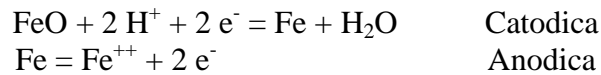
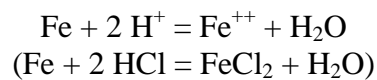


2.6 Fenomeno Elettrochimico

Il processo di decapaggio è di tipo elettrochimico, può essere rappresentato mediante una reazione anodica ed una catodica:



Che globalmente ci forniscono la reazione:



Attraverso una misura di polarizzazione potenziodinamica, possiamo tracciare le rette di Tafel: le rette rappresentative di tali reazioni elettrochimiche, la cui intersezione ci fornisce il punto cui corrispondono il potenziale e la densità di corrente di corrosione.

Supponendo che l'ossido sia costituito solo da FeO, la reazione catodica avrà un potenziale standard funzione del pH:



La reazione anodica avrà invece un potenziale standard funzione della concentrazione del Fe⁺⁺ presente in soluzione:



Dall'intersezione delle rette di Tafel con le orizzontali passanti per questi potenziali standard si ottengono le densità di corrente di scambio i_0 . Tutti questi parametri sono mostrati nella seguente figura:

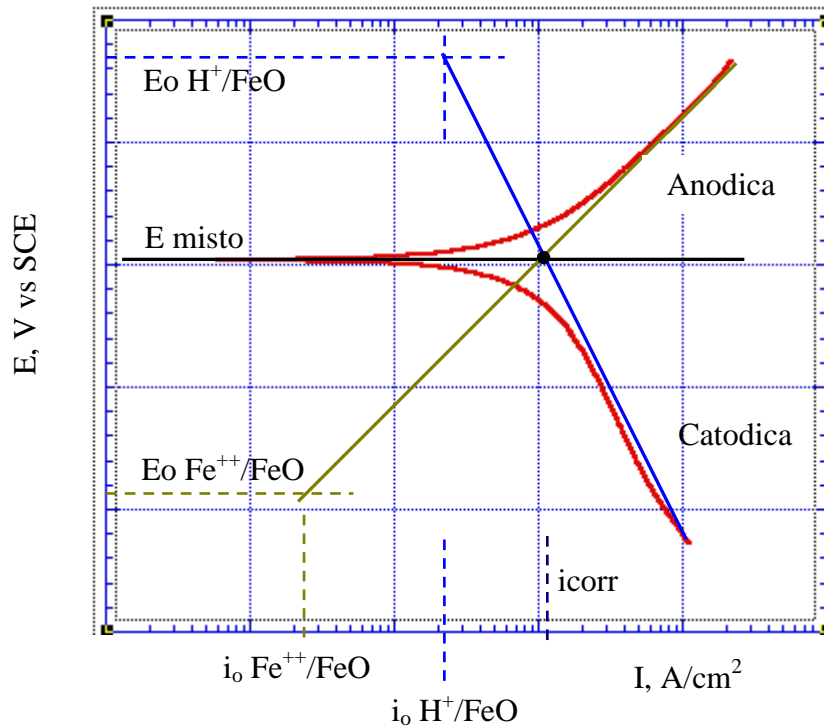


Fig.5.6: Rette Tafel, E misto, I corrosione

Il primo effetto tangibile del decapaggio è l'aumento della concentrazione di Fe²⁺ in soluzione, questo ci porta ad ottenere una reazione anodica rappresentata da una curva traslata verso il basso, poiché la curva catodica resta praticamente la stessa, otteniamo una diminuzione del potenziale Emisto ed un aumento della densità di corrente di corrosione e della densità di corrente di scambio del processo anodico.

