

me prodotto 99,98 ÷ 99,99%. Consumo 250 kWh/t di Cu (in corrente continua). Recenti sviluppi: inversione periodica della corrente per poter operare a densità di corrente più elevata (350 ÷ 450 A/m²).

Schema di lavorazione: fusione e raffinazione termica del rame grezzo e colata degli anodi, preparazione per elettrolisi (in apposite celle) dei catodi di partenza, elettrolisi, fusione e colata del rame raffinato in forme commerciali, trattamento dei fanghi anodici per il recupero dell'argento e dell'oro.

2.3.4 Principali dati interessanti alla produzione elettrochimica di cloro e soda. Processo a mercurio. Cella. Composizione della salamoia: NaCl 310 ÷ 320 g/l all'entrata e 250 ÷ 260 g/l all'uscita; pH ≈ 3 all'entrata. Temperatura (media) 70 ÷ 80 °C. Anodi DSA. Catodo di mercurio fluente su acciaio (pendenza 15 mm/m). Reazione teorica di cella: $\text{NaCl} + \text{Hg} = 1/2\text{Cl}_2 + \text{Na}(\text{Hg})$. Corrente 200 ÷ 300, fino a 500 kA. Densità di corrente 10 ÷ 13 kA/m². Distanza anodo-catodo 2,5 ÷ 3 mm. Tensione di cella 4,25 ÷ 4,5 V. Rendimento di corrente 96 ÷ 97%. Titolo cloro 99,7% (in volume).

Disamalgamatore. Riempimento di grafite attivata (elettrocatalizzatore). Reazione: $\text{Na}(\text{Hg}) + \text{H}_2\text{O} = \text{NaOH} + 1/2\text{H}_2 + \text{Hg}$. Temperatura 110 ÷ 120 °C. Composizione della soluzione di uscita: NaOH 50% (in peso). Titolo soda: qualità rayon (NaCl < 50 ÷ 100 ppm). Titolo idrogeno 99,9% (in volume).

Consumi per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 1,7 t NaCl, 3400 ÷ 3500 kWh (in corrente continua).

Processo a diaframma. Celle unipolari e bipolari. Composizione della salamoia di alimentazione (anolita): NaCl 310 ÷ 320 g/l, pH 3 ÷ 4. Composizione della soluzione alcalina di uscita (catolita): NaCl 180 ÷ 210 g/l, NaOH 130 ÷ 150 g/l. Temperatura alimentazione anolita 50 ÷ 70 °C. Temperatura catolita 90 ÷ 100 °C. Anodi DSA. Catodi di acciaio. Diaframmi di amianto. Reazione teorica di cella: $\text{NaCl} + \text{H}_2\text{O} = 1/2\text{Cl}_2 + 1/2\text{H}_2 + \text{NaOH}$. Corrente 50 ÷ 150 kA. Densità di corrente 2 ÷ 2,5 kA/m². Distanza anodo-catodo 6,5 ÷ 11 mm. Tensione di cella (elementare nel caso di celle bipolari) 3,5 ÷ 4,1 V. Rendimento di corrente 96 ÷ 97%. Titolo soda (concentrata al 50% in peso): NaCl residuo 1 ÷ 1,5% (in peso). Titolo cloro 97 ÷ 99% (in volume). Titolo idrogeno 99,9% (in volume). Consumi: per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 2700 ÷ 3100 kWh (in corrente continua) e 3,5 t di vapore (per la concentrazione della soda fino al 50%).

Processo a membrana. Celle «convenzionali» bipolari. Anodi tipo DSA. Catodi di acciaio. Membrane polifluorurate carbossiliche. Composizione dell'anolita: salamoia concentrata all'entrata, impoverita fino a una percentuale di utilizzo di NaCl del 70% all'uscita. Composizione del catolita: soluzione diluita di soda caustica all'entrata, concentrata fino a NaOH 21,6% (in peso) all'uscita. Temperatura ≈ 90 °C. Corrente 10,8 kA. Densità di corrente 4 kA/m². Distanza anodo-catodo 2 ÷ 3 mm. Tensione di cella (elementare) 3,75 V. Rendimento di corrente 93%. Titolo soda (tal quale in uscita celle): NaCl 20 ppm. Titolo cloro 99,3% (in volume). Titolo idrogeno 99,9% (in volume). Consumi: per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 3000 kWh (in corrente continua) e 0,7 t di vapore (per la concentrazione della soda fino al 50%).

Celle SPE bipolari. Membrane polifluorurate carbossiliche attivate con elettrocatalizzatore anodico (a base di ossido di rutenio) su un lato e con elettrocatalizzatore catodico (a base di nichel) sul lato opposto. Spessore della membrana: decimi di mm. Portacorrente anodico: rete di titanio. Portacorrente catodico: rete di acciaio. Composizione dell'anolita: NaCl ≈ 310 g/l, pH 2 ÷ 2,5 all'entrata e NaCl 160 ÷ 180 g/l, pH 2,5 ÷ 3 all'uscita. Composizione del catolita: soluzione diluita di soda caustica all'entrata, concentrata fino a NaOH 28 ÷ 32% (in peso) all'uscita. Temperatura 80 °C. Corrente 10 kA. Densità di corrente 3,3 kA/m². Tensione di cella (elementare) 3,2 V. Rendimento di corrente ≥ 92% (max 97%). Titolo soda (tal quale in uscita celle): NaCl < 40 ppm. Titolo cloro 99,3% (in volume). Titolo idrogeno 99,9% (in volume). Consumo per 1 t Cl₂ + 1,12 t NaOH: 2500 kWh (in corrente continua).

Schema di lavorazione, con riferimento al processo a mercurio.

a) Trattamento salamoia: dechlorazione, saturazione, depurazione (da calcio, magnesio, alluminio, ferro, vanadio, cromo e molibdeno, tutte impurezze che influenzano negativamente il decorso dell'elettrolisi), decantazione, filtrazione. Nel processo a diaframma manca il trattamento di dechlorazione (non essendo la salamoia riciclata). Nel processo a membrana le esigenze di depurazione sono molto più spinte, al fine di assicurare un'efficienza e una vita accettabili della membrana.

b) Elettrolisi.

c) Trattamento cloro: raffreddamento, essiccamento, compressione ed eventuale liquefazione.

d) Trattamento soda: raffreddamento, filtrazione. Nel processo a diaframma si ha invece: concentrazione mediante evaporazione a multiplo effetto con separazione di NaCl, eventuale purificazione chimica della soda fino alla qualità rayon.

e) Trattamento idrogeno: raffreddamento, demercurizzazione (manca nel processo a diaframma), eventuale compressione.

3 CORROSIONE E PROTEZIONE DEI MATERIALI METALLICI

3.1 GENERALITÀ

3.1.1 Definizioni. I materiali metallici, a contatto con ambienti vari, subiscono un decadimento (*corrosione*), per passaggio di loro elementi costitutivi allo stato di combinazione con sostanze ambientali. Sono denominate *prodotti di corrosione* le sostanze che si formano in seguito al fenomeno corrosivo. In relazione alle caratteristiche dell'ambiente si distingue tra:

a) *corrosione a secco*, quando il materiale metallico è a contatto con atmosfere gassose;

b) *corrosione a umido*, quando il materiale metallico è in contatto con soluzioni elettrolitiche o è ricoperto da strati di condensazione liquida.

Nel primo caso il meccanismo del fenomeno è di tipo chimico. I processi corrosivi sono quindi soggetti alle leggi della termodinamica e della cinetica chimica caratteristiche delle reazioni eterogenee. Tuttavia, in relazione alla formazione sulla superficie metallica di strati di prodotti di reazione, la cinetica di tali processi corrosivi è in genere più complicata, intervenendo anche, come fattori di velocità, l'estensione, l'aderenza e il grado di compattezza (o invece di porosità) degli strati e il loro comportamento elettrico (tipo e valore della conducibilità). Nel caso, invece, che sarà il solo preso in considerazione nel seguito, della corrosione a umido, il meccanismo del fenomeno è di tipo elettrochimico. Il processo globale di corrosione è cioè risultante di due reazioni elettrodiche parziali: una reazione anodica che implica l'ossidazione del materiale metallico e quindi rende disponibili elettroni nella fase metallica (ad es. del tipo: $\text{M} = \text{M}^{z+} + z e^-$) ed una reazione catodica che consuma tali elettroni nella riduzione di specie chimiche presenti nell'ambiente (ad es. riduzione di ossigeno secondo la: $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4e^- = 4\text{OH}^-$, oppure riduzione di idrogenioni secondo la: $2\text{H}^+ + 2e^- = \text{H}_2$).

3.1.2 Aspetti stechiometrici. Poiché la modificazione chimica complessiva conseguente al processo corrosivo non altera lo stato elettrico dell'insieme, le reazioni anodica e catodica devono risultare complementari dal punto di vista del bilancio delle cariche, cioè devono prodursi simultaneamente e con la stessa velocità: $i_a = i_c = i_{cor}$. Bloccare o rallentare la reazione

ne catodica implica quindi annullare o diminuire la velocità di corrosione, esattamente come bloccare o rallentare la reazione anodica.

Le masse delle specie formate o convertite e la carica q scambiata nella reazione anodica (o in quella catodica) sono tra loro proporzionali (leggi di Faraday, I-2.2.2). La velocità di corrosione di un metallo, espressa come *velocità di perdita di massa* per unità di superficie esposta all'ambiente aggressivo, può allora essere messa in relazione con la densità di corrente scambiata i_{cor} :

$$v_m = \frac{\Delta m}{At} = \frac{1}{At} \frac{M}{zF} q = \frac{M}{zF} i_{cor}$$

dove: Δm è la perdita di massa (considerata in valore assoluto) nel tempo t , quando A sia l'area della superficie esposta, mentre M/zF è l'equivalente elettrochimico del metallo disciolto di massa molare M e valenza z . Dividendo v_m per la densità del metallo, si ottiene la *velocità di penetrazione* dell'attacco v_p . Le unità di misura più utilizzate per la velocità di corrosione sono: A/m^2 , g/m^2 giorno, $mm/anno$ o $\mu m/anno$, $inch/anno$ o più frequentemente millesimi di $inch/anno$ (mil/anno). Meno usato è il pm/s che corrisponde pressappoco al $mil/anno$ ($1 \text{ mil/anno} = 0,805 \text{ pm/s}$). In tabella 1 sono riportate per diversi metalli le velocità di corrosione in g/m^2 giorno e in $mm/anno$ corrispondenti a $1 A/m^2$.

