E_{eq,a}$ o ΔE_{eq}) e la somma delle dissipazioni all'anodo e al catodo (pari alla somma delle sovratensioni η_a e η_c), è rappresentato dall'intersezione tra la curva caratteristica anodica e quella catodica. Questo punto individua il valore del potenziale di corrosione E_{corr} e della densità di corrente di corrosione i_{corr} .

In Fig. 7 si riportano le curve caratteristiche del ferro in soluzione aerata. Applicando la teoria dei potenziali misti, la caratteristica catodica è ottenuta sommando algebricamente le correnti dei due possibili processi catodici: la riduzione dell'ossigeno e quella dell'idrogeno.

Questo approccio sarà una delle basi per la costruzione del modello elettrochimico descritto in questo lavoro (Par. 4).

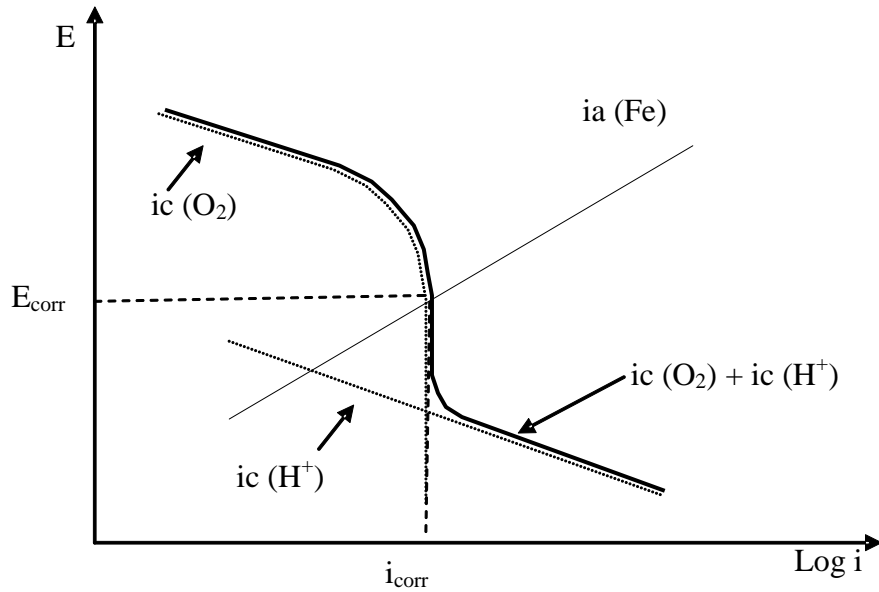


Fig. 7: caratteristiche anodica e catodica del ferro in soluzione aerata

Nel caso della corrosione generalizzata degli acciai al carbonio in acque dolci, la reazione anodica fondamentale è costituita dalla reazione del ferro, principale componente di lega dell'acciaio, mentre le reazioni catodiche dipendono dalla composizione e dalle caratteristiche delle acque. Nella maggior parte delle acque naturali ed industriali è possibile individuare, quali principali processi catodici, quelli che coinvolgono sostanze presenti nell'atmosfera e disciolte nell'acqua come l'ossigeno e l'anidride carbonica, oppure la reazione di riduzione dell'idrogenione e quella dell'elettrolisi dell'acqua. La descrizione di queste reazioni è affrontata nei paragrafi 2.3.1-2.3.5. In questo lavoro non è stata considerata la reazione di riduzione del cloro, sostanza presente negli acquedotti a scopo di disinfezione, o altri tipi di reazioni catodiche, ritenute di minor rilevanza.

2.2.2 Sovratensione di attivazione

Le sovratensioni associate al trasferimento di carica di una reazione sono dette *sovratensioni di attivazione* (o di barriera o di scambio di carica) [1, 27, 28]. La sovratensione di attivazione è connessa con la barriera energetica che si oppone al trasferimento della carica dal metallo alla soluzione o viceversa. Occorre cioè che sia superata una certa soglia di energia perché le specie coinvolte nella reazione siano attivate e si possa avere scambio di cariche. L'energia di attivazione è legata all'agitazione termica delle specie, quindi ai meccanismi di urto previsti dalla cinetica chimica, e dal campo elettrico all'interfaccia tra elettrodo (metallo) ed elettrolita (soluzione).

La sovratensione η è legata alla densità di corrente secondo l'equazione di Butler-Volmer [28]:

Eq. 13

$$i = i_0 \cdot \left(e^{\frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}} - e^{\frac{-\beta zF\eta}{RT}} \right)$$

da cui:

Eq. 14

$$\ln \frac{i}{i_0} = \frac{(1-\beta)zF\eta}{RT}$$

in cui i_0 è la densità di corrente di scambio all'equilibrio, β è un fattore che dipende dal campo elettrico all'interfaccia metallo-soluzione, z il numero di elettroni coinvolti nel processo, F la costante di Faraday, R la costante universale dei gas e T la temperatura espressa in K.

La densità di corrente di scambio è la densità di corrente che circola in un sistema in cui il metallo è in equilibrio con una soluzione contenente un suo sale, per cui il processo di dissoluzione e di deposizione del metallo sono bilanciati. Non è determinabile teoricamente ma solo sperimentalmente. Alcuni autori riportano una dipendenza di i_0 dalla temperatura e dall'energia di attivazione [29, 30], secondo una legge di tipo Arrhenius, in generale espressa come:

Eq. 15

$$i_0 = i_{0\text{ref}} \cdot \left(\frac{C}{C_{\text{ref}}} \right)^{\alpha_1} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)}$$

in cui $i_{0,ref}$ è il valore di riferimento ricavato sperimentalmente ad una temperatura di riferimento T_{ref} , C_{ref} la concentrazione di riferimento, a l'ordine di reazione³ e ΔH è l'energia di attivazione, che varia a seconda della reazione considerata.

L'equazione di Butler-Volmer, approssimabile con una retta per piccoli valori di sovratensione, può essere descritta con la legge di Tafel per valori di sovratensione maggiori:

Eq. 16

$$\eta = \pm b \text{Log} \left(\frac{i}{i_0} \right)$$

che esprime una relazione di tipo logaritmico tra la sovratensione e la densità di corrente. Il segno è positivo per reazioni anodiche e negativo per reazioni catodiche.

La costante b esprime la pendenza della retta di Tafel nei diagrammi semilogaritmici potenziale-densità di corrente (è di solito espressa in V/decade o mV/decade). È funzione della temperatura e del coefficiente di trasporto α [27]:

Eq. 17

$$b = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha \cdot F}$$

Il coefficiente di trasporto α è determinato considerando ogni reazione come un meccanismo *multistep*. Infatti, per una reazione globale $A + ne^- \rightarrow Z$, si ha [28]

³ data una reazione generica $aA + bB \rightarrow cC + dD$ si definisce velocità di reazione V_r :

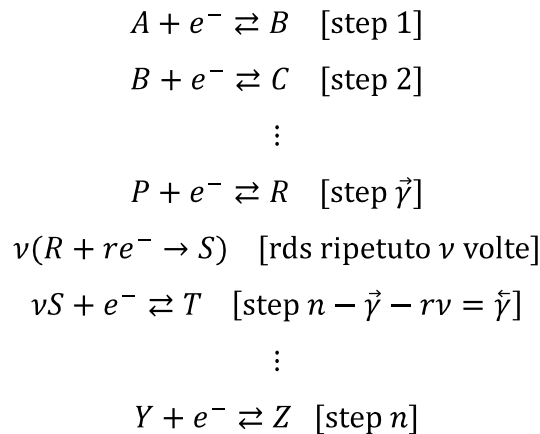
$$V_r = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]^i \cdot [B]^j$$

dove k è la costante di velocità specifica e gli esponenti i e j sono detti ordini di reazione. i è l'ordine di reazione rispetto al reagente A e j è l'ordine di reazione rispetto al reagente B. L'ordine globale di reazione è la somma $(i+j)$.

Una reazione del primo ordine ha quindi una velocità di:

$$V_r = -\frac{d[A]}{dt} = k \cdot [A]$$

Eq. 18



Il coefficiente di trasporto per una reazione anodica si ricava da:

Eq. 19

$$\alpha_a = \frac{n - \vec{\gamma}}{v} - r\beta$$

per una reazione catodica vale invece:

Eq. 20

$$\alpha_c = \frac{\vec{\gamma}}{v} + r\beta$$

dove n è il numero di elettroni della reazione globale, $\vec{\gamma}$ è il numero di elettroni coinvolti negli step precedenti la reazione più lenta (RDS, rate determining step), v è il numero di RDS necessari per la reazione globale (ad esempio nel caso in cui si formi più di una particella R nello step $\vec{\gamma}$ o è richiesta più di una particella S nello step successivo all'RDS), r è il numero di elettroni scambiati nell'RDS e β è il fattore di simmetria (pari a 0.5).

2.2.3 Fenomeni di trasporto e polarizzazione di concentrazione

Le sovratensioni possono essere determinate anche dalle variazioni di concentrazione della specie interessata dalla reazione di riduzione sulla superficie dell'elettrodo rispetto alla soluzione a distanza dall'elettrodo stesso, e sono dette *polarizzazioni di concentrazione*. Una situazione di questo genere si può avere quando in uno spessore prossimo alla superficie del materiale metallico, detto *strato limite di diffusione* oppure *strato di diffusione di Nernst*, la soluzione è pressoché stagnante e il consumo o la produzione di una specie porta alla variazione della sua

concentrazione. Lontano dalla superficie, il moto convettivo mantiene, invece, la concentrazione costante (Fig. 8).

Assumendo all'equilibrio il trasferimento di carica, il potenziale dell'elettrodo, in una soluzione a concentrazione C_B della specie che si riduce, è dato dall'equazione di Nernst [28]

Eq. 21

$$E_{eq} = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln C_B$$

Tuttavia il consumo della specie porta ad una diminuzione della concentrazione sulla superficie del metallo, che assume un valore C_0 , e quindi ad una variazione del potenziale, che diviene

Eq. 22

$$E_{eq} = E_0 - \frac{RT}{zF} \ln C_0$$

La variazione del potenziale dovuta alla differenza di concentrazione sull'elettrodo dà così luogo ad una forza di tipo contro elettromotrice η , poiché in direzione opposta alla circolazione di corrente dalla soluzione alla superficie del metallo:

Eq. 23

$$\eta = \frac{RT}{zF} \ln \frac{C_B}{C_0}$$

Il gradiente di concentrazione induce un trasporto diffusivo che, in condizioni stazionarie, è governato dalla I legge di Fick:

Eq. 24

$$\phi = -D \cdot \frac{dC}{dx}$$

dove D è il coefficiente di diffusione e dC/dx rappresenta il gradiente di concentrazione.

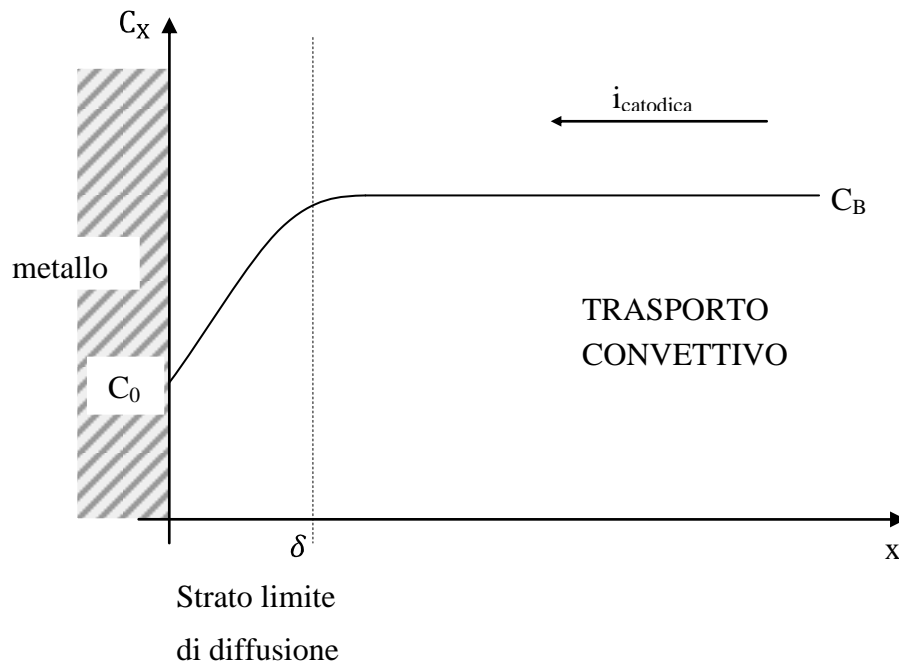


Fig. 8: strato limite di diffusione

Introducendo il concetto di strato limite di diffusione, definito in Fig. 8, la legge di Fick può essere espressa come:

Eq. 25

$$\Phi = D \cdot \frac{C_B - C_0}{\delta}$$

Il consumo o lo sviluppo della specie è invece descritto dalla legge di Faraday:

Eq. 26

$$\Phi = \frac{i}{z \cdot F} t_{trasp}$$

dove t_{trasp} è il numero di trasporto dello ione.

Nel caso di una specie non carica come l'ossigeno, che non commuta all'elettrodo, si ha

Eq. 27

$$\Phi = \frac{i}{z \cdot F}$$

In condizioni stazionarie, la velocità con la quale la specie diffonde è uguale alla velocità con la quale viene consumata. Eguagliando le due equazioni si ricava che la densità di corrente i è pari a:

Eq. 28

$$i = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_B - C_0}{\delta}$$

Questo significa che all'aumentare della velocità con la quale la specie viene consumata, C_0 diminuisce e i raggiunge, per $C_0 \rightarrow 0$, un valore massimo, detto *densità di corrente limite*:

Eq. 29

$$i_{lim} = z \cdot F \cdot D \cdot \frac{C_B}{\delta}$$

2.2.4 Relazione tra corrente limite e numeri adimensionali

La densità di corrente limite di una specie i_{lim} può essere espressa come [1]:

Eq. 30

$$i_{lim} = z \cdot F \cdot k_m \cdot C_B$$

Dove con k_m si definisce il coefficiente di trasferimento di massa. Il coefficiente k_m può essere calcolato attraverso l'uso del numero adimensionale di Sherwood, che dipende dalla geometria della superficie verso cui si ha la diffusione. Per alcune geometrie di interesse, come il flusso in un tubo liscio (geometria tipica delle condotte e di elementi tubolari di impianti) è valida la relazione di Berger e Hau [31]:

Eq. 31

$$Sh = \frac{k_m \cdot l}{D} = 0.0165 \cdot Re^{0.86} \cdot Sc^{0.33}$$

dove l è la lunghezza caratteristica (coincidente con il diametro d , sia per i tubi che per i cilindri), D il coefficiente di diffusione, Re e Sc sono numeri adimensionali, rispettivamente il numero di Reynolds ed il numero di Schmidt, definiti come

Eq. 32

$$Re = \frac{\rho \cdot V \cdot d}{\mu}$$

in cui ρ è la densità del fluido, in questo caso l'acqua, V la velocità, d il diametro del tubo e μ la viscosità dinamica

Eq. 33

$$Sc = \frac{v}{D} = \frac{\mu}{\rho \cdot D}$$

in cui ν è la viscosità cinematica, data dal rapporto tra la viscosità dinamica μ e la densità ρ , e D il coefficiente di diffusione della specie nell'acqua.

Nel caso di cilindro (geometria di riferimento per le prove elettrochimiche condotte in questo lavoro, Par. 5.3) vale invece la relazione di Eisenberg [32]:

Eq. 34

$$Sh = \frac{k_m \cdot l}{D} = 0.0791 \cdot Re^{0.7} \cdot Sc^{0.356}$$

Il coefficiente di diffusione D è legato alla temperatura e alla viscosità dinamica dell'acqua tramite la relazione di Stokes-Einstein [33]:

Eq. 35

$$D = D_{ref} \cdot \frac{T}{T_{ref}} \cdot \frac{\mu_{ref}}{\mu}$$

dove D_{ref} è il valore alla temperatura di riferimento T_{ref} (di solito 20°C o 25°C) e μ_{ref} è la viscosità dinamica alla temperatura di riferimento ($1.002 \cdot 10^{-3}$ kg/(m·s) a 20°C) [34].

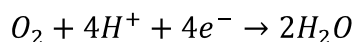
2.3 Principali reazioni catodiche e anodiche

2.3.1 Reazione catodica dell'ossigeno

La maggior parte delle condizioni di corrosione generalizzata nelle acque dolci si realizzano in presenza di ossigeno, che passa in soluzione dall'atmosfera. La reazione di riduzione dell'ossigeno è la principale reazione catodica che avviene negli ambienti neutri ed alcalini. L'apporto dell'ossigeno nelle acque è generalmente impedito soltanto qualora si abbiano condizioni di sistema a circuito chiuso o si adottino specifiche misure di abbattimento della concentrazione come lo stripping oppure l'uso di *oxygen scavengers* (sostanze che sequestrano l'ossigeno).

La riduzione dell'ossigeno

Eq. 36



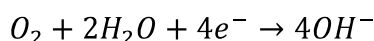
è sostenuta dalla reazione di dissociazione dell'acqua:

Eq. 37



Per la reazione complessiva

Eq. 38



Negli ambienti acidi la reazione di riduzione dell'ossigeno è riconducibile all'Eq. 36, mentre in quelli neutro/alcalini all'Eq. 38.

Il potenziale di equilibrio di queste reazioni, in funzione del pH, è dato dalla legge di Nernst:

Eq. 39

$$E_{eq} = E_{0a} - \frac{0.059}{4} \text{Log} \frac{1}{p(O_2)a_{H^+}^4}$$

in cui E_{0a} è il potenziale reversibile a pH=0, ovvero $a_{H^+}=1$, e pressione parziale di ossigeno unitaria e vale 1.23 V vs SHE [35] e

Eq. 40

$$E_{eq} = E_{ob} - \frac{0.059}{4} \text{Log} \frac{a_{OH^-}^4}{p(O_2)}$$

in cui E_{ob} è il potenziale reversibile a $\text{pH}=14$, ovvero $a_{OH^-}=1$, e pressione parziale di ossigeno unitaria e vale 0.49 V vs SHE ($1.23 - 0.059 \cdot 14$) [1].

In Fig. 9 è riportata la curva caratteristica della riduzione dell'ossigeno. La sovratensione è data dalla somma di due contributi, uno legato al trasferimento di carica (Par. 2.2.2) e l'altro al trasporto di massa (Par. 2.2.3).

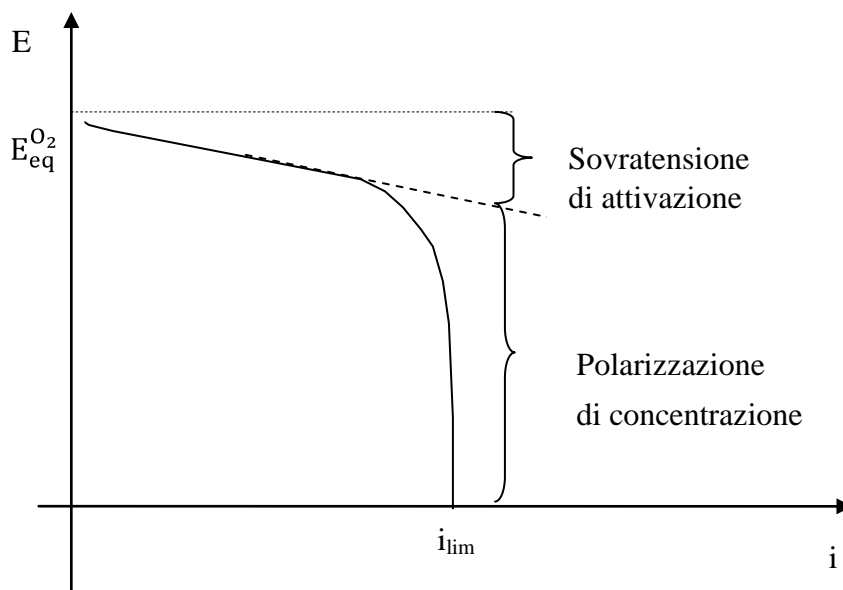


Fig. 9: curva caratteristica della riduzione dell'ossigeno

La densità di corrente catodica totale i_{tot,O_2} può essere determinata tramite la relazione [36, 37, 38]:

Eq. 41

$$\frac{1}{i_{tot,O_2}} = \frac{1}{i_{att,O_2}} + \frac{1}{i_{lim,O_2}}$$

dove i_{att,O_2} è la densità di corrente di attivazione (scambio di carica) e i_{lim,O_2} è la densità di corrente limite (trasporto di massa), che possono essere determinate in base a quanto descritto nei precedenti paragrafi (rispettivamente dall'Eq. 16 e dall'Eq. 30).

L'Eq. 41 deriva dall'equazione di Butler-Volmer (Eq. 13). Infatti, sostituendo la relazione che descrive la dipendenza di i_0 dalla temperatura (Eq. 15) si ha che:

Eq. 42

$$i = i_{0\text{ref}} \cdot \left(\frac{C}{C_{\text{ref}}} \right)^{a_1} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \cdot \left(e^{-\frac{\beta z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}} \right)$$

alla concentrazione C_B e alla concentrazione C_0 si ha rispettivamente:

Eq. 43

$$i(C_B) = i_{0\text{ref}} \cdot \left(\frac{C_B}{C_{\text{ref}}} \right)^{a_1} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \cdot \left(e^{-\frac{\beta z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}} \right)$$

Eq. 44

$$i(C_0) = i_{0\text{ref}} \cdot \left(\frac{C_0}{C_{\text{ref}}} \right)^{a_1} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \cdot \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)} \cdot \left(e^{-\frac{\beta z F \eta}{RT}} - e^{-\frac{(1-\beta) z F \eta}{RT}} \right)$$

Dividendo membro a membro le due relazioni si ottiene

Eq. 45

$$\frac{i(C_B)}{i(C_0)} = \left(\frac{C_B}{C_0} \right)^{a_1}$$

Dalle relazioni che esprimono il bilancio sull'elettrodo (Eq. 28, Eq. 29) si ottiene

Eq. 46

$$i(C_0) = i_{\text{lim}} \cdot \left(1 - \frac{C_0}{C_B} \right)$$

da cui deriva

Eq. 47

$$\frac{C_0}{C_B} = \left(1 - \frac{i(C_0)}{i_{\text{lim}}} \right)$$

Sostituendo questa relazione nell'Eq. 45 si ottiene

Eq. 48

$$\frac{i(C_B)}{i(C_0)} = \left(1 - \frac{i(C_0)}{i_{\text{lim}}} \right)^{-a_1}$$

$$\frac{i(C_0)}{i(C_B)} = \left(1 - \frac{i(C_0)}{i_{\text{lim}}} \right)^{a_1}$$

Per reazioni del primo ordine ($\alpha l=1$), dividendo ambo i membri per $i(C_0)$, si ottiene infine l'Eq. 41.

Il potenziale di equilibrio dell'ossigeno (Eq. 40) è molto più alto dei potenziali di equilibrio delle altre reazioni coinvolte nella corrosione generalizzata degli acciai al carbonio. Questo fa sì che l'unico tratto della curva caratteristica catodica della riduzione dell'ossigeno di interesse per la valutazione della velocità di corrosione sia quello determinato dal trasferimento di massa e quindi dalla densità di corrente limite dell'ossigeno $i_{\text{lim } O_2}$.

Il coefficiente di diffusione dell'ossigeno e la concentrazione, necessari per determinare il valore della corrente limite, sono parametri che dipendono dalla temperatura (Fig. 10).

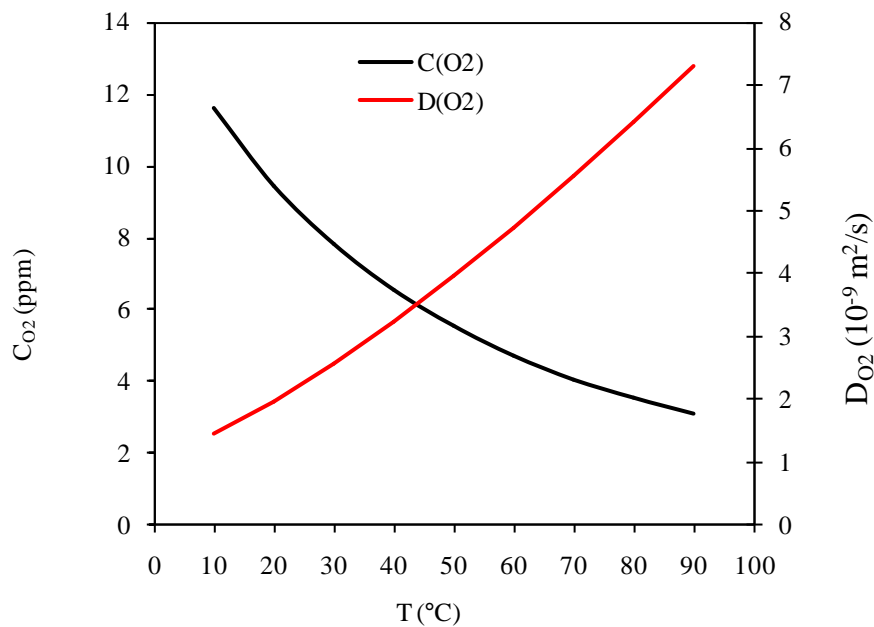


Fig. 10: andamento dei valori del coefficiente di diffusione e della concentrazione di ossigeno in acqua in funzione della temperatura

L'aumento della temperatura provoca un incremento dell'agitazione termica molecolare e del coefficiente di diffusione. Il suo valore varia in funzione della temperatura con una legge di tipo Arrhenius [39]:

Eq. 49

$$D_{O_2} = A \cdot e^{-\frac{Q}{RT}}$$

in cui A (fattore pre-esponenziale) e Q (energia di attivazione) possono essere considerate costanti.

Al contrario, al crescere della temperatura diminuisce la solubilità dell'ossigeno e quindi la sua concentrazione di saturazione. Esistono in letteratura numerose relazioni empiriche che legano il valore della concentrazione di saturazione dell'ossigeno in funzione della pressione barometrica, della temperatura e dell'umidità relativa. Se ne riportano di seguito alcuni esempi:

Eq. 50

$$\ln [O_2] = -135.90205 + 1.57501 \cdot \frac{10^5}{T} - 6.642308 \cdot \frac{10^7}{T^2} + 1.243800 \cdot \frac{10^{10}}{T^3} - 8.621949 \frac{10^{11}}{T^4} - TDS \left(0.011764 - \frac{10.754}{T} + \frac{2140.7}{T^2} \right)$$

in cui la concentrazione è espressa in $\mu\text{mol/L}$, T è espressa in K e TDS in g/kg (equazione di Benson e Krause per il calcolo dell'ossigeno teorico [40]).

Eq. 51

$$\ln(DO) = -173.4292 + 249.6339 \cdot \frac{100}{T} + 143.3483 \ln \frac{T}{100} - 21.8492 \frac{T}{100} + TDS \cdot \left(0.033096 + 0.014259 \frac{T}{100} - 0.001700 \left(\frac{T}{100} \right)^2 \right)$$

in cui DO è la quantità di ossigeno disciolto in ml/L (C_{O_2} in mg/L è pari a $1.4276 \cdot DO$) e TDS la salinità in g/kg [41].

Eq. 52

$$C(T, q) = (14.652 - 0.41022 \cdot T + 0.007991 \cdot T^2 - 0.000077774 \cdot T^3)(1 - 0.00115 \cdot q)$$

in cui q è l'altitudine espressa in metri [42];

Eq. 53

$$0^\circ\text{C} < T < 30^\circ\text{C} \quad C_{O_2} = \frac{0.678 (P - p_{vap})}{35 + T(^{\circ}\text{C})}$$

Eq. 54

$$30^\circ\text{C} < T < 50^\circ\text{C} \quad C_{O_2} = \frac{0.827 (P - p_{vap})}{49 + T(^{\circ}\text{C})}$$

in cui P è la pressione barometrica espressa in torr, p_{vap} la pressione di vapore in torr. Gli standard dell'APHA che riportano queste relazioni contengono anche tabelle con i valori della solubilità dell'ossigeno in soluzioni aerate a diversa concentrazione di cloruri [43].

Valori della solubilità in funzione della temperatura, con fattori di correzione che tengono conto della pressione e della salinità dell'acqua, sono inoltre pubblicati in rete da enti come l'istituto governativo statunitense U.S. Geological Survey [44].

In acqua aerata satura di ossigeno, la corrente limite aumenta, raggiunge un valore massimo e poi diminuisce a causa della concentrazione di saturazione di ossigeno sempre minore (Fig. 11).

In base all'Eq. 30 la densità di corrente limite dell'ossigeno può essere calcolata come:

Eq. 55

$$i_{O_2 tot} = i_{lim O_2} = 4k_m \cdot F \cdot [O_2]$$

dove k_m è il coefficiente di trasferimento di massa e $[O_2]$ la concentrazione molare di ossigeno nell'acqua (lontano dalla superficie del metallo). Il coefficiente k_m è determinato attraverso l'uso del numero adimensionale di Sherwood.

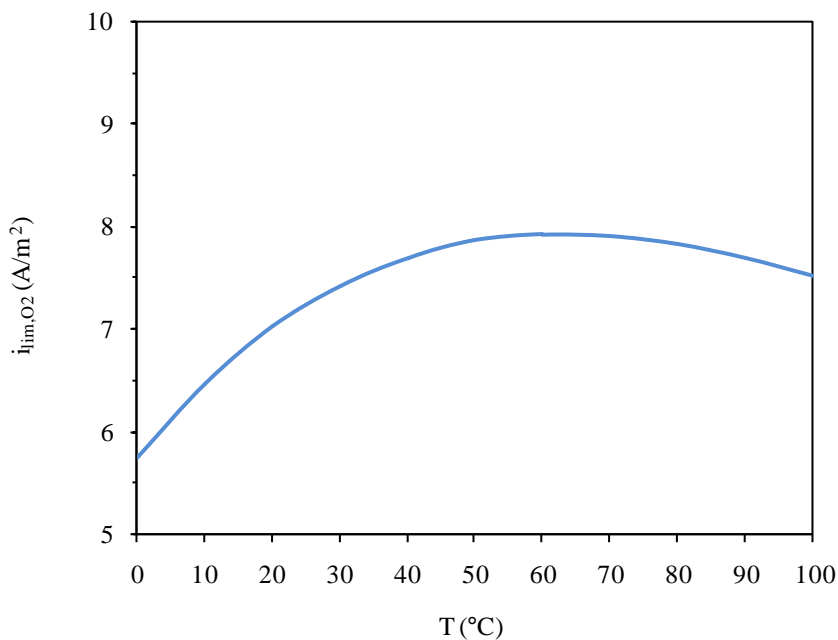


Fig. 11: andamento della corrente limite di ossigeno al variare della temperatura (valori calcolati su elettrodo a cilindro rotante, 1000 rpm)

Il coefficiente di diffusione di ossigeno è valutato, come descritto nel Par. 2.2.3, sulla base della relazione di Stokes-Einstein:

Eq. 56

$$D_{O_2} = D_{ref\ O_2} \cdot \frac{T}{T_{ref}} \cdot \frac{\mu_{ref}}{\mu}$$

dove $D_{ref\ O_2}$ vale $1.97 \cdot 10^{-9}$ m²/s [45] alla temperatura di riferimento T_{ref} di 20°C e la viscosità dinamica μ_{ref} è $1.002 \cdot 10^{-3}$ kg/(m·s) [34] (Appendice B).

Alcuni autori [46] hanno proposto una variante dell'equazione di Stokes-Einstein per il calcolo del coefficiente di diffusione dell'ossigeno in acqua

Eq. 57

$$D_{O_2} = 7.4 \cdot 10^{-8} \frac{T(\psi_{H_2O} PM_{H_2O})^{\frac{1}{2}}}{\mu \nu_{O_2}^{0.6}}$$

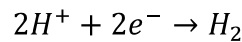
dove T è la temperatura in K, ψ_{H_2O} è un parametro che esprime l'azione solvente dell'acqua sull'ossigeno [47] e vale 2.26, PM è il peso molecolare dell'acqua (18 g/mole), μ è la viscosità dell'acqua espressa in centipoise, ν è il volume molare dell'ossigeno (25.6 cm³/g mole) [48]. Questa correlazione, seppur spesso utilizzata, manca tuttavia di basi teoriche ed è soggetta ad errori fino al 10% [49].

2.3.2 Reazione catodica dell'idrogenione

Lo ione idrogeno è presente nell'acqua, proveniente dalla dissociazione dell'acqua stessa, e, più in generale, in ogni soluzione, cui conferisce pH alcalini, neutri o acidi al crescere della sua concentrazione. L'idrogenione può subire una reazione di riduzione con formazione di idrogeno molecolare (gassoso). Questa è la reazione catodica predominante negli ambienti a pH acidi, ovvero con alta concentrazione di idrogenioni, e nelle soluzioni deaerate. Condizioni di questo tipo possono essere caratteristiche, ad esempio, di acque industriali inquinate dal punto di vista chimico nel primo caso e di acque utilizzate in ciclo chiuso o dopo trattamenti per ridurre la concentrazione di ossigeno nel secondo.

La reazione di riduzione degli ioni H^+ può essere scritta come:

Eq. 58



Il potenziale di equilibrio di questa reazione $E_{eq,H}$ può essere calcolato dall'equazione di Nernst:

Eq. 59

$$\begin{aligned} E_{eq,H} &= \frac{RT}{2F} \ln \frac{[H^+]^2}{p(H_2)} = \frac{RT}{2F} [\ln[H^+]^2 - \ln(p(H_2))] = \\ &= \frac{2.303 \cdot RT}{2F} \cdot \text{Log}[H^+]^2 - \frac{2.303 \cdot RT}{2F} \cdot \text{Log}(p(H_2)) = \\ &= -\frac{2.303 \cdot RT}{F} \cdot \text{pH} - \frac{2.303 \cdot RT}{2F} \cdot \text{Log}(p(H_2)) \end{aligned}$$

dove la pressione parziale di idrogeno $p(H_2)$ è espressa in atmosfere.

La curva caratteristica della reazione catodica dell'idrogenione è illustrata in Fig. 12. All'aumentare della densità di corrente catodica scambiata, il potenziale diminuisce rispetto al potenziale di equilibrio della corrispondente sovratensione η . Al diminuire del potenziale, la densità di corrente tende ad un valore limite (densità di corrente limite dell'idrogeno).

La curva caratteristica è espressa dalla relazione che definisce la sovratensione:

Eq. 60

$$E = E_{eq,H} + \eta$$

La densità di corrente catodica totale $i_{H^+ tot}$, in modo analogo a quanto descritto per la reazione catodica dell'ossigeno, è definita dalla relazione:

Eq. 61

$$\frac{1}{i_{tot,H^+}} = \frac{1}{i_{att,H^+}} + \frac{1}{i_{lim,H^+}}$$

dove i_{att,H^+} è la densità di corrente di attivazione (controllata dallo scambio di carica) e i_{lim,H^+} è la densità di corrente limite (legata al trasporto di massa).

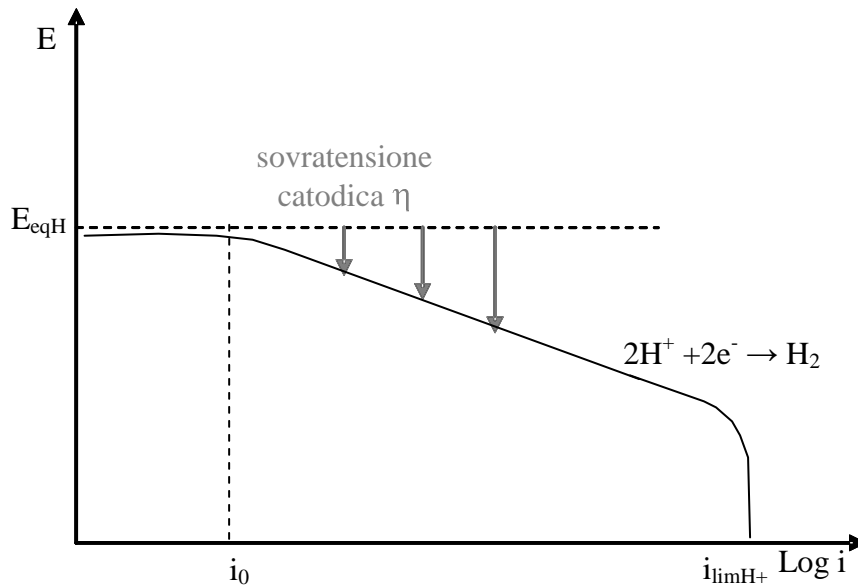


Fig. 12: curva caratteristica catodica della reazione dell'idrogenione

L'Eq. 16, che descrive la variazione della sovratensione di attivazione in funzione della densità di corrente, consente di esprimere quest'ultima come:

Eq. 62

$$i_{att,H^+} = i_{0,H^+} \cdot 10^{\left(\frac{-\eta}{b_c}\right)} = i_{0,H^+} \cdot 10^{\frac{E_{eq,H} - E}{b_c}}$$

La densità di corrente di scambio i_{0,H^+} è descritta dall'equazione (analogo alla Eq. 15, tenendo conto della definizione di pH):

Eq. 63

$$i_{0,H^+} = i_{0,H^+ref} \cdot \left(\frac{10^{-pH}}{[H^+]_{ref}} \right)^{a_1} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$$

in cui i_{0,H^+ref} è 0.05 A/m² [29], $[H^+]_{ref}$ è la concentrazione molare di riferimento degli H⁺ pari a 10⁻⁴ [50], ΔH è l'entalpia di reazione e vale 30 kJ/mol [29], T_{ref} è la temperatura di riferimento di 20°C (Appendice B). L'esponente a_l è l'ordine di reazione che descrive la dipendenza della densità di corrente di scambio dal pH ed è uguale a 0.5 [50].

La pendenza della retta di Tafel b_c è calcolata in base all'Eq. 17, considerando il coefficiente di trasporto α pari a 0.5 (pendenza di circa 120 mV/decade) [51].

La densità di corrente limite $i_{lim H^+}$ è invece data dall'Eq. 30, che in questo caso è espressa da:

Eq. 64

$$i_{lim H^+} = k_m \cdot F \cdot 10^{-pH}$$

dove k_m è il coefficiente di trasferimento di massa, calcolato utilizzando i numeri adimensionali di Sherwood, Reynolds e Schmidt, in modo analogo a quanto descritto nei precedenti paragrafi.

Il coefficiente di diffusione, determinato dall'equazione di Stokes-Einstein, risulta per l'idrogenione:

Eq. 65

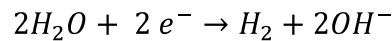
$$D_{H^+} = D_{ref,H^+} \cdot \frac{T}{T_{ref}} \cdot \frac{\mu_{ref}}{\mu}$$

in cui i valori di riferimento sono: $D_{ref H^+}$ il coefficiente di diffusione (9.312·10⁻⁹ m²/s) [52], T_{ref} la temperatura (20°C) e μ_{ref} la viscosità dinamica (1.002·10⁻³ kg/(m·s)) [34] (Appendice B).

2.3.3 Reazione catodica dell'acqua

Anche l'acqua è coinvolta nei processi catodici che avvengono in condizioni di corrosione generalizzata nelle acque naturali. La reazione di elettrolisi dell'acqua, determina infatti una reazione catodica che può essere descritta come:

Eq. 66



La velocità di riduzione dell'acqua, a differenza delle reazioni descritte nei precedenti paragrafi, è controllata esclusivamente dal processo di scambio di carica, per il fatto che le molecole di H_2O sono presenti in maniera pressoché illimitata in soluzione, e quindi sulla superficie del metallo.

Il potenziale di equilibrio per la riduzione dell'acqua è uguale al potenziale di equilibrio della riduzione degli ioni H^+ perché le due reazioni sono termodinamicamente equivalenti [53]. Hanno infatti lo stesso potenziale di equilibrio ad un dato pH e quindi, anche per l'acqua, il potenziale di equilibrio si calcola con l'equazione di Nernst:

Eq. 67

$$E_{eqH_2O} = -\frac{2.303 \cdot RT}{F} \cdot pH - \frac{2.303 \cdot RT}{2F} \cdot \text{Log}(p(H_2))$$

Le equazioni che legano la sovratensione e la densità di corrente sono analoghe a quelle considerate per la reazione dell'idrogenione, ricavate dalla legge di Tafel (Eq. 16), per cui si ha:

Eq. 68

$$i_{H_2O} = i_{0,H_2O} \cdot 10^{\left(\frac{\eta}{b_c}\right)} = i_{0,H^+} \cdot 10^{\frac{E_{eq,H_2O} - E}{b_c}}$$

La densità di corrente di scambio vale:

Eq. 69

$$i_{0,H^+} = i_{0,ref} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$$

dove $i_{0,ref}$ è $3 \cdot 10^{-5}$ A/m² [29], l'entalpia di reazione ΔH è 30 kJ/mol [29] e la temperatura di riferimento è 20 °C (Appendice B).

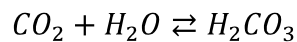
Infine, la pendenza della retta di Tafel b_c è la medesima della reazione dell'idrogenione, poiché anche in questo caso il coefficiente di trasporto α vale 0.5 (pendenza b_c di 120 mV/decade) [29].

2.3.4 Reazione catodica dell'acido carbonico

Le acque dolci possiedono contenuti piuttosto variabili di anidride carbonica. Modeste concentrazioni si hanno per soluzione della CO₂ presente in atmosfera. Quantità maggiori sono in genere presenti nelle acque di falda, specie se prelevate a grandi profondità, dove l'anidride carbonica imprigionata nel sottosuolo, in parte prodotta anche dall'ossidazione di sostanze organiche, tende a disciogliersi con facilità. Condizioni simili si hanno ad esempio in ambiti applicativi come la produzione di energia geotermica, in cui si utilizzano acque prelevate da pozzi piuttosto profondi.

In presenza di acqua avviene una reazione di idratazione della CO₂ che porta alla produzione di acido carbonico secondo la reazione:

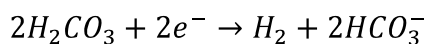
Eq. 70



La dissociazione successiva dell'acido carbonico prevede la formazione di ioni bicarbonato e carbonato con un'ulteriore riduzione di idrogenioni (Appendice C).

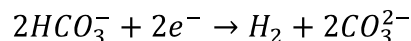
DeWaard e Milliams hanno dimostrato come l'acido carbonico aumenti la velocità di corrosione a parità di pH [54]. Questo fenomeno dipende dalla riduzione diretta dell'acido carbonico (Appendice C). A valori di pH relativamente alti (pH>4), il flusso di idrogenioni verso la superficie del metallo è piuttosto limitato. La reazione catodica è quindi sostenuta dalla reazione

Eq. 71



Secondo alcuni autori, inoltre, a pH più elevati, si può affiancare la riduzione diretta degli ioni bicarbonato [55]:

Eq. 72



Il potenziale di equilibrio della riduzione dell'acido carbonico e il potenziale di equilibrio della riduzione degli ioni H⁺ hanno il medesimo valore che deriva dall'equazione Eq. 59 [29].

In modo analogo a quanto descritto nei precedenti paragrafi, la sovratensione è data da due contributi, uno relativo allo scambio di carica e l'altro alla densità di corrente limite. Perciò la densità di corrente totale i_{tot,H_2CO_3} dipende rispettivamente da una componente i_{att,H_2CO_3} e una

componente i_{lim,H_2CO_3} che sono la densità di corrente di attivazione e la densità di corrente limite:

Eq. 73

$$\frac{1}{i_{tot,H_2CO_3}} = \frac{1}{i_{att,H_2CO_3}} + \frac{1}{i_{lim,H_2CO_3}}$$

La densità di corrente di attivazione vale:

Eq. 74

$$i_{att,H_2CO_3} = i_{0,H_2CO_3} \cdot 10^{\frac{(E_{eq,H_2CO_3} - E)}{b_c}}$$

La pendenza della retta di Tafel b_c per l'acido carbonico è uguale alla pendenza nel caso della riduzione degli H^+ [56, 57].

La densità di corrente di scambio i_{0,H_2CO_3} può essere calcolata dalla relazione [50]:

Eq. 75

$$i_{0,H_2CO_3} = i_{0ref,H_2CO_3} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)} \cdot \left(\frac{10^{-pH}}{[H^+]_{ref}} \right)^{-0.5} \cdot \left(\frac{[H_2CO_3]}{[H_2CO_3]_{ref}} \right)$$

La densità di corrente di riferimento i_{0ref,H_2CO_3} , ricavata ad una temperatura T_{ref} di 20°C, è pari a $6 \cdot 10^{-2} \text{ A/m}^2$ [29]. L'entalpia di reazione ΔH è di 30 kJ/mol [29] e le concentrazioni molari di riferimento $[H_2CO_3]_{ref}$ e $[H^+]_{ref}$ sono rispettivamente uguali a 10^{-4} e 10^{-5} [50] (Appendice B).

La densità di corrente limite dell'acido carbonico non è legata ad un meccanismo di trasporto di massa analogo a quello descritto per l'ossigeno, ma alla velocità, lenta, con cui avviene la reazione di idratazione dell'anidride carbonica, che rende disponibile acido carbonico per la reazione espressa dall'Eq. 71 [58] (Appendice D). Per il calcolo della densità di corrente limite dell'acido carbonico Vetter propone una relazione data da [59]:

Eq. 76

$$\begin{aligned} i_{lim,H_2CO_3} &= F \cdot [CO_2] \cdot \sqrt{D_{H_2CO_3} K_{hyd} k_{f,hyd}} = \\ &= F \cdot [H_2CO_3] \cdot \sqrt{D_{H_2CO_3} \cdot k_{b,hyd}} \end{aligned}$$

dove $D_{H_2CO_3}$ è il coefficiente di diffusione, K_h la costante di equilibrio della reazione di idratazione della CO_2 , $k_{f,hyd}$ e $k_{b,hyd}$ rispettivamente la velocità di reazione diretta e la velocità di reazione inversa di idratazione della CO_2 (Appendice D).

La relazione di Vetter è valida però solo in condizioni particolari, per temperature superiori a $20^\circ C$ e velocità di flusso inferiori a 1 m/s. In una situazione di questo tipo lo spessore dello strato di diffusione, cioè lo strato in cui avviene il meccanismo di trasporto dell'acido carbonico per effetto della differenza di concentrazione tra soluzione e superficie metallica, è molto più grande dello spessore dello strato di reazione [60], ovvero lo strato oltre il quale si raggiunge l'equilibrio dell'idratazione della CO_2 . A velocità del flusso più elevate lo strato di diffusione diminuisce fino a diventare dello stesso ordine di grandezza dello strato di reazione. Per questa ragione alcuni autori hanno proposto l'introduzione nell'equazione di Vetter di un fattore di flusso f_{flow} [58]:

Eq. 77

$$f_{flow} = \frac{1 + e^{-2\zeta}}{1 - e^{-2\zeta}} = coth \zeta$$

dove ζ è il rapporto tra lo spessore dello strato di diffusione δ_m (Eq. 79) e lo spessore dello strato di reazione δ_r (Eq. 80):

Eq. 78

$$\zeta = \frac{\delta_m}{\delta_r}$$

in cui:

Eq. 79

$$\delta_m = \frac{D_{H_2CO_3}}{k_m}$$

Eq. 80

$$\delta_r = \sqrt{\frac{D_{H_2CO_3}}{k_{b,hyd}}}$$

Introducendo il *fattore di flusso* nella relazione di Vetter (Eq. 76) si ha che:

Eq. 81

$$i_{lim(H_2CO_3)} = f_{flow} \cdot F \cdot [H_2CO_3] \cdot \sqrt{D_{H_2CO_3} \cdot k_{b,hyd}} = coth \zeta \cdot F \cdot [H_2CO_3] \cdot \sqrt{D_{H_2CO_3} \cdot k_{b,hyd}}$$

Dato che:

Eq. 82

$$\zeta = \frac{\delta_m}{\delta_r} = \frac{D_{H_2CO_3}}{k_m} \cdot \sqrt{\frac{k_{b,hyd}}{D_{H_2CO_3}}} = \frac{1}{k_m} \sqrt{D_{H_2CO_3} \cdot k_{b,hyd}}$$

sostituendo nella Eq. 81 la relazione di ζ in funzione di k_m (Eq. 82) si ha:

Eq. 83

$$i_{lim(H_2CO_3)} = k_m \cdot F \cdot [H_2CO_3] \cdot \zeta \cdot \coth \zeta$$

La concentrazione molare di H_2CO_3 può essere determinata come illustrato in Appendice C, attraverso la concentrazione di CO_2 disciolta, nota la pressione parziale di anidride carbonica, attraverso l'utilizzo della costante di idratazione K_{hyd} .

Infine, il coefficiente di diffusione molecolare dell'acido carbonico è determinato in modo analogo a quanto descritto in precedenza dalla relazione di Stokes-Einstein:

Eq. 84

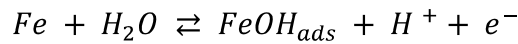
$$D_{H_2CO_3} = D_{ref\ H_2CO_3} \cdot \frac{T}{T_{ref}} \cdot \frac{\mu_{ref}}{\mu}$$

in cui $D_{ref\ H_2CO_3}$ è pari a $1.3 \cdot 10^{-9}$ m²/s [38, 61], T_{ref} è 25 °C e μ_{ref} (viscosità dinamica a 25° C) è $8.90081 \cdot 10^{-4}$ kg/(m·s) [34] (Appendice B).

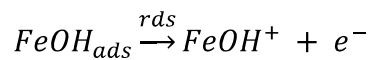
2.3.5 Reazione anodica del ferro

Per gli acciai al carbonio utilizzati in acque dolci la principale reazione anodica di interesse è la dissoluzione del ferro. Il meccanismo proposto da Bockris, Drazic e Despic (conosciuto come meccanismo BDD) [51] per questa reazione è il seguente:

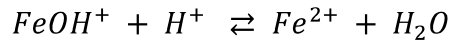
Eq. 85



Eq. 86

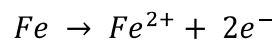


Eq. 87



La reazione globale è:

Eq. 88



Il potenziale di equilibrio del ferro $E_{eq,Fe}$ è determinato dall'equazione di Nernst:

Eq. 89

$$E_{eq,Fe} = E_{0,Fe} + \frac{RT}{2F} \ln [Fe^{2+}]$$

nella quale il potenziale standard del ferro $E_{0,Fe}$ (relativo all'equilibrio Fe / Fe²⁺) vale -0.440 V vs SHE [35].

In modo analogo a quanto visto per le sovratensioni di attivazione delle reazioni catodiche, è possibile utilizzare la legge di Tafel per descrivere la relazione tra la sovratensione e la densità di corrente. Per questo processo la corrente anodica è data da:

Eq. 90

$$i_a = i_{Fe} = i_{Fe}^0 \cdot 10^{\left(\frac{\eta}{b_a}\right)} = i_0^{Fe} \cdot 10^{\frac{E - E_{eq,Fe}}{b_a}}$$

La densità di corrente di scambio $i_{0,Fe}$ è data dalla relazione:

Eq. 91

$$i_0 = i_{0ref} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{ref}} \right)}$$

dove $i_{0,ref}$ vale 0.01 A/m² [62], ΔH è l'entalpia di reazione pari a 40 kJ/mol [29], T_{ref} la temperatura di riferimento di 25° C.

b_a , ovvero la pendenza della retta di Tafel, anche in questo caso è data:

Eq. 92

$$b_a = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha_a \cdot F}$$

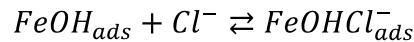
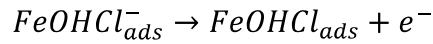
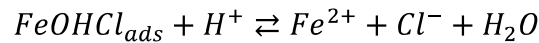
In base al meccanismo di Bockris si ottiene, per la dissoluzione del ferro, un coefficiente di trasferimento pari a 1.5 (pendenza della retta di Tafel b_a di circa 30-40 mV/decade) [51].

Alcuni studi hanno tuttavia messo in luce come questo meccanismo descriva in modo soddisfacente solo condizioni di dissoluzione anodica del ferro in ambiente fortemente acido, con valori di pH inferiori a 4 [63, 64, 65, 66]. Pendenze maggiori sono inoltre state osservate, al di sotto di questo valore di pH, in presenza di cloruri [67].

In letteratura si possono reperire valori della pendenza della retta di Tafel molto variabili, da valori simili a quelli previsti da questo meccanismo sino a valori superiori ai 120 mV/decade, al variare dei parametri ambientali, delle condizioni e del tipo di prova [68]. Molti degli ambienti studiati coincidono o sono comunque paragonabili per composizione a quello della corrosione generalizzata in acque dolci.

Le variazioni di pendenza sono attribuite a cambiamenti del meccanismo di dissoluzione del ferro, con formazione di prodotti intermedi adsorbiti sulla superficie o di complessi che intervengono modificando la serie di processi multistep o spostando il passaggio cineticamente determinante (RDS) da uno step ad un altro. I meccanismi proposti sono numerosi e cercano soprattutto di mettere in luce il ruolo del pH e della concentrazione di alcuni anioni, in particolare dei cloruri e dei solfati [69, 70, 71, 72].

Lavori più recenti, come quello di Vukovic in soluzioni contenenti acido solforico e cloruri [73], affiancano al meccanismo BDD un meccanismo parallelo che avrebbe luogo in presenza di cloruri, simile a quello proposto da Lorenz [74]. Il primo step è comune al meccanismo BDD (Eq. 85), mentre si ipotizzano come step successivi i seguenti:

Eq. 93**Eq. 94****Eq. 95**

L'adsorbimento degli ioni cloro sarebbe causa di un'azione bloccante sulla superficie, rallentando la dissoluzione anodica (pendenza di circa 120 mV/decade) per concentrazioni di cloruri comprese tra 0.03 e 0.1 mol/L. L'effetto non è presente in assenza di cloruri, tuttavia l'intervallo tra 0 e 0.03 mol/L non è stato oggetto di analisi sperimentale. Le acque dolci, che hanno valori di concentrazione tipici prossimi a 0.03 (1000 ppm di cloruro di sodio corrispondono a circa 0.02 mol/l) possono quindi presentare un comportamento simile.

Secondo questo lavoro, la ridotta capacità complessante dei cloruri in soluzione fa sì che si abbia un comportamento diverso per concentrazioni inferiori o superiori a 0.1 mol/l. Elevate concentrazioni determinano un'azione accelerante e le pendenze della curva caratteristica anodica sono inferiori. Questo è in accordo con le pendenze osservate in ambienti a elevata concentrazione di cloruri come l'acqua di mare [75, 76].

Un effetto di inibizione dei cloruri, con aumento della pendenza della retta di Tafel, era già stato individuato da altri autori in condizioni differenti [71], anche se con un valore inferiore di b_a , pari a circa 80 mV/decade. Alcuni autori riportano, per soluzioni di clorato di sodio con pH compreso tra 2.5 e 7 e pressione parziale di anidride carbonica tra 0 e 1 atm, un valore di 40 mV/decade per pH inferiori a 4, un aumento da 40 a 80 mV/decade per pH compresi tra 4 e 5 e pendenza di 80-120 mV/decade sopra pH 5 [66].

I meccanismi della dissoluzione anodica del ferro proposti in letteratura sono numerosi e piuttosto complessi. La descrizione dei processi coinvolti sembra ancora lontana da una soluzione univoca.

2.4 Effetto del tipo di acciaio

Gli acciai al carbonio utilizzati a contatto con acque dolci non sono costituiti dal solo ferro, ma sono leghe di ferro, carbonio e di elementi alliganti, contenuti in piccoli tenori, che, in funzione del processo produttivo e degli eventuali trattamenti termici, possiedono microstrutture anche molto diverse tra loro.

Risultati di letteratura indicano che la velocità di corrosione sono variabili al variare del tipo di acciaio [63].

