

UTILIZZAZIONE DEI DIAGRAMMI POTENZIALE/pH E DELLE CURVE
CARATTERISTICHE POTENZIALE/DENSITA' DI CORRENTE PER LA VALUTAZIONE
DEL COMPORTAMENTO CORROSIONISTICO DEI MATERIALI METALLICI

B. Mazza, P. Pedferri

Il corrosionista, per prevedere il comportamento dei materiali metallici, effettuare la loro scelta, prevenire ove possibile i fenomeni corrosivi o contenerli in limiti accettabili, deve far ricorso a tutta una serie di discipline ed utilizzare le relative metodologie e strumenti di indagine. In particolare deve servirsi della termodinamica elettrochimica per conoscere in anticipo le condizioni di immunità alla corrosione o di possibile autoprotezione per separazione di strati (passivazione e passività) e quelle invece di possibile insorgenza di fenomeni corrosivi; della cinetica elettrochimica per definire il loro andamento nel tempo; della chimica-fisica delle superfici, della chimica analitica, della meccanica dei materiali, ecc. per avere un quadro delle diverse proprietà interne o di superficie dei materiali attaccati o dei loro prodotti di corrosione, in particolare della loro composizione e struttura, e per conoscere la distribuzione e il tipo degli sforzi a cui i materiali sono soggetti, la entità e la localizzazione delle conseguenti deformazioni, ecc.

In questa sede si considerano solo alcuni aspetti della termodinamica e della cinetica elettrochimica per mostrare, con una serie di esempi, l'utilità dei diagrammi potenziale di equilibrio/pH e delle curve caratteristiche potenziale/densità di corrente al fine di valutare il comportamento corrosionistico dei materiali o di precisare le condizioni necessarie per la loro protezione.

DIAGRAMMI POTENZIALE/pH E POSSIBILITA' DI
CORROSIONE

Condizione necessaria per il prodursi di un processo corrosivo, come di qualsiasi altra reazione chimica, è che sia disponibile per esso un lavoro motore positivo. Questa condizione è verificata quando il procedere della reazione è accompagnato da una diminuzione di entalpia libera ($\Delta G < 0$). Il corrosionista, come è noto, non usa il ΔG ma grandezze elettrochimiche equivalenti e determina il lavoro motore come differenza tra i valori del potenziale di equilibrio del processo catodico e di quello anodico. Se il potenziale catodico supera quello

anodico in valore algebrico (o, come anche si dice, è più nobile di quello anodico) il lavoro motore è positivo e quindi la corrosione è possibile; se si verifica la disequaglianza opposta la corrosione è invece da escludersi. Per applicare questi criteri termodinamici sono disponibili i diagrammi potenziale/pH (o di Pourbaix) i quali forniscono al variare del pH i valori del potenziale di equilibrio delle reazioni elettrodiche che possono aver luogo sui materiali metallici a contatto con le soluzioni acquose e permettono quindi di caratterizzare le condizioni di immunità corrosionistica di un materiale e quelle invece in cui esso si può corrodere.

Inoltre questi diagrammi, riportando le condizioni di equilibrio per tutte le reazioni che si possono produrre alla superficie metallica, reazioni chimiche comprese, permettono di precisare anche gli intervalli di pH e di potenziale in cui è possibile (dal punto di vista termodinamico, beninteso) la separazione di ossidi, idrossidi, sali basici, ecc., e quelli in cui viceversa tale separazione è da escludersi. E ciò è molto importante perchè alla separazione di questi strati è in generale legata la possibilità di autoprotezione del metallo nei confronti del processo corrosivo (passivazione e passività). E' comunque da sottolineare che l'efficacia protettiva degli strati, quando la loro separazione sia possibile (e quindi prevista dai diagrammi di Pourbaix) e ammesso anche che di fatto si produca, dipende poi dalla uniformità della separazione stessa e dalla struttura e dalle proprietà elettrochimiche degli strati separati, circostanze queste non rappresentate nè rappresentabili sui diagrammi di Pourbaix; come pure su di essi non è rappresentata l'azione nociva di certi anioni (in particolare i cloruri) nel prevenire la formazione corretta degli strati protettivi, o invece quella benefica di altri.

UN ESEMPIO DI UTILIZZAZIONE DEI DIAGRAMMI
POTENZIALE/pH

Vediamo ora di verificare con il ricorso ai diagrammi potenziale/pH le condizioni di possibile utilizzazione di tre caratteristici metalli, ferro, cromo e nichel, a contatto con acqua neutra o leggermente alcalina ad alta temperatura, cioè l'ambiente tipico dei generatori di vapore delle centrali termiche convenzionali e anche nucleari [1].

