

2 PRINCIPALI FORME DI CORROSIONE

In molti sistemi di corrosione ha luogo la separazione geometrica tra aree anodiche e aree catodiche: questa 'auto-organizzazione' del sistema, che massimizza la velocità di dissipazione del lavoro motore disponibile, è alla base di una varietà di morfologie con cui la corrosione si manifesta. Nel tempo sono stati identificati e catalogati numerosi tipi di corrosione dei metalli; con l'ingegneria della corrosione si è tuttavia pervenuti ad una classificazione consolidata e circoscritta di *forme di corrosione*, la cui conoscenza è alla base della prevenzione e della scelta dei materiali metallici, oltre che dei metodi di diagnosi. Queste forme di corrosione tipiche sono passate in rassegna nel capitolo, con particolare riferimento al loro meccanismo, ai parametri influenti e ai criteri di prevenzione.

2.1 CORROSIONE GENERALIZZATA

È la corrosione che interessa tutte le superfici, o ampia parte di esse, di un metallo esposto ad un ambiente aggressivo. Si distingue tra corrosione generalizzata *uniforme* o *disuniforme*: nel primo caso la penetrazione è la medesima su tutta la superficie, mentre nel secondo caso segue un profilo più o meno regolare.

In relazione al meccanismo, la corrosione generalizzata comporta la sostanziale coincidenza e sovrapposizione tra aree anodiche e aree catodiche, interessando soprattutto sistemi metallo-ambiente allo stato attivo, come avviene ad esempio per molti metalli in soluzioni acide. In assenza di sistemi di protezione, l'acciaio esposto agli ambienti naturali quali terreno o acque, si corrode in modo prevalentemente generalizzato (Figura 2.1).



Figura 2.1 – Corrosione generalizzata.

La velocità di corrosione può essere determinata misurando la perdita di peso per unità di superficie esposta, ed espressa come velocità di penetrazione uniforme, in millimetri per anno (mm/anno) o in micron per anno ($\mu\text{m}/\text{anno}$). Per valutare l'intensità della velocità di

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

penetrazione di tipo generalizzato si ricorre a varie classificazioni, come ad esempio riportato qui di seguito:

- trascurabile: < 50 $\mu\text{m}/\text{anno}$
- bassa: < 50 ÷ 100 $\mu\text{m}/\text{anno}$
- modesta: 100 ÷ 500 $\mu\text{m}/\text{anno}$
- severa: 500 ÷ 1000 $\mu\text{m}/\text{anno}$
- molto severa: > 1000 $\mu\text{m}/\text{anno}$

Quando la corrosione è controllata dalla reazione di riduzione dell'ossigeno, la corrente di corrosione (che misura la velocità di corrosione uniforme) coincide con la corrente limite di diffusione dell'ossigeno stesso, e ciò, in prima approssimazione indipendentemente dal tipo di metallo. Nella [Tabella 2.1](#), per una serie di ambienti di interesse pratico, sono riportati i valori di riferimento della densità di corrente limite di diffusione dell'ossigeno; per l'acciaio, la relazione tra densità di corrente e velocità di corrosione generalizzata è di 1,16 micron/anno per 1 mA/m².

ambiente	densità di corrente limite di diffusione dell'ossigeno (mA/m ²)
strutture interrato	5 – 100
strutture in mare	50 – 200
acque: regime turbolento	200 – 1000
armature calcestruzzo: strutture in aria	5 – 15
armature calcestruzzo: strutture immerse	0,2 – 2

Tabella 2.1 - Valori indicativi della corrente limite di diffusione dell'ossigeno in mezzi aerati.

Nelle acque, la velocità di corrosione da ossigeno aumenta all'aumentare della temperatura; si deve tuttavia distinguere, come illustrato in [Figura 2.2](#), tra sistemi chiusi, curva (b) e sistemi aperti, curva (a). Nei secondi, la velocità di corrosione diminuisce al di sopra di 80 °C circa per il prevalere dell'effetto della diminuzione di solubilità dell'ossigeno.¹

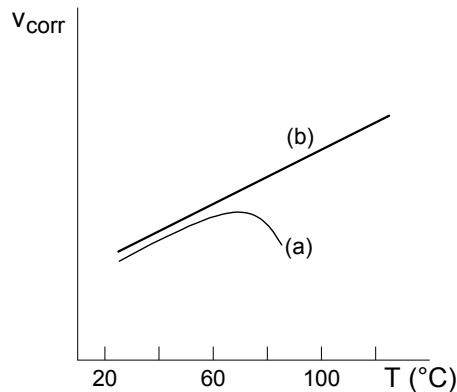


Figura 2.2 - Dipendenza dalla temperatura della velocità di corrosione da ossigeno: (a) sistemi aperti; (b) sistemi chiusi.

¹ La concentrazione di ossigeno, c_{O_2} , per acque in equilibrio con l'atmosfera, è calcolabile con la seguente formula:

$$c_{O_2} = 14,59 - 0,397 \cdot T + 0,008 \cdot T^2 - 8 \cdot 10^{-5} \cdot T^3 - 6,0443 \cdot c_{NaCl} \cdot (0,0167 - 0,00059 \cdot T + 10^{-5} \cdot T^2)$$

dove:

c_{O_2} è la concentrazione di ossigeno nell'acqua, in ppm;

c_{NaCl} è la salinità espressa come NaCl, in g/l;

T è la temperatura, in °C.

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

La **Figura 2.3** illustra invece l'andamento della velocità di corrosione dell'acciaio in acqua aerata in funzione della velocità dell'acqua. L'effetto di aumento della velocità di corrosione è dovuto al maggior apporto di ossigeno sulla superficie metallica. La velocità di corrosione tende ad un valore asintotico, dove lo stadio controllante è la diffusione dell'ossigeno attraverso un sottile strato di prodotti di corrosione.

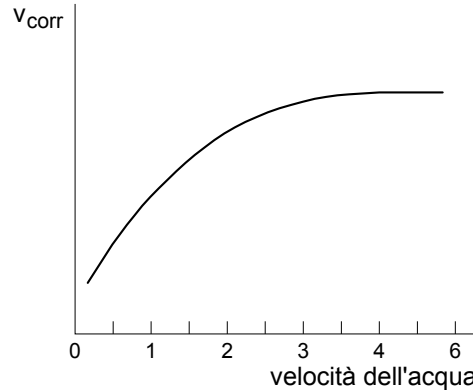


Figura 2.3 - Dipendenza dalla velocità dell'acqua della velocità di corrosione da ossigeno.

Corrosione di tipo generalizzato si osserva in ambienti acidi, dove la reazione catodica è la riduzione di ioni idrogeno a idrogeno molecolare gassoso. Il pH è il parametro controllante: la **Figura 2.4 (a)** illustra la dipendenza della velocità di corrosione dal pH per il ferro e gli acciai in genere. La corrosione acida diviene significativa per pH inferiori a 4, aumentando esponenzialmente per valori di pH più bassi; a pH alcalini, invece, dove prevale la presenza di ioni OH^- in soluzione, la velocità di corrosione diviene trascurabile per formazione di un film protettivo di ossido. Il comportamento a pH alcalini è invece diverso per metalli anfoteri, come lo zinco, in **Figura 2.4 (b)** e l'alluminio, che in presenza di ioni OH^- formano specie complesse (zincati e alluminati).