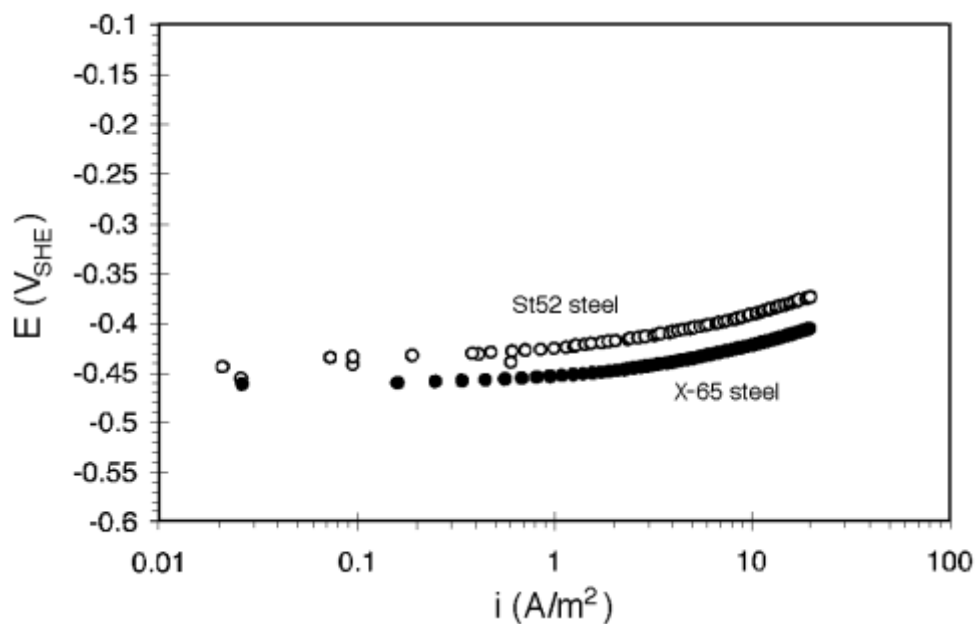


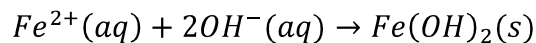
Fig. 13: confronto tra le caratteristiche anodiche di acciai St52 e X65 in acqua + 1 % NaCl, T = 20°C, p(CO₂) = 1 bar, pH 5, velocità nulla [29]

Alcuni autori [29] hanno condotto prove in ambienti caratteristici della corrosione da anidride carbonica su un acciaio St52 (corrispondente a ASTM A537 Grado 1), ovvero un tipico acciaio al carbonio da costruzione, e su un acciaio di grado API 5L X65, cioè un tipico acciaio HSLA (High Strength Low Alloy) utilizzato per la realizzazione di condotte e sistemi di trasporto, ottenendo che l'effetto più significativo sulla caratteristica anodica, del tutto inatteso, fosse proprio dato dal tipo di acciaio (Fig. 13). Al potenziale di equilibrio di -0.488 V vs SHE infatti è stata ottenuta una densità di corrente di scambio di circa 0.1 A/m² per l'acciaio St52, mentre per l'X65 ha mostrato un valore di un ordine di grandezza superiore, circa 1 A/m².

2.5 Prodotti di corrosione

La reazione anodica alla base del processo di corrosione provoca come visto il passaggio in soluzione di ioni Fe^{2+} . Inoltre le reazioni catodiche tendono a incrementare proprio al catodo la concentrazione di ioni OH^- per il consumo degli ioni H^+ coinvolti nelle reazioni di riduzione espresse nell'Eq. 36 e nell'Eq. 58. Lo ione Fe^{2+} tende così a reagire con lo ione ossidrile per dare idrossidi di ferro (II) insolubili [77, 78]

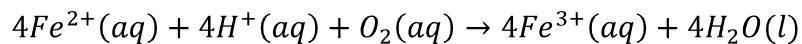
Eq. 96



L'idrossido comunemente si idrata nella forma $FeO \cdot nH_2O$. Tuttavia, la presenza di ossigeno ed acqua può provocare ulteriori trasformazioni dei prodotti di corrosione.

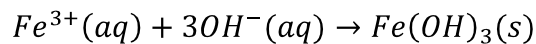
Il ferro (II) può infatti passare a ferro (III) attraverso una reazione con l'idrogenione e l'ossigeno:

Eq. 97



Gli ioni di ferro (III) possono a loro volta reagire con gli ioni ossidrile per formare ossidi ed idrossidi di ferro (III)

Eq. 98

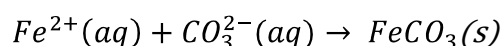


L'idrossido di ferro (III) può cristallizzare in modo lento nella forma $Fe_2O_3 \cdot H_2O$, cioè può formare ematite, dando origine a quei prodotti di colore bruno-rossastro che sono comunemente accomunati con il termine di ruggine. In condizioni di scarsità di ossigeno si ha invece formazione di Fe_3O_4 (oppure $Fe_2O_3 \cdot FeO$), ovvero di magnetite, di colore nero se anidra (Fe_3O_4) o verde-blu se idrata ($Fe_3O_4 \cdot H_2O$).

La varietà dei prodotti di corrosione può essere comunque più ampia, perché al variare della composizione delle acque e di parametri come il pH, gli idrossidi tendono a reagire con altri ioni formando composti di differente natura.

Tra i più comuni prodotti di corrosione si hanno anche i carbonati di ferro, soprattutto se è disponibile in soluzione una elevata quantità di anidride carbonica disciolta:

Eq. 99



oppure si possono avere carbonati misti con calcio e magnesio.

Soluzioni contenenti cloruri o solfati possono determinare inoltre la formazione di composti che contengono questi ioni.

I prodotti di corrosione rivestono particolare importanza sotto diversi aspetti. La formazione di composti insolubili può portare da un lato a fenomeni come quello delle “acque rosse” [13, 79], alterando l'aspetto e le caratteristiche dell'acqua (problema particolarmente significativo se si tratta di acque per uso civile), dall'altro questi solidi in sospensione possono accumularsi in punti precisi degli impianti provocando problemi di otturazione o malfunzionamento degli impianti.

In alcune condizioni i prodotti di corrosione possono restare sospesi in soluzione o essere asportati dal flusso di acqua. Spesso precipitano sulla superficie metallica concorrendo alla formazione e alla crescita della scaglia (Par. 8.2, 8.3).

3 Modelli di previsione della velocità di corrosione

3.1 Introduzione

Nella valutazione del rischio di corrosione generalizzata degli acciai al carbonio nelle acque dolci l'approccio sostanzialmente qualitativo basato sul calcolo dei parametri descritti nel Par. 1.2.3, che si limita a stimare l'aggressività di un'acqua o la sua tendenza a favorire la formazione di depositi protettivi, è evidentemente insufficiente. Anche quando è unita ad un'analisi sommaria dei principali fattori di influenza sulla corrosione quali composizione dell'acqua, pH, temperatura, contenuto di ossigeno, etc., non è in grado di fornire una stima sufficientemente accurata della velocità di corrosione. La conoscenza della velocità di attacco ed assottigliamento delle pareti metalliche è tuttavia indispensabile per un corretto dimensionamento iniziale del sovrametallo in funzione della vita utile di un impianto e per la definizione dei tempi di manutenzione o sostituzione.

Soltanto con un'analisi quantitativa del problema, mediante l'uso di modelli di previsione della velocità di corrosione, è possibile conseguire una migliore valutazione dell'aggressività, che tenga contemporaneamente conto di tutti i principali fattori ambientali e di flusso.

Alcune condizioni simili a quelle delle acque dolci sono già state trattate con successo attraverso la modellazione. Ad esempio, in campi come quello petrolifero, in cui lo studio della corrosione da anidride carbonica è diffuso e approfondito [80, 81], i modelli sono alla base della prevenzione di questo fenomeno da parte di tutte le compagnie del settore [82, 83].

Per diversi ambienti e condizioni di corrosione generalizzata, sono stati proposti numerosi modelli di tipo empirico e semiempirico, realizzati attraverso l'interpolazione di dati raccolti in acque con diverse caratteristiche. In un momento successivo hanno avuto sviluppo, con l'affermarsi dell'uso dei calcolatori e l'evoluzione dei software, i sistemi esperti o le reti neurali. Infine, l'approccio di alcuni modelli si è fondato sulla conoscenza dei meccanismi elettrochimici alla base della corrosione e sulle equazioni che li descrivono. Modelli di questo tipo, che poggiano su forti basi teoriche, sono in grado di incrementare il campo di validità dei risultati, estendendolo anche a condizioni diverse da quelle della base di dati di partenza [84].

Lo sviluppo ed il successo dei modelli in differenti campi dello studio dei fenomeni di corrosione dimostra la fattibilità e l'utilità di un approccio di questo tipo nella valutazione dei rischi della corrosione generalizzata degli acciai al carbonio in acqua dolce.

3.2 Modelli empirici, semiempirici e sistemi intelligenti

Modelli per la previsione della velocità di corrosione sono già stati sviluppati per una serie di ambiti specifici, in modo ampio per lo studio della corrosione da anidride carbonica, ma anche in ambiti diversi come la corrosione atmosferica [85] o come le condizioni di insorgenza di corrosione-fatica su acciai in protezione catodica [86].

Numerosi modelli sono di tipo empirico, si basano quindi sulla raccolta di dati sperimentali, con l'uso di provini sottoposti a differenti condizioni, in acque a diversa composizione ed aggressività, e sull'interpolazione di questi dati al fine di ottenere relazioni per la stima della velocità di corrosione. Questo rappresenta, evidentemente, un forte limite nella valutazione di processi complessi come quelli coinvolti nella corrosione, spesso descrivibili con relazioni non-lineari e interdipendenti [87].

Larson e Skold hanno individuato delle relazioni empiriche per legare misure di resistenza di polarizzazione lineare (LPR) a misure di velocità di corrosione ottenute mediante misure di perdita di peso in acque dolci [88, 89]. Booth et al. [90] hanno correlato la corrosività delle acque dolci con la resistività ed il potenziale redox. Southwell et al. hanno ricavato delle relazioni empiriche a partire da dati ottenuti in campo, in acque dolci, salmastre e marine [91]. La modellazione messa a punto da Melchers si basa invece sulla ricostruzione degli stadi della corrosione generalizzata (Fig. 3, Par. 2.1) in ambienti a differente salinità [92, 93, 94].

Un approccio tipico dei modelli semiempirici è quello di moltiplicare i risultati del modello vero e proprio per coefficienti correttivi che tengono conto dei vari fattori che influenzano il fenomeno di corrosione.

Uno dei primi e più utilizzati modelli semiempirici per la previsione della velocità di corrosione nelle acque in presenza di CO₂ è stato proposto da de Waard e Milliams nel 1975 e successivamente modificato [54, 56]. Ipotizzando una riduzione diretta dell'acido carbonico, la relazione proposta lega la velocità di corrosione con la temperatura e la pressione parziale della CO₂:

Eq. 100

$$\text{Log } V_{corr} = 7.96 - \frac{2320}{T + 273} - 5.55 \cdot 10^{-3}T + 0.67 \cdot \text{Log } (p(\text{CO}_2))$$

Il fattore “0.67” è stato ottenuto considerando il pH dipendente solo della pressione parziale della CO_2 , in quanto, per l’ipotesi di base, tutti gli ioni H^+ provengono dalla dissociazione dell’acido carbonico.

Il modello semi-empirico di de Waard e Milliams è stato oggetto, nel corso degli anni, di modifiche. Lotz, e lo stesso de Waard, hanno riformulato l’equazione (Eq. 100) [95]:

Eq. 101

$$\text{Log}(C.R.) = 5.8 - \frac{1710}{T + 273} + 0.67 \cdot \text{Log}(p(CO_2))$$

In uno studio condotto da questi autori in assenza di deposito sulle superfici metalliche [96], l’effetto della velocità di corrosione è stato descritto con un modello di resistenze in parallelo:

Eq. 102

$$\frac{1}{C.R.} = \frac{1}{V_r} + \frac{1}{V_m}$$

dove V_r è la velocità dei processi elettrochimici e V_m si riferisce al trasferimento di massa. L’equazione, introdotta sulla base di un’analogia elettrica, è simile a quella per il calcolo della corrente catodica proposta dalla teoria elettrochimica.

Nelle sue versioni più recenti, il modello di deWaard e Milliams include una serie di coefficienti correttivi che tengono conto di fattori come il bagnamento della superficie, la presenza di inibitori, la formazione di scaglia, la salinità della soluzione.

Infine, un altro modello semiempirico, sviluppato ancora nell’ambito della corrosione da CO_2 , è stato proposto da Dugstad et al. [97]. Il modello è valido per temperature tra i 20 ed i 90°C, pressioni parziali di CO_2 tra gli 0.05 ed 1 MPa e pH tra 3.5 e 6. Prevede di calcolare la velocità di corrosione in funzione della pressione parziale di anidride carbonica, della temperatura, del pH, dello sforzo di taglio e del contenuto di cromo dell’acciaio. Le relazioni che utilizza sono ricavate sulla base di attività sperimentale. Il principale limite di questo modello consiste proprio nel fatto che richiede una conoscenza iniziale dello shear stress sulla parete metallica.

Un’altra tipologia di modelli per la previsione della velocità di corrosione si è sviluppata con l’impiego di sistemi di intelligenza artificiale, come i sistemi esperti e le reti neurali, che sfruttano anche database costituiti dall’esperienza di ritorno dall’esercizio e dai risultati di ricerche sperimentali.

Un esempio di questo tipo di modelli è dato dai lavori di Nešić et al. [98, 99, 100] per la creazione di una rete neurale basata su software commerciale. La modellazione è costruita su un ampio insieme di dati sperimentali riguardanti la corrosione da anidride carbonica, necessari per l'addestramento del sistema, ottenuti dal database di prove di Dugstad et al. [97]. Sfrutta il cosiddetto metodo Monte Carlo⁴ per sostituire i valori singoli di parametri non noti con intervalli di valori.

Aleksanyan et al. [101] utilizzano un modello basato sulle reti neurali per valutare gli effetti di anioni come i cloruri e i solfati sulla velocità di corrosione del ferro in soluzioni a pH neutro o prossimo alla neutralità.

Altri modelli ancora si basano invece su analisi di tipo statistico [102].

⁴ Il Metodo Monte Carlo è un metodo statistico non parametrico basato su un algoritmo che genera una serie di numeri tra loro non correlati, secondo la distribuzione di probabilità supposta per il fenomeno in esame. La simulazione calcola una serie di possibili realizzazioni del fenomeno, ciascuna con la sua probabilità di verificarsi e controlla la convergenza di misure effettuate sul campione al valore vero

3.3 Modelli chimico-fisici ed elettrochimici

Un approccio diverso da quello dei modelli descritti in precedenza è quello dei modelli basati sulla descrizione dei meccanismi chimico-fisici ed elettrochimici della corrosione (modelli meccanicistici). Rispetto ai modelli empirici, offrono sicuramente la capacità di interpretare meglio condizioni ambientali anche diverse da quelle delle basi di dati di riferimento delle relazioni empiriche, ampliando in modo notevole il campo di possibile applicazione.

I modelli meccanicistici si basano, in generale, sui meccanismi elettrochimici delle reazioni anodiche e catodiche, quindi: sulla descrizione matematica dei processi elettrodici sulla superficie metallica (curve caratteristiche potenziale-densità di corrente); sulla caratterizzazione degli equilibri chimici in soluzione e di formazione dei prodotti di corrosione; sulla descrizione dei fenomeni di trasporto nello strato limite e nei prodotti di corrosione.

Seguendo le basi teoriche già delineate da Bard e Faulkner [103], Turgoose et al. hanno sviluppato un modello per la corrosione da CO₂ con un approccio di tipo numerico fondato sui processi elettrochimici [104]. Il modello considera tra loro indipendenti i contributi alla densità di corrente catodica, sommandoli. Prende in considerazione le reazioni chimiche lente di idratazione dell'anidride carbonica, diffusione, convezione e trasferimento di carica. Trascura invece l'effetto della disomogeneità della reazione di idratazione sulla superficie. Spiega l'aumento della corrente limite a pH superiori a 6 attraverso gli equilibri chimici, ritenendo non necessario considerare la reazione diretta di riduzione degli ioni bicarbonato. Gli autori individuano i profili di concentrazione delle specie in prossimità della superficie, per prevedere la possibile formazione di strati protettivi.

I lavori di Chernov et al. [105, 106] riguardano invece la corrosione degli acciai e delle leghe di rame in ambiente marino. Definiscono l'aggressività dell'acqua di mare in base ai parametri chimico-fisici caratteristici, mettendola in correlazione con la velocità di penetrazione dell'attacco generalizzato nel tempo. Individuano un'equazione che descrive la cinetica di corrosione in funzione di proprietà dei prodotti di corrosione come la permeabilità. L'errore atteso nel calcolo della velocità di corrosione è compreso tra il 40 ed il 47%.

Uno dei più significativi modelli di previsione della velocità di corrosione da CO₂ è sicuramente quello proposto da Nešić et al. [107, 108]. Il modello, descritto in origine nel 1994, è basato sulla ionizzazione dell'acqua, sull'idratazione dell'anidride carbonica e su due step di dissociazione

dell'acido carbonico, considerando come specie: H^+ , OH^- , CO_2 , H_2CO_3 , HCO_3^- , CO_3^{2-} , e Fe^{2+} . Il trasporto di massa è determinato con la risoluzione delle equazioni nel caso monodimensionale per le specie più importanti, assumendo come condizioni al contorno sulla superficie del metallo concentrazioni nulle dell'idrogenione e dell'acido carbonico e un flusso di ioni ferro (II) pari alla metà della somma dei flussi di idrogenioni, ioni bicarbonato e acido carbonico. Questo primo modello è applicabile a condizioni di assenza di depositi sulla superficie metallica.

Nel corso degli anni il modello è stato più volte integrato e approfondito, raccogliendo, attraverso la sperimentazione, i parametri necessari, come la densità di corrente di scambio e le pendenze delle rette di Tafel [29]. La descrizione della reazione anodica con il meccanismo proposto da Bockris è risultata inadatta ad essere applicata alla corrosione da CO_2 a pH superiori a 4, perciò è considerata valida solo in ambienti molto acidi.

In un secondo tempo il modello è stato esteso a condizioni di presenza in superficie di uno strato protettivo di carbonato di ferro [50, 109, 110]. Questo modello più complesso considera anche le reazioni che coinvolgono l' H_2S , i solfati e l'acido acetico, ampliando il numero delle specie coinvolte. Assume un regime di moto turbolento nel bulk della soluzione, mentre considera un trasporto di tipo diffusivo all'interno dello strato limite e nell'eventuale film superficiale poroso, esprimendo la concentrazione delle specie come somma di un termine legato al flusso e uno legato al consumo o alla produzione di specie a causa delle reazioni chimiche. Per la valutazione del flusso considera tre contributi, diffusione, convezione e migrazione. Le equazioni alle derivate parziali sono risolte per via numerica, permettendo di individuare profili di concentrazione delle specie. Spessore e porosità del film di carbonato di ferro sono in prima approssimazione valutati empiricamente attraverso test in loop e rappresentano parametri di input per un'interfaccia informatica per la risoluzione delle equazioni del modello.

In un ulteriore lavoro [111] si propone un modello di crescita della scaglia basato sulla precipitazione del carbonato di ferro al raggiungimento delle condizioni di soprassaturazione, cercando di valutare la differente morfologia e porosità del film nel suo spessore.

Wang [87], attraverso l'utilizzo della fluidodinamica computazionale, descrive un modello per la corrosione da CO_2 che considera diffusione, convezione e trasferimento di carica. La modellazione del trasporto di massa, trattato in condizioni di moto turbolento a basso numero di Reynolds, si basa sulla soluzione simultanea di conservazione della massa, quantità di moto assiale e radiale, energia cinetica e dissipazioni, profili delle specie chimiche. La reazione di idratazione dell'anidride carbonica è inclusa attraverso l'introduzione di un termine aggiuntivo

nell'equazione di trasporto dell'acido carbonico. Il modello si fonda sulla teoria dell'elettrodo misto, considerando la reazione anodica del ferro e le reazioni catodiche di riduzione dell'idrogenione, dell'acido carbonico e la riduzione diretta dell'acqua.

I modelli messi a punto da Anderko et al. riguardano diverse condizioni di corrosione generalizzata, come la corrosione nei circuiti di raffreddamento [30], in soluzioni acquose aerate in presenza di inibitori [112] e in sistemi contenenti CO₂ e H₂S [113].

Questi modelli sono realizzati includendo un modulo termofisico per il calcolo di pH, densità, conducibilità, viscosità ed un modulo elettrochimico basato anche in questo caso sulla teoria dell'elettrodo misto.

Gli autori ricavano i parametri necessari alla costruzione del modello mediante un'ampia serie di dati sperimentali. I modelli si caratterizzano per il fatto di considerare anche la composizione chimica delle soluzioni. Per sistemi contenenti alogenuri propongono ad esempio di calcolare la densità di corrente anodica secondo la relazione [30]

Eq. 103

$$i_{Fe,X} = i_{0Fe,X} \cdot a_X^s \cdot a_{OH^-}^t \cdot e^{\left(\frac{F(E-E_{eq,Fe})}{RT}\right)}$$

cioè considerano la dissoluzione del ferro dipendente sia dagli alogenuri (X) che dagli idrossidi (*s* e *t* sono ordini di reazione).

Anche Song et al. [62] hanno sviluppato un modello per la corrosione da CO₂, che incorpora gli effetti della diffusione dell'anidride carbonica, dell'idratazione, degli equilibri chimici locali, della precipitazione del carbonato di ferro. Il modello utilizza le concentrazioni superficiali nelle equazioni di Tafel, e si distingue dal modello proposto da Nešić perché non assume l'esistenza di una relazione lineare tra le concentrazioni di idrogeno ed acido carbonico e la distanza nello strato limite. Non considera inoltre indipendenti le reazioni di riduzione dell'idrogenione e dell'acido carbonico. Questo modello richiede la concentrazione superficiale dell'acido carbonico, ma, come affermano gli stessi autori, questa grandezza non può essere misurata e deve essere stimata. I calcoli sono implementati all'interno di un programma che utilizza il metodo di iterazione di Newton per la risoluzione dell'equazione:

Eq. 104

$$i_{H^+} + i_{H_2CO_3} + i_{Fe} = 0$$

in cui ogni grandezza è espressa in funzione della concentrazione dell'idrogenione.

Heppner [114] utilizza un metodo ibrido modificato alle differenze finite per risolvere le equazioni del trasporto di massa, con una correzione algebrica per tener conto degli effetti di densità di carica. Il modello è applicato alla corrosione in fessura di metalli a comportamento passivo, considerando come reazione catodica esterna al crevice la riduzione dell'ossigeno e all'interno del crevice la riduzione dell'idrogenione, e alla corrosione da CO₂ considerando quali reazioni principali l'ossidazione del ferro, la riduzione dell'idrogenione, dell'acido carbonico e dell'acqua e la formazione di un film di carbonato di ferro.

4 Descrizione del modello di previsione della velocità di corrosione

Il modello di previsione della velocità di corrosione proposto in questo lavoro è fondato sulle basi teoriche delineate nel Cap. 2 [115]. Alla base della costruzione del modello elettrochimico c'è la cosiddetta teoria dei *potenziali misti* o di *Wagner e Traud* già descritta nel Par. 2.2.1.

Il modello considera le principali reazioni elettrochimiche che si verificano nei fenomeni di corrosione degli acciai in acqua dolce:

- riduzione dell'ossigeno (Par. 2.3.1)
- riduzione degli ioni idrogeno (Par. 2.3.2)
- riduzione diretta dell'acqua (Par. 2.3.3)
- riduzione dell'acido carbonico (Par. 2.3.4)
- ossidazione del ferro (Par.2.3.5)

I contributi delle reazioni catodiche nell'Eq. 11 possono essere calcolati facendo ricorso alle relazioni già descritte in dettaglio nei paragrafi da 2.2.2 a 2.3.4, utilizzando i valori delle costanti riportati sia nel testo che in Appendice B. Le seguenti relazioni definiscono il comune schema di calcolo delle curve caratteristiche catodiche:

- i potenziali di equilibrio sono determinati attraverso la legge di Nernst

$$E_{eq} = E_0 - \frac{2.303 \cdot RT}{zF} \cdot \text{Log} \frac{C_{reagenti}}{C_{prodotti}}$$

- le densità di corrente di attivazione sono calcolate dalle sovratensioni utilizzando la legge di Tafel (Eq. 16)

$$i = i_0 10^{\left(\frac{\pm \eta}{b}\right)}$$

dove

$$i_0 = i_{0\text{ref}} \cdot \left(\frac{C}{C_{\text{ref}}} \right)^{\alpha_1} \cdot e^{-\frac{\Delta H}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_{\text{ref}}} \right)}$$

e

$$b = \frac{2.303 \cdot RT}{\alpha \cdot F}$$

- le densità di corrente limite sono ricavate utilizzando le relazioni basate sui numeri adimensionali, ovvero esprimendo i_{lim} in funzione di k_m , quindi del numero di Sherwood, ottenuto a sua volta dai numeri di Reynolds e di Schmidt attraverso la relazione di Eisenberg [32] (Par. 2.2.4);

$$i_{lim} = z \cdot F \cdot k_m \cdot C_B$$

$$Sh = \frac{k_m \cdot l}{D} = 0.0791 \cdot Re^{0.7} \cdot Sc^{0.356}$$

nel caso della riduzione dell'acido carbonico si è utilizzato il fattore di flusso f_{flow} , calcolando lo spessore dello strato di reazione e dello strato di diffusione (Par. 2.3.4)

- la densità di corrente catodica totale è ricavata con i contributi della densità di corrente di attivazione e della densità di corrente limite

$$\frac{1}{i_{tot}} = \frac{1}{i_{att}} + \frac{1}{i_{lim}}$$

in cui nel caso dell'ossigeno non si considera il contributo della sovratensione di attivazione (Par. 2.3.1) e nel caso dell'acqua quello della corrente limite (Par. 2.3.3)

La curva caratteristica anodica è stata ottenuta in modo analogo, attraverso il potenziale di equilibrio del ferro e la relazione tra densità di corrente e sovratensione di attivazione (legge di Tafel).

Il punto d'intersezione tra la curva caratteristica anodica e la curva che rappresenta la somma dei vari contributi catodici rappresenta, come descritto nel Par. 2.2, il punto rappresentativo delle condizioni di corrosione libera, in corrispondenza del quale si individuano la densità di corrente di corrosione i_{cor} e il potenziale di corrosione libera E_{cor} . La densità di corrente di corrosione

permette poi di calcolare la velocità di perdita di massa e di penetrazione, tramite le note leggi di Faraday.

I parametri rappresentativi delle differenti condizioni ambientali che sono stati individuati, sulla base dei quali è possibile effettuare il calcolo di tutte le grandezze previste dal modello elettrochimico proposto, sono la temperatura, il pH, le condizioni fluidodinamiche (individuate nel caso delle prove elettrochimiche su elettrodo a cilindro rotante come velocità di rotazione e diametro del provino o nel caso di tubazione come velocità di flusso e diametro della tubazione stessa), la pressione totale e quelle parziali di anidride carbonica e idrogeno, la concentrazione di ossigeno, la concentrazione di ioni ferro.

La densità e la viscosità dinamica dell'acqua sono influenzate dalla pressione totale, dalla temperatura e dalla salinità. Possono essere calcolate come illustrato in Appendice A.

I parametri per la definizione delle equazioni del modello, già riportati nel Cap. 2, sono stati raccolti analizzando i dati di letteratura, ricavati per via teorica o ottenuti da prove sperimentali (Appendice B).

In questo lavoro, data la composizione e gli intervalli di pH caratteristici delle acque dolci, per la reazione anodica è stato preso in considerazione un valore della pendenza della retta di Tafel b_a di 120 mV/decade, assumendo la validità del secondo meccanismo di dissoluzione descritto per gli ambienti contenenti cloruri. La pendenza non è stata modificata per gli ambienti contenenti esclusivamente solfati o per quelli contenenti anidride carbonica. La validità di questa assunzione è discussa in base ai risultati delle prove sperimentali nel Par 7.1, al variare delle condizioni ambientali.

La pressione parziale di idrogeno, non misurabile direttamente, è considerata pari a 1 atm [1], per tener conto dello sviluppo dell'idrogeno gassoso sulla superficie dell'elettrodo.

La concentrazione degli ioni ferro (Fe^{2+}) è considerata pari a 10^{-6} mol/L, valore comunemente adottato nel caso di assenza di ferro in soluzione [1].

5 Metodologia sperimentale

L'attività sperimentale ha avuto lo scopo di ottenere dati utili per valutare il modello in diverse condizioni ambientali, significative di quelle presenti nella realtà negli impianti di convogliamento dell'acqua dolce; ottenere altresì indicazioni per l'ulteriore sviluppo del modello e per individuare le basi teoriche e sperimentali per la sua implementazione in presenza di una scaglia significativa di prodotti di corrosione o di deposito calcareo.

In laboratorio sono state effettuate prove elettrochimiche e di perdita di peso su elettrodo rotante a cilindro in soluzioni diluite di cloruro di sodio e solfato di sodio, con differente contenuto di ossigeno, anidride carbonica e pH, a temperature variabili tra 10 e 40°C. La velocità di rotazione è stata variata da condizioni di regime laminare a condizioni di moto turbolento completamente sviluppato, rappresentative, all'interno di tubazioni, di velocità di flusso fino ad alcuni metri al secondo.

Sono state, quindi, eseguite misure di:

- Perdita di peso
- Monitoraggio del potenziale di corrosione libera
- Resistenza di polarizzazione
- Prove potenziodinamiche di polarizzazione anodica e catodica

La validazione del modello si è inoltre avvalsa di alcuni dati ottenuti durante una sperimentazione in campo su un impianto geotermico, mediante misure di resistenza di polarizzazione (Par. 7.1.5). La metodologia adottata per queste prove è riportata in altri lavori [116, 117].

5.1 Materiali

Le prove di laboratorio sono state eseguite utilizzando provini cilindrici ottenuti con due diversi tipi di acciai HSLA microallegati (High Strength Low Alloy), uno di grado X65 (API 5L) e uno di grado X80 (API 5L), a diversa microstruttura. L'X65 è un acciaio al carbonio con microstruttura ferritico-perlitica, l'acciaio X80 è a struttura sorbitica.

Le microstrutture degli acciai sottoposti a prove elettrochimiche sono state esaminate tramite un microscopio ottico, dopo attacco metallografico. I campioni ricavati da porzioni di tubo sono stati dapprima inglobati in una resina termoindurente. La superficie è stata levigata con carte abrasive a granulometria decrescente, da 180 a 4000 grit. Dopo la lappatura, il campione è stato lucidato utilizzando panni e paste diamantate (3 e 1 μm) e successivamente pulito prima con acqua e poi in acetone, in bagno ad ultrasuoni. Sulla superficie così ottenuta è stato quindi eseguito un attacco metallografico con Nital 2% (soluzione di acido nitrico in alcool etilico). Le Fig. 14 e Fig. 15 mostrano la microstruttura ferritico-perlitica dell'acciaio X65 e le Fig. 16 e Fig. 17 la microstruttura sorbitica dell'acciaio X80.

Nella tabella Tab. 3 sono riportate le composizioni chimiche dei due acciai.

Tab. 3: composizione chimica (% in peso) degli acciai utilizzati per le prove sperimentali

Acciaio	C	Mn	Si	P	S	Ni	Cr	Mo	Cu	Al	V	Nb	Ti	Ca	B	N	Ceq
X65	0.09	1.64	0.24	0.003	0.002	0.02	0.03	0.01	0.01	n.d.	n.d.	0.049	n.d.	n.d.	n.d.	n.d.	0.366
X80	0.13	1.38	0.27	0.011	0.002	0.08	0.08	0.16	0.11	0.027	0.095	0.023	0.003	0.0015	0.0001	0.007	0.436

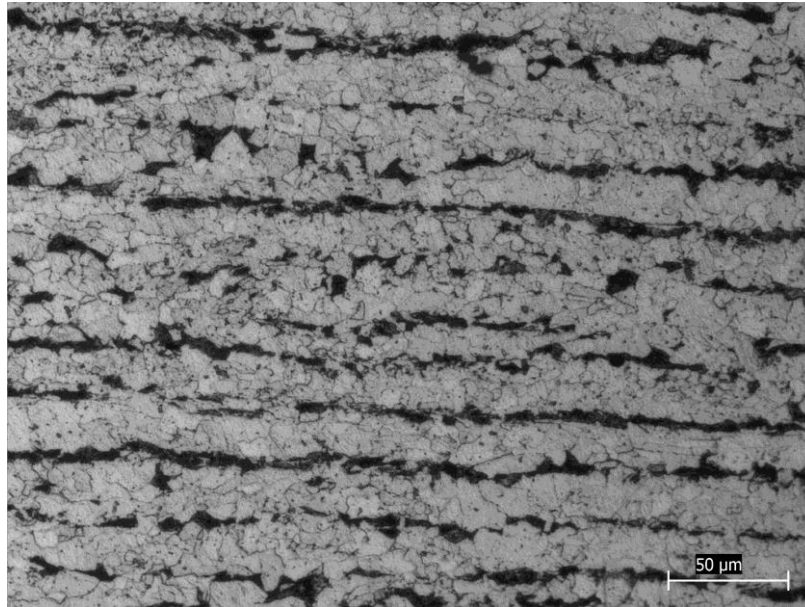


Fig. 14: struttura ferritico-perlitica dell'acciaio X65 utilizzato in questo lavoro

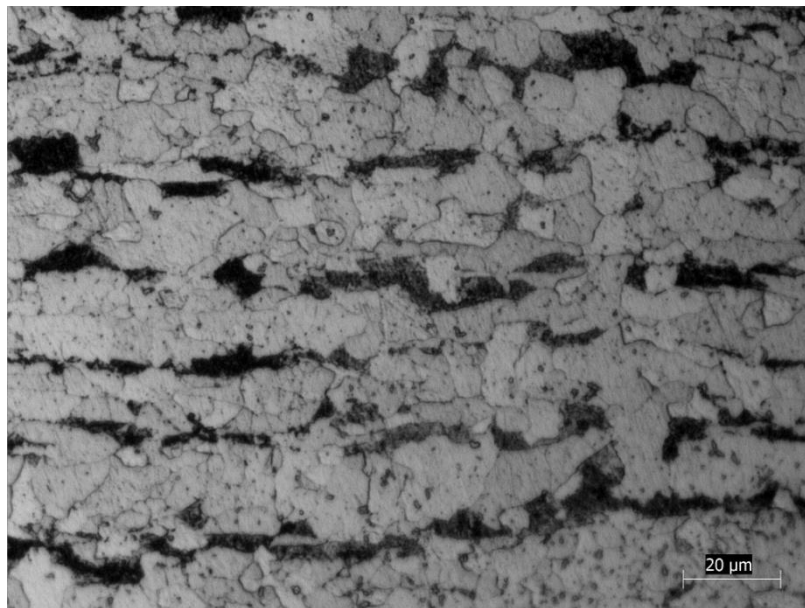


Fig. 15: struttura ferritico-perlitica dell'acciaio X65 utilizzato in questo lavoro

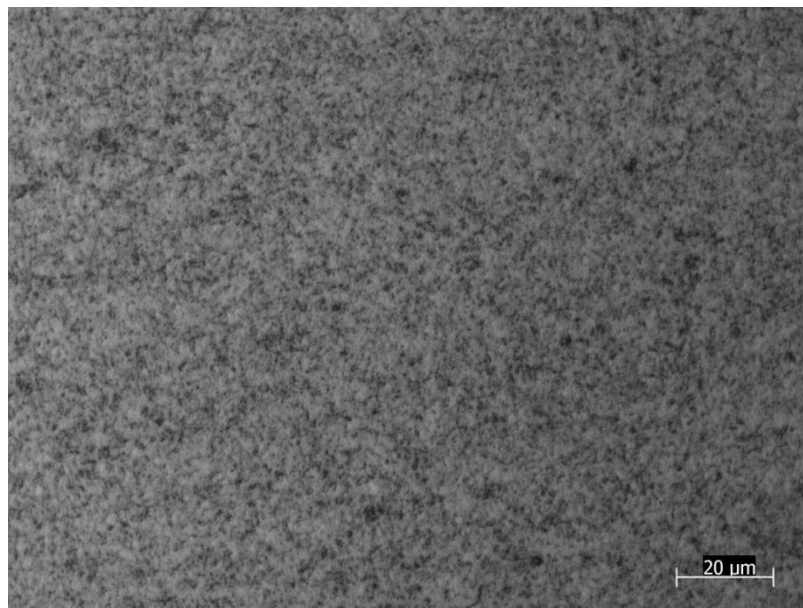


Fig. 16: struttura sorbitica dell'acciaio X80 utilizzato in questo lavoro

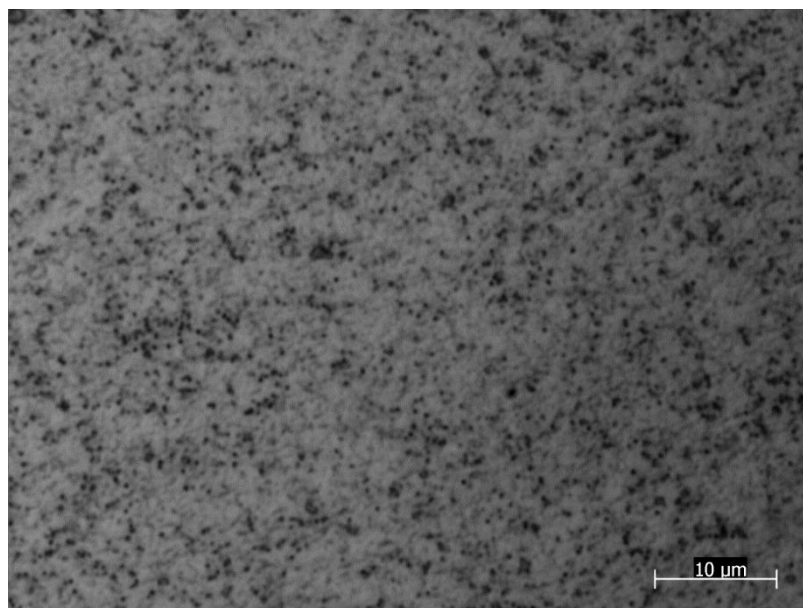


Fig. 17: struttura sorbitica dell'acciaio X80 utilizzato in questo lavoro

5.2 Ambienti

Le prove di laboratorio sono state effettuate impiegando due diverse soluzioni, con una concentrazione pari a 1000 ppm di Na_2SO_4 oppure di NaCl . La concentrazione è stata scelta come compromesso per ottenere una resistività della soluzione non eccessiva, mantenendo una salinità rappresentativa comunque delle acque dolci. Le due soluzioni sono state scelte per poter valutare l'effetto dell'anione sulle curve caratteristiche anodiche degli acciai.

Il pH è stato modificato con aggiunte di H_2SO_4 0.1 M o NaOH 0.1 N, per ottenere soluzioni da debolmente acide (pH 5) a debolmente basiche (pH 9).

Le condizioni anossiche sono state ottenute per gorgogliamento di azoto a 1 bar.

Le condizioni aerate sono state ottenute invece per gorgogliamento con aria (a una pressione parziale di ossigeno quindi pari a circa 0.2 bar).

L'anidride carbonica è stata aggiunta per gorgogliamento del gas puro o in miscela con azoto, a pressione parziale variabile.

Le prove sono state condotte a temperature comprese tra circa 10°C e 40°C, con cella termostata.

5.3 Apparato sperimentale delle prove di laboratorio

Si è utilizzato un elettrodo a cilindro rotante (Fig. 18). I provini, la cui geometria è riportata in Fig. 19, sono stati ricavati da porzioni di tubo, lungo la direzione longitudinale. Prima delle prove i provini sono stati lucidati con carte abrasive fino a 4000 grit, risciacquati e sgrassati con acetone in bagno ad ultrasuoni.

La coassialità con l'asse di rotazione è garantita dall'accoppiamento con interferenza tra la parte finale, non filettata, dell'albero e il provino (Fig. 18).

Sia l'albero rotante che le facce piane del provino sono state isolate elettricamente con elementi in PTFE.

Oltre all'elettrodo rotante, che costituisce l'elettrodo di lavoro (working electrode, WE), si è impiegato un contro-elettrodo di platino (counter electrode, CE). Le misure di potenziale sono state effettuate mediante un elettrodo di riferimento (reference electrode, RE) al calomelano

saturo (SCE)⁵, utilizzando una sonda capillare di Haber-Luggin. Oltre alla presenza degli elettrodi, collegati a un potenziostato, gli strumenti atti a modificare o monitorare i parametri di prova che sono stati inseriti nella cella sono un pH-metro, un ossimetro con rilevazione di temperatura e pressione barometrica, e un diffusore per favorire il passaggio in soluzione dei gas richiesti.

La cella di prova è stata realizzata in PMMA (polimetilmetacrilato) e presenta un coperchio nel quale sono stati praticati i fori per l'alloggiamento della strumentazione (Fig. 20). La tenuta stagna su ogni ingresso è assicurata da o-ring in neoprene (Fig. 21).

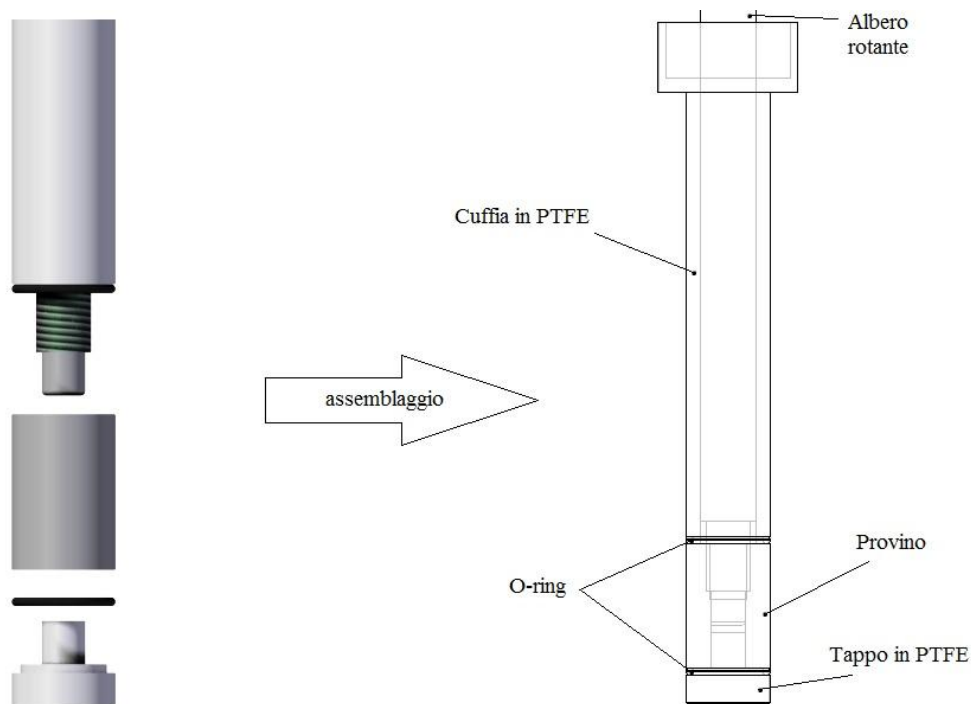


Fig. 18: montaggio del cilindro su albero rotante

⁵ L'elettrodo a calomelano saturo (SCE) ha un potenziale standard pari a -0.242 V rispetto al SHE (standard hydrogen electrode o elettrodo standard a idrogeno) ed è schematizzabile come $\text{Hg}||\text{Hg}_2\text{Cl}_2||\text{KCl}_{(s)}$

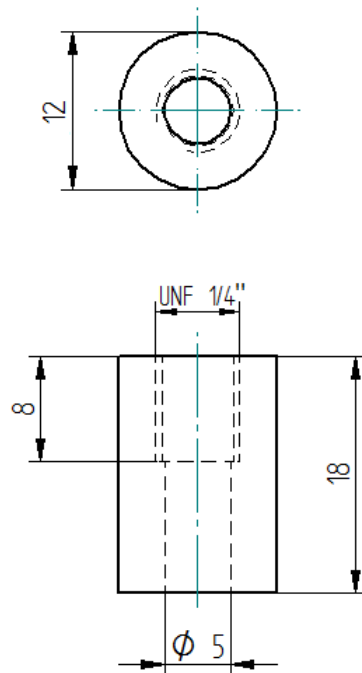
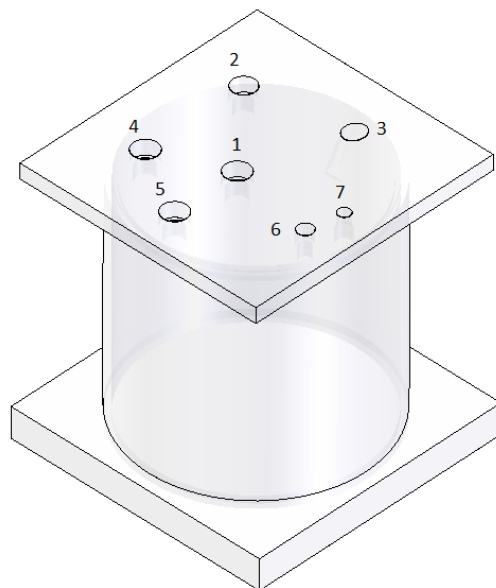


Fig. 19: dimensioni dei provini sottoposti a prova



Disposizione strumenti:

- 1: elettrodo di lavoro
- 2: controelettrodo
- 3: elettrodo di riferimento
- 4: ossimetro
- 5: ph-metro
- 6: uscita gas
- 7: ingresso gas - soluzione

Fig. 20: cella di prova in PMMA e disposizione della strumentazione

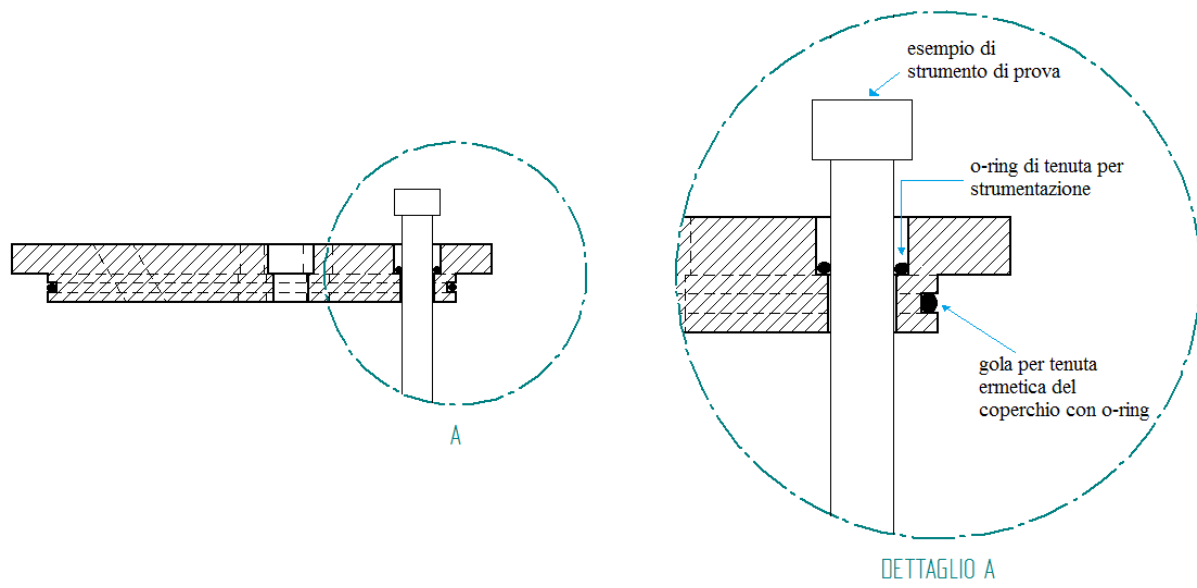


Fig. 21: sezione del coperchio della cella e dettaglio dell'alloggiamento a tenuta delle sonde

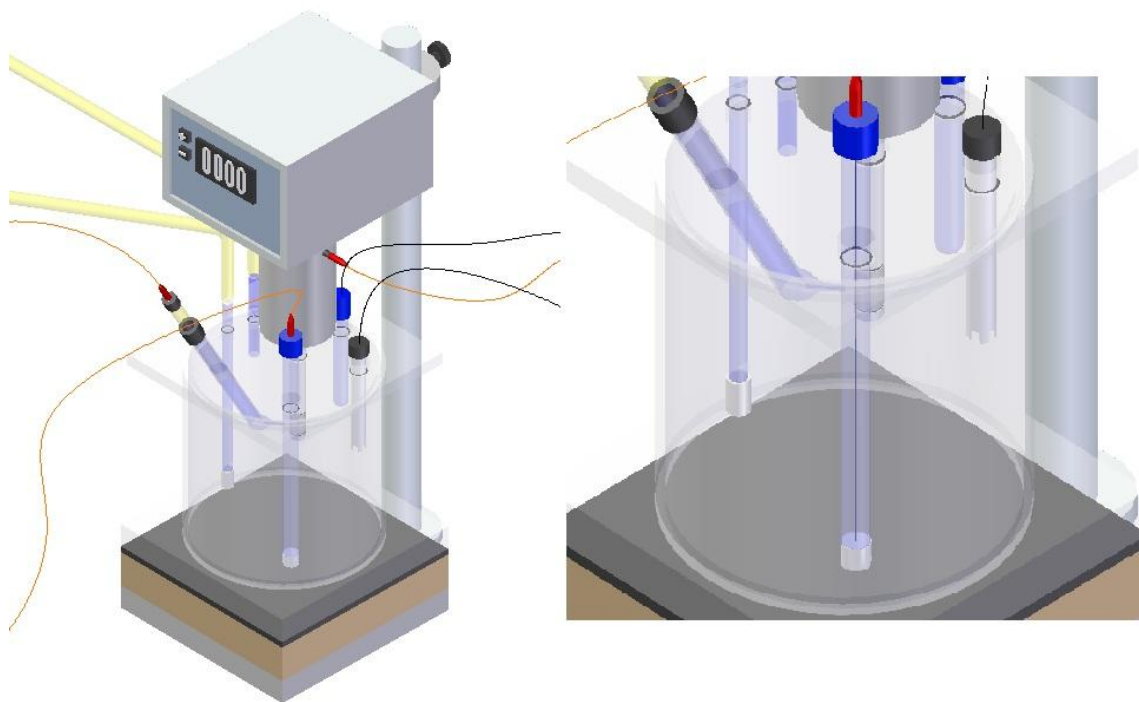


Fig. 22: cella di prova completa di strumentazione e dispositivo per elettrodo rotante

Le prove in assenza di ossigeno, così come i test in presenza di una concentrazione controllata di CO₂, sono state svolte dopo gorgogliamento per 24 ore del gas di prova nella soluzione, in una bottiglia per lavaggio gas a tre vie. Dopo questo tempo la soluzione è stata immessa nella cella senza venire a contatto con l'aria.

Una panoramica completa del sistema, che comprende tutti gli strumenti ausiliari utilizzati, è schematizzata in Fig. 23. Il gas mixer (A) è utilizzato nelle prove per le quali è necessario ottenere una miscela con pressioni parziali prestabilite. La soluzione è sottoposta a un flussaggio per 24 ore nella bottiglia a tre vie (B). Il gas in uscita dalla bottiglia satura la cella (V2 chiusa, V1 aperta), e passa poi in un gorgogliatore finale (C). Al termine di questo periodo di preparazione la soluzione è immessa nella cella di prova (V2 aperta, V1 chiusa) tramite il tubo pescante della bottiglia (B) sotto l'effetto della pressione dei gas in ingresso. La riapertura della V1 consente poi al gas in ingresso in cella di mantenere la pressione parziale stabile durante i test.

È stato inoltre utilizzato un termostato (D) a glicole etilenico che, attraverso un sistema a serpentina su tutta la superficie esterna della cella, permette di eseguire prove a temperature costanti.

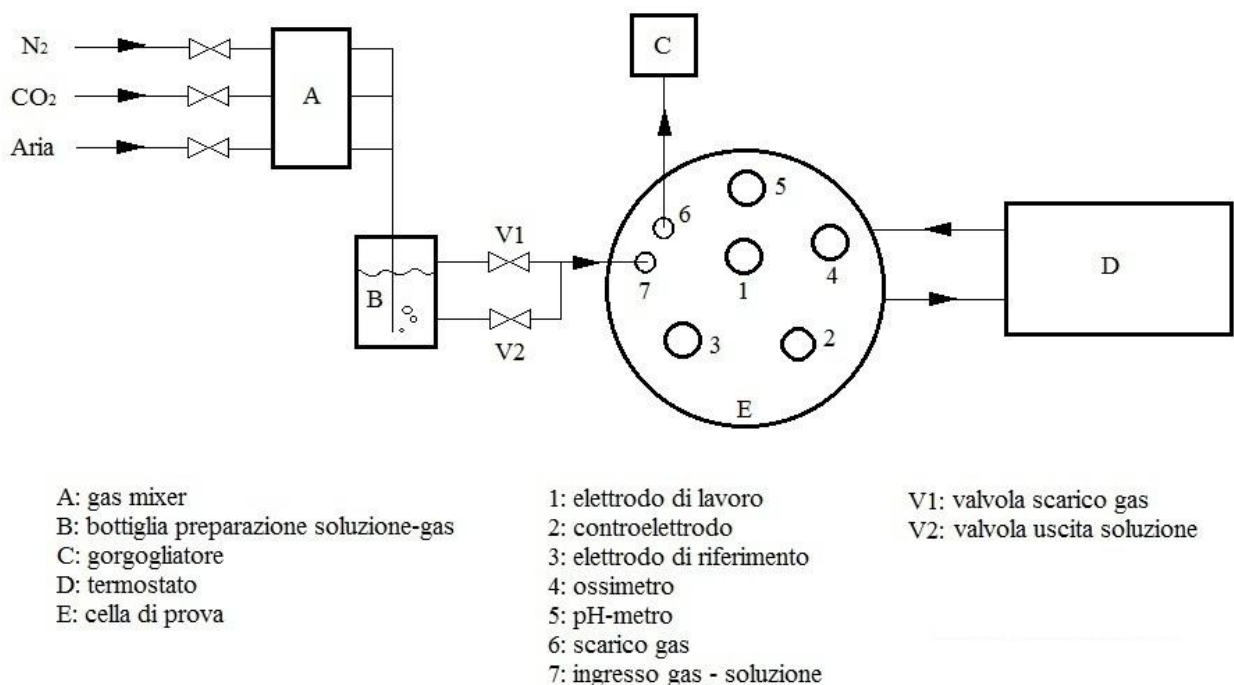


Fig. 23: schema di impianto per le prove elettrochimiche

5.4 Prove potenziodinamiche

I provini, dopo la preparazione, sono stati misurati, montati sull'albero rotante e inseriti nella cella di prova.

Prima di procedere alle prove potenziodinamiche, i provini sono stati mantenuti 5 minuti in condizioni di corrosione libera. Tutti i test effettuati sono stati preceduti da una prova di impedenza in cella, per stimare la resistenza ohmica nell'elettrolita e depurare i valori di potenziale dalle cadute ohmiche (Par. 5.7).

Le prove potenziodinamiche sono state eseguite a diverse velocità di rotazione (1000, 300, 100, 30 e 10 rpm per le curve catodiche e a elettrodo fermo per la curva anodica). Prima e dopo la prova sono stati registrati i valori di temperatura, concentrazione di ossigeno, pH, pressione barometrica. Le prove potenziodinamiche catodiche sono state effettuate dal potenziale di libera corrosione fino ad un potenziale di circa -1.2 V vs SCE. Le prove potenziodinamiche anodiche sono state interrotte ad un potenziale maggiore di circa 0.5 V rispetto al potenziale di libera corrosione o ad una densità di corrente anodica pari a circa 100 A/m². Si è utilizzata una velocità di scansione di 1.6 mV/s. Tale valore è simile a quello utilizzato in altri lavori [66, 75, 118], al di sotto del limite indicato da Asakura e Nobe per una corretta stima della pendenza della retta di Tafel [71]. In effetti però, test preliminari hanno evidenziato una certa variazione della pendenza, seppure contenuta, con la velocità di scansione. Le curve catodiche presentano delle leggere variazioni di pendenza nel tratto in prossimità del potenziale di corrosione e nella parte finale a bassi potenziali (Fig. 25). Una differenza è stata riscontrata anche nelle curve caratteristiche anodiche (Fig. 26). Si è tuttavia ritenuto non necessario diminuire la velocità di scansione ai fini della valutazione del modello.