Tabella 1. Relazioni tra densità di corrente di corrosione, velocità di perdita di massa per unità di superficie e velocità di penetrazione dell'attacco per diversi metalli.
(Tra parentesi la forma di ossidazione considerata)

Metallo	Equivalente elettrochimico (g/C)	Densità (g/cm ³)	Velocità di corrosione corrispondente a 1 A/m ²	
			(g/m ² giorno)	(mm/anno)
Mg	$0,126 \cdot 10^{-3}$	1,74	10,89	2,28
Al	$0,093 \cdot 10^{-3}$	2,70	8,04	1,09
Ti(IV)	$0,124 \cdot 10^{-3}$	4,5	10,71	0,87
Zn	$0,339 \cdot 10^{-3}$	7,14	29,29	1,50
Sn(II)	$0,615 \cdot 10^{-3}$	7,28	53,14	2,66
Fe(II)	$0,289 \cdot 10^{-3}$	7,86	24,97	1,16
Ni	$0,304 \cdot 10^{-3}$	8,90	26,27	1,08
Pb(II)	$1,074 \cdot 10^{-3}$	11,34	92,79	2,99
Cu(II)	$0,329 \cdot 10^{-3}$	8,92	28,43	1,16
Ag	$1,118 \cdot 10^{-3}$	10,5	96,60	3,36

3.1.3 Aspetti termodinamici. Il processo corrosivo può aver luogo solo se esiste un lavoro motore disponibile per il suo prodursi. La termodinamica elettrochimica (I-2.2.3) mostra come tale lavoro motore possa essere espresso dalla differenza dei potenziali di equilibrio del processo catodico e di quello anodico: $E_{eq,c} - E_{eq,a}$. Pertanto condizione necessaria perché si produca un fenomeno corrosivo è che sia: $(E_{eq,c} - E_{eq,a}) > 0$, cioè: $E_{eq,c} > E_{eq,a}$. L'annullarsi del lavoro motore ($E_{eq,c} = E_{eq,a}$) oppure un lavoro motore negativo ($E_{eq,c} < E_{eq,a}$) sono invece condizioni sufficienti per escludere la possibilità di intervento di fenomeni corrosivi. Nelle tabelle 8 e 9 del capitolo sull'elettrochimica (I-2.2.3) sono riportati i valori di potenziale di equilibrio per diversi processi elettrodi in condizioni standard. Per passare a condizioni qualsiasi si può utilizzare la formula di Nernst (I-2.2.3). In particolare, nel caso in cui la

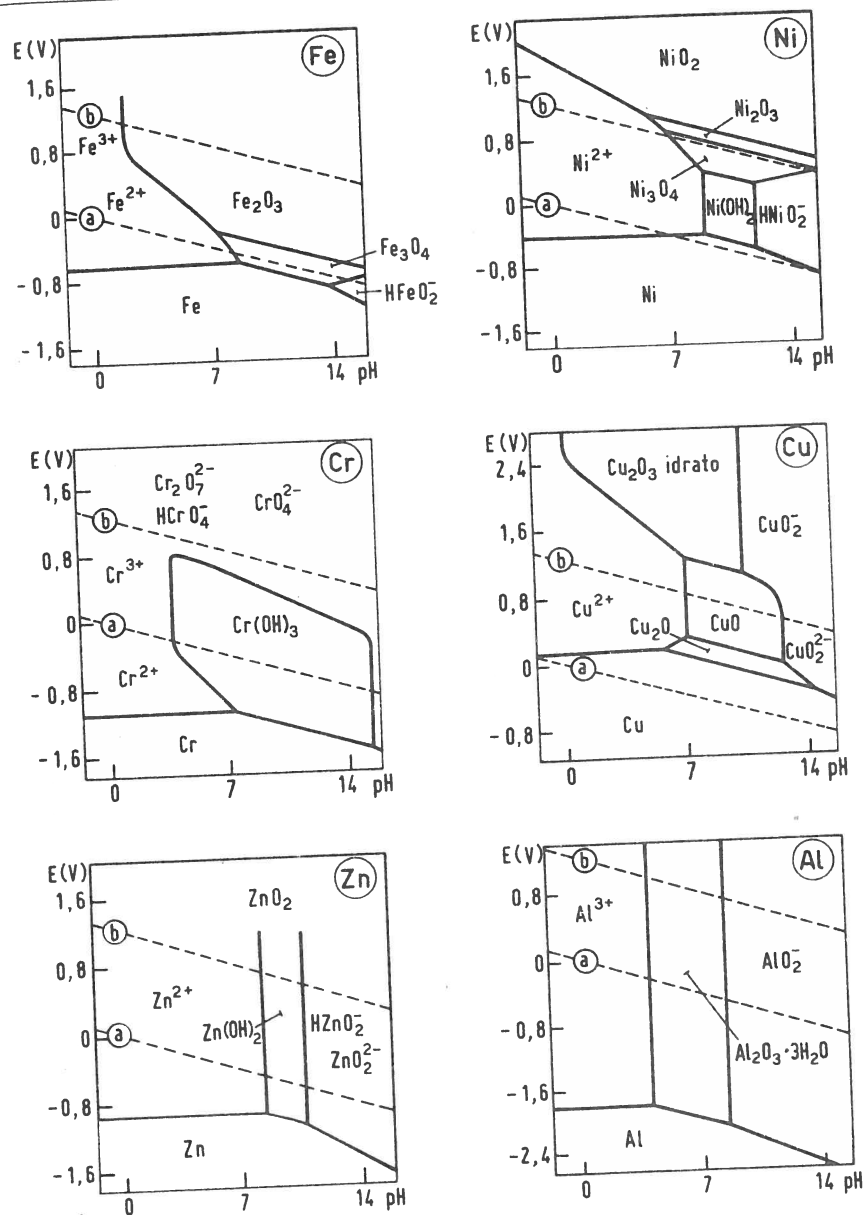


Fig. 1. Diagrammi semplificati potenziale/pH per alcuni metalli, a 25 °C. Le rette a e b rappresentano le condizioni di equilibrio relative rispettivamente allo sviluppo di idrogeno e alla riduzione di ossigeno a 1 atm.

reazione catodica sia lo sviluppo di idrogeno, ciò che avviene in soluzioni disaerate in assenza di altre specie ossidanti, al variare del pH si ha: $E_{eq,c} = -0,059 \text{ pH}$. Pertanto, a seconda che l'ambiente sia acido (pH 0), neutro (pH 7) o alcalino (pH 14), si possono produrre in senso anodico tutte le reazioni con valori del potenziale rispettivamente inferiore a: 0, -0,414 e -0,828 V; cioè possono essere attaccati tutti i metalli che nella serie di potenziali seguono nel senso delle nobiltà decrescenti rispettivamente il piombo, il ferro e lo zinco.

In soluzioni aerate, invece, il processo catodico è quello di riduzione di ossigeno, il cui potenziale vale: $E_{eq,c} = 1,229 - 0,059 \text{ pH}$ e cioè: 1,229, 0,815 e 0,401 V rispettivamente in soluzioni acide, neutre o alcaline; pertanto possono essere attaccati tutti i metalli, rispettivamente a partire dal platino, dall'argento e dal rame.

Una raccolta completa dei potenziali di equilibrio al variare del pH per tutte le reazioni elettrodiche che possono aver luogo alla superficie dei metalli a contatto con soluzioni acquose è data dai diagrammi potenziale/pH. Questi diagrammi consentono quindi di caratterizzare le cosiddette condizioni di *immunità* corrosionistica di un metallo, in corrispondenza alle quali il metallo stesso è in equilibrio con soluzioni contenenti meno di 10^{-6} mol/l dei propri ioni; e, invece, le condizioni di possibile *corrosione*. Inoltre questi diagrammi danno un quadro delle condizioni di equilibrio anche per le reazioni chimiche che possono prodursi alla superficie metallica. Essi permettono quindi di individuare i campi di potenziale e di pH all'interno dei quali è possibile la separazione di composti come ossidi, idrossidi, ecc., cui spesso è legata la possibilità di autoprotezione dei metalli per intervento di fenomeni di *passivazione* (I-2.2.7); e, viceversa, i campi entro i quali tale separazione è da escludere. In figura 1 sono riportati i diagrammi semplificati potenziale/pH per alcuni metalli.

3.1.4 Aspetti cinetici. Si considerino gli andamenti delle velocità con cui si producono su di un metallo posto in un ambiente aggressivo i singoli processi anodico e catodico al variare del potenziale, cioè le curve caratteristiche anodica e catodica, in figura 2 schematizzate con due rette (legge di Tafel, I-2.2.5). Le condizioni di corrosione del metallo (E_{cor} , *potenziale di corrosione* ed i_{cor} , *densità di corrente di corrosione*) sono rappresentabili dal punto di intersezione delle due caratteristiche: E_{cor} è infatti il potenziale in corrispondenza al quale risulta verificata l'uguaglianza tra le velocità del processo anodico e catodico ($i_a = i_c = i_{cor}$).

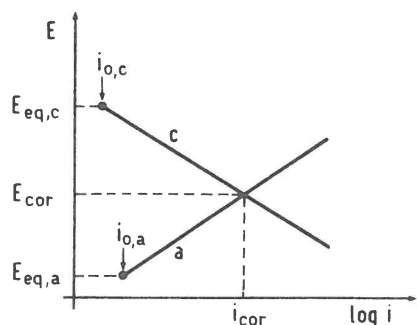


Fig. 2. Schema di funzionamento di sistema di corrosione: metallo in soluzione acida. E_{eq} = potenziale di equilibrio, i_o = densità di corrente di scambio (gli indici *a* e *c* caratterizzano rispettivamente il processo anodico e quello catodico), E_{cor} = potenziale di corrosione, i_{cor} = densità di corrente di corrosione.

Se l'andamento della caratteristica anodica è sempre crescente come quello riportato in figura 2 (e ciò si verifica se non intervengono fenomeni di passivazione), si dice che il metallo presenta un comportamento attivo; in tal caso aumenti di lavoro motore ($E_{eq,c} - E_{eq,a}$), come pure diminuzioni dell'entità degli effetti dissipativi (cioè diminuzioni della pendenza delle caratteristiche), provocano aumenti della velocità di corrosione. Così ad esempio in ambiente acido, dove il processo catodico è costituito dallo sviluppo di idrogeno, il fenomeno

corrosivo si produce con velocità tanto più elevata quanto maggiore è l'acidità della soluzione (e quindi quanto maggiore è $E_{eq,c}$), quanto minore è la nobiltà del metallo (espressa da $E_{eq,a}$), e quanto minori sono le sovratensioni elettrodiche. In particolare la velocità di corrosione: aumenta in presenza di impurezze nel metallo che abbassano la sovratensione di idrogeno; aumenta con gli aumenti di temperatura che tendono a diminuire le resistenze di reazione; ma diminuisce in presenza nell'ambiente di sostanze che inibiscono il processo di sviluppo di idrogeno.

Nel caso, invece, in cui il processo catodico sia costituito dalla riduzione di ossigeno, l'influenza dei vari fattori è diversa. Infatti la caratteristica catodica assume l'andamento riportato in figura 3, per cui la velocità di corrosione risulta limitata superiormente dalla corrente limite di diffusione di ossigeno i_L (corrispondente alla massima quantità di ossigeno in grado di pervenire, con riferimento all'unità di tempo e di area, alla superficie metallica). i_L cresce con il tenore di ossigeno disciolto in soluzione *C*, con il suo coefficiente di diffusione *D*, mentre decresce con lo spessore *d* dello strato di diffusione (I-2.2.6). Pertanto i_L ($= i_{cor}$ in condizioni di controllo cinetico di diffusione) non dipende dalla natura del metallo, ma dal tenore di ossigeno dell'ambiente, dalla temperatura (in quanto *D* cresce con essa, mentre diminuisce *C*), dalla presenza sulla superficie metallica di strati di prodotti di corrosione, nei cui pori rimanga intrappolata la soluzione (circostanza che tende ad aumentare *d*), e soprattutto dall'agitazione dell'ambiente (la quale invece fa diminuire *d* per cui i_L , che può essere dell'ordine di alcune decine di mA/m² in acque stagnanti, raggiunge valori superiori anche di più di un ordine di grandezza in acque fortemente agitate).

Se alla superficie metallica si producono fenomeni di passivazione (I-2.2.7) la caratteristica anodica assume un andamento anomalo (fig. 4): in un primo intervallo, detto di *atti-*

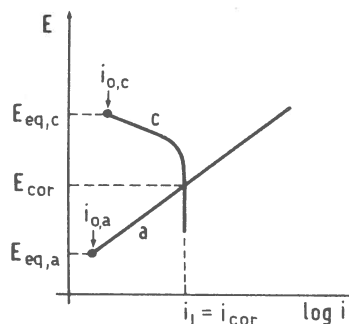


Fig. 3. Schema di funzionamento di sistema di corrosione: condizioni di controllo catodico di diffusione di ossigeno. i_L = densità di corrente limite.

