

Esempi di influenza dello stato superficiale del materiale metallico sull'efficacia di inibitori di corrosione

Prendendo lo spunto da un caso di corrosione riscontrato, prima ancora dell'avviamento, dopo un trattamento di decapaggio acido, in un impianto di estrazione di composti aromatici in acciaio comune, vengono svolte alcune considerazioni sull'influenza dello stato superficiale del materiale metallico sull'efficacia degli inibitori di corrosione. Tali considerazioni mirano soprattutto a mettere in guardia da facili ottimismo circa la buona riuscita « automatica » dei provvedimenti di prevenzione o protezione dai fenomeni di corrosione, per la quale, al contrario, è sempre necessario un attento esame di tutte le circostanze e i fattori che possono intervenire e delle complicazioni che possono nascere.

Introduzione.

L'effettuazione su impianti, prima ancora del loro avviamento, di trattamenti atti a prevenire, in esercizio, il prodursi di fenomeni di corrosione è ormai diventata una prassi piuttosto comune. Scopo precipuo di questi trattamenti, nel caso di impianti in acciaio, è quello di portare a stabilire sull'acciaio stesso condizioni di passività, atte appunto a conferirgli una adeguata resistenza alla corrosione. L'utilità di un trattamento che porti preventivamente il materiale metallico in condizioni di passività è ovvia, se si considera:

a) che il raggiungimento di condizioni di passività durante la fase iniziale di avviamento, anche quando possibile, implica tuttavia particolari precauzioni, in modo che la formazione, il consolidamento e il completamento dei film protettivi possa aver luogo uniformemente su tutta la superficie metallica;

b) che, in ogni caso, ben raramente si è nelle condizioni ottime perchè ciò avvenga;

c) che l'inquinamento ambientale ad opera dei prodotti di corrosione, inevitabile nella fase iniziale di avviamento, non sempre può essere tollerabile.

Tuttavia, circa la validità del trattamento stesso, è anzitutto da rilevare che lo stato di passività, preventivamente prodotto, di un materiale metallico non costituisce di per sè un elemento di sicurezza assoluta rispetto al suo funzionamento in esercizio, in quanto, in dipendenza dalle condizioni dell'esercizio stesso, potrà riscontrarsi una mutevolezza ed una relatività di tale stato di passività, fino anche al ristabilirsi di una condizione di attività, soprattutto in corrispondenza alle variazioni delle caratteristiche ambientali (*pH*, anioni, ossigeno, temperatura, condizioni di contatto e di moto relativo rispetto al materiale metallico, ecc.) e delle disponibilità di lavoro motore (di origine sia interna, sia esterna).

Inoltre, anche a prescindere da queste riserve, la buona riuscita del trattamento è ovviamente legata alla sua corretta realizzazione, in tutte le varie fasi che lo compongono. Tali fasi generalmente comprendono, prima del trattamento di passivazione vero e pro-

