

# LEZIONE AL CORSO DI AGGIORNAMENTO E DIVULGAZIONE SULLA CORROSIONE - MILANO, NOVEMBRE - DICEMBRE 1970

## Protezione attiva dalla corrosione

B. Mazza

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

### Introduzione

La protezione attiva dalla corrosione può essere di due tipi: protezione catodica e protezione anodica.

Nella protezione catodica si impone all'ambiente aggressivo un campo di correnti continue, le quali possono essere scambiate, tra il materiale metallico da proteggere e l'ambiente aggressivo stesso, solo in senso catodico. Tale protezione può essere realizzata o mediante sorgenti esterne di forza elettromotrice (protezione catodica impressa), oppure mediante accoppiamento galvanico del materiale metallico da proteggere con un altro, a più bassa nobiltà, il quale assuma quindi funzionamento anodico (protezione catodica con anodi solubili, o sacrificali).

Nella protezione anodica impressa si impone, mediante sorgenti esterne, alle aree aggredibili di un materiale metallico a comportamento attivo-passivo una tensione sufficiente a far insorgere fenomeni di passivazione che, in condizioni ambientali opportune, conducano a condizioni di passività. Un analogo effetto di protezione anodica può essere realizzato mediante accoppiamento galvanico del materiale metallico da proteggere con fasi a comportamento catodico (ad es. di nobiltà adeguata ed a sufficientemente bassa sovratensione di idrogeno) che favoriscano ancora la passivazione delle aree anodiche.

In pratica quindi i sistemi di protezione attiva dalla corrosione, rispettivamente catodico e anodico, portano i materiali metallici da proteggere a valori di tensione (rispetto a un certo elettrodo di riferimento) tali che non rientrino nel campo di condizioni di corrosione. Precisamente si ha: nella protezione catodica, una snobilitazione del materiale metallico, fino a pervenire a condizioni cosiddette di « immunità termodinamica », in cui resta esclusa ogni possibilità di attacco anodico dello stesso; nella protezione anodica, una nobilitazione del materiale metallico, fino a portarlo nel campo di condizioni di passività.

E' da rilevare che, mentre la protezione catodica conduce ad una condizione in cui l'attacco del materiale metallico è termodinamicamente escluso, la protezione anodica conduce invece ad una condizione di pratica assenza di attacco determinata unicamente da fattori cinetici (aumento della resistenza della reazione di attacco al disopra di un limite convenzionale, per separazione di strati, film o anche per semplice adsorbimento alla

superficie del materiale metallico), l'efficacia dei quali è condizionata dalle caratteristiche ambientali (in particolare dall'assenza di agenti attivanti o depassivanti, quali i cloruri) e dalle condizioni di lavoro.

### Protezione catodica

#### 1. Principio del metodo e considerazioni generali.

La scoperta della protezione catodica è fatta generalmente risalire a Davy (1824), il quale consigliò alla marina inglese di proteggere parti in rame con zinco; tuttavia, l'utilizzazione su larga scala del metodo può considerarsi acquisita solo a partire dagli ultimi 40 anni, e addirittura dagli ultimi 10 se si considera il campo dell'industria chimica.

La protezione catodica si effettua, in generale, per prevenire il manifestarsi su materiali metallici di fenomeni corrosivi dovuti al funzionamento di coppie locali, oppure, in casi specifici, per la difesa contro le correnti disperse.

Nella fig. 1 è illustrato il principio del metodo.

Quando due metalli diversi M ed N siano connessi elettricamente fra di loro ed immersi in un conduttore elettrolitico, il funzionamento del sistema galvanico così ottenuto (il quale altro non è che il modello elettrochimico di un generico sistema di corrosione, costituito da un materiale metallico a contatto con un ambiente aggressivo, corrispondendo M ed N rispettivamente alle aree anodiche ed a quelle catodiche del materiale metallico stesso) implica l'attacco anodico di uno dei due metalli, nella fattispecie di M (fig. 1 a).

L'introduzione di un terzo elettrodo C e di una sorgente di f.e.m. con il polo positivo collegato con C e quello negativo con M (ed N), può determinare, come indicato in fig. 1 b, un funzionamento catodico sia di M che di N, con funzionamento anodico solo di C, realizzandosi così in particolare la protezione di M.

Considerazioni perfettamente analoghe valgono nel caso di protezione con anodi sacrificali (fig. 1 c).

Si consideri un materiale metallico soggetto, in un determinato ambiente aggressivo, ad un processo di corrosione corrispondente al funzionamento di coppie locali (M, N in fig. 1), in cui il processo di attacco del materiale metallico sia accoppiato ad un processo catodico complementare (liberazione di idrogeno, riduzione

di ossigeno o di reagenti catodici diversi da idrogenioni ed ossigeno). In fig. 2 sono schematizzati i diagrammi tensione \* - intensità di corrente inerenti ai due processi elettrodici complementari \*\*.

Il punto di intersezione di tali diagrammi definisce i valori:  $I_{corr}$  ( $= I_{an} = I_{cat}$ ) della velocità di corrosione ed  $E_{corr}$  della tensione di corrosione o tensione mista, che caratterizzano il comportamento « all'abbandono » del materiale metallico nell'ambiente considerato.

Polarizzando ora catodicamente il materiale stesso mediante circolazione di una corrente esterna  $I_{est}$ , questa risulterà uguale alla differenza dei valori di intensità di corrente inerenti al processo catodico e anodico nelle coppie locali, cioè:  $I_{est} = I_{cat} - I_{an}$ . Ciò comporta (rispetto alle condizioni di abbandono precedentemente considerate) una diminuzione di  $I_{an}$ , cioè della velocità di attacco del materiale metallico, e questo effetto cresce al crescere di  $I_{est}$ .

Il valore  $I_{prot}$  della corrente esterna corrispondente all'annullarsi di  $I_{an}$  (e quindi  $I_{prot} = I_{cat}$ ) si definisce corrente di protezione di quel determinato materiale metallico in quel certo ambiente \*\*\*.

Per correnti esterne catodiche di valore superiore ad  $I_{prot}$  \*\*\*\*, si avrà sul materiale metallico svolgimento di processi elettrodici solo in senso catodico.

Dalla fig. 2 risulta che la corrente esterna necessaria per l'ottenimento di una protezione catodica completa è sempre maggiore della corrente  $I_{corr}$  di corrosione \*\*\*\*\*. E' allora evidente come, quando la protezione catodica sia attuata mediante l'impiego di anodi sacrificali, anche il consumo totale in equivalenti di materiale metallico (includendo il materiale disciolto sia dell'anodo sacrificiale, sia anche, nel caso di protezione incompleta, della struttura parzialmente protetta) in generale debba aumentare. Il vantaggio pratico di questo tipo di protezione sta nel fatto che, grazie appunto all'impiego di anodi sacrificali, è tuttavia possibile trasferire l'attacco da una parte di impianto ad un'altra che periodicamente e praticamente senza danno può venire rimpiazzata.

Sempre dall'esame della fig. 2 risulta ovvio che il raggiungimento di condizioni di protezione catodica completa di un materiale metallico è più agevole nel caso in cui il fenomeno corrosivo interessante il materiale stesso sia a controllo catodico (di sovratensione, oppure di diffusione, ad es. di ossigeno) \*\*\*\*\* e, viceversa, più difficile nel caso di fenomeno corrosivo a controllo anodico. Addirittura, per certi materiali metal-

\* Rispetto ad uno stesso elettrodo di riferimento, ad es. lo elettrodo normale a idrogeno.

\*\* Le intersezioni di tali diagrammi con l'asse delle ordinate per  $I = 0$ , danno le tensioni di equilibrio dei due processi.

\*\*\* Quando in generale si abbiano condizioni di non uniforme distribuzione della corrente sul materiale metallico, è necessario riferirsi alle densità di corrente.

\*\*\*\* La tensione assunta dal materiale metallico viene ad essere allora inferiore (in valore algebrico) alla tensione di equilibrio relativa al processo di scambio con l'ambiente degli ioni del metallo stesso, per cui anche tale processo decorrerà in senso catodico, secondo la curva caratteristica accennata in fig. 2, con  $I_{an}$  da considerarsi  $< 0$ . In queste condizioni, che sono poi quelle corrispondenti alla figg. 1b) ed 1c), si ha quindi:  $I_{est} = I_{cat} - I_{an} = I_{cat} + |I_{an}|$ .

\*\*\*\*\* O al limite uguale ad essa, in casi che saranno illustrati più oltre.