Consideriamo dapprima il ferro (Ved. fig. 1). Nel relativo diagramma di Pourbaix (per semplicità riferito alla temperatura di 25°C) in basso troviamo la zona dove il metallo è stabile, a sinistra la zona dove esso passa in soluzione come Fe^{2+} o Fe^{3+} , a destra le regioni dove può ricoprirsi di magnetite Fe_3O_4 o di ematite Fe_2O_3 , ed infine la piccola zona ove si ha ancora passaggio in soluzione come $HFeO_2^-$.

In figura sono riportate anche le rette *a* e *b* che definiscono (nella zona tra esse compresa) il campo di stabilità dell'acqua rispetto allo sviluppo elettrodico di idrogeno (al di sotto di *a*) e di ossigeno (al di sopra di *b*). Si osserva che il campo di stabilità del ferro è al di sotto della retta *a* relativa allo sviluppo di idrogeno in tutto l'intervallo di pH 0-14; quindi il ferro a contatto con soluzioni acquose non è mai stabile, neppure in assenza di ossigeno. Tuttavia, nel campo neutro-alcalino il ferro si può ricoprire spontaneamente di magnetite o di ematite a seconda del potenziale a cui si trova ad operare, e precisamente: in assenza di ossigeno (cioè al di sotto della retta *a*) si può formare solo magnetite; in presenza di ossigeno invece (e nella zona in cui esso è suscettibile di ridursi, cioè sotto la retta *b*) si forma ematite. Questa circostanza ha delle notevoli conseguenze pratiche perchè solo la magnetite è protettiva (almeno se sono assenti i cloroioni), mentre in generale non lo è l'ematite. Perciò il ferro, termodinamicamente instabile, può resistere, anche a temperature elevate, in ambienti neutri o leggermente alcalini, nel caso in cui l'unico processo catodico possibile sia lo sviluppo di idrogeno (perchè non c'è ossigeno disciolto): in queste condizioni infatti ha luogo la formazione di uno strato protettivo di magnetite. Viceversa il ferro si può corrodere in presenza di ossigeno, in quanto si forma allora un film di ematite non protettivo.

Per questi motivi nella costruzione di generatori di vapore di centrali termiche l'acciaio basso legato può trovare impiego purchè sia garantita un'acqua di alimentazione senza ossigeno, mentre non può essere utilizzato in generale per generatori di vapore in una centrale nucleare ad es. del tipo BWR dove l'ossigeno, anche se viene eliminato dall'acqua di alimentazione, si forma per dissociazione radiolitica dell'acqua stessa. In questo secondo caso si deve far ricorso a materiali contenenti cromo (ed infatti si usano acciai inossidabili o superleghe). Il cromo infatti, come si può osservare dal relativo diagramma di Pourbaix (Ved. fig. 2), si ricopre di un film protettivo di Cr_2O_3 tanto in assenza che in presenza di ossigeno (cioè sotto la retta *b*), purchè la pressione parziale di ossigeno non risulti elevata. Lo stesso diagramma di Pourbaix nel caso del cromo mostra come possano risultare pericolose condizioni di acidità che eventualmente dovessero instaurarsi anche solo localmente.

D'altra parte, anche l'utilizzazione di materiali a base di nichel (e analogamente di materiali a base di rame e quindi ad es. anche di leghe Ni-Cu) in ambienti del tipo sopra considerato è possibile in assenza di ossigeno, come è visibile nella figura 3. Va però notato che il nichel, pur non corrodendosi, come del resto il ferro, in assenza di ossigeno, presenta rispetto ad esso un comportamento diverso, dato che non si trova in condizioni di passività ma di immunità termodinamica. In presenza di ossigeno anche il nichel viene corrosato perchè si ha formazione di prodotti di corrosione non protettivi.

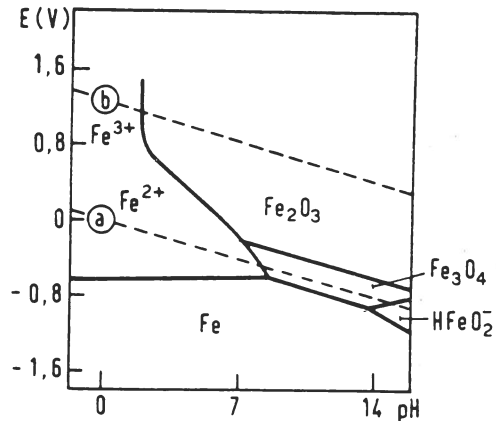


Fig. 1 - Diagramma semplificato potenziale/pH per il ferro a 25°C (potenziale in scala idrogeno). Le condizioni di equilibrio si riferiscono alla concentrazione di 10^{-6} moli/l per le specie solubili. Le rette *a* e *b* rappresentano le condizioni di equilibrio relative rispettivamente allo sviluppo di idrogeno e alla riduzione di ossigeno a 1 bar.