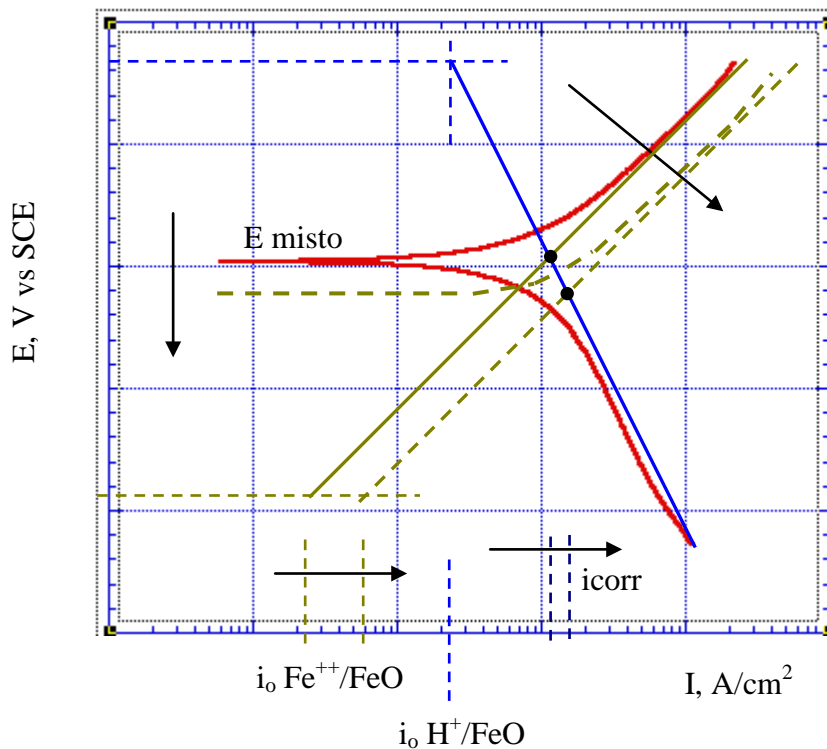


Fig.5.7: Rette Tafel, E misto, I corrosione

Quando lo strato di ossido sta completamente dissolvendosi, comincia ad affiorare la superficie dell'acciaio decapato. La curva catodica trasla verso l'alto, ora il Potenziale Emisto cresce, così come continuano ad aumentare le densità di correnti di corrosione e di scambio.

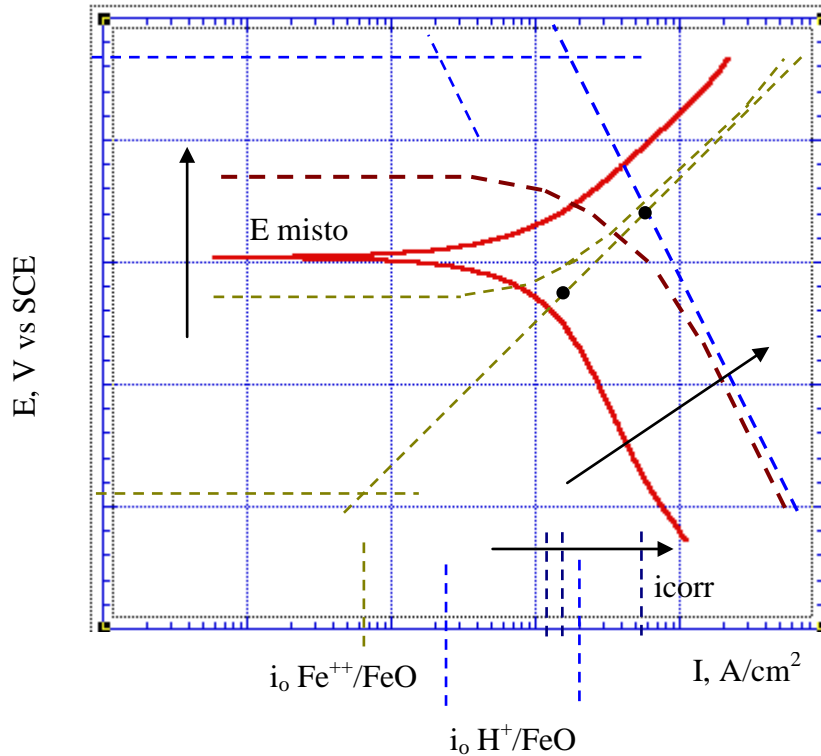


Fig.5.8: Rette Tafel, E misto, I corrosione

Una volta terminato il processo di decapaggio, continua il passaggio in soluzione di ioni Fe^{++} provenienti dalla superficie lucida dell'acciaio, la qual cosa comporta un ulteriore abbassamento della caratteristica anodica, con conseguente calo del potenziale Emisto, ed un aumento ulteriore della densità di corrente. Possiamo quindi affermare che all'aumentare della concentrazione del Fe^{++} in soluzione, dovuto al distacco dell'ossido prima e dell'acciaio puro a decapaggio avvenuto poi, il potenziale di equilibrio tende a diminuire mentre cresce il valore della densità di corrente e quindi la velocità del processo di decapaggio. Come vedremo questo tipo di andamento viene mostrato chiaramente dalle misure di potenziale a circuito aperto (OCP) sui campioni ossidati di cui si riporta di seguito un esempio dimostrativo in Fig. 2.4:

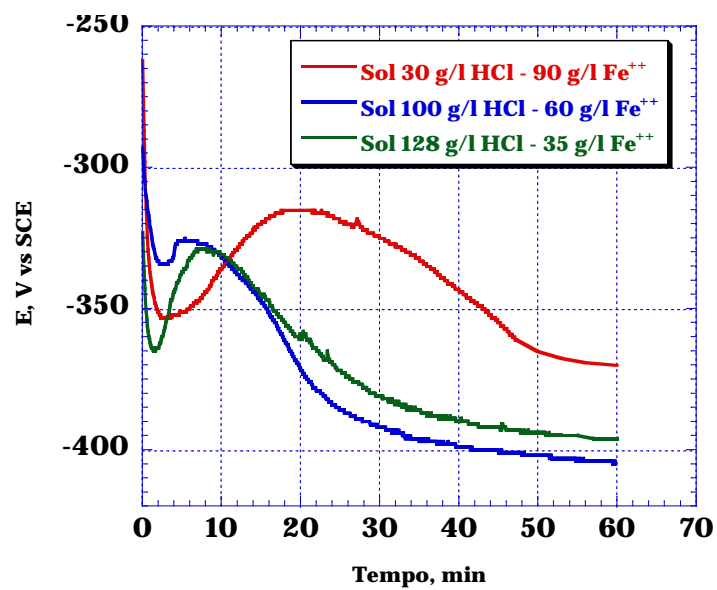


Fig. 2.4–Misure di OCP per campioni ossidati immersi nelle soluzioni di riferimento.

3.3.2 Influenza dell'aria, della temperatura e dell'agitazione del bagno

Per valutare l'effetto dell'aria nei bagni di decapaggio, sono stati utilizzati dei campioni di acciaio lucidati immersi nella soluzione di solo HCl 1M.

In Fig.3.48 si riporta la curva caratteristica del processo anodico in assenza ("I Prova deaerata") ed in presenza di aria ("IV-A Prova aerata")

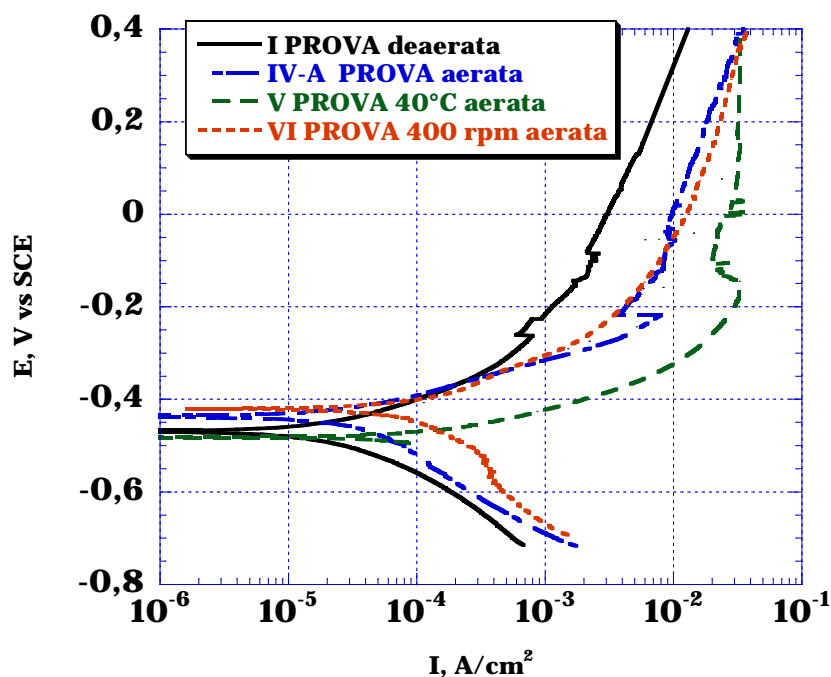


Fig. 3.48 –Misura di Polarizzazione per Campioni A lucidati in soluzione deaerata, aerata, riscaldata e agitata.