\*\*\*\*\* Cioè con la curva caratteristica  $E_{cat}/I_{cat}$  più inclinata rispetto alla orizzontale,

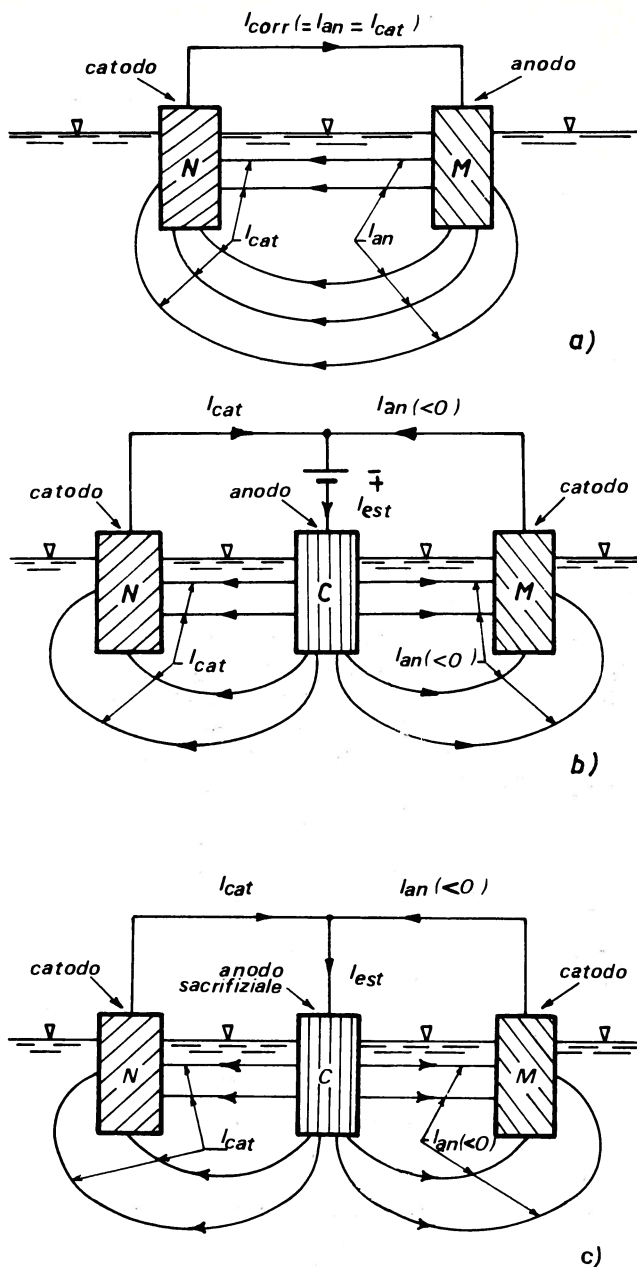


Fig. 1 - Rappresentazione schematica: a) di un sistema di corrosione, con dissoluzione anodica di M; b) della protezione catodica di M mediante una sorgente esterna di f.e.m.; c) della protezione catodica di M con un anodo sacrificiale.

lici, in condizioni che preciseremo, la possibilità di applicazione della protezione catodica è esclusa.

Esaminiamo più dettagliatamente i diversi casi.

a. Se il processo di attacco del materiale metallico è accoppiato alla riduzione di ossigeno in condizioni di controllo di diffusione (caso che si verifica ad es. nella corrosione del ferro in soluzioni neutre aerate; vedasi schematicamente la fig. 3), la tensione ottimale per la protezione catodica (non tanto nobile da far venir meno l'effetto di protezione, ma sufficientemente nobile perchè non si abbia rilevante sviluppo di idrogeno) è compresa nell'intervallo  $E_1 \div E_2$  di fig. 3; infatti per tensioni più nobili (ad es.  $E_3$ ) l'effetto di protezione risulta insufficiente, mentre, per tensioni alle quali corrisponderebbe una protezione sicuramente completa (ad es.  $E_4$ ), la corrente richiesta è troppo elevata, con eccessivo sviluppo di idrogeno. In altre parole, la corrente ottimale

di protezione è di poco superiore alla corrente limite di diffusione di ossigeno nelle condizioni considerate (e dipenderà quindi, in particolare, dalla temperatura e dallo stato di agitazione della soluzione).

b. Se il fenomeno corrosivo interessante il materiale metallico è a controllo catodico di sovratensione (ad es. di idrogeno), è ancora possibile una completa protezione catodica. Essa si realizza ad es. durante il funzionamento delle celle di elettrolisi per l'estrazione dello zinco, nei confronti dello zinco stesso depositato al catodo (che verrebbe rapidamente ridisciolti interrompendo la corrente di cella).

c. Se il fenomeno corrosivo interessante il materiale metallico non è a controllo catodico, una completa protezione diviene praticamente inattuabile (e tanto più inattuabile quanto minore è la nobiltà termodinamica del materiale stesso\*) per motivi economici, in quanto richiederebbe l'impiego di correnti di protezione troppo elevate, ed inoltre si avrebbe in questo modo svolgimento di idrogeno in quantità pericolose. Ad es. la protezione catodica non è opportuna per le leghe di magnesio.

d. In condizioni in cui la resistenza del materiale metallico al fenomeno corrosivo sia legata essenzialmente alla presenza di film superficiali, nel funzionamento catodico del materiale metallico stesso può verificarsi la distruzione di questi film, per loro riduzione catodica oppure per dissoluzione chimica ad es. in seguito ad alterazioni ambientali (in particolare ciò avviene per metalli a comportamento anfotero); in questi casi non è quindi possibile attuare la protezione catodica.

Ad es. per l'alluminio la protezione catodica è effettuabile solo con densità di corrente molto basse. Per valori più elevati delle stesse, in conseguenza dell'alcalinità prodottasi in corrispondenza delle aree catodiche ove si sviluppa idrogeno, si ha distruzione del film protettivo di ossido, con aumento della velocità di attacco dell'alluminio. Per valori ancora più elevati di densità di corrente è possibile in linea di principio ottenere un secondo effetto di protezione, ma essa è in pratica inattuabile per i motivi illustrati in c).

Un comportamento analogo, in relazione però alla riduzione catodica dei film superficiali di ossidi protettivi, è presentato dai materiali metallici passivabili tipo: ferro, cromo, nichel e loro leghe.

A titolo di esempio indicativo, in fig. 4 è riportato

\* Il che corrisponde (v. fig. 2) ad una curva caratteristica  $E_{an}/I_{an}$  più spostata verso il basso.

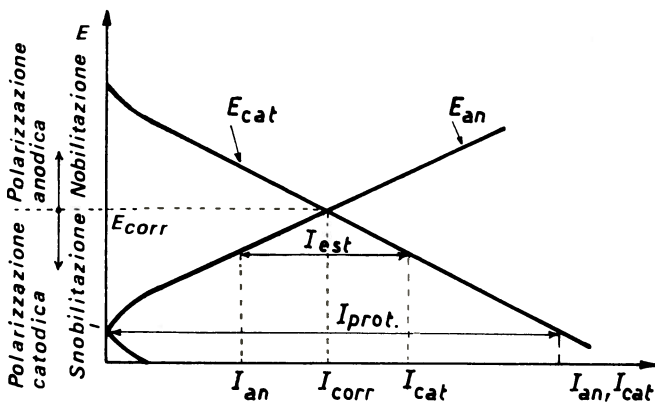


Fig. 2 - Diagrammi schematici tensione-intensità di corrente inerenti ai processi anodico e catodico in un sistema di corrosione.

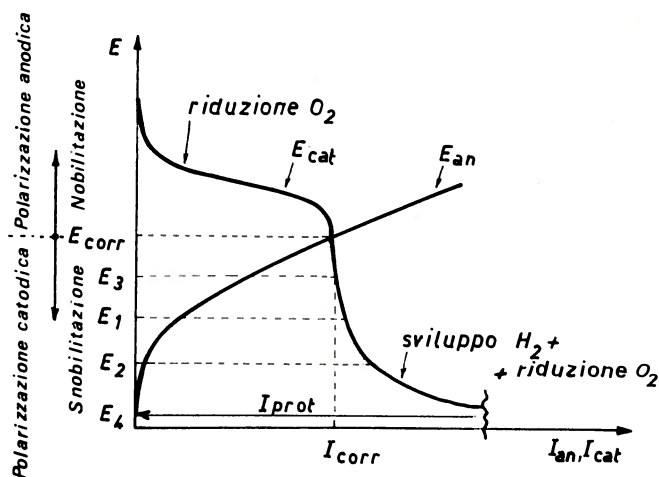


Fig. 3 - Diagrammi schematici tensione-intensità di corrente inerenti ai processi anodico e catodico in un sistema di corrosione, in condizioni di controllo catodico di diffusione di ossigeno.