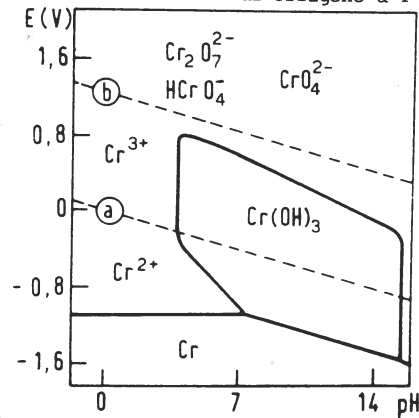


Fig. 2 - Diagramma semplificato potenziale/pH per il cromo a 25°C.

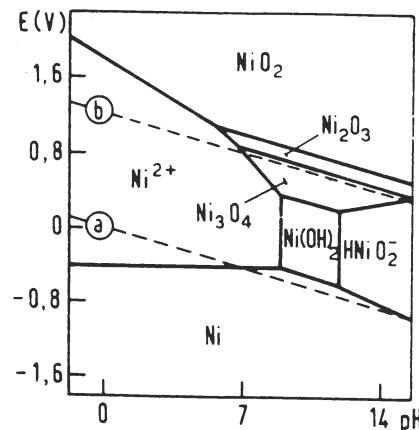


Fig. 3 - Diagramma semplificato potenziale/pH per il nichel a 25°C.

DIAGRAMMI POTENZIALE/pH E CORROSIONE LOCALIZZATA

Oltre che per la previsione della corrosione generalizzata, come nei casi in precedenza illustrati, i diagrammi potenziale/pH possono risultare utili anche per prevedere l'insorgenza di forme di attacco localizzato. Consideriamo a titolo di esempio solo il caso della corrosione sotto sforzo (stress corrosion cracking).

Questo tipo di attacco [2,3] si può produrre, per un certo materiale metallico e per una certa composizione chimica ambientale, solo negli intervalli di potenziale e pH in cui è possibile lo sviluppo di idrogeno (condizione termodinamica valida quando operi il meccanismo detto appunto di infragilimento da idrogeno), oppure (e allora il meccanismo del fenomeno è quello cosiddetto di scorrimento e dissoluzione) solo negli intervalli di potenziale e pH in cui oltre alla dissoluzione del materiale è anche possibile l'intervento di fenomeni di passivazione (condizione ancora termodinamica, a cui deve però aggiungersi, in questo caso, il soddisfacimento anche di una condizione cinetica che faccia sì che la cricca non si trasformi in un attacco tipo pitting o che comunque la sua punta non venga arrotondata: ciò si verifica se le condizioni di passività sono raggiunte, a partire dal metallo nudo, con velocità dello stesso ordine di grandezza di quella con cui avviene l'esposizione di aree attive).

Con riferimento a questo secondo meccanismo ed agli acciai al carbonio, ad esempio, le condizioni per l'avanzamento delle cricche [4] sono allora confinate in quelle regioni del diagramma potenziale/pH dove è possibile la formazione di un film passivante di magnetite oppure, in ambienti contenenti NO_3^- , CO_3^{2-} , PO_4^{3-} , la formazione di ossidi misti o di film salini, ma dove al tempo stesso è possibile la formazione di specie solubili metastabili (Fe^{2+} , HFeO_2^-) nel momento in cui il film si rompe (Ved. fig. 4).

Con riferimento al primo tipo di meccanismo è ovvio invece che il cracking da idrogeno si può produrre solo nei casi in cui il materiale è portato a potenziali che cadono nella regione limitata superiormente dalla retta a, relativa appunto allo sviluppo di idrogeno.

CURVE CARATTERISTICHE POTENZIALE/DENSITA' DI CORRENTE E VELOCITA' DI CORROSIONE

Per valutare la velocità di corrosione particolarmente utili risultano le curve di polarizzazione o curve caratteristiche potenziale/densità di corrente relative ai processi anodico e catodico, di cui il processo globale di corrosione è risultante. La curva anodica precisa infatti, al variare del potenziale, la velocità con cui avviene la dissoluzione del materiale metallico o, se si vuole, la velocità con cui questo processo di dissoluzione, che è un processo di ossidazione, rende disponibili elettroni nella fase metallica. La curva del processo catodico invece indica la velocità con cui, ai vari potenziali, si produce il processo di riduzione complementare, cioè la velocità con cui tale processo è in grado di consumare gli elettroni ai vari potenziali. E' evidente che, in assenza di corrente scambiata con l'esterno, le condizioni di funzionamento a cui il sistema corrosivo si porta sono quelle in corrispondenza alle quali la velocità con cui gli elettroni vengono liberati dal processo anodico uguaglia quella con cui il processo catodico li consuma. Pertanto queste condizioni sono individuate dalla intersezione delle due curve caratteristiche anodica e catodica.

