



UNIVERSITÀ DI PISA

CORROSIONE E PROTEZIONE DEI MATERIALI METALLICI

MASSIMO DE SANCTIS

Anno accademico	2022/23
CdS	INGEGNERIA CHIMICA
Codice	503II
CFU	6

Moduli	Settore/i	Tipo	Ore	Docente/i
CORROSIONE E PROTEZIONE DEI MATERIALI METALLICI	ING-IND/21	LEZIONI	60	MASSIMO DE SANCTIS GIUSEPPE MACORETTA

Obiettivi di apprendimento

Conoscenze

Il corso ha lo scopo di fornire una comprensione dei meccanismi di corrosione, dei metodi usati nel controllo e nella prevenzione della corrosione e di mettere in evidenza le correlazioni fra la morfologia dei fenomeni di corrosione, l'insieme di tutti i parametri che concorrono a creare le condizioni aggressive e i meccanismi delle reazioni chimiche ed elettrochimiche coinvolte nell'innesco, nella propagazione della corrosione e nella sua inibizione e controllo. Parte integrante del corso è la presentazione e discussione di numerosi esempi pratici di corrosione di componenti meccanici e di impianti industriali, in modo da delineare un sistematico approccio alle tecniche e metodologie di *failure analysis*.

Modalità di verifica delle conoscenze

La verifica delle conoscenze acquisite dallo studente riguarda non solo l'apprendimento delle nozioni di base dei fenomeni corrosivi, ma anche la capacità di analizzare la corrosività degli ambienti aggressivi in termini di caratteristiche chimico-fisiche e di selezionare i materiali più idonei e/o le tecniche di protezione più efficaci.

Capacità

Lo studente sarà in grado di analizzare i danneggiamenti corrosivi su componenti meccanici e impianti industriali tramite *failure analysis* e selezionare i materiali più idonei e/o le tecniche di protezione più efficaci all'applicazione di interesse.

Modalità di verifica delle capacità

saranno presentati e discussi in aula casi reali di danneggiamenti corrosivi, in modo da mostrare dal vero la morfologia degli attacchi corrosivi e delineare al contempo le tecniche e le procedure sperimentali più idonee di *failure analysis*.

Comportamenti

Lo studente potrà acquisire sensibilità e competenze tecniche nell'analisi dei danneggiamenti corrosivi. Potrà inoltre acquisire le nozioni di base indispensabili per la conduzione di impianti civili e industriali.

Modalità di verifica dei comportamenti

Nel corso delle presentazioni di casi reali di corrosione su componenti meccanici e impianti sarà valutata la capacità dello studente di partecipare alla discussione in aula e di proporre metodologie di analisi e possibili soluzioni. Durante prova orale sarà valutata la capacità dello studente di analizzare nuovi casi di corrosione e di proporre soluzioni giustificate.

Prerequisiti (conoscenze iniziali)

Prerequisiti utili sono la conoscenza della chimica inorganica, soprattutto gli equilibri in soluzione acquosa ed elettrochimica. Attitudine alla partecipazione in lavori di gruppo.

Programma (contenuti dell'insegnamento)

1. **Introduzione al Corso.** Danni diretti e indiretti causati dalla corrosione. Corrosione ad umido e corrosione a secco. Termodinamica e Cinetica chimica ed elettrochimica.
2. **Richiami di metallurgia e classificazione leghe ferrose e non.** Materiali metallici: caratteristiche meccaniche. Prova di trazione, curva sforzo-deformazione nominale e curva sforzo reale-deformazione reale. Prova di durezza. Teoria delle dislocazioni e