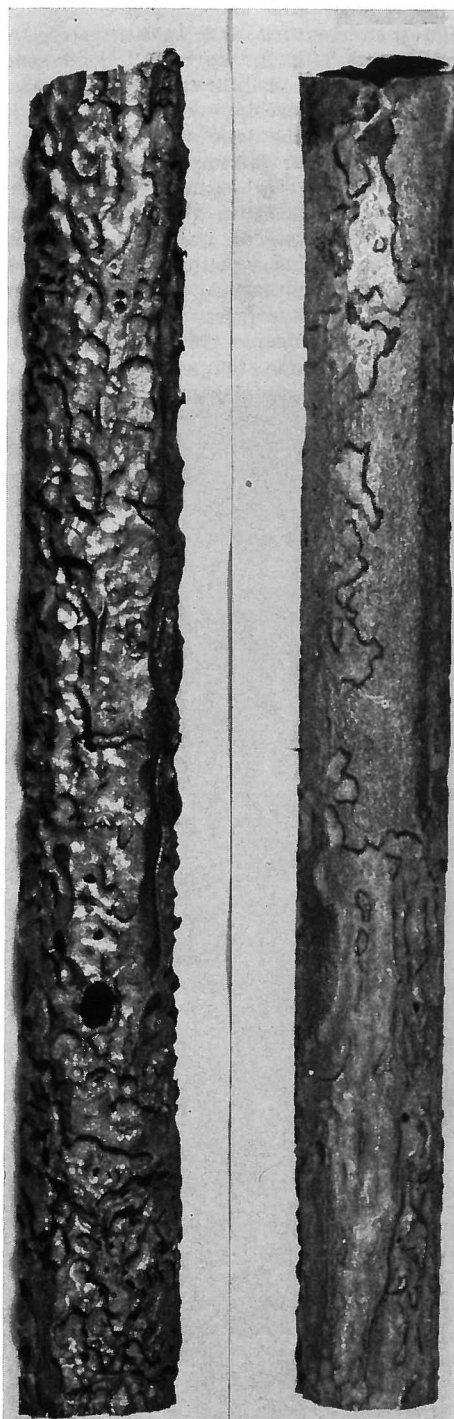


Fig. 1 - Aspetti della corrosione di tubi in acciaio Aq 35 in un impianto di estrazione di composti aromatici, riscontrata dopo una errata operazione di decapaggio acido.

prio, una preparazione preliminare della superficie metallica mediante decapaggio acido, con successivo lavaggio.

Il caso di corrosione in questione, riscontrato in un impianto di estrazione di composti aromatici in acciaio comune, si è appunto verificato nel corso del trattamento di passivazione, prima che l'impianto stesso fosse avviato. Precisamente, nell'ispezione eseguita dopo l'operazione di decapaggio, si sono riscontrati notevoli effetti di corrosione nei ribollitori, negli scambiatori, nelle colonne e nelle tubazioni. Le fotografie illustrano solo in parte le proporzioni che ha assunto il fenomeno. Diversi fasci tubieri hanno dovuto essere completamente sostituiti e molte apparecchiature riparate; i tubi presentavano infatti vistosi effetti di corrosione perforante sulla superficie esterna (fig. 1) e nella parte sporgente dalle piastre (fig. 2); nelle zone della mandrinatura delle piastre stesse si notavano delle cavità (fig. 3); sui fondi degli scambiatori e delle colonne erano visibili vaiolature e crateri. Analoghi fenomeni di corrosione erano presenti in corrispondenza alle saldature delle apparecchiature, sui bocchelli e nelle tubazioni dell'impianto.

Prima di procedere agli esami e alle prove di laboratorio, per stabilire la causa o le cause di questi gravi inconvenienti (adozione di una soluzione acida non idonea o impiego di un inibitore non appropriato, anche in relazione alla natura del materiale metallico e delle scaglie da asportare; non appropriate condizioni di lavoro specialmente per quanto concerne: composizione della soluzione, temperatura, durata del trattamento, velocità di circolazione della soluzione, modalità di raggiungimento della composizione finale della soluzione, ecc.), è opportuno precisare le condizioni operative:

1) il trattamento acido è stato effettuato con una soluzione di acido cloridrico di titolo inferiore al 5%.

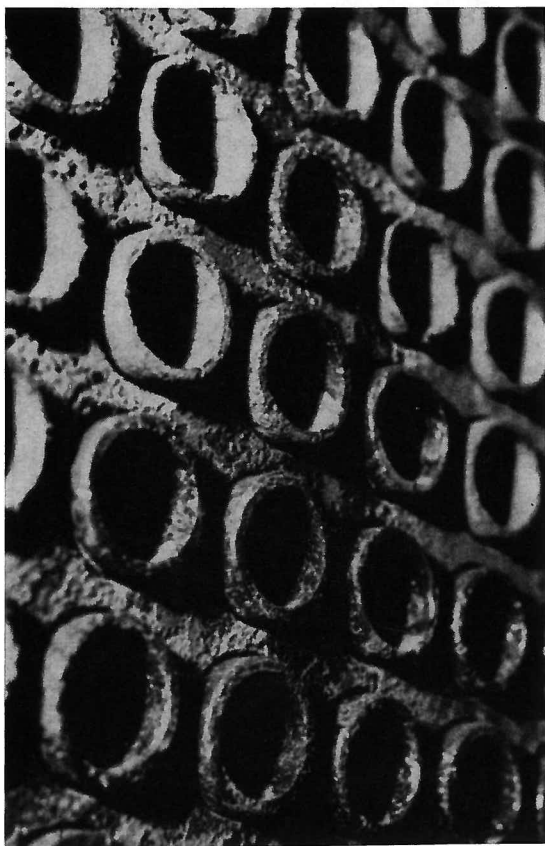


Fig. 2 - Aspetti della corrosione di tubi in acciaio Aq 35 nell'impianto di cui alla fig. 1.