Per quanto riguarda la curva di polarizzazione catodica può bastare la conoscenza (oltre che del potenziale di equilibrio) di opportuni parametri che ne sintetizzano l'andamento, e precisamente (Ved. fig. 5):

- nel caso di validità della legge di Tafel (andamento lineare del potenziale in funzione del logaritmo della densità di

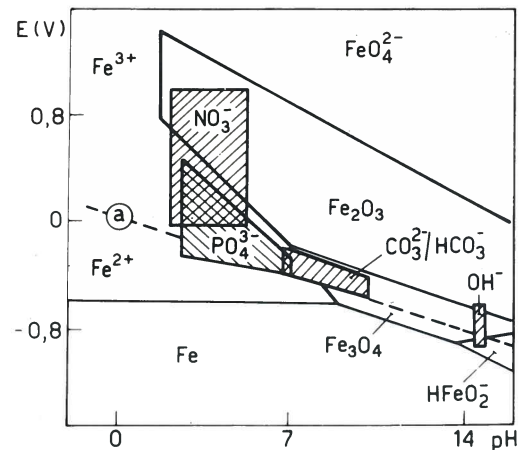


Fig. 4 - Campi (tratteggiati) di stress corrosion cracking per un acciaio dolce in ambienti diversi, in funzione del potenziale (in scala idrogeno) e del pH [4].

corrente, corrispondente a controllo di attivazione), come per il processo di sviluppo di idrogeno, il valore estrapolato della densità di corrente al potenziale di equilibrio (densità di corrente di scambio, i_0) e la pendenza (b) del tratto rettilineo;

- nel caso di processo catodico a controllo di diffusione (curva di polarizzazione con un tratto verticale), come per la riduzione di ossigeno, la massima densità di corrente di riduzione del reagente catodico compatibile con la cinetica di apporto diffusivo (densità di corrente limite, i_l).

Quanto al processo anodico, invece, almeno per materiali a comportamento attivo-passivo, per definirne compiutamente la fisionomia corrosionistica è indispensabile la conoscenza di tutta la curva di polarizzazione o, se si vuole, di tutta una serie di parametri (sempre oltre al potenziale di equilibrio) ricavabili dai punti caratteristici della curva stessa e cioè, facendo riferimento alla figura 6: il potenziale di passività (E_p) e quello di transpassività (E_t) che individuano gli estremi dell'intervallo di potenziale in cui il materiale si trova in condizioni di attacco trascurabile; la densità di corrente di passività (i_p) che misura la velocità di tale attacco; la densità di corrente critica di passivazione (i_{cp}) che definisce il valore minimo di densità di corrente che il processo catodico deve essere in grado di erogare, al potenziale di passivazione primaria (E_{pp}), per portare il materiale da condizioni di attività a condizioni di passività.

E' ovvio che il comportamento corrosionistico di un materiale migliora quando diminuisce i_p e quando cresce l'ampiezza dell'intervallo ($E_t - E_p$), ma altresì migliora quando diminuisce i_{cp} e quindi risulta facilitata la transizione attivo-passiva. Per quanto riguarda E_{pp} , esso ha influenza solo quando il processo catodico è a controllo di attivazione: infatti, se ad es. la pendenza della retta di Tafel catodica è $b = 0,1$ V, una diminuzione di 100 mV di E_{pp} consente un'erogazione catodica dieci volte maggiore e quindi una i_{cp} dieci volte superiore. Il valore E_{pp} non ha invece influenza quando il

processo catodico è a controllo di diffusione di ossigeno: in questo caso l'erogazione di corrente non è dipendente dal potenziale. Anche altri parametri sono importanti, ad es. E_p ed E_t che definiscono gli estremi dell'intervallo di potenziale in cui il materiale lavora in condizioni passive e quindi definiscono anche l'intervallo di potere ossidante ambientale in cui il materiale può essere utilmente impiegato.

