



POLITECNICO
MILANO 1863

Corrosione e protezione in acqua di mare

Aspetti generali

M. Ormellese

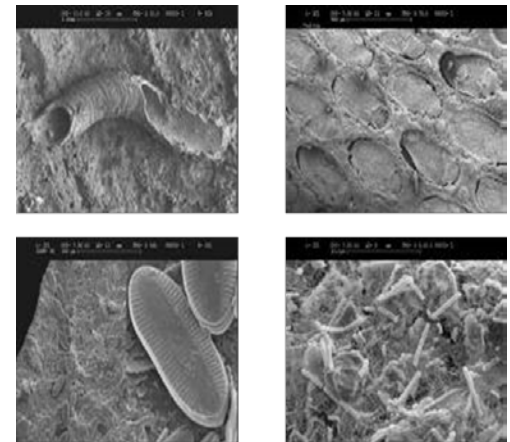
PoliLaPP – Laboratorio di Corrosione dei Materiali P. Pedferri
Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta”
Politecnico di Milano

Acqua di mare

- Le proprietà fisico-chimiche dell'acqua di mare rimangono quasi costanti in tutto il mondo, ad eccezione di alcune piccole ma significative variazioni locali
- **Salinità**
 - ✓ **Valore medio** **34-36 g/L** (di cui circa 20 g/L sono cloruri)
 - ✓ Mar Mediterraneo 39 g/L
 - ✓ Mar Morto > 150 g/L (no ossigeno)
 - ✓ Golfo Persico 44 g/L
 - ✓ Mar Caspio 10 g/L
 - ✓ Mar Baltico 7.8 g/L
- **Resistività**
 - ✓ Molto bassa = 0.2-0.3 Ω m

Acqua di mare

- **pH** è di solito compreso tra 8.1 e 8.4
- **Non incrostante** per l'elevato contenuto di sali
 - ✓ Il deposito calcareo di forma solo ad alta T o ad alto pH
- Attività **microbiologica (fouling)**



Strutture che operano in acqua di mare

- Strutture offshore: piattaforme
- Tubazioni sottomarine
- Imbarcazioni, mezzi navali
- Porti, pontili, banchine



Forme di degrado

- Corrosione da **ossigeno**
- Corrosione **localizzata**
 - ✓ Su materiali passivi: acciai inossidabili
- Corrosione **batterica**
- *Corrosione opere in calcestruzzo armato*



Meccanismo di corrosione

Metallo + reagente catodico + H₂O = prodotti di corrosione

- È un processo elettrochimico
- 4 processi parziali. Nel caso del ferro in ambiente aerato:
 - ✓ **Reazione anodica** $2\text{Fe} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{e}^-$
 - ✓ **Reazione catodica** $\text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} + 4\text{e}^- = 4\text{OH}^-$

$$2\text{Fe} + \text{O}_2 + 2\text{H}_2\text{O} = 2\text{Fe}^{2+} + 4\text{OH}^-$$
- ✓ Trasporto di elettroni nel metallo (*elettroni*)
- ✓ Circolazione di corrente nell'elettrolita (*ioni*)