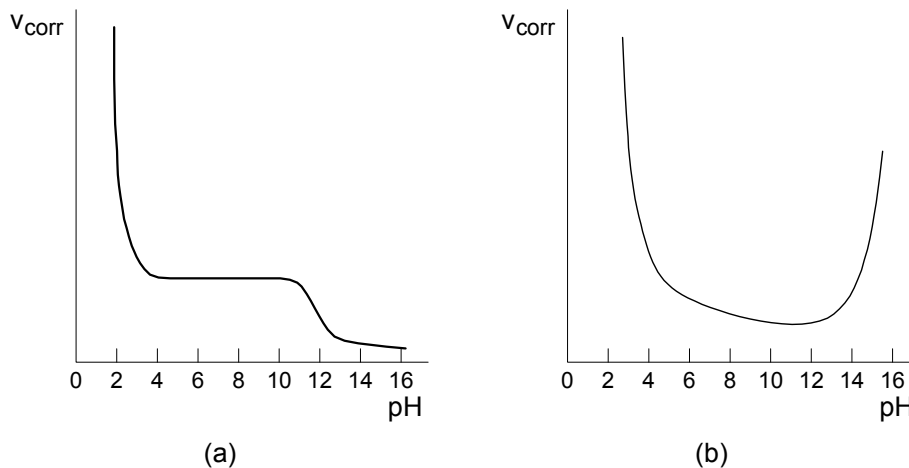


Figura 2.4 - Dipendenza dal pH della velocità di corrosione da ossigeno: (a) ferro; (b) zinco.

2.1.1 Prevenzione

Rispetto ad altre forme, la corrosione di tipo generalizzato è meno insidiosa perchè consente la previsione non solo del suo verificarsi o meno, ma anche della velocità di penetrazione media.

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

Su questo si basa la prevenzione mediante *sovraspessore di corrosione*, dimensionato appunto come prodotto della velocità di corrosione uniforme per la vita di progetto.

Più in generale, sono applicabili i metodi tradizionali di prevenzione, tra i quali si menzionano (vedi oltre):

- la protezione catodica;
- l'uso di rivestimenti – organici, inorganici, metallici;
- le pitture;
- gli inibitori di corrosione.

2.2 CORROSIONE BIMETALLICA

Ha luogo quando materiali metallici diversi sono elettricamente a contatto ed entrambi immersi in un mezzo corrosivo. Il metallo meno nobile, cioè quello avente il potenziale più negativo, diventa sede del processo anodico e quindi subisce l'attacco corrosivo, mentre l'altro diventa sede del processo catodico.

La presenza di accoppiamenti galvanici dà luogo all'aumento della velocità di corrosione o a corrosione localizzata solo se l'ambiente è corrosivo; la velocità di corrosione del metallo meno nobile risulta più alta rispetto a quella esibita nello stesso ambiente in assenza della coppia galvanica. Il fattore di intensificazione dipende dal rapporto tra le aree dei due metalli.

La distanza di accoppiamento tra aree anodiche e catodiche geometricamente distinte dipende dalla configurazione della fase acquosa, ad esempio se presente come velo acquoso o come massa di soluzione. In generale, quanto maggiori sono la conducibilità della fase acquosa e la sezione utile dei tubi di flusso, tanto maggiore è la distanza tra le aree elettricamente accoppiate.

Condizioni di contatto galvanico si possono instaurare tra un metallo e depositi (scaglie o prodotti di corrosione) a comportamento catodico. È il caso, ad esempio, di depositi di magnetite o solfuro di ferro su acciaio al carbonio o basso legato.

Situazioni severe di contatto galvanico si incontrano in acque saline, di elevata conducibilità, e ossigenate, come ad esempio l'acqua di mare.

Effetti negativi si possono osservare anche sul metallo più nobile. È il caso di accoppiamento di acciai inossidabili o leghe di nickel con acciai al carbonio o basso legati in ambienti deaerati, dove la reazione catodica principale è la riduzione di idrogeno: sul metallo più nobile, se ne è suscettibile, si può verificare fragilimento da idrogeno. Basse temperature e la presenza di H₂S favoriscono queste situazioni.

2.2.1 Meccanismo

Si consideri il caso di due metalli diversi immersi in un ambiente aerato: ad esempio ferro e zinco in acqua di mare. Si assuma per semplicità che i due elementi abbiano entrambi superficie unitaria, di 1 m² e che la corrente limite di diffusione dell'ossigeno sia pari a 100 mA/m².

La velocità di corrosione generalizzata dei due metalli quando non siano elettricamente a contatto è controllata dalla corrente limite di diffusione, pari a 100 mA/m² e corrispondente a circa 0,11 mm/anno per il ferro e a 0,15 mm/anno per lo zinco. Quando i due metalli vengono posti a contatto elettrico tra loro, il potenziale dei due metalli si porta ad un potenziale intermedio tra i potenziali di corrosione dei due metalli presi singolarmente. La **Figura 2.5** illustra su un diagramma potenziale corrente il caso dei due metalli elettricamente separati (a e b) e dopo collegamento.

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

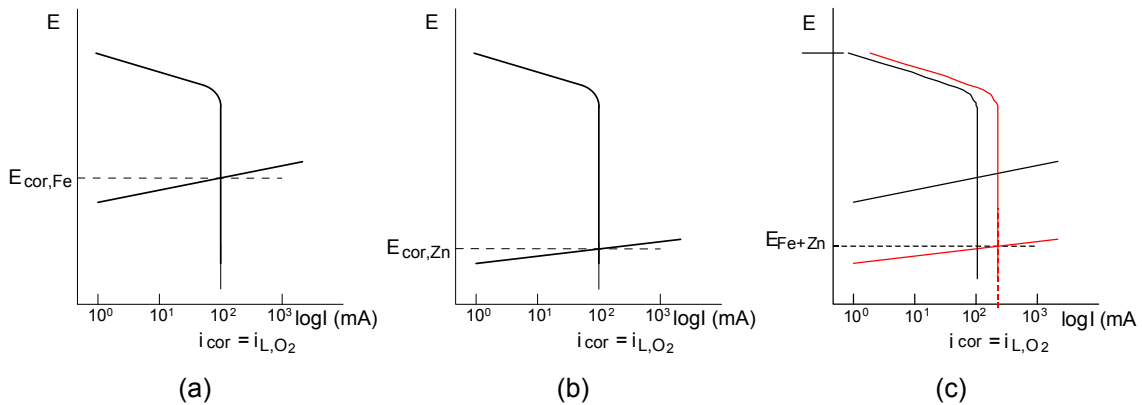


Figura 2.5 - Diagrammi potenziale corrente per i sistemi: ferro (a); zinco (b); ferro e zinco elettricamente collegati (c).