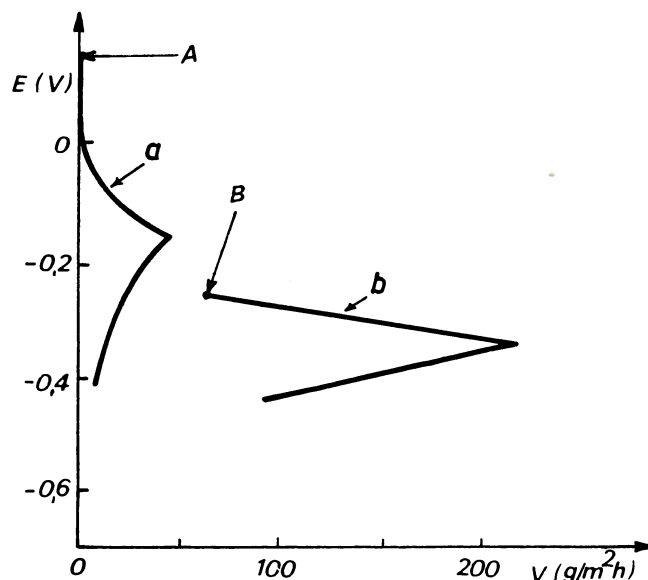


Fig. 4 - Relazione fra polarizzazione catodica (E, rispetto all'elettrodo normale ad idrogeno) e velocità di corrosione (v), rispettivamente per un acciaio inossidabile tipo 18-8 (a) ed un acciaio a basso tenore di carbonio (b), in soluzione acquosa di acido nitrico al 3%, a 25°C. I punti A e B corrispondono alle rispettive condizioni di abbandono.

l'andamento delle velocità di corrosione in soluzione acquosa diluita di acido nitrico, a temperatura ambiente, rispettivamente di un acciaio inossidabile tipo 18-8 (a) e di un acciaio a basso tenore di carbonio (b), al variare della tensione applicata. Come si vede, ad una progressiva snobilitazione del materiale metallico, cioè ad una sua polarizzazione catodica crescente, corrisponde dapprima un aumento della velocità di corrosione fino ad un massimo, cui fa seguito una diminuzione della velocità stessa (secondo effetto di protezione).

## 2. Condizioni di effettuazione della protezione catodica.

a. Densità di corrente catodica. Poiché le condizioni di protezione che si stabiliscono sulle aree di materiale metallico polarizzate catodicamente dipendono in generale dal valore locale della densità di corrente, quest'ultima deve essere accuratamente controllata affinché le condizioni di « immunità termodinamica » siano raggiunte

TABELLA I - Valori indicativi della densità di corrente richiesta per la protezione catodica dell'acciaio al carbonio in ambienti aggressivi diversi.

Ambiente aggressivo	Oggetto protetto	Densità di corrente di protezione (mA/m <sup>2</sup> )
Acido solforico caldo (stagnante)	—	500.000
Acqua di mare (in movimento dovuto alle maree)	Palificazioni	60 ÷ 250
Acqua dolce	Scambiatori di calore	100 ÷ 500
Acqua dolce calda (in lento movimento)	Riscaldatori di acqua	50 ÷ 150
Acqua dolce (fluente)	Tubazioni	50 ÷ 100
Terreno	Tubazioni e serbatoi di deposito	10 ÷ 30

su tutta la superficie metallica esposta. D'altra parte, valori troppi elevati della densità di corrente catodica costituiscono un inutile spreco di energia elettrica (protezione catodica impressa), oppure di materiale anodico (protezione catodica con anodi sacrificali), ed inoltre possono implicare sviluppo di idrogeno in misura sufficiente a determinare effetti di danneggiamento nel materiale metallico. Un altro aspetto negativo del funzionamento catodico, riscontrato su alcuni acciai, può consistere nell'attacco della cementite (Fe<sub>3</sub>C) con formazione di metano.

In generale la densità di corrente di protezione aumenta al crescere dell'aggressività ambientale, e quindi ad es. al crescere della temperatura, oppure dell'acidità ambientale, oppure della velocità di apporto di reagenti catodici tipo ossigeno.

In presenza di ambienti fortemente aggressivi, la protezione catodica non è più applicabile perchè le densità di corrente richieste sarebbero troppo elevate: vedasi ad es. in tab. I il caso della protezione di un serbatoio in acciaio contenente acido solforico caldo.

Al contrario, in condizioni di corrosione blanda, quali quelle che si possono riscontrare ad es. in presenza di protezione passiva, quando cioè il materiale metallico sia già ricoperto da rivestimenti tipo bitumi, vernici, calcestruzzo, ecc., i valori di densità di corrente richiesti per la protezione catodica sono generalmente molto bassi (tab. II).

A questo proposito è interessante rilevare che condizioni ottimali di protezione dalla corrosione sono ottenute in generale utilizzando sia la protezione catodica che quella passiva. Tali condizioni sono definibili in base a considerazioni di carattere economico, tenendo presente che il costo della protezione catodica risulta tanto minore quanto maggiore è il grado di protezione e quindi il costo della protezione passiva, e viceversa.

Per quanto concerne il problema della distribuzione della corrente di protezione, strettamente connesso con l'efficacia della protezione stessa, è da richiamare il peso sia dei fattori geometrici relativi alla struttura da proteggere e all'ambiente in cui essa è situata, sia della conducibilità elettrica dell'ambiente stesso. Geometrie complicate o particolari della struttura o del mezzo rendono infatti impossibile una distribuzione della corrente di protezione uniforme e con valore della densità di corrente superiore al minimo necessario su di una superficie sufficientemente estesa.

Ad es. la protezione di parti di apparecchiature corrispondenti a rientranze brusche, oppure la protezione dell'interno di una tubazione sono di difficile attuazione.

D'altro canto, in acqua di mare, o comunque in ambienti dotati di elevata conducibilità elettrica, è più facile ottenere una protezione uniforme su superfici molto estese; mentre nel caso di terreni, in relazione alla resistività generalmente elevata, il « potere penetrante » della protezione catodica è da ritenersi scarso.

TABELLA II - Valori indicativi della densità di corrente richiesta per la protezione catodica dell'acciaio al carbonio in ambienti diversi in presenza di protezione passiva.

Tipo di protezione e ambiente aggressivo	Oggetto protetto	Protezione passiva	Densità di corrente di protezione (mA/m <sup>2</sup> )	
Protezione esterna nel terreno	Tubazione di acciaio	Bitume-fibra di vetro, nuova	0,01 ÷ 0,1	
	Tubazione di acciaio	Bitume-juta, vecchia	1 ÷ 5	
	Ferri di armature	Calcestruzzo	1 ÷ 5	
	Tubazioni di cemento armato pre-compresso	—	10 ÷ 30	
	Cavo armato	Bitume-juta	10 ÷ 100	
	Cavo a manto ondulato	Plastica	0,001 ÷ 0,01	
	Serbatoio di deposito	Bitume-juta	0,1 ÷ 1	
Protezione interna contro l'acqua dolce	Tubazioni d'acqua	Bitume centrifugato	0,1 ÷ 1	
	Serbatoi d'acqua	Verniciatura o rivestimento di forte spessore	0,1 ÷ 2	
	Riscaldatori di acqua	Verniciatura o zincatura	0,1 ÷ 2	
Protezione esterna: in acqua dolce	Ponti, sbarramenti	Verniciatura	10 ÷ 20	
	in acqua di mare	Navi ferme	Verniciatura	10 ÷ 15
		Navi in viaggio	Verniciatura	20 ÷ 60
		Chiuse, portoni, boe, moli	Verniciatura	20 ÷ 30

b. *Tensioni « verso terra ».* Per una determinazione accurata delle condizioni di protezione di un materiale metallico si ricorre spesso alle misure della tensione del materiale metallico stesso rispetto ad un opportuno elettrodo di riferimento.

Ad es., nel caso di strutture in acciaio interrate, condizioni di protezione completa sono raggiunte quando la tensione della struttura stessa, misurata rispetto all'elettrodo di riferimento al solfato di rame\*, sia in valore assoluto maggiore o uguale di 0,85V\*\*, con la struttura polo negativo. Le correnti impresse di protezione vanno quindi regolate in modo da permettere il raggiungimento di questo valore di tensione.

Ad es., per determinare il numero e la potenza delle sorgenti di f.e.m. da applicare per la protezione catodica di tubazioni interrate di notevole lunghezza in acciaio\*\*\* (oleodotti, metanodotti, acquedotti, ecc.), valgono schematicamente le considerazioni seguenti.

L'applicazione di una sorgente esterna di f.e.m. in corrispondenza ad una certa posizione 0 della tubazione determina, nel caso teorico di lunghezza infinita della tubazione stessa, una distribuzione di tensioni (rispetto a un assegnato elettrodo di riferimento, ad es. quello al solfato di rame) decrescenti esponenzialmente all'aumentare della distanza x dall'uno a dall'altra parte di tale posizione 0 (fig. 5). Ovviamente risulta protetto il tratto di tubazione per il quale è soddisfatta la condizione precedentemente indicata:  $|E| \geq 0,85 \text{ V}$ .

Per la protezione completa della tubazione occorre quindi inserire un certo numero di sorgenti in modo che la condizione  $|E| \geq 0,85 \text{ V}$  sia soddisfatta in tutti i punti della tubazione stessa (fig. 6).

Nel caso di tubazioni nuove ben rivestite è possibile proteggere con una sola sorgente di f.e.m. tratti di lunghezza pari anche a  $30 \div 40 \text{ km}$ .