Dal confronto con la curva ottenuta in assenza di O₂, risulta evidente l'aumento della corrente di corrosione e quindi della velocità di rimozione dell'ossido nel caso di bagno saturo di aria (pari ad almeno un ordine di grandezza). Risulta pertanto chiaro che operare con vasche in cui si insuffla dell'aria comporta un più rapido processo di decapaggio con velocità di distacco dell'ossido notevolmente più elevate.

Per valutare l'effetto della temperatura sul decapaggio è stata utilizzata una soluzione di acido riscaldata alla temperatura $T=40^{\circ}\text{C}$. Si osserva in questo caso un aumento della velocità di corrosione a conferma del fatto che la cinetica di reazione viene incrementata all'aumentare della temperatura ("V Prova 40°C aerata").

In ultima analisi è stata effettuata una prova utilizzando una soluzione posta in agitazione mediante un agitatore magnetico alla velocità di 400 rpm e iniettando aria ("VI Prova 400 rpm aerata"); si osserva in tal caso un aumento della velocità di dissoluzione rispetto alla sola soluzione aerata, indice di un positivo effetto dell'agitazione/erosione sul processo di decapaggio.

3.3.3 Influenza del Fe⁺⁺ in soluzione

Per chiarire quale sia l'effettiva influenza del Fe⁺⁺ nelle soluzioni di decapaggio, sono state riprodotte delle misure di polarizzazione anodica sui campioni di acciaio lucidato. In questo caso le soluzioni sono caratterizzate da un contenuto costante di HCl e da un crescente tenore di Fe⁺⁺ secondo lo schema descritto di seguito:

Tipologia di Campione	Soluzione HCl-Fe ⁺⁺ (g/l)
M1	30-0
M2	30-45
AM3	30-80

I risultati ottenuti sono mostrati nella Fig.3.49 dalla quale si evince che il Fe⁺⁺ in soluzione, ha un influenza non trascurabile sul processo di decapaggio, in quanto si osserva un aumento del potenziale di libera corrosione, dovuto alla presenza crescente del Fe⁺⁺ e un valore più elevato della velocità di corrosione dell'acciaio.