Se, come nel caso descritto, il potenziale del sistema dei metalli a contatto, indicato in figura E_{Zn+Fe} , si trova al di sotto del potenziale di equilibrio del metallo più nobile, cioè il ferro, questo si trova nella regione di immunità e la corrosione non ha luogo; viceversa risulta aumentata la corrosione dello zinco. Avviene così che tutto l'ossigeno che raggiunge la superficie dei due metalli, zinco e ferro, si riduce secondo la nota reazione catodica, bilanciata dalla reazione anodica del solo metallo meno nobile, lo zinco.

Nelle ipotesi sopra definite, in particolare con aree di ferro e zinco tra loro uguali e pari a 1 m^2 , la corrente catodica di riduzione dell'ossigeno è pari a 200 mA (di cui 100 mA da riduzione di ossigeno su ferro e 100 mA su zinco), uguale a quella anodica, che però interessa il solo zinco: la densità di corrente anodica, riferita cioè alla superficie di 1 m^2 di zinco, risulta pertanto pari a 200 mA/m^2 e la velocità di corrosione $0,30 \text{ mm/anno}$; la [Tabella 2.2](#) riassume il caso.

zinco: 1 m^2 ferro: 1 m^2	zinco e ferro isolati		zinco e ferro accoppiati	
	I (A)	v_{cor} (mm/anno)	I (A)	v_{cor} (mm/anno)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	$(0,1)_{\text{Fe}}; (0,1)_{\text{Zn}}$	-	$(0,2)_{\text{Fe+Zn}}$	-
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,1	0,11	0	0
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,1	0,15	0,2	0,30

Tabella 2.2

Lo stesso caso, ma con superficie di ferro pari a 10 m^2 anziché 1 m^2 , porta alla situazione seguente, da cui la velocità di corrosione dello zinco risulta più che decuplicata ([Tabella 2.3](#)):

zinco: 1 m^2 ferro: 10 m^2	zinco e ferro isolati		zinco e ferro accoppiati	
	I (A)	v_{cor} (mm/anno)	I (A)	v_{cor} (mm/anno)
$\frac{1}{2}\text{O}_2 + \text{H}_2\text{O} + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{OH}^-$	$(1)_{\text{Fe}}; (0,1)_{\text{Zn}}$	-	$(1,1)_{\text{Fe+Zn}}$	-
$\text{Fe} \rightarrow \text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^-$	1	0,11	0	0
$\text{Zn} \rightarrow \text{Zn}^{2+} + 2\text{e}^-$	0,1	0,15	1,1	1,65

Tabella 2.3

Se ne ricava che il rapporto tra le aree delle superfici catodica e anodica dei due metalli accoppiati determina l'entità dell'aumento della velocità di corrosione; nel caso ancora di zinco e ferro, se la velocità di corrosione è controllata dalla corrente limite di diffusione dell'ossigeno, e trascurando l'effetto delle cadute ohmiche, si ha:

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

$$V_{\text{cor}(Zn+Fe)} = V_{\text{cor}Zn} \frac{S_{Fe} + S_{Zn}}{S_{Zn}}$$

La differenza tra i potenziali dei due metalli è pertanto alla base di una separazione di aree: anodica quella del metallo meno nobile, la cui velocità di corrosione risulta aumentata, e catodica quella del metallo più nobile, la cui velocità di corrosione risulta diminuita o del tutto annullata, come nell'esempio.

Nella Figura 2.6 viene illustrato il caso di due generici metalli attivi, M_1 e M_2 , di uguale superficie, accoppiati tra loro ed esposti ad acqua aerata. La figura mostra le curve e i parametri caratteristici dei due metalli considerati isolatamente (M_1 e M_2) e accoppiati (M_1+M_2). Il punto di lavoro del sistema M_1+M_2 viene identificato all'intersezione delle curve tratteggiate, costruite sommando i processi anodici e catodico dei metalli isolati. Si osserva che dopo accoppiamento la velocità di corrosione del metallo M_1 diminuisce, mentre quella del metallo M_2 aumenta.

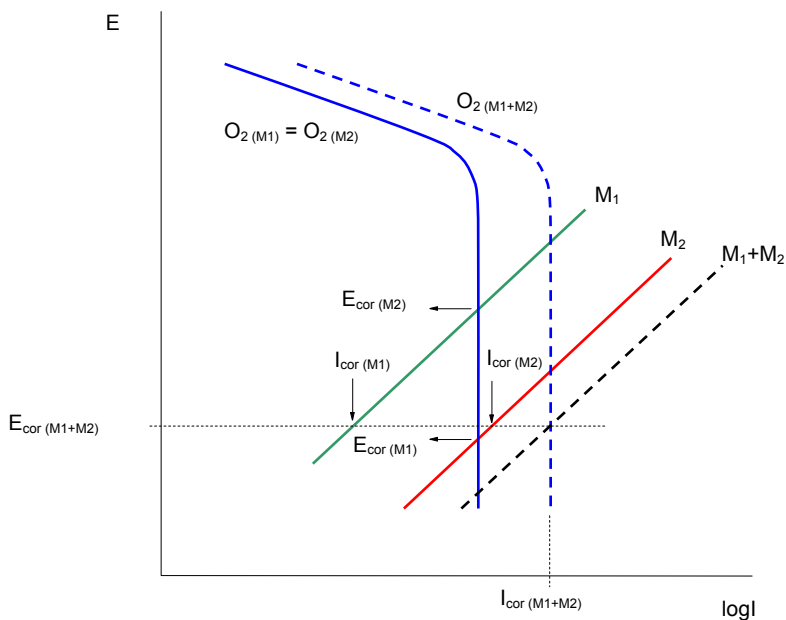


Figura 2.6

Il lavoro motore dell'effetto di accoppiamento è rappresentato dalla differenza tra i potenziali di corrosione dei metalli presi singolarmente. In [Tabella 2.4](#) sono riportati i potenziali di corrosione, riferiti all'elettrodo a idrogeno, dei principali materiali metallici in acqua di mare.

Metallo	E, V vs. NHE
oro	+ 0,42
titanio	+ 0,24
argento	+ 0,19
acciaio inossidabile 18Cr/8Ni (passivo)	+ 0,09
rame	+ 0,02
stagno	- 0,26
acciaio inossidabile 18Cr/8Ni (attivo)	- 0,29
piombo	- 0,31
acciaio	- 0,46
cadmio	- 0,49
alluminio	- 0,51
zinco	- 0,86
magnesio	- 1,36

Tabella 2.4 - Potenziali di corrosione in acqua di mare.

L'effetto di aumento della velocità di corrosione del metallo meno nobile è regolato anche dalla conducibilità dell'ambiente ed è tanto maggiore quanto più la conducibilità è elevata. Negli ambienti resistivi l'attacco corrosivo per effetto dell'accoppiamento è localizzato e circoscritto alle zone dove i due metalli sono vicini tra loro. Viceversa, in ambienti di conducibilità elevata, come in acqua di mare nell'esempio visto sopra, l'effetto si estende anche alle aree geometricamente separate [Figura 2.7](#).