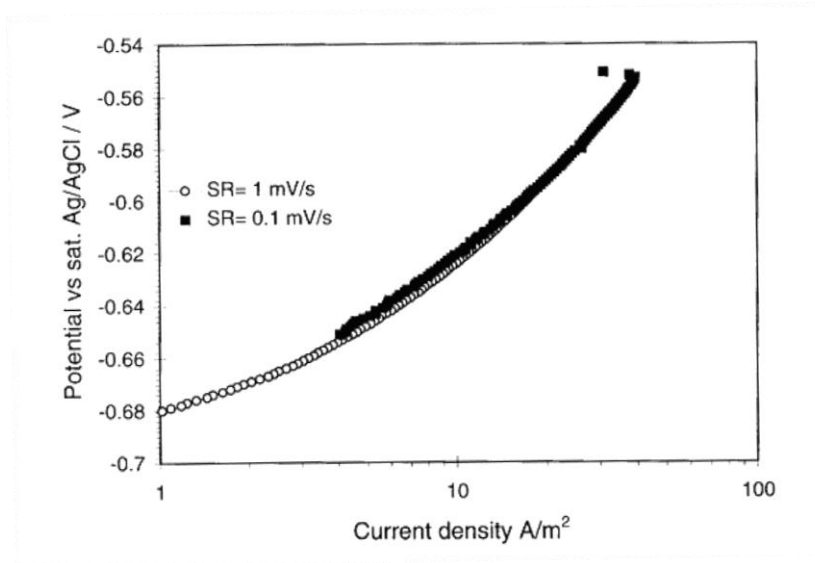


Fig. 24: confronto tra curve potenziodinamiche eseguite alla velocità di scansione di 0.1 e 1 mV/s [66]

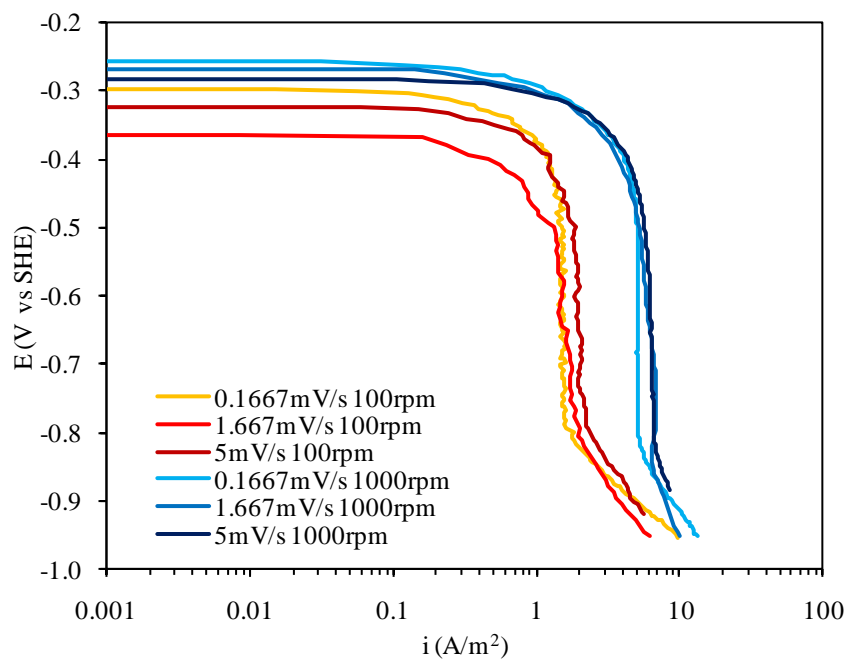


Fig. 25: prove preliminari per la definizione della velocità di scansione (dati grezzi comprensivi del contributo della caduta ohmica nella soluzione)

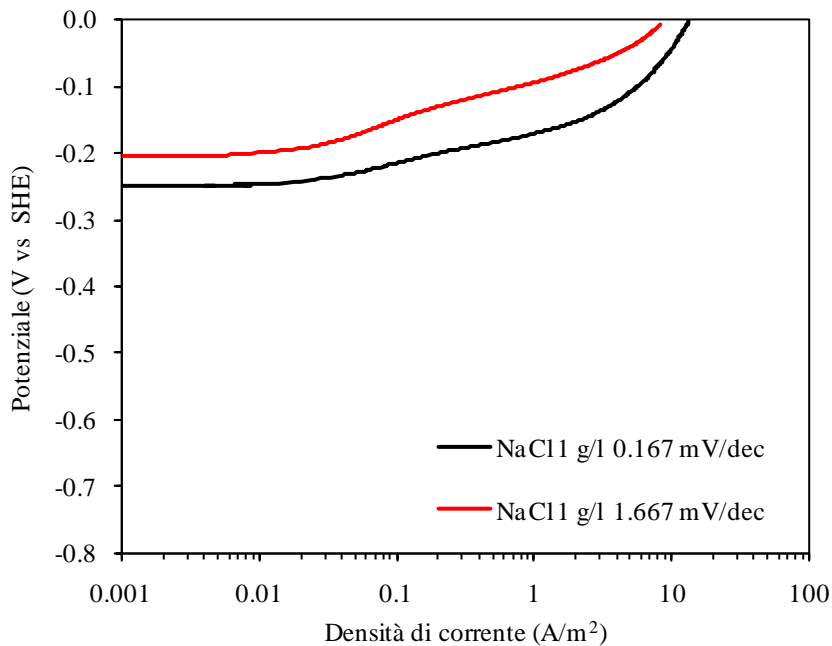


Fig. 26: prove preliminari per la definizione della velocità di scansione (dati grezzi comprensivi del contributo della caduta ohmica nella soluzione)

5.5 Prove di perdita di peso

Sono state eseguite prove di esposizione della durata di 48 ore, in soluzioni contenenti 1000 ppm di cloruro di sodio saturate con ossigeno, ad una temperatura di circa 25°C.

Prima dell'esposizione, i provini sono stati risciacquati, sgrassati in ultrasuoni e infine pesati. Al termine, sono stati dapprima pesati dopo risciacquo e asciugatura, poi pesati nuovamente dopo decapaggio in acido cloridrico inibito con esametilentetrammina a circa 40-50°C, per la rimozione dei prodotti di corrosione aderenti.

Nel corso della prova sono stati monitorati il potenziale di libera corrosione e la resistenza di polarizzazione.

5.6 Misure di resistenza di polarizzazione

Le misure di resistenza di polarizzazione sono state effettuate con una tecnica potenziostatica, polarizzando il provino per 90 secondi in senso catodico di -10 mV, e poi ancora per 90 secondi in senso anodico di +10 mV. La resistenza di polarizzazione è stata stimata utilizzando i dati

stazionari di densità di corrente. I valori sono stati depurati dal contributo della resistenza ohmica (Par. 5.7).

Dalla resistenza di polarizzazione è stata stimata la velocità di corrosione tramite la legge di Stern e Geary:

Eq. 105

$$R_p = \left(\frac{\Delta E}{\Delta i} \right)_{\Delta E \rightarrow 0} = \frac{b_a \cdot b_c}{2.3(b_a + b_c)} \cdot \frac{1}{i_{cor}} = \frac{k_{SG}}{i_{cor}}$$

La costante di Stern e Geary k_{SG} è stata assunta pari a 52 mV. Questo valore si ottiene considerando che, nelle condizioni ambientali di prova, il processo catodico è in condizioni di corrente limite di ossigeno e la pendenza del processo anodico, in soluzione di cloruro di sodio, è 120 mV/decade [73] (Par. 2.3.5 e 4).

5.7 Correzione della caduta ohmica

L'utilizzo di soluzioni diluite e l'impossibilità di posizionare la sonda di Haber-Luggin sufficientemente vicino all'elettrodo, per non disturbare in modo eccessivo il flusso, determinano la presenza di un contributo di caduta ohmica tra l'elettrodo stesso e l'elettrodo di riferimento, che può produrre un errore significativo all'aumentare della corrente circolante (Fig. 27).

Il contributo dovuto alla caduta ohmica è stato stimato mediante misure di impedenza elettrochimica, in corrente alternata con una frequenza di 1000-5000 Hz e una tensione di picco di 10 mV. I valori di R_{ohm} rilevati durante le prove sono elencati in Tab. 6 (Par. 7.1.1).

Il potenziale misurato $E'(i)$ è legato al valore effettivo del potenziale $E(i)$ tramite la relazione

Eq. 106

$$E'(i) = E(i) + I \cdot R_{ohm}$$

Il valore di potenziale, con l'elettrodo di riferimento posto ad una distanza, è maggiore per polarizzazioni anodiche e minore per quelle catodiche.

La Fig. 28 mostra, a titolo di esempio, la correzione dei dati sperimentali nel caso di una prova effettuata sull'acciaio X65 in una soluzione deaerata e con 1 g/L di cloruro di sodio.

La resistenza ohmica è significativa anche nel caso delle misure di resistenza di polarizzazione, a causa della elevata velocità di corrosione, e, quindi, della modesta resistenza di polarizzazione che ne consegue. La correzione è stata apportata in accordo alla relazione:

Eq. 107

$$R_p = \frac{\Delta E'}{I} S - R_{ohm} S = R_p' - R_{ohm} S$$

dove R_p' è il valore sperimentale (apparente) della resistenza di polarizzazione ed S è la superficie dell'elettrodo di lavoro.

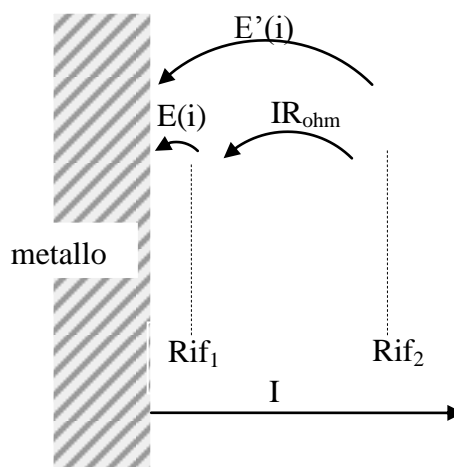


Fig. 27: caduta ohmica nell'elettrolita

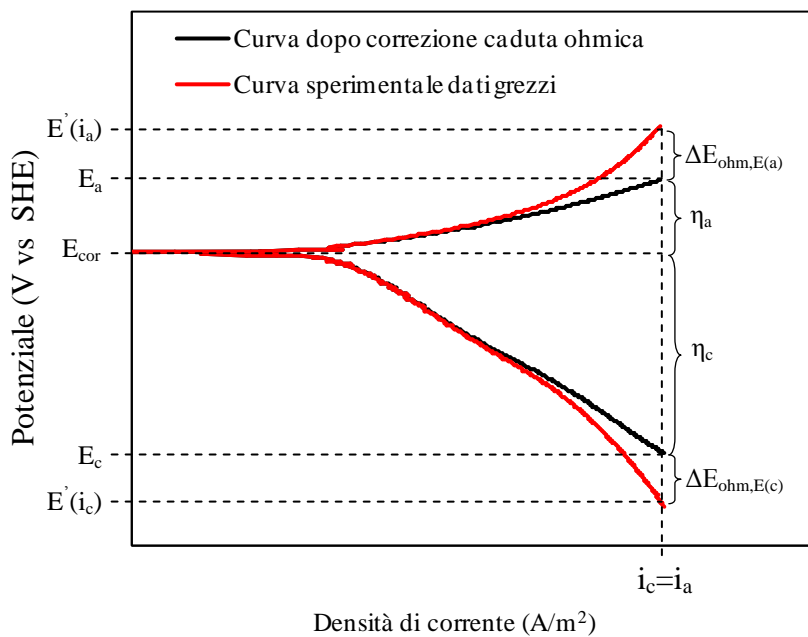


Fig. 28: esempio di correzione della caduta ohmica su dati sperimentali di una prova effettuata su acciaio X65 in una soluzione con NaCl (1 g/L) deaerata

6 Equivalenza tra elettrodo a cilindro rotante e tubazioni

Le prove sono state effettuate con una geometria a cilindro rotante (o RCE, Rotating Cylinder Electrode), perché permette di operare in regime di turbolenza anche a basse velocità di rotazione, ha una distribuzione uniforme di corrente e di potenziale, è di facile assemblaggio, perché esistono, in letteratura, relazioni empiriche che ne descrivono il comportamento in relazione al trasporto di massa e allo sforzo di taglio sulla parete. Inoltre, offre la possibilità di estrapolare i dati ottenuti alle geometrie reali, quali le tubazioni [32].

La velocità di corrosione di un sistema dipende dal moto del fluido, soprattutto nei casi in cui il meccanismo è controllato prevalentemente dal trasferimento di massa (ad esempio il processo diffusivo dell'ossigeno). Il calcolo del coefficiente di trasferimento di massa k_m , può essere effettuato, come già descritto nel Par. 2.2.3, per mezzo di relazioni che legano questo parametro al numero di Sherwood e al numero di Reynolds.

Il numero di Sherwood, e quindi il coefficiente di trasferimento di massa, è legato al fattore di attrito f ⁶ [32]:

Eq. 108

$$\frac{Sh}{Re Sc} = \frac{k_m}{V} = \left(\frac{f}{2}\right) Sc^{c-1}$$

dove V è la velocità del fluido, $c-1$ un esponente che varia tra -0.644 e -0.69 a seconda dell'autore e dello studio effettuato [32] e Sc il numero di Schmidt.

In uno studio condotto da Eisenberg et al. [119] è stato dimostrato come il fattore di attrito f , in un range compreso tra $10^3 < Re < 10^5$ e per cilindri lisci a livello idrodinamico, dipenda dal numero di Reynolds secondo l'equazione:

Eq. 109

$$\frac{f}{2} = 0.0791 \cdot Re^{-0.3}$$

⁶ Il fattore di attrito f è un numero adimensionale che lega le perdite di carico Δp alla velocità V secondo la relazione

$$\frac{\Delta p}{l} = f \frac{1}{d} \frac{1}{2} \rho V^2$$

dove la perdita di carico è espressa per unità di lunghezza ($\Delta p/l$) e d è il diametro

la quale permette, utilizzando l'Eq. 108, in cui l'esponente $c-1$ è considerato uguale a -0.644 [120], di stabilire una correlazione tra i numeri di Sherwood e di Reynolds

Eq. 110

$$Sh = 0.0791 \cdot Re^{0.7} \cdot Sc^{0.356}$$

Si riportano in Tab. 4 alcune altre relazioni simili all'equazione di Eisenberg, sviluppate in seguito a prove realizzate su cilindri con superficie liscia.

Tab. 4: relazioni per il calcolo del numero adimensionale di Sherwood

Relazione	Condizioni operative	Riferimento
$Sh = 0.0791 Re^{0.7} Sc^{0.356}$	$10^3 < Re < 10^5$	Eisenberg et al. [119]
$Sh = 0.0964 Re^{0.7} Sc^{0.356}$	$10^3 < Re < 2 \times 10^4$	Morrison et al. [121]
$Sh = 0.0791 Re^{0.69} Sc^{0.41}$	$10^4 < Re < 5 \times 10^5$	Robinson e Gabe [122]
$Sh = 0.217 Re^{0.6} Sc^{0.333}$	$10^3 < Re < 1.9 \times 10^4$	Arvia et al. [123]
$Sh = 0.127 Re^{0.64} Sc^{0.333}$	$200 < Re < 2 \times 10^5$	Cornet e Kappesser [124]
$Sh = 0.0489 Re^{0.748} Sc^{0.356}$	$200 < Re < 4 \times 10^5$	Silverman [125]
$Sh = 0.219 Re^{0.645} Sc^{0.27}$	$3 \times 10^4 < Re < 1.3 \times 10^6$	Kishinevskii e Kornienko [126]

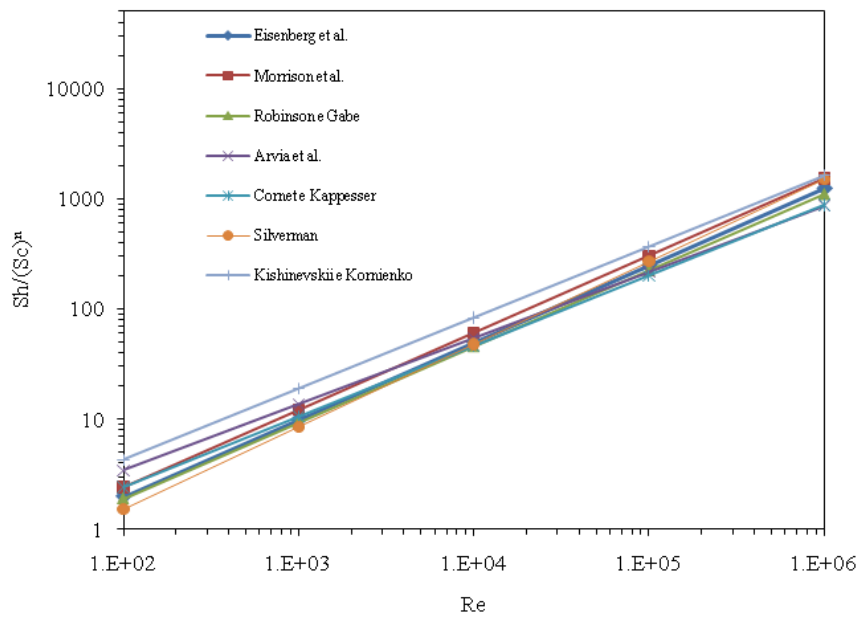


Fig. 29: relazioni che legano i numeri adimensionali di Reynolds, Sherwood e Schmidt

La Fig. 29 rappresenta graficamente le equazioni. È possibile notare come per numeri di Reynolds pari a 10^2 e 10^6 la differenza massima che si raggiunge tra le correlazioni è di un fattore 3 e 2 rispettivamente. La relazione più comunemente utilizzata è quella di Eisenberg. Il limite inferiore indicativo del suo campo di applicazione è 1000, tuttavia secondo Silverman può essere utilizzata al di sopra di un numero di Reynolds pari a 200 per cilindri lisci [32].

È necessario osservare che ad alti numeri di Schmidt lo strato limite di diffusione è molto più sottile dello strato limite idrodinamico [32] ed entrambi hanno uno spessore molto inferiore al raggio di curvatura della superficie cilindrica. Questo comporta che nello strato limite, e nella zona immediatamente adiacente, il sistema di coordinate è indipendente dalla forma della superficie in esame. Questa conclusione è di particolare importanza nel trasferimento delle condizioni di flusso da una geometria ad un'altra.

Per poter paragonare o poter riportare i dati ottenuti con una geometria ad un'altra, si possono seguire due diversi criteri. Questi metodi, che si basano sulla similitudine degli sforzi di taglio alle pareti e dei coefficienti di trasferimento di massa, risultano correlati nel caso di moti turbolenti completamente sviluppati.

Lo sforzo di taglio alle pareti è funzione del fattore d'attrito, della densità e della velocità [127]:

Eq. 111

$$\tau = \left(\frac{f}{2}\right) \rho \cdot V^2$$

Per il cilindro vale quindi

Eq. 112

$$\tau = 0.0791 \cdot Re^{-0,3} \cdot \rho \cdot V^2$$

Sostituendo l'equazione Eq. 111 nella Eq. 108 si ha che:

Eq. 113

$$\frac{k_m}{V} = \frac{\tau}{\rho \cdot V^2} \cdot Sc^{c-1}$$

Il fattore d'attrito in una tubazione in moto laminare è invece definito dalla relazione [127]:

Eq. 114

$$f = \frac{16}{Re}$$

In moto turbolento può essere ottenuto dalla equazione di Colebrook-White (valida completamente per condizioni di turbolenza piena) [128]

Eq. 115

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -2 \cdot \text{Log} \left(\frac{\varepsilon}{3.7 \cdot d} + \frac{2.51}{Re \cdot \sqrt{f}} \right)$$

che può essere approssimata mediante l'equazione di Halaand [129]

Eq. 116

$$\frac{1}{\sqrt{f}} = -1.8 \cdot \text{Log} \left[\left(\frac{\varepsilon}{3.7 \cdot d} \right)^{1.11} + \frac{6.9}{Re} \right]$$

Se due configurazioni geometriche presentano le stesse condizioni idrodinamiche e lo stesso meccanismo di corrosione è possibile utilizzare il coefficiente di trasferimento di massa e lo sforzo di taglio alle pareti per individuare le condizioni di equivalenza [130].

In letteratura esistono diverse equazioni che, nell'ipotesi di uguali coefficienti di trasferimento di massa, descrivono come la velocità di un fluido in una tubazione (v_{pipe}) può essere correlata alla

velocità di un elettrodo a cilindro rotante (Tab. 5). In questo studio si è presa in considerazione la relazione proposta da Silverman in un lavoro del 2004 [131]. Questa equazione fornisce risultati in buon accordo con quelli ottenuti da altri autori ed utilizzati nei modelli di previsione della velocità di corrosione da CO₂ [132].

Tab. 5: velocità dell'elettrodo a cilindro rotante in funzione della velocità del flusso in una tubazione a pari coefficiente di trasferimento di massa

Relazione	Riferimento
$v_{cyl} = 0.1185 \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{-0.25} \left(\frac{d_{cyl}^{3/7}}{d_{pipe}^{5/28}} \right) Sc^{-0.0857} \right] v_{pipe}^{5/4}$	Silverman [131]
$v_{cyl} = 0.1066 \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{-0.229} \left(\frac{d_{cyl}^{3/7}}{d_{pipe}^{1/5}} \right) Sc^{-0.0371} \right] v_{pipe}^{1.229}$	Nešić et al. [132]
$v_{cyl} = 0.1786 \left[\left(\frac{\mu}{\rho} \right)^{-0.211} \left(\frac{d_{cyl}^{0.346}}{d_{pipe}^{0.135}} \right) Sc^{-0.0808} \right] v_{pipe}^{1.211}$	Silverman [125]

7 Corrosione in condizioni di assenza della scaglia

La corrosione dell'acciaio al carbonio si sviluppa in diversi stadi (Par. 2.1), durante i quali la parete metallica passa da una situazione iniziale di superficie nuda a una condizione in cui essa è ricoperta da prodotti di corrosione e depositi provenienti dalla precipitazione di sali disciolti nell'acqua (es. incrostazioni calcaree, Par. 1.2.3, 8.2).

I processi di corrosione si modificano nel tempo per effetto dell'assenza o presenza delle scaglie. In questo capitolo si affronta la valutazione della velocità di corrosione in assenza della scaglia. Questo tipo di condizioni non è solo rappresentativo degli istanti iniziali di esposizione dell'acciaio e del primo stadio della corrosione generalizzata (Fig. 3, pag. 42), in cui i processi elettrochimici di scambio di carica e trasporto di massa restano pressoché invariati. Una situazione di continua assenza di depositi in superficie si può verificare quando il flusso dell'acqua è tale da garantire l'immediata asportazione dalla superficie metallica di qualunque composto o prodotto di corrosione che tende a precipitare all'interfaccia, per azione dello sforzo di taglio dato dal flusso stesso. Esiste inoltre un'ampia serie di condizioni ambientali, legate alla composizione chimica dell'acqua, tali da ostacolare la formazione di scaglie sull'acciaio.

In questo capitolo i risultati del modello sono validati per confronto con i risultati sperimentali ottenuti in soluzioni diluite, e con alcuni dati ottenuti da misure condotte in campo su un impianto per il trasporto di acqua geotermica.

L'estensione del modello elettrochimico alle condizioni di presenza di scaglie in superficie è trattata nel Cap. 8.

7.1 Confronto tra risultati sperimentali e modello

7.1.1 Risultati delle prove potenziodinamiche

I parametri ambientali ed i principali risultati delle prove potenziodinamiche sono riassunti in Tab. 6. La tabella riporta, nell'ordine, il numero identificativo della prova, il tipo di polarizzazione (anodica o catodica), il sale utilizzato (la concentrazione è costante e pari a 1000 ppm), il pH, la concentrazione di ossigeno, pressione e temperatura, quindi la pressione parziale di CO₂, il tipo di acciaio, la velocità di rotazione dell'elettrodo, la resistenza misurata mediante prova ad impedenza di elettrodo per la stima della caduta ohmica, il potenziale e la densità di corrente di corrosione. La densità di corrente di corrosione è stata ricavata per interpolazione dalle curve di polarizzazione come indicato in Fig. 30.

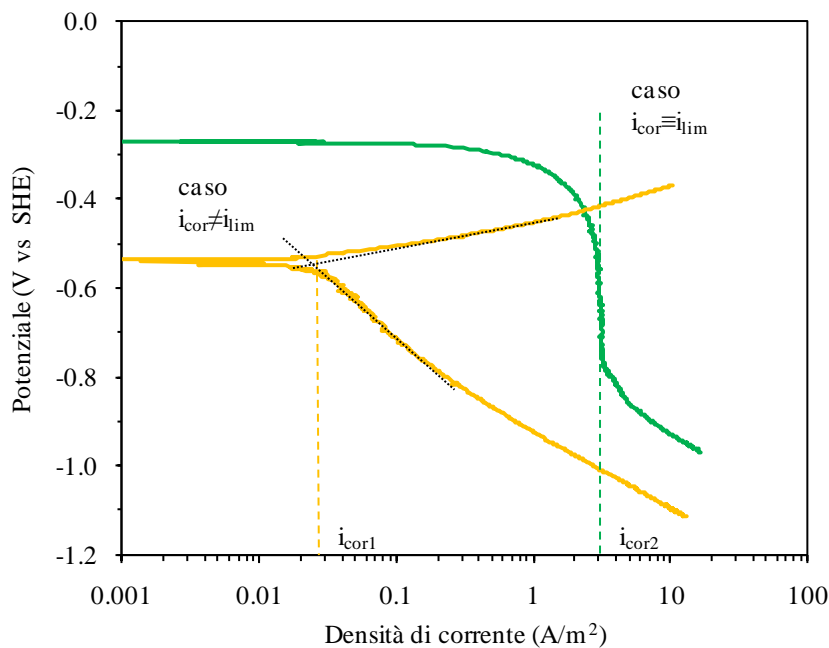


Fig. 30: esempi di determinazione della densità di corrente di corrosione dalle curve caratteristiche sperimentali

La tabella indica inoltre i valori stimati della densità e della viscosità dinamica dell'acqua (Appendice A). Sono quindi riportati i valori della viscosità cinematica, della velocità periferica dell'elettrodo rotante, il numero di Reynolds, il tipo di moto (laminare o turbolento), il coefficiente di diffusione molecolare dell'ossigeno nell'acqua, i numeri di Schimdt e di Sherwood (per l'ossigeno), il fattore di attrito, lo sforzo di taglio in superficie. Infine si riportano

i valori della velocità di flusso che avrebbe l'acqua in un tubo di diametro 20 cm in condizioni fluidodinamiche equivalenti, calcolati secondo la relazione di Silverman in [131].

Secondo Gabe, il moto attorno ad un elettrodo a cilindro rotante può essere considerato in condizioni turbolente per $Re > 200$ [133]. Le prove a 10 rpm sono in condizioni di moto laminare, mentre si ha nella maggior parte dei casi transizione a regime di moto turbolento per velocità di 30 rpm.

Le cadute ohmiche, dovute alla bassa conducibilità delle soluzioni utilizzate, corrispondono a valori di resistenza dell'ordine dei 10-100 Ω . I valori variano in funzione del tipo di anione, della temperatura, del pH. Le soluzioni di solfato di sodio risultano mediamente più resistive di quelle con cloruro di sodio.

I risultati confermano l'effetto primario della velocità di rotazione dell'elettrodo e della concentrazione di ossigeno sulla velocità di corrosione (densità di corrente di corrosione), con l'aumento di questa all'aumentare della prima.

I potenziali di corrosione sono abbastanza stabili e mostrano una leggera tendenza alla diminuzione al diminuire della velocità di rotazione. Si possono tuttavia individuare alcuni valori anomali rispetto a quelli rilevati in prove con condizioni ambientali analoghe, come per le prove n°11 e n°67.

Lo sforzo di taglio sulla superficie varia da circa 2 Pa nel caso di velocità massima (1000 rpm), fino a diminuire anche di tre ordini di grandezza al decrescere della velocità.

I risultati ottenuti dalle prove potenziodinamiche su elettrodo rotante possono essere considerati rappresentativi di intervalli di velocità di flusso nelle tubazioni da circa 0.1 m/s fino a 1.5 m/s, per tubazioni di diametro di 20 cm in condizioni equivalenti.

Tab. 6: riassunto delle prove potenziodinamiche

n°	prova ⁽¹⁾	soluz. (1 g/L)	pH	C _{O2} (mg/L)	pressione (mbar)	T (°C)	p(CO ₂) (bar)	acciaio	ω (rpm)	R _{ohm} (Ω)	E _{cor} (mV vs SHE)	i _{cor} (A/m ²)
1	C	NaCl	6.2	9.10	992	21.4	0.0	X65	1000	20.9	-209	7.0
2	C	NaCl	6.3	8.97	992	21.7	0.0	X65	300	21.1	-218	3.2
3	C	NaCl	6.3	8.86	992	21.9	0.0	X65	100	22.5	-221	2.1
4	C	NaCl	6.2	8.89	992	22.0	0.0	X65	30	23.8	-233	1.2
5	C	NaCl	6.4	8.86	992	22.1	0.0	X65	10	23.8	-322	1.0
6	A	NaCl	6.5	8.93	992	22.1	0.0	X65	0	23.3	-389	
7	C	NaCl	6.7	6.09	998	38.4	0.0	X65	1000	11.0	-217	6.9
8	C	NaCl	6.8	5.74	998	37.0	0.0	X65	300	11.3	-249	3.4
9	C	NaCl	6.9	5.42	999	37.0	0.0	X65	100	14.2	-290	1.7
10	C	NaCl	7.0	5.46	999	37.9	0.0	X65	30	13.1	-284	9.3·10 ⁻¹
11	C	NaCl	7.0	5.60	1000	37.8	0.0	X65	10	16.4	-430	6.1·10 ⁻¹
12	A	NaCl	7.7	5.26	1004	38.5	0.0	X65	0	15.0	-513	
13	C	NaCl	5.5	0.07	995	22.7	0.0	X65	1000	16.2	-501	2·10 ⁻¹
14	C	NaCl	5.3	0.08	996	23.5	0.0	X65	300	15.4	-524	1·10 ⁻¹
15	C	NaCl	5.3	0.08	996	23.6	0.0	X65	100	15.4	-539	4·10 ⁻²
16	C	NaCl	5.5	0.02	996	23.7	0.0	X65	30	15.4	-541	3·10 ⁻²
17	C	NaCl	5.7	0.01	996	23.7	0.0	X65	10	15.4	-550	3·10 ⁻²
18	A	NaCl	6.1	0.01	996	23.8	0.0	X65	1000	15.4	-538	
19	C	NaCl	6.2	0.07	995	23.3	0.0	X65	1000	25.4	-538	8·10 ⁻²
20	C	NaCl	6.4	0.07	994	23.1	0.0	X65	300	25.1	-504	6·10 ⁻²
21	C	NaCl	6.3	0.03	994	23.2	0.0	X65	100	23.4	-546	3·10 ⁻²
22	C	NaCl	6.5	0.03	995	23.2	0.0	X65	30	23.6	-552	3·10 ⁻²
23	C	NaCl	6.1	0.03	995	23.3	0.0	X65	10	23.5	-554	3·10 ⁻²
24	A	NaCl	6.0	0.03	995	23.3	0.0	X65	0	25.7	-541	
25	C	NaCl	8.2	0.08	978	21.2	0.0	X65	1000	17.1	-515	1·10 ⁻¹
26	C	NaCl	8.3	0.11	978	21.5	0.0	X65	300	16.6	-502	5·10 ⁻²
27	C	NaCl	8.6	0.09	978	21.7	0.0	X65	100	16.3	-543	4·10 ⁻²
28	C	NaCl	8.9	0.09	978	21.8	0.0	X65	30	16.1	-547	3·10 ⁻²
29	C	NaCl	8.9	0.03	987	22.0	0.0	X65	10	24.4	-529	2·10 ⁻²
30	A	NaCl	8.9	0.12	978	21.9	0.0	X65	0	16.3	-563	

continua

(1) A anodica, C catodica

n°	ρ (kg/m ³)	μ (10 ⁻³ Pa·s)	ν (10 ⁻⁶ m ² /s)	V_{tang} (m/s)	Re	moto ⁽²⁾	D_{O_2} (10 ⁻⁹ m ² /s)	Sc _{O2}	Sh _{O2}	f	τ (Pa)	$V_{\text{pipe}}^{(3)}$ (m/s)
1	998.7	0.97	0.97	0.63	7798	T	2.05	474	376	0.011	2.127	1.32
2	998.7	0.96	0.96	0.19	2356	T	2.06	467	162	0.015	0.274	0.50
3	998.6	0.96	0.96	0.06	789	T	2.08	462	75	0.021	0.042	0.21
4	998.6	0.95	0.96	0.02	240	T	2.08	460	32	0.031	0.005	0.08
5	998.6	0.95	0.95	0.01	80	L	2.09	457				
6	998.6	0.95	0.95	0.00	0		2.09	457				
7	993.6	0.67	0.68	0.63	11343	T	3.11	218	371	0.010	1.923	1.17
8	994.2	0.69	0.70	0.19	3310	T	3.02	231	160	0.014	0.250	0.45
9	994.2	0.69	0.70	0.06	1103	T	3.02	231	74	0.019	0.039	0.19
10	993.8	0.68	0.68	0.02	337	T	3.08	222	32	0.028	0.005	0.07
11	993.1	0.66	0.66	0.01	116	L	3.19	207				
12	993.1	0.66	0.66	0.00	0		3.20	207				
13	998.4	0.94	0.94	0.63	8110	T	2.12	443	377	0.011	2.119	1.30
14	998.2	0.92	0.92	0.19	2479	T	2.17	426	162	0.015	0.272	0.49
15	998.2	0.92	0.92	0.06	828	T	2.17	424	75	0.021	0.042	0.21
16	998.2	0.92	0.92	0.02	249	T	2.18	422	32	0.030	0.005	0.08
17	998.2	0.92	0.92	0.01	83	L	2.18	422				
18	998.2	0.92	0.92	0.63	8301	T	2.18	422	377	0.011	2.104	1.29
19	998.3	0.93	0.93	0.63	8224	T	2.16	430	377	0.011	2.110	1.30
20	998.3	0.93	0.93	0.19	2456	T	2.14	435	162	0.015	0.273	0.50
21	998.3	0.93	0.93	0.06	821	T	2.15	432	75	0.021	0.042	0.21
22	998.3	0.93	0.93	0.02	246	T	2.15	432	32	0.030	0.005	0.08
23	998.3	0.93	0.93	0.01	82	L	2.16	430				
24	998.3	0.93	0.93	0.00	0		2.16	430				
25	998.8	0.98	0.98	0.62	7512	T	2.03	481	368	0.011	2.088	1.31
26	998.7	0.97	0.97	0.19	2275	T	2.05	471	158	0.016	0.269	0.50
27	998.7	0.96	0.96	0.06	762	T	2.06	467	73	0.022	0.041	0.21
28	998.6	0.96	0.96	0.02	229	T	2.07	464	32	0.031	0.005	0.08
29	998.6	0.95	0.96	0.01	77	L	2.08	460				
30	998.6	0.95	0.96	0.00	0		2.08	460				

continua

(2) L laminare, T turbolento

(3) velocità di flusso dell'acqua nel tubo di diametro 20 cm in condizioni fluidodinamiche equivalenti [131]

n°	prova ⁽¹⁾	soluz. (1 g/L)	pH	C _{O2} (mg/L)	pressione (mbar)	T (°C)	p(CO ₂) (bar)	acciaio	ω (rpm)	R _{ohm} (Ω)	E _{cor} (mV vs SHE)	i _{cor} (A/m ²)
31	C	NaCl	8.5	14.76	994	7.4	0.0	X65	1000	35.4	-169	7.3
32	C	NaCl	9.1	13.61	994	8.2	0.0	X65	300	35.4	-183	3.6
33	C	NaCl	9.3	12.81	994	8.9	0.0	X65	100	35.4	-227	2.0
34	C	NaCl	9.4	12.01	994	9.8	0.0	X65	30	33.8	-278	8.3·10 ⁻¹
35	C	NaCl	9.4	11.65	994	10.5	0.0	X65	10	33.8	-289	4.8·10 ⁻¹
36	A	NaCl	9.5	11.20	994	11.3	0.0	X65	0	32.0	-252	
37	C	NaCl	4.4	0.03	1002	23.2	1.0	X65	1000	22.0	-427	2.4
38	C	NaCl	4.5	0.03	1002	22.8	1.0	X65	300	25.8	-444	1.6
39	C	NaCl	4.4	0.03	1002	22.9	1.0	X65	100	22.6	-437	1.2
40	C	NaCl	4.4	0.03	1002	23.0	1.0	X65	30	21.9	-443	1.0
41	C	NaCl	4.4	0.03	1002	23.1	1.0	X65	10	22.9	-443	1.0
42	A	NaCl	4.3	0.03	1002	23.1	1.0	X65	1000	22.2	-444	
43	C	NaCl	4.0	0.08	975	20.6	0.6	X65	1000	20.8	-445	2.3
44	C	NaCl	4.0	0.07	975	20.7	0.6	X65	300	20.8	-457	1.5
45	C	NaCl	4.0	0.05	975	20.7	0.6	X65	100	20.8	-463	1.0
46	C	NaCl	4.0	0.03	975	20.8	0.6	X65	30	20.9	-464	9.0·10 ⁻¹
47	C	NaCl	4.0	0.03	975	20.9	0.6	X65	10	20.9	-456	9.0·10 ⁻¹
48	A	NaCl	4.0	0.03	975	21.0	0.6	X65	0	20.7	-450	
49	C	Na ₂ SO ₄	6.4	11.98	978	9.0	0.0	X65	1000	101.4	-198	5.4
50	C	Na ₂ SO ₄	6.7	10.80	978	9.9	0.0	X65	300	101.4	-282	2.5
51	C	Na ₂ SO ₄	6.7	10.86	978	10.4	0.0	X65	100	101.4	-335	1.3
52	C	Na ₂ SO ₄	6.7	11.67	978	10.8	0.0	X65	30	101.4	-367	6.2·10 ⁻¹
53	C	Na ₂ SO ₄	6.6	10.89	978	11.1	0.0	X65	10	101.4	-367	4.4·10 ⁻¹
54	A	Na ₂ SO ₄	6.6	10.85	978	11.5	0.0	X65	0	101.4	-362	
55	C	Na ₂ SO ₄	6.4	9.61	979	19.3	0.0	X65	1000	58.4	-260	6.0
56	C	Na ₂ SO ₄	6.8	9.69	979	19.1	0.0	X65	300	58.4	-333	2.4
57	C	Na ₂ SO ₄	6.7	9.68	979	19.1	0.0	X65	100	58.4	-384	1.3
58	C	Na ₂ SO ₄	6.2	9.65	979	19.2	0.0	X65	30	60.8	-369	7.8·10 ⁻¹
59	C	Na ₂ SO ₄	6.3	9.49	979	19.2	0.0	X65	10	60.8	-410	4.3·10 ⁻¹
60	A	Na ₂ SO ₄	6.6	9.59	979	19.4	0.0	X65	0	60.8	-377	

continua

(1) A anodica, C catodica

n°	ρ (kg/m ³)	μ (10 ⁻³ Pa·s)	ν (10 ⁻⁶ m ² /s)	V_{tang} (m/s)	Re	moto ⁽²⁾	D_{O_2} (10 ⁻⁹ m ² /s)	Sc_{O_2}	Sh_{O_2}	f	τ (Pa)	$v_{pipe}^{(3)}$ (m/s)
31	1000.7	1.42	1.42	0.63	5277	T	1.33	1064	381	0.012	2.369	1.50
32	1000.7	1.38	1.38	0.19	1622	T	1.37	1010	164	0.017	0.304	0.57
33	1000.6	1.36	1.35	0.06	552	T	1.40	967	76	0.024	0.047	0.23
34	1000.5	1.32	1.32	0.02	170	L	1.44	914				
35	1000.5	1.29	1.29	0.01	58	L	1.48	875				
36	1000.5	1.29	1.29	0.00	0		1.48	873				
37	998.3	0.93	0.93	0.63	8246	T	2.15	432	378	0.011	2.119	1.30
38	998.4	0.94	0.94	0.19	2451	T	2.13	441	163	0.015	0.274	0.50
39	998.4	0.93	0.94	0.06	819	T	2.13	439	76	0.021	0.042	0.21
40	998.4	0.93	0.93	0.02	246	T	2.14	437	33	0.030	0.005	0.08
41	998.3	0.93	0.93	0.01	82	L	2.14	435				
42	998.3	0.93	0.93	0.63	8118	T	2.14	435				
43	998.9	0.99	0.99	0.62	7459	T	2.00	494	370	0.011	2.103	1.32
44	998.9	0.99	0.99	0.19	2243	T	2.01	491	159	0.016	0.271	0.50
45	998.9	0.99	0.99	0.06	748	T	2.01	491	74	0.022	0.042	0.21
46	998.9	0.98	0.98	0.02	225	T	2.01	489	32	0.031	0.005	0.08
47	998.8	0.98	0.98	0.01	75	L	2.02	486				
48	998.8	0.98	0.98	0.00	0		2.02	486				
49	1000.6	1.35	1.35	0.62	5463	T	1.41	961	377	0.012	2.313	1.47
50	1000.5	1.32	1.32	0.19	1683	T	1.45	908	162	0.017	0.296	0.56
51	1000.5	1.30	1.30	0.06	569	T	1.47	881	75	0.024	0.046	0.23
52	1000.4	1.28	1.28	0.02	173	L	1.49	859				
53	1000.4	1.27	1.27	0.01	58	L	1.51	844				
54	1000.4	1.27	1.27	0.00	0		1.51	843				
55	999.2	1.02	1.02	0.61	7043	T	1.93	529	364	0.011	2.086	1.32
56	999.2	1.03	1.03	0.18	2102	T	1.92	535	157	0.016	0.270	0.51
57	999.2	1.03	1.03	0.06	701	T	1.92	535	73	0.022	0.042	0.21
58	999.2	1.02	1.02	0.02	211	T	1.92	532	31	0.032	0.005	0.08
59	999.2	1.02	1.02	0.01	70	L	1.92	532				
60	999.2	1.02	1.02	0.00	0		1.93	532				

continua

(2) L laminare, T turbolento

(3) velocità di flusso dell'acqua nel tubo di diametro 20 cm in condizioni fluidodinamiche equivalenti [131]

n°	prova ⁽¹⁾	soluz. (1 g/L)	pH	C _{O2} (mg/L)	pressione (mbar)	T (°C)	p(CO ₂) (bar)	acciaio	ω (rpm)	R _{ohm} (Ω)	E _{cor} (mV vs SHE)	i _{cor} (A/m ²)
61	C	Na ₂ SO ₄	6.4	6.49	975	41.2	0.0	X65	1000	42.9	-299	6.4
62	C	Na ₂ SO ₄	6.5	5.93	975	39.5	0.0	X65	300	42.9	-343	3.0
63	C	Na ₂ SO ₄	6.3	5.45	975	38.4	0.0	X65	100	41.9	-387	1.4
64	C	Na ₂ SO ₄	6.3	5.33	975	37.6	0.0	X65	30	42.5	-435	6.6·10 ⁻¹
65	C	Na ₂ SO ₄	6.5	5.48	975	37.4	0.0	X65	10	42.5	-494	2.8·10 ⁻¹
66	A	Na ₂ SO ₄	7.0	5.30	975	37.0	0.0	X65	0	42.5	-572	
67	C	NaCl	6.4	10.21	988	20.1	0.0	X80	1000	26.8	-175	6.3
68	C	NaCl	6.7	8.93	988	20.1	0.0	X80	10	26.8	-331	4.6·10 ⁻¹
69	A	NaCl	6.9	8.82	988	20.1	0.0	X80	0	28.8	-392	
70	C	NaCl	5.8	9.84	974	21.0	0.0	X65	1000	27.2	-219	6.9
71	C	NaCl	6.6	9.76	974	21.0	0.0	X65	300	27.2	-269	3.0
72	C	NaCl	7.0	8.93	974	21.0	0.0	X65	100	27.2	-397	1.6
73	C	NaCl	8.0	8.33	974	21.1	0.0	X65	30	26.8	-449	7.2·10 ⁻¹
74	C	NaCl	8.1	7.81	974	21.1	0.0	X65	10	26.8	-431	4.0·10 ⁻¹

(1) A anodica, C catodica

n°	ρ (kg/m ³)	μ (10 ⁻³ Pa·s)	ν (10 ⁻⁶ m ² /s)	V_{tang} (m/s)	Re	moto ⁽²⁾	D_{O_2} (10 ⁻⁹ m ² /s)	Sc _{O2}	Sh _{O2}	f	τ (Pa)	v_{pipe} ⁽³⁾ (m/s)
61	991.7	0.62	0.62	0.62	11771	T	3.43	181	356	0.010	1.805	1.12
62	993.2	0.66	0.66	0.19	3302	T	3.19	208	154	0.014	0.238	0.44
63	993.6	0.67	0.68	0.06	1079	T	3.11	218	71	0.019	0.037	0.18
64	993.9	0.68	0.69	0.02	319	T	3.06	225	31	0.028	0.005	0.07
65	994.0	0.69	0.69	0.01	106	L	3.05	227				
66	994.0	0.69	0.69	0.00	0		3.04	227				
67	994.0	0.69	0.69	0.64	11337	T	2.88	240	384	0.010	1.959	1.18
68	999.0	1.00	1.00	0.01	78	L	1.97	507				0.00
69	999.0	1.00	1.00	0.00	0		1.97	507				
70	998.8	0.98	0.98	0.62	7493	T	2.02	484	368	0.011	2.089	1.31
71	998.8	0.98	0.98	0.19	2248	T	2.02	484	159	0.016	0.270	0.50
72	998.8	0.98	0.98	0.06	749	T	2.02	484	73	0.022	0.042	0.21
73	998.8	0.98	0.98	0.02	225	T	2.03	481	32	0.031	0.005	0.08
74	998.8	0.98	0.98	0.01	75	L	2.03	481				

(2) L laminare, T turbolento

(3) velocità di flusso dell'acqua nel tubo di diametro 20 cm in condizioni fluidodinamiche equivalenti [131]

7.1.2 Risultati delle prove di perdita di peso con monitoraggio della resistenza di polarizzazione

I parametri ambientali relativi alle prove di perdita di peso sono raccolti in Tab. 7. In particolare sono elencati, per ogni prova, i valori della velocità di rotazione del provino e della corrispondente velocità periferica, della superficie del campione, della temperatura, pressione barometrica, pH e concentrazione di ossigeno.

La Tab. 8 riassume i parametri di flusso delle singole prove, ovvero il numero di Reynolds, il tipo di moto, il fattore di frizione e lo sforzo di taglio sulla parete. Sono inoltre indicate le densità e le viscosità dinamiche delle soluzioni (Appendice A), e le velocità in una tubazione con diametro nominale di 200 mm, in condizioni fluidodinamiche equivalenti. La temperatura, monitorata nell'arco di tutta la prova, si mantiene nell'intervallo $25\pm 1^\circ\text{C}$.

Al termine delle prove, i campioni sono coperti da un deposito sottile, non aderente, che si rimuove già con l'estrazione dalla soluzione e lo smontaggio, e scompare con il risciacquo. Tale deposito è costituito in superficie da prodotti di corrosione di colore bruno-arancione, di consistenza grossolana, al di sotto dei quali si hanno prodotti molto scuri, più sottili.

Il monitoraggio del potenziale di libera corrosione è stato effettuato per l'intera durata delle prove ed è rappresentato in Fig. 31. Il potenziale decresce rapidamente durante le prime 4-8 ore, per poi mantenersi pressoché stabile durante il resto della prova. I potenziali iniziali sono abbastanza simili a quelli delle prove potenziodinamiche, nonostante una leggera differenza di temperatura (circa 20°C in un caso e 25°C nell'altro), e del tempo di immersione iniziale prima della misura.

La Fig. 32 mostra invece l'andamento della densità di corrente di corrosione calcolata dalla resistenza di polarizzazione tramite la relazione di Stern e Geary (Par. 5.5), per tutte le velocità di rotazione. L'andamento è più complesso, si ha un aumento iniziale della velocità di corrosione nelle prime 4 ore, ad eccezione delle prove a 30 e 300 rpm, ed una successiva diminuzione. La velocità di corrosione resta abbastanza costante per le prove a bassa velocità di flusso, mentre ad alta velocità gli andamenti sono più irregolari. Nella prova a 1000 rpm si è osservato un leggero aumento della velocità di corrosione.

Tab. 7: parametri ambientali nelle prove di perdita di peso

v_{cyl} (rpm)	v_{tang} (m/s)	S (m ²)	T (K)	P (Pa)	pH	C _{O2} (mg/l)
30	0.02	$6.65 \cdot 10^{-4}$	298.55	98520	6.2	7.05
100	0.06	$6.87 \cdot 10^{-4}$	298.15	99830	6.1	9.16
300	0.19	$6.61 \cdot 10^{-4}$	298.85	97920	5.7	8.48
1000	0.63	$6.91 \cdot 10^{-4}$	298.05	98260	5.6	8.05
3000	1.88	$6.63 \cdot 10^{-4}$	297.45	96420	6.4	8.07
6000	3.77	$6.72 \cdot 10^{-4}$	297.85	99600	6.3	7.84

Tab. 8: riassunto dei parametri fluidodinamici

v_{cyl} (rpm)	ρ (kg/m ³)	μ (Pa·s)	Re	moto	f	τ (Pa)	v_{pipe} (m/s)
30	996.94	$8.82 \cdot 10^{-4}$	256	turbolento	0.030	0.005	0.08
100	997.05	$8.90 \cdot 10^{-4}$	845	turbolento	0.021	0.041	0.20
300	996.86	$8.76 \cdot 10^{-4}$	2574	turbolento	0.015	0.266	0.49
1000	997.07	$8.92 \cdot 10^{-4}$	8427	turbolento	0.011	2.068	1.28
3000	997.22	$9.04 \cdot 10^{-4}$	24939	turbolento	0.008	13.443	3.09
6000	997.12	$8.96 \cdot 10^{-4}$	50334	turbolento	0.006	43.554	5.37

Tab. 9: risultati delle prove di perdita di peso con monitoraggio della resistenza di polarizzazione

rpm	R_{p0h} ($\Omega \cdot m^2$)	R_{p48h} ($\Omega \cdot m^2$)	R_{pmin} ($\Omega \cdot m^2$)	R_{pmedio} ($\Omega \cdot m^2$)	R_{pmax} ($\Omega \cdot m^2$)
30	0.069	0.078	0.069	0.082	0.094
100	0.160	0.049	0.048	0.062	0.160
300	0.028	0.040	0.028	0.040	0.045
1000	0.050	0.030	0.030	0.037	0.050
3000	0.036	0.019	0.014	0.019	0.036
6000	0.030	0.019	0.012	0.017	0.030
	$i_{cor,0h}$ (A/m ²)	$i_{cor,48h}$ (A/m ²)	$i_{cor,min}$ (A/m ²)	$i_{cor,medio}$ (A/m ²)	$i_{cor,max}$ (A/m ²)
30	0.76	0.67	0.55	0.64	0.76
100	0.33	1.06	0.33	0.96	1.10
300	1.88	1.29	1.17	1.35	1.88
1000	1.03	1.71	1.04	1.44	1.71
3000	1.46	2.81	1.46	2.92	3.82
6000	1.74	2.77	1.74	3.25	4.36

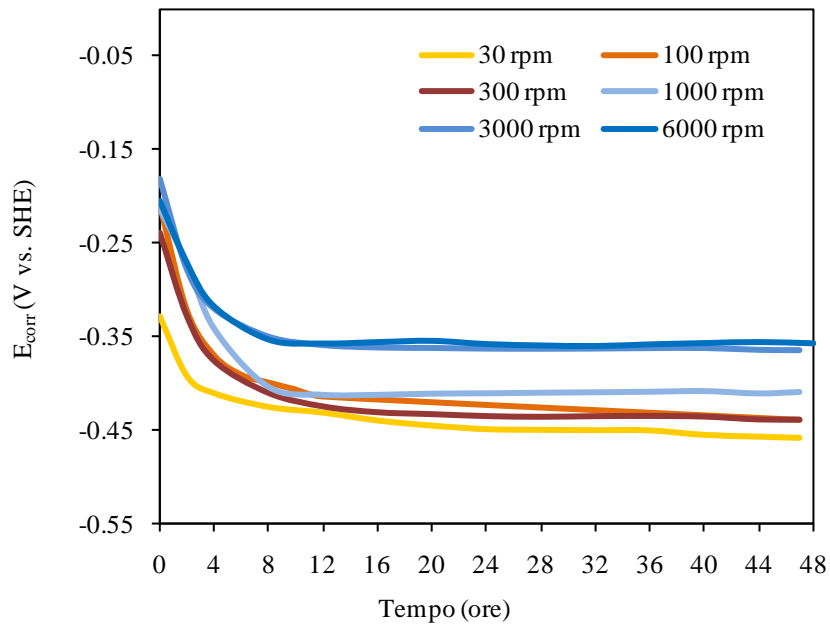


Fig. 31: variazione del potenziale di libera corrosione durante le prove di perdita di peso con monitoraggio della resistenza di polarizzazione

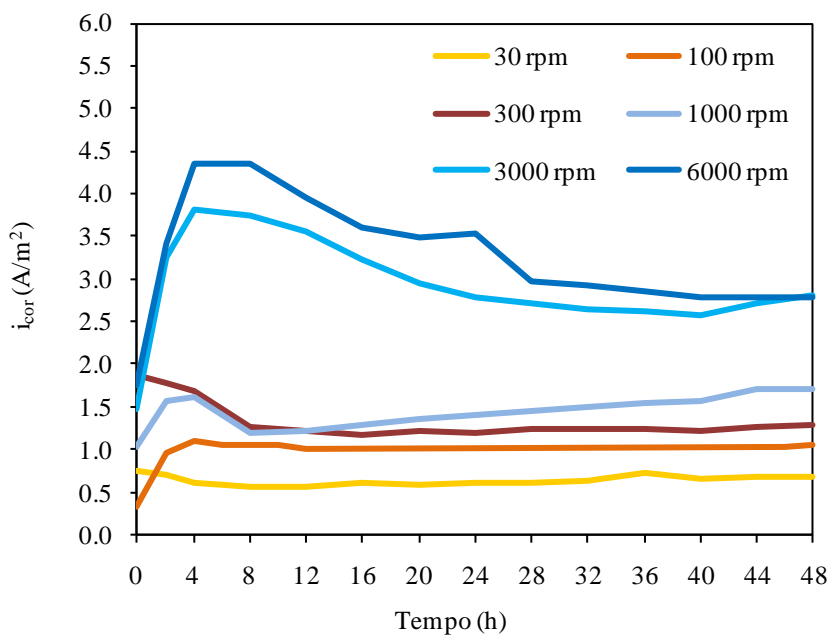


Fig. 32: variazione della densità di corrente di corrosione ricavata tramite monitoraggio della resistenza di polarizzazione

7.1.3 Comportamento in acque aerate

La corrosione generalizzata nelle acque aerate è dominata dalla reazione catodica di riduzione dell'ossigeno. Come visto nel Par. 2.3.1, il fatto che il potenziale di equilibrio dell'ossigeno sia molto elevato fa sì che l'intersezione tra la caratteristica catodica e quella anodica del ferro, quindi la condizione di corrosione libera, si abbia in condizioni di corrente limite di ossigeno (Fig. 33). Il calcolo del valore della densità di corrente limite attraverso il coefficiente di trasferimento di massa e i numeri adimensionali risulta in questo caso critico per l'individuazione della velocità di corrosione.

Le figure da Fig. 34 a Fig. 37 riportano alcuni confronti tra le curve caratteristiche ottenute attraverso il modello proposto in questo lavoro ed i risultati sperimentali ottenuti nelle soluzioni di cloruro di sodio e solfato di sodio aerate, a differente concentrazione di ossigeno (in questo caso sono riportate le sole curve di polarizzazione catodica). In generale, la descrizione delle curve data dal modello ricostruisce con buona approssimazione l'andamento delle curve sperimentali, in cui è evidente il tratto relativo alla densità di corrente limite di ossigeno ed il tratto finale determinato dalla somma delle curve caratteristiche dell'ossigeno da una parte e dell'acqua dall'altra, con lo sviluppo di idrogeno (si veda la Fig. 7 a pag. 47). Le velocità di corrosione sperimentali e quelle previste sono dell'ordine dell' A/m^2 o poco inferiori.