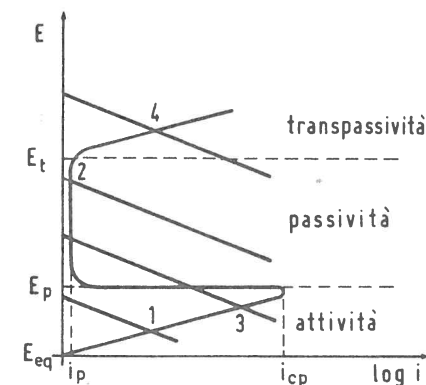


Fig. 4. Schema di possibili condizioni di funzionamento di un sistema di corrosione: metallo attivo-passivo. E_p = potenziale di passività, E_t = potenziale di transpassività, i_{cp} = densità di corrente critica di passivazione, i_p = densità di corrente di passività.

vità, la velocità di dissoluzione cresce con il potenziale finché, in corrispondenza alla densità di corrente critica di passivazione i_{cp} raggiunta al potenziale E_p di formazione del film di ossido, la velocità scende bruscamente a valori bassissimi i_p e a tali valori si conserva per tutto l'intervallo successivo detto di *passività*. Solo per potenziali più elevati di quello di *transpassività* E_t la velocità di dissoluzione può di nuovo crescere, ad esempio per passaggio in solu-

Tabella 3. Esempi di rivestimenti metallici protettivi.

Funzione principale	Metodo di ottenimento					Da fase vapore
	Per diffusione	Per riduzione chimica	Per elettrodeposizione	Per immersione	A spruzzo	
Protezione da corrosione in interni	Zn, Al s > 25 µm	Ni, Co s > 15 µm	Zn, Cd, Pb, Sn, Ni, Cr, leghe Zn-Sn	Sn, leghe di Pb s > 10 µm Zn, Al s > 20 µm Zn, Al s > 50 µm	Zn, Al, Ni, acciai inox	Al, Cr s > 10 µm
Protezione da corrosione in ambiente esterno	Zn, Al, Cr s > 25 µm	Ni s > 25 µm	Zn, Cd, leghe Zn-Sn	Zn, Al s > 50 µm	Zn, Al s > 100 µm	Non impiegati
Per impianti chimici	Poco utilizzati	Ni s > 50 µm	Ni	Al per fumi di SO ₂	Ti s > 100 µm	Ni s > 50 µm
Protezione da ossidazione a caldo	Si, Cr, Al fino a 800-950 °C	Ni fino a 600-800 °C	Ni, Cr fino a 600-800 °C	Al fino a 950 °C	Al, Cr, superleghe di Ni o Co fino a 800-1300 °C	Al, Cr fino a 800-950 °C, aliofondenti fino a 1400 °C
Resistenza all'abrasione	N, C, Si, Cr	Ni	Cr, leghe Ni-Sn	Scarsa	WC s > 50 µm	Cr
Proprietà antifrizione	TiC per diffusione di Ti	Ni	Cr, leghe Sn-Pb, leghe Cu-Sn, Ag, Au	Leghe Pb-Sn	Non impiegati	Cr
Resistenza all'impatto	Scarsa	Scarsa	Buona per Pb, Zn, Ni, scarsa per Cr	Scarsa	Scarsa	Cr, W sono fragili, Ni è duttile

sostanze alimentari (ma non in genere in presenza di soluzioni inorganiche).

Rivestimenti inorganici di conversione possono essere formati per trattamento chimico o elettrochimico del materiale metallico in mezzi opportuni: trattamento di *fosfatazione* in soluzioni a base di acido fosforico e fosfati di Zn, Fe o Mn, trattamento di *cromatazione* in soluzioni a base di acido cromatico, cromati o bicromati (rivestimenti di entrambi i tipi sono largamente impiegati anche come base per la successiva applicazione di pitture, oppure in congiunzione con oli, grassi, ecc.), trattamento di *ossidazione anodica* in soluzioni di acido solforico o cromatico (si effettua soprattutto per l'alluminio).

Tra i rivestimenti inorganici particolarmente importanti sono quelli in *calcestruzzo*. Se le caratteristiche di composizione chimica e di porosità del calcestruzzo sono corrette e lo strato di ricoprimento è integro e sufficientemente spesso (in rapporto all'aggressività dell'ambiente esterno: ad es. in acqua di mare lo spessore minimo necessario può essere anche di parecchi centimetri), allora il ferro delle armature risulta perfettamente protetto, in quanto i prodotti basici che si formano durante l'idratazione del cemento (principalmente costituiti da Ca(OH)₂) lo mantengono ad un pH attorno a 12,6, cioè in condizioni in cui il ferro è perfettamente passivo. Peraltro queste condizioni di passività possono venire meno, oltre che per degradazione del calcestruzzo (fessurazioni, carbonatazione, ecc.), anche per azione di elevati tenori di cloruri, aggiunti di proposito all'impasto o provenienti dall'ambiente esterno (sali anticongelanti).

Per quanto concerne la protezione con *rivestimenti* applicati di *natura organica*, in particolare con *pitture e vernici* (che costituiscono i rivestimenti più largamente impiegati nella pratica), si rimanda a C-12.

3.2.3 Inibitori (tab. 4). L'aggiunta di piccole quantità di sostanze inorganiche o organiche (indicativamente in tenori di 10⁻³ mol/l) ad un ambiente altrimenti aggressivo può rallentare, finanche, talvolta, ad annullare, la velocità del processo di corrosione. Le sostanze in possesso di tale azione sono chiamate *inibitori di corrosione*. A seconda del processo parziale su cui l'inibitore agisce si parla di inibitore anodico, catodico o ad azione multipla. Gli *inibitori anodici* aumentano la sovratensione anodica favorendo, in genere, la formazione di film superficiali. Esempi tipici sono: i cromati, i fosfati, i nitriti, i benzoati, i silicati. Tali inibitori, se non sono ossidanti (come lo sono invece i cromati o i nitriti), risultano efficaci solo in presenza di ossigeno o di altre sostanze ossidanti. Funzionano invece da *inibitori catodici* i sali di zinco, di magnesio, di calcio, che possono separare idrossidi o carbonati soprattutto in corrispondenza alle aree catodiche, dove si producono aumenti di pH. Tra gli *inibitori ad azione multipla* si considerano gli inibitori di adsorbimento e quelli in fase vapore. In entrambi i casi si tratta, in genere, di sostanze organiche. Gli *inibitori di adsorbimento*, utilizzati normalmente in ambienti acidi, sono costituiti da sostanze che contengono elementi del quinto e sesto gruppo (ad es. N, S) con coppie di elettroni liberi, oppure da composti con doppi o tripli legami, o ancora da composti ad alto peso molecolare, come le proteine o i polisaccaridi. Gli *inibitori in fase vapore* sono invece sostanze volatili (ad es. le ammine), utilizzate per eliminare la corrosione atmosferica in spazi chiusi, in particolare per proteggere pezzi finiti durante il magazzinaggio o la spedizione.

L'efficacia degli inibitori dipende anzitutto dalla loro natura e concentrazione: in particolare la concentrazione degli inibitori anodici ossidanti deve essere superiore ad un valore minimo (più elevato in presenza sulla superficie metallica di interstizi, fessure, ecc.), altrimenti può aversi addirittura un'accelerazione dell'attacco. Dipende poi dall'ambiente: in genere gli inibitori per ambienti acidi non hanno effetto quando sono usati in soluzioni neutre, e viceversa. Dipende infine dalla natura del materiale metallico da proteggere: ad esempio, il benzotriazolo o il mercaptobenzotriazolo sono specifici per il rame e sue leghe, i benzoati per gli acciai, i cloruri per il magnesio, i silicati per ferro, zinco e magnesio; i nitriti esercitano un'azione protettiva nei confronti dell'acciaio, ma aggressiva nei confronti del piombo e del-

Tabella 4. Esempi di applicazione di inibitori di corrosione.

Metallo	Ambiente	Inibitore
Acciaio	Acido citrico Acido solforico diluito Acido fosforico concentrato Salamoie contenenti ossigeno Miscela glicol etilenico-acqua Cloruro di sodio 0,05% Salamoie contenenti solfuri Acqua Idrocarburi e acqua	Sali di cadmio Ammine aromatiche Dodecilammina 0,01 ÷ 0,5% Metil, etil o propil ditiocarbammati 0,001 ÷ 3% Fosfato trisodico 0,025%; fosfati o borati alcalini Nitrito di sodio 0,2% Formaldeide Acido benzoico Nitrito di sodio
Alluminio	Acido cloridrico 1N Acido nitrico 10% Acido fosforico 20% Acido solforico concentrato Acqua clorata Acqua di mare Carbonato di sodio 1% Solfuro di sodio Miscela glicol etilenico-acqua Aromatici clorurati Etanolo commerciale	afenilacridina, β naftochinone, acridina, tiourea o 2-fenilchinolina 0,003 M Esametilene tetrammina 0,1% Cromato di sodio 0,5% Cromato di sodio 5% Silicato di sodio Amile stearato 0,3% Silicato di sodio 0,2% Metasilicato di sodio 1% Nitrito di sodio o molibdato di sodio Nitroclorobenzene 0,1 ÷ 2% Carbonati, lattati, acetati o borati alcalini 0,03%
Cadmio (su acciaio)	Miscela glicol etilenico-acqua	Fluorofosfato di sodio 1%
Magnesio	Alcoli Tricloroetilene Acqua	Solfuri alcalini Formammide 0,05% Bicromato di potassio 1%
Piombo	Soluzioni neutre	Benzoato di sodio
Rame e ottone	Acido solforico diluito Miscela glicol etilenico-acqua Soluzioni neutre	Benziltiocianato Borati o fosfati alcalini, mercaptobenzotiazolo o benzotriazolo Mercaptobenzotiazolo o benzotriazolo 0,2 ÷ 0,3%
Stagno (su acciaio)	Saponi alcalini Cloruro di sodio 0,05%	Nitrito di sodio 0,1% Nitrito di sodio 0,2%
Titanio	Acido cloridrico Acido solforico	Agenti ossidanti Agenti ossidanti
Zinco (su acciaio)	Acqua distillata	Miscela di metafosfati di calcio e di zinco 15 ppm

le leghe da saldatura; solo i cromati, il cui impiego è da alcune legislazioni escluso o limitato per motivi ecologici, presentano in ambiente neutro o leggermente alcalino un'azione inibente abbastanza generale. Le formulazioni pratiche, quindi, possono risultare anche molto complesse.

3.2.4 Protezione elettrica (catodica e anodica). La protezione catodica si attua rendendo più negativo il potenziale della struttura da proteggere nell'ambiente aggressivo, fino a pervenire a condizioni di immunità corrosionistica per il metallo. La diminuzione di potenziale è ottenuta facendo circolare corrente continua dall'ambiente alla struttura, che viene quindi a funzionare da catodo, mediante un secondo elettrodo che funziona da anodo (ovviamente l'ambiente deve essere dotato di un'apprezzabile conducibilità elettrica). La protezione catodica può essere realizzata o mediante accoppiamento galvanico del metallo da proteggere con un altro a più bassa nobiltà (*protezione catodica con anodi reattivi o sacrificali*), oppure mediante sorgenti esterne di f.e.m. (*protezione catodica impressa*).

Il potenziale in corrispondenza al quale la velocità di corrosione diventa trascurabile è detto *potenziale di protezione*. Per acciai in terreni o in acqua di mare esso vale —850 mV rispetto all'elettrodo a rame/solfato di rame saturo (tab. 10 I-2.2.3). La densità di corrente necessaria per raggiungere tale potenziale è detta densità di *corrente di protezione* e corrisponde alla velocità con cui si producono i processi catodici al potenziale di protezione (quindi in ambienti neutri o alcalini spesso corrisponde alla densità di corrente limite di diffusione di ossigeno). In presenza di rivestimenti applicati o di depositi (quali i depositi calcarei che si formano sui metalli in condizioni di funzionamento catodico in acque naturali e in terreni), la densità di corrente di protezione si riduce a una frazione (che può essere anche molto piccola) di quella richiesta dal metallo nudo (tab. 5).

Tabella 5. Valori indicativi della densità di corrente richiesta per la protezione catodica dell'acciaio.