UNIVERSITÀ DI PISA

- deformazione plastica. Incrudimento e ricristallizzazione. Rottura duttile e fragile. Prova di resilienza e temperatura di transizione duttile-fragile. Correlazione struttura-proprietà meccaniche: relazione di Hall-Petch. Meccanica della frattura: fattore di intensificazione degli sforzi. Prova di K_{IC}. Autotensioni: origine da cicli termici, deformazioni plastiche non omogenee e trasformazioni fasiche. Diagramma di stato Fe-Fe₃C. Acciai e ghise. Trasformazione eutettica, eutetoidica e peritettica. Curve di Bain (TTT) e CCT. Trasformazione perlitica, bainitica e martensitica. Trattamenti termici degli acciai: ricottura completa, normalizzazione, tempra e rinvenimento. Fatica meccanica: meccanismo di rottura, curve S/N e curve di avanzamento da/dN-delta k. Fattori influenzanti resistenza: finitura superficiale, stati autotensionali. Trattamenti superficiali: pallinatura, cementazione, nitrurazione, ecc. Classificazione degli acciai e delle ghise. Acciai da costruzione e saldabilità, da bonifica, per molle, per cuscinetti a sfera, per utensili, da cementazione/nitrurazione. Ghise: bianche, grigie, nodulari, malleabili, vermicolari. Acciai inossidabili: ferritici, martensitici, austenitici, duplex, indurenti per precipitazione (PH). Alluminio e sue leghe: proprietà, classificazione e trattamento termico di invecchiamento per precipitazione. Rame e sue leghe: proprietà e classificazione. Titanio e sue leghe: proprietà e classificazione. Superleghe base nickel e base cobalto: proprietà e applicazioni.
3. **Meccanismo elettrochimico della corrosione ad umido.** Aspetti termodinamici: superficie elettrificata e doppio strato elettrico, potenziale Galvani, potenziale di equilibrio standard e non (Eq. Nerst) riferito ad elettrodo standard (idrogeno, calomelano, Ag/AgCl, Cu/CuSO₄). Stato di immunità, attività e passività. Diagrammi di Pourbaix E-pH e applicazioni. Aspetti cinetici della corrosione ad umido: richiami di teoria ed equazione cinetica. Densità di corrente di scambio all'equilibrio. Sovratensione anodica e catodica. Sovratensione per trasferimento di carica: Equazione di Butler-Volmer. Derivazione delle equazioni di Tafel e della resistenza di trasferimento. Sovratensione di concentrazione. Curve di polarizzazione anodica e catodica. Metalli a cinetica rapida, normale e lenta (idealmente polarizzabili). Curve di EVANS E-log*i*/. Sovratensione trasferimento di carica dell'idrogeno sui metalli e anticorrelazione con la densità di corrente di scambio propria del metallo. Sovratensione di concentrazione e corrente limite per la riduzione di ossigeno. Meccanismo di corrosione per areazione differenziale. Teoria delle coppie locali e modello corrosivo di una cella galvanica bielettrodica cortocircuitata. Teoria del potenziale misto e sovrapposibilità delle curve di polarizzazione. Esempi pratici.
 4. **Passività dei metalli e delle leghe:** passività chimica (patine nobili) ed elettrochimica. Curva di polarizzazione anodica di un metallo a comportamento attivo-passivo. Potenziale di passività primaria (E_{pp}) e passività (E_p), transpassività (E_{tr}), corrente critica di passività (i_{cr}) e di passività (i_p). Fattori influenzanti la passività: temperatura, pH, ioni depassivanti. Potenziale di lavoro dei metalli passivi e importanza delle condizioni iniziali (pre-trattamenti sui circuiti/apparecchiature industriali in leghe di rame e in inox).
 5. **Fattori influenzanti la corrosione ad umido.** Fattori relativi alla natura e microstruttura del metallo. Fattori relativi all'ambiente (T, pH, pot. redox) e fattori relativi all'accoppiamento metallo ambiente (velocità relativa).
 6. **Aspetti morfologici della corrosione ad umido.** Corrosione generalizzata, localizzata e selettiva. Corrosione uniforme: velocità di corrosione e penetrazione attacco corrosivo. Prove di immersione in laboratorio e in campo. Metodo elettrochimico di determinazione di E_{corr} e i_{corr} mediante prove potenziodinamiche (potenziostato) e metodo di estrapolazione delle rette di Tafel. Corrosimetri industriali e resistenza di polarizzazione. Corrosione per pitting e corrosione interstiziale e sottodeposito. Meccanismo di innesco e propagazione. Indice PREN degli acciai inossidabili. Prove di immersione standard per temperatura critica di pitting e critica di c. interstiziale. Prove potenziocicliche e potenziale di rottura. Esempi reali di corrosione da sottodeposito su saldature in inox e corrette modalità di esecuzione delle stesse. Decolorazione superfici in inox esposte all'atmosfera (tea staining) e corrette modalità di impiego (scelta inox e finitura. Problematiche reali: specifiche di fornitura (protezioni) e conservazione, modalità