È possibile notare un effetto legato alla velocità di rotazione degli elettrodi. La stima della densità di corrente limite di ossigeno sembra essere più accurata ad elevata velocità, dove si ha una buona corrispondenza tra dati e modello, mentre un errore maggiore si verifica a basse velocità (si veda ad es. la Fig. 36). L'effetto della velocità di flusso sulla corrente limite di ossigeno è discusso in modo più approfondito nel Par. 7.1.6.

Alcuni autori sostengono che in soluzioni aerate si ha un aumento del potenziale assunto dal ferro, per un effetto di nobilitazione o per la presenza di prodotti di corrosione sulla superficie [75, 134]. L'effetto sul potenziale della presenza di ossigeno può giustificare la differenza di circa 50-100 mV osservata confrontando i risultati sperimentali e le curve ottenute dal modello. Tale differenza è stata riscontrata, talvolta in modo accentuato, anche nelle prove eseguite a temperature inferiori o superiori a quella ambiente (Par. 7.1.7 e Tab. 10). Non sembra imputabile ad un effetto di nobilitazione dovuto al cromo o ad altri elementi di lega, come quello descritto da Kim et al. [135], dato che tale effetto non è stato riscontrato in tutte le condizioni di prova.

I punti i_{cor} , E_{cor} , che soddisfano le condizioni dell'Eq. 11 (pag. 45), giacciono sulla curva caratteristica anodica, che non dipende da fenomeni di trasporto, quindi dalla velocità di rotazione dell'elettrodo, ma solo dalla sovratensione di attivazione. Utilizzando dati ottenuti in

condizioni simili al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo è perciò possibile ricostruire l'andamento della curva caratteristica anodica.

La Fig. 39 mostra i punti i_{cor} , E_{cor} relativi alle prove condotte in soluzioni aerate di cloruro di sodio, al variare della temperatura. I dati sono abbastanza dispersi, ma sembrano confermare l'andamento sia delle curve caratteristiche anodiche ottenute tramite le prove potenziodinamiche che di quelle descritte dal modello proposto.

Una maggior differenza è stata notata, a parità di condizioni ambientali e di flusso, per le prove eseguite in solfato di sodio, che hanno mostrato un diverso andamento. Questi risultati ed il confronto tra il comportamento in soluzioni contenenti cloruri oppure solfati sono discussi nel Par. 7.1.9.

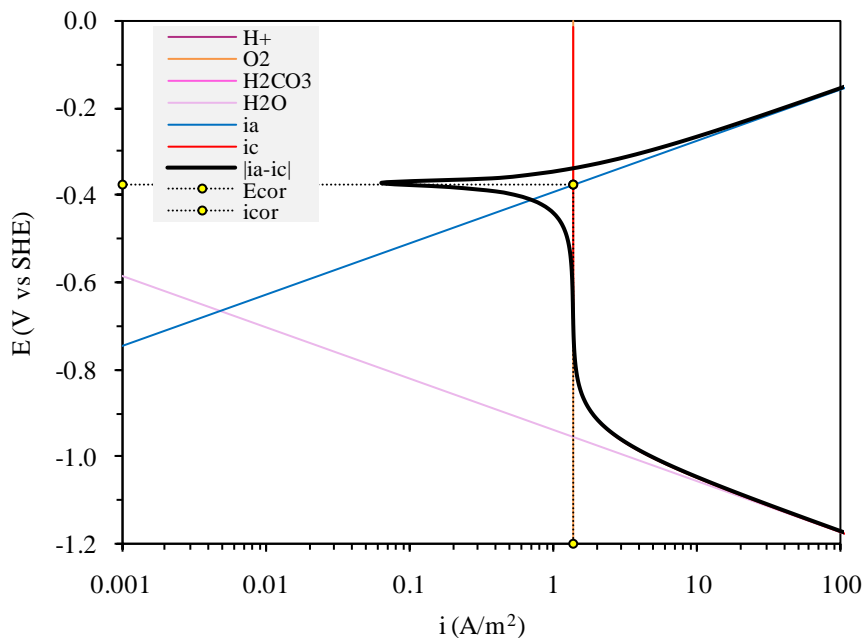


Fig. 33: esempio di valutazione delle curve caratteristiche anodiche e catodiche in condizioni di acqua aerata in base al modello descritto in questo lavoro

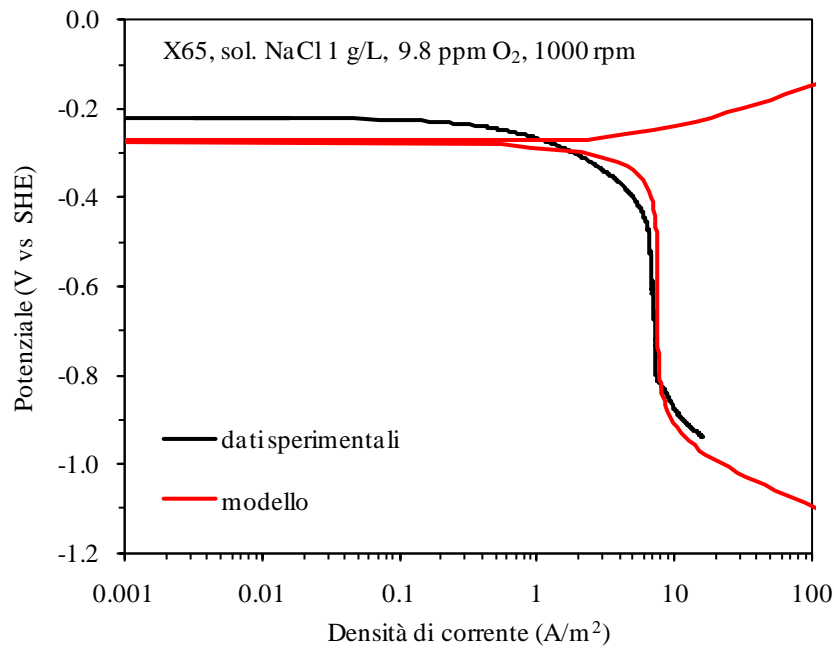


Fig. 34: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl aerata, velocità di rotazione 1000 rpm (prova n°70 Tab. 6)

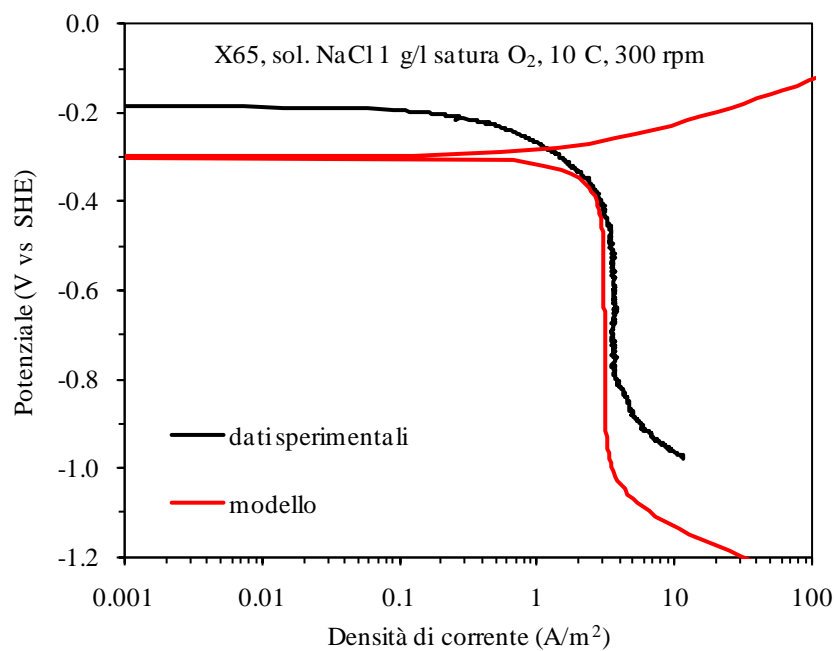


Fig. 35: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl aerata a 10°C, velocità di rotazione 300 rpm (prova n°32 Tab. 6)

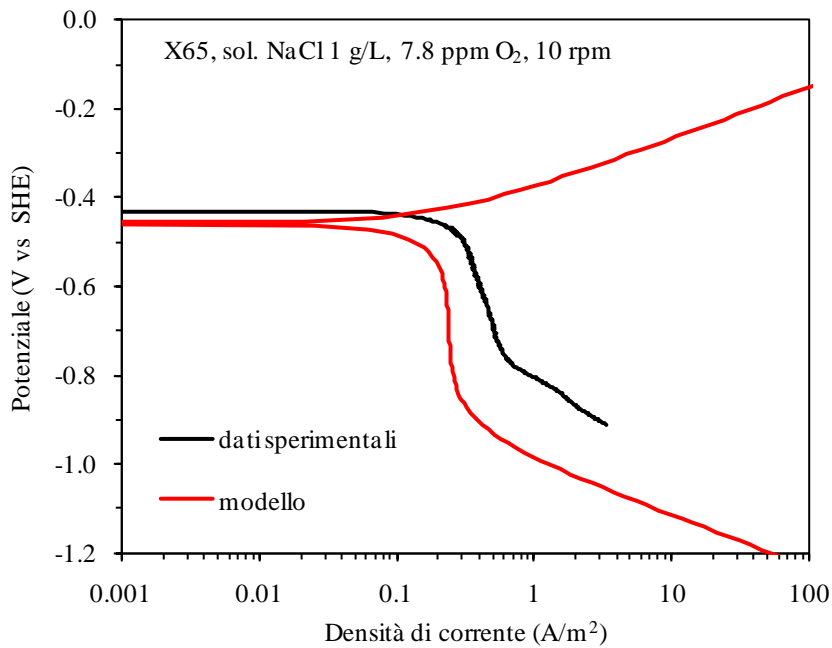


Fig. 36: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl con concentrazione di O₂ ambientale, velocità di rotazione 10 rpm (prova n°74 Tab. 6)

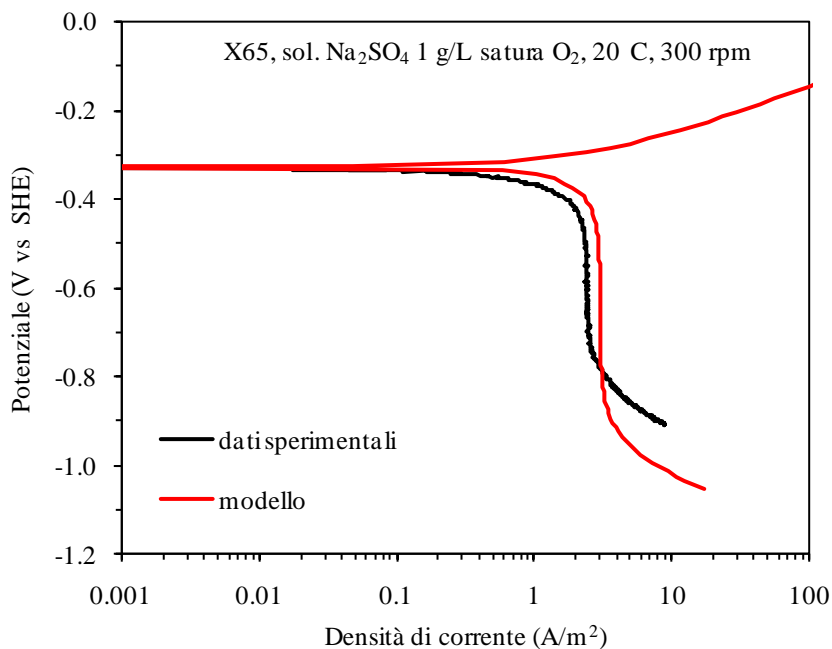


Fig. 37: confronto tra caratteristica catodica ottenuta dal modello e tramite prova potenziodinamica su acciaio X65 in soluzione 1 g/L Na₂SO₄ saturo di O₂, velocità di rotazione 300 rpm (prova n°57 Tab. 6)

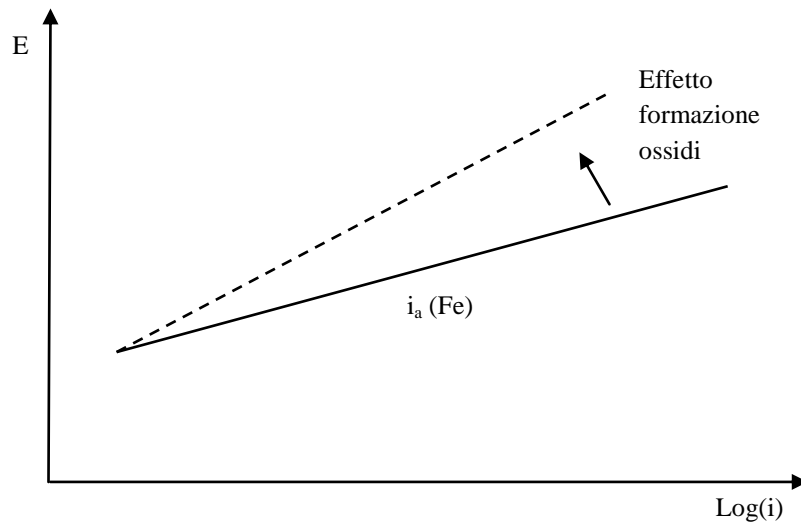


Fig. 38: effetto della formazione di deposito di prodotti di corrosione in superficie sulla curva caratteristica anodica del ferro [134]

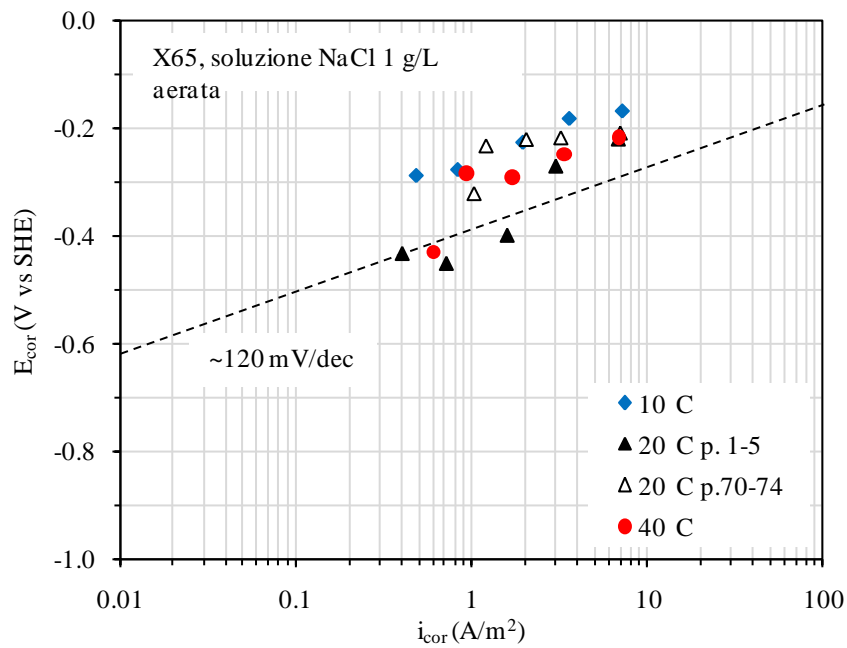


Fig. 39: valutazione della pendenza della caratteristica anodica tramite i punti i_{cor} , E_{cor} in acque aerate ed andamento previsto dal modello a 20°C (linea tratteggiata)

7.1.4 Comportamento in acque deaerate

In acque deaerate la reazione catodica dominante non è più quella dell'ossigeno, ma è la riduzione dell'idrogenione. Nelle condizioni studiate, il tratto della curva caratteristica catodica interessato è quello determinato dalla sovratensione di attivazione (Fig. 40).

È comunque necessario sottolineare che nelle prove sperimentali la concentrazione di ossigeno non è nulla, ma nell'ordine dei 10^{-2} ppm.

Le figure da Fig. 41 a Fig. 43 riportano alcuni confronti tra dati sperimentali e risultati del modello per diversi ambienti deaerati utilizzati per le prove (nei grafici è in questo caso riportata anche la curva caratteristica anodica). Le velocità di corrosione sono di circa un ordine di grandezza inferiori rispetto a quelle degli ambienti aerati. In condizioni anossiche a pH elevato, si osservano maggiori scostamenti del modello rispetto ai dati sperimentali (Fig. 43).

Anche in questo caso si ha una maggiore accuratezza per velocità di flusso più elevate. Questo è da attribuire alla presenza, seppur limitata, dell'ossigeno, che porta a contributi di corrente comunque apprezzabili.

Le pendenze delle rette di Tafel che descrivono le curve caratteristiche anodiche e catodiche risultano abbastanza differenti. Questa variazione non può essere attribuita ad un errore nella misura della caduta ohmica, dato che si avrebbe una situazione come quella rappresentata in Fig. 28, con entrambe le curve caratteristiche con maggior pendenza rispetto alla curva del modello. Un discorso analogo può essere fatto per la presenza di eventuali film superficiali di ossidi o altre specie, che produrrebbero un rallentamento di entrambe le reazioni [134].

La curva caratteristica catodica mostra pendenze maggiori di quella attesa (120 mV/decade), simili a quelle riportate da precedenti lavori per valori molto bassi del potenziale (b_a 140-165 mV/decade, soluzione: acqua di mare o 35 g/L di cloruro di sodio) [75]. Questo potrebbe essere dovuto ad un'alterazione delle condizioni superficiali dell'elettrodo in questo tipo di condizioni, con un aumento della sovratensione rispetto a quella prevista.

La differenza della curva caratteristica anodica, che presenta pendenze di circa 60-80 mV/decade, potrebbe essere invece connessa ad un meccanismo di dissoluzione del ferro diverso rispetto a quello descritto nel Par. 2.3.5. (Fig. 44, Fig. 44). Questi dati confermano una minor pendenza rispetto a quella adottata nel modello.

Ipotizzando per la curva caratteristica anodica una pendenza di 80 mV/decade, in accordo ad altri lavori come quello di Asakura e Nobe [71], la pendenza di 120 mV/decade osservata in acque aerate potrebbe di conseguenza essere spiegata non come effetto del meccanismo descritto da Vukovic [73] (Par. 2.3.5), ma come effetto di un film di ossido sulla superficie del metallo, come

già illustrato in Fig. 38 e descritto nel precedente paragrafo. Tuttavia questo non chiarirebbe i valori elevati di b_a ottenuti, ad esempio, da Vukovic stesso o da Nešić et al. [66], in condizioni di probabile assenza del film di ossido sulla superficie del metallo, data l'acidità delle soluzioni utilizzate in questi lavori.

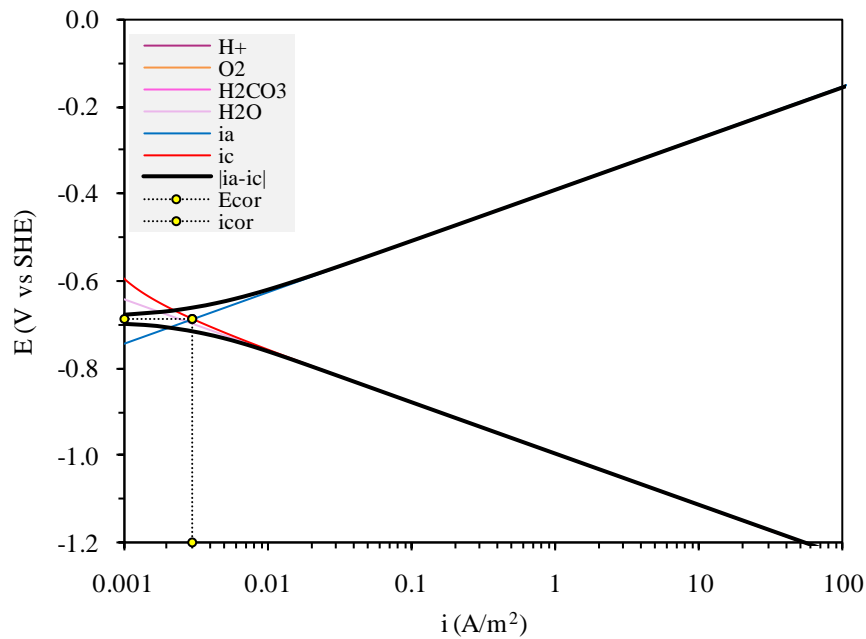


Fig. 40: esempio di valutazione delle curve caratteristiche anodiche e catodiche in condizioni di acqua deaerata in base al modello descritto in questo lavoro

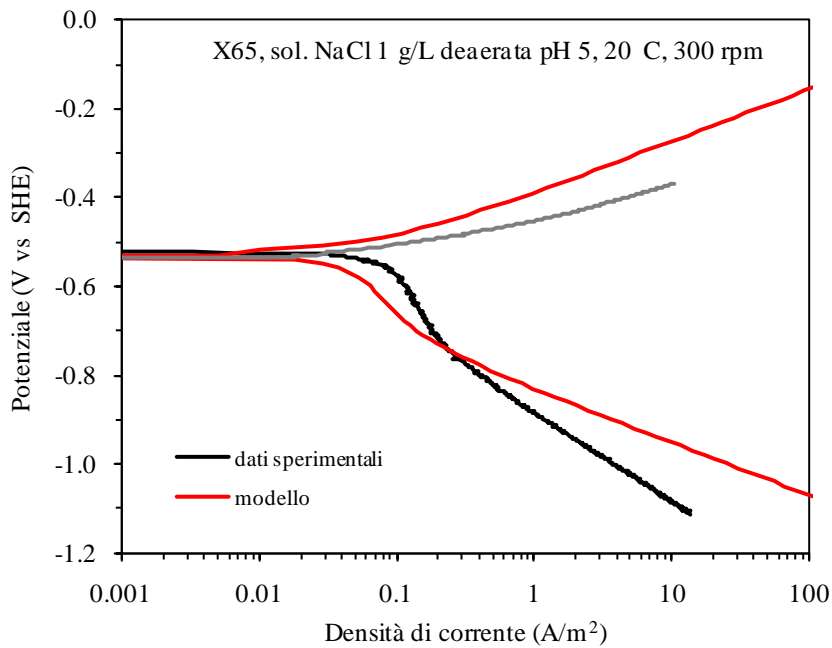


Fig. 41: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl deaerata, a pH 5, velocità di rotazione 300 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°14, 18 Tab. 6)

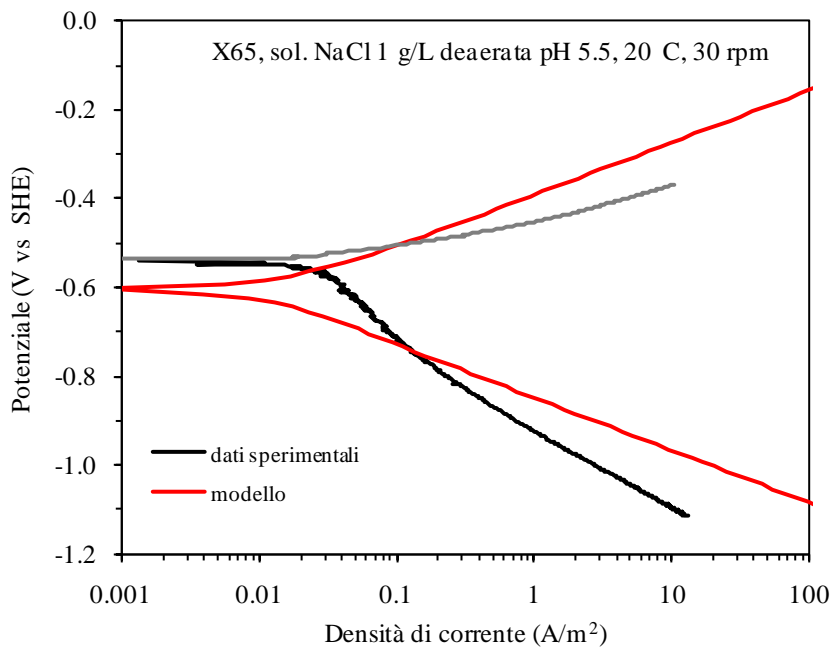


Fig. 42: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl deaerata, a pH 5.5, velocità di rotazione 30 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°16, 18 Tab. 6)

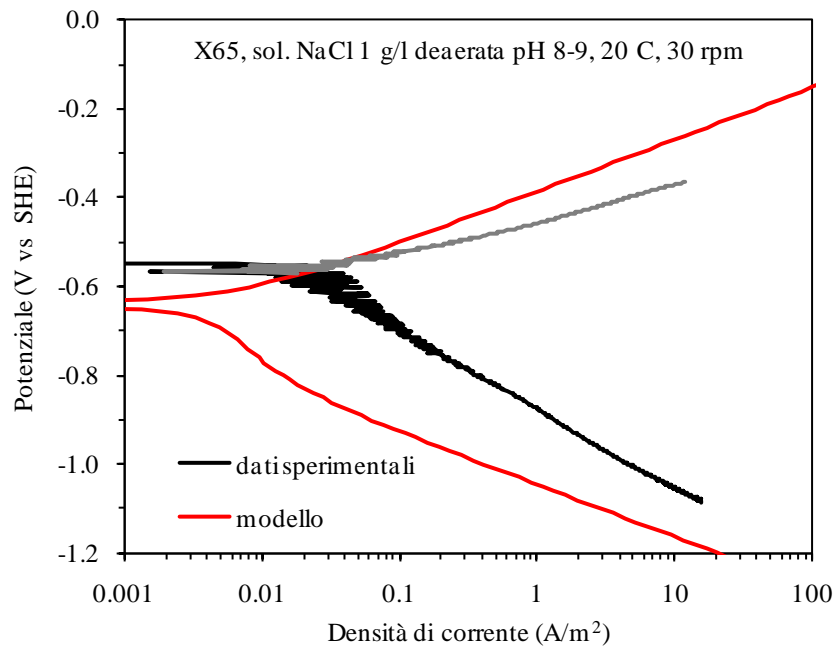


Fig. 43: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl deaerata, a pH 8.6, velocità di rotazione 30 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°28, 30 Tab. 6)

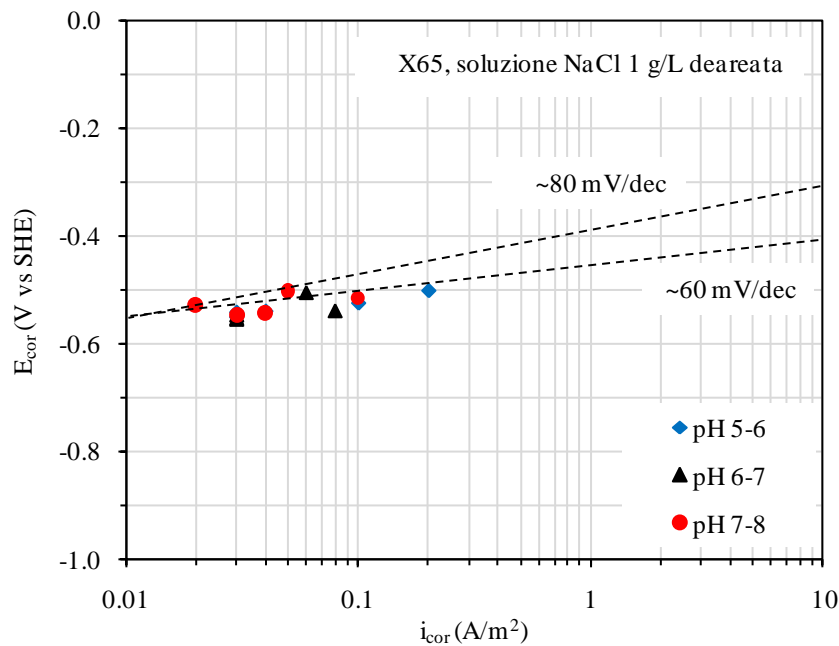


Fig. 44: valutazione della pendenza della caratteristica anodica tramite i punti i_{cor} , E_{cor} in acque deaerate

7.1.5 Comportamento in acque contenenti anidride carbonica

La curva caratteristica catodica in ambienti contenenti anidride carbonica disciolta è influenzata dalla reazione catodica dell'acido carbonico e, se il pH è basso, anche da quella dell'idrogenione. Per entrambe le reazioni sono significativi sia la sovratensione di attivazione che la densità di corrente limite (Fig. 45). Anche in questo caso non si è ottenuta sperimentalmente l'assenza di ossigeno, ma il suo contributo alla velocità di corrosione è inferiore di 1-2 ordini di grandezza rispetto a quello determinato dalle altre reazioni catodiche.

La valutazione delle curve in base al modello fornisce un'accettabile approssimazione del comportamento reale (Fig. 46, Fig. 47). Al contrario delle acque aerate contenenti ossigeno e deaerate, si ha una maggiore congruenza tra modello e risultati sperimentali alle basse velocità di rotazione dell'elettrodo, mentre si ha una sottostima della velocità di corrosione per valori elevati di velocità. Nelle condizioni di prova utilizzate, la velocità di flusso è tale per cui lo strato di reazione risulta sempre inferiore a quello di diffusione (Fig. 49), si ha quindi uno scarso effetto del fattore di flusso introdotto [58] (Par. 2.3.4).

Le velocità di corrosione sono piuttosto elevate, nell'ordine dell' A/m^2 . I risultati sono abbastanza in accordo con i dati sperimentali reperibili dall'ampia letteratura riguardante la sweet corrosion, già citati in questo lavoro. Gli ambienti interessati da questo tipo di corrosione generalizzata sono infatti molto simili, per composizione e proprietà, alle acque naturali ricche di CO_2 , quali le acque di pozzo prelevate in profondità o le acque utilizzate nel settore dell'energia geotermica.

Il potenziale di corrosione risulta sovrastimato dal modello di circa 50 mV. È possibile che la differenza sia determinata da una variazione del valore di i_0 del ferro (Eq. 91 pag. 71). In questo caso è opportuna l'introduzione di una relazione per definire la dipendenza della corrente di scambio del ferro da pH e concentrazione di CO_2 , come quella considerata da altri modelli di letteratura [50].

La pendenza della curva caratteristica anodica sperimentale risulta simile a quella prevista ad una pressione parziale di CO_2 di 1 bar e leggermente inferiore a 0.6 bar. Risulta tuttavia più opportuno adottare, al diminuire della pressione parziale di CO_2 , un valore di 80 mV/decade (Fig. 48), poiché una sovrastima della sovratensione anodica può portare l'intersezione delle curve caratteristiche da condizioni di densità di corrente limite in condizioni di sovratensione di attivazione (Fig. 45), determinando una sottostima eccessiva della velocità di corrosione. Tale valore di b_a è abbastanza in accordo sia con i dati di letteratura che con i modelli per la previsione della velocità di corrosione da CO_2 .

Si ha inoltre una notevole differenza tra curve sperimentali e quelle ottenute tramite le equazioni descritte per bassi valori di potenziale. La curva caratteristica catodica della dissociazione dell'acqua mostra, almeno inizialmente, la pendenza attesa di 120 mV/decade, ma risulta spostata verso potenziali meno nobili di quelli previsti in base al modello. Si osserva una variazione della pendenza della curva caratteristica a bassi valori del potenziale, in accordo con precedenti lavori [75]. L'effetto potrebbe tuttavia essere legato alla valutazione della caduta ohmica.

L'effetto della pressione parziale di anidride carbonica è mostrato nelle Fig. 50 e Fig. 51. Un incremento della pressione parziale determina, in base alla legge di Henry, un aumento dell'anidride carbonica disciolta in soluzione e di conseguenza un aumento della concentrazione dell'acido carbonico e una diminuzione del pH (Par. 2.3.4 e Appendice C). Si produce una modesta variazione delle sovratensioni di attivazione, ma un netto incremento delle correnti limite di idrogeno e di acido carbonico. L'effetto osservato nelle prove, riprodotto anche dal modello, è in accordo ai dati di letteratura riguardanti l'azione della pressione parziale di CO₂ [95, 97].

I risultati previsti dal modello sono stati confrontati con alcuni tra i principali modelli di letteratura sviluppati per la previsione della velocità di corrosione da anidride carbonica, dato che le condizioni ambientali sono in questo caso molto simili. Sono stati presi in considerazione il modello empirico di deWaard e Milliams [95], lo standard Norsok [83] ed il modello di Nešić et al. [29]. Un confronto tra i modelli, applicati a misure ottenute su campo tramite prove di resistenza di polarizzazione, presso gli impianti di produzione di energia geotermica di Enel a Larderello (PI), è riportato in Fig. 52 [116]. Alla luce di quanto emerso dai risultati delle prove potenziodinamiche in acque contenenti CO₂, si è considerata una pendenza della curva caratteristica anodica di 80 mV/decade, anziché di 120 mV/decade. Le acque presenti in questo impianto, di composizione prevalentemente solfatica, sono caratterizzate da una pressione parziale di CO₂ compresa tra 0.18 e 0.34, una concentrazione di ossigeno variabile tra circa 0.02 e 1 ppm ed una temperatura di circa 40-50°C, con pressione totale e velocità di flusso variabili. Alcuni dei parametri sono stati variati utilizzando una linea derivata da quella principale, in modo da ottenere ampi intervalli di condizioni ambientali e fluidodinamiche, e consentire una migliore valutazione dei loro effetti sulla velocità di corrosione.

Il modello proposto è in grado di fornire una buona previsione della velocità di corrosione, con dati in accordo con gli altri modelli di letteratura. Insieme all'altro modello meccanicistico utilizzato (Nešić et al.), è in grado di rispondere meglio alle variazioni dei parametri ambientali e

di flusso, in particolare quando l'attacco della corrosione da CO_2 si somma alla corrosione da ossigeno.

La maggior variazione rispetto ai dati ottenuti a lungo termine, ovvero dopo formazione della scaglia di prodotti di corrosione sulla superficie metallica, sottolinea l'importanza dell'estensione della modellazione anche alle condizioni di formazione e crescita di un deposito, più o meno protettivo, sulle pareti degli impianti in acciaio al carbonio.

L'applicazione del modello a questi dati di campo ha permesso inoltre di valutare con una buona approssimazione anche condizioni non ancora esaminate durante le prove di laboratorio, come la presenza contemporanea sia di anidride carbonica che di ossigeno in quantità superiore a quella delle prove potenziodinamiche di questo lavoro. Attraverso le relazioni utilizzate per il modello è infatti possibile valutare entrambi i contributi (Fig. 53) [117]. La velocità di corrosione aumenta al crescere della concentrazione di ossigeno, perché aumenta la densità di corrente limite di ossigeno, stimata mediante le equazioni che la legano ai numeri adimensionali, in particolare la relazione di Berger e Hau (Par. 2.2.4). Il contributo della corrosione da CO_2 può essere in questo caso considerato come differenza tra la velocità di corrosione complessiva e il contributo dovuto all'ossigeno, in base alla teoria di Wagner e Traud alla base del modello.

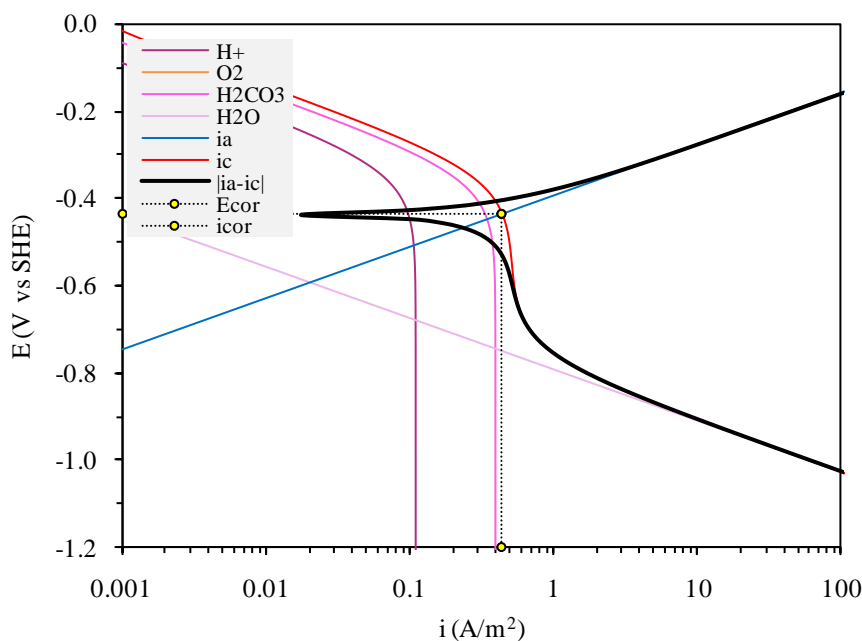


Fig. 45: esempio di valutazione delle curve caratteristiche anodiche e catodiche in condizioni di acqua contenente CO_2 , in base al modello descritto in questo lavoro

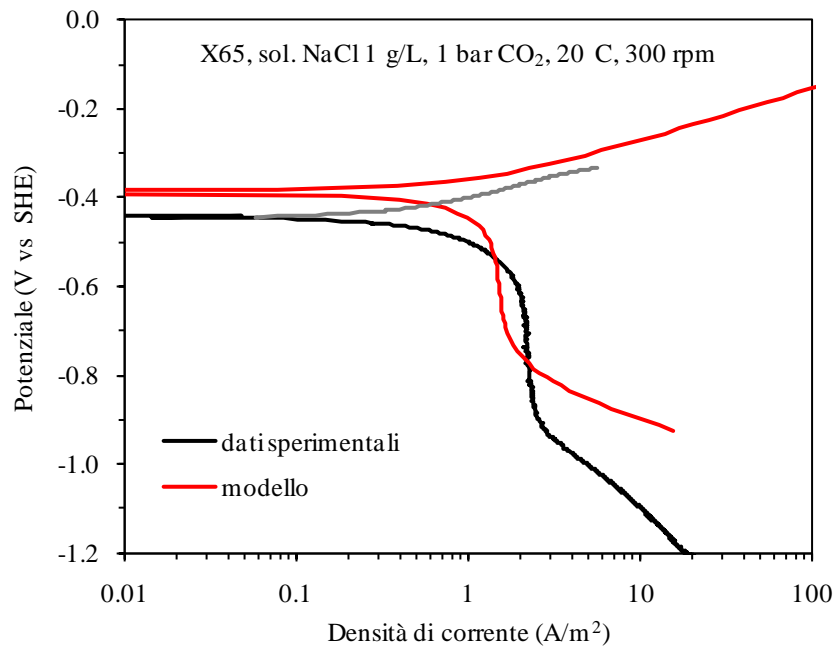


Fig. 46: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl con pressione parziale di CO₂ paria a 1 bar, velocità di rotazione 300 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°38, 42 Tab. 6)

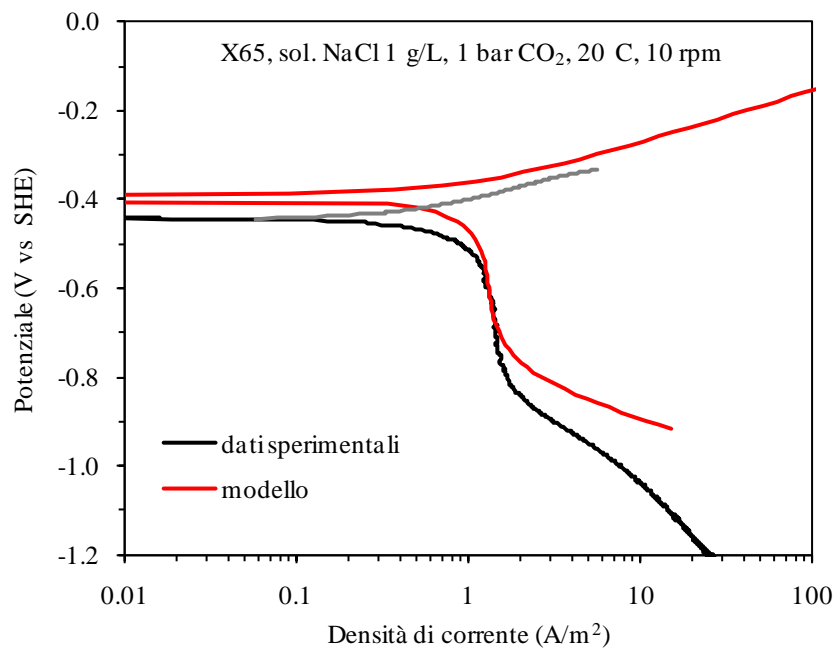


Fig. 47: confronto tra curve caratteristiche ottenute dal modello e tramite prove potenziodinamiche su acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl con pressione parziale di CO₂ paria a 1 bar, velocità di rotazione 10 rpm per la polarizzazione catodica (prove n°41, 42 Tab. 6)

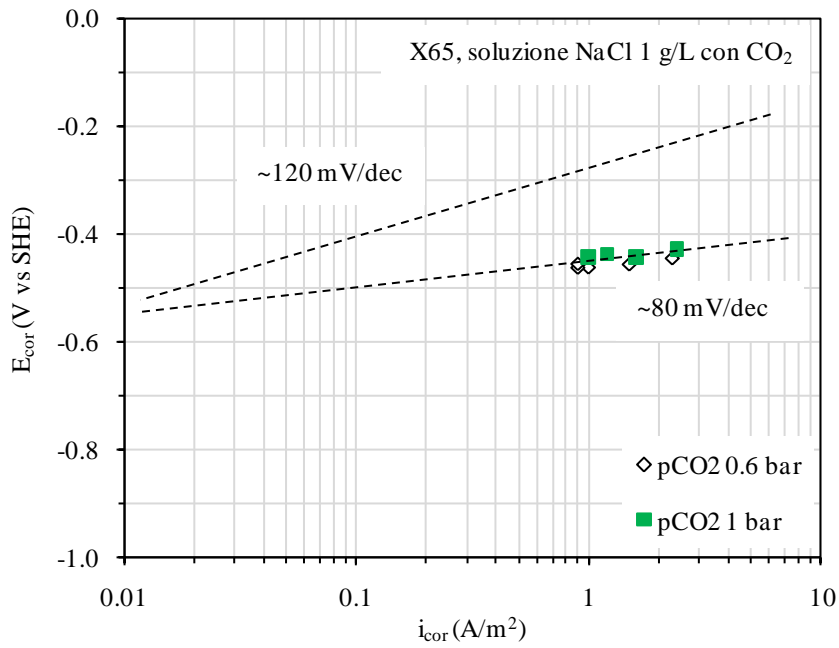


Fig. 48: valutazione della pendenza della caratteristica anodica tramite i punti i_{cor} , E_{cor} in acque contenenti anidride carbonica

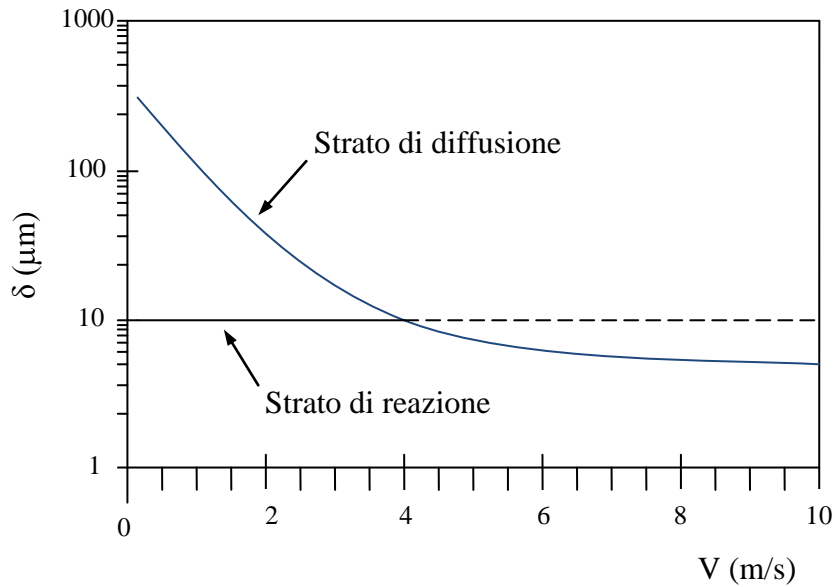


Fig. 49: spessore dello strato di reazione e dello strato di diffusione in funzione della velocità di flusso a 20°C, 1 bar p(CO₂), diametro tubazione 0.1 m [58]

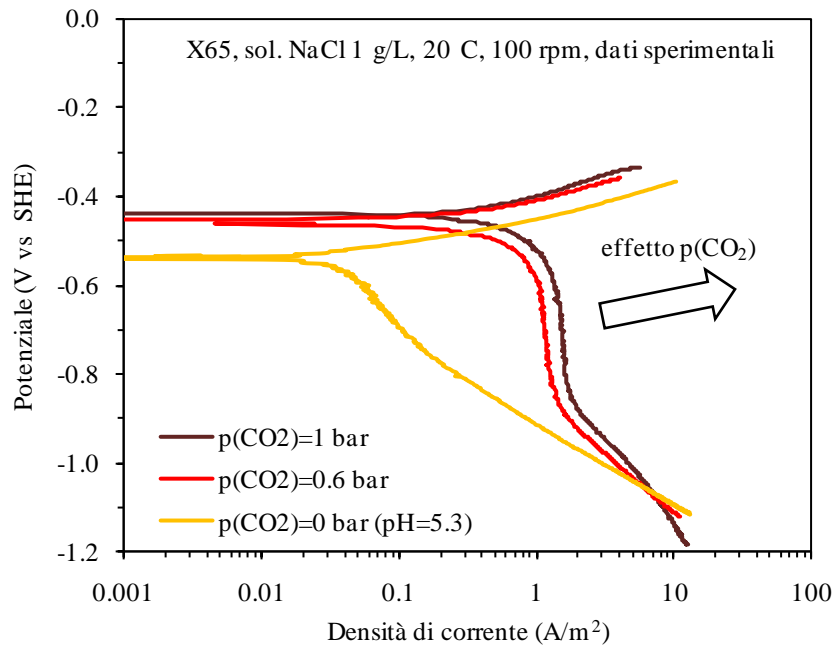


Fig. 50: effetto della pressione parziale di anidride carbonica sulle curve caratteristiche dell'acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl, velocità di rotazione polarizzazioni catodiche 100 rpm (prove n°15, 18, 39, 42, 45, 48 Tab. 6)

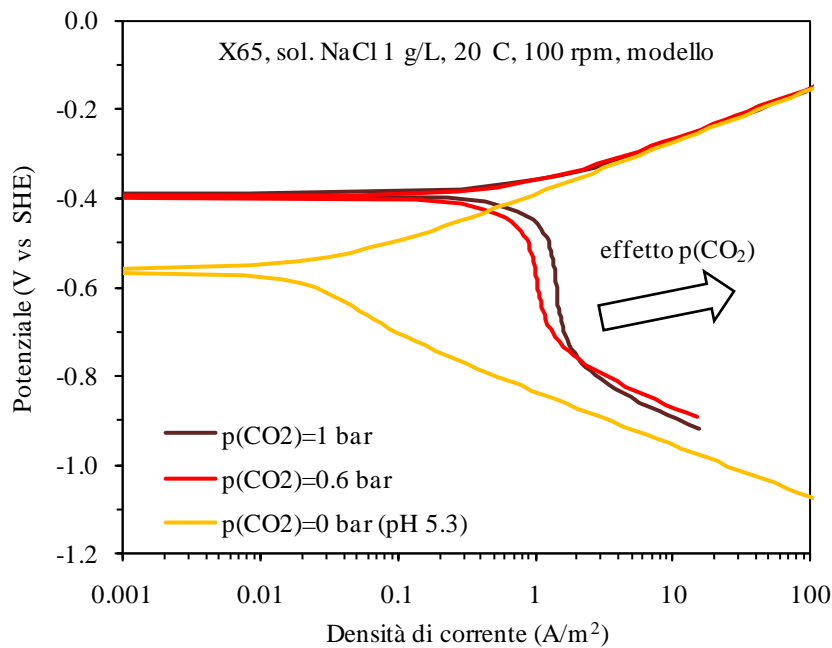


Fig. 51 effetto della pressione parziale di anidride carbonica sulle curve caratteristiche dell'acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl (modello)

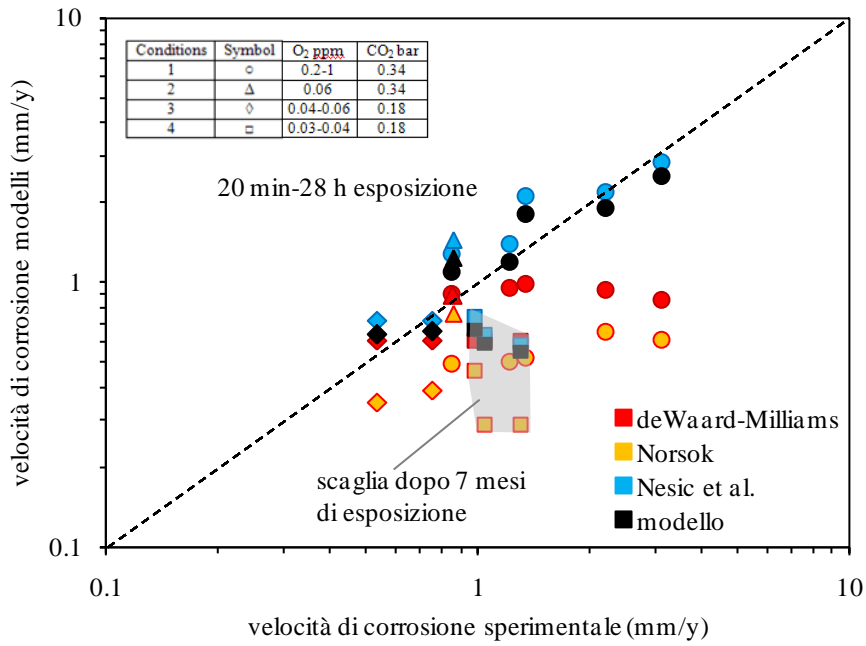


Fig. 52: modello applicato a dati sperimentali ottenuti in campo tramite prove di resistenza di polarizzazione in acque contenenti CO₂, e confronto con altri modelli di letteratura [116]

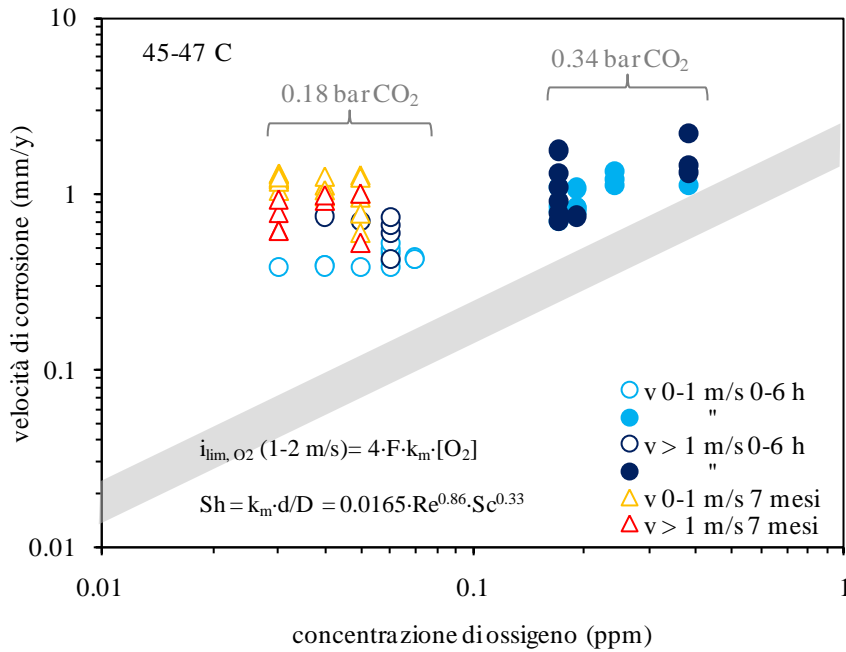


Fig. 53: contributi della densità di corrente limite di ossigeno e della corrosione da CO₂, valutati attraverso le relazioni utilizzate per il modello, alla velocità di corrosione di un acquedotto per il trasporto di acqua geotermica [117]

7.1.6 Effetto della velocità di flusso

La velocità di flusso, in condizioni di assenza di scaglie sulla superficie dell'acciaio, produce un aumento della velocità di corrosione perché sostiene i fenomeni convettivi ed il trasporto di massa in soluzione (si veda la dipendenza dalla velocità delle grandezze descritte nel Par. 2.2.3).

La variazione prodotta sulle curve caratteristiche in acqua aerata, con un aumento della densità di corrente limite di ossigeno all'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo, è illustrata in Fig. 54. Si osserva anche una variazione del potenziale di libera corrosione in funzione della velocità: questo è dovuto al fatto che la curva caratteristica dell'ossigeno, interseca via via la curva caratteristica anodica del ferro verso punti a maggior densità di corrente e di potenziale. Il comportamento è discretamente riprodotto utilizzando le relazioni descritte per il modello di previsione della velocità di corrosione (Fig. 55).

Per le prove relative agli ambienti contenenti anidride carbonica, come detto, il meccanismo è diverso dal trasporto di massa dell'ossigeno (Par. 2.3.4). In questo intervallo di velocità, lo spessore dello strato di diffusione è molto più grande di quello di reazione (Fig. 49, Par. 2.3.4 e Appendice D), quindi è predominante la velocità di idratazione dell'anidride carbonica e le velocità di corrosione sono simili. Al variare della velocità di rotazione, si ha una modesta variazione per effetto della densità di corrente limite dell'idrogenione.

Il potenziale di libera corrosione, in questo tipo di acque, non subisce variazioni significative, poiché si hanno condizioni come quella presentata in Fig. 45, in cui sono rilevanti sia la sovratensione di attivazione che la polarizzazione di concentrazione, e quindi uno spostamento verso destra delle curve catodiche non comporta uno spostamento rilevante verso potenziali maggiori dell'intersezione con la curva caratteristica anodica.

L'effetto della velocità di flusso può essere valutato in termini di numero adimensionale di Reynolds (Re) e al variare del regime di moto, anche in prospettiva di un'estensione dei risultati di laboratorio a condizioni differenti.

La Fig. 58 mostra la variazione della velocità di corrosione, nelle prove condotte in acque aerate al variare della temperatura, valutata tramite le prove potenziodinamiche e tramite le equazioni del modello al variare di Re . L'effetto della temperatura è discusso nel Par. 7.1.7. Si conferma la tendenza già osservata ad un aumento della velocità di corrosione all'aumentare della velocità di flusso. In questa condizione la velocità di corrosione è determinata dalla corrente limite di ossigeno, quindi si ha una dipendenza di quest'ultima dal numero di Reynolds tramite il numero di Sherwood e il coefficiente di trasporto di massa (Par. 2.2.3). La legge di potenza che lega le grandezze è espressa dall'andamento lineare delle curve ricavate dal modello nel diagramma

bilogarithmico. Le curve forniscono una buona approssimazione dei risultati sperimentali. Si può notare come lo scarto tra risultati e previsione incrementi al diminuire del numero di Reynolds. Questo può essere attribuito al fatto di aver utilizzato, per la descrizione del trasporto di massa, equazioni valide a rigore in regime turbolento, come l'equazione di Eisenberg. L'estrapolazione a condizioni di moto in regime di transizione o laminare ($Re < 200$) comporta di conseguenza un maggiore errore nel calcolo della velocità di corrosione quando questa è in condizioni di corrente limite di ossigeno. L'impiego di relazioni diverse, come quella proposta da Silverman [125], valida per numeri di Reynolds più bassi, o di relazioni appositamente definite per il regime di moto laminare è da valutare, anche se, in ogni caso, nelle condizioni reali delle tubazioni, si ha nella maggior parte delle situazioni un regime di tipo turbolento.

I grafici in Fig. 59 e Fig. 60, relativi alle acque deaerate e a quelle contenenti significative pressioni parziali di anidride carbonica, mostrano anche in questi casi un leggero aumento della velocità di corrosione all'aumentare della velocità del flusso. L'effetto è nel primo caso determinato dalla quantità di ossigeno presente, seppur contenuta. In queste condizioni, una variazione anche modesta della concentrazione può risultare significativa. L'effetto in acque contenenti CO_2 è, come visto, più complesso. La densità di corrente limite dell'acido carbonico, non varia in questo intervallo di velocità, mentre si ha un effetto sulla densità di corrente limite dell'idrogenione. Inoltre, in questo caso è possibile che il valore di concentrazione dell'ossigeno rilevato dall'ossimetro sia sottostimato, poiché la calibrazione è stata eseguita nella soluzione senza gorgogliamento del gas. Considerando infatti nel modello valori di concentrazione dell'ossigeno superiori (Fig. 61) i dati previsti sono più simili a quelli ottenuti dalle prove potenziodinamiche.