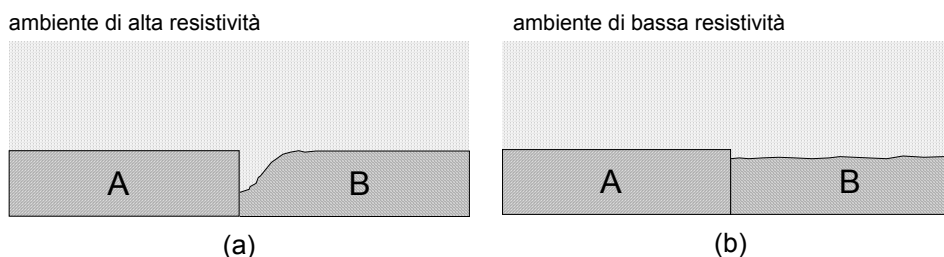


Figura 2.7 - Effetto della resistività sulla morfologia di corrosione bimetallica.

2.2.2 Prevenzione

La prevenzione si articola in una serie di criteri che, in modo diverso, intervengono sui parametri controllanti il meccanismo. Quello più generale, dove applicabile, è il ricorso a materiali che abbiano, per quanto possibile, potenziali di corrosione prossimi tra loro, così da limitare il lavoro motore utile per l'effetto di accoppiamento.

Un altro intervento consiste nella interposizione di materiali isolanti, che consentano di realizzare il collegamento meccanico senza contatto elettrico. Nel caso di tubazioni si ricorre a flange isolanti con interposizione di guarnizione plastica o elastomerica e rondelle e manicotti isolanti su tutti i tiranti ([Figura 2.8](#)).

La pitturazione è un rimedio efficace, avendo tuttavia l'accortezza di non ricorrere alla pitturazione del solo metallo meno nobile, quello cioè suscettibile di corrosione; così facendo si realizza una situazione estremamente sfavorevole di rapporto tra aree catodiche e anodiche, con effetti peggiorativi della corrosione. La pittura deve invece essere applicata su entrambi i metalli o, al limite su quello più nobile.

Il ricorso a sovrappessore di corrosione sul metallo meno nobile è un provvedimento anch'esso adottato in casi specifici: ad esempio nelle pompe per acqua di mare una soluzione comune è quella di montare girante in acciaio inossidabile in un corpo di ghisa.

Si menziona infine il rapporto tra le aree: mentre devono essere sempre evitati accoppiamenti tra un metallo meno nobile (anodo) di piccola superficie e un metallo più nobile (catodo) di superficie più grande, la situazione inversa può risultare accettabile.

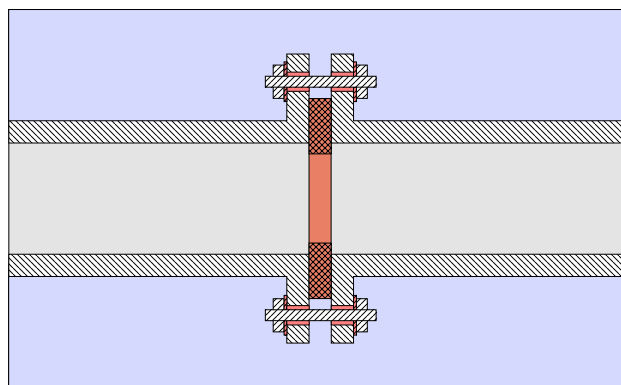


Figura 2.8 – Flangia isolante per il sezionamento elettrico di una tubazione.

2.3 PITTING

La corrosione per pitting si presenta come attacchi estremamente localizzati, detti pit o vaiolature, che dalla superficie penetrano attraverso lo spessore del metallo a velocità spesso molto elevata. Le vaiolature o pit, le cui dimensioni variano da poche decine di micron sino ad alcuni millimetri, si innescano e propagano in punti singolari, mentre la gran parte della superficie metallica esposta all'ambiente resta inalterata; le morfologie sono variabili: a punta di spillo, a caverna, emisferica (Figura 2.9, Figura 2.10, Figura 2.11).

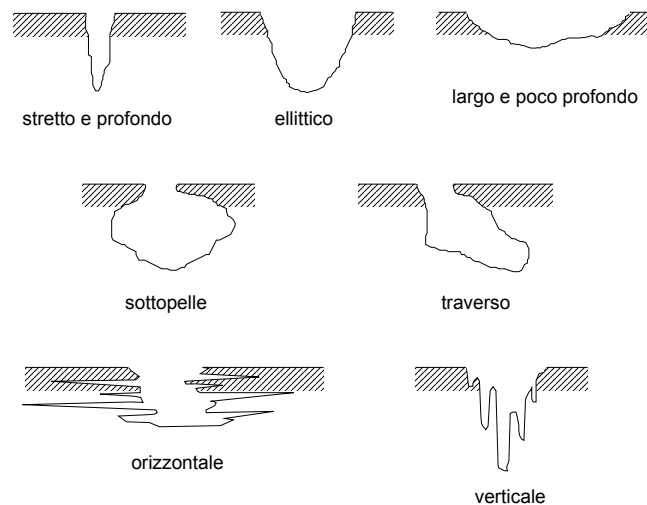


Figura 2.9 - Morfologie di corrosione per pitting.

Alcuni aspetti caratteristici della corrosione per pitting sono i seguenti:

- interessa i metalli in condizioni di passività, dove la superficie metallica è protetta da un film di ossido; gli acciai inossidabili, il rame e le sue leghe, l'alluminio sono leghe potenzialmente suscettibili di corrosione per pitting;
- nell'ambiente devono essere presenti specifici ioni aggressivi, in particolare gli ioni cloruro;
- il potenziale svolge un ruolo importante: più precisamente, il potenziale del metallo deve trovarsi al di sopra, cioè a valori più nobili, di un potenziale di soglia, detto potenziale critico di pitting, o di rottura;
- l'ambiente deve avere caratteristiche ossidanti, devono cioè essere presenti specie chimiche in grado di sostenere un processo catodico di riduzione; negli ambienti naturali questo ruolo è svolto ancora dall'ossigeno disciolto nell'acqua.