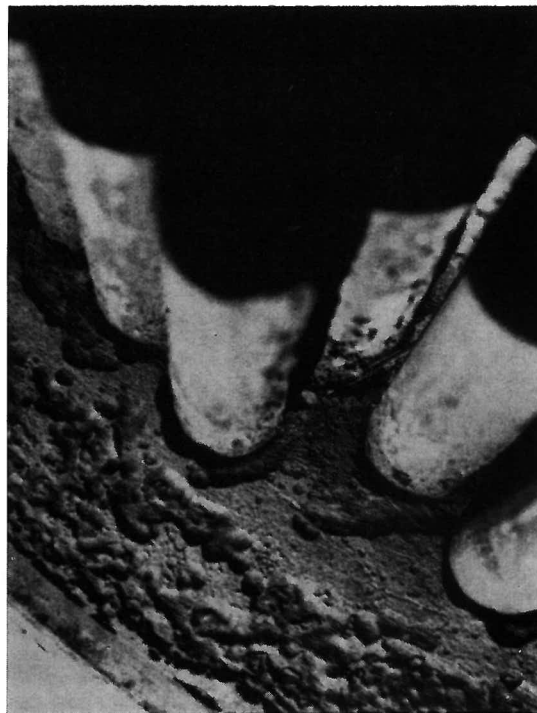


Fig. 3 - Aspetti della corrosione su piastre in acciaio Aq 42 nell'impianto di cui alla fig. 1.

- 2) La soluzione conteneva lo 0,7% dell'inibitore organico commercialmente denominato *Rodine 213* (*), espressamente indicato per il decapaggio dell'acciaio (oltre che del ferro, rame e ottone) con soluzioni di acido cloridrico (!).
- 3) La temperatura della soluzione è stata mantenuta mediamente sui 60°C. Si sono tuttavia verificati dei surriscaldamenti a 80°C su alcuni scambiatori, in corrispondenza dei quali si sono avuti i maggiori effetti di corrosione.
- 4) La durata del trattamento con la soluzione avente la composizione suddetta è stata di 24 h.
- 5) La velocità di circolazione della soluzione è stata moderata a causa del grande volume di soluzione stessa e della relativamente bassa portata delle pompe.

Esami e prove di laboratorio.

I materiali costituenti le apparecchiature interessate dal fenomeno corrosivo sono stati sottoposti ad analisi chimica ed alle prove meccaniche allo scopo di accertare la qualità dell'acciaio.

L'acciaio dei fasci tubieri è un acciaio di qualità, essendo tutte le sue proprietà superiori ai minimi richiesti per l'Aq. 35 UNI 663; mentre quello delle piastre rientra nelle specifiche dell'Aq. 42 UNI 673.

Dall'esame micrografico si è rilevata una struttura costituita da ferrite e perlite, comune a questi tipi di acciaio.

Si sono quindi eseguite delle prove di corrosione, simulando le condizioni del trattamento acido. Tali prove sono state eseguite su campioni di acciaio del tipo sopra indicato, i quali presentavano caratteristiche superficiali iniziali diverse per quanto concerne: assenza od invece presenza di scaglie e, in quest'ul-

(*) La esatta composizione di questo composto non ci è nota; si tratta comunque di una ammina ad elevato peso molecolare, non contenente arsenico, nè composti di piombo, nè idrocarburi clorurati.

timo caso, natura di esse, in relazione alla precedente storia dell'esemplare considerato; oppure per quanto concerne la presenza di prodotti vernicianti e la loro natura.

I campioni A sono stati sottoposti alla prova di corrosione essendo stati previamente sgrassati in miscela alcool etilico-etero, sciacquati con acqua, asciugati in alcool e con corrente di azoto, ed infine decapati in bagni di HCl concentrato (1 vol.) e H₂O (1 vol.), a temperatura ambiente, per qualche minuto primo.

I campioni B sono stati sottoposti alla prova di corrosione ricoperti da uno strato di ruggine, previa sola sgrassatura in miscela alcool-etero.

I campioni C erano ricoperti da uno strato di magnetite e sono stati sottoposti alla prova di corrosione previa sola sgrassatura.