L'effetto sullo sforzo di taglio è discusso, insieme a quello della temperatura, nel Par. 7.1.7.

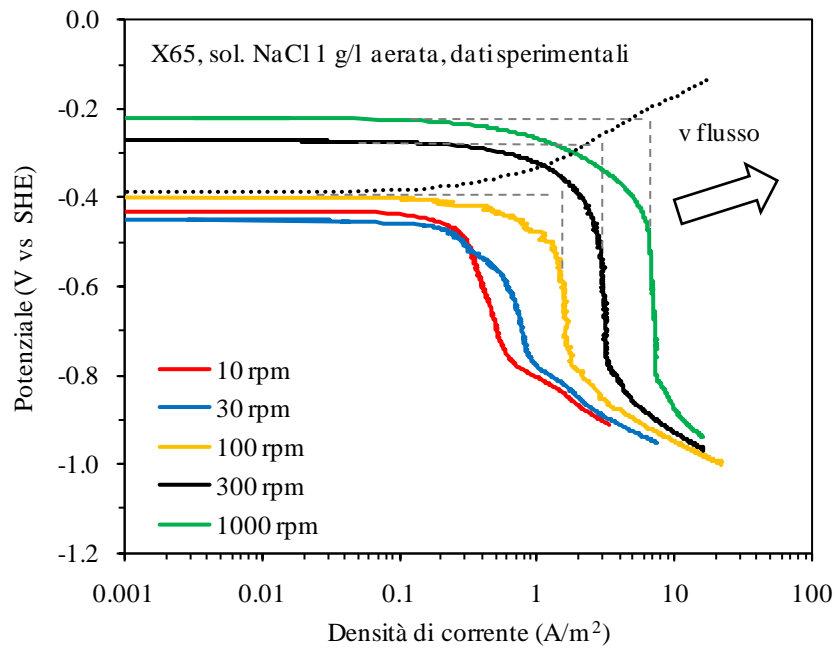


Fig. 54: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'ossigeno (prove n° 70-74 e n°6 Tab. 6)

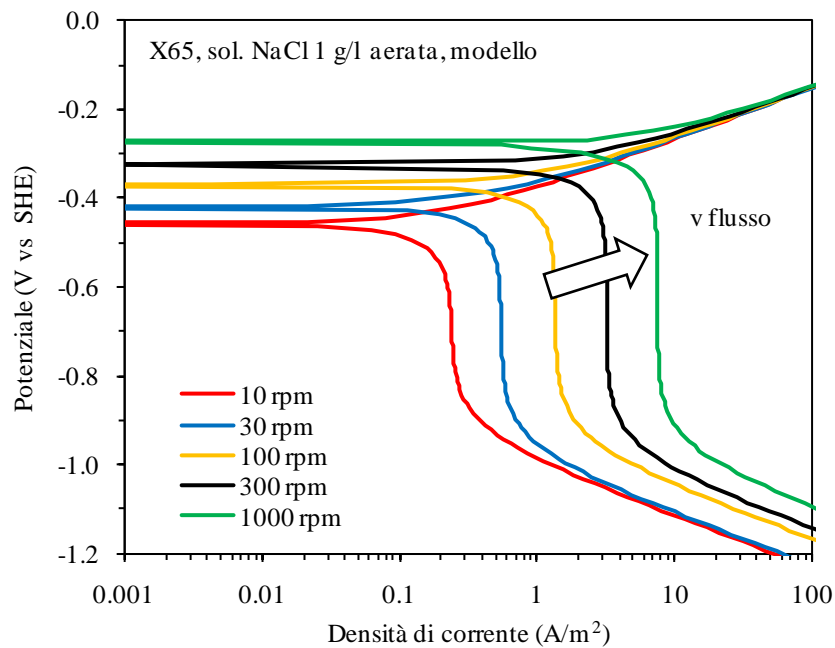


Fig. 55: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'ossigeno, sulla base delle equazioni del modello

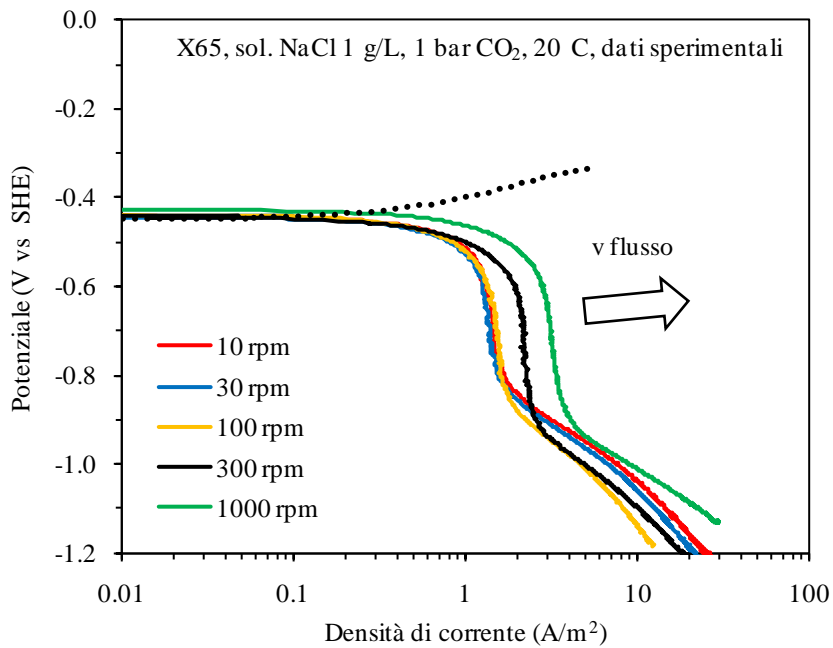


Fig. 56: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'acido carbonico (prove n° 38-41 Tab. 6)

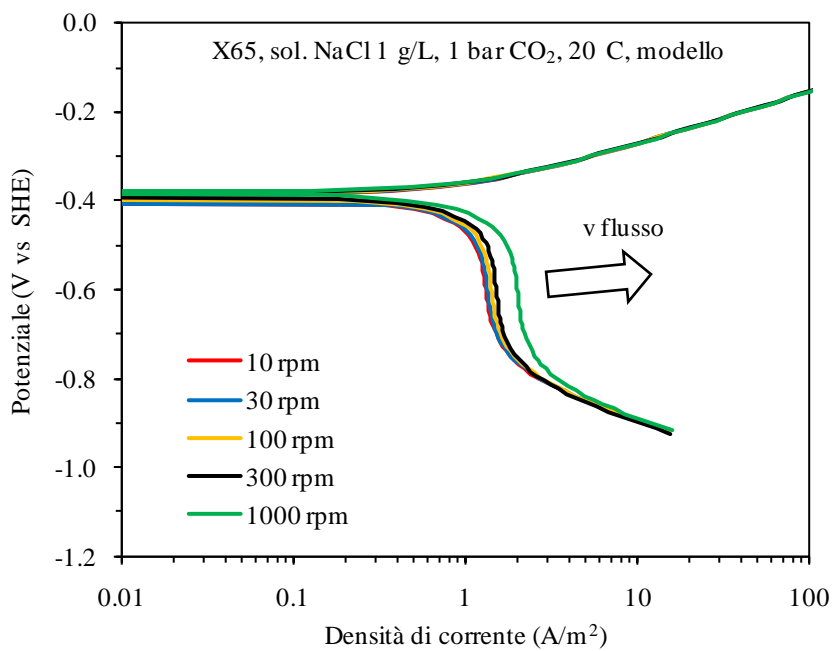


Fig. 57: effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sulla densità di corrente limite dell'acido carbonico, sulla base delle equazioni del modello

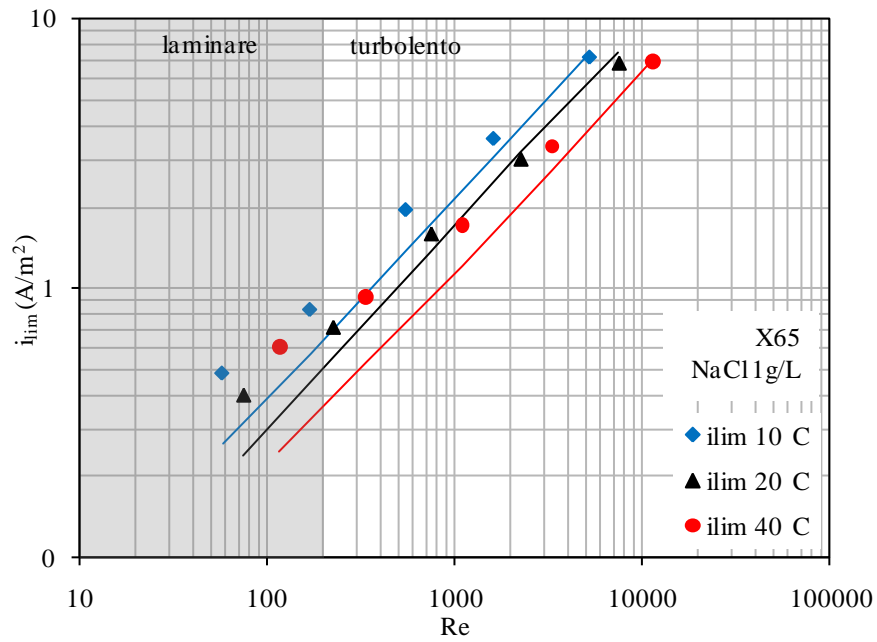


Fig. 58: densità di corrente limite di ossigeno sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds e della temperatura (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L aerata)

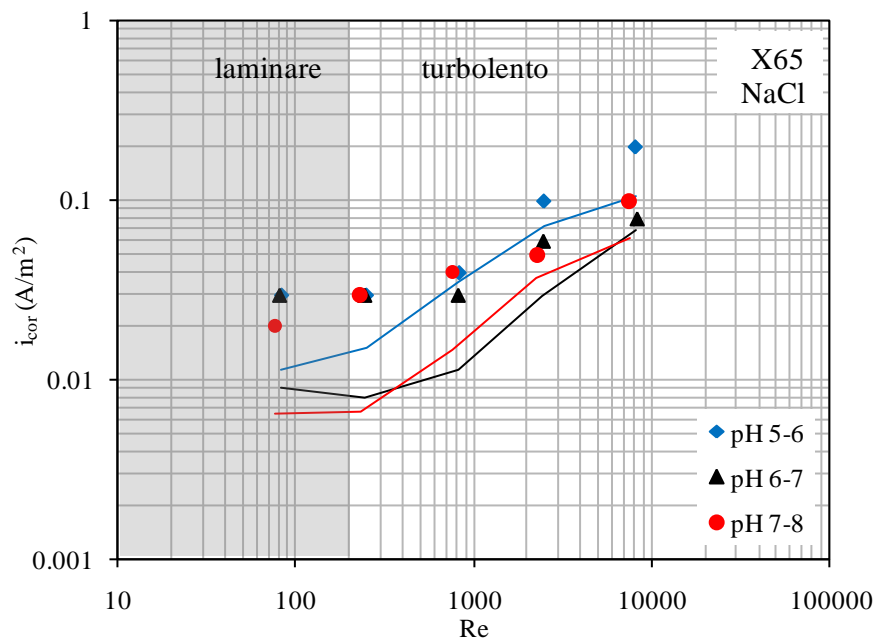


Fig. 59: densità di corrente limite di ossigeno sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds e della temperatura (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L deaerata)

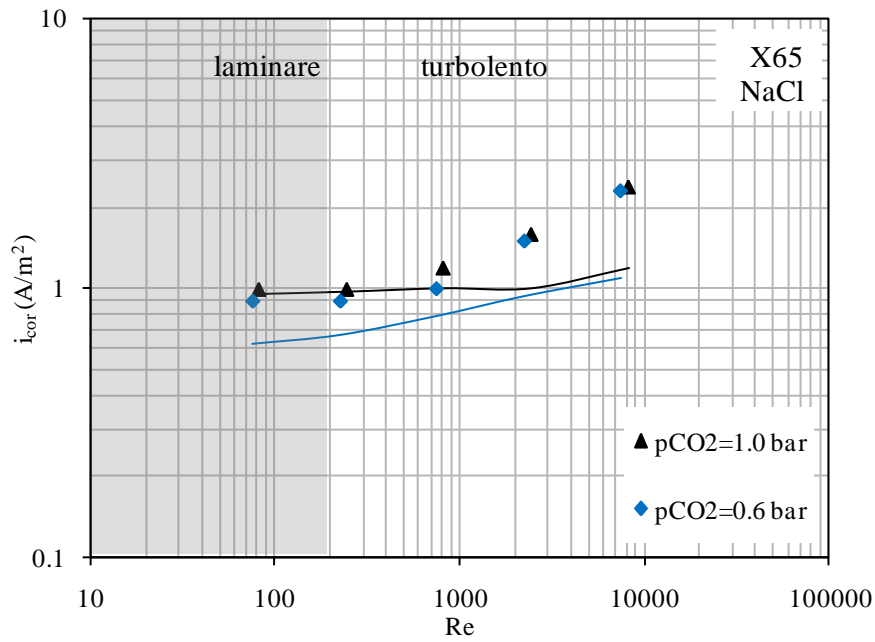


Fig. 60: densità di corrente di corrosione sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L ad elevata pressione parziale di CO₂)

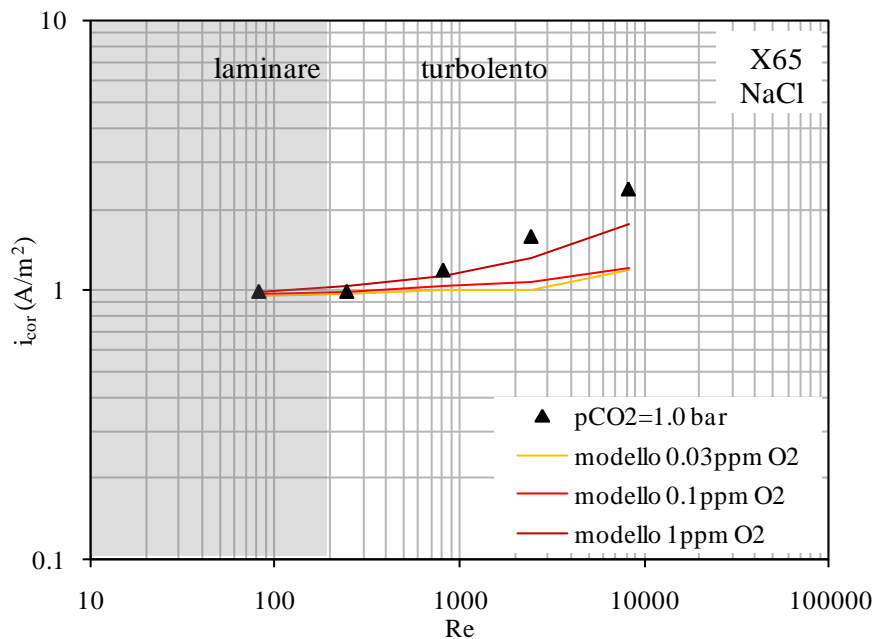


Fig. 61: andamento dei dati sperimentali (punti) e dei valori previsti dal modello al variare della concentrazione di ossigeno (acciaio X65, soluzione NaCl 1g/L a pressione parziale di CO₂ di 1 bar)

7.1.7 Effetto della temperatura

L'effetto della temperatura sulla velocità di corrosione è molto complesso. Dalla temperatura dipendono infatti sia la cinetica delle reazioni coinvolte, con un effetto sulle grandezze descritte nelle leggi di Tafel (i_0 , b_a , b_c , Par. 2.2.2), che i fenomeni di trasporto, con la dipendenza della concentrazione (solubilità) e del coefficiente di diffusione delle specie da un lato (Par. 2.2.3), e delle proprietà fisiche dell'acqua come densità e viscosità dall'altro (Appendice A). L'effetto è stato valutato attraverso le prove sperimentali eseguite in acqua aerata, sia con soluzioni di cloruro di sodio che di solfato di sodio, a circa 10, 20 e 40°C.

Come descritto nel Par. 2.3.1, al crescere della temperatura aumenta il valore del coefficiente di diffusione dell'ossigeno, ma diminuisce la sua solubilità in acqua. Queste due effetti si bilanciano e non si osservano, in generale, variazioni significative della velocità di corrosione, determinata, nel caso di acqua aerata, proprio dalla densità di corrente limite di ossigeno (Fig. 62, Fig. 63). I risultati del modello si discostano maggiormente, come già visto, per basse velocità di rotazione dell'elettrodo, per cui l'estrapolazione di dati ottenuti con relazioni valide in regime di moto turbolento (numero di Sherwood, eq. di Eisenberg) può risultare poco efficace. A basse velocità potrebbe essere inoltre influente l'agitazione della soluzione prodotta dall'aerazione forzata con il gorgogliatore, con una turbolenza maggiore di quella prevista in base alla velocità di rotazione dell'elettrodo.

Tenendo conto della solubilità alle diverse temperature, in base al modello, è atteso, nell'intervallo esaminato, un leggero aumento della velocità di corrosione all'aumentare della temperatura (Fig. 64). Il diverso andamento riscontrato per i dati sperimentali è interpretabile in funzione delle effettive concentrazioni di ossigeno misurate, riportate in Tab. 6, leggermente diverse rispetto a quelle previste alle differenti temperature dai dati di letteratura. Nelle prove si è inoltre osservata una variazione anche di altri parametri come il pH, che potrebbe essere legata alla diversa solubilità della CO₂ in acqua e quindi una diversa concentrazione dell'acido carbonico prodotto dall'idratazione della CO₂ stessa.

Nella Fig. 58, si osserva invece una diminuzione, a parità di condizioni di flusso, cioè di numero di Reynolds Re , della velocità di corrosione al crescere della temperatura da 10 a 40°C. L'effetto dominante è quello della concentrazione, mentre è meno significativa la variazione del coefficiente di diffusione. I risultati ottenuti con il modello sono in linea con quelli sperimentali. Il confronto in termini di Re , ovvero al variare del regime fluidodinamico, tiene conto anche della variazione della densità e della viscosità dell'acqua al variare della temperatura.

Il confronto delle curve di polarizzazione, a parità di velocità di rotazione, è mostrato in Fig. 65 e Fig. 66. Le curve risultano piuttosto simili, e l'errore nella valutazione attraverso il modello può risentire delle condizioni specifiche di ogni prova. Ad esempio, la notevole differenza del tratto finale in Fig. 66 può essere attribuita all'elevato valore del pH misurato nella prova a 10°C.

In Fig. 66 è evidente anche l'effetto della temperatura sulla curva caratteristica anodica del ferro: mentre la variazione della pendenza b_a , legata all'Eq. 17 (pag. 49), è trascurabile, l'effetto sulla corrente di scambio descritto dall'Eq. 15 (pag. 48) determina uno spostamento della curva verso potenziali più nobili al diminuire della temperatura. I dati sperimentali in Fig. 67 sono in accordo con questo andamento del potenziale, tuttavia mostrano un andamento delle pendenze opposto a quello atteso per la proporzionalità diretta tra b_a e temperatura (Eq. 17, pag. 49), anche se la differenza è modesta. L'andamento al variare della temperatura delle sovratensioni sembra in questo caso seguire quello delle cadute ohmiche, con una maggior resistività delle soluzioni a basse temperature. Potrebbe quindi risentire di una sottostima, seppur contenuta, proprio della caduta ohmica misurata all'inizio delle prove.

Si confermano le osservazioni relative al potenziale di libera corrosione nelle acque aerate (Par. 7.1.3). Anche per le prove a 10 e 40°C, i potenziali sono spesso superiori a quelli attesi.

Per quanto riguarda lo sforzo di taglio esercitato sulla superficie metallica, calcolato secondo le relazioni descritte nel Cap. 6, si osserva un aumento dello shear stress al diminuire della temperatura (Fig. 68). Lo sforzo di taglio è quindi maggiore, a parità di condizioni fluidodinamiche, ovvero a pari numero di Reynolds, nelle condizioni in cui il fluido è maggiormente denso e viscoso. Al variare di Re , il valore dello sforzo di taglio varia fino a tre ordini di grandezza, con sforzi nell'ordine del pascal nelle condizioni di massima velocità esaminate.

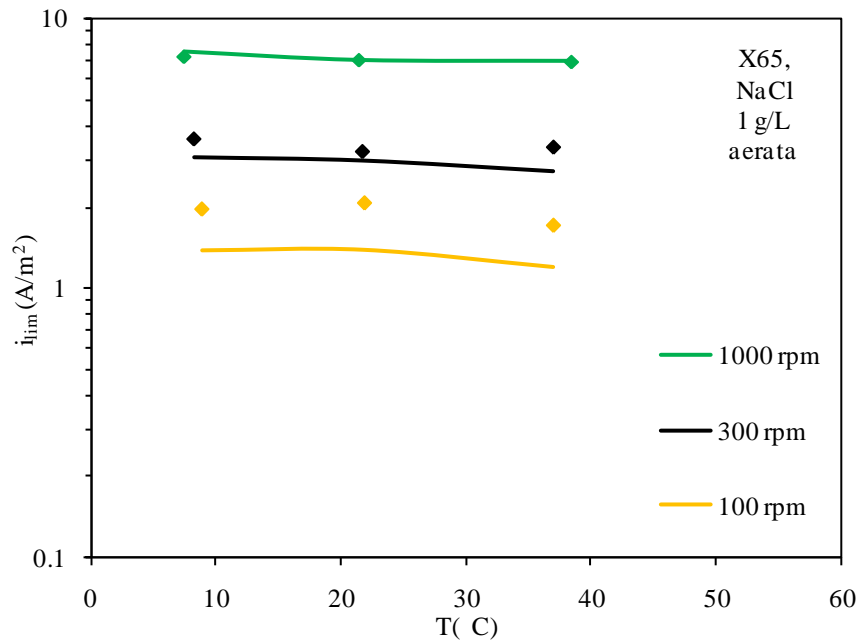


Fig. 62: effetto della temperatura sulla densità di corrente limite di ossigeno in soluzione 1 g/L NaCl aerata, in regime turbolento completamente sviluppato (punti: dati sperimentali; linee: valori ottenuti in base al modello utilizzando i parametri effettivi di prova)

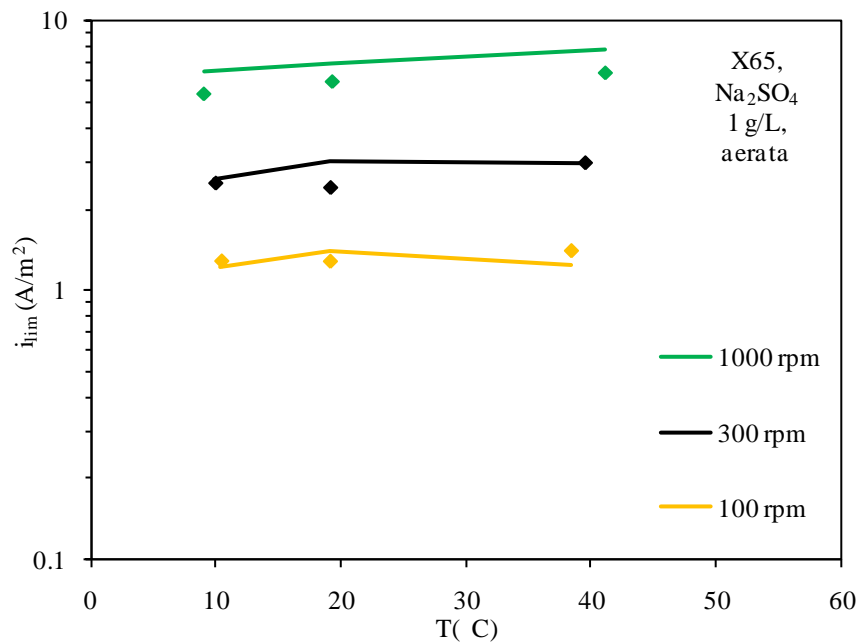


Fig. 63: effetto della temperatura sulla densità di corrente limite di ossigeno in soluzione 1 g/L Na₂SO₄ aerata, in regime turbolento completamente sviluppato (punti: dati sperimentali; linee: valori ottenuti in base al modello utilizzando i parametri effettivi di prova)

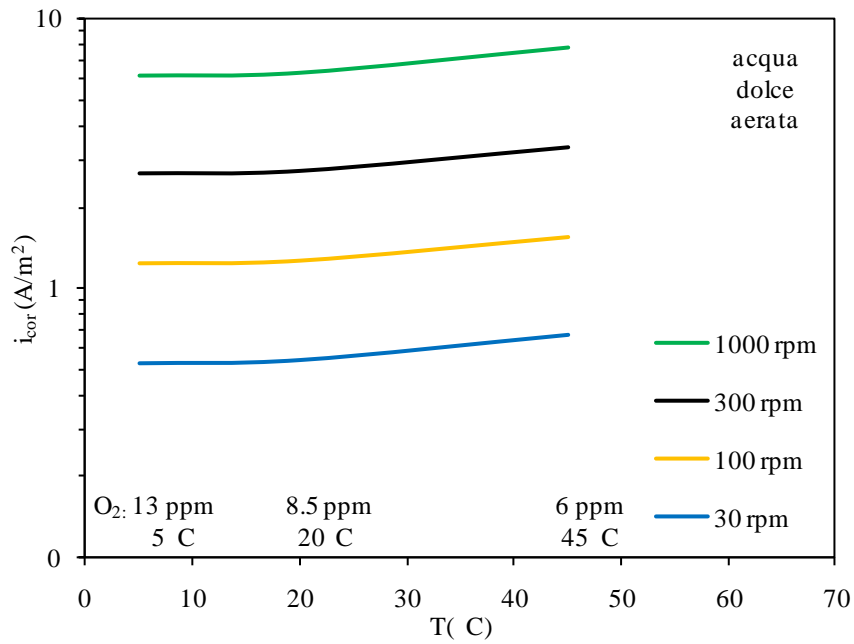


Fig. 64: effetto della temperatura sulla densità di corrente limite di ossigeno, calcolata in base al modello nelle condizioni: 5°C, 13 ppm O_2 ; 20°C, 8.5 ppm O_2 ; 45°C, 6 ppm O_2 (pH=7 costante)

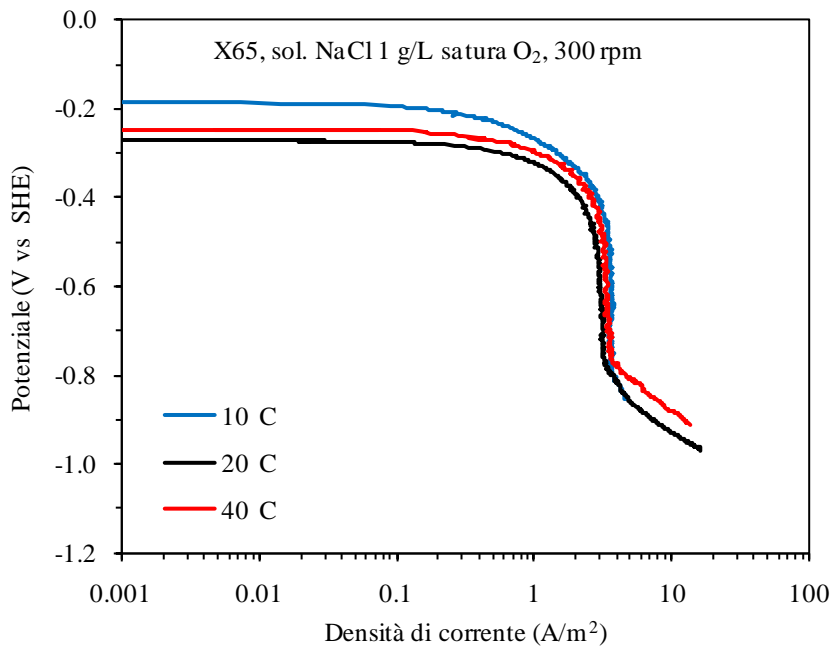


Fig. 65: effetto della temperatura sulle curve caratteristiche catodiche dell'acciaio X65 in acqua aerata, 1 g/L NaCl, 300 rpm (dati sperimentali, prove n° 8, 32, 71 Tab. 6)

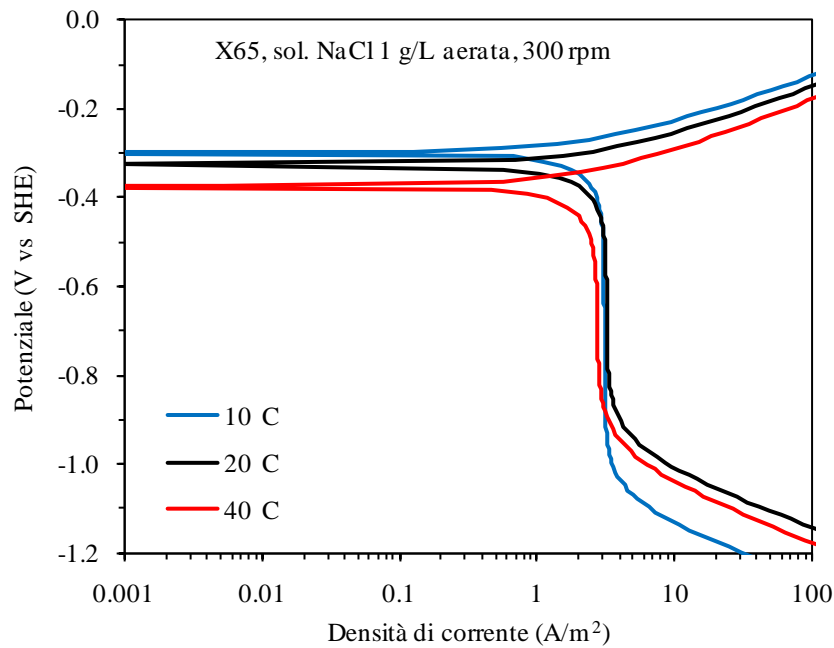


Fig. 66: effetto della temperatura sulle curve caratteristiche catodiche dell'acciaio X65 in acqua aerata, 1 g/L NaCl, 300 rpm (modello)

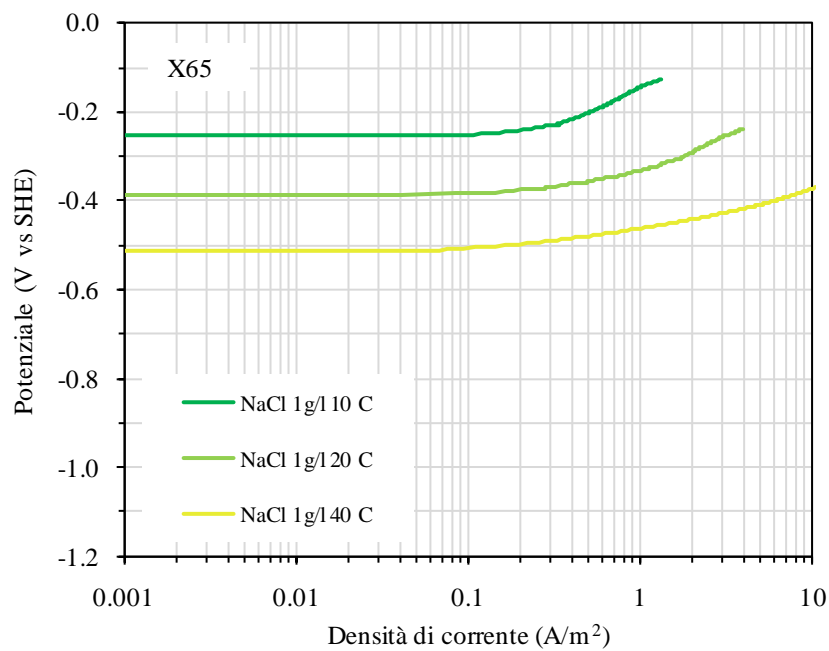


Fig. 67: effetto della temperatura sulla curva caratteristica anodica dell'acciaio X65 in soluzione 1 g/L NaCl aerata (prove n° 6, 12, 36 Tab. 6)

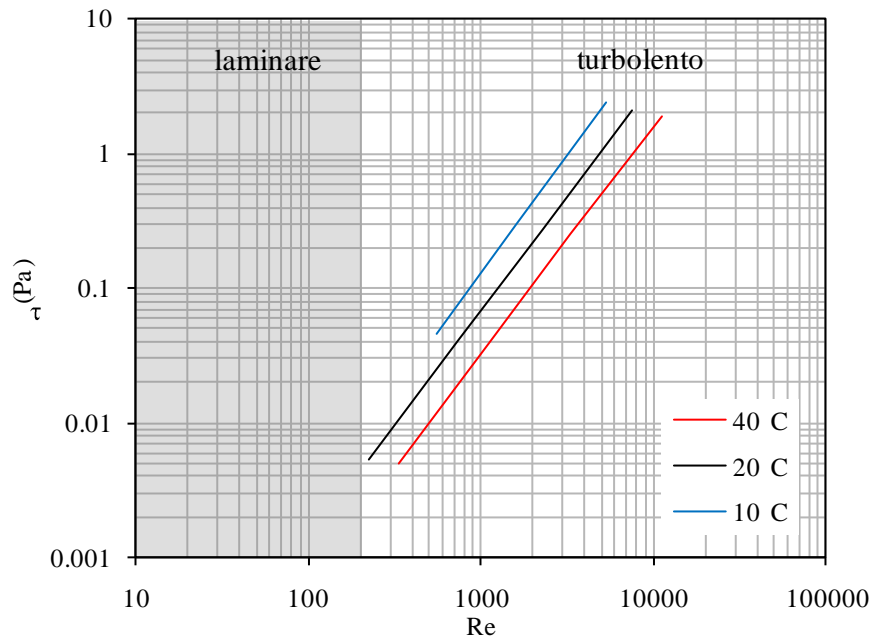


Fig. 68: effetto della velocità di flusso, espressa come numero di Reynolds, e della temperatura, sullo sforzo di taglio sulla superficie metallica, determinato in base al modello

7.1.8 *Effetto del pH*

Al variare del pH è atteso un effetto sul potenziale di equilibrio dell'idrogeno e della riduzione dell'acqua, di cui queste grandezze sono funzione (Par. 2.3.2).

La Fig. 69 mostra la curva caratteristica catodica ottenuta in soluzioni deaerate a diverso pH. In ambiente neutro e debolmente alcalino le curve sono quasi coincidenti. La curva sperimentale a pH debolmente acido è spostata verso potenziali meno nobili. L'effetto previsto dal modello prevede invece un abbassamento delle curve verso valori più negativi al crescere del pH, avendo considerato la pressione parziale di idrogeno uguale e unitaria, per render conto dello sviluppo dell'idrogeno gassoso (Fig. 70). Questa differenza potrebbe essere legata ad una diversa condizione superficiale al variare del pH. La valutazione delle curve caratteristiche secondo il modello si è rivelata maggiormente critica per valori di pH elevati. In queste condizioni si è osservato uno scostamento superiore (Fig. 43).

La Fig. 71 mostra le curve caratteristiche anodiche sperimentali. I pH effettivi delle prove a pH nominali di 5-6 e 6-7 sono in realtà pressoché coincidenti, e le due curve corrispondono. La curva ottenuta a pH 9 si discosta leggermente dalle precedenti, tuttavia vi potrebbe essere un effetto della maggiore concentrazione di ossigeno (0.12 ppm), ed una possibile formazione di ossidi superficiali (Fig. 38), dato che l'ambiente è alcalino. La pendenza di queste curve risulta

comunque inferiore a quella adottata per il modello, ed è pari a circa 60-80 mV/decade (Par. 7.1.4).

Grise e Saldanha riportano un effetto del pH sulla velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio in acqua dolce, già descritto da Kirby [136]. Il tenore di ossigeno è superiore a quello delle prove considerate in questo paragrafo (prove n°13-30 Tab. 6). L'andamento osservato è però analogo, e conferma un effetto contenuto del pH sulla velocità di corrosione quando il pH è compreso tra 6 e 8, con un aumento al di sotto di pH 5 e una leggera diminuzione a partire da pH 9. L'andamento previsto dal modello è abbastanza simile.

L'intervallo può essere considerato rappresentativo delle acque potabili (Tab. 1). Variazioni più significative sono attese per acque dolci a pH molto bassi o molto elevati, condizioni che raramente si possono verificare se non per alterazione o inquinamento delle acque stesse. I dati delle prove potenziodinamiche eseguite sono compresi tra circa pH 5-9. L'andamento della velocità di corrosione al variare del pH nell'intervallo 4-9 è stato confermato anche da prove preliminari eseguite inizialmente, ma non riportate in questo lavoro.

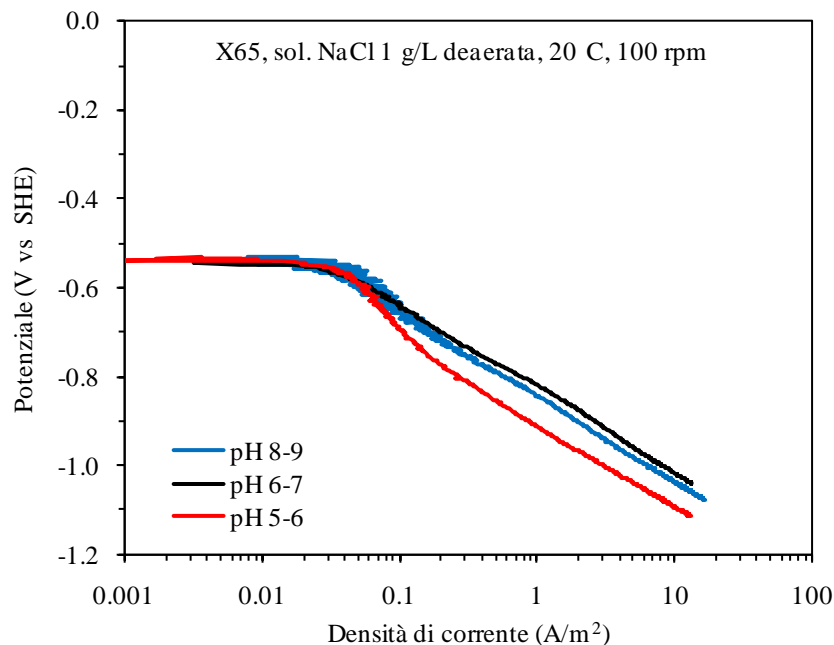


Fig. 69: effetto del pH e della pressione parziale di idrogeno sulle curve caratteristiche catodiche (prove n° 15, 21, 27 Tab. 6)

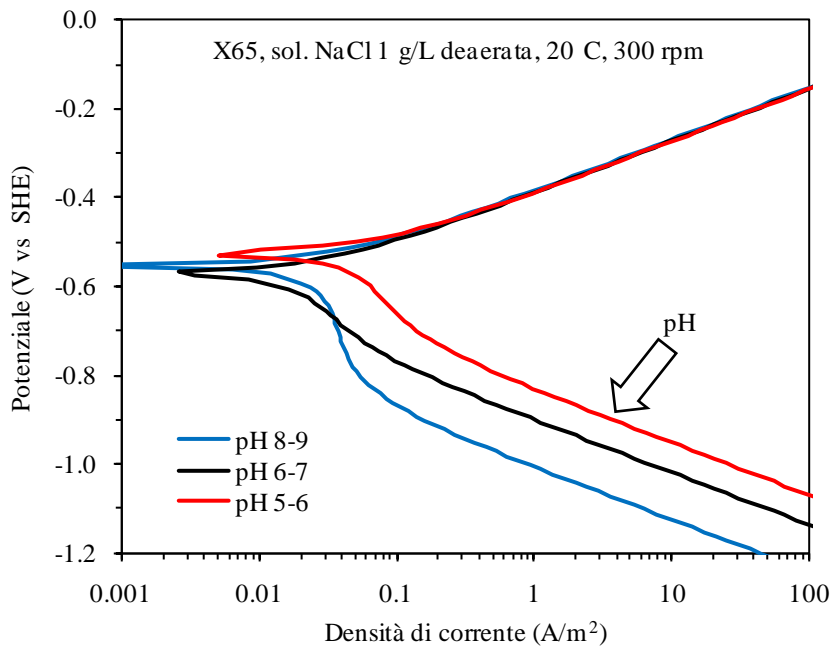


Fig. 70: effetto del pH sulle curve caratteristiche catodiche, in base al modello (prove n° 15, 21, 27 Tab. 6)

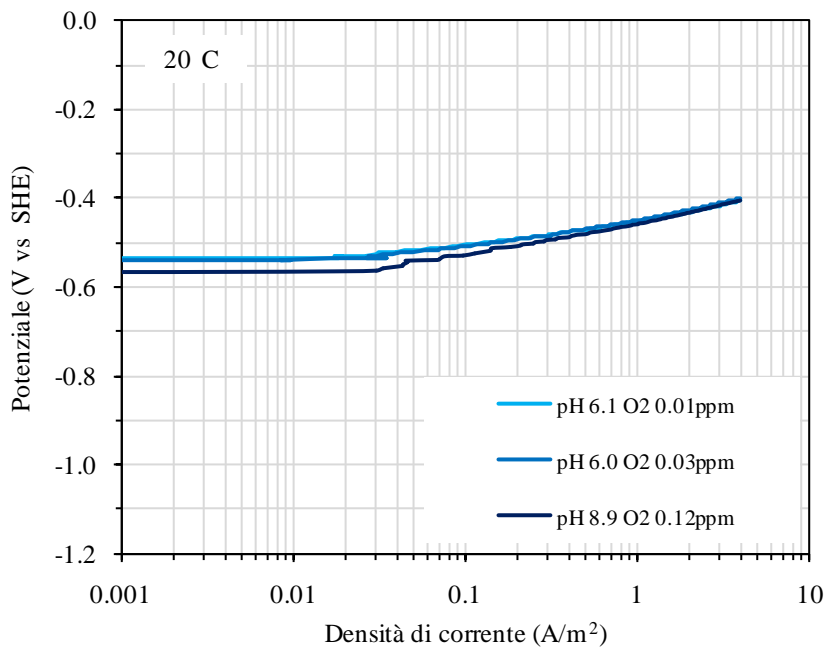


Fig. 71: curve caratteristiche anodiche sperimentali a pH 6 e 9 (prove n° 18, 24, 30 Tab. 6)

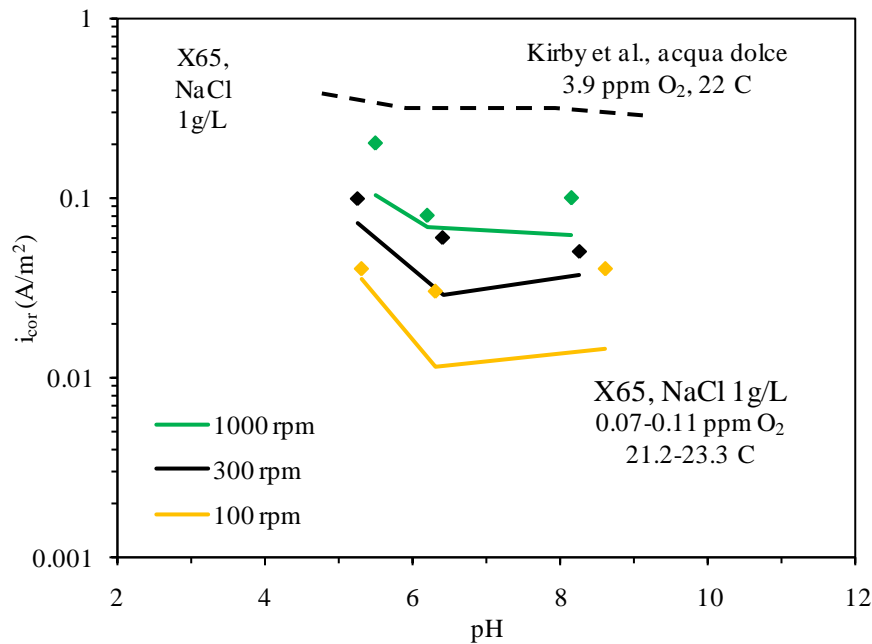


Fig. 72: effetto del pH sulla velocità di corrosione in acque dolci a diversa concentrazione di ossigeno (prove n°13-30 Tab. 6, Kirby in Grise et al. [136])

7.1.9 *Effetto di cloruri e solfati*

Il tipo di anioni presenti nelle acque dolci può influire sui processi di corrosione, intervenendo nelle reazioni coinvolte. Cloruri e solfati sono di solito presenti in quantità apprezzabili nella maggior parte delle acque dolci. Al variare della concentrazione, il loro effetto può risultare diverso [101].

In base ai meccanismi descritti per la reazione anodica di ossidazione del ferro (Par. 2.3.5), la presenza di cloruri o di solfati dovrebbe determinare una diversa sovratensione anodica. In condizioni di densità di corrente limite di ossigeno, ovvero in acque aerate neutre o alcaline, la velocità di corrosione non dipende dalla sovratensione anodica ma solo dalla densità di corrente limite stessa. La Fig. 73 mostra i risultati delle prove effettuate in soluzioni di cloruro di sodio e di solfato di sodio aerate, a differenti temperature. Le velocità di corrosione in ambiente contenente solfati sono, nella maggior parte dei casi, poco inferiori a quelle ottenute nella corrispondente soluzione con cloruri. La Fig. 74, analoga alla Fig. 58, mostra come si abbia comunque una buona approssimazione dei risultati da parte del modello. In questo caso i risultati sperimentali sono coincidenti o poco inferiori rispetto a quelli previsti, in condizioni di moto turbolento, dove sono valide le equazioni utilizzate per la descrizione del trasporto di massa. Dato che il modello in entrambi i casi tiene conto dell'effettiva concentrazione di ossigeno

misurata, si può escludere un effetto diverso dei due sali sulla solubilità dell'ossigeno nell'acqua, e di conseguenza sulla velocità di corrosione.

L'effetto dei due anioni potrebbe essere legato al loro adsorbimento sulla superficie metallica. Alcuni autori sostengono che vi sia un processo competitivo tra ioni Cl^- , SO_4^{2-} e OH^- sulla superficie metallica. Aleksanyan et al. ritengono che gli ioni solfato siano maggiormente attivi nell'adsorbimento [101]. Questo può avere un effetto sul grado di ricoprimento della superficie, e di conseguenza sulla densità di corrente di scambio i_0 del ferro, come già ipotizzato ad esempio da Anderko et al. nel loro modello per la corrosione generalizzata in soluzioni refrigeranti contenenti alogenuri [30]. Anche la sovratensione anodica può esserne influenzata, portando a velocità di corrosione differenti.

È stata riscontrata una variazione nelle curve caratteristiche anodiche ottenute nelle due soluzioni, in condizioni di pH vicino alla neutralità e saturazione di ossigeno (Fig. 76). La pendenza della curva ottenuta nella soluzione contenente cloruri è più elevata di quella della soluzione contenente solfati, in accordo ad Asakura e Nobe [71]. Tuttavia le pendenze risultano maggiori di quelle riportate dal lavoro (40 e 80 mV/decade rispettivamente per solfati e cloruri). I dati ottenuti in soluzione con cloruri confermano i risultati di Vukovic [73], di cui si è adottato il meccanismo di dissoluzione del ferro in ambienti contenenti cloruri. Il modello è perciò in grado di riprodurre la pendenza della curva caratteristica anodica in soluzione con cloruri, ma mostra risultati molto diversi per la pendenza della retta di Tafel anodica in soluzione con solfati. In acqua aerata, dove è dominante l'effetto della densità di corrente limite di ossigeno, i risultati ottenuti attraverso il modello sono comunque soddisfacenti (Fig. 75). In queste condizioni, la pendenza della curva caratteristica anodica non ha influenza sulla velocità di corrosione.

Tale variazione potrebbe essere significativa in condizioni in cui il processo di corrosione non è determinato dalla corrente limite, ma la densità di corrente di corrosione dipende dalla sovratensione di attivazione. Condizioni di questo tipo si possono talvolta verificare nelle acque contenenti CO_2 [116].

La pendenza in acqua solfatica, a pH pari a circa 6-7, appare diversa sia da quella prevista dal meccanismo BDD (30-40 mV/decade) [51] che da quella di Vukovic. È quindi possibile che possa aver luogo un meccanismo di dissoluzione del ferro differente o che la sovratensione sia influenzata dal diverso adsorbimento in superficie degli anioni.

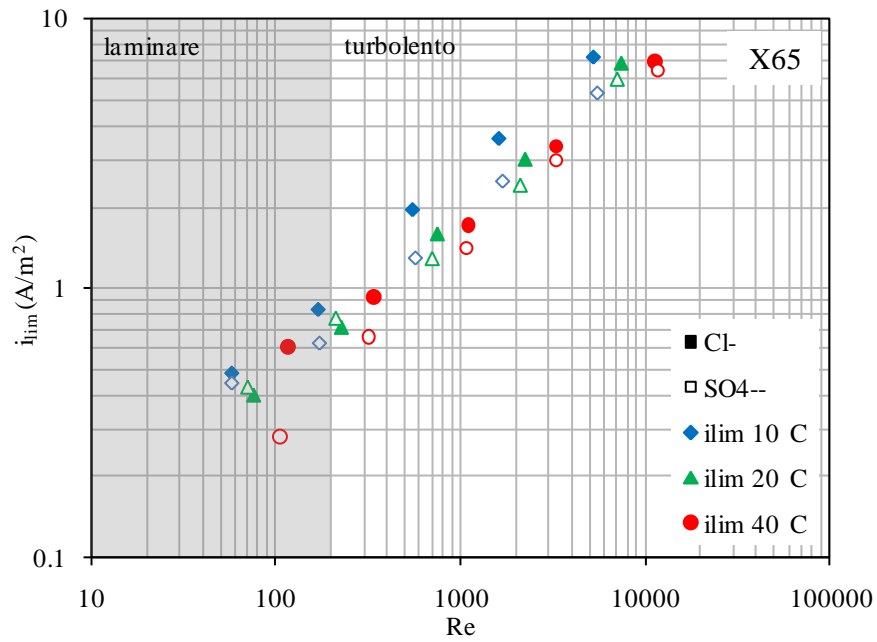


Fig. 73: effetto dei cloruri e dei solfati sulla densità di corrente limite di ossigeno (prove eseguite in soluzione 1 g/L NaCl e in soluzione 1 g/L Na₂SO₄)

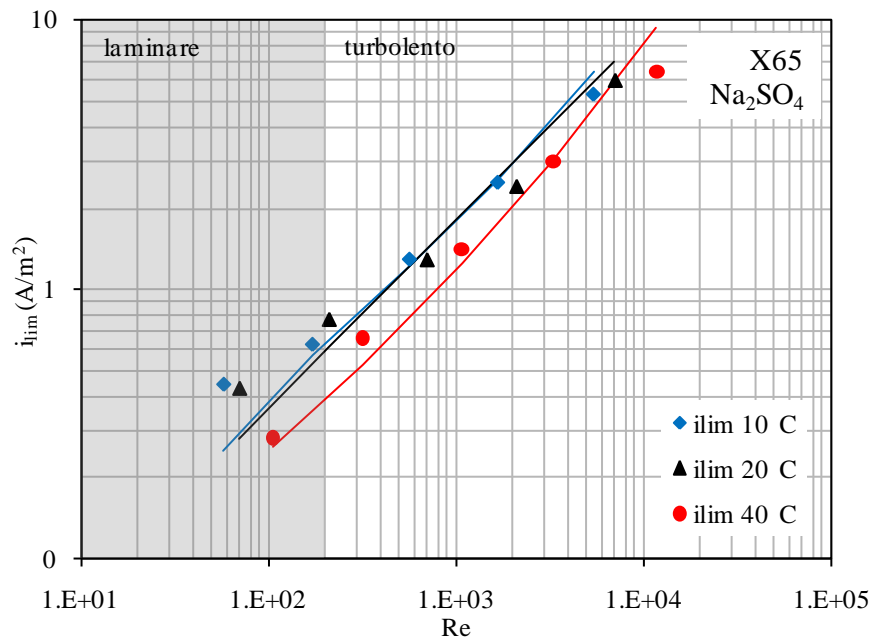


Fig. 74: densità di corrente limite di ossigeno sperimentali (punti) e calcolate in base alle formule utilizzate nel modello (linee) in funzione del numero di Reynolds e della temperatura (acciaio X65, soluzione Na₂SO₄ 1g/L aerata)

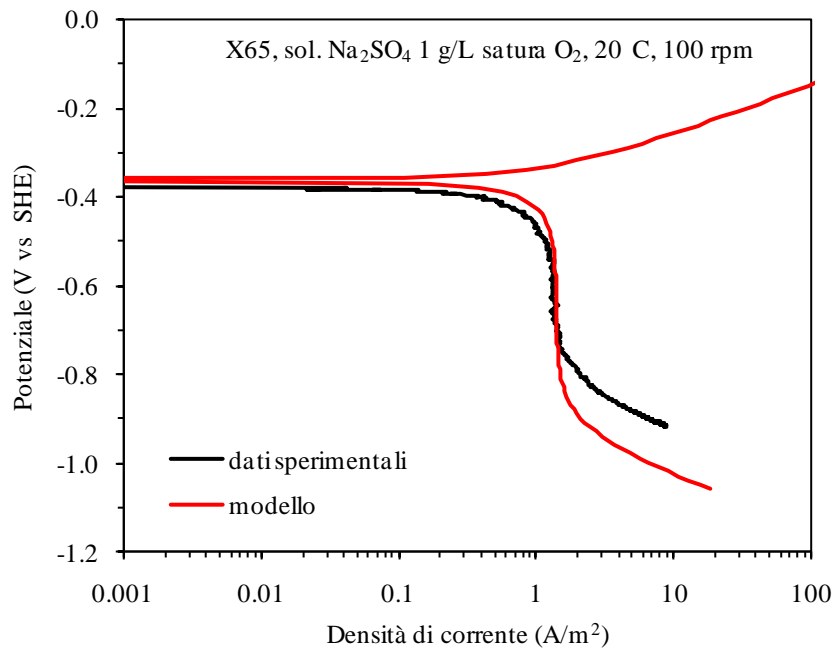


Fig. 75: confronto tra dati sperimentali e modello in acqua solfatica (prove n° 57, 60 Tab. 6)

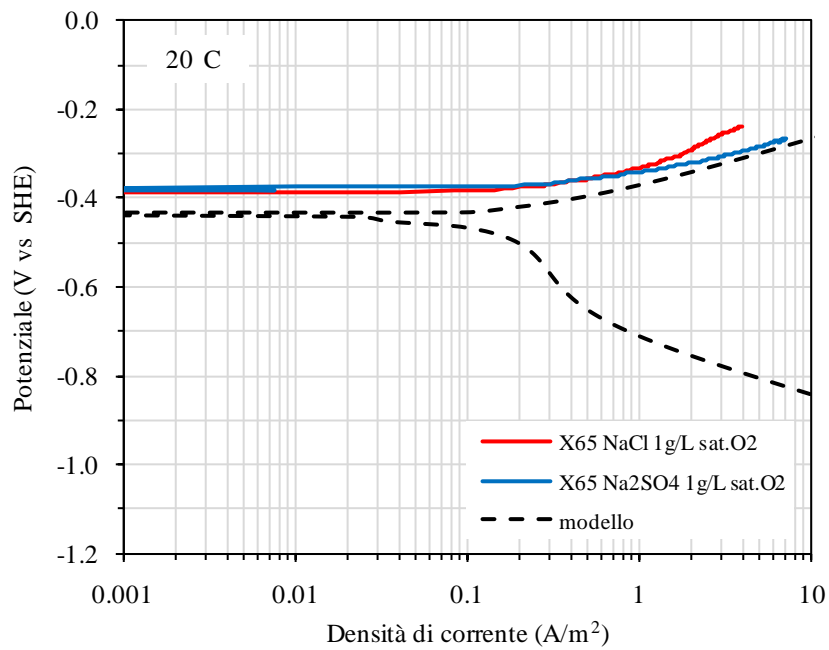


Fig. 76: confronto tra le curve caratteristiche anodiche in soluzione di NaCl e Na₂SO₄ (1 g/L, prove n° 6, 60 Tab. 6) e curva prevista sulla base del modello

7.1.10 Effetto del tipo di acciaio

Un confronto tra i risultati ottenuti in acqua neutra aerata con l'acciaio ferritico-perlitico X65 e con l'acciaio sorbitico X80 è riportata in Fig. 77. Le curve caratteristiche anodiche dei due materiali sono pressoché coincidenti. Pur avendo microstrutture molto differenti (Par. 5.1), la velocità di corrosione non varia significativamente nei due casi. Anche il potenziale di libera corrosione risulta molto simile. Le composizioni dei due acciai sono piuttosto simili (Tab. 3, pag. 90).