ESEMPI DI UTILIZZAZIONE DELLE CURVE CARATTERISTICHE POTENZIALE/DENSITA' DI CORRENTE

Anzitutto, i criteri e le metodologie elettrochimiche basate sull'utilizzazione delle curve caratteristiche trovano larghissimo impiego per prevedere il comportamento dei materiali nelle diverse condizioni ambientali. A titolo di esempio valutiamo la resistenza di due tipici acciai inossidabili, uno ferritico (17% di Cr) e l'altro austenitico (18% di Cr e 10% di Ni), in una soluzione diluita (5%) di acido solforico, sulla base delle loro caratteristiche anodiche, schematizzate in figura 7. L'acciaio ferritico presenta ottime proprietà per quanto riguarda la velocità di corrosione nel campo passivo (i_p) e l'intervallo di passività ($E_t - E_p$); tuttavia la sua elevata corrente critica i_{cp} di passivazione (i_{cp}) ne rende di fatto possibile l'impiego solo in condizioni in cui il processo catodico al potenziale E_{eq} si può produrre con velocità superiore ad i_{cp} stessa, cioè solo se l'ambiente è sufficientemente ossidante. L'aggiunta di nichel a questo acciaio, fino a portarlo ad una struttura austenitica, non abbassa sostanzialmente la velocità di corrosione (i_p), ma riduce notevolmente il valore i_{cp} . Ciò consente il raggiungimento delle condizioni di passività anche in ambienti poco ossidanti (un miglioramento ulteriore consegue da una aggiunta anche di modesti tenori di molibdeno).

In secondo luogo, la conoscenza delle caratteristiche anodiche e catodiche dei principali costituenti delle leghe è ancora alla base della progettazione e della messa a punto di nuovi materiali metallici resistenti alla corrosione, come lo è stata in passato quando ha portato, a volte, a brillanti soluzioni altrimenti impensabili. Ad esempio, l'analisi di queste curve nel caso del titanio (Ved. fig. 8) ha suggerito la possibilità di allargare il campo di utilizzazione di questo metallo anche ad ambienti riducenti mediante alligazione con elementi a bassa sovratensione di idrogeno, come il palladio, i quali, accelerando il processo catodico, consentono al titanio stesso di raggiungere egualmente il campo passivo (da A a P). Ovviamente, la transizione dalle condizioni attive a quelle passive, e quindi l'effetto protettivo, si realizza solo se l'elemento alligante, per natura e tenore, è in grado di consentire al processo catodico, al potenziale di passivazione primaria (E_p), l'erogazione di una corrente superiore i_{pp} quella critica di passivazione (i_{cp}).

Oppure, nel caso del tantalio [5], per eliminare, in ambienti estremamente aggressivi (dove pure questo metallo si corrode con velocità bassissima), il danneggiamento prodotto dalle piccole quantità di idrogeno sviluppate dal processo catodico, l'analisi delle curve caratteristiche (Ved. fig. 9) ha suggerito l'alligazione con piccole quantità di platino. Dalla conseguente nobilitazione del tantalio (come è infatti descritto in figura 9, il punto rappresentativo delle condizioni di corrosione passa da A a B) non derivano aumenti della velocità di corrosio-

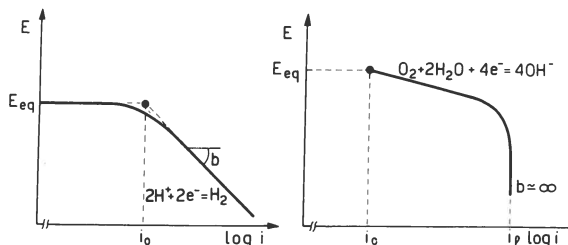


Fig. 5 - Curve schematiche di polarizzazione catodica per i casi di controllo di attivazione (a sinistra) e di controllo di diffusione (a destra).

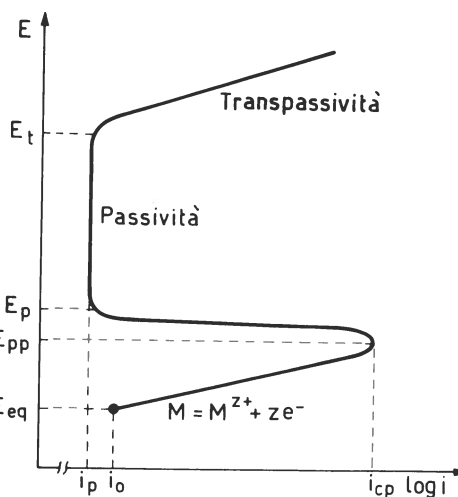


Fig. 6 - Curva schematica di polarizzazione anodica per un materiale metallico a comportamento attivo-passivo.

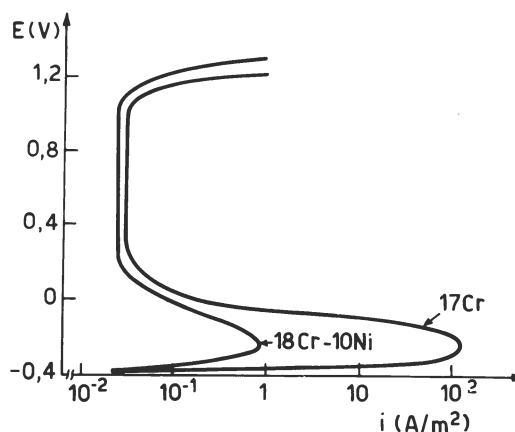


Fig. 7 - Andamento schematico delle curve di polarizzazione anodica per due tipici acciai inossidabili, ferritico (Cr 17%) ed austenitico (Cr 18%, Ni 10%), in soluzione di H_2SO_4 5% a 25°C (potenziale in scala idrogeno).

ne, dato il articolare andamento della caratteristica, e quindi nemmeno aumenti dell'idrogeno prodotto, che peraltro si sviluppa praticamente solo sul platino, data l'enorme differenza tra le correnti di scambio i_0 sui due metalli.