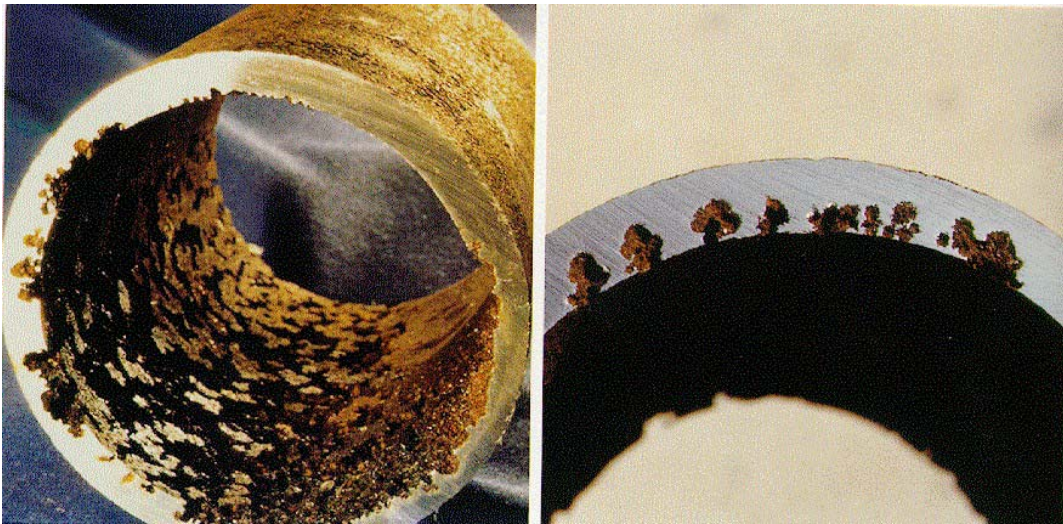


Figura 2.10

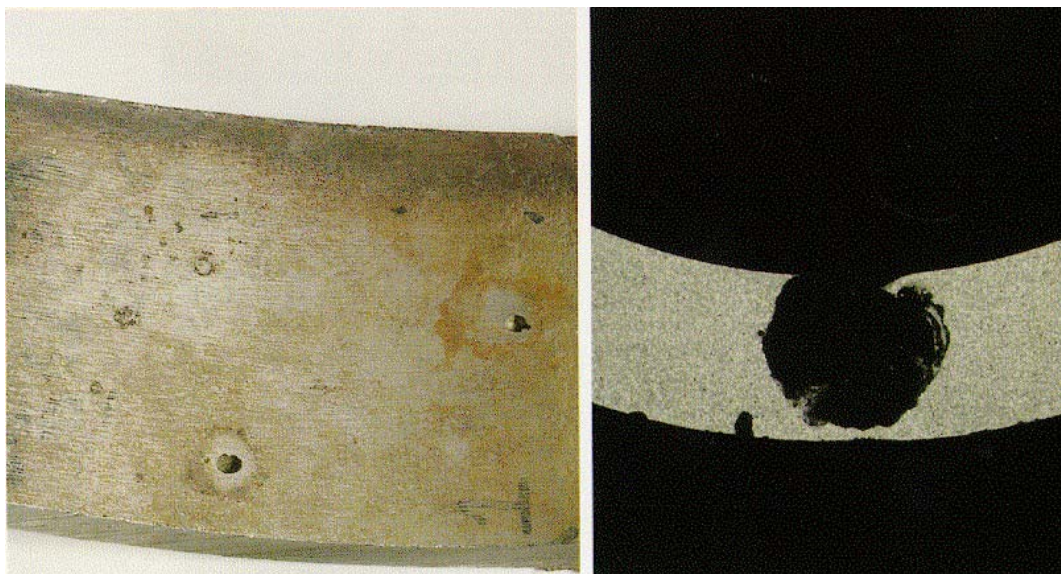


Figura 2.11

2.3.1 Meccanismo

Nel meccanismo si distinguono due stadi: l'inesco e la propagazione (Figura 2.12).

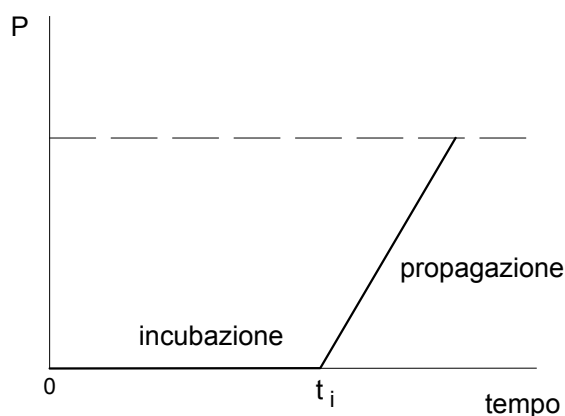


Figura 2.12 - Andamento nel tempo della penetrazione P della corrosione per pitting.

La durata della fase di innesco è detta *tempo di induzione*, o di innesco, e viene spesa nella penetrazione e nella rottura locale del film di passività ad opera di specifiche specie chimiche presenti nell'ambiente corrosivo. I cloruri, Cl^- , sono la specie più aggressiva per molti metalli (fanno eccezione il rame e le sue leghe).

Per gli acciai inossidabili, ad esempio, non si ha innesco al di sotto di una concentrazione di soglia di cloruri, che dipende dal tipo di acciaio inossidabile e da altri parametri ambientali; al di sopra di tale soglia critica il tempo di induzione, a parità di altre condizioni, è tanto più breve quanto più elevata è la concentrazione di cloruri. Altri fattori influenti il tempo di induzione sono l'agitazione della soluzione e la temperatura: condizioni stagnanti riducono il tempo di innesco e in generale costituiscono un fattore aggravante per il pitting; la temperatura favorisce sempre l'inesco e aumenta la velocità di propagazione.

La Figura 2.13 illustra l'effetto degli ioni cloruro sulla curva caratteristica di un generico acciaio inossidabile in ambiente acquoso, che consiste in una riduzione del campo di passività, tanto

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

più significativa quanto più alta è la concentrazione di cloruri. Sulla curva si individua un potenziale, detto *potenziale critico di pitting*, E_C , al di sopra del quale si ha innesco. Il potenziale di pitting, misurabile sperimentalmente, viene utilizzato per determinare la resistenza relativa alla corrosione per pitting di materiali metallici.

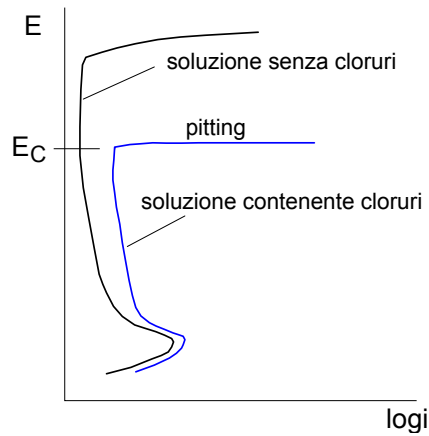


Figura 2.13 - Comportamento attivo - passivo di un acciaio inossidabile in soluzione acquosa, con e senza ioni cloruro.

Il meccanismo dello stadio di innesco non è del tutto chiarito. È accertato che l'innesco ha luogo nei siti superficiali dove l'ossido risulta indebolito e difettoso: ad esempio in corrispondenza di inclusioni affioranti, o di piano di scorrimento o di danni meccanici (scalfiture) dell'ossido. L'azione degli ioni cloruro può essere schematizzata come segue:

- | | |
|---|---|
| a) Assorbimento di ioni cloruri sulla superficie metallica | $Cl^- \rightarrow Cl^-_{ads}$ |
| b) Formazione di ioni complessi e assottigliamento del film passivo | $pCl^-_{ads} + M(OH)_{ads} \rightarrow M(OH)_{n-p}Cl_p + pOH^-$ |
| c) Ossidazione anodica con formazione di complessi solubili | $M + Cl^-_{ads} \rightarrow M(Cl)_{n(ads)} + ne^-$ |
| d) Ossidazione anodica con formazione di ossido protettivo | $M + nOH^-_{ads} \rightarrow M(OH)_{n(ads)} + ne^-$ |

I processi c e d sono tra loro competitivi e determinano rispettivamente il prevalere di condizioni di innesco o di ripassivazione.