I campioni D erano ricoperti da uno strato di vernice bituminosa e sono stati direttamente sottoposti alla prova di corrosione, senza subire nessun trattamento preliminare.

I risultati inerenti alla velocità di perdita di massa di campioni dei tipi suddetti in prove di corrosione della durata di 24 h, in soluzione acquosa di HCl al 5% in peso, con diversi tenori dell'inibitore *Rodine 213* ed a diverse temperature, in atmosfera di N₂, con agitazione della soluzione dovuta al gorgogliamento di N₂ stesso, sono riassunti nella tabella 1.

Tab. 1 - Velocità di perdita di massa (g/m² h) di campioni di acciaio Aq 35 UNI 663, con caratteristiche superficiali diverse, corrispondenti ai tipi A, B, C, D, descritti nel testo (*), in soluzione acquosa di HCl al 5% in peso, con diversi tenori dell'inibitore *Rodine 213* ed a diverse temperature, per 24 h, in atmosfera di N₂.

Conc. inibitore, ‰ in peso	T, °C	Campione A	Campione B	Campione C	Campione D
20	90	—	—	27,4	15
7	60	0,165	—	—	—
	80	0,82	—	—	—
	90	1,56	4,5	18,4	132
0,7	60	0,71	3,33	9	9
	80	1,67	4,26	22,4	167
	90	2,94	5,45	23,9	308
0,2	60	1,24	5,1	25	18,2
	80	2,43	12,1	25,2	182
	90	5,7	12,4	28	360

(*) Per i campioni B, C, D la perdita di massa è comprensiva anche di quella degli strati asportati di ruggine, di magnetite, o di vernice bituminosa.

Per quanto riguarda la morfologia dell'attacco, si può rilevare quanto segue. I campioni di tipo A, B, C presentano in tutte le condizioni una corrosione uniforme con piccole vaiolature diffuse (fig. 4). Per i campioni di tipo D, la corrosione è uniforme solo nelle condizioni meno aggressive, e precisamente: a bassa temperatura (60 °C), anche per bassi tenori di inibitore (0,2‰); oppure a temperatura più elevata (90 °C), ma in presenza di rilevanti aggiunte di inibitore (> 7‰). In tutte le altre condizioni, i campioni di tipo D si presentano invece fortemente corrosi, con sfaldature, fessure molto sottili e profonde lungo piani paralleli a quello di attacco, oppure caverne, ed eventualmente chiazze residue di vernice bituminosa (fig. 5).

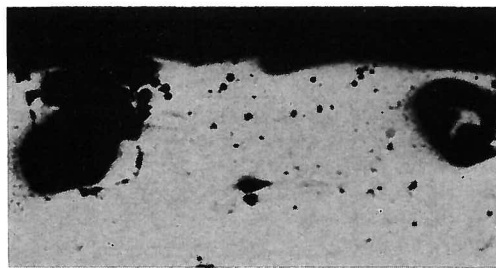


Fig. 4 - Morfologia dell'attacco di campioni di tipo C, in soluzione di HCl al 5% in peso, in presenza dello 0,7‰ dell'inibitore *Rodine 213*, a 90 °C, per la durata di 24 h, in atmosfera di N₂ (× 200).

Conclusioni.

Il caso di corrosione in esame e i risultati delle prove di laboratorio si prestano ad alcune considerazioni sull'impiego degli inibitori (*).

E' noto che l'efficacia dell'azione degli inibitori dipende, oltre che dalla loro natura, dalla loro concentrazione, in relazione a tutta una serie di circostanze che includono non solo la composizione qualitativa e quantitativa dell'ambiente aggressivo e la natura del materiale metallico, ma anche lo stato di superficie del materiale metallico stesso, la temperatura, ed in genere tutte le circostanze che possono influenzare l'apporto di inibitore alla superficie metallica (agitazione, forma della struttura da proteggere, ecc.).