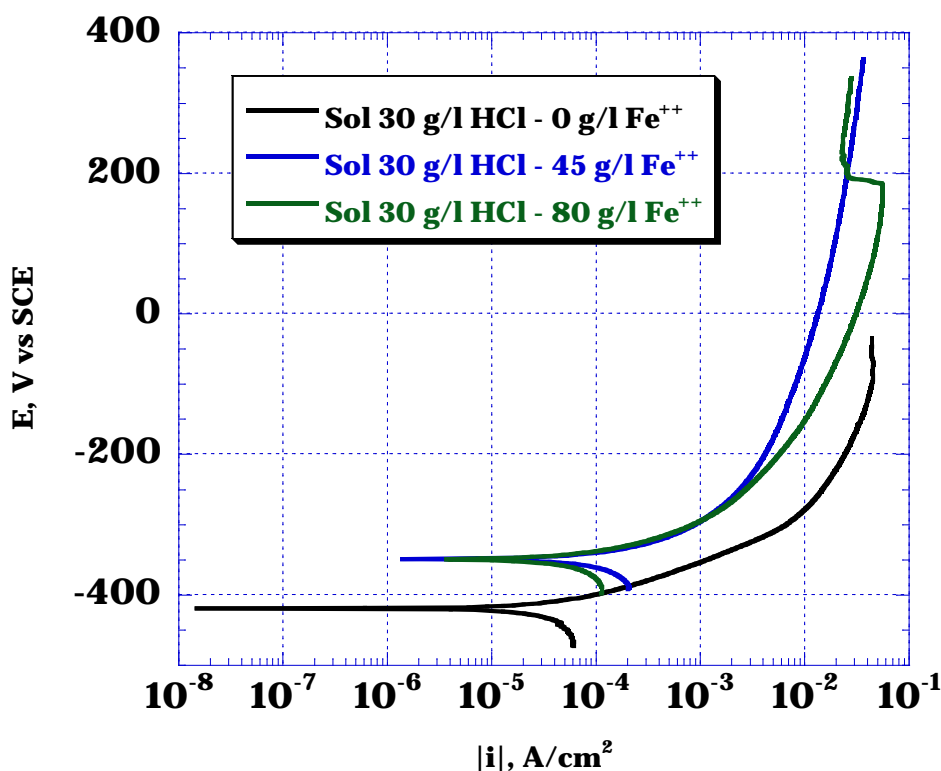


Fig. 3.49- Polarizzazione anodica per il Campione lucidato M1, M2, M3.

Si intuisce, pertanto, che operare con vasche di decapaggio in cui si rileva una quantità nulla di Fe⁺⁺ (caso di vasche appena realizzate), comporta dei tempi di immersione più

elevati, la qual cosa suggerisce di realizzare le nuove vasche mantenendo in esse un minimo contenuto di acido esausto (ricco di ferro).

3.2.3 Influenza del tempo di decapaggio

Una caratteristica degli strati di ossido superficiale è che sono costituiti da strati a differente compattezza, in particolare all'esterno presentano una maggiore densità, per verificare quanto detto andiamo ad effettuare delle misure di polarizzazione catodica sui campioni di tipo A completamente ossidato, la soluzione di prova contiene 128 g/l di HCl e 35 g/l di Fe^{++} .

Le misure sono partite in tre tempi diversi: appena immerso il campione, dopo 15 minuti di decapaggio e dopo 30 minuti, i risultati sono ben evidenti in Fig.3.37: il potenziale di corrosione si abbassa all'aumentare del tempo di immersione e al contempo le correnti limite raggiungono valori sempre più ampi.

Questo può essere spiegato perché gli strati di ossido incontrati in superficie sono sempre meno compatti e resistenti, quindi col passare del tempo si osserva un graduale aumento della velocità di corrosione.

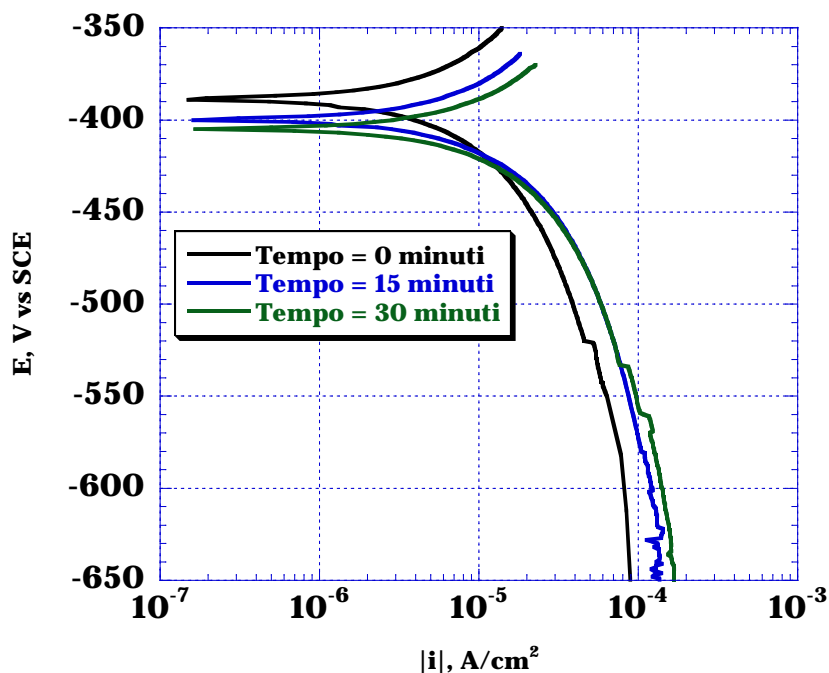


Fig. 3.37: Campione A ossidato in soluzione 128 g/l HCl – 35 g/l Fe^{++} all'aumentare del tempo

3.3.4 Influenza della concentrazione sulla velocità di decapaggio

Mediante opportune metodologie di analisi sperimentali, è possibile misurare le velocità di corrosione dei campioni di acciaio ossidati, appena immersi in soluzione, polarizzando i provini in un intervallo di potenziali ristretto rispetto al potenziale di equilibrio (“*misure di polarizzazione lineare*”). Si osserva in maniera molto chiara come la velocità di corrosione cresca all’aumentare del contenuto di acido in soluzione (Fig. 3.50).