L'inserzione di elettrodi di riferimento (al solfato di rame) in corrispondenza a vari punti della tubazione permette di rilevare la distribuzione della « tensione verso terra » (figg. 5, 6) e quindi di verificare le condizioni di protezione o, se necessario, di intervenire per modificarle.

c. *Anodi sacrificali.* Come si è già fatto osservare in precedenza, per un materiale metallico M, condizioni di protezione catodica completa mediante accoppiamento galvanico con un altro metallo S a più bassa nobiltà (il quale assuma quindi funzionamento anodico) sono raggiunte su tutti quei punti dell'area esposta, sui quali si stabilisce una tensione inferiore o al limite

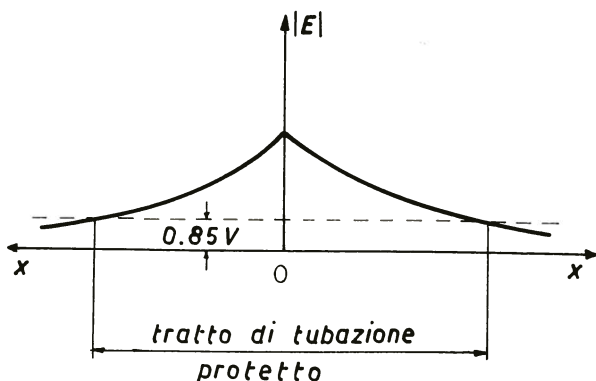


Fig. 5 - Distribuzione della tensione lungo una tubazione di lunghezza infinita, determinata dall'applicazione in 0 di una sorgente esterna di f.e.m.

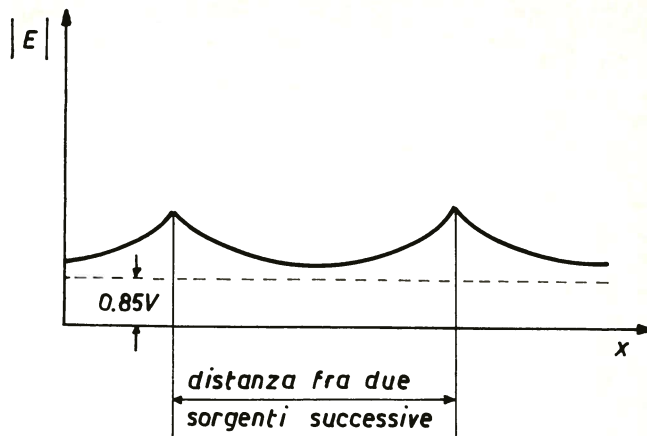


Fig. 6 - Distribuzione della tensione lungo una tubazione in conseguenza dell'inserimento di più sorgenti esterne di f.e.m.

uguale alla tensione di equilibrio relativa al processo di scambio con l'ambiente degli ioni di M.

Ora è possibile dimostrare (ma è anche agevole giustificare intuitivamente) che condizioni di protezione completa sono raggiunte su di un'area di M tanto più estesa:

$\alpha$ . quanto maggiore è la differenza di nobiltà termodinamica tra il materiale metallico protetto e quello dell'anodo sacrificiale;

$\beta$ . quanto minore è la caduta ohmica relativa ai diversi cammini offerti alla corrente tra l'anodo sacrificiale e la struttura da proteggere;

$\gamma$ . quanto minore è la sovratensione anodica nel processo di dissoluzione del materiale costituente l'anodo sacrificiale.

In relazione al punto  $\alpha$ ), la scelta del materiale dell'anodo sacrificiale cade, per la protezione di materiali ferrosi, su leghe a base di zinco, magnesio, alluminio, ed invece sul ferro per la protezione di apparecchiature in rame.

Per quanto riguarda il punto  $\beta$ ), al quale si era già accennato in generale nel paragrafo relativo alla densità di corrente catodica\*\*\*\*; qualche considerazione ulteriore merita il caso della corrosione atmosferica di strutture metalliche, caso in cui il conduttore elettrolitico assume la forma di gocce o di un sottilissimo velo di condensazione, con valore della resistenza ohmica molto ele-

\* L'elettrodo di riferimento al solfato di rame ( $\text{Cu}/\text{CuSO}_4(\text{sat})$ ), solitamente impiegato in queste misure, presenta i vantaggi di: basso costo, notevole robustezza e buona precisione. La tensione di questo elettrodo rispetto all'elettrodo normale a idrogeno è di 0,318 V. Ovviamente la misura della « tensione verso terra » va effettuata in modo da non includere contributi spuri, ad es. di caduta chimica, e quindi l'elettrodo di riferimento deve essere inserito il più vicino possibile alla superficie del materiale metallico. In acqua di mare è anche usato come riferimento l'elettrodo  $\text{Ag}/\text{AgCl}$ .

\*\* 0,95 V quando vi sia possibilità di corrosione biologica, ad es. per presenza di batteri solfato-riducenti.

\*\*\* Peraltro sempre munite di un buon rivestimento esterno, costituito in generale, da un avvolgimento bituminoso dello spessore di alcuni millimetri, rinforzato con fibra di vetro.

\*\*\*\* Nella protezione dell'interno di tubazioni in acciaio a giunto saldato, di notevole lunghezza, ottimi risultati sono ottenuti oggi mediante l'applicazione di rivestimenti opportuni e l'introduzione, in corrispondenza alle interruzioni degli stessi alle estremità dei singoli tubi, di anodi sacrificali in forma di anelli di zinco.

vato. In questo caso la protezione può essere ottenuta soltanto con un completo rivestimento di un metallo meno nobile (ad es. di zinco su ferro\*), mentre un rivestimento parziale non sarebbe sufficiente. A questo riguardo va osservato che anche un'eventuale porosità del rivestimento può pregiudicare la protezione stessa, se le dimensioni dei pori non sono inferiori a quelle dello spessore dello strato di conduttore elettrolitico.

Infine, per quanto concerne il punto  $\gamma$ ), relativo all'influenza della resistenza di reazione inerente alla dissoluzione anodica di S, questa circostanza può divenire importante quando su S si producano fenomeni di passivazione e condizioni di passività, che annullano l'effetto di protezione esercitato da S su M. Ad es. ciò può verificarsi nella protezione delle strutture in ferro con anodi sacrificali di magnesio in ambiente contenente cloruri e ossigeno, ambiente in cui sugli anodi stessi può formarsi uno strato passivante costituito da  $MgO \cdot MgCl_2$ . Proprio per evitare ciò, oltre che per aumentare la conducibilità e quindi diminuire il contributo di caduta ohmica\*\*, si usa in questi casi interrare gli anodi di magnesio circondandoli con materiale a base di carbone e di gesso, creando così un ambiente ricco di ioni  $SO_4^{2-}$  in cui appunto il magnesio non si passiva.

*d. Interferenze elettriche con altre strutture metalliche.* Uno dei problemi più gravi connessi con la protezione catodica di una struttura metallica è quello dell'interferenza elettrica con altre strutture metalliche, che possono a loro volta essere interessate da fenomeni di corrosione a causa delle correnti messe in circolazione dalla protezione stessa (correnti disperse).

\* Un'azione di protezione catodica sul metallo base, ad es. acciaio, può venire esercitata anche dal rivestimento con pitture in cui siano presenti in notevoli quantità (fino al 92-95% in peso) pigmenti a base di zinco e ossido di zinco. Tale azione si aggiunge a quella legata alla carbonatazione dello zinco ad opera dell'atmosfera.

\*\* In generale, il contributo più rilevante alla caduta ohmica è portato dalla regione prossima all'anodo, che è l'elettrodo di dimensioni più piccole.

Mentre si rinvia, per una sommaria discussione di questo problema, al paragrafo 3 c), relativo appunto alla protezione dalla corrosione per correnti disperse, si fa tuttavia fin d'ora rilevare, riprendendo un'osservazione già esposta al paragrafo 2 a), che l'entità delle interferenze può essere ridotta dall'abbinamento alla protezione catodica della protezione passiva.

*e. Conclusioni.* In tab. III sono illustrati i metodi di applicazione della protezione catodica, con una sommaria indicazione degli anodi utilizzati, dei vantaggi e delle limitazioni del metodo e con la segnalazione di alcuni campi usuali di impiego. A completamento delle indicazioni relative agli anodi, in tab. IV sono poi riportati alcuni dati significativi del loro comportamento, sia nel caso di anodi utilizzati per la protezione catodica impressa, sia in quello di anodi sacrificali.

Per quanto concerne l'applicabilità della protezione catodica alle diverse forme di corrosione, si possono dare le indicazioni seguenti. Essa si rivela in generale assai efficace nei casi di corrosione sotto sforzo, corrosione per contatto, corrosione in acqua dolce e in acqua di mare, corrosione delle strutture interrate, corrosione per correnti disperse. Contro la corrosione atmosferica (come si è già detto al paragrafo 2 c) e contro la corrosione per fatica, in presenza di parti in movimento, essa è attuabile con rivestimenti a comportamento anodico rispetto al metallo rivestito. A causa dello scarso « potere penetrante », la protezione catodica non dà nessun beneficio nel caso della corrosione interstiziale. Infine la sua applicazione è addirittura controproducente nei casi di danneggiamento da idrogeno.

### 3. Esempi di applicazione della protezione catodica.

*a. Protezione in acqua di mare.* L'elevata conducibilità elettrica dell'acqua di mare (e quindi la buona distribuzione di corrente che è possibile ottenere) consente agevolmente l'attuazione della protezione catodica in questo ambiente.

Inoltre, data la presenza di sali di calcio e di magne-

TABELLA III - Metodi di applicazione della protezione catodica.