Nello stadio di propagazione si ha dissoluzione del metallo in corrispondenza alle aree dove l'ossido è stato danneggiato, con velocità di penetrazione crescente nel tempo (meccanismo *autocatalitico* del pitting), in molti casi dell'ordine di alcuni millimetri per anno.

Nello stadio di innesco intervengono vari fattori; oltre a quelli menzionati si citano: la presenza di inclusioni e di fasi precipitate nel metallo, il grado di incrudimento del metallo, la composizione chimica dell'ambiente, il potenziale di corrosione. Il tempo di innesco assume pertanto carattere di variabile stocastica e i dati sperimentali sono spesso interpretati con metodi statistici.

Nella fase di propagazione il sistema assume la forma organizzata con circolazione della massima corrente tra aree anodica, in corrispondenza del sito dove la passività è stata distrutta, e area catodica circostante, come illustrato in Figura 2.14. Per il caso di acciaio inossidabile in

una soluzione acquosa contenente cloruri. Il rapporto tra aree anodica, piccola, e area catodica, che in proporzione è molto estesa, spiega l'elevata velocità di penetrazione.

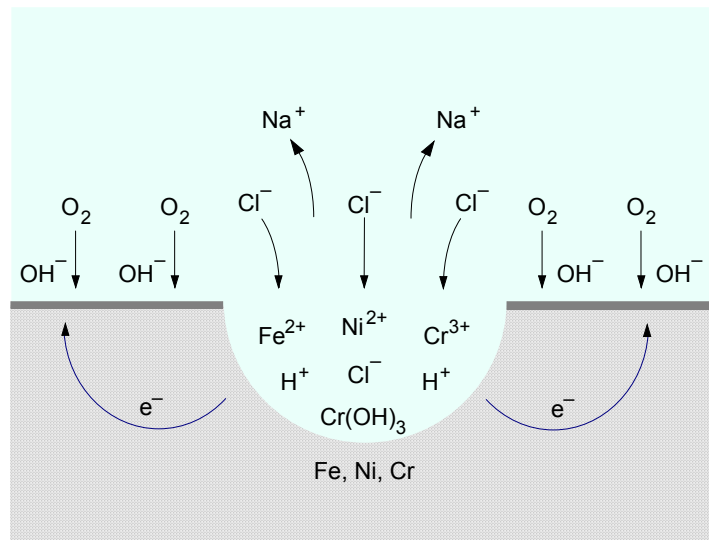


Figura 2.14 - Stadio di propagazione della corrosione per pitting di acciai inossidabili.

Nella fase di propagazione intervengono inoltre una serie di effetti aggravanti che determinano una progressiva intensificazione dell'aggressività della soluzione all'interno del pit, e precisamente:

- gli ioni metallici, concentrandosi all'interno del pit, danno luogo a reazione di idrolisi: $M^{Z+} + H_2O \rightarrow M(OH)_z + H^+$; l'effetto è una progressiva acidificazione della soluzione; negli acciai inossidabili, sono gli ioni Cr^{3+} a determinare la diminuzione del pH, che dalla neutralità può diminuire sino a 1 o 2;
- il campo elettrico in soluzione che si instaura tra area anodica e area catodica determina un flusso per migrazione di ioni: i cloruri in particolare si muovono dall'esterno verso l'interno del pit. (Figura 2.15).

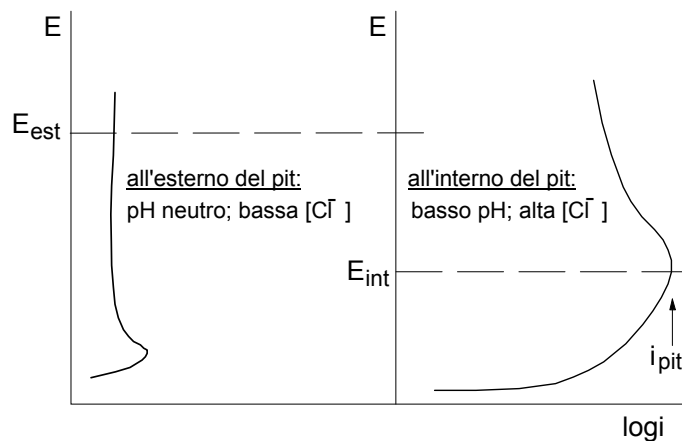


Figura 2.15

2.3.2 Prevenzione

Gli interventi preventivi sono orientati alla fase di innesco, evitandolo, piuttosto che alla propagazione: infatti, una volta innescato un pit, è molto difficile arrestarne la propagazione.

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

I metodi di prevenzione comprendono:

- interventi sull'ambiente: ad esempio mediante controllo della concentrazione di ioni cloruro e rimozione dell'ossigeno disciolto;
- adeguata scelta del materiale: ad esempio, all'interno della famiglia degli acciai inossidabili, ricorrendo a tipi con tenori più elevati di cromo, molibdeno, nickel, azoto, tungsteno, tutti elementi che aumentano la resistenza al pitting;²
- uso della protezione catodica: la diminuzione del potenziale di corrosione al di sotto del potenziale di rottura previene l'innesco;
- uso di inibitori di corrosione.

2.4 CORROSIONE INTERSTIZIALE E SOTTO DEPOSITO

Per un metallo esposto ad un ambiente, la presenza di interstizi o di parti di superficie non liberamente esposte all'ambiente costituisce di norma sempre un fattore aggravante per la corrosione; l'espressione *corrosione interstiziale* mette in risalto il contributo della componente geometrica, sotto forma appunto di interstizio o più genericamente di zona schermata, nella corrosione (Figura 2.16). Le modalità con cui si esplica l'azione aggravante sono diverse:

- il ristagno di acqua, ad esempio nelle strutture esposte all'atmosfera;
- l'intervento di variazioni nella composizione chimica della soluzione ad opera sia della stessa reazione di corrosione sia degli impedimenti ai fenomeni di trasporto;
- il contributo di fattori microbiologici (vedi Cap. 3);
- la difficoltà di espletare l'azione di prevenzione, ad esempio mediante rivestimenti applicati successivamente alla costruzione o alla posa in opera.



Figura 2.16 - Corrosione interstiziale.

Esempi di situazioni che danno luogo a interstizi sono: l'accoppiamento mediante flange; la saldatura di lamiere effettuata a punti (in uso ad esempio per l'assemblaggio dei componenti della scocca delle auto); l'accumulo, sul fondo di una tubazione, di depositi di natura qualsiasi. Lo spessore degli interstizi è variabile da pochi centesimi a decimi di micron.

² Per esprimere la resistenza alla corrosione per pitting degli acciai inossidabili, in particolare dei tipi austenitici e austeno-ferritici, e di leghe di nichel sono usati degli indici che si basano sul tenore di elementi di lega. L'indice designato *Pitting Resistance Equivalent*, PRE, si calcola in base al contenuto nella lega di Cr, Mo, W e N in accordo alla formula seguente:

$$PRE = Cr \% + 3,3(Mo \% + 0,5W \%) + 16N \%$$

2.4.1 Meccanismo

I meccanismi che determinano un effetto aggravante degli interstizi sulla corrosione sono diversi. Per i metalli allo stato attivo, come ad esempio l'acciaio in acqua, il ridotto apporto di ossigeno all'interno dell'interstizio dà luogo ad una macrocoppia per aerazione differenziale, con area anodica localizzata sul metallo nell'interstizio, dove l'apporto di ossigeno è basso, e area catodica all'esterno dell'interstizio, dove l'apporto di ossigeno è elevato.