(Per diverse condizioni ambientali e di rivestimento)

Sistema	Ambiente	Rivestimento	Densità di corrente di protezione (mA/m ²)
Acciaio	Acqua dolce	Assente	40 ÷ 70
Acciaio	Acqua dolce	Buono	0,5
Acciaio	Acqua di mare	Assente	40 ÷ 70
Acciaio	Acqua di mare (stagnante)	Assente	70 ÷ 300
Acciaio	Acqua di mare (in movimento)	Buono	0,5
Acciaio	Acqua di mare	Bituminoso	1 ÷ 3
Tubazione	Terreno	Politene	0,001 ÷ 0,01
Tubazione	Terreno	Calcestruzzo	0,5 ÷ 10
Armature in acciaio	Acqua di mare		

La protezione catodica si effettua in genere solo in ambienti debolmente o moderatamente aggressivi, soprattutto per strutture metalliche a contatto con acque naturali (dolci e di mare) e in terreni (ad es. per la protezione di scafi e doppi fondi di navi, strutture portuali e «offshore», serbatoi, tubazioni, scambiatori di calore, strutture interrato, gasdotti, oleodotti, acquedotti, ecc.).

Nel caso di protezione catodica con anodi sacrificali, uno schema di calcolo deve tenere

conto delle due condizioni seguenti: a) che la massa totale m di materiale anodico possa fornire la carica necessaria per la protezione: $q = I t = i A t$, essendo i la densità di corrente di protezione (in A/m^2), A l'area da proteggere (in m^2), t la durata (in anni). Se C è il consumo pratico di materiale anodico (in kg/A anno), dovrà perciò aversi: $m = C i A t$; b) che il numero (n) e le dimensioni degli anodi siano tali da garantire l'erogazione di corrente necessaria per la protezione. Se I_a (= f.e.m./resistenza) è la corrente che può essere erogata da ogni singolo anodo in relazione alla sua natura (che definisce la f.e.m. in gioco), alle sue dimensioni e alla resistività ambientale (che definiscono in pratica la resistenza incontrata dalla corrente), dovrà perciò aversi: $I = n I_a$. Il numero di anodi così ottenuto ottimizzando il rapporto massa/superficie degli anodi stessi, deve poi essere distribuito sulla struttura da proteggere in modo da rendere più uniforme possibile la distribuzione della corrente di protezione. Se le strutture sono particolarmente complesse e non rivestite, come ad esempio le piattaforme marine, la distribuzione degli anodi non è affatto un'operazione semplice. Di solito la verifica viene fatta a posteriori, controllando che il potenziale sia prossimo a quello di protezione su tutta la struttura. Nel caso di protezione catodica impressa, numero e dimensioni

Tabella 6. Dati significativi del comportamento di anodi sacrificali per la protezione catodica dell'acciaio in acque naturali.

Materiale dell'anodo	Potenziale rispetto a Cu/CuSO ₄ sat. (V)	Consumo teorico (kg/A anno)	Consumo pratico (kg/A anno)	Rendimento (%)
Zinco	-1,10	10,7	11	95
Alluminio	-1,15 ÷ -1,20	2,9	3 ÷ 3,5	80 ÷ 95
Magnesio	-1,55 ÷ -1,75	4	8	50

Tabella 7. Condizioni di impiego dei diversi anodi sacrificali per la protezione catodica dell'acciaio.

Materiale dell'anodo	Resistività ambientale (Ω cm)
In acque naturali: Alluminio Zinco Magnesio (-1,55 V)	fino a 150 fino a 500 oltre 500
In terreni: Zinco con letto di posa Magnesio con letto di posa (-1,55 V) (-1,75 V)	fino a 1500 fino a 4000 4000 ÷ 6000

degli anodi vengono scelti a partire dal dato di corrente di protezione, tenendo conto che esiste una densità di corrente massima alla quale gli anodi stessi possono operare (in relazione alla loro natura). Peraltro una ottimizzazione di tale scelta può essere effettuata in base a criteri economici e di affidabilità. Va da sé che anche in questo caso si deve cercare di ottenere la migliore distribuzione di corrente. La potenza della sorgente esterna di f.e.m. (raddrizzatore) è determinata, oltre che dalla corrente di protezione, anche dalla resistenza da essa incontrata e quindi, in ultima analisi, dalle dimensioni degli anodi e dalla resistività ambientale. Alcuni dati relativi al comportamento e all'impiego di anodi sia sacrificali sia per protezione con sorgenti esterne sono riportati nelle tabelle 6, 7, 8.

Nel caso di protezione di strutture inter-

Tabella 8. Dati significativi inerenti al comportamento e all'impiego di anodi per protezione catodica impressa.

Materiale dell'anodo	Consumo (kg/A anno)	Erogazione (A/m ²)	Tipo di impiego
Rottame di acciaio	9	1	Tutti
Grafite	0,1 ÷ 1	2,5	Terreni Acqua di mare, escluso il fondo Acque dolci
Ferro-Si 0,95% C 16% Si	0,25 ÷ 1	10 ÷ 30	Terreni Acque dolci
Ferro-Cr-Si 0,95% C 4,5% Cr 14,5% Si	0,25 ÷ 1	10 ÷ 100	Terreni Acqua di mare Fondo marino
Piombo-Ag 2% Ag	0,1 ÷ 0,2	30 ÷ 65	Solo acqua di mare, escluso il fondo
Piombo-Ag-Sb 1% Ag 6% Sb	0,1 ÷ 0,5	50 ÷ 200	
Titanio (o Nb, o Ta) platinato	$8 \cdot 10^{-6}$	500 ÷ 1000	Terreni, con letto di posa Acqua di mare, escluso il fondo Acque dolci
Titanio DSA	$5 \cdot 10^{-7}$	700 ÷ 1100	Tutti

rate con anodi sacrificali, questi, normalmente di magnesio, vengono posti in opportuni letti di posa ricchi in solfati (solitamente miscele di gesso e bentonite) per diminuire gli effetti di caduta ohmica ed evitare l'insorgenza di fenomeni di passivazione. Nel caso di protezione con sorgenti esterne i letti di posa hanno invece la funzione di aumentare la superficie anodica e sono costituiti da polvere di carbone.

La protezione con sorgenti esterne può causare attacchi su strutture metalliche poste nelle vicinanze di quella protetta (*interferenza*) a causa delle correnti messe in circolazione dalla protezione stessa (1-3.3.10). Una disamina dei principali vantaggi e svantaggi dei due metodi di applicazione della protezione catodica è effettuata in tabella 9.

Tabella 9. Confronto fra protezione catodica con anodi sacrificali e protezione catodica impressa.

Protezione catodica	Principali vantaggi	Principali limitazioni
Con anodi sacrificali	Non è richiesto un generatore. Non è richiesta regolazione. Facile da installare. Non dà problemi di interferenza. Il numero degli anodi può essere aumentato anche dopo la messa in opera. Non dà costi di esercizio o di manutenzione. Permette di ottenere una buona distribuzione di corrente. L'installazione degli anodi non è costosa se effettuata al momento della costruzione. Non ci sono problemi di diritto di uso di area attorno alle strutture da proteggere.	Lavoro motore modesto. Corrente erogata modesta. Installazione costosa se effettuata dopo la costruzione delle strutture. Le strutture interrare non rivestite o malamente rivestite richiedono molti anodi. Il metodo è inefficace in ambiente di elevata resistività.
Impressa	Ogni anodo può erogare grandi correnti e quindi con una sola installazione si possono proteggere superfici molto estese. Tensione e corrente possono essere facilmente variate. Il metodo è efficace anche in ambienti ad elevata resistività e con strutture non rivestite o malamente rivestite.	Può causare problemi di interferenza. È soggetta a rotture del generatore. Richiede ispezioni periodiche e manutenzione. Comporta costi di gestione. Può causare condizioni di sovrapprotezione con danni ai rivestimenti ed eventuale infragilimento da idrogeno del metallo protetto. I cavi portacorrente sono soggetti a rotture.

Un tipo di protezione catodica non convenzionale si effettua su materiali passivi nell'ambiente aggressivo per contrastare l'insorgenza di forme di corrosione localizzata (per vaiolatura, in fessura, sotto sforzo, a fatica), abbassando il potenziale al di sotto di un potenziale di protezione definito caso per caso in modo da conseguire le migliori condizioni di passività (*protezione catodica di passività perfetta*, I-3.3).

La *protezione anodica* si attua rendendo più positivo il potenziale del metallo da proteggere nell'ambiente aggressivo, fino a portarlo in condizioni di passività (ovviamente il metallo deve essere a comportamento attivo-passivo). Si realizza in generale mediante sorgenti esterne di f.e.m. È anche possibile ottenere un effetto di protezione anodica mediante accoppiamento galvanico del metallo da proteggere con elementi a comportamento catodico, come nel caso della alligazione di Ti con piccoli tenori di Pd. La protezione anodica si effettua in genere solo in ambienti altamente aggressivi, in particolare per acciai al carbonio e acciai inossidabili in acido solforico o fosforico concentrati e a caldo.

È da rilevare che, mentre la protezione catodica (convenzionale) conduce ad una condizione di immunità termodinamica del metallo (condizione cioè in cui resta esclusa ogni possibilità di attacco anodico dello stesso); la protezione anodica conduce invece ad una condizione di pratica assenza di attacco legata solo a fattori cinetici, l'efficacia dei quali è condizionata dalle caratteristiche ambientali (in particolare dall'assenza di agenti depassivanti quali i cloroioni) e dalle condizioni di lavoro (temperatura, ecc.).

Tabella 10. Velocità di penetrazione dell'attacco ($\mu\text{m}/\text{anno}$) per alcuni materiali metallici in ambienti tipici.

Materiale metallico	Atmosfere			Terreni			Acque	
	Industriali	Urbane	Rurali	Molto aggressivi (resistività $< 10^2 \Omega \text{ cm}$)	Mediamente aggressivi (resistività $10^2 \div 10^3 \Omega \text{ cm}$)	Poco aggressivi (resistività $> 10^3 \Omega \text{ cm}$)	Dolci	Di mare
Acciaio	100	50	10	100	30	5	10 ÷ 500	100 ÷ 1000
Acciaio zincato	10	5	2	15	10	3	—	—
Leghe di alluminio	—	1	0,05	35	3,5	0,5	—	—
Rame	—	1	0,5	3	1,5	0,5	1 ÷ 10	10 ÷ 75

3.3 FORME DI CORROSIONE

3.3.1 Definizioni. L'attacco corrosivo si manifesta in forme caratteristiche. Può risultare *uniforme* su tutta la superficie metallica, oppure *localizzato*. Quest'ultimo può interessare solo parti piccolissime di superficie, con formazione di caverne, ulcere, ecc. (*corrosione per vaiolatura*), oppure regioni di esposizione schermata (*corrosione in fessura o sotto deposito*); può prodursi in seguito a condizioni di contatto elettrico con altri metalli (*corrosione per contatto galvanico*); può manifestarsi in forma di cricche per presenza di sollecitazioni meccaniche costanti o variabili nel tempo (*corrosione sotto sforzo, corrosione-fatica*); può essere legato alle condizioni di moto dell'ambiente (*corrosione-erosione, corrosione per cavitazione, per urto di liquidi, ecc.*); può riguardare un solo costituente nel materiale metallico (*attacco selettivo*) oppure solo il contorno dei grani cristallini (*corrosione intergranulare*). Nella grande maggioranza dei casi la corrosione è spontanea, cioè dovuta a disponibilità di f.e.m. propria del sistema interessato al processo corrosivo. In qualche caso può essere dovuta all'azione elettrolitica di correnti impresse, per intervento di sorgenti esterne di f.e.m. (*corrosione per correnti disperse*).