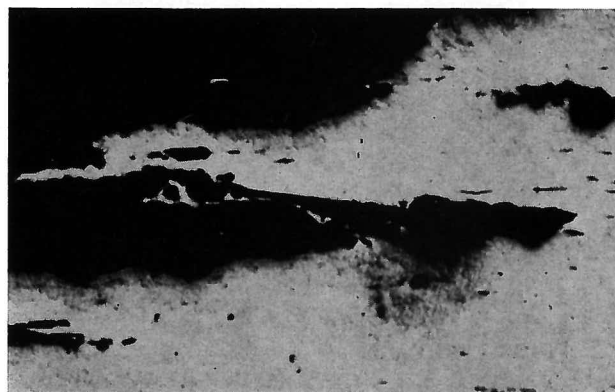


Fig. 5 - Morfologia dell'attacco di campioni di tipo D, in soluzione di HCl al 5% in peso, in presenza dello 0,7‰ dell'inibitore *Rodine 213*, a 80 °C, per la durata di 24 h, in atmosfera di N₂ (× 160).

In presenza sulla superficie metallica di scaglie interrotte, non aderenti, o comunque difettose, oppure di rivestimenti con vernici porose; in corrispondenza agli interstizi comunque formati tra metallo e scaglia, o nei pori del rivestimento, la concentrazione di inibitore alla superficie metallica esposta può risultare insufficiente, in relazione alle sfavorevoli condizioni di apporto, ad assicurare una efficace protezione dalla corrosione, con insorgenza quindi di pericolosi attacchi localizzati. Ne deriva che il tenore di inibitore deve essere notevolmente aumentato rispetto al valore consigliato, in conformità del resto alla pratica seguita quando si paventi possibilità di corrosione in fessura (?).

In generale, e senza alcun riferimento specifico a priori al caso in esame, a peggiorare ulteriormente la situazione possono contribuire, in presenza di interstizi o comunque di regioni in cui l'accesso e quindi il ricambio di conduttore elettrolitico sia difficile, gli

(*) Tali considerazioni si applicano non solo agli inibitori di adsorbimento del tipo di quello utilizzato nel caso di corrosione in esame, ma anche agli inibitori anodici passivanti, ecc.

effetti di modificazioni locali di composizione chimica anche rispetto ad altri costituenti oltre che all'inibitore (*), quali per es.: l'impoverimento in ossigeno o in altre speci ossidanti (circostanza che, nel caso di materiali metallici per i quali condizioni di passività siano mantenute da elevati tenori di tali speci, può comportare il passaggio a condizioni di attività dei materiali stessi); l'accumulo (per migrazione elettroforetica) di anioni aggressivi (per es., come nel caso in esame, l'anione Cl^-); la diminuzione del pH (per idrolisi di prodotti di corrosione), ecc.

Un altro insieme di circostante che può influenzare il fenomeno corrosivo, in presenza di interstizi, fessure o porosità nei rivestimenti, è costituito dalle proprietà elettrochimiche dei rivestimenti stessi, in particolare la loro attitudine al funzionamento catodico, per es. come base per il processo di sviluppo di idrogeno. Quando (come nel caso in esame) la dissoluzione del metallo sia accoppiata, nel processo di corrosione, allo sviluppo di idrogeno; se il rivestimento fornisce aree catodiche a bassa sovratensione di idrogeno (nel caso in esame: scaglie di magnetite, o rivestimento con vernice bituminosa), la velocità di dissoluzione del metallo nelle zone esposte può risultare notevolmente accresciuta, con esaltazione degli effetti di corrosione in fessura precedentemente considerati.

(*) Effetti ben noti nella teoria della corrosione in fessura.

Ne possono sortire risultati catastrofici, come appunto quelli del caso in oggetto, confermati nelle prove di laboratorio, con attacco fortemente penetrante in forma di caverne, o di fessure sottili e profonde, estese al disotto del rivestimento, parallelamente alla superficie del materiale metallico, con effetti di sfaldatura, ecc.

In conclusione, l'attuazione di provvedimenti di prevenzione o protezione dai fenomeni di corrosione, anche di quelli che potrebbero sembrare i più semplici, come appunto l'impiego di inibitori, non dà mai « automaticamente » risultati positivi; ma richiede sempre un attento esame di tutte le circostante e i fattori che possono intervenire, delle complicazioni che possono nascere, ecc.

Istituto di Chimica fisica, Elettrochimica e Metallurgia del Politecnico, Milano.

B. Mazza, W. Nicodemi

Bibliografia

- (1) NACE - Technical Committee Report in Material Protection 1, n. 5, 107 (1962).
- (2) I. L. ROSENFELD, I. K. MARSHAKOV, *Corrosion* 20, 115t (1964).

Ricevuto l'11 febbraio 1970.