Reazioni catodiche e anodiche

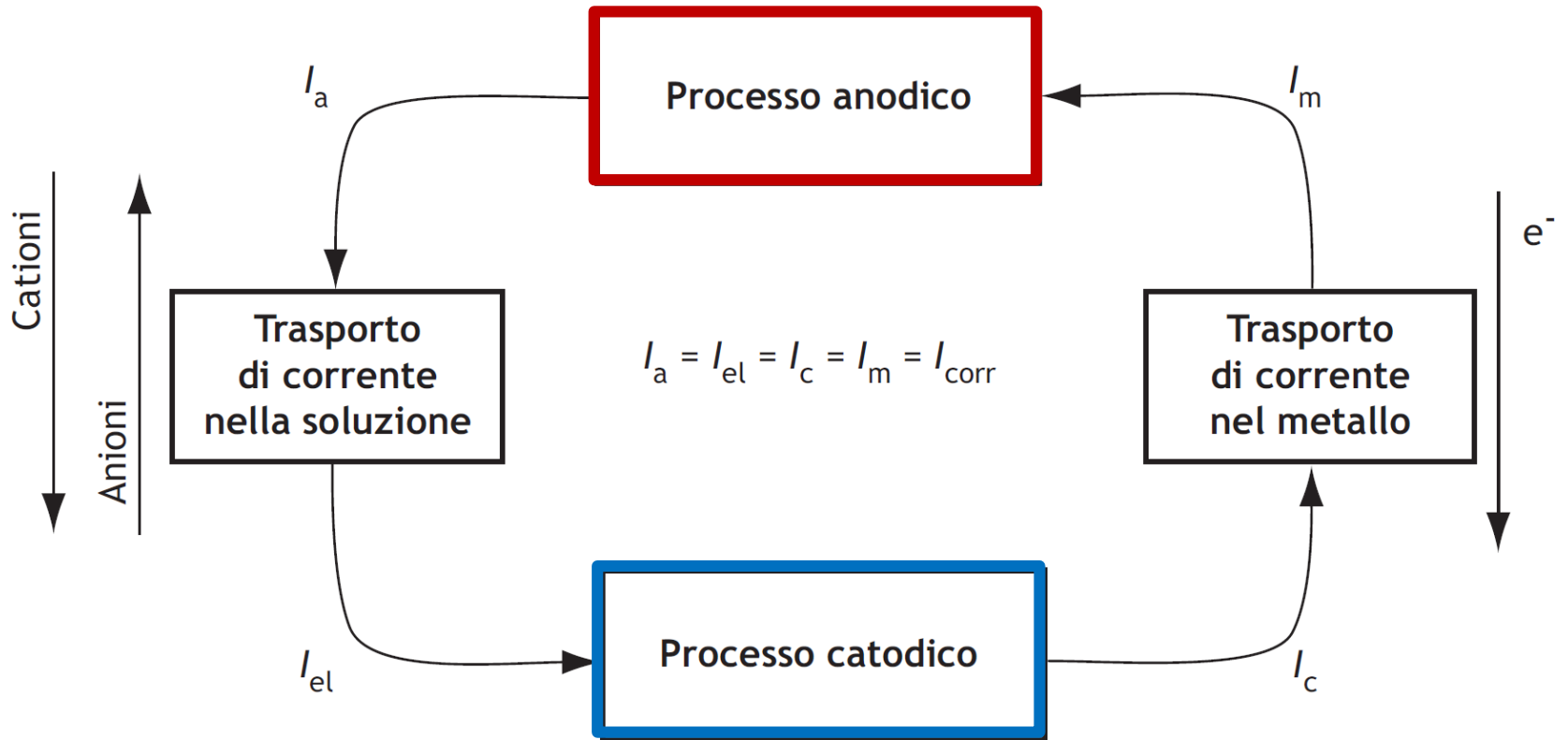
REAZIONI CATODICHE

- **Riduzione di ossigeno**
 - ✓ $O_2 + 2H_2O + 4e^- \rightarrow 4OH^-$
- **Sviluppo di idrogeno**
 - ✓ $2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$
- **Presenza di forti ossidanti**
 - ✓ $Cl_2 + 2e^- \rightarrow 2Cl^-$

REAZIONI ANODICHE

- **Metalli attivi**
 - ✓ Dissoluzione del metallo
 - $Fe \rightarrow Fe^{2+} + 2e^-$
 - $Zn \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
- **Metalli passivi**
 - ✓ Velocità di corrosione **trascurabile**
 - ✓ **Corrosione localizzata** in caso di rottura del film di passività
 - Es. acciai inossidabili in presenza di cloruri

Meccanismo di corrosione



Corrosione da ossigeno

- **Corrosione GENERALIZZATA**

- ✓ La **velocità di corrosione** è determinata dalla capacità dell'ossigeno di diffondere nell'ambiente verso il metallo

$$V_{corr} = 12 \cdot [O_2] \cdot (1 + \sqrt{v}) \cdot 2^{\frac{T-25}{25}}$$

V_{corr} velocità di corrosione ($\mu\text{m}/\text{anno}$)

$[O_2]$ ossigeno disciolto nell'elettrolita (mg/L , ppm)

v velocità del fluido a contatto (m/s)

T temperatura ($^{\circ}\text{C}$)

Corrosione da ossigeno

$$V_{corr} = 12 \cdot [O_2] \cdot \left(1 + \sqrt{v}\right) \cdot 2^{\frac{T-25}{25}}$$

L'ossigeno disciolto in acqua in equilibrio con l'atmosfera varia ...