3.3.2 Corrosione uniforme. È la più comune forma di attacco che si produce su diversi materiali metallici in ambienti sia naturali (atmosfera, terreni, acque) che artificiali (soluzioni saline, acidi, ecc.). Dati orientati

vi inerenti al comportamento corrosivistico di alcuni materiali esposti all'azione di atmosfere, terreni ed acque, sono riportati in tabella 10. Di seguito viene anche fatto cenno alle caratteristiche di tali ambienti che rivestono maggiore importanza ai fini corrosivistici.

Atmosfera. L'aggressività atmosferica dipende dall'umidità relativa (al di sotto del 60% essa è trascurabile), dalla presenza di particolari anioni (ad es. i cloroioni), dalla presenza di sostanze inquinanti (SO₂, polveri, fuliggine, ecc.). Così, ad esempio, nelle regioni desertiche o polari la velocità di corrosione è praticamente nulla, è modesta in ambienti rurali, mentre è sensibile nelle regioni costiere e nelle zone urbane e industriali. Inoltre la velocità di corrosione atmosferica varia anche in funzione della natura e composizione del materiale metallico: ad esempio per gli acciai viene ridotta dall'alligazione con piccole percentuali di Cu, Cr, Ni.

Terreni. L'aggressività dei terreni cresce in particolare con la loro conducibilità. Nel caso degli acciai in terreni acidi o neutri ad alto contenuto salino, l'aggressività è dovuta alla presenza di ossigeno. In ambienti neutri o alcalini in condizioni di assenza di ossigeno l'attacco è provocato dall'azione di batteri anaerobici solfato-riduttori.

Acque. L'aggressività delle acque dolci naturali nei confronti dell'acciaio diminuisce al crescere della durezza calcica e dell'alcalinità che favoriscono la formazione di strati protettivi di carbonati basici. Particolarmente corrosive risultano quindi le acque piovane o di condensa, soprattutto se acide, ad esempio per presenza di anidride carbonica. In assenza di ossigeno a pH superiore a 9 le acque deionizzate non sono corrosive nemmeno ad alta temperatura; in pratica, perché non si abbia corrosione, è necessario abbassare il tenore di ossigeno fino a 0,3 ppm in acqua fredda, fino a 0,1 ppm in acqua bollente e addirittura fino a 0,03 o 0,005 ppm nel caso di acque di alimentazione di caldaie (a seconda che si tratti di caldaie operanti a medio-bassa o invece ad alta pressione). L'eliminazione dell'ossigeno può essere effettuata con metodi fisici (per ebollizione in deaeratori) fino a 0,05 ppm, e poi con metodi chimici (per aggiunta di solfito di sodio o di idrazina, che reagiscono anche con le ultime tracce). Per acque industriali di riciclo, tipo quelle di raffreddamento, ecc., l'aggressività è in relazione anche con il contenuto salino (e quindi la conducibilità) e con il tenore di cloruri, e può essere contenuta mediante l'aggiunta di inibitori (come ad es. sali di zinco e fosfonati) che favoriscono la formazione di strati barriera per l'ossigeno. In acque di mare l'elevato tenore di cloruri impedisce la formazione di strati protettivi. La velocità di corrosione è proporzionale alla quantità di ossigeno in grado di pervenire alla superficie metallica e quindi cresce in particolare con il tenore di ossigeno disciolto e con l'agitazione.

Soluzioni. Con riferimento in particolare alle soluzioni acquose (ma anche ad ambienti naturali), un importante fattore di corrosione è il pH. Al variare del pH i metalli presentano un comportamento diverso: ad esempio il ferro a pH superiore a 10 praticamente non si corode (ed analogamente si comportano Ni, Co, Cr, Cd, Mg); invece per Al, Zn, Pb, Sn (metalli anfoteri) la velocità di attacco è molto alta sia in ambiente acido che in ambiente alcalino.

Determinazione della velocità di corrosione con metodi elettrochimici. Nel caso della corrosione uniforme la velocità di attacco risulta facilmente determinabile, in prove di laboratorio o sul campo, oltre che con misure di perdita di peso, anche con metodi elettrochimici. Tra questi è importante in particolare il metodo detto della *polarizzazione lineare*, che consente la determinazione in continuo della velocità di corrosione ed è quindi alla base del monitoraggio degli impianti e dell'eventuale controllo automatico dell'aggressività ambientale (aggiunta automatica di inibitori di corrosione, controllo automatico del pH, del tenore di ossigeno, della temperatura, ecc.). Polarizzando di pochi mV, in senso anodico o catodico, a partire dal potenziale di corrosione, un materiale metallico soggetto all'azione aggressiva di un determinato ambiente, si ricava la velocità di corrosione mediante la seguente *formula di*

Stern e Geary:

$$i_{cor} = \frac{1}{2,3} \frac{b_a b_c}{b_a + b_c} \frac{i}{\Delta E}$$

essendo: ΔE lo scostamento del potenziale dal potenziale di corrosione; i la corrente polarizzante (per unità di superficie); b_a e b_c le pendenze delle rette di Tafel relative ai processi parziali anodico e catodico, di cui il processo di corrosione è risultante. Assumendo in prima approssimazione $b_a = b_c = 120$ mV (I-2.2.5), si ha: $i_{cor} = 0,026 (i/\Delta E)$.

La formula di Stern e Geary è applicabile anche al caso in cui il processo catodico sia quello di riduzione di ossigeno in condizioni di controllo di diffusione, tenendo presente che in tal caso b_c formalmente tende ad infinito: $i_{cor} = (1/2,3) b_a (i/\Delta E)$ (ed analogamente: $i_{cor} = (1/2,3) b_c (i/\Delta E)$, considerando b_a tendente ad infinito nel caso in cui il processo di corrosione sia a controllo anodico di passivazione).

In pratica per determinare $\Delta E/i$ (e quindi i_{cor}) si utilizzano sistemi a tre elettrodi: un elettrodo del materiale sotto misura, un elettrodo di riferimento e un contro elettrodo, operando alternativamente in uno dei seguenti modi: a) si impone una corrente polarizzante tra elettrodo e contro elettrodo e si misura la corrispondente variazione del potenziale d'elettrodo (rispetto al riferimento); b) si impone una variazione al potenziale d'elettrodo (rispetto al riferimento) e si misura la corrente circolante tra elettrodo e contro elettrodo. Sistemi di questo tipo sono disponibili in commercio sotto il nome di *corrosimetri*.

3.3.3 Vaiolatura («pitting»). In ambienti contenenti ioni cloridrici (o in genere alogenidrici), specialmente acidi o neutri (in particolare acqua di mare), in presenza di ossigeno o di altri ossidanti (Fe³⁺, Cu²⁺, ecc.), numerosi metalli attivo-passivi come Fe, Ni, Al, Mg, Cu e molte loro leghe, in particolare gli acciai inossidabili, possono subire, per rottura locale del film passivante, una corrosione puntiforme che si manifesta con tipiche cavità a caverna o a punta di spillo, la cui profondità può giungere in breve tempo ad interessare l'intero spessore del materiale metallico. L'insorgenza del «pitting» si verifica solo se il materiale raggiunge, in relazione all'elevato potere ossidante ambientale o per polarizzazione esterna, potenziali superiori ad un valore critico E_r , detto *potenziale di rottura*, il quale dipende dalla natura e dalle condizioni di superficie del materiale e dalle caratteristiche dell'ambiente aggressivo (in ogni caso E_r è notevolmente più basso di E_t , potenziale di transpassività in assenza di cloroioni, I-3.1.4).

La presenza di difetti superficiali facilita l'insacco dei «pit», il cui accrescimento procede poi con meccanismo corrispondente al funzionamento di *coppie di aerazione differenziale*, con attacco del metallo all'interno dei «pit» (anodo), dove l'ossigeno non riesce ad entrare, e riduzione dell'ossigeno sulla superficie passiva circostante (catodo). Il funzionamento di queste coppie porta a notevoli variazioni di composizione della soluzione contenuta nelle regioni «a geometria costretta» costituite dai «pit», con aumento del tenore di cloroioni in conseguenza della migrazione ionica e aumento dell'acidità in conseguenza delle reazioni di idrolisi degli ioni del metallo passati in soluzione. Si ha quindi, localmente, all'interno dei «pit», un progressivo aumento dell'aggressività ambientale (anche se l'ambiente è ad es. «mediamente» neutro e con basso tenore di cloruri); cioè il meccanismo di accrescimento dei «pit» è di tipo autocatalitico.

Misure atte a limitare gli effetti di questo tipo di corrosione (oltre ovviamente alla riduzione del tenore di cloruri nell'ambiente) consistono in particolare: nella diminuzione della concentrazione dell'ossidante, nel mantenimento di un'adeguata turbolenza, nell'abbassamento del potenziale della struttura al sotto del potenziale di rottura (protezione catodica di passività perfetta, I-3.2.4). In via preventiva si può considerare l'uso di materiali più resistenti (in particolare la resistenza degli acciai inossidabili austenitici a questo tipo di corrosione è notevolmente accresciuta dall'aggiunta di Mo).

3.3.4 Corrosione in fessura. I materiali metallici e gli ambienti che danno luogo a «pitting» producono anche corrosione in fessura («crevice»), cioè un attacco localizzato in corrispondenza di interstizi di piccole dimensioni (<0,1 mm), esistenti ad esempio tra due superfici

Tabella 11. Serie galvanica qualitativa dei materiali metallici in diversi ambienti a 25 °C.

(Estremità meno nobile)
Magnesio e leghe
Zinco
Alluminio
Cadmio
Acciaio al carbonio
Ghisa
Acciaio inossidabile Fe-Cr (13% Cr), attivo
Ghisa Ni-Resist
Acciaio inossidabile tipo AISI 304, attivo
Acciaio inossidabile tipo AISI 316, attivo
Lega Pb-Sn per saldatura
Piombo
Stagno
Nichel, attivo
Inconel, attivo
Hastelloy B
Ottoni
Rame
Bronzi
Cupronichel
Monel
Argento per saldatura
Nichel, passivo
Inconel, passivo
Acciai inossidabili Fe-Cr (11 ÷ 30% Cr), passivi
Acciaio inossidabile tipo AISI 304, passivo
Acciaio inossidabile tipo AISI 316, passivo
Hastelloy C
Argento
Titanio
Grafite
Oro
Platino
(Estremità più nobile)

Nella tabella sono anche raggruppati quei materiali il cui accoppiamento nella maggioranza delle applicazioni non rappresenta un pericolo, data la piccola differenza dei loro gradi di nobiltà.

metallici, al variare delle condizioni ambientali. Gli effetti galvanici dell'accoppiamento vengono più intensi e si fanno sentire a distanze maggiori al diminuire della resistività dell'ambiente. Ad esempio, in acqua distillata, in acqua dolce e in acqua di mare gli effetti dell'accoppiamento raggiungono rispettivamente distanze dell'ordine del mm, del cm e del m

metalliche a contatto (collegamenti filettati, giunti di sovrapposizione, ecc.) o tra una superficie metallica e una non metallica (guarnizioni di tenuta, ecc.), oppure in presenza di intagli, oppure ancora al di sotto di depositi, scaglie, incrostazioni, ecc., presenti su una superficie metallica (in quest'ultimo caso si parla di corrosione sotto deposito). Particolarmente suscettibili a questa forma di attacco sono gli acciai inossidabili austenitici in ambienti contenenti cloruri. La corrosione in fessura è del tutto simile a quella per vaiolatura per quanto concerne il meccanismo di avanzamento, data l'intercambiabilità tra interstizi e «pit» innescati (le due forme di corrosione si differenziano quindi solo nello stadio di innesco).

Interventi di prevenzione o protezione consistono nell'eliminare le fessure in sede di progetto, nel sigillare o allargare quelle di dimensioni critiche esistenti, nel rimuovere i depositi, nell'usare guarnizioni non assorbenti, in qualche caso nel ricorrere alla protezione catodica di passività perfetta.