Più articolato è invece il meccanismo di corrosione interstiziale degli acciai inossidabili in soluzioni contenenti ioni cloruro: come per il pitting, la propagazione dell'attacco segue ad una fase, anche molto lunga, di innesco del fenomeno. Nella fase di innesco hanno luogo, all'interno dell'interstizio, una serie di progressive variazioni dell'ambiente sino ad arrivare alla distruzione della passività.

Ad un livello di dettaglio superiore, per l'innesco della corrosione interstiziale degli acciai inossidabili, si individuano i seguenti passaggi:

1. nella soluzione all'interno dell'interstizio viene progressivamente consumato l'ossigeno, in essa disciolta, ad opera della corrente di passività; si perviene al consumo di tutto l'ossigeno soltanto se la velocità di riduzione dell'ossigeno è superiore a quella di trasporto all'interno dell'interstizio per diffusione, tanto più bassa quanto più l'interstizio è stretto e lungo; in caso contrario non si ha attacco interstiziale. Quando tutto l'ossigeno nell'interstizio è stato consumato, il metallo nell'interstizio è ancora passivo, e la corrosione quindi trascurabile, ma la corrente di passività nell'interstizio si trova ad essere bilanciata dalla riduzione dell'ossigeno sulle superfici all'esterno della fessura: si ha cioè una prima separazione tra area anodica ed area catodica.
2. La corrente di passività produce un accumulo di ioni metallici, di ferro, cromo, nichel ed eventualmente molibdeno, accompagnata da un "richiamo" di ioni cloruro dall'esterno, necessari per mantenere le condizioni di elettroneutralità. Questo secondo stadio è caratterizzato da una progressiva diminuzione del pH nell'interstizio, dovuto a due effetti: il primo, più importante, di idrolisi degli ioni metallici, e tra questi soprattutto degli ioni Cr^{3+} ; il secondo dovuto alla concentrazione elevatissima della soluzione nell'interstizio che porta a valori di pH più bassi di quelli prevedibili in base alle costanti di equilibrio delle reazioni in gioco (effetto questo legato all'aumento del coefficiente di attività dello ione H^+). Quando il pH e la concentrazione di ioni cloruro nell'interstizio raggiungono una soglia critica, che dipende dalle caratteristiche intrinseche di resistenza alla corrosione del materiale metallico, si ha la distruzione del film passivo e inizia la fase di propagazione dell'attacco, dove la velocità di corrosione risulta in genere controllata dalle cadute ohmiche tra area anodica - nell'interstizio - e area catodica, all'esterno.

Questa descrizione è alla base di una serie di modelli matematici, caso non molto comune nella descrizione delle forme di corrosione, per la previsione del tempo di innesco del fenomeno.

2.4.2 Prevenzione

In fase di progettazione devono essere favorite soluzioni prive di interstizi. Particolarmente delicate sono le giunzioni di componenti: quelle mediante saldatura, effettuata di testa piuttosto che per sovrapposizione, sono preferibili rispetto ad altri metodi (flangiatura, aggraffatura, eccetera).

Per quanto riguarda il materiale metallico e l'ambiente, i criteri di prevenzione applicabili sono i medesimi visti per la corrosione per pitting.

2.5 TENSOCORROSIONE

Con il termine tensocorrosione, o corrosione sotto sforzo (in inglese *stress corrosion cracking*), si definiscono i fenomeni di innesco e propagazione di cricche in un metallo sotto l'azione combinata di sollecitazioni meccaniche di tensione e di un ambiente corrosivo (Figura 2.18).



Figura 2.17 – Cricca di tensocorrosione.

I seguenti aspetti definiscono ulteriormente il fenomeno:

- le condizioni di insorgenza sono caratteristiche di accoppiamenti molto specifici di un materiale metallico e di un ambiente (Tabella 2.5);
- l'ambiente corrosivo e lo stato di sollecitazione meccanica, presi singolarmente, non danno origine al fenomeno;
- il fenomeno si innesca solo e soltanto al di sopra di una soglia di tensione meccanica;
- interessa soprattutto le leghe;
- risultano efficaci le sollecitazioni di trazione, non quelle di compressione;
- la velocità di propagazione delle cricche, seppure elevata, è inferiore a quella di cricche di natura puramente meccanica.

Al livello microscopico, le cricche possono essere di tipo *intergranulare*, con propagazione lungo i bordi dei grani, o di tipo *transgranulare*, quando la propagazione avviene attraverso i grani del metallo. In questo senso, l'analisi metallografica delle cricche (sezioni) rappresenta uno strumento di diagnosi del fenomeno. Le cricche inoltre si presentano come cricche individuali o ramificate (Figura 2.18).

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

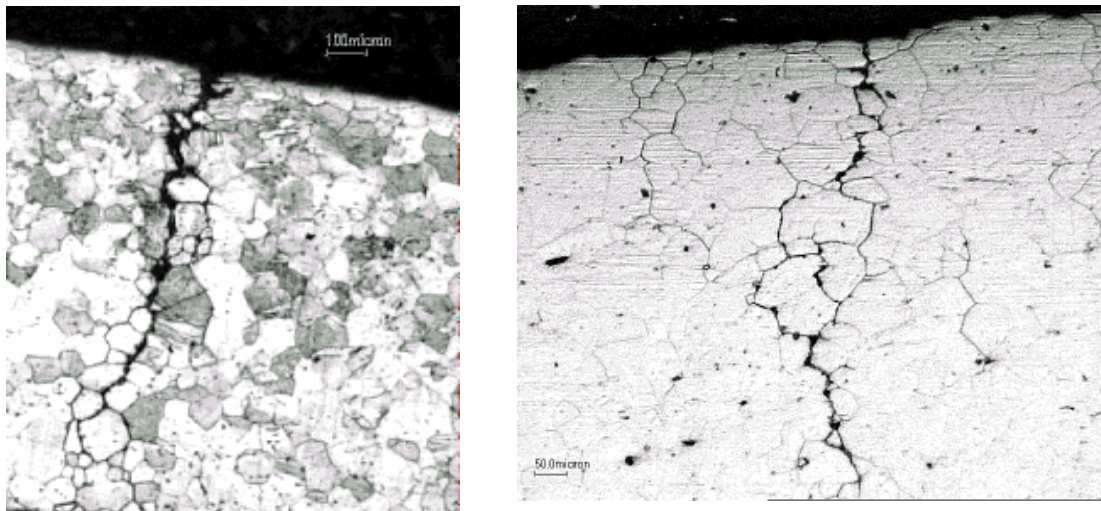


Figura 2.18

Gli sforzi di trazione possono venire da carichi esterni applicati al componente metallico, ma anche da stati di sollecitazione interni, quali ad esempio tensioni residue da lavorazioni meccaniche, da operazioni di saldatura, da trattamenti termici.