Protezione catodica	Anodi	Applicazioni per le quali il metodo è economico e vantaggi	Principali limitazioni del metodo	Esempi di applicazione della protezione catodica
Impressa	Carbone, ghisa al silicio, platino, titanio platinato, tantalio platinato, rottami ferrosi, alluminio, piombo	Grandi installazioni Attuabile anche in condizioni di elevata resistività del terreno	Inattuabile per piccole installazioni a causa dell'alto costo di impianto; complessità di installazione; pericolo di danni ai rivestimenti o ad altre strutture	Applicazione nella protezione di: scafi, stive, doppi fondi di navi; serbatoi; scambiatori di calore; strutture interrate; gasdotti, acquedotti, oleodotti; cavi telefonici; tralicci; impianti industriali; strutture portuali, ecc.
Con anodi sacrificali	Magnesio, alluminio e zinco per la protezione di materiali ferrosi; ferro per rame e leghe di rame	Piccole installazioni in aree urbane; installazioni senza disponibilità di energia; quando si abbia necessità di evitare interferenze elettriche con altre strutture; quando si debba operare in zone particolarmente pericolose (terreni aggressivi, attraversamenti di corsi di acqua ecc.); distribuzione della protezione molto meglio regolabile e adattabile	Inattuabile per grandi installazioni (a causa dell'elevato numero di anodi richiesto) e in condizioni di elevata resistività del terreno	

sio, sulle aree catodiche si ha spesso formazione di strati ricoprenti di sali insolubili di questi metalli, il che consente di ridurre la densità di corrente di protezione, tanto che si possono realizzare anche installazioni con anodi sacrificali di zinco. Tuttavia, negli impianti portuali, dove si dispone di sorgenti di f.e.m., il metodo di protezione più usato è quello della protezione impressa. La protezione degli scafi delle navi \* in navigazione (e, nel caso di navi cisterna, anche la protezione interna dei serbatoi di zavorramento) viene per lo più effettuata con anodi sacrificali di zinco \*\*. La parte di poppa della nave è la più esposta all'attacco perchè, in conseguenza dell'azione delle eliche, in tale regione si hanno maggiore velocità dell'acqua e maggior apporto di ossigeno.

**b. Protezione in acque dolci.** Per la protezione di piccole apparecchiature o di recipienti a contatto con acque naturali, in particolare acque dolci, si impiegano anodi sacrificali di zinco o di magnesio (molto spesso anodi di magnesio in lega con alluminio (6 ÷ 8%) e con zinco (3%)). In genere, alla protezione catodica è accoppiata una protezione per rivestimento con vernici.

\* Peraltro muniti di un buon rivestimento di vernice a più mani.

\*\* Sempre per la protezione delle navi in navigazione, è utilizzato anche il metodo di rimorchiare anodi costituiti ad es. da filo di alluminio che viene rinnovato giornalmente. Il vantaggio di questo metodo è che, con una distanza relativamente grande dell'anodo dallo scafo (da 10 a 20 m), si ottiene una distribuzione della corrente praticamente uniforme sull'intero scafo della nave. D'altro canto nei porti l'anodo deve essere ritirato. Il metodo si adatta perciò prevalentemente per navi cisterna o da carico, le quali sono quasi continuamente in navigazione su lunghe rotte.

\*\*\* Gli effetti corrosivi della corrente alternata a 50 Hz sono di gran lunga inferiori, dell'ordine dell'1% di quelli di una equivalente corrente continua.

\*\*\*\* Gravissimi problemi di corrosione per correnti disperse saranno indubbiamente connessi, in un prossimo futuro, all'avvento dei sistemi di trasmissione dell'energia elettrica in corrente continua ad elevatissime tensioni.

### c. Protezione dalla corrosione per correnti disperse.

La corrosione per correnti disperse è dovuta al passaggio di correnti elettriche continue \*\*\* dai circuiti appositi a conduttori metallici ambientali, cioè a un fenomeno di ripartizione della corrente. I conduttori ambientali di tipo metallico interessati dalla dispersione, quando siano a contatto con un conduttore elettrolitico, interposto fra essi ed i circuiti disperdenti, formano, con il conduttore elettrolitico stesso, un sistema galvanico nel quale la circolazione di corrente continua produce, come effetto anodico, l'attacco del materiale metallico.

Questo tipo di corrosione interessa in particolare le strutture metalliche interrate ed è allora dovuto alla azione elettrolitica di correnti circolanti nel terreno, le quali traggono origine ad es. dagli impianti di trazione elettrica a corrente continua, oppure, come si è visto, da installazioni di protezione catodica delle strutture interrate stesse \*\*\*\*.

Poichè, in pratica, sia le f.e.m., sia le sovratensioni in gioco, sono (esclusi i casi di passività delle aree anodiche) di piccola entità rispetto alle tensioni esterne, si può ritenere che la ripartizione di corrente sia retta dai valori delle resistenze ohmiche.

I metodi di prevenzione e protezione possono quindi implicare: riduzione della resistenza ohmica propria del circuito disperdente; miglioramento delle condizioni di isolamento fra circuito disperdente e conduttore elettrolitico (ad es. terreno) o tra questo e quei conduttori metallici interessati dalla dispersione; aumento della resistenza elettrica dei conduttori metallici ambientali da proteggere, ad es. mediante interruzione degli stessi con giunti isolanti.

Un altro metodo di protezione utilizza i cosiddetti drenaggi, cioè connessioni metalliche tra la struttura da proteggere e il circuito disperdente, in modo da evitare che la struttura stessa scambi corrente con il conduttore elettrolitico e quindi subisca attacco sulle aree anodiche. L'utilità di tale metodo è tuttavia subordinata al fatto che gli scambi di corrente fra il materiale metallico da proteggere e il conduttore elettrolitico, quan-

TABELLA IV - Dati significativi del comportamento di anodi utilizzati per la protezione catodica impressa e di anodi sacrificali.

Anodi per protezione catodica impressa			
Materiale dell'anodo	Campi di applicazione tipici	Consumo anodico (kg/ampere-anno)	
Rottami ferrosi	Protezione in terreno, acqua dolce, acqua di mare	≈ 10	
Alluminio	Idem	= 5	
Carbone	Protezione in terreno e acqua dolce	0,1 ÷ 2,5	
Ghise al silicio (tipo Duriron e Durichlor 51)	Protezione in terreno, acqua dolce, acqua di mare	0,1 ÷ 0,5	
Piombo	Protezione in acqua di mare	0,05 ÷ 0,15	
Titanio platinato	Idem	trascurabile	
Anodi sacrificali			
Materiale dell'anodo	Consumo anodico teorico (kg/ampere-anno)	Consumo anodico effettivo (kg/ampere-anno)	Tensione rispetto all'elettrodo di rif. Cu/CuSO <sub>4</sub> (sat) (V)
Magnesio	4	8	— 1,7
Zinco	10,5	11	— 1,15
Alluminio	3	7 ÷ 9	— 1,3

do non siano completamente esclusi, risultino unicamente di senso catodico. Ciò può essere garantito, anche nel caso di inversione del senso di circolazione della corrente nel circuito disperdente, effettuando il drenaggio mediante valvole unidirezionali (drenaggio polarizzato).

Si può infine realizzare una protezione catodica della struttura metallica interessata dalla dispersione, mediante inserzione su di essa di materiali metallici meno nobili di quello della struttura stessa, i quali fungano da anodi sacrificali; oppure, con maggiore efficacia, mediante inserzione di sorgenti esterne di f.e.m. (dinamo, raddrizzatori), di polarità e potenza tali da garantire funzionamento permanentemente catodico su tutta la struttura.

Tali sorgenti di f.e.m. possono essere direttamente inserite fra la struttura da proteggere e quella disperdente, con il polo negativo connesso con la prima e il polo positivo con la seconda (drenaggio forzato); oppure possono essere inserite collegandone ancora il polo negativo con la struttura da proteggere e il polo positivo con un opportuno materiale metallico (dispersore) che, nel contatto con il conduttore elettrolitico, funga da anodo, solubile od insolubile (protezione autonoma).

Riprendendo ora più in dettaglio il problema delle interferenze elettriche con altre strutture metalliche originabili da una installazione di protezione catodica, si consideri ad es. il caso di un serbatoio in acciaio interrato protetto catodicamente come illustrato in fig. 7: interferenze dovute a questa protezione possono aversi sulle strutture interrate circostanti, nella figura stessa esemplificate da una tubazione pure in acciaio, le quali vanno pertanto soggette ad una rapida corrosione.

L'installazione di una protezione catodica anche sulla tubazione o sulle strutture circostanti porterebbe ad eliminare l'attacco su queste, ma verrebbe a sua volta ad interferire con il serbatoio, il quale potrebbe risultare non più protetto; soltanto con un aumento della corrente catodica impressa sarebbe allora possibile riportare il serbatoio in condizioni di protezione, ma naturalmente in questo modo aumenterebbero anche le interferenze elettriche con le strutture circostanti, e così via.

La soluzione del problema in casi del genere non si trova quindi certo in questa « escalation » degli aumenti delle correnti di protezione\*.

Ad es., nel caso considerato, un più razionale sistema di protezione è indicato in fig. 8, ove, mediante la connessione metallica (drenaggio) realizzata tra il serbatoio e la tubazione, la protezione catodica applicata al primo viene ad interessare anche la seconda.