3.3.5 Corrosione per contatto galvanico. Quando due materiali metallici di natura diversa, a contatto elettrico tra di loro, sono esposti all'azione di un ambiente aggressivo, si osserva un aumento della velocità di attacco nel materiale meno nobile. Questo tipo di corrosione si può verificare anche per accoppiamento di metalli con ossidi o con sostanze comunque dotate di conducibilità elettronica (ad es. magnetite, solfuri, grafite). Per definire la nobiltà dei vari materiali non basta riferirsi alla serie dei potenziali di equilibrio (questa può fornire solo qualche indicazione), ma occorre conoscere i potenziali che i vari materiali assumono nei diversi ambienti (v. tabella 11 per una successione puramente qualitativa e indicativa). In relazione soprattutto alla presenza di film di ossidi o di altri composti alla superficie dei materiali stessi, si possono verificare anche ribaltamenti di nobiltà tra due materiali

dalla zona di contatto. Un altro importante fattore è il rapporto delle aree dei due metalli accoppiati. Condizioni particolarmente sfavorevoli si verificano quando l'area anodica è piccola rispetto a quella catodica (ad es. vite di ferro su lastra di rame), perché l'attacco corrosivo si concentra su un'area limitata.

Norme da tenere presenti per la prevenzione e protezione sono le seguenti: evitare contatti fra metalli diversi o, se necessario, usare preferibilmente metalli vicini nella scala delle nobiltà; evitare comunque che l'area esposta del materiale metallico meno nobile sia relativamente piccola; per quanto possibile, isolare fra di loro, oppure rivestire con pitture i metalli diversi; se il rivestimento deve riguardare uno solo dei metalli a contatto, rivestire il più nobile; il meno nobile può essere rivestito solo nel caso in cui si possa escludere, in relazione all'elevato spessore del rivestimento, la presenza di porosità o difetti che altrimenti porterebbero ad una pericolosa localizzazione ed accelerazione dell'attacco.

3.3.6 Corrosione sotto sforzo (tensocorrosione). Questa forma di attacco si produce a causa dell'azione simultanea di particolari ambienti, che in assenza di sforzi possono risultare anche blandamente aggressivi o non aggressivi del tutto, e di uno stato di sollecitazione del materiale metallico caratterizzato da sforzi di trazione. Essa si manifesta sotto forma di cricche, transgranulari o intergranulari, semplici o ramificate, orientate perpendicolarmente alla direzione degli sforzi; per il resto la superficie esposta risulta praticamente inattaccata. Su superfici lisce la corrosione sotto sforzo si produce per specifiche combinazioni: materiale metallico/ambiente/potenziale e per sollecitazioni nominali superiori a valori di soglia σ_{th} . In presenza di difetti, la grandezza utilizzata per caratterizzare lo stato di sollecitazione a fondo cricca è il *fattore di intensità degli sforzi* K definito dalla relazione: $K = \beta \sigma \sqrt{a}$, dove: β è un fattore di forma calcolabile, nota la geometria del pezzo e del difetto, σ è lo sforzo nominale applicato ed a la lunghezza del difetto. L'esperienza mostra che l'avanzamento delle cricche per corrosione sotto sforzo si produce solo per valori del fattore di intensità degli sforzi superiori ad un valore critico K_{SCC} , funzione non solo delle caratteristiche del materiale metallico, ma anche di quelle dell'ambiente, e del potenziale.

Per quanto concerne gli aspetti di meccanismo, l'avanzamento della cricca può avvenire per dissoluzione anodica del suo apice, oppure per frattura dello stesso in seguito a infragilimento da parte di idrogeno atomico prodotto da fenomeni corrosivi locali.

Il comportamento delle principali famiglie di materiali alla tensocorrosione è il seguente. Gli acciai al carbonio a basso limite di snervamento (<≈ 500 MPa) per costruzioni saldate sono suscettibili di corrosione sotto sforzo in ambienti caustici, di nitrati, di fosfati, di carbonati e bicarbonati, in miscele di CO₂ e H₂O, in ammoniacca liquida. Aumentando il limite di snervamento, gli acciai al carbonio o basso legati incominciano a diventare suscettibili alla corrosione sotto sforzo anche in ambienti acquosi contenenti cloruri, composti solforati, in particolare H₂S, ecc., in special modo se il pH è sufficientemente basso; il meccanismo è di infragilimento da idrogeno. Quando il limite di snervamento raggiunge valori di circa 1100 ÷ 1200 MPa è possibile il manifestarsi di fenomeni di corrosione sotto sforzo per infragilimento da idrogeno anche in acqua distillata o in aria umida.

Della famiglia degli acciai inossidabili, quelli martensitici sono suscettibili ad infragilimento da idrogeno negli stessi ambienti sopra riportati; quelli austenitici vanno soggetti a corrosione sotto sforzo in soluzioni contenenti cloruri a partire da 70 ÷ 80 °C, e in ambienti caustici a temperature più elevate; quelli ferritici ne sono invece praticamente immuni, almeno quando non contengono Ni, Co e Cu (ottimo comportamento hanno pure gli acciai bifasici austeno-ferritici).

Passando ai materiali non ferrosi, le leghe di rame cricciano soprattutto in ambienti contenenti ammoniacca (il cedimento stagionale degli ottoni è un esempio classico di questo tipo di attacco). Fra le leghe di alluminio sono sensibili alla tensocorrosione quelle ad elevato limite di snervamento (ottenuto sia per deformazione plastica che per trattamento termico) in

soluzioni acquose, in aria e gas umidi, in metalli liquidi ed anche in alcuni liquidi organici. Il titanio e le sue leghe subiscono tensocorrosione in soluzioni acquose contenenti alogenuri, in acido nitrico fumante, in metanolo, in ipoazotite e, ad elevata temperatura, sotto crosta salina di cloruri.

Idonee misure di prevenzione o protezione possono essere le seguenti: riduzione delle sollecitazioni, scelta opportuna del materiale e delle sue caratteristiche meccaniche in relazione alle condizioni ambientali, controllo del potenziale, riduzione della temperatura e, in qualche caso, uso di inibitori.

3.3.7 Corrosione-fatica. L'applicazione di sollecitazioni meccaniche ciclicamente ripetute per tempi prolungati, associata ad una azione ambientale aggressiva, anche blanda, può accelerare il cedimento di materiali metallici. Nessun materiale è immune almeno da una riduzione, e quasi sempre dalla soppressione, del suo limite di resistenza a fatica, quando sia contemporaneamente soggetto ad azione corrosiva. La corrosione-fatica si manifesta sotto forma di cricche prevalentemente transgranulari, perpendicolari alle linee di sforzo. Particolare importanza nel determinare i punti d'inesco ha, oltre che la presenza di intagli, la microgeometria superficiale, o particolarità micro-strutturali a carattere accidentale, come: distribuzione, forma e dimensioni dei grani, regolarità dei loro contorni, difetti di ogni tipo. I fattori in gioco sono numerosissimi e riguardano, oltre che il materiale e l'ambiente (ad es. potenziale, presenza di particolari specie aggressive, ecc.), anche la sollecitazione meccanica (ad es. ampiezza del ciclo di carico, frequenza, ecc.; in particolare al diminuire della frequenza aumenta l'avanzamento per ciclo delle cricche).

La più efficace prevenzione alla corrosione-fatica può essere esplicata in sede di progettazione mediante un opportuno disegno che eviti la presenza di vibrazioni, intagli, ecc. Un altro mezzo di prevenzione è l'effettuazione di trattamenti superficiali (martellatura, pallinatura), oppure l'impiego di rivestimenti metallici dotati di caratteristiche adeguate di aderenza e di elasticità e a comportamento anodico rispetto al materiale rivestito, ad esempio Zn su acciaio (l'impiego di rivestimenti a comportamento catodico è efficace solo se in grado di assicurare assenza di porosità, fessurazione, ecc., anche nelle condizioni di lavoro). Utile può essere in qualche caso l'aggiunta di inibitori, la protezione catodica (curando di evitare condizioni di sovrapprotezione) e anche la protezione anodica.

3.3.8 Corrosione-erosione. Per corrosione-erosione si intende quel tipo di corrosione nel quale il danneggiamento del materiale metallico è esaltato dal movimento relativo tra l'ambiente corrosivo e il materiale stesso. Forme particolari di corrosione-erosione sono causate da fenomeni di turbolenza, di abrasione (in presenza nel fluido di particelle sospese), di urto di liquidi (soprattutto se in questi sono presenti bolle gassose: cavitazione). In questi casi si parla anche di corrosione per turbolenza, abrasione, urto di liquidi («impingement»), cavitazione. La corrosione-erosione è caratterizzata dalla formazione di solchi, canali, ondulazioni, crateri e si manifesta, in generale, con un andamento a carattere direzionale. Particolarmente suscettibili a questa forma di attacco sono i metalli o leghe la cui resistenza alla corrosione è legata alla formazione di un film protettivo, che viene continuamente danneggiato dall'azione meccanica dell'ambiente in movimento.

La corrosione-erosione si previene principalmente con un'opportuna scelta dei materiali ed una progettazione intesa a ridurre le possibili cause di turbolenza, urto di liquidi, cavitazione, ecc. Misure efficaci di protezione possono essere la filtrazione, il rivestimento a spessore delle zone più sollecitate (gommatatura, ebanitura, ecc.), la protezione catodica o anodica.

3.3.9 Attacco selettivo. *Dezincificazione degli ottoni.* Va sotto questo nome una forma di corrosione delle leghe di Zn, in particolare gli ottoni, caratterizzata dall'asportazione selettiva dello Zn, la quale interviene, ad esempio, a contatto con acque inquinate, calde, disaerate, stagnanti. Gli ottoni con Zn <15% sono praticamente immuni da questo tipo di corrosione, la quale, peraltro, per tenori più elevati di Zn può essere inibita dall'aggiunta di As (0,03 ÷ 0,05%) o anche di Sb e P.

Forme di attacco simili, con asportazione selettiva di un costituente, si possono avere, in condizioni particolari, in leghe diverse: ad esempio, asportazione selettiva di Al nelle leghe Cu-Al, di Co in alcune leghe di Co, di Ni in leghe Cu-Ni; asportazione selettiva della ferrite e della perlite rispetto alla grafite nella *grafitizzazione delle ghise* grigie in certi tipi di acque, in ambienti salini e anche in soluzioni debolmente acide, nei terreni.

Corrosione intergranulare. Negli acciai inossidabili austenitici (ad es. gli acciai 18/8), a causa di particolari trattamenti termici sensibilizzanti (quali possono ad es. derivare da operazioni di saldatura), che implicano la permanenza dell'acciaio in un intervallo di temperatura fra 500 e 850 °C, si può avere segregazione al contorno dei grani di fasi costituite da carburi di cromo. Tale precipitazione determina una diminuzione locale, nelle aree immediatamente contigue, del tenore di Cr al di sotto del limite di passività all'aria (≈12%), con conseguente indebolimento dei film protettivi, che porta, in svariati ambienti, ad attacco localizzato al contorno dei grani. La corrosione intergranulare facilita il cedimento sotto sforzo e d'altra parte l'esistenza di sforzi esalta la vulnerabilità dei punti deboli dei film protettivi al contorno dei grani e quindi la velocità dell'attacco. Si può ovviare a questo tipo di corrosione «stabilizzando» l'acciaio mediante aggiunta di opportuni elementi (Ti, Nb, Ta) che possiedono, rispetto al Cr, una maggior affinità per il carbonio; oppure mantenendo la percentuale di C al di sotto dei limiti di sensibilità (≈0,03%); o sottoponendo, quando possibile, il pezzo finito ad opportuni trattamenti termici atti a solubilizzare i carburi di Cr precipitati.

Altri materiali sono suscettibili di corrosione intergranulare, in particolare gli acciai inossidabili ferritici (sensibilizzati in un intervallo di temperatura tra 850 e 1000 °C), molte superleghe di Ni (ad es. la lega Hastelloy C, sensibilizzata nell'intervallo di temperatura tra 500 e 700 °C), leghe Al-Cu.