Il confronto tra i risultati ottenuti per un acciaio X65 ed un acciaio strutturale St52, riportato nel Par. 2.4, mostra al contrario una differenza significativa. In quel caso tuttavia, anche se entrambi i materiali hanno una microstruttura ferritico-perlitica, la composizione chimica è maggiormente diversa, soprattutto per contenuto di carbonio e cromo [29]. In accordo a Kim et al. [135], la velocità di corrosione è inferiore per l'acciaio St52 che possiede un tenore di cromo più che doppio rispetto a quello dell'acciaio X65 utilizzato.

Utilizzando materiali diversi da questi è atteso un effetto degli elementi di lega, in particolare proprio del cromo.

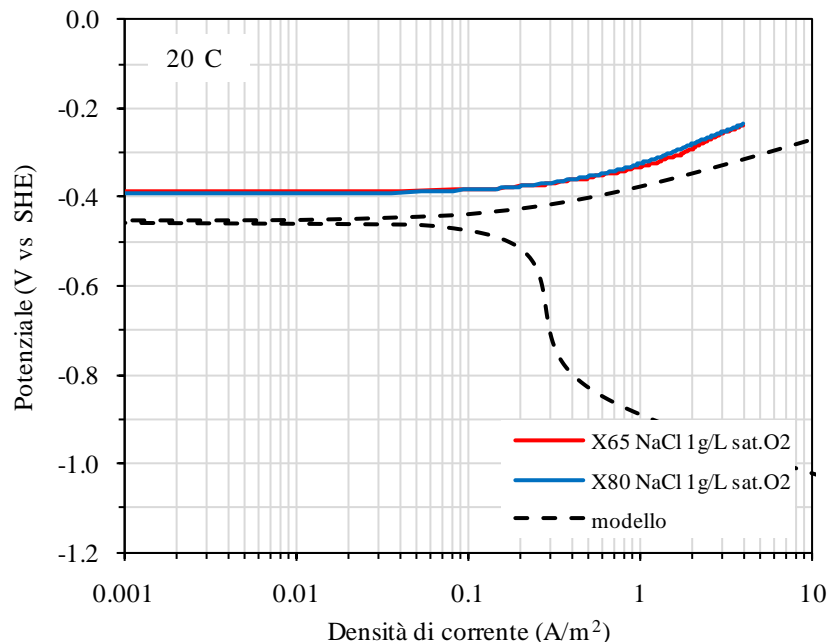


Fig. 77: confronto tra le curve caratteristiche anodiche dell'acciaio X65 e dell'acciaio X80 (prove n°6, 69 Tab. 6)

7.1.11 Quadro complessivo

La Tab. 10 riassume i risultati ottenuti tramite il modello, confrontandoli con i valori della velocità di corrosione e del potenziale di libera corrosione rilevati nelle prove potenziodinamiche. Le condizioni ambientali e fluidodinamiche sono riportate nella Tab. 6 del Par. 7.1.1. I dati sono inoltre presentati nella Fig. 78, dove sono suddivisi in base alla tipologia di ambiente (acque aerate, deaerate, acque contenenti anidride carbonica). Nel grafico sono riportati sia i dati relativi a condizioni di flusso laminare (simboli vuoti) che turbolento (simboli pieni).

Le velocità di corrosione previste dal modello sono, in generale, abbastanza simili ai dati sperimentali, in particolare per le acque aerate. Anche nelle condizioni di maggior scostamento, i valori si mantengono nell'ordine di grandezza dei valori ottenuti tramite le prove.

Una maggior differenza tra dati e modello si ha, come già detto nel Par. 7.1.5., per le acque aerate in condizioni di elevata velocità di flusso. Anche alcuni risultati ottenuti in ambiente deaerato, a velocità di corrosione molto basse, mostrano una certa variazione.

Come atteso, l'estrapolazione a condizioni di flusso laminare, dove non sono a stretto rigore valide le relazioni utilizzate per descrivere il trasporto di massa, incrementa lo scarto.

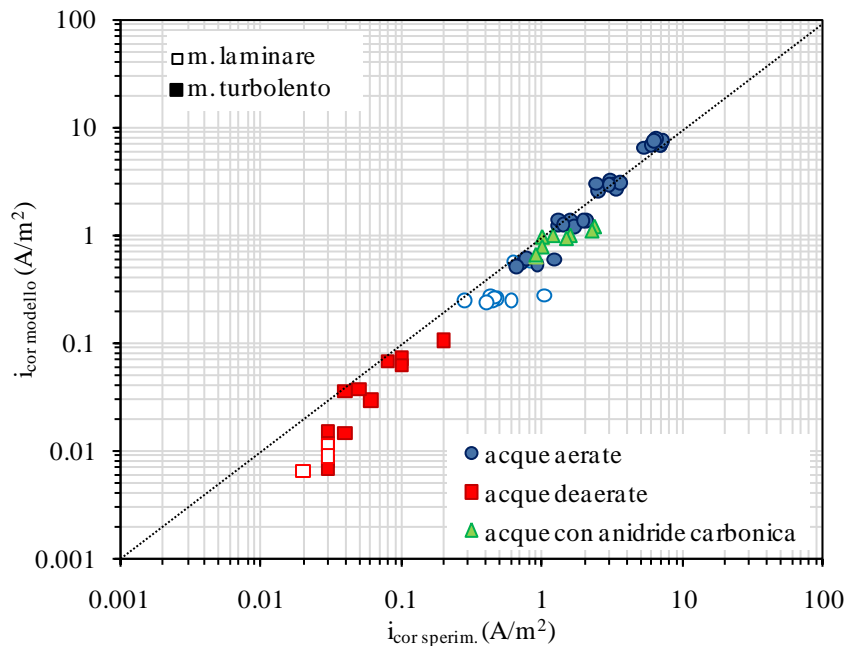


Fig. 78: confronto tra risultati sperimentali delle prove potenziodinamiche e valori previsti in base al modello

Tab. 10: confronto tra i risultati delle prove elettrochimiche e quelli ottenuti con il modello

n°	sperimentali		modello		n°	sperimentali		modello	
	E _{cor} (mV vs SHE)	i _{cor} (A/m ²)	E _{cor} (mV vs SHE)	i _{cor} (A/m ²)		E _{cor} (mV vs SHE)	i _{cor} (A/m ²)	E _{cor} (mV vs SHE)	i _{cor} (A/m ²)
1	-209	7.0	-287	7.0	38	-444	1.6	-387	1.0
2	-218	3.2	-330	3.0	39	-437	1.2	-389	1.0
3	-221	2.1	-370	1.4	40	-443	1.0	-391	9.7·10 ⁻¹
4	-233	1.2	-413	6.0·10 ⁻¹	41	-443	1.0	-392	9.5·10 ⁻¹
5	-322	1.0	-452	2.8·10 ⁻¹	43	-445	2.3	-378	1.1
7	-217	6.9	-326	7.0	44	-457	1.5	-387	9.4·10 ⁻¹
8	-249	3.4	-372	2.7	45	-463	1.0	-396	7.9·10 ⁻¹
9	-290	1.7	-417	1.2	46	-464	9.0·10 ⁻¹	-404	6.7·10 ⁻¹
10	-284	9.3·10 ⁻¹	-463	5.3·10 ⁻¹	47	-456	9.0·10 ⁻¹	-409	6.2·10 ⁻¹
11	-430	6.1·10 ⁻¹	-509	2.5·10 ⁻¹	49	-198	5.4	-262	6.5
13	-501	2.0·10 ⁻¹	-504	1.0·10 ⁻¹	50	-282	2.5	-309	2.6
14	-524	1.0·10 ⁻¹	-526	7.2·10 ⁻²	51	-335	1.3	-347	1.2
15	-539	4.0·10 ⁻²	-562	3.6·10 ⁻²	52	-367	6.2·10 ⁻¹	-385	5.7·10 ⁻¹
16	-541	3.0·10 ⁻²	-606	1.5·10 ⁻²	53	-367	4.4·10 ⁻¹	-426	2.5·10 ⁻¹
17	-550	3.0·10 ⁻²	-621	1.1·10 ⁻²	55	-260	6.0	-282	7.0
19	-538	8.0·10 ⁻²	-528	6.8·10 ⁻²	56	-333	2.4	-324	3.0
20	-504	6.0·10 ⁻²	-570	2.9·10 ⁻²	57	-384	1.3	-362	1.4
21	-546	3.0·10 ⁻²	-619	1.1·10 ⁻²	58	-369	7.8·10 ⁻¹	-405	6.0·10 ⁻¹
22	-552	3.0·10 ⁻²	-637	8.0·10 ⁻³	59	-410	4.3·10 ⁻¹	-445	2.8·10 ⁻¹
23	-554	3.0·10 ⁻²	-631	9.0·10 ⁻³	61	-299	6.4	-326	7.9
25	-515	1.0·10 ⁻¹	-526	6.2·10 ⁻²	62	-343	3.0	-374	3.0
26	-502	5.0·10 ⁻²	-553	3.7·10 ⁻²	63	-387	1.4	-418	1.2
27	-543	4.0·10 ⁻²	-601	1.5·10 ⁻²	64	-435	6.6·10 ⁻¹	-463	5.2·10 ⁻¹
28	-547	3.0·10 ⁻²	-641	6.7·10 ⁻³	65	-494	2.8·10 ⁻¹	-503	2.5·10 ⁻¹
29	-529	2.0·10 ⁻²	-644	6.4·10 ⁻³	67	-175	6.3	-279	7.6
31	-169	7.3	-251	7.6	68	-331	4.6·10 ⁻¹	-449	2.7·10 ⁻¹
32	-183	3.6	-296	3.1	70	-219	6.9	-282	7.5
33	-227	2.0	-337	1.4	71	-269	3.0	-325	3.2
34	-278	8.3·10 ⁻¹	-382	5.7·10 ⁻¹	72	-397	1.6	-369	1.4
35	-289	4.8·10 ⁻¹	-422	2.6·10 ⁻¹	73	-449	7.2·10 ⁻¹	-415	5.5·10 ⁻¹
37	-427	2.4	-383	1.2	74	-431	4.0·10 ⁻¹	-457	2.4·10 ⁻¹

condizioni sperimentali riportate in Tab. 6

Nelle acque aerate, con pH da debolmente acido a debolmente alcalino e presenza trascurabile di CO₂, la corrosione avviene in controllo di densità di corrente limite di ossigeno. La previsione della velocità di corrosione in queste condizioni è legata alle relazioni adottate per la descrizione del trasporto di massa, in particolare alla relazione di Eisenberg, per il calcolo del numero di Sherwood in funzione dei numeri di Reynolds e di Schmidt (Par. 2.2.3).

Questa relazione, utilizzata nel modello, è confrontata con i dati sperimentali ottenuti tramite prove potenziodinamiche in soluzioni neutre aerate (Fig. 79, Fig. 80). I dati sono espressi attraverso i numeri adimensionali (rapporto $Sh/Sc^{0.356}$). L'andamento dei valori sperimentali è pressoché coincidente con quello espresso dalla relazione di Eisenberg. Come già evidenziato, lo scostamento aumenta in regime di transizione, verso condizioni di moto laminare. L'utilizzo in queste condizioni di relazioni sviluppate per questo regime di moto può consentire un miglioramento del modello. Prendendo ad esempio in considerazione la relazione sviluppata da Mohr e Newman [137], nel caso di flusso laminare di Couette tra due cilindri concentrici, per il trasporto di massa verso il cilindro interno rotante, si ha:

Eq. 117

$$Sh = 1.0174(ReSc)^{1/3} + 0.40004l/d$$

I risultati previsti sono presentati in Fig. 81 e Fig. 82. Il secondo termine dell'equazione, che dipende dalla geometria, è trascurabile rispetto al primo nelle condizioni adottate e nell'intervallo di Re analizzato.

Un confronto analogo, relativo alle acque contenenti anidride carbonica, conferma come la velocità di corrosione in questo tipo di ambienti sia determinata da condizioni più complesse rispetto a quella delle acque aerate (Fig. 83). Non è quindi possibile una descrizione tramite la sola relazione di Eisenberg. Come riportato nel paragrafo 7.1.5, in queste condizioni fluidodinamiche, la densità di corrente limite dell'acido carbonico dipende dalla velocità con cui si ha l'idratazione dell'anidride carbonica, e la velocità di flusso dell'acqua influisce sulla densità di corrente limite dell'idrogenione, se i valori di pH sono tali da rendere significativo questo contributo. Inoltre, i risultati ottenuti dal modello, confermati dall'andamento dei dati sperimentali, indicano che l'intersezione delle curve caratteristiche anodica e catodica potrebbe, in alcuni casi, aver luogo nel tratto di curva relativo alla sovratensione di attivazione (Fig. 45). La valutazione della sovratensione anodica nel modello è, in queste condizioni, fondamentale.

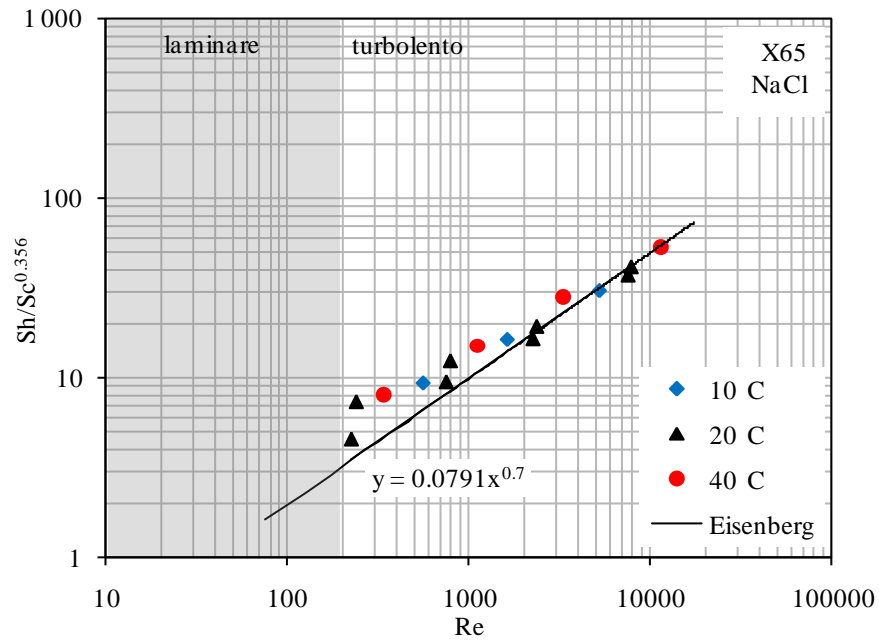


Fig. 79: confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione NaCl 1 g/L) e relazione di Eisenberg [119]

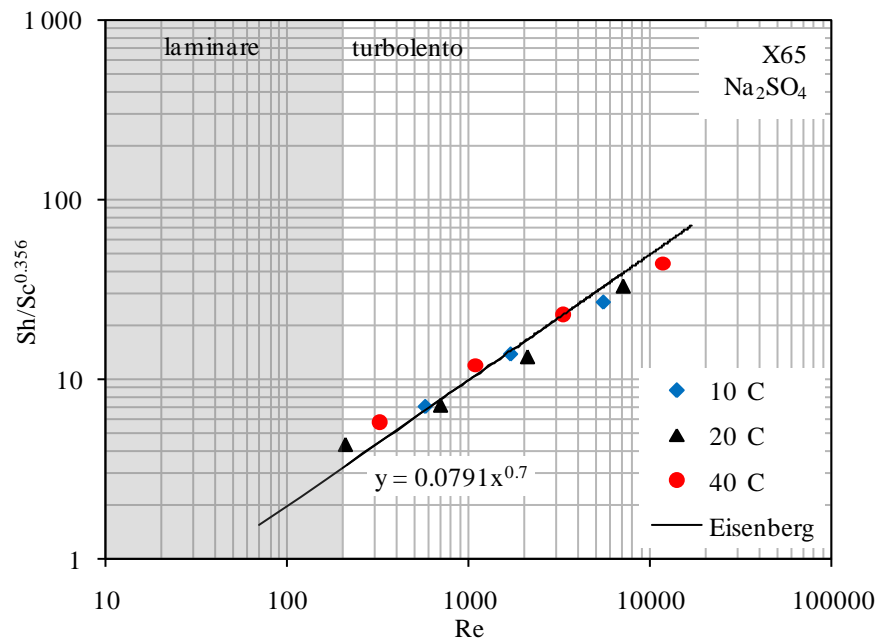


Fig. 80: confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione Na₂SO₄ 1 g/L) e relazione di Eisenberg [119]

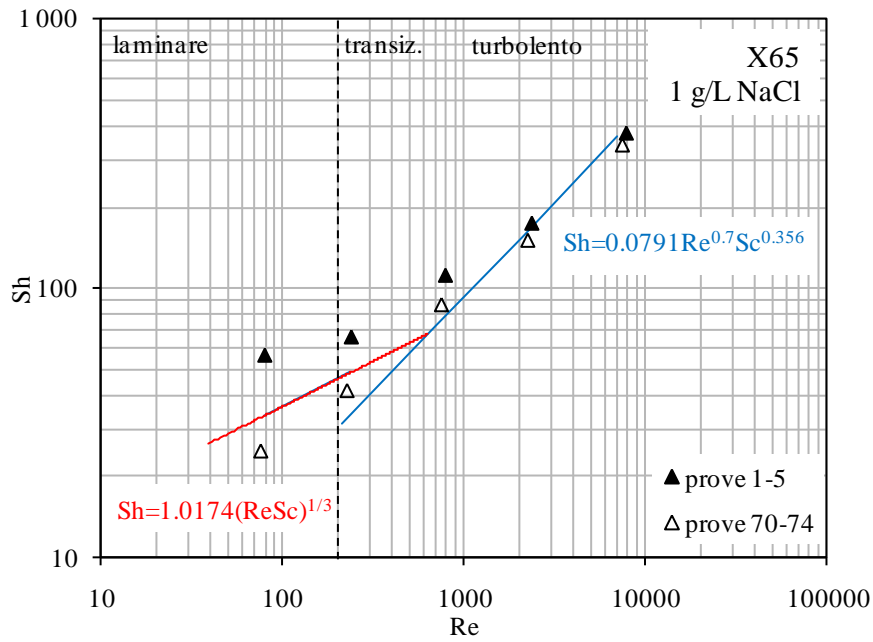


Fig. 81 confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione NaCl 1 g/L)

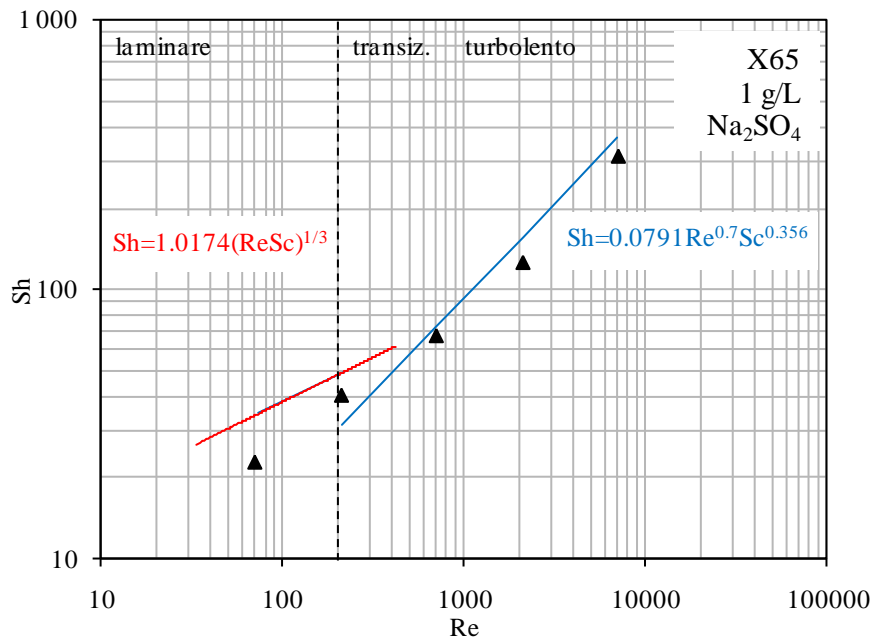


Fig. 82 confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (in soluzione Na₂SO₄ 1 g/L)

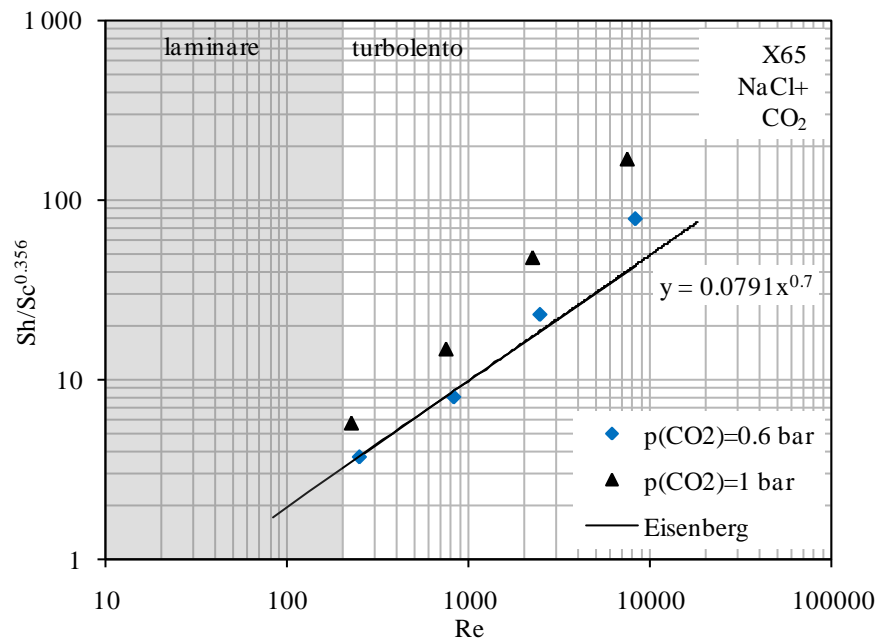


Fig. 83: confronto tra risultati sperimentali espressi come numeri adimensionali (soluzione NaCl 1 g/L, $p(CO_2)=0.6$ o 1 bar) e relazione di Eisenberg [119]

Per quanto riguarda le curve caratteristiche catodiche, i risultati confermano la validità della teoria dell'elettrodo misto e la densità di corrente catodica totale risulta data dalla somma dei diversi contributi delle reazioni di riduzione. Confrontando infatti i risultati ottenuti in condizioni di corrente limite di ossigeno (Fig. 84) e in condizioni di corrente limite in ambiente contenente CO_2 (Fig. 85), a cui è stato sottratto il contributo di trasporto di massa, dato da i_{lim} , con i risultati ottenuti in ambiente deaerato, si può notare una certa corrispondenza.

Le differenze sono legate anche al fatto che ci sono alcune differenze di pH tra le prove confrontate.

La scomposizione dei contributi di scambio di carica e di trasporto di massa alla densità di corrente catodica totale conferma la validità delle basi teoriche del modello.

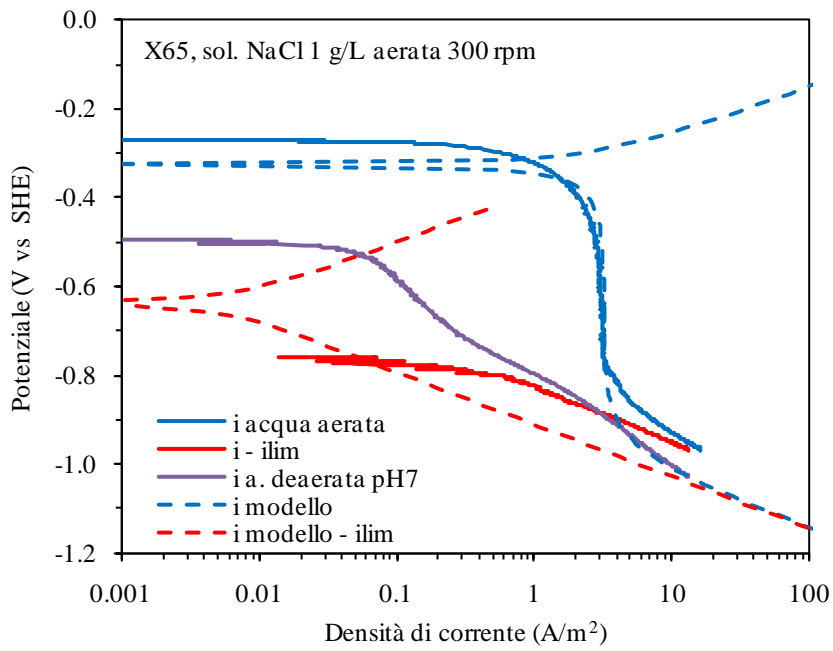


Fig. 84: contributi della densità di corrente catodica (prova in soluzione aerata)

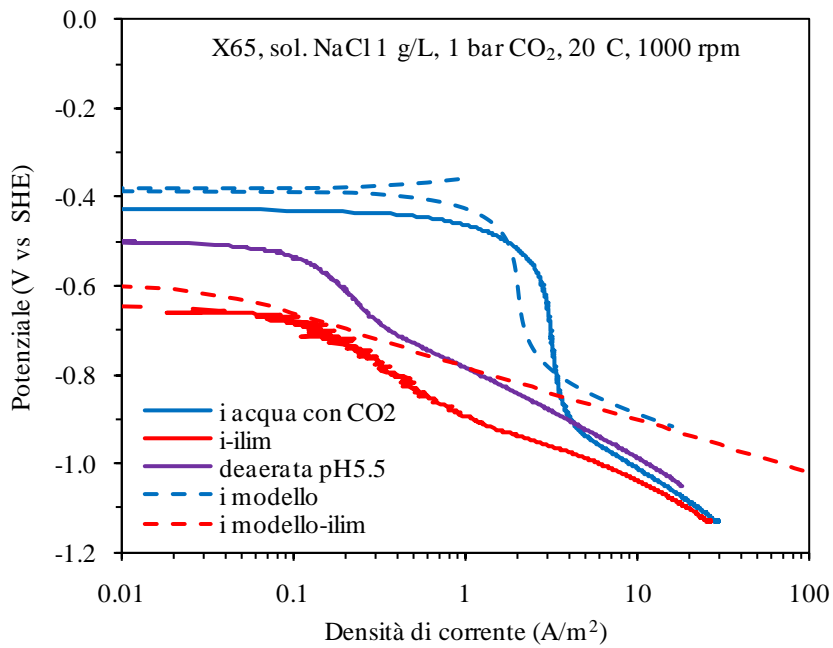


Fig. 85: contributi della densità di corrente catodica (prova in soluzione con anidride carbonica)

Come già descritto in precedenza, è possibile stimare, attraverso le densità di corrente e i potenziali di libera corrosione, l'andamento della curva caratteristica anodica. La Fig. 86 riassume i dati ottenuti ad una temperatura di circa 20°C.

Si conferma una grande variabilità della sovratensione anodica al variare delle condizioni ambientali. La curva caratteristica anodica del ferro non dipende quindi solo dalla temperatura e dalla concentrazione di ioni ferro, come è possibile dedurre dalle relazioni che la descrivono (Par. 2.3.5). Al variare delle condizioni possono instaurarsi differenti meccanismi di dissoluzione. La pendenza della curva caratteristica anodica stimata con questo metodo cresce da circa 60-80 mV/decade nelle acque deaerate e nelle acque contenenti anidride carbonica, fino a 120 mV/decade nelle acque aerate, dove si osserva anche una nobilitazione del potenziale di corrosione, maggiore del valore atteso in base al modello (Par. 7.1.3).

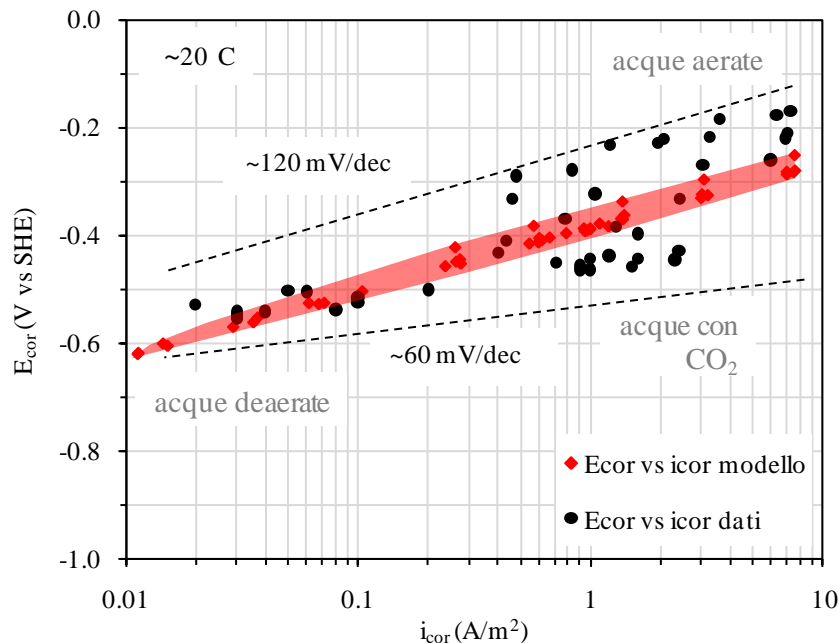


Fig. 86: potenziali di libera corrosione e densità di corrente di corrosione rilevati durante le prove potenziodinamiche

I risultati ottenuti dalle misure di perdita di peso sono confrontati con i risultati del monitoraggio della resistenza di polarizzazione e indicati in Tab. 11. Si riportano la perdita di peso (effettiva con valutazione dopo decapaggio, stimata con misure della resistenza di polarizzazione), la velocità di penetrazione, la velocità di perdita di massa, la densità di corrente di corrosione e il valore stimato della quantità totale di ioni Fe^{2+} rilasciati in soluzione nelle 48 ore. In tutte le prove si raggiunge la soprassaturazione.

Un confronto tra i due tipi di prove è riportato in Fig. 87.

Tab. 11: elaborazione dei risultati di perdita di peso e misura della resistenza di polarizzazione

v_{cyl} (rpm)	PERDITA PESO				PROVE R_p				
	Perdita di peso misurata (mg)	v_{corr} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	v_m (mdd)	i_{corr} (A/m^2)	Perdita di peso calcolata (mg)	v_{corr} ($\mu\text{m}/\text{y}$)	v_m (mdd)	i_{corr} (A/m^2)	Stima ppm Fe^{2+}
30	13.4	467	101	0.402	20.9	731	157	0.629	10.4
100	35.3	1193	257	1.026	34.7	1174	252	1.009	17.3
300	32.1	1128	243	0.971	42.7	1502	323	1.292	21.4
1000	40.6	1367	294	1.176	49.8	1678	361	1.443	24.9
3000	70.2	2461	529	2.116	98.8	3465	745	2.980	49.4
6000	90.9	3143	676	2.703	112.1	3876	834	3.334	56.0

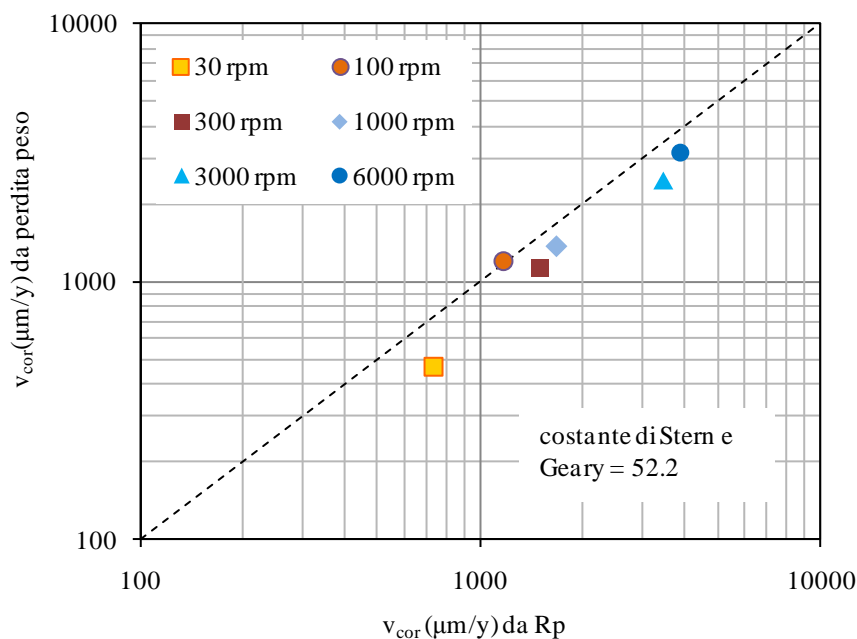


Fig. 87: confronto tra velocità di corrosione ricavate da prove di perdita di peso e misure di resistenza di polarizzazione

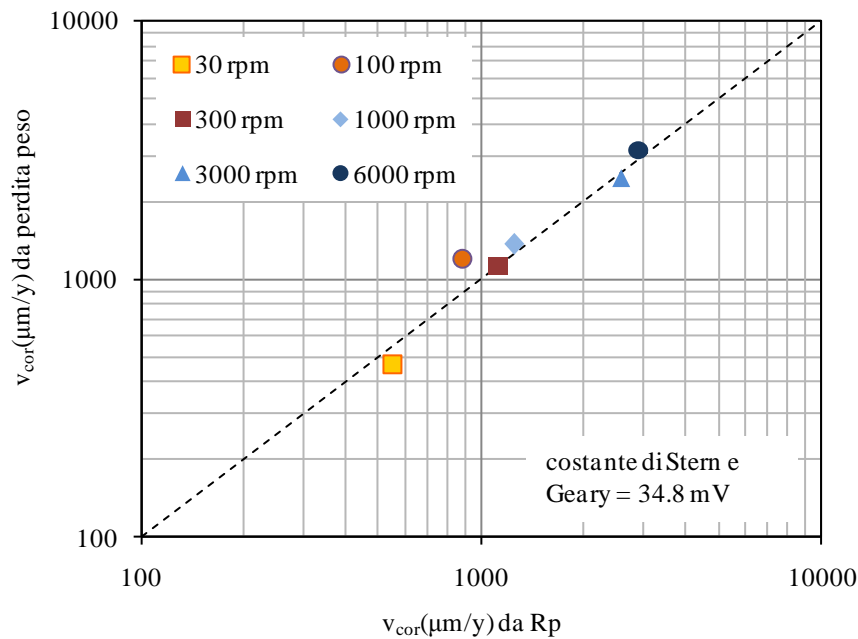


Fig. 88: confronto tra velocità di corrosione ricavate da prove di perdita di peso e misure di resistenza di polarizzazione (ricalcolate assumendo un valore della costante di Stern e Geary di 34.8 mV)

Le velocità di corrosione ricavate tramite misura della resistenza di polarizzazione risultano più elevate di quelle ottenute con misura diretta della perdita di peso. Misure più simili sono ottenute utilizzando un valore della costante di Stern e Geary inferiore, pari a 34.8 mV (ottenuta considerando $b_a = 80$ mV/decade, oppure equivalente a considerare un fattore di correzione pari a circa 2/3). Questo tuttavia non può essere dovuto ad un'errata valutazione della pendenza della curva caratteristica anodica in acque aerate, perché il deposito di prodotti di corrosione in superficie, che si forma durante le prove di 48 ore, tenderebbe ad aumentare la sovratensione anodica, non a diminuirla (Fig. 38, pag. 125).

Un confronto tra i risultati di tutte le tipologie di prove eseguite e i risultati del modello è presentato nelle figure da Fig. 89 a Fig. 92. Di queste, la prima rappresenta la condizione iniziale dell'acciaio esposto all'ambiente con superficie nuda. Le previsioni a 30 e a 300 rpm sono abbastanza simili ai risultati sperimentali delle prove potenziodinamiche e di misura della R_p . I dati a 100 e 1000 rpm sono molto diversi dalla stima del modello, tuttavia la prima prova ha dato risultati anomali rispetto all'andamento generale delle prove di perdita di peso e di R_p (si veda la Fig. 87), e, nella seconda prova, le densità di corrente sono risultate molto instabili nei primi minuti di immersione. Queste due prove sono pertanto da considerare poco rappresentative. Le altre due prove, così come i risultati dell'applicazione del modello a misure effettuate in campo

(Par. 7.1.5, [116]), dimostrano sicuramente una buona corrispondenza tra le previsioni della velocità di corrosione del modello e le misure di R_p , nelle prime ore di esposizione.

Il comportamento dopo 8 e 48 ore di immersione (Fig. 90, Fig. 91) è molto simile, infatti, come è possibile osservare nella Fig. 32, dopo circa 8 ore la densità di corrente di corrosione diviene molto più stabile e pressoché costante. Si ha uno scostamento dei dati sperimentali dai risultati del modello tanto maggiore quanto più grande è la densità di corrente di corrosione. Nell'ambiente delle prove di perdita di peso e misura della R_p , ovvero acqua neutra aerata, la velocità di corrosione coincide con la densità di corrente limite di ossigeno, che come detto, è proporzionale alla velocità di flusso secondo una legge di potenza. La differenza tra modello e dati è così interpretabile con la presenza di una scaglia superficiale (Fig. 97 a pag. 177): si ha una diminuzione della velocità di corrosione rispetto alla superficie nuda, rappresentata dai dati del modello, tanto più accentuata quanto più grande è la velocità di flusso.

Il modello è quindi in grado di fornire una buona stima della velocità di corrosione durante le prime ore di esposizione, ma tende a sovrastimare il valore quando si forma sulla superficie metallica una scaglia di prodotti di corrosione. Tale scostamento può diventare tanto più significativo quanto più la scaglia aumenta il proprio spessore.

Questo sottolinea ancora una volta l'importanza di implementare nel modello la descrizione della cinetica di crescita e delle proprietà della scaglia, in modo da prendere in considerazione il suo effetto sulla velocità di corrosione.

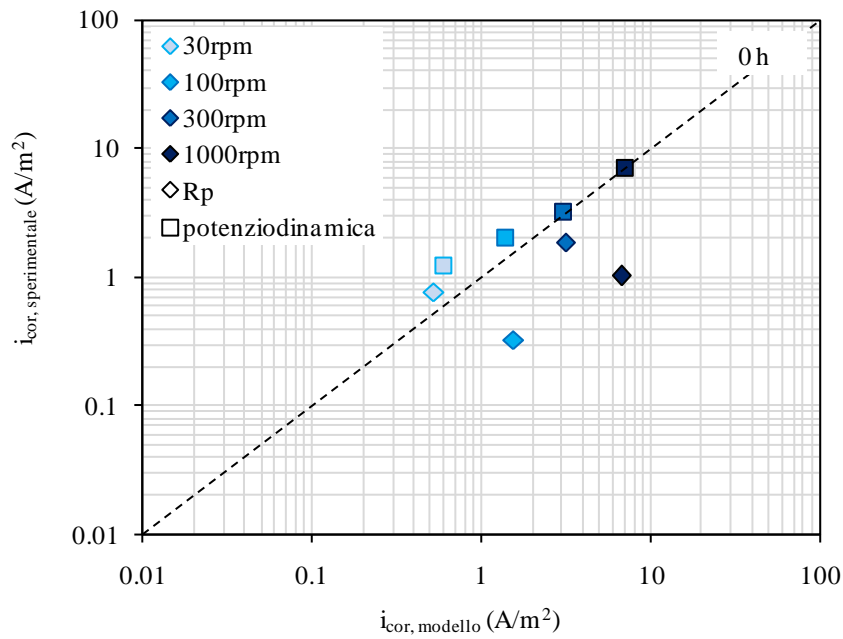


Fig. 89: confronto tra risultati previsti dal modello e dati sperimentali delle misure di resistenza di polarizzazione nell'istante iniziale di esposizione

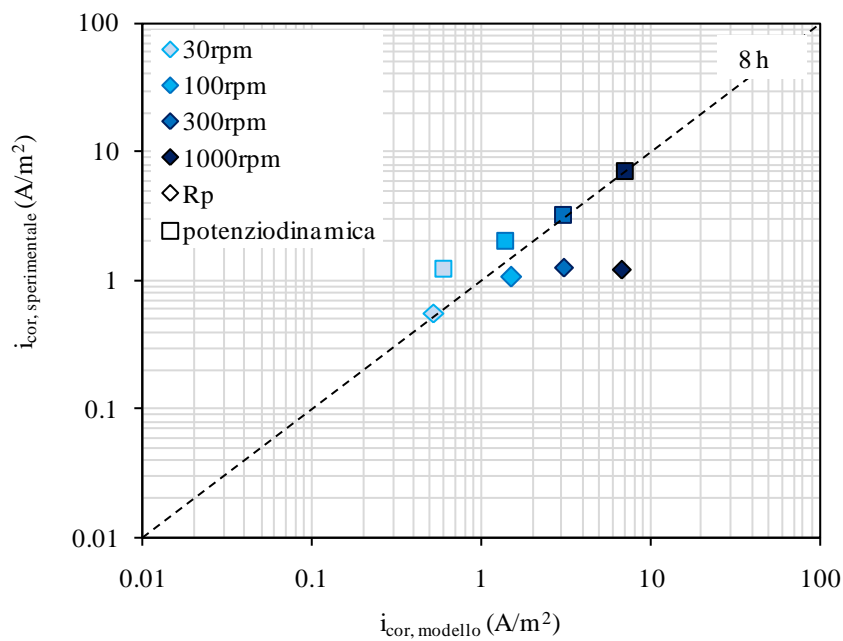


Fig. 90: confronto tra risultati previsti dal modello, risultati delle prove potenziodinamiche, di perdita di peso e velocità di corrosione dopo 8 ore di esposizione

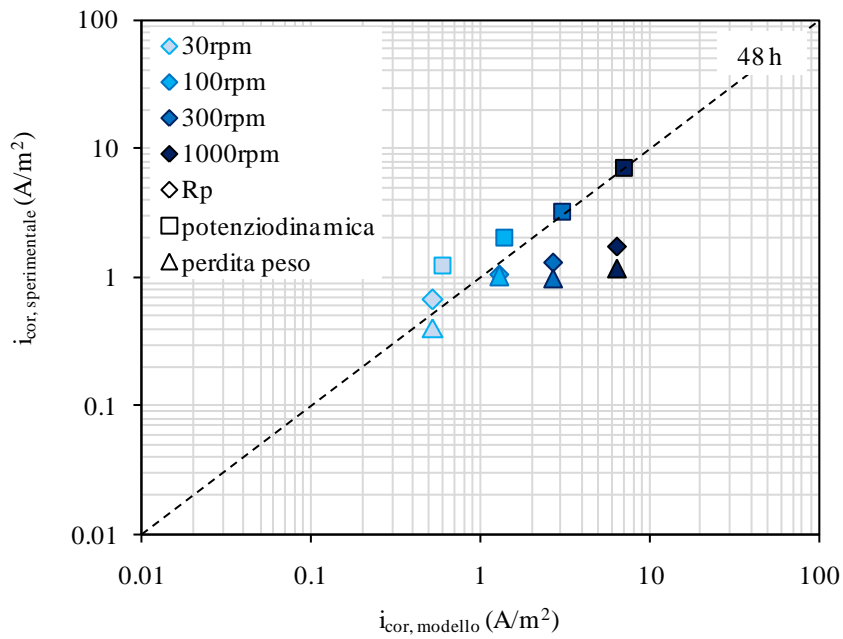


Fig. 91: confronto tra risultati previsti dal modello, risultati delle prove potenziodinamiche, di perdita di peso e velocità di corrosione dopo 48 ore di esposizione

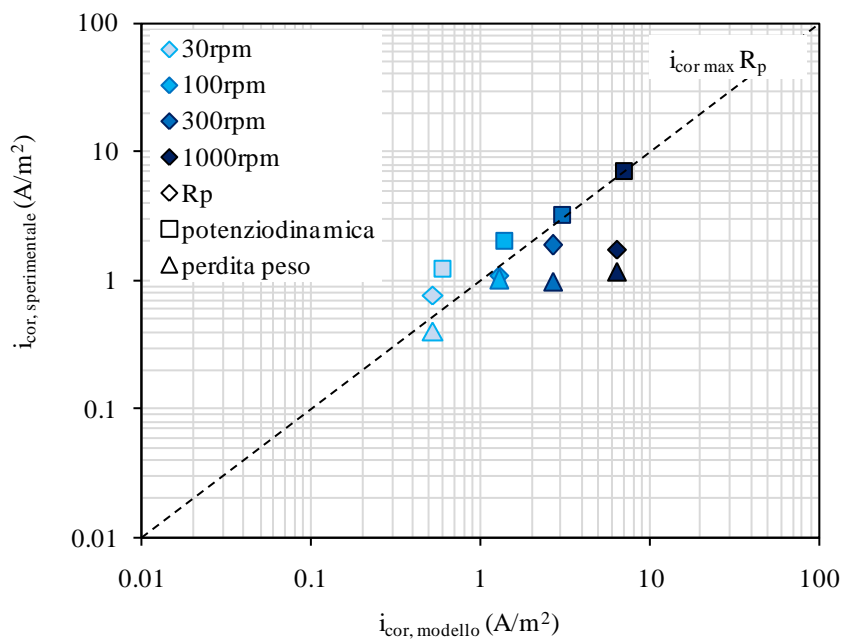


Fig. 92: confronto tra risultati previsti dal modello, risultati delle prove potenziodinamiche, di perdita di peso e velocità di corrosione massime durante il monitoraggio della R_p

8 Corrosione in condizioni di formazione di scaglie

8.1 Introduzione

La condizione di assenza di scaglie (Cap. 5) è come visto riconducibile a tutte quelle situazioni in cui la superficie metallica resta nuda o perché la struttura è nella fase iniziale della sua vita di servizio, o perché i parametri chimico-fisici dell'ambiente di esposizione sono tali da impedire la formazione di depositi, o perché le condizioni di flusso determinano una significativa asportazione del deposito.

Queste condizioni sono quindi rappresentative solo di un limitato campo di acque dolci. Lo studio e la modellazione dei fenomeni di corrosione richiedono tuttavia di essere ampliati anche a quelle condizioni, peraltro piuttosto frequenti, in cui le proprietà delle acque sono tali da favorire la formazione di scaglie, spesso di composizione calcarea. Questi depositi, se dotati di opportune caratteristiche, possono svolgere un'azione di contrasto alla corrosione dell'acciaio, in particolare rallentando il trasporto di massa.

Inoltre, come descritto nel Par 2.1, la superficie metallica non resta inalterata nel tempo, ma subisce delle variazioni sostanziali delle sue proprietà per effetto da un lato della dissoluzione del ferro all'interfaccia con l'ambiente e dall'altro della formazione di scaglie composte dai prodotti di corrosione del ferro stesso. Anche la scaglia dei prodotti di corrosione influenza il processo corrosivo e quindi concorre a determinare la velocità di penetrazione dell'attacco.

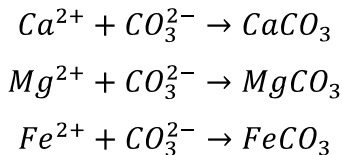
Spessore, composizione delle scaglie e proprietà come la porosità modificano quindi la velocità di corrosione in un certo istante della vita di un componente in esercizio. La conoscenza dei meccanismi di formazione e crescita della scaglia risulta quindi fondamentale per una valutazione più accurata della velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio in acqua dolce, così come l'individuazione delle condizioni critiche e delle proprietà dell'acqua.

Lo scopo di questa parte del lavoro è quello di individuare le basi per l'estensione del modello di previsione della velocità di corrosione alle condizioni di crescita dei depositi calcarei e delle scaglie dei prodotti di corrosione. L'approfondimento, la creazione del modello completo ed una sua validazione saranno tuttavia possibili solo con ulteriori studi sulle caratteristiche della scaglia e con l'acquisizione di dati di campo, sul lungo periodo, che potranno fornire indicazioni altrimenti impossibili da ottenere attraverso la sperimentazione di laboratorio.

8.2 Formazione di strati protettivi

La possibile formazione sulla parete dell'acciaio di strati incrostanti è dovuta alla dissoluzione anodica del ferro o all'esistenza di sali che, precipitando, si depositano sulle superfici. Infatti, in presenza di specie ossidanti come ossigeno o idrogenioni, gli ioni Fe^{2+} rilasciati possono dare origine a film la cui composizione chimica dipende da parametri come il pH, la velocità di corrosione, la concentrazione di O_2 disciolto, l'alcalinità, la temperatura o la concentrazione di Fe^{2+} . Inoltre, la CO_2 e gli ioni Ca^{2+} e Mg^{2+} , quasi sempre presenti nelle acque dolci in quantità più o meno rilevanti, partecipano alla formazione di sali di $CaCO_3$ e $MgCO_3$, che precipitano quando il limite di solubilità viene superato e, in alcune condizioni particolari, è possibile anche la precipitazione di $FeCO_3$ secondo le reazioni:

Eq. 118



I carbonati derivano da una serie di reazioni governate da costanti di dissociazione. Come già visto nel paragrafo 2.3.4, l'anidride carbonica disciolta si idrata per formare acido carbonico il quale si dissocia in ioni bicarbonato che, a loro volta e a pH più elevati, si dissociano in ioni carbonato. Per avere un livello di precipitazione significativo, con l'eventuale formazione di strati più o meno protettivi, l'acqua deve superare il livello di saturazione rispetto agli ioni carbonato.

La presenza di carbonati aumenta la possibilità di formazione di strati protettivi anche in assenza di ossigeno e soprattutto di ioni H^+ . Elevati valori di pH promuovono la dissociazione dei bicarbonati favorendo il raggiungimento del punto di saturazione dei carbonati. Anche la temperatura favorisce il deposito di sali ma solo a valori di pH che permettono una loro precipitazione.

La velocità di precipitazione e quindi di formazione di depositi calcarei è un fattore dal quale dipendono la crescita e il grado di protezione dello strato. In un processo di corrosione già sviluppato, la scaglia si deposita su zone che presentano microcavità e che possono essere riempite da prodotti di precipitazione. Quando nello strato di reazione dell'acciaio la velocità di precipitazione è maggiore della velocità di dissoluzione del ferro, si forma uno strato denso e protettivo, nonostante possa essere anche molto sottile. Se invece la corrosione avanza sotto lo

strato più velocemente di quanto la precipitazione riesca a ricoprire e quindi opporsi alla diffusione degli agenti ossidanti, si forma uno strato poroso e non protettivo, anche se può raggiungere spessori più elevati.

I parametri che caratterizzano una scaglia, o meglio il suo grado di protezione, sono lo spessore, la porosità e la morfologia. Se uno strato presenta una certa porosità, le specie che lo attraversano devono seguire un cammino tanto più complesso e intricato quanto più grande è lo spessore del deposito. All'aumentare dello spessore dello strato cresce pertanto il suo grado di protezione proprio a causa della difficoltà per le specie di raggiungere o lasciare la superficie del metallo. Inoltre, sia la velocità di corrosione che quella di precipitazione diminuiscono piuttosto rapidamente al diminuire della porosità perché l'aumento della densità della scaglia riduce il flusso delle specie coinvolte nei processi chimici ed elettrochimici. Infine, per quanto riguarda la morfologia, uno strato poco aderente (elevata porosità) a contatto con la superficie metallica rende anche il resto della scaglia non protettivo nonostante quest'ultima possa risultare molto densa. Lo strato più denso è infatti a contatto con un deposito poco aderente e se lo sforzo di taglio provoca l'asportazione dello strato protettivo si ha un aumento della diffusione delle specie da e verso la superficie metallica, e quindi della velocità di corrosione. Al contrario, uno strato più denso creatosi sulla parete metallica ha un'aderenza maggiore, e, di conseguenza, la presenza di uno strato meno denso sulla parte esterna della scaglia assicura comunque un innalzamento del potere protettivo totale esercitato.

8.3 Struttura e composizione della scaglia di prodotti di corrosione

Per effetto della corrosione generalizzata dell'acciaio al carbonio si osserva, nel tempo, la formazione e la crescita di una scaglia superficiale di prodotti di corrosione, più o meno protettiva per il substrato metallico, a seconda dello spessore e delle caratteristiche, in particolare della porosità (Par. 2.1, 2.5).

Una descrizione della formazione e crescita della scaglia, che raccoglie le attuali conoscenze sui meccanismi coinvolti, è riportata da Sarin et al. [138].

La composizione della scaglia è complessa, poiché influenzata da numerosi fattori, quali la composizione dell'acqua, il pH, l'alcalinità, il potere tampone, la concentrazione dei gas disciolti, le sostanze organiche in soluzione, l'attività microbiologica, l'uso di disinfettanti o altri trattamenti dell'acqua, l'impiego di inibitori di corrosione. Solitamente può contenere goethite (α -FeOOH), lepidocrocite (γ -FeOOH), magnetite (Fe_3O_4), maghemite (α - Fe_2O_3), ossido ferroso (FeO), siderite (FeCO_3), idrossido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$) e ferrico ($\text{Fe}(\text{OH})_3$), ferridrite ($5\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$), carbonato di calcio (CaCO_3) e quelle che con termine anglosassone sono definite "green rusts" (patine di Fe^{II} e Fe^{III} contenenti cloruri, solfati e carbonati) [139, 140, 141, 142, 143].



Fig. 93: sezione di una tubazione per trasporto di acqua potabile dismessa dopo decenni di esercizio: aspetto della scaglia costituita dai tubercoli [144]

Nonostante le proprietà specifiche delle acque e la varietà della composizione della scaglia, la sua struttura presenta caratteristiche analoghe [145, 146]. Al di sopra del substrato metallico corroso, si ha uno strato spesso, poroso, formato da particelle con morfologia variabile. Le porosità sono generate da punti a maggiore acidità, ove gli ossidi ed idrossidi di ferro non precipitano [138]. Questo strato è per lo più composto da idrossido ferroso. Lo strato poroso è coperto da uno strato molto più sottile e compatto (“shell-like layer”), costituito da goethite e magnetite, il cui spessore è elevato se la velocità di crescita della scaglia è bassa, e piccolo se la velocità di crescita è elevata. Questo strato compatto determina la resistenza meccanica della scaglia nei confronti dello sforzo di taglio dovuto al flusso, delle dilatazioni termiche stagionali e della pressione provocata dall’espansione di volume dei prodotti di corrosione nello strato più interno. All’interfaccia con la soluzione può essere presente un ulteriore strato, poco aderente, la cui composizione è variabile a seconda dell’acqua, anche se solitamente si riscontrano lepidocrocite e idrossido ferrico amorfo.

La struttura della scaglia è legata ai meccanismi che portano alla sua formazione e crescita.

Inizialmente, quando la superficie dell’acciaio è nuda, si ha formazione, per azione della corrosione generalizzata, di uno strato di spessore uniforme, creato dalla precipitazione e ossidazione dei prodotti di corrosione. Al suo interno, tuttavia, la scaglia è per sua natura porosa e non uniforme, come detto, per la formazione di punti ove ossidi e idrossidi non precipitano a causa dell’abbassamento del pH indotto dalla reazione anodica. Il ferro tende ad ossidarsi a Fe^{II} in prossimità della superficie e a Fe^{III} all’aumentare della distanza, formando strutture più compatte (“shell-like layer”). La tipologia di ossidi ed idrossidi che si formano dipende dalla distanza perché dipende soprattutto dal pH, dalla concentrazione delle specie ossidanti e delle altre specie presenti nell’acqua, che possono penetrare nell’elettrolita della scaglia.

Dato che la scaglia agisce come barriera alla diffusione delle specie ossidanti, queste tendono a concentrarsi nelle aree in cui la scaglia ostacola in minor misura il trasporto di massa, ovvero dove lo spessore è inferiore e si ha maggiore porosità. La disomogeneità di concentrazione degli ossidanti che ne consegue porta ad un attacco localizzato, con generazione dei tubercoli. Al di sotto di questi prosegue la dissoluzione del ferro, che ne accresce il volume. Il processo di corrosione è sostenuto dalla reazione catodica delle specie ossidanti, nelle aree vicine ai tubercoli e all’interfaccia tra scaglia e soluzione. All’interno dei tubercoli, si ha formazione di celle occluse e una variazione dell’elettrolita rispetto alla soluzione esterna alla scaglia, e tra una zona e l’altra della scaglia stessa.