Più in generale ed a titolo puramente indicativo si può ricordare che i provvedimenti più frequentemente

\* Anche se in pratica ciò è quanto spesso si verifica, anche per la mancanza (almeno in Italia) di precise norme di regolamentazione. Ad es., in aree industriali ad elevata densità di strutture interrate, si hanno correnti disperse derivanti da installazioni di protezione catodica con densità di corrente dell'ordine dei decimi di A/m<sup>2</sup>.

\*\* Una protezione anodica non convenzionale, consistente nell'applicazione al materiale metallico di deboli correnti anodiche, senza che si abbia passivazione del materiale stesso, è utilizzata contro il pericolo del cracking per idrogeno. Essa infatti implica una diminuzione dell'entità dello sviluppo catodico di idrogeno, l'effetto benefico della quale controbilancia quello negativo derivante dall'accresciuto attacco anodico del metallo (effetto che peraltro può tradursi solo in un aumento accettabile della corrosione generalizzata del metallo stesso).

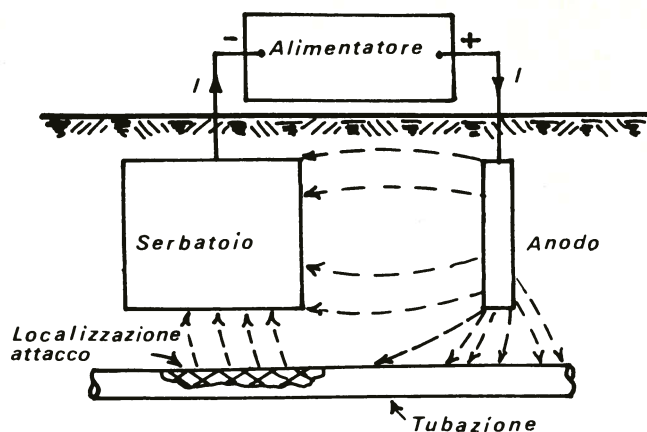


Fig. 7 - Rappresentazione schematica della protezione catodica di un serbatoio interrato con interferenze elettriche sulla vicina tubazione.

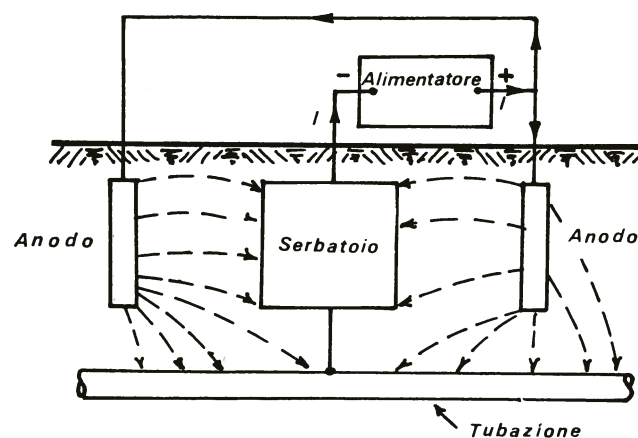


Fig. 8 - Rappresentazione schematica della protezione catodica di un serbatoio interrato con drenaggio realizzato tra il serbatoio stesso e la vicina tubazione.

adottati per minimizzare l'entità delle interferenze elettriche con tubazioni metalliche interrate sono: la scelta di un appropriato tracciato, sulle base di un accurato esame delle strutture preesistenti nella zona; il rispetto di minimi interdistanziamenti; l'applicazione di particolari rivestimenti ed isolamenti; l'inserzione di giunti isolanti; l'utilizzazione di drenaggi, ecc.

### Protezione anodica

La scoperta della protezione anodica è piuttosto recente (Edeleanu, 1954) e per il passaggio ad una sua utilizzazione su lunga scala (anche se non così frequente come per la protezione catodica) è bastato meno di un decennio.

Si è già detto come la protezione anodica sia effettuabile soltanto per quei materiali metallici caratterizzati da un comportamento attivo-passivo (come: ferro, nichel, cromo, titanio e loro leghe) e consista nel portare i materiali stessi in condizioni di passività, imponendo loro un funzionamento anodico\*\*. Tale funzionamento anodico può essere imposto sia mediante sorgenti esterne, sia mediante accoppiamento galvanico con fasi a comportamento catodico (accoppiamento attuato tramite alligazione, rivestimento, ecc.).



## 1. Protezione anodica impressa.

a. *Principio del metodo e condizioni di effettuazione.*  
 Il principio della protezione anodica impressa è illustrato in fig. 9, dove sono ancora schematizzati i diagrammi tensione-intensità di corrente inerenti ai due processi elettrolici complementari (dai quali risulta il processo di corrosione), nel caso di un materiale metallico suscettibile di comportamento attivo-passivo.

Polarizzando anodicamente il materiale metallico mediante circolazione di una corrente esterna  $I_{est} = (I_{an} - I_{cat})$ , si osserva come, in un primo intervallo di incrementi della tensione a partire dal valore  $E_{corr}$  di corrosione all'abbandono, ciò comporti una corrente esterna via via crescente (e corrispondentemente la velocità di attacco del materiale metallico, espressa da  $I_{an}$ , aumenti), mentre poi sia la  $I_{est}$ , sia la  $I_{an}$  diminuiscano bruscamente, quando sulla superficie metallica intervengono condizioni di passività.

Ovviamente, per realizzare condizioni di protezione (punto P) partendo da condizioni di attacco (punto A), è necessario che la corrente esterna raggiunga un valore critico, che consenta di superare la tensione di passivazione primaria  $E_{pp}$ .

Nel caso illustrato in fig. 9 le condizioni di passività, una volta instaurate (punto P), permangono anche senza l'intervento di sorgenti esterne; ciò che invece non accade nel caso rappresentato in fig. 10, dove la azione protettiva viene a mancare interrompendo la corrente esterna.

In ogni caso è necessario controllare che la tensione assunta dal materiale metallico non raggiunga valori troppo elevati, tali da portare il materiale stesso in condizioni di transpassività (caso ad es. degli acciai inossidabili) o comunque, in generale, in condizioni in cui, in presenza ad es. di cloroioni, intervengono fenomeni di « rottura » dei film passivanti.

Quindi quei materiali metallici caratterizzati da un ampio intervallo di passività, per i quali cioè la tensio-

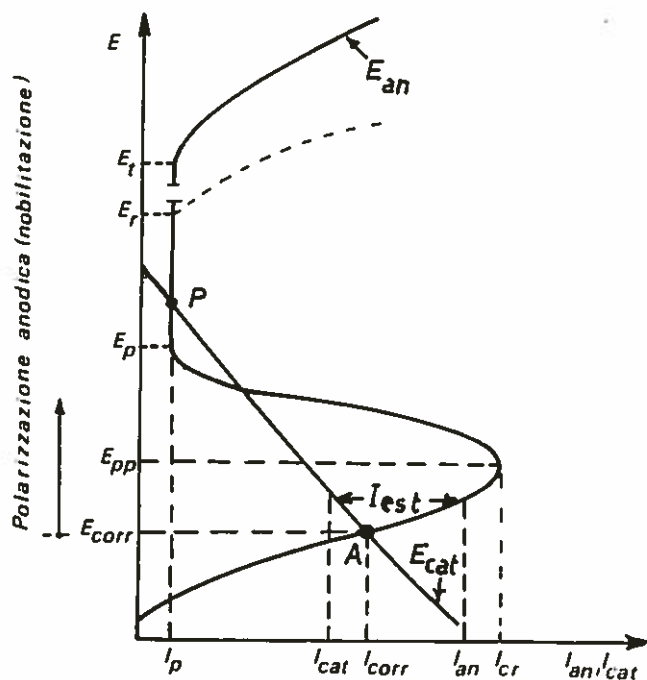


Fig. 9 - Diagrammi schematici tensione-intensità di corrente inerenti ai processi anodico e catodico in un sistema di corrosione, nel caso di materiale metallico a comportamento attivo-passivo.

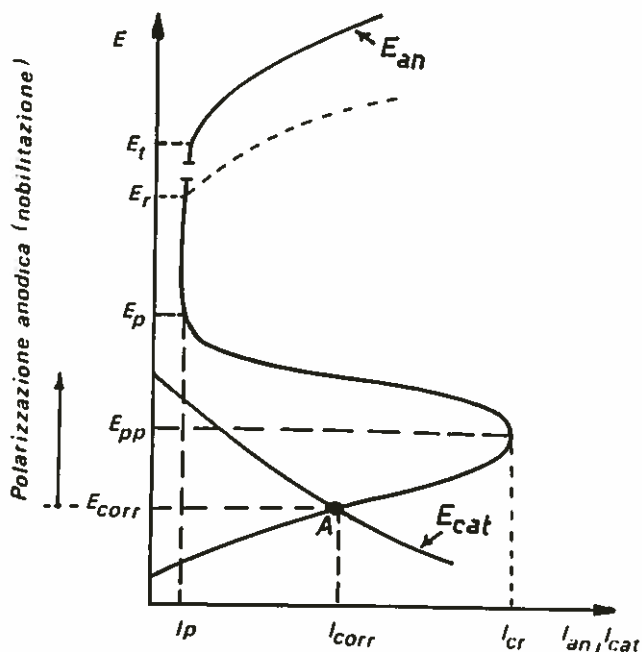


Fig. 10 - Diagrammi schematici tensione-intensità di corrente inerenti ai processi anodico e catodico in un sistema di corrosione, nel caso di materiale metallico a comportamento attivo-passivo.

ne di passività  $E_p$  è bassa ed invece la tensione di transpassività  $E_t$  o quella di « rottura »  $E_r$  elevata, presentano le condizioni ideali per essere protetti anodicamente.