3.3.10 Corrosione per correnti disperse. Il fenomeno delle *correnti disperse*, cioè del passaggio di correnti elettriche dai circuiti appositi a conduttori metallici ambientali, è 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 e il circuito disperdente, formano dei sistemi galvanici nei quali la circolazione di corrente produce, come effetto anodico, l'attacco del metallo su quelle aree dove la corrente è scambiata dal conduttore metallico verso il conduttore elettrolitico. La corrosione per correnti disperse interessa in particolare le strutture metalliche interrate ed è allora dovuta all'azione elettrolitica di correnti circolanti nel terreno, le quali traggono origine soprattutto dagli impianti di trazione elettrica a corrente continua e dagli impianti di protezione catodica. Poiché 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, la ripartizione di corrente può essere ottenuta considerando il sistema puramente ohmico.

I metodi di prevenzione e protezione possono quindi anzitutto 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 i conduttori metallici ambientali interessati dalla dispersione; aumento della resistenza elettrica dei conduttori metallici ambientali da proteggere, ad esempio mediante interruzione degli stessi con giunti isolanti. Un altro metodo di protezione è quello che 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

Tabella 12. Comportamento alla corrosione di alcuni materiali metallici.

Classificazione:

0 = da non impiegare;

1 = da sconsigliato a mediocre;

2 = resistenza mediocre (in condizioni di blanda aggressività ambientale, o quando sia possibile la sostituzione periodica del materiale metallico; da impiegare con cautela);

3 = resistenza da mediocre a buona;

4 = buona resistenza (conveniente quando l'impiego di materiali più resistenti risulti antieconomico);

Materiale metallico	Ambiente			
	Mezzi non ossidanti, o riducenti, liquidi			
	Soluzioni acide (ad esclusione di quelle cloridriche), nella maggior parte delle condizioni	Soluzioni neutre (incluse quelle cloridriche)	Soluzioni alcaline	
Non ammoniacali			Ammoniacali	
Ghise, ghisa sferoidale	1	3	4	5
Ghise legate Ni-Resist: lamellare tipo 1 (Ni 14%, Cu 7%, Cr 2%), lamellare tipo 2 (Ni 20%, Cr 2%), sferoidale tipo 2 (Ni 20%)	4	5	5	5/6
Ghisa al silicio (Si 14%)	6	6	2	5
Acciaio dolce, acciai basso legati	1	3	4	5
Acciaio inossidabile ferritico (tipo AISI 430: Cr 17%)	2	4	4	6
Acciaio inossidabile austenitico (tipo AISI 304: Cr 18%, Ni 8%)	3	4	5	6
Acciaio inossidabile austenitico (tipo AISI 316: Cr 18%, Ni 12%, Mo 2,5%)	4	5	5	6
Acciaio inossidabile austenitico (tipo Carpenter 20: Cr 20%, Ni 29%, Mo 2,5%, Cu 3,5%)	5	6	5	6
Nichel (Ni 99,4%)	4	5	6	1
Leghe Hastelloy C (Ni 55%, Mo 17%, Cr 16%, Fe 6%, W 4%)	5	6	5	6
Leghe Hastelloy B (Ni 61%, Mo 28%, Fe 6%)	6	5	4	4
Leghe Inconel 600 (Ni 78%, Cr 15%, Fe 7%)	3	6	6	6
Leghe Monel 400 (Ni 68%, Cu 30%, Fe 2%); lega Monel S (Ni 66%, Cu 30%, Si 4%); lega Monel K500 (Ni 67%, Cu 30%, Al 3%)	5	6	6	1
Rame e bronzo al silicio	4	4	4	0
Leghe cupro-nichel (Ni ≤ 30%)	4	5	5	0
Bronzo (con zinco al nichel, tipo: Cu 88%, Sn 5%, Ni 5%, Zn 2%)	4	5	4	0
Cupralluminio (tipo: Cu 80%, Al 10%, Ni 5%, Fe 5%)	4	4	2	0
Ottone (tipo: Cu 85%, Zn 15%)	4	4	4	0
Ottone (tipo metallo Muntz: Cu 60%, Zn 40%)	0	0/2	2	0
Ottone all'alluminio (Cu 76%, Zn 22%, Al 2%); ottone ammiragliato (Cu 71%, Zn 28%, Sn 1%)	3	4	4	0
Alluminio e leghe di alluminio	1	3	0	6
Piombo (puro, o antimonio)	5	5	2	2
Argento	4	6	6	0
Titanio	3	6	2	6

5 = resistenza da buona ad eccellente;

6 = resistenza di solito eccellente;

- = dato non rilevato.

I dati tabulati sono il risultato di prove di laboratorio, e pertanto indicativi solo per le normali condizioni di esercizio. Piccole variazioni delle condizioni di esercizio possono influenzare anche notevolmente la resistenza alla corrosione.

Ambiente						
Mezzi ossidanti liquidi			Acque naturali			
Soluzioni acide	Soluzioni neutre od alcaline	Ambienti promotori di corrosione per vaiolatura (pitting)	Dolci		Di mare	
			Stagnanti, o fluenti con velocità poco elevate	In moto turbolento	Stagnanti, o fluenti con velocità poco elevate	In moto turbolento
0	4	0	4	3	4	2/3
0	5	0	5	5	5	5
6	6	3	5	5	5	5
0	4	0	4	3	4	2
5	6	0	4	6	1	4
6	6	0	6	6	2	5
5	6	1	6	6	3	5
5	6	2	6	6	4	6
0	5	0	6	6	3	5
4	6	5	6	6	6	6
0	3	0	6	6	4	4
3	6	1	6	6	4	6
0	5	1	6	6	4	6
0	4	0	6	5	4	1
0	4	1	6	6	6	6
0	4	0	6	6	5	5
0	3	0	6	6	4	5
0	2	0	5	5	4	4
0	0	0	2	2	1	1
0	3	0	6	6	4	5
0/5	0/4	0	4	5	0/5	4
0	2	0	6	5	5	3
0	2	0	6	6	5	5
6	6	6	6	6	6	6

(segue)

(seguito tabella 12)

Classificazione:

0 = da non impiegare;

1 = da sconsigliato a mediocre;

2 = resistenza mediocre (in condizioni di blanda aggressività ambientale, o quando sia possibile la sostituzione periodica del materiale metallico; da impiegare con cautela);

3 = resistenza da mediocre a buona;

Materiale metallico	Ambiente			
	Atmosfere industriali tipiche			
	Vapore acqueo		Gas e fumi eventualmente contenenti zolfo	
	Umido	Secco, ad elevata temperatura	Riducenti	Ossidanti
Ghise, ghisa sferoidale	4	4	1	1
Ghise legate Ni-Resist: lamellare tipo 1 (Ni 14%, Cu 7%, Cr 2%), lamellare tipo 2 (Ni 20%, Cr 2%), sferoidale tipo 2 (Ni 20%)	5	5	3	2
Ghisa al silicio (Si 14%)	6	4	4	3
Acciaio dolce, acciai basso legati	4	4	1	1
Acciaio inossidabile ferritico (tipo AISI 430: Cr 17%)	5	6	3	2
Acciaio inossidabile austenitico (tipo AISI 304: Cr 18%, Ni 8%)	6	6	2	3
Acciaio inossidabile austenitico (tipo AISI 316: Cr 18%, Ni 12%, Mo 2,5%)	6	6	2	4
Acciaio inossidabile austenitico (tipo Carpenter 20: Cr 20%, Ni 29%, Mo 2,5%, Cu 3,5%)	6	6	2	4
Nichel (Ni 99,4%)	6	6	2	2
Lega Hastelloy C (Ni 55%, Mo 17%, Cr 16%, Fe 6%, W 4%)	6	6	3	4
Lega Hastelloy B (Ni 61%, Mo 28%, Fe 6%)	6	5	3	2
Lega Inconel 600 (Ni 78%, Cr 15%, Fe 7%)	6	6	2	4
Lega Monel 400 (Ni 68%, Cu 30%, Fe 2%); lega Monel S (Ni 66%, Cu 30%, Si 4%); lega Monel K500 (Ni 67%, Cu 30%, Al 3%)	6	6	2	3
Rame e bronzo al silicio	6	5	2	2
Leghe cupro-nichel (Ni ≤ 30%)	6	5	2	2
Bronzo (con zinco al nichel, tipo: Cu 88%, Sn 5%, Ni 5%, Zn 2%)	6	5	2	2
Cupralluminio (tipo: Cu 80%, Al 10%, Ni 5%, Fe 5%)	6	5	2	3
Ottone (tipo: Cu 85%, Zn 15%)	6	5	2	2
Ottone (tipo metallo Muntz: Cu 60%, Zn 40%)	2	2	2	2
Ottone all'alluminio (Cu 76%, Zn 22%, Al 2%); ottone ammiragliato (Cu 71%, Zn 28%, Sn 1%)	6	5	2	2
Alluminio e leghe di alluminio	5	2	5	4
Piombo (puro, o antimoniale)	2	0	4	4
Argento	6	5	4	4
Titanio	6	5	3	5

4 = buona resistenza (conveniente quando l'impiego di materiali più resistenti risulti antieconomico);

5 = resistenza da buona ad eccellente;

6 = resistenza di solito eccellente;

- = dato non rilevato.

I dati tabulati sono il risultato di prove di laboratorio, e pertanto indicativi solo per le normali condizioni di esercizio. Piccole variazioni delle condizioni di esercizio possono influenzare anche notevolmente la resistenza alla corrosione.

Ambiente urbano o industriale	Ambiente					
	Atmosfere industriali tipiche					
	Alogeni e derivati					
	Alogeni		Acidi alogenidrici			
Umidi	Secchi	Umidi	Secchi			
			°C	°C	°C	
	0	2	0	2 < 200	1 < 400	
3	0	2	0	3 < 200	2 < 400	
4	0	0	4	1 < 200		
6	0	0	4	3 < 200	1 < 400	
3	0	3	0	2 < 200		
4	0	2	0			
5	0	2	0	3 < 200		
6	0	3	2	4 < 200	3 < 400	
6	1	3	3	4 < 200	3 < 400	
4	2	6	2	6 < 200	5 < 400	4 < 500
6	5	4	4	4 < 400	3 < 500	
5	1	3	5	4 < 400	3 < 500	
6	2	5	3	5 < 200	4 < 500	
5	2	4/6	3	6 < 200	3 < 400	2 < 500
5	0	5	2	3 < 200	2 < 400	
5	0	5	2	4 < 200	3 < 400	
5	1	5	2			
5	0	5	3	3 < 200	2 < 400	
5	0	5	2	—		
3	0	5	0	—		
5	0	5	2	2 < 200		
5	0	6	0	3 < 200	1 < 400	
5	0	1	3	0		
4	5	5	3	4 < 200	2 < 400	
6	6	0	1	0		

gli scambi di corrente tra il materiale metallico da proteggere e il conduttore elettrolitico, quando non siano completamente esclusi, risultino unicamente di senso catodico. Ciò può essere garantito, anche nel caso d'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 mediante inserzione di sorgenti esterne di f.e.m. (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 tra 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 collegando 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 o insolubile (*protezione autonoma*).

3.3.11 Prevenzione in sede di progetto, costruzione e conduzione degli impianti (con riferimento a impianti chimici). In sede di progetto è anzitutto necessario: *a)* definire l'ambiente aggressivo (in tutte le parti dell'impianto, nel suo funzionamento a regime e nei momenti più critici, cioè nelle fasi di avviamento e di fermata e nelle condizioni di funzionamento anomalo) e se possibile modificarlo in meglio variando temperatura, pH, potere ossidante, ecc.; *b)* scegliere il materiale più adatto (in relazione anche a requisiti di affidabilità e durata e tenendo anche conto di: costo, reperibilità, lavorabilità, saldabilità e di tutte le altre proprietà diverse da quelle corrosionistiche volta a volta richieste) sulla base di indicazioni generali derivate dalla conoscenza dei fenomeni corrosivi, dai dati pubblicati in letteratura, da «know-how» relativi al comportamento di apparecchiature simili o di impianti pilota; *c)* precisare il disegno delle apparecchiature e la loro disposizione in modo da evitare disuniformità ambientali, rendere possibili controlli non distruttivi in esercizio, facilitare operazioni di manutenzione.