Infine, la conoscenza delle curve caratteristiche risulta essenziale per capire il meccanismo di azione dei diversi metodi di prevenzione della corrosione, per determinarne le condizioni operative più opportune, per valutarne gli effetti, in definitiva per poterli utilizzare correttamente.

Consideriamo a titolo di esempio solo il caso della protezione elettrica [6]. La disponibilità delle caratteristiche anodica e catodica consente in ogni caso concreto di determinare la velocità di corrosione al variare della corrente scambiata o del potenziale imposto. Non essendo possibile un accumulo di carica elettrica nella fase metallica, le velocità di produzione e di consumo di elettroni devono sempre risultare uguali. Cioè, se i_e è la densità di corrente scambiata con l'esterno in senso catodico od anodico, devono risultare rispettivamente verificate le uguaglianze: $i_c = i_a + i_e$ (protezione catodica) od $i_c = i_a + i_e$ (protezione anodica). Risulta quindi immediata la valutazione della corrente catodica o del potenziale necessario per raggiungere le condizioni di immunità del materiale metallico, o comunque per ridurre i fenomeni corrosivi entro limiti accettabili (Ved. fig. 10). Altrettanto semplice risulta, nel caso della protezione anodica, la precisazione delle correnti richieste per raggiungere o per mantenere condizioni di passività e la valutazione del grado di protezione ottenuto.

CURVE CARATTERISTICHE POTENZIALE/DENSITA' DI CORRENTE E CORROSIONE LOCALIZZATA

Normalmente le caratteristiche potenziale/densità di corrente anodica, o rispettivamente catodica, si ottengono imponendo al materiale a contatto con l'ambiente aggressivo potenziali crescenti, o rispettivamente decrescenti, a partire da quello in assenza di corrente esterna. Importanti informazioni si possono però avere anche determinando le caratteristiche con modalità particolari.

Ad esempio, Parkins [7] ha mostrato come l'individuazione degli intervalli di potenziale allo interno dei quali può aver luogo l'avanzamento di cricche per corrosione sotto sforzo, possa essere effettuata ricavando due curve caratteristiche anodiche: la prima ad elevata velocità di scansione (ad es. 1 V/min), cioè tale da minimizzare il tempo disponibile per la formazione del film protettivo; la seconda con velocità di scansione molto minore (ad es. 10 mV/min), per consentire invece la formazione completa del film. Gli intervalli critici di potenziale sono quelli entro cui l'attività anodica, elevata con alte velocità di scansione, si riduce a valori molto bassi nel caso di ridotta velocità di scansione, come è indicato nella figura 11 relativa al comportamento dell'acciaio al C-Mn in soluzione bollente di soda caustica al 35%.

La valutazione della suscettibilità di un materiale metallico al pitting (o alla corrosione in fessura) può invece essere effettuata tracciando la curva caratteristica anodica per potenziali prima crescenti e poi decrescenti, come è indicato in figura 12 per un acciaio inossidabile austenitico in un ambiente contenente cloroioni [8]. Il ciclo di isteresi che così si ottiene consente di precisare le condizioni in cui l'attacco vaiolante non può aver luogo ($E <$

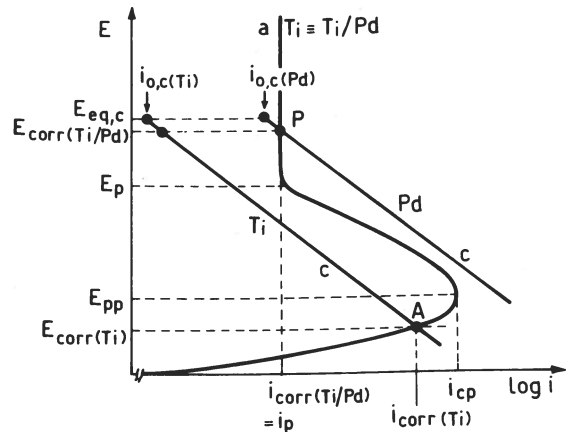


Fig. 8 - Schema illustrativo dell'effetto di protezione anodica ottenuto mediante alligazione catodica del titanio con palladio (gli indici c ed a caratterizzano rispettivamente il processo catodico e anodico).