La crescita progressiva dei tubercoli conduce, dopo anni di esposizione, alla loro coalescenza e alla formazione di una scaglia complessa e di elevato spessore.

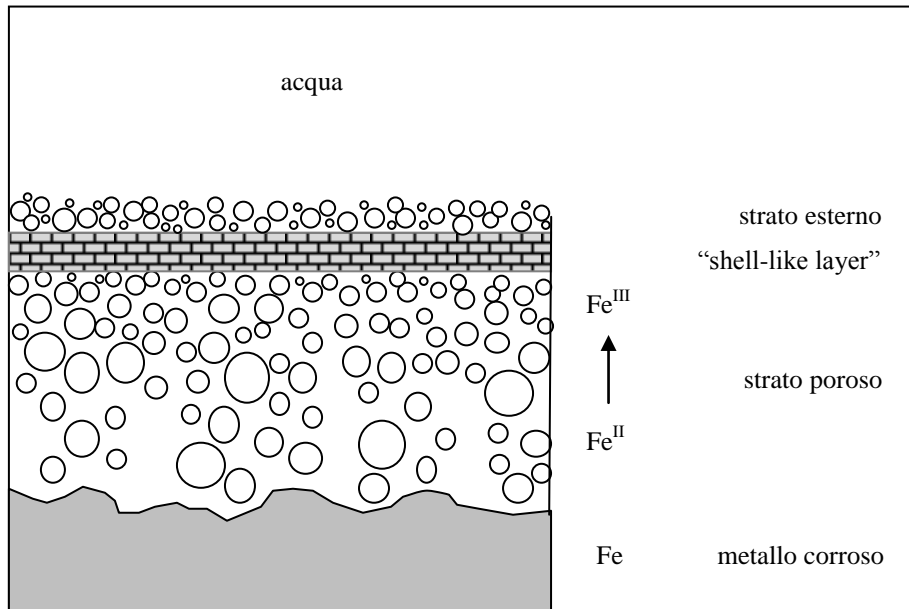


Fig. 94: struttura della scaglia di prodotti di corrosione [138]

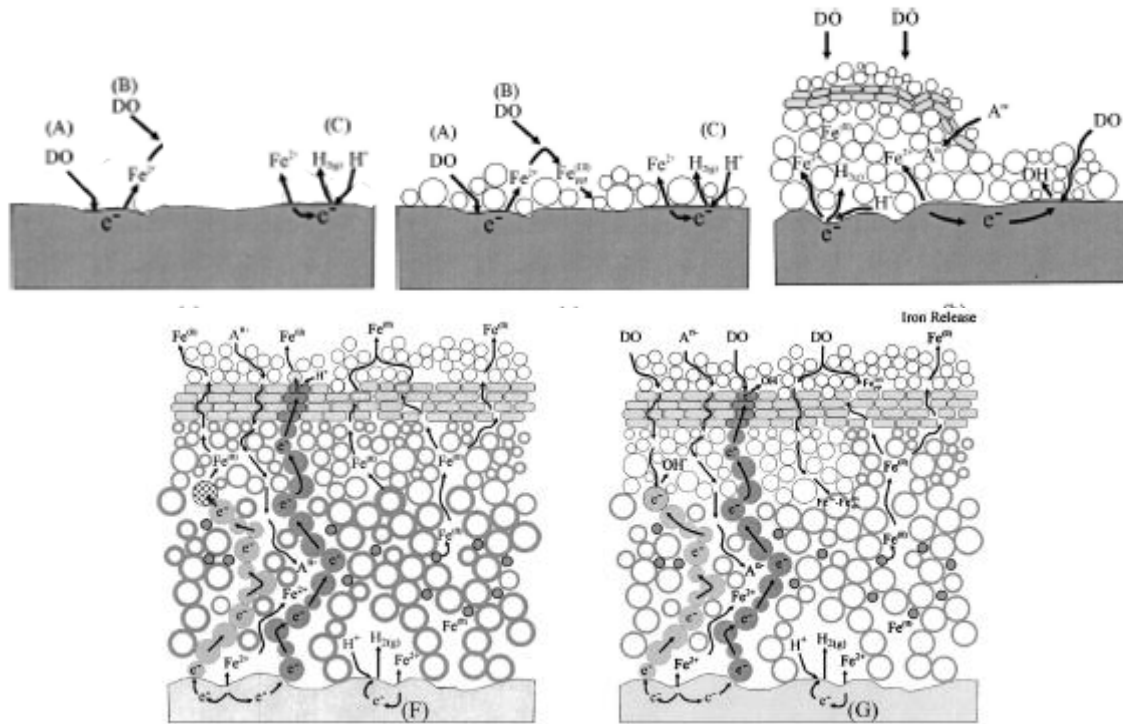


Fig. 95: formazione della scaglia di prodotti di corrosione secondo Sarin et al. [138]

8.4 Effetto della scaglia sulla velocità di corrosione

8.4.1 Effetto sulla diffusione dell'ossigeno

La scaglia, nelle acque aerate, può agire come barriera alla diffusione dell'ossigeno. In presenza di un deposito poroso, la situazione può essere schematizzata come in Fig. 96. Lo spessore del deposito è indicato con S mentre δ rappresenta sempre lo strato limite di diffusione.

Assumendo in un primo momento un andamento lineare della variazione di concentrazione di ossigeno anche nello strato poroso, si analizzi ciò che succede all'interfaccia 2 di Fig. 96 (strato poroso/soluzione), calcolando il flusso di gas in entrata (lato soluzione) e in uscita (lato deposito poroso). Si ha che:

Eq. 119

$$\phi_{2i} = D_{O_2} \cdot \frac{C_B - C_S}{\delta}$$

Eq. 120

$$\phi_{2u} = D_{O_2} \cdot \theta \cdot \frac{C_S - C_0}{\psi \cdot S} = D'_{O_2} \cdot \frac{C_S - C_0}{S}$$

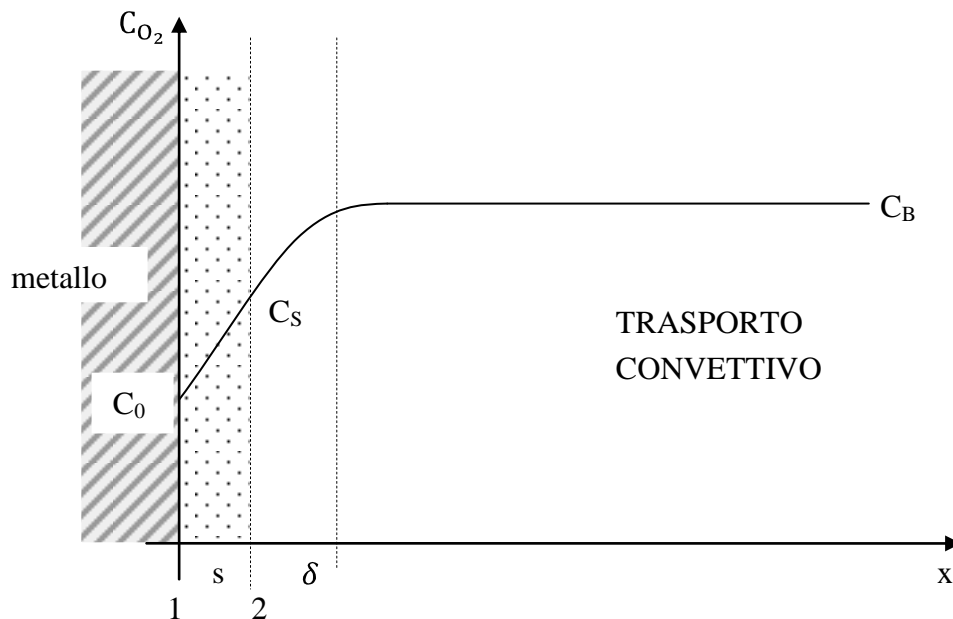


Fig. 96: gradiente di concentrazione dell'ossigeno in presenza di un deposito poroso sulla superficie del metallo

dove θ è la porzione di spessore attraverso la quale l'ossigeno si diffonde (a causa della presenza di pori), ψ è il coefficiente di tortuosità (l'ossigeno deve attraversare un percorso più lungo attraverso i pori rispetto allo spessore s) e C_S è la concentrazione dell'ossigeno in corrispondenza dell'interfaccia 2; il coefficiente D'_{O_2} tiene invece conto della diffusione molecolare dell'ossigeno attraverso la superficie porosa.

In corrispondenza della zona 1 (metallo/strato poroso) i flussi sono dati da:

Eq. 121

$$\phi_{1i} = D'_{O_2} \cdot \frac{C_S - C_0}{s}$$

Eq. 122

$$\phi_{O_2} = \frac{i}{z \cdot F}$$

In condizioni stazionarie $\phi_{2i} = \phi_{2u}$ e $\phi_{1i} = \phi_{O_2}$, si ha quindi:

Eq. 123

$$D'_{O_2} \cdot \frac{C_S - C_0}{s} = D_{O_2} \cdot \frac{C_B - C_S}{\delta}$$

Eq. 124

$$D'_{O_2} \cdot \frac{C_S - C_0}{s} = \frac{i}{z \cdot F}$$

da cui si ricava i :

Eq. 125

$$i = \frac{z \cdot F \cdot (C_B - C_0)}{\frac{\delta}{D_{O_2}} + \frac{s}{D'_{O_2}}}$$

La densità di corrente limite, che si ottiene per $C_0 = 0$, è data da:

Eq. 126

$$i_{lim} = \frac{z \cdot F \cdot C_B}{\frac{\delta}{D_{O_2}} + \frac{s}{D'_{O_2}}}$$

La Fig. 97 descrive come varia la corrente limite dell'ossigeno in relazione alla velocità del fluido e allo spessore S di un eventuale deposito poroso. I dati delle prove di perdita di peso con monitoraggio della resistenza di polarizzazione, condotte per la validazione del modello (Par.7.1.2, 7.1) sono abbastanza in accordo con questo andamento, anche se lo spessore del deposito dei prodotti di corrosione sull'acciaio, dopo sole 48 ore, è sicuramente modesto (Fig. 98). Gli spessori, inoltre, seppur prodotti nello stesso intervallo di tempo, possono essere diversi, perché sono diverse le velocità di flusso e di conseguenza le velocità di corrosione, quindi le quantità di ioni ferro che passano in soluzione e sono disponibili per la formazione di precipitati. Melchers [92] descrive l'effetto della presenza di deposito sulla diffusione dell'ossigeno prendendo in considerazione un profilo di concentrazione non lineare nello spessore della scaglia. Il modello matematico che propone è riferito alla corrosione in ambiente marino, ma può sicuramente essere valido anche per altre condizioni di corrosione generalizzata. Considera tuttavia la porosità crescente all'aumentare della distanza dalla superficie corrosa, al contrario di quanto è riportato da Sarin et al. circa lo strato poroso e gli strati esterni [138].

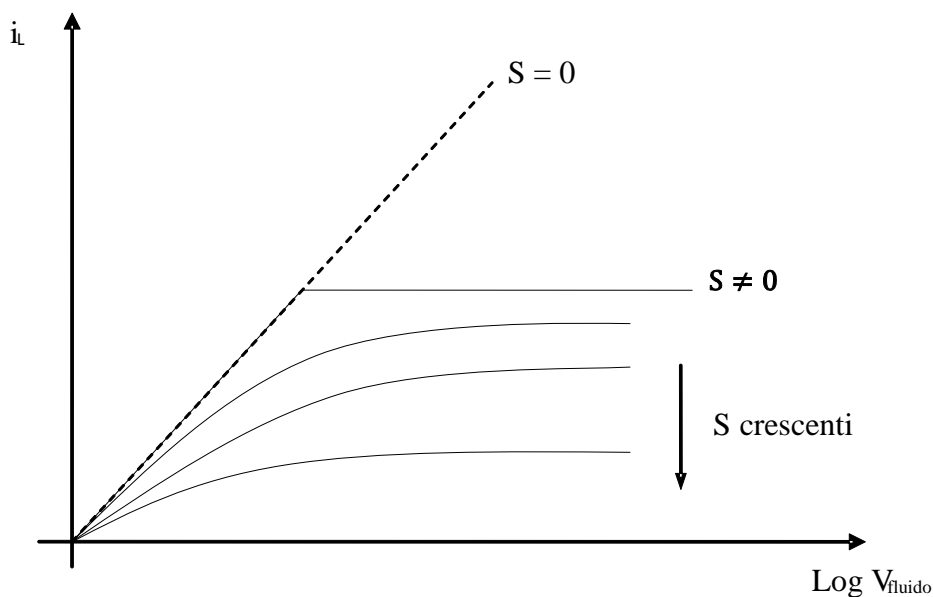


Fig. 97: corrente limite dell'ossigeno al crescere dello spessore della scaglia

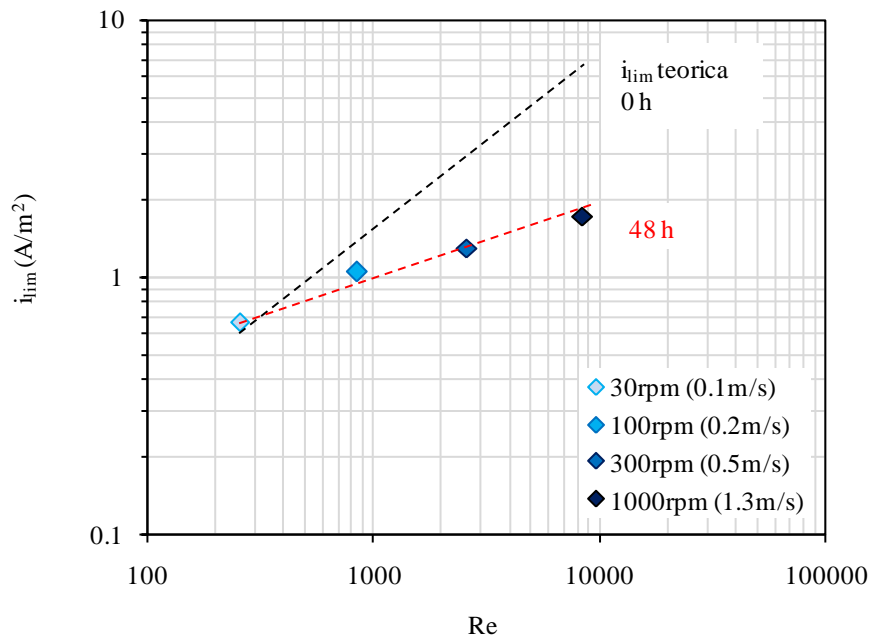


Fig. 98: effetto della formazione del deposito di prodotti di corrosione dopo 48 ore (misure di resistenza di polarizzazione lineare, Par. 7.1)

Assume che la tortuosità del percorso dell'ossigeno attraverso la scaglia sia proporzionale alla densità della scaglia. Approssima la densità della scaglia dei prodotti di corrosione come

Eq. 127

$$\rho_{scaglia}(x) = k_1 x^n$$

In cui $n \geq 1$, k_1 è una costante, ed x è la distanza dall'interfaccia scaglia-soluzione (Fig. 99).

Il bilancio di massa, nell'ipotesi di totale conversione da ferro ossidato a scaglia, è espresso come

Eq. 128

$$\rho_{acciaio} \cdot c = \int_0^s \rho_{scaglia}(x) dx = \int_0^s k_1 x^n dx = k_1 \frac{s^{n+1}}{n+1}$$

dove c è l'assottigliamento provocato dalla corrosione, s lo spessore della scaglia (Fig. 99).

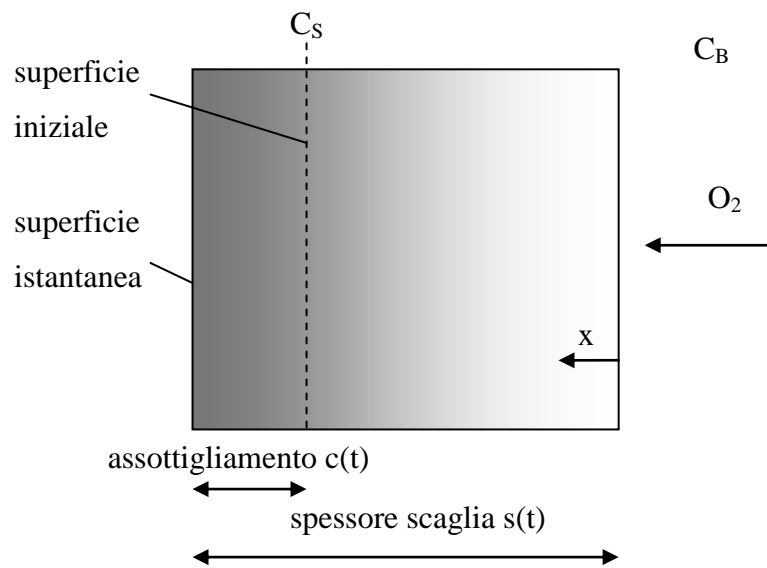


Fig. 99: schema del modello concettuale di Melchers [92] per il calcolo della velocità di corrosione in condizioni di corrente limite di ossigeno e scaglia con porosità variabile

Secondo Melchers la velocità di corrosione è quindi data dalla relazione

Eq. 129

$$\frac{dc(t)}{dt} = \frac{k_2}{R_{flow}}$$

ottenuta a partire dalle leggi di Fick, assumendo proporzionalità diretta tra la velocità di corrosione e l'ossigeno in grado di giungere all'interfaccia [92], in cui k_2 è una costante, ed R_{flow} è definita come una "resistenza" al flusso dell'ossigeno, legata alla porosità e alla tortuosità del percorso all'interno della scaglia. R_{flow} nella scaglia non uniforme è calcolata come

Eq. 130

$$R_{flow} = \int_0^s [\rho_{scaglia}(x)]^m dx = \int_0^s k_1 x^{nm} dx = k_1 \frac{s^{nm+1}}{nm+1}$$

Derivando l'Eq. 128 rispetto al tempo

Eq. 131

$$\frac{dc(t)}{dt} = k_3 s^n \frac{ds}{dt}$$

Uguagliando le Eq. 144 e l'Eq. 129, in cui è sostituita l'espressione di R_{flow} , sono poi ottenute, tramite operazioni di integrazione, delle funzioni $s(t)$, in funzione delle costanti n e m utilizzate.

8.4.2 Effetto sulla corrosione da anidride carbonica

La scaglia può influire anche sulla corrosione da anidride carbonica. L'effetto è tuttavia piuttosto diverso da quello descritto per l'ossigeno. La scaglia, che nelle fasi iniziali è sottile ed aderente, pur non dando luogo a vere e proprie condizioni di passività, incrementa la sovratensione anodica [134]. In questo modo le condizioni di corrosione possono essere portate da condizioni di corrente limite di riduzione dell'acido carbonico a condizioni di sovratensione di attivazione [116]. Questo effetto potrebbe venir meno quando la scaglia diviene nel tempo poco aderente e porosa.

Il processo catodico di riduzione dell'acido carbonico è invece poco influenzato dalla presenza della scaglia. Infatti, fino a velocità di flusso di pochi metri al secondo, la velocità con cui si ha riduzione dell'acido non è determinata dal trasporto di massa, ma dall'idratazione dell'anidride carbonica ad acido carbonico, nello strato limite di reazione [58]. La scaglia, se sufficientemente porosa, non altera in modo significativo lo spessore dello strato di reazione, che resta pressoché invariato, contenuto all'interno dello spessore della scaglia stessa.

8.5 Condizioni critiche per la formazione della scaglia

8.5.1 *Velocità di flusso e sforzo di taglio*

Quando la velocità di flusso dell'acqua è bassa, la velocità di corrosione tende a diminuire nel tempo per effetto della crescita della scaglia, che rallenta soprattutto i processi diffusivi. Ad alte velocità di flusso, la formazione e crescita della scaglia possono essere ostacolate, a causa dell'azione meccanica dell'acqua, che induce uno sforzo di taglio sulla parete metallica, e del rapido allontanamento dei prodotti di corrosione. In questa situazione la velocità di corrosione può essere più simile a quella osservata in assenza di scaglia.

Velocità di flusso particolarmente elevate possono tuttavia anche indurre fenomeni di corrosione-erosione.

Una valutazione della velocità critica per il danneggiamento della scaglia, attraverso i dati ottenuti dalle prove sperimentali di perdita di peso e monitoraggio della resistenza di polarizzazione, è prematura e richiede ulteriori verifiche con dati di campo a lungo termine.

In tutte le prove effettuate, si è osservata la presenza di deposito superficiale di prodotti di corrosione, senza evidenti differenze morfologiche. La scarsa aderenza di tale deposito non ha consentito un'ulteriore osservazione al visore o al microscopio elettronico a scansione, sulla superficie esterna o in sezione.

La variazione della velocità di corrosione osservata nel tempo (Fig. 32, pag. 120) può indicare possibili danneggiamenti del deposito superficiale ad opera del flusso, in corrispondenza degli incrementi osservati nelle prove ad elevata velocità di rotazione. Tuttavia sono necessarie verifiche, attraverso l'acquisizione di altri dati.

Le caratteristiche del deposito potrebbero essere diverse da quelle riscontrabili in campo, dato che nel volume finito della cella elettrochimica per le prove si raggiungono condizioni di concentrazione degli ioni ferro molto più alte che non dentro ad un impianto, in cui si ha passaggio e ricambio dell'acqua.

Restano infine da chiarire le caratteristiche meccaniche della scaglia, soprattutto in relazione alla porosità, che ne determinano la resistenza allo sforzo di taglio esercitato dal flusso di acqua.

La velocità di flusso può infine modificare la velocità di precipitazione delle specie. Alcuni autori [109] individuano un andamento di queste due grandezze descritto in Fig. 100. Anche se il lavoro si riferisce alla formazione di un film di carbonato di ferro, un ragionamento analogo può essere condotto per le scaglie calcaree e dei prodotti di corrosione. A basse velocità di flusso ($v < v_1$) è dominante la velocità di precipitazione, e quindi l'accrescimento della scaglia. Al di sopra di una velocità critica (nella figura indicata con v_1) la precipitazione diviene inferiore

rispetto alla corrosione. Se la velocità aumenta ulteriormente ($v > v_2$) si possono addirittura avere condizioni in cui la formazione di depositi è impossibile perché è trascurabile la velocità di precipitazione. Gli autori individuano quest'ultimo valore di soglia come circa 10 m/s di velocità. I dati ottenuti con le prove di validazione del modello sono stati ricavati in condizioni che corrispondono ad un intervallo di velocità lineari inferiore (0-5.5 m/s circa), non si ha quindi una conferma diretta della presenza di questa soglia.

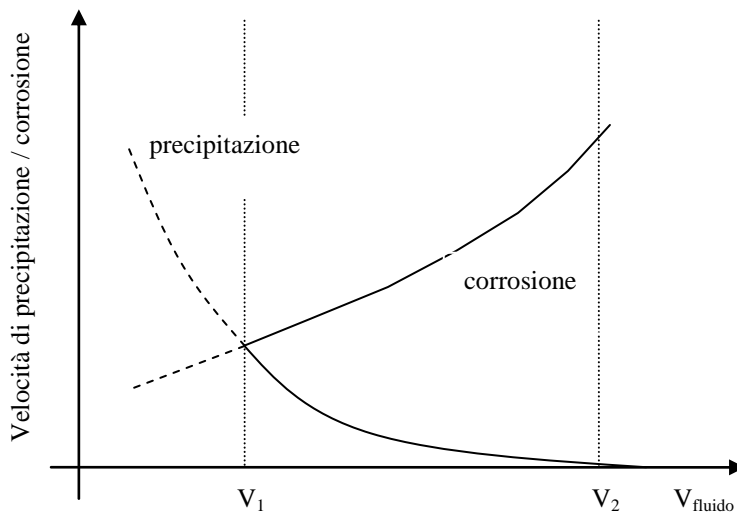


Fig. 100: effetto della velocità di flusso sulla precipitazione [109]

8.5.2 Valori critici del pH

La formazione di scaglie protettive è legata agli equilibri chimici delle specie che precipitano e contribuiscono alla crescita del deposito. Anche per quanto riguarda la scaglia dei prodotti di corrosione, il pH nella soluzione, all'interno delle cavità della scaglia e sulla superficie che si corrode, determina condizioni di solubilità o precipitazione.

L'individuazione degli intervalli di solubilità è quindi importante per definire le condizioni critiche per la presenza di depositi, e può fornire informazioni utili per la valutazione della porosità della scaglia.

Considerando ad esempio una scaglia porosa, costituita principalmente da idrossido di ferro (II), le condizioni di sovrassaturazione possono essere valutate tramite le concentrazioni e la costante di solubilità:

Eq. 132

$$SS_{Fe(OH)_2} = \frac{[Fe^{2+}][OH^-]^2}{K_{sp}}$$

Le figure da Fig. 101 a Fig. 103 riportano gli equilibri chimici ad una temperatura di 25°C del carbonato di calcio, principale costituente dello strato calcareo, che dipende innanzitutto dagli equilibri dell'acido carbonico (Fig. 102), e gli equilibri del ferro (II), con le condizioni di precipitazione dell'idrossido di ferro, di cui è per la maggior parte costituito lo strato poroso della scaglia di prodotti di corrosione. Sono stati calcolati con il software Chemical Equilibrium Diagrams, basato sulla risoluzione degli equilibri chimici attraverso un database di costanti di equilibrio e coefficienti stechiometrici delle reazioni [147]. Gli equilibri possono essere ricavati in condizioni più ampie, tra loro diverse, in funzione del pH, delle concentrazioni delle specie, della temperatura. La variazione di queste grandezze fa sì che l'individuazione dei profili di concentrazione e di pH nello strato limite, al crescere della distanza dalla superficie metallica, sia fondamentale per la modellazione della precipitazione, e di conseguenza della formazione e della cinetica di crescita della scaglia (Par. 8.6.2).

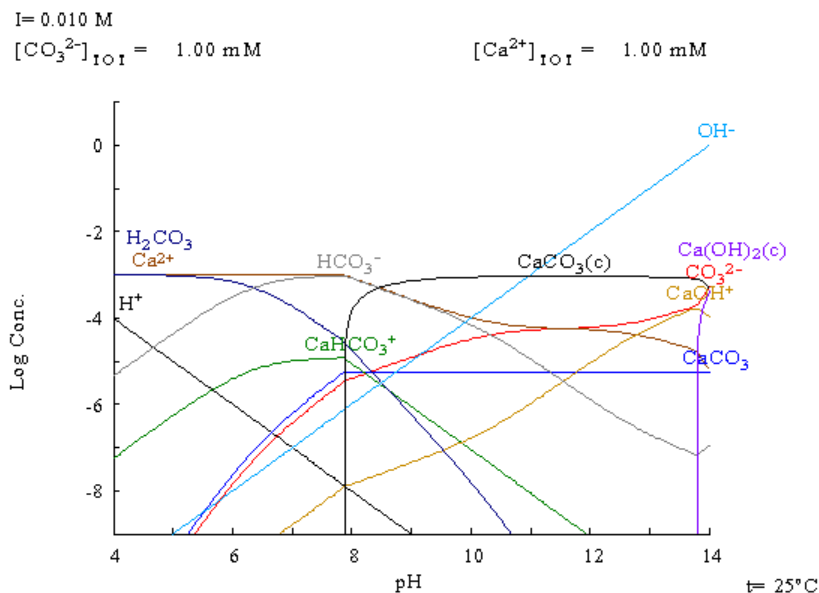


Fig. 101: equilibri chimici del carbonato di calcio da pH 4 a pH 14

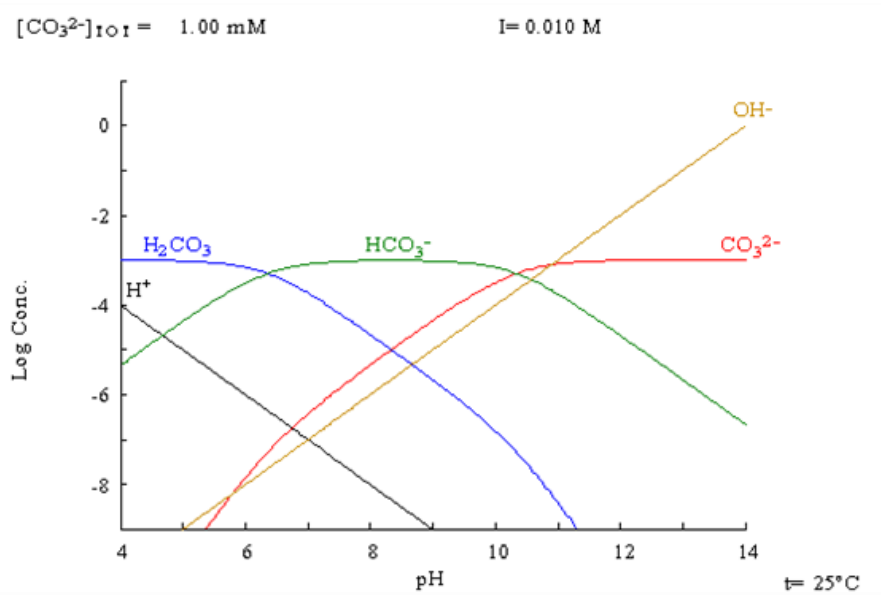


Fig. 102: equilibrio carbonati / bicarbonati / acido carbonico da pH 4 a pH 14

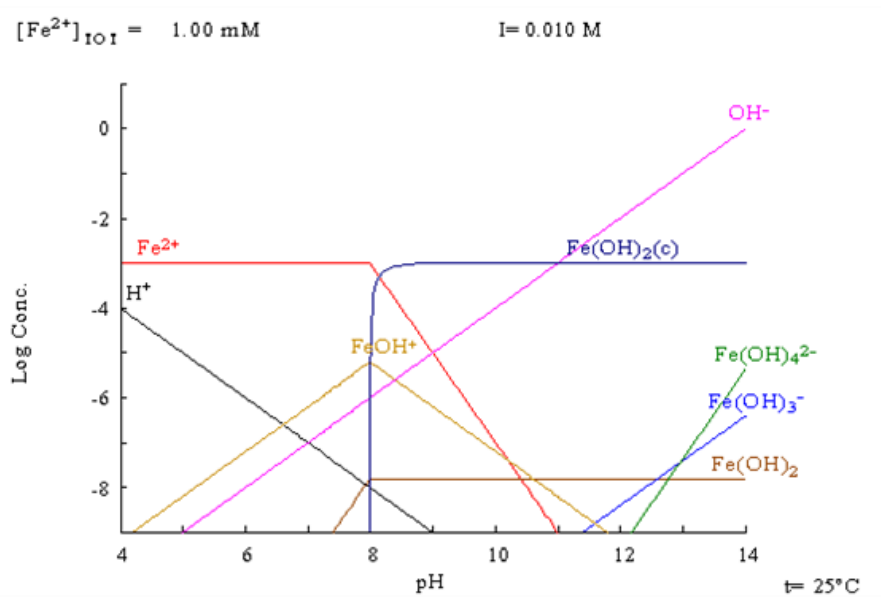


Fig. 103: equilibrio degli idrossidi di ferro II da pH 4 a pH 14

8.6 Modellazione della cinetica di crescita della scaglia

8.6.1 *Trasporto e conservazione della massa*

La modellazione monodimensionale della crescita della scaglia è stata affrontata negli ultimi anni da alcuni autori, per il caso specifico degli strati protettivi di carbonato di ferro in ambienti caratteristici della corrosione da CO₂ [50, 87, 148]. L'approccio e le relazioni utilizzate in questi lavori possono costituire una base di partenza per l'estensione del modello alle condizioni in cui si ha la crescita della scaglia dei prodotti di corrosione.

In un processo di corrosione alcune specie sono prodotte alla superficie del metallo mentre altre vengono consumate dalle reazioni elettrochimiche, causando un gradiente di concentrazione e quindi una diffusione. La concentrazione istantanea C di ogni specie può essere descritta da un'equazione di conservazione della massa, valida sia nello strato limite che nello spessore della scaglia:

Eq. 133

$$V_i \frac{\partial(C_i)}{\partial x} = \frac{\partial(C_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial C_i}{\partial x} \right) + S_i$$

dove V_i è la componente di velocità istantanea in direzione x , D_i il coefficiente di diffusione della specie i , S_i rappresenta la quantità prodotta o consumata di specie i a causa delle reazioni chimiche.

Considerando in termini statistici la concentrazione come somma di un valor medio \bar{C} e di un valore variabile C' dovuto alla turbolenza, si ha [87]

Eq. 134

$$C = \bar{C} + C'$$

per cui il bilancio di massa diventa

Eq. 135

$$\bar{V}_i \frac{\partial(\bar{C}_i)}{\partial x} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_i \frac{\partial \bar{C}_i}{\partial x} - \overline{C'V'_i} \right) + S_i$$

In cui \bar{V}_i è la velocità media e il termine $-\overline{C'V'_i}$, moltiplicato per la densità del fluido, rappresenta il trasporto di massa dovuto al moto turbolento. In analogia alla quantità di moto, questo termine può essere espresso come gradiente della quantità trasportata:

Eq. 136

$$-\overline{C'V'}_i = D_t \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial x}$$

in cui D_t è il coefficiente di diffusione turbolenta (“eddy diffusivity”) [87], che tiene conto del trasporto di massa dovuto all’agitazione in moto turbolento. D_t dipende quindi dal regime di moto e non è una proprietà del fluido.

Sostituendo nell’Eq. 135, si ottiene la relazione

Eq. 137

$$\frac{\partial(\overline{C}_i)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(D_{eff,i} \frac{\partial \overline{C}_i}{\partial x} \right) + S_i$$

in cui il coefficiente di diffusione efficace D_{eff} è la somma del coefficiente di diffusione molecolare D e del coefficiente di diffusione turbolenta D_t .

Il coefficiente di diffusione turbolenta dipende dalla distanza dalla superficie del metallo o del film. Questo fattore è uguale a 0 in tutto lo spessore della scaglia ($x < s$), mentre nello strato limite di diffusione δ ($x > s$) è dato da [148]

Eq. 138

$$D_t = 0.18 \left(\frac{x - s}{\delta - s} \right)^3 \frac{\mu}{\rho}$$

in cui x è la distanza dalla superficie del metallo, s è lo spessore dello strato formato sulla superficie metallica, μ la viscosità dinamica e ρ la densità.

Il primo membro dell’Eq. 137 rappresenta il termine che descrive l’accumulo (o la perdita) di massa, che è dato dalla somma di un termine legato al flusso e di un termine che rappresenta la formazione o il consumo della specie a causa delle reazioni chimiche (S_i). Nel caso in cui la specie sia uno ione, ad esempio H^+ , è necessario anche includere un termine legato alla migrazione delle cariche, per presenza di un gradiente del potenziale elettrico [50].

L’equazione di trasporto si riferisce a uno stato transitorio e, generalmente, come condizione iniziale si considera la superficie del metallo priva di depositi e la soluzione in equilibrio chimico. Risolvendo il sistema di equazioni che derivano dal bilancio, si ottiene la velocità di corrosione calcolando il flusso degli ioni Fe^{2+} alla superficie del metallo.

L’introduzione nell’Eq. 137 della porosità ε_v porta alla relazione [148]

Eq. 139

$$\frac{\partial(\varepsilon_v \bar{C}_l)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(k_{perm} D_{eff,i} \frac{\partial \bar{C}_l}{\partial x} \right) + \varepsilon_v S_i$$

in cui k_{perm} è la permeabilità della superficie della scaglia, che è a sua volta funzione della tortuosità ψ e della porosità superficiale ε_s

Eq. 140

$$k_{perm} = \psi \varepsilon_s$$

Considerando in approssimazione uguali la porosità nel volume ε_v e sulla superficie ε_s , e che la tortuosità ψ è proporzionale alla radice quadrata della porosità, si ha

Eq. 141

$$k_{perm} = \varepsilon_v^{1.5}$$

quindi

Eq. 142

$$\frac{\partial(\varepsilon_v \bar{C}_l)}{\partial t} = \frac{\partial}{\partial x} \left(\varepsilon_v^{1.5} D_{eff,i} \frac{\partial \bar{C}_l}{\partial x} \right) + \varepsilon_v S_i$$

Infine, la porosità della scaglia può essere messa in relazione con la velocità di reazione S_i e con la velocità di corrosione (CR) attraverso un bilancio di massa:

Eq. 143

$$\frac{\partial \varepsilon}{\partial t} = - \frac{M_{Fe(OH)_{2(s)}}}{\rho_{Fe(OH)_{2(s)}}} S_{Fe(OH)_{2(s)}} - CR \frac{\partial \varepsilon}{\partial x}$$

dove $\frac{M_{Fe(OH)_{2(s)}}}{\rho_{Fe(OH)_{2(s)}}}$ è il rapporto tra massa molare e densità dell'idrossido di ferro (II) precipitato.

La cinetica di crescita della scaglia è determinata dai processi di precipitazione e formazione di strati, quando la solubilità limite viene superata. La velocità di precipitazione influisce direttamente sulla crescita della scaglia, mentre la velocità di corrosione determina la rapidità con cui il materiale si corrode al di sotto dello strato.

La velocità della reazione chimica completa può perciò essere espressa come:

Eq. 144

$$S_i = k_f \prod_{r=1}^{n_r} C_{reagenti} - k_b \prod_{p=1}^{n_p} C_{prodotti}$$

in cui k_f e k_b sono rispettivamente le costanti della velocità di reazione diretta e inversa e $C_{reagenti}$ e $C_{prodotti}$ le concentrazioni dei reagenti e dei prodotti.

8.6.2 Profili di concentrazione delle specie e pH nello strato limite

La risoluzione delle equazioni di trasporto, che esprimono la conservazione della massa nella scaglia e nello strato limite all'interfaccia con la soluzione, condotta attraverso strumenti numerici come la modellazione agli elementi finiti, è in grado di portare ad una buona definizione dei flussi delle specie e della loro concentrazione.

Alcuni modelli sviluppati in ambiti specifici come la corrosione da anidride carbonica hanno già dimostrato la fattibilità di studi di questo tipo, pur sottolineandone la complessità [50]. I risultati ottenuti hanno dato prova di un discreto accordo con le osservazioni e la caratterizzazione delle scaglie superficiali, così come con misure di velocità di corrosione.

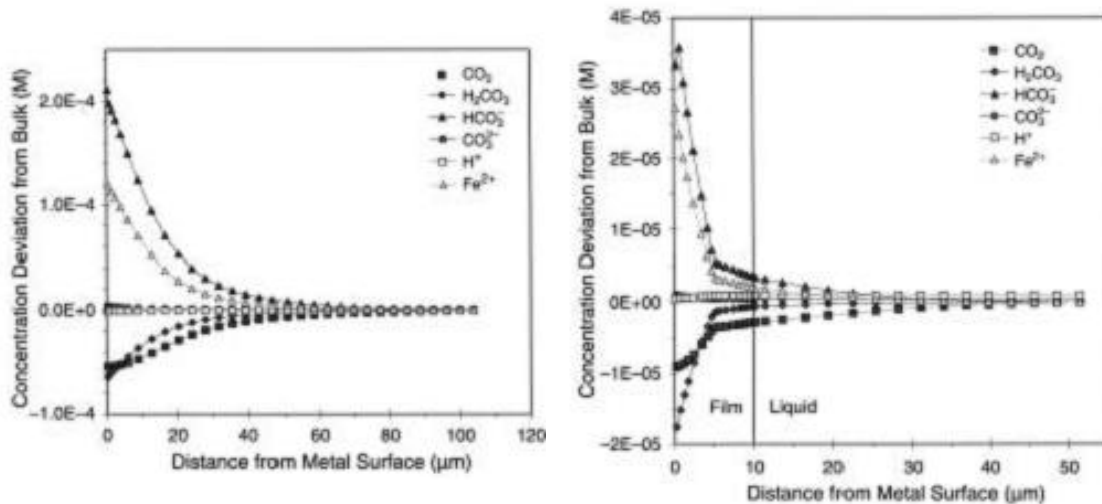


Fig. 104: profili di concentrazione delle specie in assenza e in presenza di un film di carbonato di ferro [50]

9 Applicazioni e ulteriore sviluppo del modello

9.1 Prove in campo e sistemi di monitoraggio della velocità di corrosione

Nelle condizioni di assenza di scaglia, il modello è stato validato con prove di laboratorio e l'applicazione a dati ottenuti con misure di campo. È tuttavia necessario approfondire l'aspetto della formazione, crescita e variazione delle proprietà della patina superficiale di prodotti di corrosione, ed il loro effetto sulla velocità dell'attacco. La conferma dei dati con misure effettuate su derivazioni degli impianti o direttamente sugli impianti è sicuramente indispensabile, non soltanto per verificare l'effettiva similitudine dei dati raccolti in piccola scala, in laboratorio, e in piena scala, in campo. Le informazioni e le conoscenze ricavate sulle strutture già in servizio, possono sicuramente contribuire allo sviluppo della modellazione della corrosione generalizzata in presenza di depositi superficiali. D'altro canto una migliore comprensione dell'evoluzione nel tempo della corrosione può fornire utili indicazioni per lo sviluppo di sistemi di monitoraggio e controllo in linea delle reti idriche.

L'Università degli Studi di Bergamo ed Enel stanno da tempo collaborando sinergicamente in attività di ispezione e studio della corrosione di impianti per il trasporto di acque dolci. Queste attività sono ancora in corso e proseguiranno nell'immediato futuro con lo sviluppo di sistemi di monitoraggio basati su celle elettrochimiche da montare in linea, che permettano un controllo periodico o in continuo su archi temporali sufficientemente lunghi. Ulteriori informazioni possono essere ricavate da campioni immessi all'interno delle reti, per avere misure di assottigliamento, ma anche dare la possibilità di studiare le caratteristiche della patina, la loro evoluzione ed influenza sulla velocità di corrosione.

Un sistema di monitoraggio della velocità di corrosione è attualmente in fase di definizione, la sua realizzazione ed impiego sono previsti nei prossimi mesi. Il sistema ipotizzato è basato su una cella elettrochimica a tre elettrodi (elettrodo di lavoro W, elettrodo di riferimento R e contro elettrodo C, Fig. 105), costituita da elementi in acciaio al carbonio ad anello, separati tra loro da elementi in PTFE, che isolano gli elettrodi anche dalle flange della tubazione all'interno della quale la cella è inserita. Il sistema è serrato tramite bulloni, dotati di guaina per impedire il contatto elettrico diretto tra gli elettrodi.

Dato che questo tipo di soluzione può, soprattutto dopo lungo tempo, portare alla formazione di dislivelli tra i dischi in PTFE e gli elettrodi anulari assottigliati per effetto della corrosione, con

conseguente disturbo del flusso dell'acqua e formazione di punti di ristagno, è allo studio anche una soluzione alternativa. Si sta valutando l'utilizzo di elettrodi ricavati in senso longitudinale da una tubazione, in modo tale che l'isolamento tra i settori del tubo, sottile e disposto nel verso del flusso, possa alterare in minor modo il flusso. Tale soluzione permette anche di contrastare gli effetti di bordo sugli elettrodi, che hanno una maggiore superficie.

In questo caso è possibile l'utilizzo di due elettrodi anziché tre, utilizzando come elettrodo di riferimento l'elettrodo di lavoro stesso. Alcune misure condotte in precedenza sugli impianti Enel presso Larderello, in Toscana, hanno infatti mostrato che i potenziali degli elettrodi sono pressoché coincidenti. Una delle possibilità è la suddivisione di una porzione di tubazione in quattro settori, utilizzando a due a due gli elettrodi in posizione opposta, in modo da ottenere una distribuzione omogenea della corrente.

La cella elettrochimica può essere inserita all'interno di una derivazione della linea principale, come indicato nello schema in Fig. 106. Per la realizzazione della linea è previsto l'uso di acciaio inossidabile AISI 304 oppure 316, anche per evitare il deposito di prodotti di corrosione nella strumentazione. La linea deve in primo luogo contenere tutti i dispositivi necessari alla regolazione e misura del flusso e della pressione. Inoltre, devono essere presenti strumenti per il monitoraggio di parametri come la concentrazione di ossigeno e la temperatura. Composizione chimica, pH, conducibilità, possono invece essere ottenuti tramite analisi periodiche di campioni di acqua spillati dall'impianto, pianificando un'adeguata frequenza di misura.

I dati possono essere raccolti tramite memorie rimovibili e successivamente elaborati e valutati.

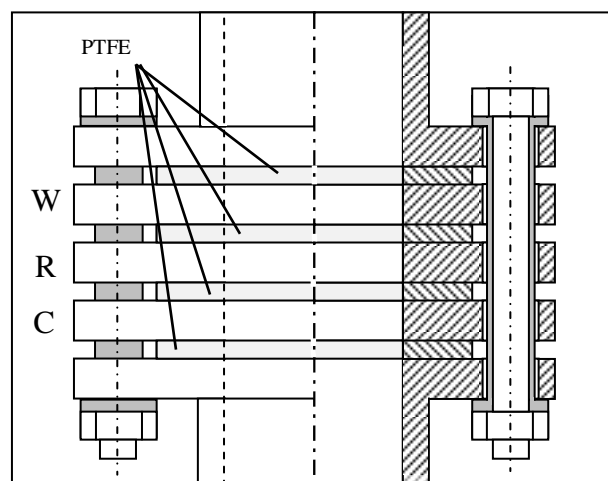
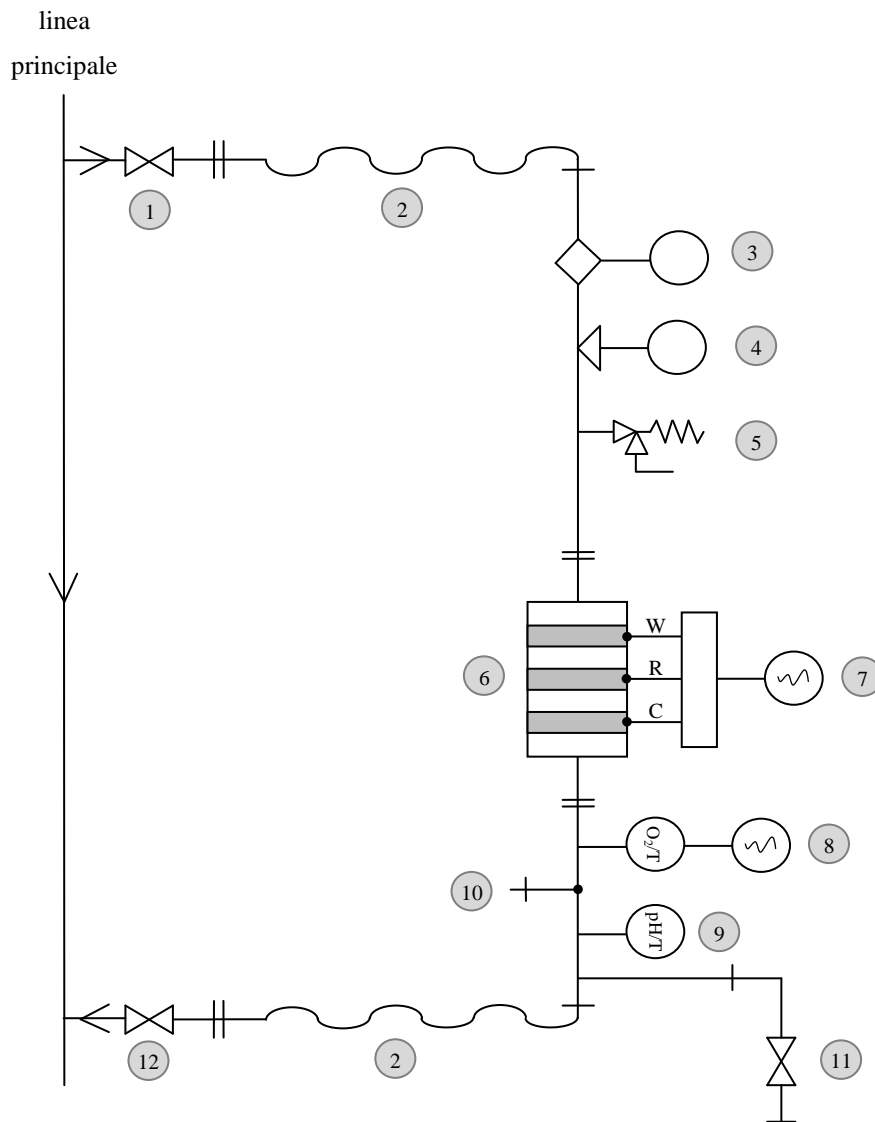


Fig. 105: cella a tre elettrodi per il monitoraggio della velocità di corrosione



1. Valvola di mandata
2. Tubo flessibile (PE)
3. Sonda di portata
4. Sonda di pressione
5. Valvola di sicurezza
6. Cella a tre elettrodi per misurazione R_p
7. Monitoraggio cella misurazione R_p
8. Monitoraggio T e concentrazione O_2
9. Misure su ispezione pH e T
10. Spillamento
11. Valvola di scarico a bassa pressione
12. Valvola di ritorno

Fig. 106: schema del sistema per il monitoraggio in campo della velocità di corrosione

9.2 Creazione del database di riferimento e implementazione informatica del modello

Uno degli obiettivi dello studio intrapreso con questo lavoro è quello di rendere disponibile quanto prima possibile il modello, non solo in ambito accademico, ma anche al mondo industriale. La prospettiva è quella di fornire uno strumento affidabile, di semplice utilizzo, che permetta di migliorare la gestione del rischio della corrosione generalizzata degli acciai al carbonio in acque dolci, sin dalle fasi di progettazione e dimensionamento degli spessori di parete, per arrivare alla messa in opera e a tutta la durata della vita di servizio di un impianto.

Si prevede di rendere in futuro accessibile, tramite il sito internet dell'Università di Bergamo, un'interfaccia software, basata sul modello, che permetta di valutare la velocità di corrosione a partire dai principali parametri che caratterizzano l'aggressività dell'ambiente di impiego e le condizioni fluidodinamiche negli impianti. I valori di input devono essere di facile misurazione (T, pH, etc.), possono essere eventualmente proposti valori di default o riferimenti utili alla loro valutazione. I risultati sono costituiti non solo dalla velocità di corrosione, espressa con unità di misura adatte ad un approccio ingegneristico, come la velocità di penetrazione dell'attacco ($\mu\text{m}/\text{y}$), ma anche dalle curve caratteristiche anodiche e catodiche del processo, di maggior interesse da parte di studiosi ed esperti, o da grandezze come lo sforzo di taglio a parete.

Allo stato attuale il modello è implementato attraverso l'uso di fogli di calcolo Microsoft Excel® [115], sono però in fase di studio diverse possibilità di realizzazione del programma di calcolo, per renderlo maggiormente user-friendly. Altri modelli come lo standard Norsok [83] sono costituiti da un'interfaccia di tipo Visual Basic, costruita proprio sulla base di fogli di calcolo. Alternative possono essere la creazione di una applet Java, la stesura di un codice Matlab®, integrato con l'utilizzo di GUI, compatibile anche con il software open source GNU Octave, o la realizzazione di un file eseguibile stand-alone, tramite software come LabVIEW Application Builder®. Quest'ultima opzione permetterebbe il download da parte dell'utente, con la possibilità di lavorare offline, senza installazione di altri programmi.

Il programma sarà affiancato da una banca dati contenente valori della velocità di corrosione generalizzata reperiti in letteratura per acque a diversa aggressività, da risultati di prove sperimentali di laboratorio e di campo. Il database costituirà un punto di riferimento per la valutazione delle caratteristiche delle acque dolci, in continua crescita ed aggiornamento, con possibilità di consultazione da parte dell'utente.

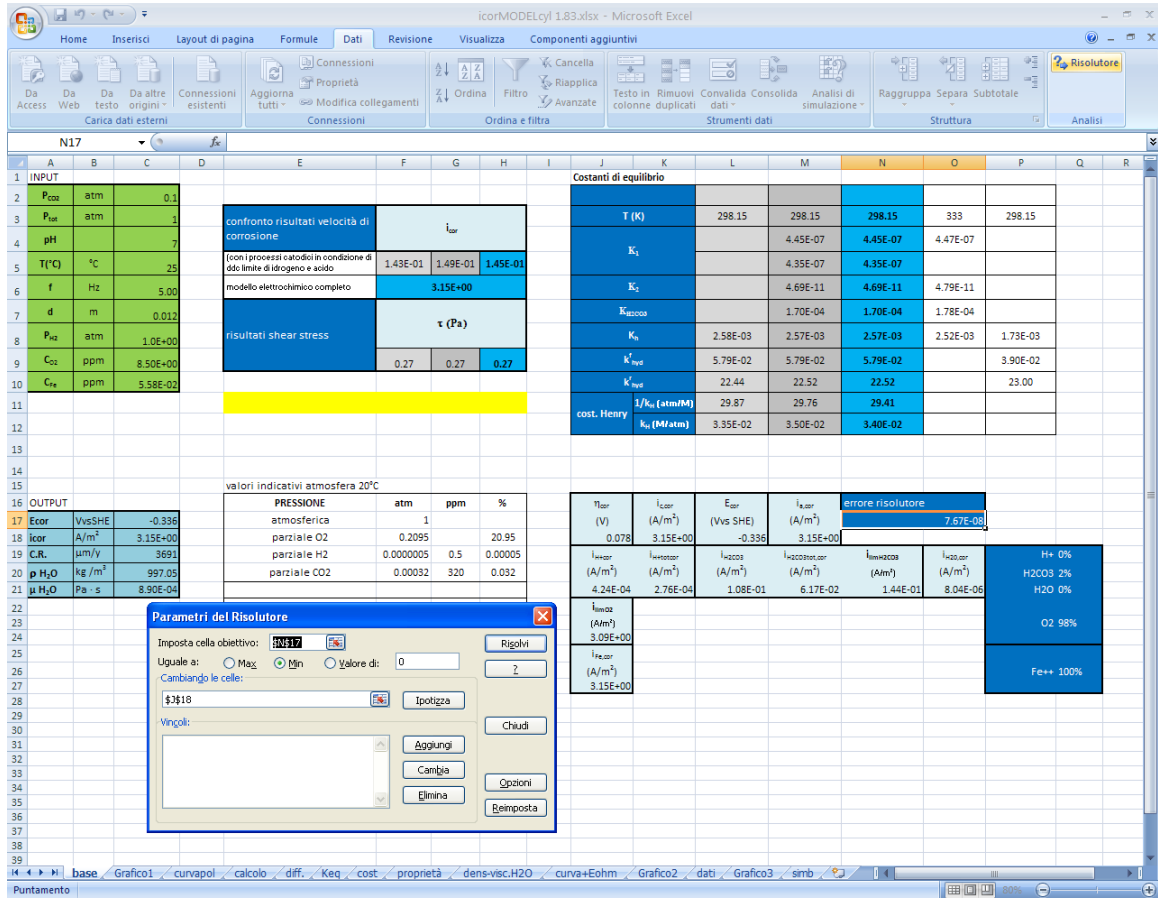


Fig. 107: foglio di calcolo per l'implementazione del modello: parametri di input (ambientali e di flusso), risoluzione e output dei risultati

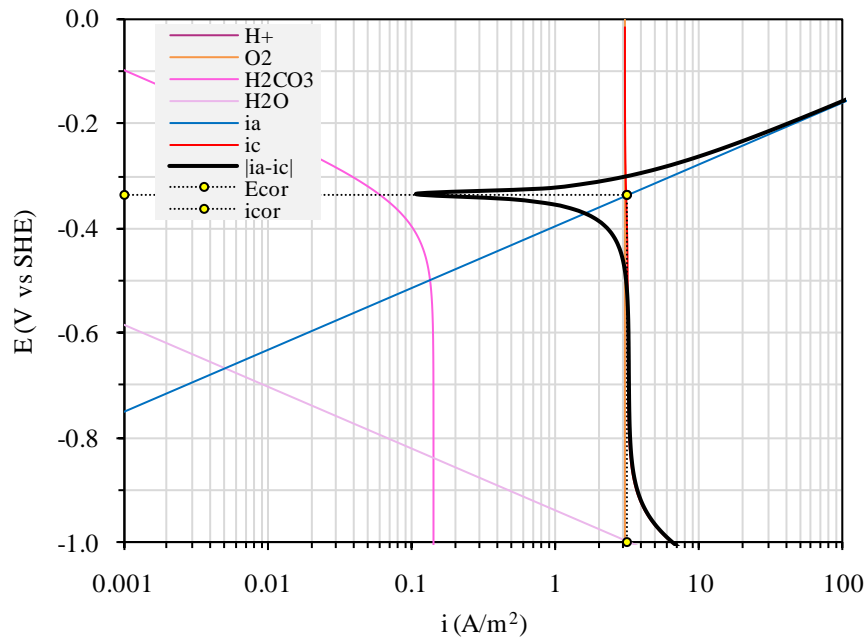


Fig. 108: foglio di calcolo per l'implementazione del modello: grafico di Evans con le curve caratteristiche anodiche e catodiche e individuazione della velocità di corrosione

Considerazioni finali

In questo lavoro è stato sviluppato un modello per la previsione della velocità di corrosione generalizzata degli acciai al carbonio nelle acque dolci.