In sede di costruzione è necessario effettuare correttamente i rivestimenti, le saldature, eliminare le tensioni interne, operare i controlli non distruttivi necessari.

Durante la conduzione occorre controllare le condizioni operative (temperatura, composizione, pH, tenori di inibitori, agitazione, ecc.), controllare la velocità di corrosione, effettuare una manutenzione programmata soprattutto per quanto concerne la conservazione di rivestimenti, l'eliminazione di depositi, ecc.

Da queste considerazioni generali discendono alcune norme ed avvertenze elementari.

Evitare, per quanto possibile, la presenza o la concentrazione di sforzi; prevedere e permettere le dilatazioni termiche, ecc.

Evitare, per quanto possibile, collegamenti filettati fra parti costituite con metalli diversi, preferendo giunti saldati; prevedere comunque la possibilità di rimpiazzo della parte del metallo meno nobile.

Preferire le saldature di testa a quelle di sovrapposizione; in ogni caso curarne particolarmente l'esecuzione, evitando che restino discontinuità, gocce di metallo riportato, ecc.; tenere presente la diminuzione di resistenza alla corrosione del materiale che può derivare da operazioni di saldatura.

Eliminare la possibilità di condensazione di vapori corrosivi.

Eliminare le disuniformità ambientali di temperatura, di concentrazione, di aerazione e in genere di qualsiasi tipo (immersioni parziali, ecc.).

Eliminare spigoli vivi, fessure, discontinuità, spazi morti e zone atte all'accumulo di prodotti di corrosione o di altra provenienza, oppure atte alla formazione di sacche liquide particolarmente aggressive (ad es. per concentrazione dovuta ad evaporazione, ecc.).

Eliminare ogni causa di urto di liquidi, di turbolenza, di cavitazione, di erosione, di abrasione.

Evitare azioni di sfregamento intermetallico o con altri corpi.

Evitare la formazione di incrostazioni, la presenza di corpi estranei, ecc.

Curare la finitura superficiale dei materiali.

Prendere particolari precauzioni nella fase di avviamento dell'impianto, in relazione alla formazione degli strati protettivi.

Per quanto riguarda in particolare la scelta del materiale metallico in relazione al suo comportamento corrosionistico, delle indicazioni di larga massima, da utilizzare quindi a titolo puramente orientativo, sono contenute nella tabella 12. A completamento di tale tabella e sempre in linea del tutto schematica e indicativa, possono valere le considerazioni e le esemplificazioni seguenti.

Talvolta esistono combinazioni optimum tra comportamento corrosionistico e costo, ad esempio: acciai inossidabili (senza Mo)/acido nitrico, acciaio al carbonio/acido solforico concentrato, piombo/acido solforico diluito, titanio/ambienti clorurati ossidanti, ecc.

Spesso esistono diverse scelte possibili. Quando si può, si ricorre agli acciai al carbonio o basso legati, il cui campo di impiego risulta notevolmente esteso con il ricorso a metodi di protezione singolarmente o congiuntamente applicati (pitture, rivestimenti metallici, protezione catodica o anodica, inibitori); essi quindi vengono usati non solo in ambienti naturali (acque, atmosfera e terreni), ma anche in ambienti tipici dell'industria chimica (soluzioni saline, fluidi di processo, ecc.). In ambienti particolarmente aggressivi, per i quali gli acciai al carbonio o basso legati non possono essere utilizzati, si può procedere nel modo seguente.

In assenza di cloruri (o altri alogenuri), per basse e medie temperature e basse acidità, si può ricorrere ad acciai inossidabili austenitici con molibdeno, tipo AISI 316 (tranne che per acido nitrico per il quale è più adatto il 18/10, tipo AISI 304), eventualmente stabilizzati o a basso tenore di carbonio in presenza di saldature; per alte temperature e acidità, si ricorre: in ambiente ossidante ad acciai più ricchi in nichel (ad es. leghe 20) o alle superleghe di nichel; in ambiente riducente a monel.

In presenza di cloruri: in ambienti neutri si possono utilizzare leghe di rame (ottone all'alluminio, bronzo all'alluminio, cupronichel, monel), oppure, per bassi tenori di cloruri e basse temperature, anche acciai inossidabili austenitici contenenti molibdeno. Aumentando la concentrazione dei cloruri e la temperatura, per evitare «pitting» o corrosione in fessura sono da preferire acciai più ricchi in nichel o superleghe di nichel; per evitare fenomeni di tenosocorrosione, acciai austeno-ferritici oppure materiali più ricchi in nichel.

In ambienti acidi, sempre in presenza di cloruri, si possono impiegare acciai inossidabili austenitici con molibdeno ma solo per basse acidità e concentrazioni di cloruri e basse temperature; in caso contrario: titanio o leghe tipo Hastelloy C in presenza di ossidanti, oppure leghe titanio-palladio (I-3.2.4) o leghe tipo Hastelloy B in ambiente riducente.

In ambienti alcalini, infine, si possono usare acciai al carbonio (se non c'è pericolo di tenosocorrosione), oppure leghe 20 o leghe di nichel.

gli scambi di corrente tra il materiale metallico da proteggere e il conduttore elettrolitico, quando non siano completamente esclusi, risultino unicamente di senso catodico. Ciò può essere garantito, anche nel caso d'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 mediante inserzione di sorgenti esterne di f.e.m. (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 tra 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 collegando 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 o insolubile (*protezione autonoma*).

3.3.11 Prevenzione in sede di progetto, costruzione e conduzione degli impianti (con riferimento a impianti chimici). In sede di progetto è anzitutto necessario: *a*) definire l'ambiente aggressivo (in tutte le parti dell'impianto, nel suo funzionamento a regime e nei momenti più critici, cioè nelle fasi di avviamento e di fermata e nelle condizioni di funzionamento anomalo) e se possibile modificarlo in meglio variando temperatura, pH, potere ossidante, ecc.; *b*) scegliere il materiale più adatto (in relazione anche a requisiti di affidabilità e durata e tenendo anche conto di: costo, reperibilità, lavorabilità, saldabilità e di tutte le altre proprietà diverse da quelle corrosionistiche volta a volta richieste) sulla base di indicazioni generali derivate dalla conoscenza dei fenomeni corrosivi, dai dati pubblicati in letteratura, da «know-how» relativi al comportamento di apparecchiature simili o di impianti pilota; *c*) precisare il disegno delle apparecchiature e la loro disposizione in modo da evitare disuniformità ambientali, rendere possibili controlli non distruttivi in esercizio, facilitare operazioni di manutenzione.

In sede di costruzione è necessario effettuare correttamente i rivestimenti, le saldature, eliminare le tensioni interne, operare i controlli non distruttivi necessari.

Durante la conduzione occorre controllare le condizioni operative (temperatura, composizione, pH, tenori di inibitori, agitazione, ecc.), controllare la velocità di corrosione, effettuare una manutenzione programmata soprattutto per quanto concerne la conservazione di rivestimenti, l'eliminazione di depositi, ecc.

Da queste considerazioni generali discendono alcune norme ed avvertenze elementari.

Evitare, per quanto possibile, la presenza o la concentrazione di sforzi; prevedere e permettere le dilatazioni termiche, ecc.

Evitare, per quanto possibile, collegamenti filettati fra parti costituite con metalli diversi, preferendo giunti saldati; prevedere comunque la possibilità di rimpiazzo della parte del metallo meno nobile.

Preferire le saldature di testa a quelle di sovrapposizione; in ogni caso curarne particolarmente l'esecuzione, evitando che restino discontinuità, gocce di metallo riportato, ecc.; tenere presente la diminuzione di resistenza alla corrosione del materiale che può derivare da operazioni di saldatura.

Eliminare la possibilità di condensazione di vapori corrosivi.

Eliminare le disuniformità ambientali di temperatura, di concentrazione, di aerazione e in genere di qualsiasi tipo (immersioni parziali, ecc.).

Eliminare spigoli vivi, fessure, discontinuità, spazi morti e zone atte all'accumulo di prodotti di corrosione o di altra provenienza, oppure atte alla formazione di sacche liquide particolarmente aggressive (ad es. per concentrazione dovuta ad evaporazione, ecc.).

Eliminare ogni causa di urto di liquidi, di turbolenza, di cavitazione, di erosione, di abrasione.

Evitare azioni di sfregamento intermetallico o con altri corpi.

Evitare la formazione di incrostazioni, la presenza di corpi estranei, ecc.

Curare la finitura superficiale dei materiali.

Prendere particolari precauzioni nella fase di avviamento dell'impianto, in relazione alla formazione degli strati protettivi.

Per quanto riguarda in particolare la scelta del materiale metallico in relazione al suo comportamento corrosionistico, delle indicazioni di larga massima, da utilizzare quindi a titolo puramente orientativo, sono contenute nella tabella 12. A completamento di tale tabella e sempre in linea del tutto schematica e indicativa, possono valere le considerazioni e le esemplificazioni seguenti.

Talvolta esistono combinazioni optimum tra comportamento corrosionistico e costo, ad esempio: acciai inossidabili (senza Mo)/acido nitrico, acciaio al carbonio/acido solforico concentrato, piombo/acido solforico diluito, titanio/ambienti clorurati ossidanti, ecc.

Spesso esistono diverse scelte possibili. Quando si può, si ricorre agli acciai al carbonio o basso legati, il cui campo di impiego risulta notevolmente esteso con il ricorso a metodi di protezione singolarmente o congiuntamente applicati (pitture, rivestimenti metallici, protezione catodica o anodica, inibitori); essi quindi vengono usati non solo in ambienti naturali (acqua, atmosfera e terreni), ma anche in ambienti tipici dell'industria chimica (soluzioni saline, fluidi di processo, ecc.). In ambienti particolarmente aggressivi, per i quali gli acciai al carbonio o basso legati non possono essere utilizzati, si può procedere nel modo seguente.

In assenza di cloruri (o altri alogenuri), per basse e medie temperature e basse acidità, si può ricorrere ad acciai inossidabili austenitici con molibdeno, tipo AISI 316 (tranne che per acido nitrico per il quale è più adatto il 18/10, tipo AISI 304), eventualmente stabilizzati o a basso tenore di carbonio in presenza di saldature; per alte temperature e acidità, si ricorre: in ambiente ossidante ad acciai più ricchi in nichel (ad es. leghe 20) o alle superleghe di nichel; in ambiente riducente a monel.

In presenza di cloruri: in ambienti neutri si possono utilizzare leghe di rame (ottone all'alluminio, bronzo all'alluminio, cupronichel, monel), oppure, per bassi tenori di cloruri e basse temperature, anche acciai inossidabili austenitici contenenti molibdeno. Aumentando la concentrazione dei cloruri e la temperatura, per evitare «pitting» o corrosione in fessura sono da preferire acciai più ricchi in nichel o superleghe di nichel; per evitare fenomeni di tenosocorrosione, acciai austeno-ferritici oppure materiali più ricchi in nichel.

In ambienti acidi, sempre in presenza di cloruri, si possono impiegare acciai inossidabili austenitici con molibdeno ma solo per basse acidità e concentrazioni di cloruri e basse temperature; in caso contrario: titanio o leghe tipo Hastelloy C in presenza di ossidanti, oppure leghe titanio-palladio (I-3.2.4) o leghe tipo Hastelloy B in ambiente riducente.

In ambienti alcalini, infine, si possono usare acciai al carbonio (se non c'è pericolo di tenosocorrosione), oppure leghe 20 o leghe di nichel.