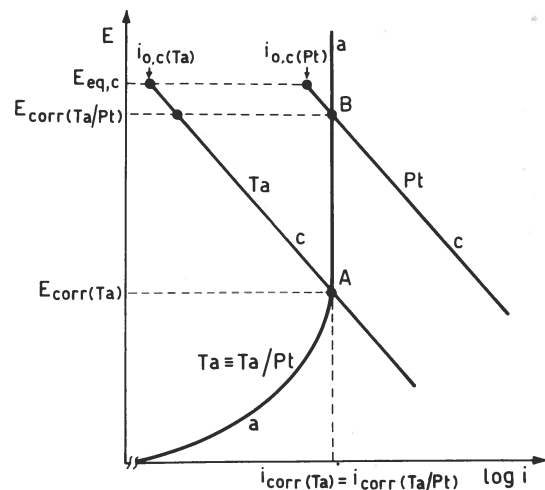


Fig. 9 - Schema illustrativo del comportamento alla corrosione del tantalio puro e del tantalio superficialmente alligato con piccole quantità di platino [5].

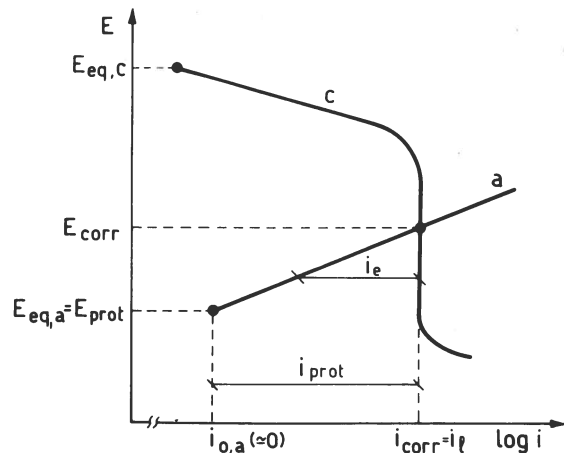


Fig. 10 - Individuazione delle condizioni di protezione catodica nel caso di sistema di corrosione a controllo catodico di diffusione di ossigeno.

E_{prot} , essendo E_{prot} un potenziale di protezione rispetto al pitting che delimita superiormente l'intervallo cosiddetto di passività perfetta), quelle in cui l'attacco vaiolante si può innescare e propagare ($E > E_r$, essendo E_r il cosiddetto potenziale di rottura del film passivante in presenza di ioni aggressivi tipo i cloruri, il quale è notevolmente più basso di E_r , potenziale di transpassività in assenza di cloruri), ed infine le condizioni in cui l'attacco vaiolante non può innescarsi, ma se innescato a potenziali più elevati è in grado di avanzare ($E_{prot} < E < E_r$). Infine, la determinazione della suscettibilità alla corrosione intergranulare si effettua imponendo, a partire dal campo passivo, valori decrescenti di potenziale fino alla riattivazione del materiale. Operando in questo modo, in opportuni ambienti, si ottengono curve caratteristiche, come quelle riportate in figura 13 relative ad un acciaio inossidabile austenitico, che consentono di correlare l'ampiezza della area di riattivazione (carica circolata) con il grado di sensibilizzazione del materiale [9]. Questo metodo di riattivazione potenziodinamica, messo a punto solo negli ultimi anni, si è mostrato particolarmente adatto per la prevenzione dei fenomeni di corrosione sotto sforzo nei reattori nucleari (intergranular stress corrosion cracking): infatti, dal momento che possiede una sensibilità superiore a quella delle tecniche tradizionali e che può essere impiegato per determinare direttamente in situ nei punti critici il grado di sensibilizzazione del materiale, esso rende possibile controlli periodici delle condizioni del materiale stesso.

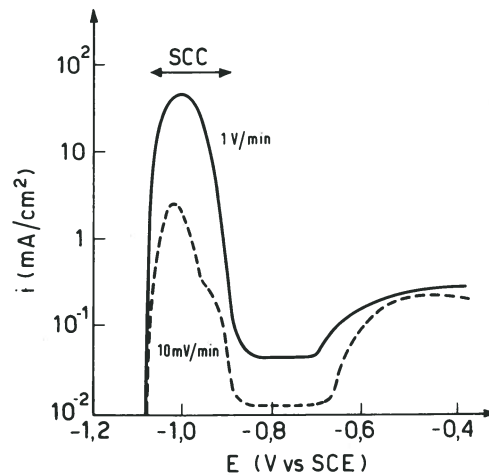


Fig. 11 - Curve potenziodinamiche anodiche per un acciaio al C-Mn in soluzione di NaOH 35% all'ebollizione, tracciate a diversa velocità di scansione per individuare l'intervallo di potenziale in cui si produce stress corrosion cracking (SCC) (potenziali riferiti all'elettrodo a calomelano saturo, SCE) [7].