Viceversa per quei materiali metallici, sui quali le condizioni di transpassività o di « rottura » sono raggiunte con valori di tensione relativamente bassi (come ad es. l'acciaio inossidabile, caratterizzato in ambiente solforico da un intervallo di passività dell'ordine solo del Volt, ed anche più stretto in presenza di cloroioni), l'attuazione della protezione anodica richiede un controllo della tensione molto accurato.

In pratica, tale controllo è effettuato con l'impiego di un « potenziostato », apparecchiatura che consente di mantenere, regolando opportunamente la corrente circolante, la tensione del materiale metallico da proteggere (rispetto ad un elettrodo di riferimento posto nell'ambiente aggressivo) ai valori prefissati corrispondenti a condizioni di passività.

In fig. 11 è appunto schematicamente illustrata la protezione anodica di un serbatoio in acciaio contenente acido solforico, attuata mediante il potenziostato.

Esempi tipici di sistemi di corrosione (= accoppiamento: materiale metallico-ambiente aggressivo), ai quali è possibile applicare la protezione anodica, sono riportati in tab. V.

Valori indicativi delle densità di corrente richieste per l'attuazione della protezione anodica di alcuni materiali metallici in ambienti aggressivi diversi sono riportati in tab. VI.

b. *Confronto fra protezione anodica e catodica.* I due tipi di protezione si differenziano anzitutto rispetto ai materiali metalli ai quali è possibile la loro applicazione, e cioè: in linea di principio tutti i materiali metallici (con le riserve viste per i metalli a comportamento anfotero, i materiali metallici passivabili e quelli a nobiltà termodinamica molto bassa) possono essere protetti catodicamente, mentre solo i materiali metallici a comportamento attivi-passivo possono essere protetti ano-

dicamente. In particolare la protezione anodica non è ovviamente applicabile al rame e all'ottone.

Rispetto alla protezione catodica, la protezione anodica ha il vantaggio di potersi applicare in ambienti sia debolmente sia altamente aggressivi, e sempre con correnti di protezione molto piccole (di valore uguale alla corrente di passività  $I_p$ ). Ciò può essere agevolmente verificato confrontando ad es. i dati relativi all'acciaio in presenza di acido solforico, riportati nelle tabelle I e VI.

Inoltre, nella protezione anodica, le correnti di protezione sono in generale molto più semplicemente distribuibili in maniera uniforme sulla superficie della struttura metallica da proteggere, vale a dire il « potere penetrante » della protezione anodica è in generale di gran lunga migliore che per la protezione catodica, e ciò in relazione alla notevole resistenza elettrica che solitamente presentano i film formati sulla superficie metallica.\* \*\*

Un altro vantaggio della protezione anodica rispetto alla protezione catodica deriva dal fatto che nella prima la corrente di protezione coincide generalmente con la corrente di corrosione della superficie metallica protetta, fornendo così un sicuro « monitoraggio », istantaneo e continuo, della velocità di corrosione, mentre nella seconda questa possibilità non si offre.

Ancora: mentre le condizioni di lavoro nel caso della protezione anodica possono essere accuratamente predeterminate in esperienze di laboratorio, ciò non è possibile nel caso della protezione catodica, in cui di solito si è costretti a procedere empiricamente per approssima-

\* Tuttavia, nel caso in cui la resistenza elettrica offerta dai film protettivi sia piccola (caso ad es. del ferro in acido solforico), anche il « potere penetrante » della protezione anodica è scarso, e la protezione stessa può essere effettuata solo per serbatoi o reattori di forma semplice.

\*\* In relazione all'elevato « potere penetrante », la protezione anodica può utilmente applicarsi contro il pericolo di corrosione interstiziale, con valori opportuni della corrente di protezione, i quali consentono la formazione di film passivanti anche all'interno degli interstizi più sottili.

TABELLA V - Tipici sistemi di corrosione ai quali è possibile l'applicazione della protezione anodica.

Ambiente aggressivo	Materiale metallico
Oleum, acido solforico, acido fosforico, ammoniaca in soluzione acquosa, soluzioni acquose di nitrato d'ammonio, soluzioni acquose di ammoniaca e nitrato d'ammonio; soluzioni acquose di ammoniaca, nitrato d'ammonio e urea	Acciaio al carbonio
Acido solforico, miscele di acidi solforico e nitrico, acido fosforico, soluzioni acquose di nitrato d'ammonio, soluzioni acquose di solfato d'alluminio, soda caustica, acidi solforici, acido ossalico, acido solfamnico	Acciaio inossidabile

zioni successive ed a basarsi sull'esperienza di realizzazioni simili precedenti.

Anche dal punto di vista economico, la disponibilità di apparecchiature come il potenziostato a prezzi ragionevoli ha recentemente contribuito ad una sempre più larga diffusione della protezione anodica, che d'altra parte spesso consente notevoli risparmi di investimento con la sostituzione, in sede di progetto, di materiali pregiati con altri meno costosi. Ad es., nel caso di acido solforico a caldo, l'applicazione della protezione anodica consente di utilizzare l'acciaio al carbonio in luogo dell'acciaio inossidabile o del piombo.

Le considerazioni esposte, relativamente al confronto fra la protezione anodica e quella catodica, sono riassunte in tab. VII.

Tuttavia, al di là di tali considerazioni, la circostanza che più preoccupa il corrosionista nello scegliere di effettuare una protezione anodica è la seguente: mentre una protezione catodica imperfetta non è quasi mai più dannosa dell'assenza di protezione; una protezione ano-

TABELLA VI - Valori indicativi della densità di corrente richiesta per la protezione anodica di alcuni materiali metallici in ambienti aggressivi diversi.

$i_p$  = densità di corrente necessaria a mantenere condizioni di passività (corrisponde alla corrente  $I_p$  nelle figg. 9 e 10), detta anche: densità di corrente nel campo passivo.

$i_{cr}$  = densità di corrente necessaria a stabilire condizioni di passività (corrisponde al valore critico  $I_{cr}$  necessario per superare la tensione  $E_{pp}$  nelle figg. 9 e 10), detta anche: densità di corrente critica di passivazione.

Ambiente aggressivo	Materiale metallico	$i_p$ (mA/m <sup>2</sup> )	$i_{cr}$ (mA/m <sup>2</sup> )
Soluzioni di acido solforico:			
15%, 25 °C	AISI 304	670	3.900
30%, 25 °C	AISI 304	220	5.000
45%, 65 °C	AISI 304	8.300	1.650.000
67%, 25 °C	AISI 304	36	47.000
67%, 25 °C	AISI 316	0,9	4.700
67%, 25 °C	Carpenter 20	8	4.000
93%, 25 °C	Acciaio dolce	210	2.600
Oleum, 25 °C	Acciaio dolce	110	44.000
Soluzioni di acido fosforico:			
75%, 25 °C	Acciaio dolce	190.000	380.000
115%, 80 °C	AISI 304	0,0014	0,3
Soluzioni di soda caustica:			
20%, 25 °C	AISI 304	94	44.000

dica solo se ben realizzata determina effettivamente una forte riduzione della velocità di attacco (anche dell'ordine di 100.000 volte), ma, se male attuata, può comportare forme di attacco disastrose, di gran lunga più gravi di quelle corrispondenti alla assenza di protezione stessa.

## 2. Protezione anodica per alligazione catodica.

Per lungo tempo fu opinione diffusa fra elettrochimici e corrosionisti che, in un sistema di corrosione, un aumento di attività del processo catodico, ad es. per contatto del materiale metallico con un altro più nobile ed a sufficientemente bassa sovratensione di idrogeno, oppure per la sua alligazione con un elemento a comportamento catodico, determinasse invariabilmente una accelerazione del processo di attacco del materiale stesso. Pertanto, la scoperta, la spiegazione e l'utilizzazione pratica dell'azione di protezione anodica che può essere esercitata dall'alligazione catodica (Thomashov per primo, nel 1948, formulò espressamente l'idea di tale possibilità, che confermò e attuò successivamente per gli acciai inossidabili (1953) e per il titanio e leghe (1958)) possono essere considerate come uno dei progressi più importanti nel campo della messa a punto di leghe resistenti alla corrosione.

Il principio dell'azione protettiva esplicita dall'alligazione catodica può essere illustrato ancora una volta sulla base dei diagrammi tensione-intensità di corrente inerenti ai due processi elettrochimici complementari (fig. 12).

Nell'ipotesi che la curva caratteristica anodica non vari per aggiunta di elementi alliganti, la velocità di corrosione della lega può essere sostanzialmente variata per effetto di spostamenti della curva relativa al processo catodico.