di conduzione delle prove idrauliche, ecc. Corrosione per contatto galvanico. Meccanismo e variabili influenzanti: differenza di nobiltà pratica e Serie galvanica dei metalli in acqua di mare, rapporto superficie catodica/anodica, polarizzabilità metallo nobile, conducibilità elettrolitica. Metodi per prevenire/ridurre gli effetti di accoppiamento. Esempi pratici. Corrosione selettiva (intergranulare): sensibilizzazione degli acciai inox austenitici e ferritici. Esempio nelle saldature. Grafitizzazione ghise, dezincificazione ottoni, denichelazioni cupronichel. Tensocorrosione anodica (SCC): accoppiamenti metallo-ambiente conducibili a SCC. Fase di innesco e propagazione. Morfologia del danneggiamento da SCC. Effetti ambientali, effetto elementi di lega, effetto potenziali di lavoro, effetto temperatura. Prove meccaniche KISCC. Possibili rimedi. Casi reali di tensocorrosione nell'industria chimica e petrolchimica. Infragilimento da idrogeno a bassa (LTHE) e alta temperatura (HTHE). Meccanismi di infragilimento: decarburazione, blistering, HE, SSCC, HIC, rottura differita. Assorbimento idrogeno: electroplating, decapaggio acido, corrosione, saldatura ecc. Effetto struttura cristallina e livello resistenziale dell'acciaio. Perdita di resistenza meccanica e duttilità. Prove di sensibilizzazione a SCC a carico costante e deformazione costante. Prove Slow Strain Rate (SSRT). Rimedi: desorbimento termico. Casi di studio SCC/HE. Corrosione microbiologica (MIC). Effetto corrosivo per sviluppo di biofilm di funghi, batteri, alghe, muffe e macroorganismi. Batteri aerobici e anaerobici. Batteri solfato riduttori (SRB, meccanismo e caratteristiche dei danneggiamenti. Solfobatteri e ciclo dello zolfo. Tiobacilli ossidanti, nitrificanti. Biocidi ossidanti e non ossidanti. Modalità di trattamento e controllo dei circuiti di raffreddamento industriali. Esempi reali di corrosione microbiologica su impianto trattamento reflui. Corrosione-erosione, cavitazione e fretting. Meccanismi di danneggiamento. Sforzo critico di taglio superficiale e velocità critica. Confronto tra resistenza delle patine nobili e dei film di passività. Esempi di danneggiamento su scambiatori di calore in ottoni all'alluminio e lega cupronichel 90/10. Danneggiamento per cavitazione. Meccanismo e resistenza relativa dei materiali. Corrosione filiforme sotto pitture.
 7. **Corrosione in ambienti naturali:** corrosione atmosferica. Fattori influenzanti: tempo di bagnamento e inquinanti (SO_x, NO_x, cloruri). Resistenza dei principali metalli e leghe: acciai al carbonio e Cor-Ten, rame e sue leghe, zinco, alluminio, acciai inox. Corrosione calcestruzzo armato, corrosione filiforme pitture. Corrosione nelle acque dolci e di mare. Equilibrio calco-carbonico. Indice di Langelier, acque aggressive e incrostanti.
 8. **Metodi di protezione:** Protezione catodica. Principi di funzionamento e potenziale di protezione per strutture in acciaio al carbonio, rame, acciai inox. Effetti di sovrapprotezione. Protezione per correnti impresse e con anodi sacrificali. Schemi di impianto. Curva di attenuazione del potenziale su tubazioni interrate. Corrosione per correnti vaganti. Effetti di interferenza elettrica con impianti di protezione. Protezione anodica. Modalità di protezione e difficoltà impiantistiche. Inibitori di corrosione. Caratteristiche generali, meccanismo di funzionamento e corrette modalità di dosaggio: inibitori anodici ossidanti e non, inibitori catodici per ambienti acidi, neutri o debolmente alcalini, inibitori filmanti e di adsorbimento. Protezione con strati ricoprenti metallici, ceramici, polimerici. Ricoprimenti metallici spessi e sottili: deposizione galvanica, electroless e per immersione. Depositi anodici o catodici rispetto al substrato metallico. Depositi multistrato. Protezione con pitture. Strati di conversione: fosfatazione, cromatazione



UNIVERSITÀ DI PISA

esavalente e trivalente, anodizzazione alluminio. Test su ricoprimenti con camera a nebbia salina.

9. Corrosione nell'industria Chimica e Petrochimica: corrosione da CO₂, H₂S e ambienti CO/H₂S. Corrosione da acidi naftenici
10. **Corrosione a secco**. Meccanismo di formazione e accrescimento dello strato d'ossido. Crescita lineare e logaritmica. Indice di Pilling-Bedworth. Teoria di Wagner. Ossidi protettivi e non protettivi. Resistenza all'ossidazione acciai al carbonio e leghe per alte temperature.

Bibliografia e materiale didattico

Pietro Pedferri: "Corrosione e Protezione dei materiali metallici", Ed. Polipress, Milano 2007 (2 volumi)

Dispense e materiale didattico su piattaforma e-learning

Modalità d'esame

Il Corso prevede il superamento di una prova orale.

Ultimo aggiornamento 31/07/2022 09:00