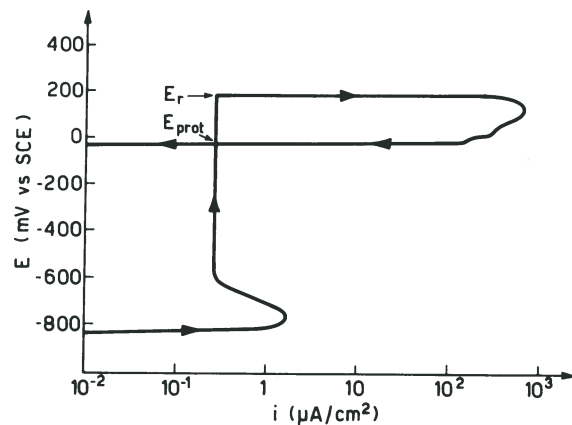


Fig. 12 - Curve potenziodinamiche anodiche cicliche, di andata e ritorno, che caratterizzano la suscettibilità al pitting di un acciaio inossidabile AISI 304L in soluzione deaerata di NaCl 3,5% a 40°C (potenziali riferiti all'elettrodo a calomelano saturo) [8].

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. BIANCHI, L. FORMARO: Corrosione nei generatori di vapore e nei circuiti vapore e condensa. Associazione Italiana di Metallurgia (AIM), Milano, 1978.
- [2] D. SINIGAGLIA, G. RE, P. PEDEFERRI: Cedere per fatica e ambientale dei materiali metallici. Cooperativa Libreria Universitaria del Politecnico (CLUP), Milano, 1979.
- [3] P. PEDEFERRI: Corrosione e protezione dei materiali metallici. CLUP, Milano, 1978.
- [4] F.P. FORD: Stress Corrosion Cracking, in R.N. PARKINS (Ed.): Corrosion Processes. Applied Science Publishers (AS), London and New York, 1982.
- [5] F. SMITH: Titanium and Tantalum in Chemical Plant, "The Institution of Corrosion

Science and Technology", n. 80, pag. 2-13, may 1980.

- [6] L. LAZZARI, P. PEDEFERRI: Protezione catodica. CLUP, Milano, 1981.
- [7] R.N. PARKINS: Environment Sensitive Fracture of Metals. Proceedings 8th International Congress on Metallic Corrosion (8th ICMC), vol. 3, pag. 2180-2201, DECHEMA, Frankfurt/Main, 1981.
- [8] B. MAZZA, P. PEDEFERRI, D. SINIGAGLIA, A. CIGADA et al.: Pitting Resistance of Cold-Worked Commercial Austenitic Stainless Steels in Solution Simulating Seawater. "Journal of the Electrochemical Society", vol. 126, n. 12, pag. 2075-2081, december 1979.
- [9] D. SINIGAGLIA, B. MAZZA, A. CIGADA, T. PASTORE: A Comparison of Electrochemical Methods for Determining the Degree of Sensitization in Stainless Alloys. "La Metallurgia Italiana", vol. 74, n. 5, pag. 367-378, maggio 1982.

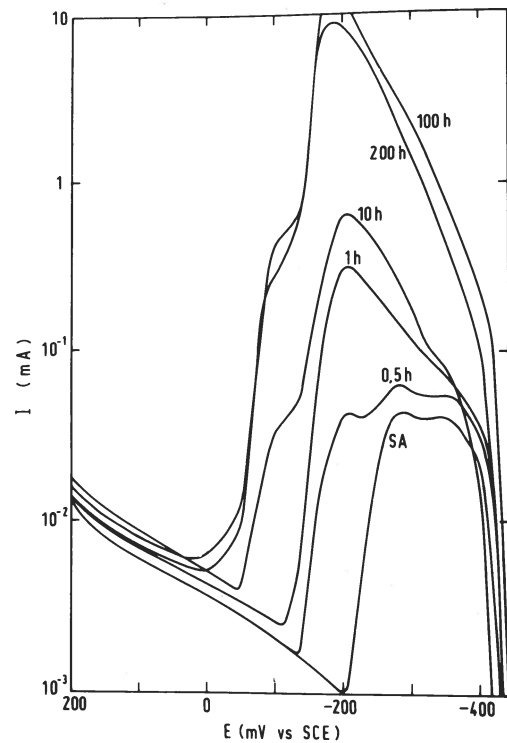


Fig. 13 - Curve potenziodinamiche di riattivazione in soluzione deaerata di H_2SO_4 0,5 M + $KSCN$ 0,01M a $30^\circ C$ per l'acciaio inossidabile AISI 304 diversamente sensibilizzato in funzione del tempo di trattamento termico a $600^\circ C$ (SA = provino solo bilizzato) (potenziali riferiti all'elettrodo a calomelano saturo) [9].