Per materiali metallici non passivabili (cioè fino al punto K della curva caratteristica anodica rappresentata in fig. 12), all'aumentare dell'attività del processo catodico (ad es. passando dalla curva  $C_1$  alla  $C_2$ ), la velocità di corrosione aumenta. Al contrario, per materiali passivabili, esiste nella curva anodica un campo di ten-

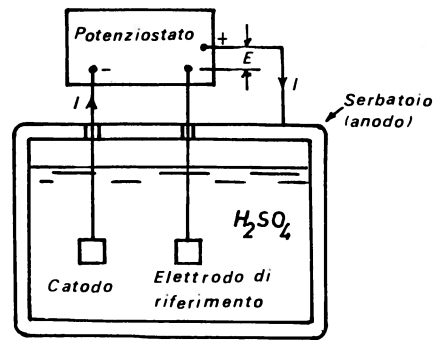


Fig. 11 - Rappresentazione schematica della protezione anodica di un serbatoio contenente acido solforico.

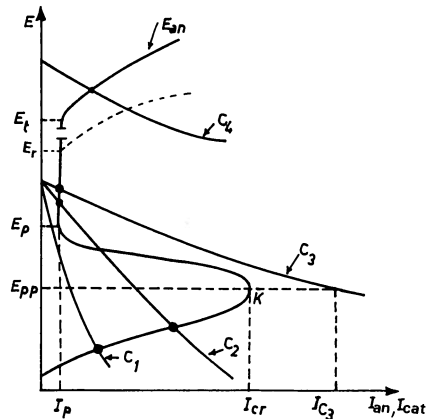


Fig. 12 - Diagrammi schematici tensione-intensità di corrente che chiariscono il comportamento degli elementi alliganti catodici nella corrosione di materiali metallici passivabili.

sioni (da  $E_p$  ad  $E_t$ ), in cui il sistema viene a trovarsi a seguito dell'accresciuta attività catodica (ad es. passando da  $C_2$  a  $C_3$ ), in corrispondenza al quale si ha un'attenuazione della velocità del processo di corrosione (anche dell'ordine di 10.000 ÷ 100.000 volte). Per ottenere questo effetto si deve ovviamente evitare (anche escludendo i casi di mancato conseguimento dello stato passivo) la comparsa di vaiolatura, o il trasferimento nel campo di transpassività (curva  $C_4$ ).

Perché possa aversi la passivazione spontanea della lega, è necessario che la inerente corrente critica di pas-

TABELLA VII - Confronto fra la protezione anodica e quella catodica.

	Protezione anodica	Protezione catodica
Applicabilità per quanto concerne		
{ Materiale metallico	Solo materiali metallici a comportamento attivo-passivo	Tutti i materiali metallici (con riserva per quelli a comportamento anodico, quelli passivabili e quelli poco nobili)
{ Ambiente	Ambienti da debolmente ad altamente aggressivi	Solo ambienti da debolmente a moderatamente aggressivi
Potere penetrante	Elevato	Scarso
Significato della corrente di protezione	Generalmente proporzionale alla velocità di corrosione	Non dà in generale indicazioni sulla velocità di corrosione. Tuttavia le sue variazioni nel tempo possono essere indice di mutate condizioni di aggressività ambientale o di alterazione delle caratteristiche protettive del rivestimento.
Condizioni di effettuazione	Accuratamente predeterminabili mediante misure elettrochimiche	Si deve procedere empiricamente per approssimazioni successive
Costo relativo		
{ di installazione	Medio	Basso
{ di esercizio	Molto basso	Da basso a medio

sivazione  $I_{cr}$  non sia troppo elevata, in modo da risultare inferiore alla corrente resa disponibile dal processo catodico alla tensione di passivazione primaria  $E_{pp}$  (in fig. 12:  $I_{C3} > I_{cr}$ ).

E' infine da rilevare che, a differenza dell'alligazione intesa ad accrescere direttamente l'attitudine della lega alla passivazione anodica (ad es. aggiunta di cromo nell'acciaio), alligazione che richiede l'introduzione di una notevole percentuale di elemento alligante; l'alligazione con elementi nobili, atti ad accrescere l'attività del processo catodico, conduce la lega allo stato passivo con percentuali relativamente piccole di elemento alligante (ad es. dall'1 fino allo 0,1%).

Esempi di alligazione catodica con effetto di protezione anodica sono i seguenti: aggiunta di metalli nobili (Pd, Pt o Ag) agli acciai inossidabili, in svariati ambienti aggressivi, purchè non contenenti quantitativi apprezzabili di ioni alogenidrici; aggiunta di metalli nobili (in particolare Pd e Pt, ma anche Rh, Ir, Au, Ag, Cu, ed inoltre Ni) al titanio e sue leghe, anche in ambienti cloridrici.

La tab. VIII illustra anche quantitativamente le considerazioni esposte.

I materiali metallici così protetti, in particolare il titanio e le sue leghe, presentano il raro ed apprezzato privilegio di un'ottima resistenza all'attacco sia in ambienti ossidanti, sia in ambienti riducenti.

### 3. Azione di protezione anodica esercitata mediante rivestimento, ecc.

Un'azione di protezione anodica sul metallo base può venire esercitata anche dal rivestimento con pitture in cui siano presenti pigmenti capaci di promuovere e mantenere condizioni di passività sul metallo stesso.

Ad es. nel caso del minio ( $2PbO \cdot PbO_2$ ) su acciaio, si esplica un'azione passivante legata alla riduzione di Pb(IV) a Pb(II). La successiva carbonatazione di Pb(II) ad opera dell'atmosfera aumenta ulteriormente la efficacia protettiva del rivestimento.

E' da rilevare che l'azione protettiva di tipo anodico del minio non si esplica su materiali non ferrosi tipo zinco, mentre pigmenti tipo i cromati di zinco e di piombo risultano assai efficaci per materiali sia ferrosi, sia non ferrosi.

Un'azione di protezione anodica sul metallo base può venire esercitata anche da inibitori di corrosione a carattere passivante (quali: cromati, nitriti o lo stesso ossigeno nel caso di materiali ferrosi), qualora siano presenti in concentrazione superiore a un certo limite, comunque molto basso.

Infine di questa sede è appena il caso di ricordare la azione di protezione anodica legata in generale al potere ossidante dell'ambiente, ad es. per la presenza in esso di ossigeno o comunque di speci ossidanti, suscettibili da consentire processi catodici tali da rendere disponibili elevati lavori motori anche per il processo anodico, in modo da favorire l'insorgenza sul materiale metallico di condizioni di passività.

### Bibliografia

1. J. H. MORGAN, *Cathodic protection*, Macmillan, New York, 1960.
2. L. L. SHREIR, *Corrosion*, Newnes, London, 1963.
3. N. D. TOMASHOV, *Theory of corrosion and protection of metals*, Macmillan, New York, 1966.
4. M. G. FONTANA, N. D. GREENE, *Corrosion Engineering*, McGraw-Hill, New York, 1967.
5. G. BIANCHI, F. MAZZA, *Fondamenti di corrosione e protezione dei metalli*, Tamburini, Milano 1968.
6. R. PIONTELLI, *Elementi di teoria della corrosione a umido dei materiali metallici*, Longanesi, Milano 1961.
7. N. EBERLE, *Controllo della corrosione su tubazioni metalli che interrattate*, Rassegna Tecnica Dalmine, 1966.
8. N. D. TOMASHOV, *Principi fondamentali della struttura delle leghe metalliche resistenti alla corrosione*, memoria presentata al III Congresso Internazionale sulla Corrosione dei Metalli, Mosca, 1966.
9. P. PEDEFERRI, B. MAZZA, *Corrosione e protezione dei materiali metallici*, CLUP, Milano, in corso di stampa.

TABELLA VIII - Effetto dell'alligazione catodica sulla velocità di corrosione del titanio e del cromo in ambienti aggressivi diversi. Velocità di corrosione in mm/anno. C = completamente disciolto durante la prova.

Materiale metallico	Ambiente aggressivo					
	$H_2SO_4$ all'ebollizione			HCl all'ebollizione		
	1%	10%	20%	3%	5%	10%
Ti	11,5	99	—	6,05	—	113
Ti + 0,5% Pt	0,05	1,2	—	0,075	—	3
Ti + 0,4% Pd	0,05	1,13	—	0,05	—	1,68
Ti + 0,5% Rh	0,075	1,2	—	0,05	—	1,38
Ti + 0,6% Ir	0,05	1,13	—	0,075	—	2,2
Ti + 0,5% Au	0,075	—	—	0,225	—	3,65
Ti + 0,3% Ag	—	—	—	—	—	121
Ti + 0,4% Cu	16,5	—	—	13,8	—	—
Cr	—	2.500	C	—	6.250	C
Cr + 0,5% Pt	—	0,075	0,4	—	0,025	0,625
Cr + 0,5% Pd	—	0,05	0,35	—	1,4	C
Cr + 0,5% Rh	—	—	0,075	—	0,275	1,13
Cr + 0,5% Ir	—	0,025	0,05	—	0,025	0,5
Cr + 0,5% Au	—	15	47,5	—	C	—
Cr + 0,5% Ag	—	65	—	—	C	—
Cr + 2 % Cu	—	19,5	67,5	—	C	C