- **con la temperatura**

- ✓ 9-10 ppm a 0°C
- ✓ 5-6 ppm a 30°C
- ✓ < 3 ppm a 60°C

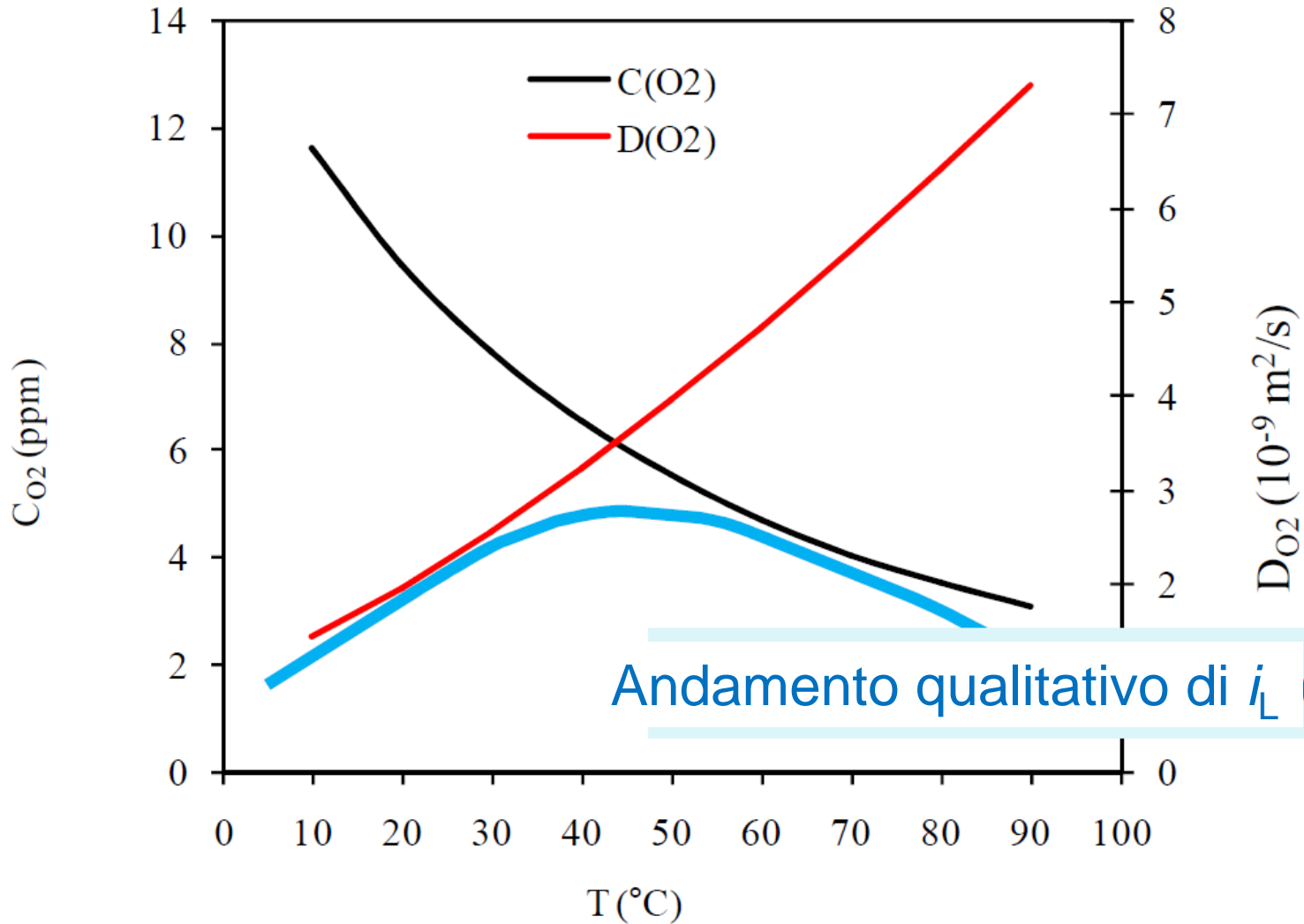
- **con la salinità**

- ✓ diminuisce all'aumentare della salinità
- ✓ solubilità nulla quando la salinità è > di 150 g/L (Mar Morto)