Sono stati messi in luce i limiti dell'attuale approccio nella valutazione dell'aggressività delle acque, basato sull'utilizzo degli indici di incrostazione e sull'analisi di alcuni fattori di influenza sulla corrosione. Questo approccio è incapace di quantificare la velocità di corrosione, impedendo un corretto dimensionamento del sovrametallo di corrosione.

Un'ampia ricerca bibliografica ha evidenziato l'esistenza di numerosi modelli per la valutazione della velocità di corrosione, sviluppati per ambienti con caratteristiche anche molto diverse. Il successo di questi modelli, in ambito scientifico e industriale, dimostra la fattibilità e l'utilità di un approccio di questo tipo nella valutazione dei rischi della corrosione generalizzata. Tra i modelli empirici, semiempirici, le reti neurali ed i modelli meccanicistici, solo questi ultimi mostrano la capacità di essere estesi a condizioni diverse da quelle della base di riferimento con cui sono stati messi a punto.

Il modello proposto si è basato sulla descrizione dei processi elettrochimici alla base della corrosione, prendendo in considerazione innanzitutto la teoria dell'elettrodo misto (Wagner e Traud). Sono state considerate, quali principali reazioni coinvolte, la reazione anodica del ferro le reazioni catodiche di riduzione dell'ossigeno, di riduzione dell'idrogenione, di dissociazione dell'acqua, di sviluppo di idrogeno per la riduzione dell'acido carbonico, formato dall'idratazione dell'anidride carbonica.

Le curve caratteristiche anodiche e catodiche sono state definite utilizzando le relazioni che legano la densità di corrente alla sovratensione di attivazione (scambio di carica) e alla polarizzazione di concentrazione (trasporto di massa). Sono state individuate le equazioni e le costanti necessarie alla descrizione delle curve.

La validazione del modello è stata condotta attraverso prove potenziodinamiche, di perdita di peso e misure di resistenza di polarizzazione lineare, eseguite in laboratorio su elettrodo rotante a

cilindro, realizzando una cella elettrochimica. Sono stati utilizzati degli acciai HSLA di grado X65 ed X80. Le prove sono state condotte in soluzioni di cloruro di sodio e solfato di sodio, variando sia parametri ambientali che di flusso.

Il modello è risultato in grado di prevedere con una buona approssimazione la velocità di corrosione in acque aerate, deaerate e contenenti anidride carbonica, tenendo conto degli effetti della velocità di flusso dell'acqua, della temperatura, del pH, della concentrazione di ossigeno, della pressione parziale di anidride carbonica. Sono state individuate alcune condizioni in cui il modello tende a sottostimare o sovrastimare la velocità di corrosione, proponendo soluzioni correttive. I dati delle prove di perdita di peso e di misura della resistenza di polarizzazione hanno messo in luce come il modello tenda a sovrastimare la velocità dell'attacco quando sulla superficie si forma un deposito in grado di rallentare i processi di corrosione.

Una prima applicazione del modello a dati di campo ha confermato la sua capacità di valutazione della velocità di corrosione nelle prime ore di esposizione all'ambiente.

Sono stati descritti la formazione, la crescita e gli effetti della presenza della scaglia sulla superficie dell'acciaio, evidenziandone anche la composizione e le proprietà. Sono così state poste le basi per l'estensione del modello alle condizioni di presenza di depositi superficiali. Sono tuttavia ancora necessari un approfondimento della modellazione ed una validazione, possibili solo attraverso l'esecuzione di misure ed analisi in campo, sul lungo periodo.

Lo sviluppo ulteriore del modello sarà legato anche alla realizzazione di sistemi di monitoraggio della velocità di corrosione, che permetteranno di raccogliere dati utili per una maggior comprensione dell'evoluzione nel tempo della scaglia dei prodotti di corrosione e della corrosione generalizzata stessa.

L'implementazione software del modello e la creazione di una banca dati, che raccolga misure sperimentali di laboratorio e di campo, consentiranno infine di fornire utili strumenti al mondo accademico, per incrementare le conoscenze del fenomeno, e alla realtà industriale, per una più razionale e accurata gestione del rischio di corrosione, dalla progettazione iniziale sino al controllo degli impianti durante la loro vita di servizio.

Bibliografia

- [1] Pedferri P., Corrosione e protezione dei materiali metallici, Hoepli, (2007)
- [2] Shreir L.L., Jarman R.A., Burstein G.T. (eds.), “Natural waters” in Corrosion, Butterworth-Heinemann LTD, 3rd Ed., Oxford, (1994), 243
- [3] Matshushima I., Carbon steel. Corrosion in fresh waters in R.Winston (ed.) Uhlig’s Corrosion Handbook, John Wiley & Sons, New York, (2000), 529
- [4] Lazzari L., Pedferri P., Cathodic protection, Ed. Polipress, Milano, (2006)
- [5] Lazzari L., Corrosione delle acque naturali, in Pedferri P. Corrosione e protezione di strutture metalliche e in c.a. negli ambienti naturali, CLUP, Milano, (1987), 305
- [6] Davies M., Scott P.J.B., Guide to the use of materials in waters, NACE, Houston, (2003)
- [7] Dechema Corrosion Handbook, Vol. 10, VCH, Weinheim, (1991)
- [8] Sung W., Corrosion in potable water distribution and building systems, Vol 13C, ASM Handbook, ASM International, (2006)
- [9] Guide de conception des installations de production d'eau potable, Ministère du Développement durable, Environnement et Parcs, Québec, Canada, <http://www.mddep.gouv.qc.ca/eau/potable/guide/>
- [10] Mazzolini E., Potere incrostante delle acque naturali, in P. Pedferri Corrosione e protezione di strutture metalliche e in c.a. negli ambienti naturali, CLUP, Milano, (1987), 253
- [11] Prisyazhniuk V.A., Prognosticating scale-forming properties of water, Applied Thermal Engineering 27 (2007), Elsevier, 1637–1641
- [12] Agatemor C., Okolo P.O., Studies of corrosion tendency of drinking water in the distribution system at the University of Benin, Environmentalist 28 (2008), Springer Science and Business Media, 379–384
- [13] McNeill L.S., Edwards M., Review of iron pipe corrosion in drinking water distribution systems, available online at <http://scholar.lib.vt.edu/theses/available/etd-07102000-12010045/unrestricted/ch1.pdf>
- [14] Roberge P.R., Handbook of corrosion engineering, McGraw Hill Handbooks, (2000)
- [15] Puckorius P.R. et al., A new practical index for calcium carbonate scale prediction in cooling tower systems, Corrosion 47 (1991), 280

-
- [16] Larson T.E., Skold R.V., Laboratory studies relating mineral quality of water to corrosion of steel and cast iron, 1958 Illinois State Water Survey, Champaign, IL pp. 43 - 46: ill. ISWS C-71
- [17] Oddo J.E., Tomson M.B., Scale control, prediction and treatment or how Companies evaluate a scaling problem and what they do wrong, Corrosion/92, Paper No. 34, (Houston, TX:NACE INTERNATIONAL 1992)
- [18] Stiff, Jr., H.A., Davis, L.E., A method for predicting the tendency of oil field water to deposit calcium carbonate, Pet. Trans. AIME 195;213 (1952)
- [19] Strutt J.E., Nicholls J.R., Barbier B., Corrosion Science, 25 (1985), 305
- [20] Melchers R.E., Modelling immersion corrosion of structural steels in natural and brackish waters, Corrosion Science 48 (2006) 4174-4201
- [21] Langelier W.F., J. Amer. Wat. Wks. Ass., 28, (1936), 1500
- [22] Fratesi R., Lazzari L., Pastore T., Previsione della velocità di corrosione generalizzata dell'acciaio al carbonio nelle acque naturali, atti delle VIII Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione, Udine, (2009)
- [23] Herro H.M., Port R.D., The Nalco guide to cooling water system failure analysis, McGraw-Hill, New York, 1993
- [24] Obrecht M.F., Pourbaix, M., Corrosion of metals in potable water systems, J. Am. Water Works Assoc., 59 (1967): 977-992
- [25] Larson T.E., King, R.M., Corrosion by water at low flow velocity, J. Am. Water Works Assoc., 46 (1954): 1-9
- [26] Wagner C., Traud W., On the interpretation of corrosion processes through the superposition of electrochemical partial processes and on the potential of mixed electrodes, (1938)
- [27] Bianchi G., Mussini T., Elettrochimica, Tamburini Masson Editori, (1976)
- [28] Bockris J.O'M, Amulya K.N., Gamboa-Aldeco R.M., Modern electrochemistry, Second Edition - Fundamentals of Electrodeics, Kluwer Academic Publishers, New York, (2002)
- [29] Nešić S., Postlethwayte J., Olsen S., An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions, Corrosion Science 52 (1996)
- [30] Anderko A., Young R. D., Computer modeling of corrosion in absorption cooling cycles Corrosion/99, paper 243, NACE 1999 Houston, Texas

-
- [31] Berger F.P., Hau K.-F.F.L., *Int. J. Heat Mass Trans.*, v. 20, p. 1185-1194 (1977) in Anderko A., Young R. D., *Computer modeling of corrosion in absorption cooling cycles Corrosion/99*, paper 243, NACE 1999 Houston, Texas
- [32] Silverman D.C., *The rotating cylinder electrode for examining velocity-sensitive corrosion - A review*, *Corrosion* 60 (2004)
- [33] Einstein A., *Annalen der Physik* 17 (1905) 549, in Avramov I, *Relationship between diffusion, self-diffusion and viscosity*, *Journal of Non-Crystalline Solids* 355 (2009) 745–747
- [34] Wagner W., Kruse A., *Properties of Water and Steam: The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary*, Springer, (1998)
- [35] Lide D.R., *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press 85th edition, (2004)
- [36] Nagy Z., Thomas D.A., *J. Electrochem. Soc.*, Vol 133, (1986) 2013
- [37] Brett C.M.A., Brett Oliveira A.M., *Electrochemistry - Principles, methods and applications*, Oxford University Press (1993)
- [38] Gray L.G.S., Anderson B.G., Danysh M.J., Tremaine P.R., *Mechanism of carbon steel corrosion in brines containing dissolved carbon dioxide at pH 4*, *Corrosion/89*, Paper 464, NACE, (1989)
- [39] Einar Bardal, *Corrosion and protection*, Springer-Verlag, London (2004)
- [40] Benson B.B., Krause D.Jr., *The concentration and isotopic fractionation of gases dissolved in freshwater in equilibrium with the atmosphere. 1. Oxygen*, *Limnol. Oceanogr.* 95, 4 (1980), 662-671
- [41] Weiss R., *The solubility of nitrogen, oxygen, and argon in water and seawater*, *Deep-Sea Res.* 17, (1970), 721–35
- [42] http://host.uniroma3.it/laboratori/idralab/MATERIALE%20GQA/Parametri_qualit%C3%A0_acque.pdf
- [43] *Standard methods for the examination of water and wastewater*, 12th ed., American Public Health Association, New York, (1965), 408-410
- [44] <http://water.usgs.gov/owq/FieldManual/Chapter6/6.2.4.pdf>
- [45] MMB's Diffusion DataBase at <http://diffusion.wikidot.com/values:oxygen>
- [46] Wilke C.R., Chang P., *A.E.C.H.E. Journal* 1, (1955), 264-270
- [47] Reid, R.C., Praunsnitz J.M., Sherwood T.K., *The properties of gases and liquids*, third edition, McGraw-Hill. NY., (1977), 578

-
- [48] Welty J.R., Wicks C.E., Wilson R.E., Fundamentals of momentum, heat, and mass transfer, third edition, John Wiley & Sons, NY. (1984), 803
- [49] Bird R.B., Stewart W.E., Lightfoot E.N., Transport phenomena. John Wiley & Sons. NY. (1960), 780, in Richard T., Calculating the oxygen diffusion coefficient in water, <http://compost.css.cornell.edu/oxygen/oxygen.diff.water.html>
- [50] Nešić S., Nordsveen M., Nyborg R., Stangeland A., A mechanistic model for CO₂ corrosion with protective iron carbonate films, Corrosion/2001, paper n 1040
- [51] Bockris J.O.M., Drazic D., Despic A.R., The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, Electrochimica Acta, 4, (1961), 325
- [52] Atkins P.W., Physical Chemistry, 2nd ed. (Oxford, England: Oxford University Press, 1982), p. 905
- [53] Kaesche H., Metallic Corrosion, Houston, TX: NACE, (1985), p. 113
- [54] De Waard C., Lotz U., Milliams D.E., Corrosion, 47 (1979): 976
- [55] Gray L.G.S., Anderson B.G., Danysh M.J., Tremaine P.R., Effect of pH and Temperature on the Mechanism of Carbon Steel Corrosion by Aqueous Carbon Dioxide, CORROSION/90, paper no. 40 (Houston, TX: NACE, 1990)
- [56] De Waard C., Milliams D.E., Corrosion, 31 (1975): 177-181
- [57] Delahay P., J. Amer. Chem. Soc. 74 (1952): p. 3,497 in Nešić S., Postlethwaite J., Olsen S., Corrosion, 52, (1996) 280
- [58] Nešić S., Pots B.F.M., Postlewaite J., Thevenot N., Superposition of diffusion and chemical reaction controlled limiting currents - application to CO₂ corrosion, J. Corrosion Science and Engineering, ISSN 1466-8858, (1995)
- [59] Vetter K.J., Electrochemical Kinetics: Theoretical and experimental aspects, Academic Press, New York (1967), 490
- [60] IUPAC Compendium of Chemical Terminology, 2nd Edition (1997)
- [61] Hurlen T., Gunvaldsen S., Tunold R., Blaker F., P.G. Lunde, J. Electroanal. Chem. 180 (1984): p. 511
- [62] Song F.M, Kirk D.W., Graydon J.W., Cormack D.E., Predicting carbon dioxide corrosion of bare steel under an aqueous boundary layer, Corrosion 60, 8, (2004)
- [63] Videm K., The influence of composition of carbon steels on anodic- and cathodic reaction rate in CO₂ corrosion, Corrosion/98, paper n. 30, (1998)

-
- [64] Videm K., The anodic behaviour of iron and steel in aqueous solutions with CO_2 , HCO_3^- , CO_3^{2-} and Cl^- , Corrosion/2000, paper n. 00039, (2000)
- [65] Videm K., Kvarekvaal J., Perez T., Fitzsimons G., Surface effects on the electrochemistry of iron and carbon steel electrodes in aqueous CO_2 solutions, Corrosion/96, paper n. 1 (1996)
- [66] Nešić S., Thevenot N., Crolet J.-L., Drazic D.M., Electrochemical properties of iron dissolution in the presence of CO_2 - basics revisited Corrosion 96 paper n.3 (1996), 3
- [67] Chin R.J, Nobe K, Electrodissolution kinetics of iron in chloride solutions – III acidic solutions, J. Electrochem. Soc. 119, 11 (1972)
- [68] Hoar T.P., Farrer T.W., The anodic characteristics of mild steel in dilute aqueous soil electrolytes, Corrosion Science 1 (1961), 49-61
- [69] Kelly E.J., This Journal, 118,529 (1971) in McCafferty E, Hackerman N., Kinetics of iron corrosion in concentrated acidic chloride solutions, J. Electrochem. Soc. 119, 8 (1972)
- [70] Podestà J.J., Arvià A.J., Kinetics of the spontaneous dissolution of iron in concentrated ionic media, Electrochemical Acta, vol.10 (1965), 171-182
- [71] Asakura S., Nobe K., Electrodissolution kinetics of iron in chloride solutions, J. Electrochem. Soc. 118 n.1, (1971)
- [72] Hosokawa K., Tsuru Y., Horikawa K., Tamura T., Electrodissolution kinetics of iron and its alloys containing titanium in chloride solutions (1975)
- [73] Vukovic M., Anodic dissolution of Armco iron in 0.5 M H_2SO_4 in the presence of adsorbed chloride ions, Hydrometallurgy 42 (1996) 387-398
- [74] Lorenz W.J., Corrosion. Sci., 5 (1965) 121
- [75] Pastore T., Distribuzione della corrente e del potenziale su strutture marine ed offshore protette catodicamente – definizione delle condizioni al contorno. Tesi di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Elettrochimica, Politecnico di Milano, (1989)
- [76] Mazza B., Pastore T., Pedferri P., Rondelli G., Electrochemical polarization studies of API 5L grade X65 steel in chloride solution. 10th International Congress on Metallic Corrosion, Madras 7-11 november 1987, Vol.I, Oxford & IBH Publishing Co., New Delhi (1987), 501-509
- [77] Makar G.L., Tromans D., Pitting corrosion of iron in weakly alkaline chloride solutions, Corrosion Science 52, 4, (1996)

-
- [78] Sarin, P., Snoeyink, V. L., Bebee, J., Kriven, W. M., Clement, J. A., Physico-chemical characteristics of corrosion scales in old iron pipes, *Water Res.*, 35 (2001): 2961–2969
- [79] Pastore T., Problemi di corrosione nelle reti di distribuzione dell'acqua, *Atti della 29° Giornata di Studio di Ingegneria Sanitaria Ambientale*, Genova (2005)
- [80] Kermani M.B., Morshed A., Carbon dioxide corrosion in oil and gas production – A compendium, *Corrosion Vol. 59, No. 8*, (2003)
- [81] Nešić S., Key issues related to modelling of internal corrosion of oil and gas pipelines – A review, *Corrosion Science*, 49, p.4308 (2007).
- [82] Nyborg R., Overview of CO₂ corrosion models for wells and pipelines, *Corrosion/2002*, paper n. 02233
- [83] NORSOK STANDARD M-506 Draft 1 for Rev.2, March. 2005 CO₂ corrosion rate calculation model.
- [84] Nešić S., Postlethwaite J., Vrhovac M., Corrosion of carbon steel - from mechanistic to empirical modeling, *J. Corrosion Reviews*, 15, p.211 (1997)
- [85] Graedel T.E. et al, Gildes model studies of aqueous chemistry, Part I, *Corrosion science* 38 (1996), pag. 2153. Part II, *Corrosion science* 38 (1996), pag. 2181. Part III, *Corrosion science* 38 (1996), 2201
- [86] Turnbull, Ferriss, Mathematical modeling of the electrochemistry in corrosion fatigue cracks in structural steel cathodically protected in seawater, *Corrosion science* 26 (1986), 601
- [87] Wang F., Modelling of aqueous carbon dioxide corrosion in turbulent pipe flow, Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, (1999)
- [88] Skold R.V., Measurement of the instantaneous corrosion rate by means of polarisation data, *Corrosion* (13) (1956), 139t
- [89] Larson T.E. et al., Laboratory studies relating mineral quality of water to corrosion of steel and cast iron, *Corrosion* 14 (1957), 285t
- [90] Booth G.H. et al., Corrosion of mild steel in the tidal waters ..., *British corrosion journal*, (2) (1967), 21
- [91] Southwell C. et al., Corrosion of metals in tropical waters. *Structural ferrous metals, materials protection* (1970)
- [92] Melchers R.E., Mathematical modeling of the diffusion controlled phase in marine immersion corrosion of mild steel, *Corrosion science* 45 (2003), 923

-
- [93] Melchers R.E., Modeling of marine immersion corrosion for mild and low alloy steels. Part 1, *Corrosion* 59 (2003), 319
- [94] Melchers R.E., Modelling immersion corrosion of structural steels in natural fresh and brackish waters, *Corrosion Science* 48 (2006)
- [95] De Waard C., Lotz U., Prediction of CO₂ corrosion of carbon steel, *Corrosion/93*, paper n. 69, Houston, TX: NACE, (1993)
- [96] Lotz U., Velocity effects in flow induced corrosion, *Corrosion/90*, paper n. 27, Houston TX: NACE (1990)
- [97] Dugstad A., Lunde L., Videm K., Parametric Study of CO₂ Corrosion of Carbon Steel, *Corrosion/94*, Paper 14, NACE, (1994)
- [98] Nešić S., Vrhovac M., A neural network model for prediction of CO₂ corrosion of steel, *J. Corrosion Science and Engineering*, ISSN 1466-8858, (1999)
- [99] Nešić S., M. Nordsveen, N. Maxwell and M. Vrhovac, Probabilistic modeling of CO₂ corrosion laboratory data using neural networks, *J. Corrosion Science*, 43, p.1373 (2001).
- [100] Hernández S., Nešić S., Weckman G., Ghai V., Use of artificial neural networks for predicting crude oil effect on carbon dioxide corrosion of carbon steels, *J. Corrosion*, 62, (2006) 467
- [101] Aleksanyan A.Yu., Reformatskaya I.I., Podobaev A.N., The effect of chloride and sulfate anions on the iron dissolution rate in neutral and nearly neutral media, *Protection of metals* (2007) 43 n. 2 125-128
- [102] Melchers R.E., Jeffrey R.J., Probabilistic models for steel corrosion loss and pitting of marine infrastructure, *Reliability Engineering and System Safety* 93 (2008) 423-432
- [103] Bard A.J., Faulkner L.R., *Electrochemical methods, fundamentals and applications*, John Wiley and Sons, 1980, Chapters 8 and 11
- [104] Turgoose S., Cottis R.A., Lawson K., *Modelling of Electrode Processes and Surface Chemistry in Carbon Dioxide Containing Solutions*, ASTM Symposium on Computer Modelling for Corrosion, San Antonio TX, 1990
- [105] Chernov B.B., Predicting the corrosion of steels in seawater from its physicochemical characteristics, *Protection of metal* 26 (1990), 238
- [106] Chernov B.B., Ponomarenko S.S., Physicochemical modelling of metal corrosion in seawater, *Protection of metal* 27 (1991), 612

-
- [107] Nešić S., Prediction of transport processes in CO₂ corrosion, A working party report on predicting CO₂ corrosion in oil and gas industry, The institute of metals, London, England (1994) 120, in Wang F., Modelling of aqueous carbon dioxide corrosion in turbulent pipe flow, Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, (1999)
- [108] Modelling aqueous corrosion, eds. Trethewey, Roberge K.R., Kluwer P.R., Academic Publishers, The Netherlands (1994) 317 in Wang F., Modelling of aqueous carbon dioxide corrosion in turbulent pipe flow, Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, (1999)
- [109] Nešić S., Nordsveen M., Nyborg R., Stangeland A., A mechanistic model for CO₂ corrosion in the presence of protective iron carbonate films – part II: the numerical experiment, *J. Corrosion*, p.59 (2003) 489 – 497
- [110] Nordsveen M., Nešić S., Nyborg R., Stangeland A., A mechanistic model for CO₂ corrosion in the presence of protective iron carbonate films – part I: Theory and verification, *Corrosion*, 59, (2003) 443 – 456
- [111] Nešić S. Lee K.-L., A mechanistic model for CO₂ corrosion in the presence of protective iron carbonate films – part III: Film growth model, *Corrosion*, 59, (2003) 616-628
- [112] Anderko A., McKenzie P., Young R.D., Computation of rates of general corrosion using electrochemical and thermodynamic models, *Corrosion/2000*, paper 479, NACE 2000 Houston, Texas
- [113] Anderko A., Young R. D., Simulation of CO₂ / H₂S corrosion using thermodynamic and electrochemical models, *corrosion/99*, paper 31, NACE 1999 Houston, Texas
- [114] Heppner K.L., Development of predictive models of flow induced and localized corrosion, Thesis of Doctor of Philosophy University of Saskatchewan, (2006)
- [115] Locatelli M., Modello elettrochimico per la stima della velocità di corrosione degli acciai al carbonio in acque dolci, tesi di laurea (di prossima pubblicazione), Università degli Studi di Bergamo, Facoltà di Ingegneria, (2010)
- [116] Cabrini M, Lorenzi S., Marcassoli P., Pastore T., Tarquini B., Corrosion rate assessment in a geothermal water conveying system, accettato per la pubblicazione agli atti della 2nd International Conference - Corrosion and Material Protection CMP (2010), Praga
- [117] Cabrini M., Lorenzi S., Marcassoli P., Pastore T., Tarquini B., Valutazione della velocità di corrosione di una linea per il trasporto di acqua geotermica, accettato per la

-
- pubblicazione agli atti del 10° Convegno Nazionale AIMAT, Capo Vaticano (VV), (2010)
- [118] Sander A., Bergult B., Elfstrom Broo A., Johansson L., Hedberg T., Iron corrosion in drinking water distribution systems – The effect of pH, calcium and hydrogen carbonate, *Corrosion Science* 38, 3 (1996): 443-455
- [119] Eisenberg M., Tobias C.W., Wilke C.R., *J. Electrochem. Soc.* 101, 6 (1954): 306
- [120] Silverman D.C., *Corrosion* 61, 6 (2005): 515
- [121] Morrison B., Striebel K., Ross P.N., *J. Electroanal. Chem.* 215 (1986): p. 151
- [122] Robinson D.J., Gabe D.R., *Trans. Inst. Met. Finish.* 48 (1970): 35
- [123] Arvia A.J., Carrozza J.S.W., Marchiano S.L., *Electrochim. Acta* 9 (1964): 1,483
- [124] Cornet I., Kappesser R., *Trans. Inst. Chem. Eng.* 47 (1969): T194
- [125] Silverman D.C., *Corrosion* 59, 3 (2003): 207
- [126] Kishinevskii M.Kh., Kornienko T.S., *Elektrokhim.* 25, 6 (1989): 821
- [127] Rohsenow W.M., Hartnett J.P., Ganic E.N., *Handbook of heat transfer fundamentals*, 2nd Ed., McGraw-Hill Book Company (1985)
- [128] Sletfjerding E., Gudmundsson J.S., Friction factor in high pressure natural gas pipelines from roughness measurements, online at <http://www.ipt.ntnu.no/~jsg/publikasjoner/paper01b/Amsterdam2001FrictionPaper.pdf>
- [129] Haaland S., Simple and explicit formulas for the friction factor in turbulent pipe flow, *Journal of Fluids Engineering*, (1983):105, p89-90
- [130] Sheers P.V., The effects of flow velocity and pH on the corrosion rate of mild steel in a synthetic minewater, *J. S. Afr. Inst. Min. Metall.*, vol. 92, 110.10 (1992) 275-281.
- [131] Silverman D.C., *Corrosion* 44, 1 (1988): p. 42 in Silverman D.C., The rotating cylinder electrode for examining velocity-sensitive corrosion - A review, *Corrosion* 60 (2004)
- [132] Nešić S., Solvi G.T, Skjerve S., *Br. Corros. J.* 32, 4 (1997): p. 269.
- [133] Gabe D.R., *J. Appl. Electrochem.* 4 (1974): p. 91, in Silverman D.C., The rotating cylinder electrode for examining velocity-sensitive corrosion - A review, *Corrosion* 60 (2004)
- [134] Kelly R., Scully J.R., Shoesmith D.W., Buchheit R.G., *Electrochemical techniques in corrosion science and engineering*, Marcel Dekker Inc., New York-Basel, (2003)

-
- [135] Choi Y.-S., Shim J.-J., Kim J.-G., Effects of Cr, Cu, Ni and Ca on the corrosion behavior of low carbon steel in synthetic tap water, *Journal of alloys and compounds*, 391 (2005): 162-169
- [136] Kirby, G.N., *Chemical Engineering* (March 12, 1979), p. 72-84, in Grise S.L., Saldanha B.J., Effects of oxygen, temperature and salinity on carbon steel corrosion in aqueous solutions; model predictions versus laboratory results, *Corrosion/2008*, paper n. 09271, (2001)
- [137] Mohr C.M. Jr., Newman J., *Electrochim. Acta* 18, 761 (1973)
- [138] Sarin P., Snoeyink V.L., Lytle D.A., Kriven W.M., Iron corrosion scales: model for scale growth, iron release, and colored water formation, *Journal of Environmental Engineering*, (2004): 364-373
- [139] Olowe, A.A., Génin, J.M.R., and Bauer, P., Hyperfine interactions and structures of ferrous hydroxide and green rust II in sulfate aqueous media, *Hyperfine Interact.*, 41 (1988): 501–504
- [140] Drissi, H., Refait, P., Génin, J.M.R., The oxidation of $\text{Fe}(\text{OH})_2$ in the presence of carbonate ions: structure of carbonate green rust one, *Hyperfine Interact.*, 90 (1994): 1–4
- [141] Refait, P., Abdelmoula, M., Génin, J.M.R., Mechanisms of formation and structure of Green Rust one in aqueous corrosion of iron in the presence of chloride ions, *Corrosion*, 40 (9) 1998: 1547–1560
- [142] Génin, J.M.R., Refait, P., Simon, L., Drissi, S.H., Preparation and E/sub h/-pH diagrams of Fe(II)–Fe(III) green rust compounds; hyperfine interaction characteristics and stoichiometry of hydroxy-chloride, -sulphate and -carbonate, *Hyperfine Interact.*, 111 (1997): 313–318
- [143] Benjamin M.M., Sontheimer H., Leroy, P., Corrosion of iron and steel, *Internal corrosion of water distribution systems*, AWWA Research Foundation, Denver, 1996: 29–70
- [144] <http://cordpu.blogspot.com/2009/09/working-toward-tubercle-free-fan.html>
- [145] Kölle W., Rosch H., Untersuchungen an Rohrnetz-Inkrustierungen unter mineralogischen Gesichtspunkten, *Vom Wasser*, 55, (1980): 159–178
- [146] Sontheimer H., Kölle W., Snoeyink V.L., The siderite model of the formation of corrosion-resistant scales, *J. Am. Water Works Assoc.*, 73 (11) (1981): 572–579
- [147] Puigdomenech I., Roulal Institute of Technology, Stockholm, Sweden, (2004), available online at <http://www.kemi.kth.se/medusa/>

-
- [148] Nešić S., Wang S., Fang H., Sun W., Lee J.K-L., A new updated model of CO₂/H₂S corrosion in multiphase flow, Corrosion/2008, New Orleans (LA, U.S.A.), paper n. 08535, (2008)

Appendice A – Calcolo della densità e della viscosità dinamica dell’acqua

La densità dell’acqua viene determinata facendo riferimento a una formulazione adottata dalla IAPWS¹ per le proprietà termodinamiche dell’acqua e del vapore chiamata “IAPWS Industrial Formulation 1997” o “IAPWS-IF97”. Questa formulazione prevede il calcolo del volume specifico v :

Eq. 1

$$v = \frac{1}{\rho} = \pi \cdot \gamma_{\pi} \cdot \frac{RT}{p}$$

dove γ_{π} è data da:

Eq. 2

$$\gamma_{\pi} = \sum_{i=1}^{34} -n_i I_i (7,1 - \pi)^{I_i - 1} \cdot (\tau - 1,222)^{J_i}$$

π è uguale al rapporto p/p^* (con $p^*=16,53$ MPa), τ è il rapporto T^*/T (con $T^*=1386$ K), ² R è pari a 461,526 J/kg K. I coefficienti n_i e gli esponenti I_i e J_i , sono invece elencati in Tab. 1.

Poiché la densità è funzione anche della salinità, il valore ottenuto è poi corretto utilizzando la relazione proposta da McCutcheon et al.³:

Eq. 3

$$\rho' = \rho + A \cdot TDS + B \cdot TDS^{3/2} + C \cdot TDS^2$$

in cui le densità (ρ ed il valore che tiene conto della salinità ρ') sono espresse in kg/m³ e la salinità TDS in g/kg.

¹ La IAPWS, acronimo di International Association for the Properties of Water and Steam, aggiorna periodicamente le formulazioni per le proprietà termodinamiche dell’acqua e del vapore

² Il valore di R deriva dalla costante universale dei gas (8.31451 J/mol K) divisa per la massa molare dell’acqua (18.015257 g/mol).

³ Water density as function of temperature and concentration, McCutcheon, S.C., Martin, J.L, Barnwell, T.O. Jr. 1993. Water Quality in Maidment, D.R. (Editor). Handbood of Hydrology, McGraw-Hill, New York, NY p. 11.3

Le costanti A, B, C sono funzione della temperatura T, espressa in °C, e valgono:

Eq. 4

$$A = 8.24493 \cdot 10^{-1} - 4.0899 \cdot 10^{-3} \cdot T + 7.6438 \cdot 10^{-5} \cdot T^2 - 8.2467 \cdot 10^{-7} \cdot T^3 + 5.3675 \cdot 10^{-9} \cdot T^4$$

Eq. 5

$$B = -5.724 \cdot 10^{-3} + 1.0227 \cdot 10^{-4} \cdot T - 1.6546 \cdot 10^{-6} \cdot T^2$$

Eq. 6

$$C = 4.8314 \cdot 10^{-4}$$

L'equazione della viscosità dinamica, che si basava su una serie di dati sperimentali, è stata inizialmente formulata da Aleksandrov et al.⁴ e adottata dalla IAPWS dal 1975 al 1997. Nel 1997 l'equazione venne leggermente modificata e oggi costituisce l'equazione IAPWS per la viscosità dinamica.

La viscosità dinamica è rappresentata dall'equazione:

Eq. 7

$$\mu = \mu^* \cdot \left[\tau^{0,5} \sum_{i=0}^3 n_i^0 \tau^i \right]^{-1} \cdot \exp \left[\delta \sum_{i=1}^{19} n_i (\delta - 1)^{I_i} (\tau - 1)^{J_i} \right]$$

dove $\delta = \frac{\rho}{\rho^*}$, $\tau = \frac{T^*}{T}$, $\mu^* = 55.071 \cdot 10^{-6} Pa s$, $\rho^* = 317.763 \frac{kg}{m^3}$ e $T^* = 647.226 K$.

I coefficienti n_i^0 sono mostrati in Tab. 2; i coefficienti n_i e gli esponenti I_i e J_i sono presentati in Tab. 3.

⁴ Aleksandrov A.A., Traktengerts M.S., Viscosity of water at temperatures of -20 to 150°C, Journal of Engineering Physics and Thermophysics, 27, 4 (1974)

Tab. 1: coefficienti n_i , I_i , J_i per il calcolo della densità dell'acqua secondo l'equazione IAPWS

i	I_i	J_i	n_i	i	I_i	J_i	n_i
1	0	-2	0.146329712	16	2	0	-0.000300018
2	0	-1	-0.845481872	17	2	1	4.76614E-05
3	0	0	-3.756360367	18	2	3	-4.41418E-06
4	0	1	3.385516917	19	2	17	-7.2695E-16
5	0	2	-0.957919634	20	3	-4	-3.16796E-05
6	0	3	0.157720385	21	3	0	-2.82708E-06
7	0	4	-0.016616417	22	3	6	-8.52051E-10
8	0	5	0.000812146	23	4	-5	-2.24253E-06
9	1	-9	0.000283191	24	4	-2	-6.51712E-07
10	1	-7	-0.000607063	25	4	10	-1.43417E-13
11	1	-1	-0.018990068	26	5	-8	-4.0517E-07
12	1	0	-0.032529749	27	8	-11	-1.27343E-09
13	1	1	-0.021841717	28	8	-6	-1.74249E-10
14	1	3	-5.28384E-05	29	21	-29	-6.87621E-19
15	2	-3	-0.000471843	30	23	-31	1.44783E-20
31	29	-38	2.63358E-23	33	31	-40	1.82281E-24
32	30	-39	-1.19476E-23	34	32	-41	-9.35371E-26

Tab. 2: coefficienti n_i^0 per il calcolo della viscosità dinamica dell'acqua secondo l'equazione IAPWS

i	n_i^0	i	n_i^0
0	1	2	0.579829
1	0.978197	3	-0.202354

Tab. 3: coefficienti n_i , I_i , J_i per il calcolo della viscosità dinamica dell'acqua secondo l'equazione IAPWS

i	I_i	J_i	n_i	i	I_i	J_i	n_i
1	0	0	0.5132047	11	2	2	-1.263184
2	0	1	0.3205656	12	3	0	0.1778064
3	0	4	-0.7782567	13	3	1	0.460504
4	0	5	0.1885447	14	3	2	0.2340379
5	1	0	0.2151778	15	3	3	-0.4924179
6	1	1	0.7317883	16	4	0	-0.0417661
7	1	2	1.241044	17	4	3	0.1600435
8	1	3	1.476783	18	5	1	-0.01578386
9	2	0	-0.2818107	19	6	3	-0.003629481
10	2	1	-1.070786				

Appendice B – Costanti per la definizione delle curve caratteristiche anodiche e catodiche

<i>Simbolo</i>	<i>Definizione</i>	<i>Valore adottato nel modello</i>	<i>Altri valori di letteratura</i>	<i>Unità</i>
F	costante di Faraday	96485.31 [5]		C/mol
R	costante universale dei gas	8.314472 [5]		J/(K·mol)
<i>Reazione catodica dell'ossigeno</i>				
Z_{O_2}	numero di elettroni trasferiti nella riduzione dell'O ₂	4 [5]		mol ⁻¹
$D_{ref O_2}$	coefficiente di diffusione O ₂ a T _{ref O2}	1.97 x 10 ⁻⁹ [6]	2.09 x 10 ⁻⁹ [7] 2.01 x 10 ⁻⁹ [5]	m ² /s
T _{ref O2}	temperatura di riferimento O ₂	20		°C
$\mu_{ref O_2}$	viscosità dinamica dell'acqua a T _{ref O2}	1.002 x 10 ⁻³ [8]		kg/(m s)
<i>Reazione catodica dell'idrogenione</i>				
Z_{H^+}	numero di elettroni trasferiti nella riduzione dell'H ⁺	1 [5]		mol ⁻¹
$\alpha_{c H^+}$	coefficiente di trasporto reazione catodica H ⁺	0.5 [9]		
$i_{0,H^+ ref}$	densità di corrente di scambio H ⁺ a T _{ref H⁺}	0.05 [17]		A/m ²
T _{ref H⁺}	temperatura di riferimento H ⁺	20		°C

[5] D.R., Handbook of chemistry and physics, CRC Press 85th edition, (2004)

[6] MMB's Diffusion DataBase at <http://diffusion.wikidot.com/values:oxygen>

[7] P.W. Atkins, Physical Chemistry, 2nd ed. (Oxford, England: Oxford University Press, 1982), p. 905

[8] Wagner W., Kruse A., Properties of Water and Steam: The Industrial Standard IAPWS-IF97 for the Thermodynamic Properties and Supplementary, Springer, (1998)

[9] Bockris J.O.M., Drazic D., Despic A.R., The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, Electrochimica Acta, 4, (1961), 325

<i>Simbolo</i>	<i>Definizione</i>	<i>Valore adottato nel modello</i>	<i>Altri valori di letteratura</i>	<i>Unità</i>
$[H^+]_{ref(H^+)}$	conc. molare di riferimento H^+ per calcolo i_{0,H^+}	10^{-4} [10]		mol/l
ΔH_{H^+}	entalpia di reazione H^+	30 [17]		kJ/mol
a1	ordine di reazione H^+	0.5 [10]		
$D_{ref H^+}$	coefficiente di diffusione H^+ a $T_{ref H^+}$	9.312×10^{-9} [7]	9.34×10^{-9} [11] 4.5×10^{-9} a 25°C [12]	m^2/s
$\mu_{ref H^+}$	viscosità dinamica dell'acqua a $T_{ref H^+}$	1.002×10^{-3} [8]		kg/(m s)
<i>Reazione catodica dell'acqua</i>				
Z_{H_2O}	numero di elettroni trasferiti nella riduzione dell' H_2O	1 [5]		mol^{-1}
$\alpha_{c H_2O}$	coefficiente di trasporto reazione catodica H_2O	0.5 [17]		
$i_{0,H_2O ref}$	densità di corrente di scambio riduzione H_2O a $T_{ref H_2O}$	3×10^{-5} [17]	1×10^{-4} [13]	A/m^2
$T_{ref H_2O}$	temperatura di riferimento riduzione H_2O	20		°C
$\mu_{ref H_2O}$	viscosità dinamica dell'acqua a $T_{ref H_2O}$	1.002×10^{-3} [8]		kg/(m s)

- [10] Nordsveen M., Nešić S., Nyborg R., Stangeland A., A mechanistic model for CO₂ corrosion in the presence of protective iron carbonate films – part I: Theory and verification, Corrosion, 59, (2003) 443 – 456
- [11] Zelinsky A.G., Pirogov B.Ya., Steady-state voltammetric currents of the reduction of hydrogen ions from binary acids: The effect of electrical neutrality and convection on the resistance of solution, Journal of Electroanalytical Chemistry, Volume 586, Issue 2, 15 January 2006, Pages 167-172
- [12] Cussler, E. L., Diffusion - mass transfer in fluid systems. Cambridge University Press, Cambridge, United Kingdom, (1984)
- [13] Wang F., Modelling of aqueous carbon dioxide corrosion in turbulent pipe flow, Ph. D. Thesis, University of Saskatchewan, (1999)

<i>Simbolo</i>	<i>Definizione</i>	<i>Valore adottato nel modello</i>	<i>Altri valori di letteratura</i>	<i>Unità</i>
ΔH_{H_2O}	entalpia di reazione H_2O	30 [17]		kJ/mol
<i>Reazione catodica dell'acido carbonico</i>				
$Z_{H_2CO_3}$	numero di elettroni trasferiti nella riduzione dell' H_2CO_3	1 [17]		mol ⁻¹
$\alpha_c H_2CO_3$	coefficiente di trasporto reazione catodica H_2CO_3	0.5 [14]		
$i_{0,H_2CO_3 \text{ ref}}$	densità di corrente di scambio H_2CO_3 a $T_{\text{ref } H_2CO_3}$	0.06 [17]		A/m ²
$T_{\text{ref } H_2CO_3(i0)}$	temp. di riferimento H_2CO_3 per calcolo i_{0,H_2CO_3}	20		°C
$\Delta H_{H_2CO_3}$	entalpia di reazione H_2CO_3	30 [17]		kJ/mol
$[H_2CO_3]_{\text{ref}}$	concentrazione molare di riferimento H_2CO_3	10^{-4} [10]	5.62×10^{-5} [20]	mol/l
$[H^+]_{\text{ref}} (H_2CO_3)$	conc. molare di riferimento H^+ per calcolo i_{0,H_2CO_3}	10^{-5} [10]		mol/l
$D_{\text{ref } H_2CO_3}$	coefficiente di diffusione H_2CO_3 a $T_{\text{ref } H_2CO_3}$	1.3×10^{-9} [15,16]	1.96×10^{-9} [17]	m ² /s
$T_{\text{ref } H_2CO_3(D)}$	temp. di riferimento H_2CO_3 per calcolo $D_{H_2CO_3}$	25		°C
$\mu_{\text{ref } H_2CO_3}$	viscosità dinamica dell'acqua a $T_{\text{ref } H_2CO_3(D)}$	8.90081×10^{-4} [8]		kg/(m·s)

[14] De Waard C., Milliams D.E., Corrosion, 31 (1975): 177-181

[15] Gray L.G.S., Anderson B.G., Danysh M.J., Tremaine P.R., Mechanism of carbon steel corrosion in brines containing dissolved carbon dioxide at pH 4, Corrosion/89, Paper 464, NACE, (1989)

[16] Hurlen T., Gunvaldsen S., Tunold R., Blaker F., P.G. Lunde, J. Electroanal. Chem. 180 (1984): p. 511

[17] Nešić S., Postlethwayte J., Olsen S., An electrochemical model for prediction of corrosion of mild steel in aqueous carbon dioxide solutions, Corrosion Science 52 (1996)

<i>Simbolo</i>	<i>Definizione</i>	<i>Valore adottato nel modello</i>	<i>Altri valori di letteratura</i>	<i>Unità</i>
$k_{H\text{ ref}}$	costante di Henry di riferimento per CO ₂	3.4 x 10 ⁻² [18]	3.6 x 10 ⁻² [19]	mol/(l·atm)
$T_{H\text{ ref}}$	temperatura di riferimento per calcolo k_H	298.15		K
$d(\ln K_H) / d(1/T)$	dipendenza di k_H dalla temperatura (in K) per CO ₂	2400 [18]	2200 [19]	K
<i>Dissoluzione anodica del ferro</i>				
z_{Fe}	numero di elettroni trasferiti nella dissoluzione Fe	2 [5]		mol ⁻¹
$E_{0,Fe}$	potenziale standard Fe	-0.447 (vs SHE) [5]		V
$i_{0,Fe\text{ ref}}$	densità di corrente di scambio Fe a $T_{\text{ref Fe}}$	0.01 [20]	1.0 per X65 a $E_{\text{eq,Fe}} = -0.488$ V (vs.SHE) [17] 5 x 10 ⁻⁴ [13]	A/m ²
$T_{\text{ref Fe}}$	temperatura di riferimento Fe	25		°C
ΔH_{Fe}	entalpia di reazione Fe	40 [17]	37.5 [10]	kJ/mol
$\alpha_{a\text{ Fe}}$	coefficiente di trasporto reazione anodica Fe	0.5 [21]	1.5 [22]	

- [18] Sander R., Compilation of Henry's Law constants for inorganic organic species of potential importance in environmental chemistry, at <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html> and errata corrigé at <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html#5>
- [19] Zheng, D.-Q., T.-M. Guo, and H. Knapp. Experimental and modeling studies on the solubility of CO₂, CHClF₂, CHF₃, C₂H₂F₄ and C₂H₄F₂ in water and aqueous NaCl solutions under low pressures. Fluid Phase Equilib., 129, 197–209, (1997)
- [20] Song F.M, Kirk D.W., Graydon J.W., Cormack D.E., Predicting carbon dioxide corrosion of bare steel under an aqueous boundary layer, Corrosion 60, 8, (2004)
- [21] Vukovic M., Anodic dissolution of Armco iron in 0.5 M H₂SO₄ in the presence of adsorbed chloride ions, Hydrometallurgy 42 (1996) 387-398
- [22] Bockris J.O.M., Drazic D., Despic A.R., The electrode kinetics of the deposition and dissolution of iron, Electrochimica Acta, 4, (1961), 325

Appendice C – Solubilità dell’anidride carbonica in acqua e dissociazione dell’acido carbonico

La solubilità dell’anidride carbonica in una fase acquosa:

Eq. 8



è regolata dalla legge di Henry:

Eq. 9

$$K_H = \frac{[\text{CO}_2]}{p_{\text{CO}_2}}$$

La costante di Henry K_H è data dal rapporto tra la concentrazione di CO_2 disciolta e la pressione parziale che la CO_2 gassosa esercita sulla fase liquida²³:

Questo parametro varia in funzione della temperatura e può essere descritto secondo una legge del tipo:

Eq. 10

$$K_H = K_H^{ref} \cdot \exp\left(-\frac{\Delta H_{sol}}{R}\left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T^{ref}}\right)\right)$$

in cui K_H^* e T^* , che sono una costante di Henry e una temperatura di riferimento, valgono rispettivamente $3.4 \cdot 10^{-2}$ M/atm e 298.15 K.

Per la CO_2 , la dipendenza di K_H dalla temperatura risulta:

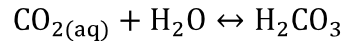
Eq. 11

$$\frac{d \ln K_H}{d\left(\frac{1}{T}\right)} = -\frac{\Delta H_{sol}}{R} = 2400$$

La CO_2 in fase acquosa si idrata per formare acido carbonico:

²³ Sander R., Compilation of Henry’s Law constants for inorganic organic species of potential importance in environmental chemistry, at <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html> and *errata corrige* at <http://www.mpch-mainz.mpg.de/~sander/res/henry.html#5>

Eq. 12



La costante di equilibrio K_{hyd} della reazione di idratazione della CO_2 è pari a:

Eq. 13

$$K_{hyd} = \frac{[\text{H}_2\text{CO}_3]}{[\text{CO}_2]} = K_{hyd}(T^0) \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{\Delta H^0}{R \cdot T^0} \cdot \left(\frac{T^0}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \left(1 - \frac{T^0}{T} + \ln \frac{T^0}{T} \right) \right] \right\}$$

Inoltre, è possibile esprimere la costante K_{hyd} come rapporto tra la velocità di reazione diretta e la velocità di reazione inversa:

Eq. 14

$$K_{hyd} = \frac{k_{hyd}^f}{k_{hyd}^b}$$

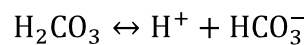
La velocità di reazione esprime l’entità della variazione nel tempo delle concentrazioni delle specie che partecipano a una reazione. La velocità di reazione diretta ²⁴ è data da:

Eq. 15

$$k_{hyd}^f = 10^{169.2 - 53.0 \cdot \log(T) - 11715/T}$$

L’acido carbonico che si forma dall’idratazione si dissocia in ioni bicarbonato e ioni H^+ secondo la reazione:

Eq. 16



La prima costante di dissociazione vale:

Eq. 17

$$K_1 = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3] + [\text{CO}_2]} = K_1(T^0) \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{\Delta H^0}{R \cdot T^0} \cdot \left(\frac{T^0}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \left(1 - \frac{T^0}{T} + \ln \frac{T^0}{T} \right) \right] \right\}$$

²⁴ Nordsveen M., Nešić S., Nyborg R., Stangeland A., Corrosion, 59, (2003)

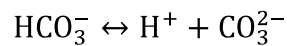
Si può notare come la K_1 tenga conto della CO_2 disciolta e non ancora coinvolta nella reazione di idratazione. La costante relativa alla dissociazione dell’acido carbonico vale infatti:

Eq. 18

$$K_{\text{H}_2\text{CO}_3} = \frac{[\text{H}^+][\text{HCO}_3^-]}{[\text{H}_2\text{CO}_3]} = K_{\text{H}_2\text{CO}_3}(T^0) \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{\Delta H^0}{R \cdot T^0} \cdot \left(\frac{T^0}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \left(1 - \frac{T^0}{T} + \ln \frac{T^0}{T} \right) \right] \right\}$$

Gli ioni bicarbonato si dissociano come:

Eq. 19



La seconda costante di dissociazione è data da:

Eq. 20

$$K_2 = \frac{[\text{H}^+][\text{CO}_3^{2-}]}{[\text{HCO}_3^-]} = K_2(T^0) \cdot \exp \left\{ - \left[\frac{\Delta H^0}{R \cdot T^0} \cdot \left(\frac{T^0}{T} - 1 \right) + \frac{\Delta C_p^0}{R} \cdot \left(1 - \frac{T^0}{T} + \ln \frac{T^0}{T} \right) \right] \right\}$$

I parametri utilizzati nelle equazioni sono elencati in Tab. 4.

Tab. 4: parametri relativi alle costanti di equilibrio²⁵

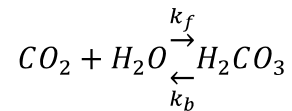
Parametro	$K_X(T^0)$	ΔG^0 [cal/mol]	ΔH^0 [cal/mol]	ΔS^0 [cal/mol K]	ΔC_p^0 [cal/mol K]	T^0 [K]
K_{hyd}	$10^{-2.59}$	3530	1130	-8	-68	298.15
K_1	$10^{-6.352}$	8666	2240	-21.6	-90	298.15
K_2	$10^{-10.329}$	14092	3603	-35.2	-65	298.15
$K_{\text{H}_2\text{CO}_3}$	$10^{-3.77}$	5170	1010	-14	-28	298.15

²⁵ Edsal and Wyman, Biophysical Chemistry, Academic Press, New York 1958 e J.T.Edsall, CO2:chemical, biochemical and physiological aspects, NASA SP-188, 1969

Appendice D – Strato di diffusione e strato di reazione per la riduzione dell'acido carbonico

L'idratazione della CO₂ disciolta avviene secondo la reazione

Eq. 21



È retta dalla costante di idratazione k_h

Eq. 22

$$K_h = \frac{[H_2CO_3]}{[CO_2]_{sol}}$$

La velocità della reazione diretta è proporzionale alla concentrazione della CO₂ disciolta

Eq. 23

$$v_f = k_f \cdot [CO_2]_{sol}$$

La velocità della reazione inversa è proporzionale alla concentrazione di acido carbonico

Eq. 24

$$v_r = k_b \cdot [H_2CO_3]$$

Per il valore della costante di equilibrio della reazione di idratazione, la concentrazione di equilibrio della CO₂ disciolta è molto maggiore della concentrazione dell'acido carbonico. Si può quindi considerare che la concentrazione di CO₂ sia costante nella soluzione e agisca come sorgente di acido carbonico consumato all'elettrodo.

Eq. 25

$$[CO_2]_{sol} = cost$$

Lontano dall'elettrodo, oltre lo strato limite di diffusione, la concentrazione (C_b) dell'acido è stabilita dall'equilibrio

Eq. 26

$$v_f = v_r$$

$$v_0 = k_f \cdot [CO_2]_{sol} = k_b \cdot C_b$$

$$K_h = \frac{k_f}{k_b}$$

Nello strato limite, la concentrazione dell'acido cambia per effetto della reazione di riduzione in funzione della distanza ($C=C(x)$). La seconda legge di Fick in condizioni stazionarie può essere scritta come

Eq. 27

$$\frac{d^2C(x)}{dx^2} + S = 0$$

Dove S è la velocità netta di formazione dell'acido carbonico per idratazione dell'anidride disciolta nell'acqua.

Eq. 28

$$S = v_0 - k_b \cdot C(x)$$

Ne deriva

Eq. 29

$$D \frac{d^2C(x)}{dx^2} - k_b \cdot C(x) = -v_0$$

che ammette come soluzione particolare

Eq. 30

$$C(x) = \frac{v_0}{k_b}$$

La soluzione generale può quindi essere scritta come

Eq. 31

$$C(x) = \frac{v_0}{k_b} + A \cdot e^{\alpha x} + B \cdot e^{-\alpha x}$$

Con

Eq. 32

$$\alpha = \sqrt{\frac{k_b}{D}}$$

Considerando le condizioni al contorno

Eq. 33

$$\begin{cases} X = 0 \\ C(x) = C_0 \end{cases} ; \quad \begin{cases} X \rightarrow 0 \\ C(x) \rightarrow C_b \end{cases}$$

Si ottiene

Eq. 34

$$C(x) = \frac{v_0}{k_b} + \left(C_0 - \frac{v_0}{k_b} \right) \cdot e^{-\alpha x}$$

Eq. 35

$$C(x) = C_b + (C_0 - C_b) \cdot e^{-\alpha x}$$

e

Eq. 36

$$\frac{dC(x)}{dx} = \alpha \cdot (C_b - C_0) \cdot e^{-\alpha x}$$

Introducendo la definizione di strato limite

Eq. 37

$$\frac{dC(0)}{dx} = \frac{(C_b - C_0)}{\delta_r}$$

Si ottiene

Eq. 38

$$\alpha \cdot (C_b - C_0) = \frac{(C_b - C_0)}{\delta_r}$$

E quindi lo spessore dello strato limite di reazione è dato da

Eq. 39

$$\delta_r = \frac{1}{\alpha} = \sqrt{\frac{D}{k_b}}$$

Dal bilancio di flusso sull'elettrodo (in direzione perpendicolare) si ottiene infine

Eq. 40

$$\frac{i_{H_2CO_3}}{zF} = D \cdot \frac{(C_b - C_0)}{\delta_r}$$

in cui z è pari a 1

Eq. 41

$$i_{H_2CO_3} = F \cdot \sqrt{D \cdot k_b} \cdot (C_b - C_0)$$

Da questa deriva l'espressione della densità di corrente lim130

ite ponendo a zero la concentrazione sull'elettrodo

Eq. 42

$$i_{lim,H_2CO_3} = F \cdot \sqrt{D \cdot k_b} \cdot C_b$$

oppure

Eq. 43

$$i_{lim,H_2CO_3} = F \cdot \sqrt{D \cdot k_b} \cdot K_h \cdot [CO_2]_{sol}$$

o, se si considera la legge di Henry

Eq. 44

$$[CO_2]_{sol} = k_H \cdot P_{CO_2}$$

Eq. 45

$$i_{lim,H_2CO_3} = F \cdot \sqrt{D \cdot k_r} \cdot K_h \cdot k_H \cdot P_{CO_2}$$