La tensocorrosione è una delle forme di attacco più insidiose, anche in relazione alla sua velocità, che sebbene inferiore ai cedimenti meccanici, può raggiungere valori nell'ordine di 0,02 mm/s.

Metallo o lega	Ambiente	Note su tensocorrosione
leghe di rame	soluzioni contenenti ammoniacca, sali di ammonio, ammine	cricche transgranulari; cracking stagionale (<i>season cracking</i>) degli ottoni.
leghe di rame	mercurio	cricche intergranulari.
acciai inossidabili	soluzioni di cloruri	interessa in particolare gli acciai inossidabili austenitici della serie 300 (AISI 304 e 316); avviene per $T > 60\text{ }^{\circ}\text{C}$; cricche intergranulari, ramificate.
acciai inossidabili	soluzioni contenenti H_2S ; acidi politionici	-
titanio	cloruri in metanolo o etanolo anidri	-
acciai al carbonio	soluzioni alcaline	<i>infragilimento caustico</i> : interessa le caldaie; $T > 200\text{ }^{\circ}\text{C}$; cricche intergranulari.
acciai al carbonio	soluzioni di nitrati	nitrati di calcio e ammonio (industria dei fertilizzanti); $T > 100\text{ }^{\circ}\text{C}$.
acciai al carbonio	soluzioni contenenti solfuri	<i>tensocorrosione da solfuri</i> : si verifica in ambienti deaerati, neutri o acidi, tipici dell'industria petrolifera.
acciai al carbonio	soluzioni di carbonati, fosfati, cianuri; ammoniacca liquida	-
acciai ad alto limite di snervamento	aria umida soluzioni acquose	-

Tabella 2.5 – Ambienti e leghe il cui accoppiamento dà luogo a tensocorrosione.

2.5.1 Tensocorrosione da cloruri

Interessa soprattutto gli acciai inossidabili austenitici della serie 300, tipo AISI 304 e 316, anche se ne sono sensibili, in misura minore, anche gli acciai inossidabili austeno-ferritici. Si manifesta nelle seguenti condizioni:

- temperatura superiore a 60 °C;
- concentrazione di cloruri in soluzione superiore a 10 ppm;
- stato tensionale applicato o residuo, σ , superiore al 30 % del carico di snervamento, σ_{YS} ($\sigma > 0,3 \sigma_{YS}$).

Al di sopra di 60 °C, la temperatura di insorgenza del fenomeno è tanto più alta quanto minore è la concentrazione di ioni cloruro in soluzione.

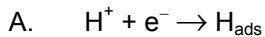
Gli acciai inossidabili austenitici caratterizzati da alto tenore di nichel (oltre il 15 %) e le leghe di nichel offrono una resistenza a tensocorrosione crescente con il tenore di elementi di lega, e comunque decisamente superiore agli acciai tipo 304.

2.5.2 Infragilimento da idrogeno

Questo tipo di cedimento ha origine dall'ingresso di idrogeno atomico in un metallo.

L'atomo di idrogeno ha un diametro piccolo rispetto a quello di altri atomi e questo gli consente di occupare facilmente gli spazi vuoti all'interno del reticolo metallico. I modi attraverso cui ha luogo la formazione e l'ingresso di idrogeno nel metallo sono diversi: il più importante è per via di riduzione di ioni idrogeno all'interfaccia metallo ambiente³.

La reazione di riduzione di ioni idrogeno, $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$, che ha luogo in particolare in ambienti acidi, avviene attraverso i seguenti stadi:



dove con H_{ads} si intende un atomo idrogeno adsorbito sulla superficie metallica; per combinazione, sulla superficie del metallo, di due atomi di idrogeno adsorbiti si forma una molecola di idrogeno, H_2 , secondo la reazione B1. Accanto a quest'ultima, è possibile un secondo processo:



dove H_{ass} sta ad indicare un atomo di idrogeno che dalla superficie metallica è assorbito all'interno del reticolo cristallino del metallo.

L'idrogeno nei metalli ne altera le caratteristiche meccaniche. Negli acciai, l'idrogeno provoca un aumento della fragilità, diminuzione del modulo di elasticità e della resilienza, aumento della durezza. Sono suscettibili di infragilimento da idrogeno gli acciai ad alto limite di snervamento: ad esempio gli acciai impiegati nei cavi di precompressione nel cemento armato e gli acciai per tiranti. Si manifesta come cricche transgranulari.

Oltre all'infragilimento da idrogeno, l'ingresso di idrogeno atomico nel metallo può provocare *blistering*: consiste nella formazione di rigonfiamenti e cricche per effetto della ricombinazione, in corrispondenza di inclusioni o microvuoti nella matrice metallica, di atomi di idrogeno a idrogeno molecolare, H_2 : le molecole di idrogeno, di dimensioni tali da non poter diffondere nel

³ Un'altra situazione che può provocare ingresso di idrogeno nel metallo è l'esecuzione di operazioni di saldatura con impiego di elettrodi umidi: l'idrogeno si forma per decomposizione termica dell'acqua e si viene quindi adsorbito nel metallo.

Cap. 2 – Principali forme di corrosione

reticolo metallico, si accumulano e generano pressioni interne estremamente alte, sufficienti a provocare localmente la deformazione plastica del metallo.

2.5.3 Prevenzione

- Analisi in fase di progetto dei metalli candidati per una specifica applicazione, evitando accoppiamenti con ambiente in grado di provocare tensocorrosione.
- Evitare stati di tensione meccanica, ad esempio in sede di montaggio o di esecuzione di giunzioni saldate; rimuovere le tensioni interne mediante trattamento termico di distensione (da 500 a 700 °C per alcune ore).
- Condizionamento dell'ambiente: ad esempio modificando il pH.
- Protezione catodica.
- Materiali *a sandwich*, con interposizione di metalli resistenti a tensocorrosione (ad esempio nichel in acciaio).

2.6 CORROSIONE SELETTIVA

Interessa leghe metalliche e consiste nella dissoluzione preferenziale del metallo meno nobile per esposizione ad ambiente di media corrosività; il metallo più nobile, che non risulta aggredito, rimane allo stato metallico in forma di residuo poroso. Gli esempi più importanti sono:

- la dezincificazione degli ottoni (leghe rame - zinco): lo zinco passa in soluzione e il rame rimane come residuo metallico, di colore rossastro.
- grafitizzazione delle ghise: la matrice ferrosa subisce corrosione selettiva con formazione di uno strato residuo, più o meno superficiale, di grafite; interessa in particolare le ghise grigie a struttura lamellare.

2.7 BIBLIOGRAFIA

1. G. Bianchi, F. Mazza, "Corrosione e Protezione dei Metalli", 3^a edizione, Masson Italia Editori, Milano, 1989.
2. P. Pedferri, "Corrosione e Protezione dei Materiali Metallici", 2a edizione, CLUP, Milano, 1978.
3. H.H. Uhlig, "Corrosion and Corrosion Control", John Wiley & Sons Inc. 1986.
4. P.J. Gellings, "Introduction to Corrosion Prevention and Control for Engineers", Delft University Press, 1976.