- **con la turbolenza**

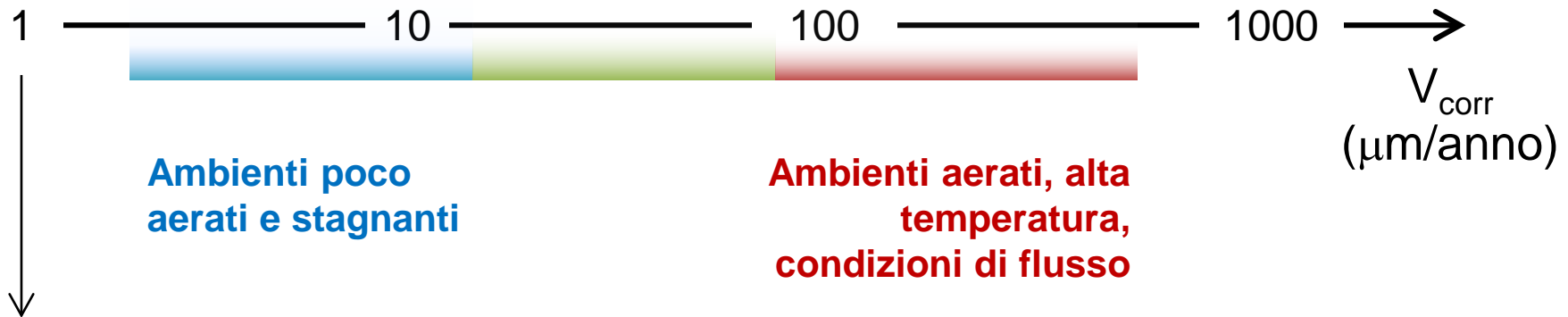
- ✓ aumenta all'aumentare dell'agitazione

Ossigeno e temperatura



Corrosione da ossigeno

$$V_{corr} = 12 \cdot [O_2] \cdot (1 + \sqrt{v}) \cdot 2^{\frac{T-25}{25}}$$



Assenza di ossigeno → attenzione alla **corrosione batterica (SRB per il ferro)**

- **Corrosione LOCALIZZATA**

- ✓ La corrosione si localizza in aree, dette zone anodiche
- ✓ La **velocità di corrosione** dipende dall'estensione dell'area catodica circostante l'area anodica

$$V_{corr} = V_{corr,G} \cdot f(\rho, geometria)$$

$V_{corr,G}$ velocità di corrosione generalizzata

f misura **l'intensificazione dell'attacco**. Dipende da:

- resistività dell'ambiente
- geometria del sistema

Velocità di corrosione elevata (1-10 mm/anno)

Corrosione da ossigeno

- **Corrosione LOCALIZZATA**

- ✓ La corrosione si localizza in aree, dette zone anodiche
- ✓ La **velocità di corrosione** dipende dall'estensione dell'area catodica circostante l'area anodica

$$V_{corr} = V_{corr,G} \cdot f(\rho, geometria)$$

Esempi

- **Accoppiamenti galvanici** (es. leghe di rame e metalli meno nobili)
- Presenza di **depositi e scaglie, ossidi superficiali** (es. saldature)
- Cloruri nel caso degli acciai inossidabili (**pitting e fessura**)
- **Corrosione batterica** (sia acciaio al carbonio che CRA)

Zone di corrosione

È possibile distinguere quattro zone di corrosione

- **Atmosferica**
- **Splash e marea**
- **Sommersa**
- **Zona di fango marino**

Ogni zona ha un meccanismo distinto, morfologia, tasso di corrosione e misure preventive

- **Sopra la zona degli spruzzi**
- Il meccanismo di corrosione è specifico (corrosione atmosferica) e dipende dalla formazione di un film di “elettrolita”
 - ✓ UR
 - ✓ Inquinanti (cloruri)
 - ✓ Vento
 - ✓ Temperatura
- La **protezione** dell'acciaio si realizza mediante rivestimenti (pitture)



- **Dal livello minimo di mare fino alla zona atmosferica**
 - ✓ Zona inferiore (effetto delle maree) con immersione alternata
 - ✓ Zona superiore sempre bagnata (ma non immersa) a causa degli spruzzi
- **Velocità di corrosione**
 - ✓ Un ordine di grandezza superiore alla zona immersa per la maggiore ossigenazione
- **Protezione**
 - ✓ Rivestimenti organici alto spessore
 - ✓ Rivestimenti metallici

Splash e marea



- **Sempre a contatto con l'acqua di mare aerata**
- La **velocità di corrosione** è uguale alla disponibilità di ossigeno:
 - ✓ Concentrazione di ossigeno
 - ✓ Velocità dell'acqua
 - ✓ Temperatura
- **Protezione**
 - ✓ Coating
 - ✓ Protezione catodica

Piattaforma Tiffany (Mare del Nord)

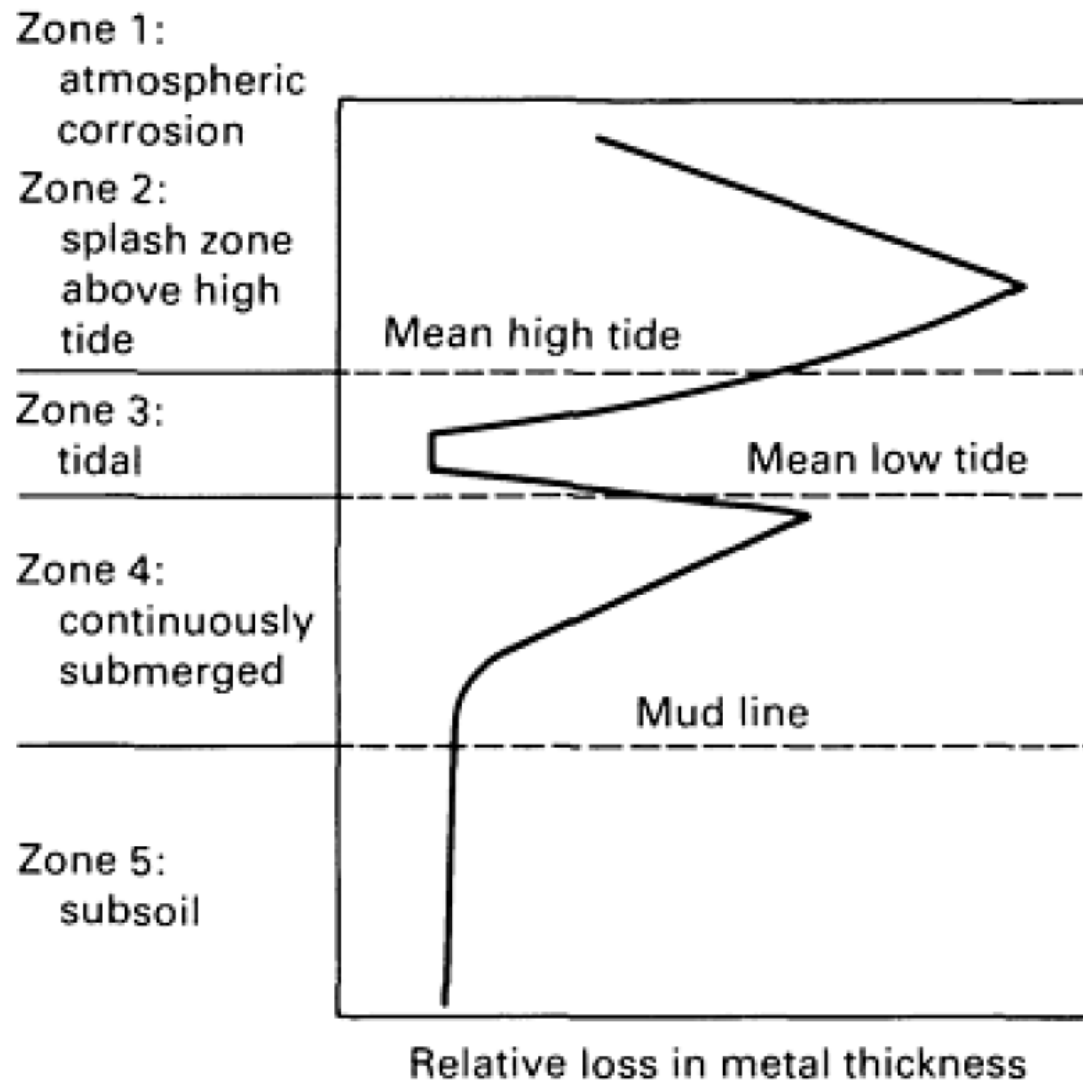


Zona del fango

- Ossigeno quasi assente
- Corrosione microbiologica (batteri SBR)
- **Velocità di corrosione** elevate (1 mm/anno)
- **Protezione**
 - ✓ coating
 - ✓ protezione catodica

Corrosion in acqua di mare

Source: Marine Corrosion – Causes and prevention, F. L. Laque, J. Wiley & Sons



- **Scelta dei materiali**

- ✓ Acciaio al carbonio
- ✓ Sovrasspessore di corrosione ($= V_{\text{corr}} \times \text{vita di progetto}$)
- ✓ Leghe resistenti a corrosione (acciai inossidabili, leghe di nichel)
 - Attenzione alla corrosione localizzata
 - PREN

- **Rivestimento**

- ✓ Metallico (zincatura)
- ✓ Organico (pitture, vernici, bitumi)
- ✓ Inorganico (cementizi)



- **Protezione catodica**

- ✓ Sistemi ad anodi galvanici
- ✓ Sistemi a corrente impressa





POLITECNICO
MILANO 1863

Grazie per l'attenzione

marco.ormellese@polimi.it

polilapp-dcmc@polimi.it