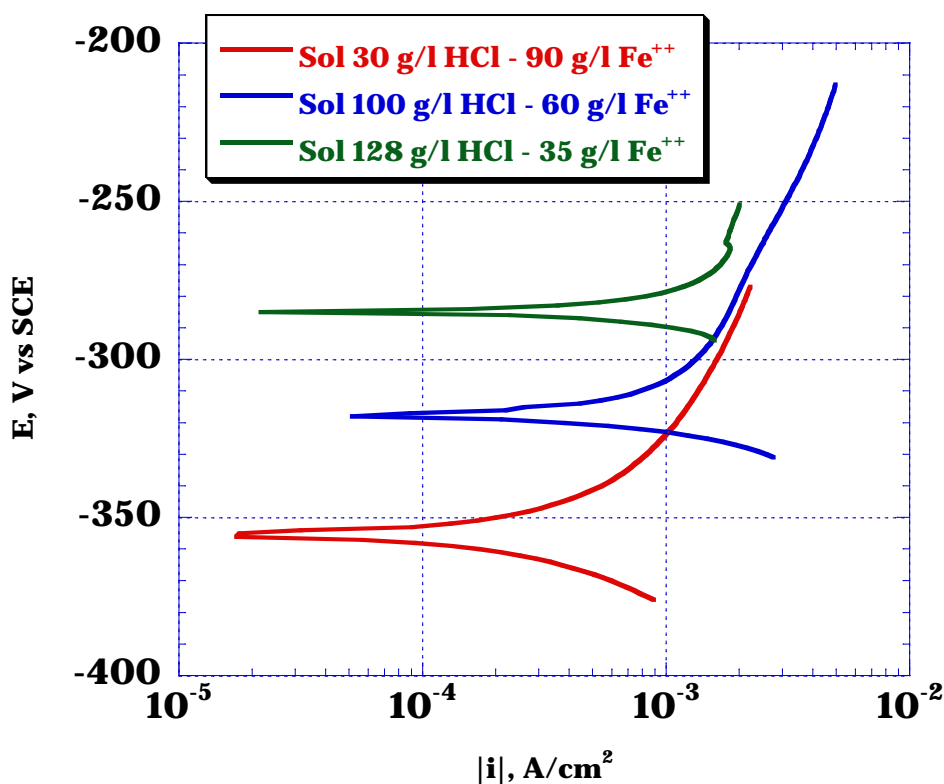


Fig. 3.50 – *Misure di polarizzazione lineare per il Campione A ossidato appena immerso in soluzione, per le 3 soluzioni in esame.*

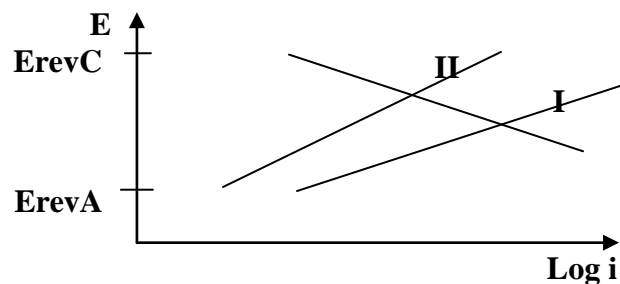
I valori delle densità di corrente di corrosione sono stati misurati mediante il metodo delle rette di Tafel (attraverso l’intersezione delle rette estrapolate in un intervallo di potenziali prossimo ad E_{misto}) e riportati nella seguente tabella (Tab.3.1) insieme alle corrispondenti velocità di corrosione espresse in termini di perdita di spessore:

Inibitori di corrosione

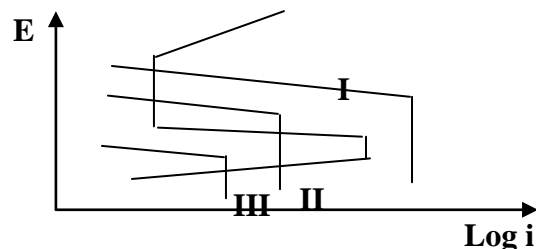
Con “inibitori di corrosione” si indicano quei composti che addizionati in piccolissime concentrazioni alla soluzione, diminuiscono drasticamente la velocità di corrosione del metallo che vi è immerso. La loro azione si può manifestare in due modi: provocando la passivazione del metallo, facendo quindi spostare il valore del potenziale di corrosione verso valori più nobili, oppure aumentando la sovratensione del processo anodico, catodico o di entrambi simultaneamente.

Inibitori anodici

Gli inibitori anodici agiscono nobilitando il potenziale di corrosione e modificando la corrente di corrosione, dalla figura si vede come la curva II, rappresentativa del fenomeno con inibitore anodico, ci fornisce una diminuzione della corrente di scambio del processo anodico e un aumento della pendenza della curva anodica.



Gli inibitori passivanti non agiscono sulla pendenza della curva anodica, fungono invece da agenti depolarizzanti, determinando dei potenziali misti che rientrano nell'intervallo di passività del metallo in esame (curva I). Tipici inibitori passivanti per il ferro sono i cromati. Questi inibitori funzionano solo se presenti sopra una certa quantità, altrimenti possono provocare un aumento della velocità di corrosione (curve II e III).

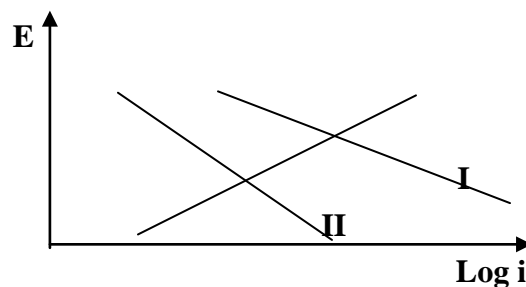


L'azione ossidante dei passivanti si esplica con la massima intensità nei primi attimi di contatto con il metallo, in cui viene fornita la corrente necessaria alla passivazione, una volta raggiunto lo stato di passività il passivante fornirà al metallo la corrente necessaria al mantenimento della passività.

I passivanti sono più efficaci se applicati a tutta la superficie, l'efficacia può essere aumentata utilizzando dei composti alcalini che oltre ad esplicare azione passivante, contribuiscono ad abbassare la corrente di passivazione.

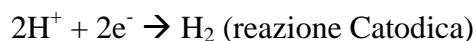
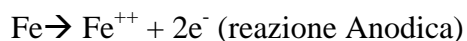
Inibitori Catodici

Agiscono aumentando la sovratensione del processo catodico, spostando quindi il potenziale di corrosione verso valori meno nobili come indicato nella seguente figura,



ove la curva di polarizzazione catodica II si riferisce al caso della presenza di inibitore catodico che determina velocità di corrosione molto minore di quella che si ottiene in assenza di inibitore. Inibitori catodici possono essere considerati i bicarbonato di calcio o zinco che, a causa dell'alcalinità prodotta dal processo catodico, possono precipitare sulle aree catodiche come carbonati insolubili ostacolando la cinetica della reazione catodica, le incrostazioni dei carbonati insolubili risultano protettive anche sulle tubazioni interrate percorse da correnti disperse.

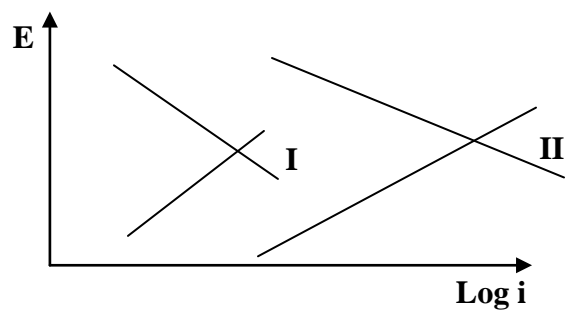
Nel caso in esame si richiede che l'inibitore da utilizzare sia di tipo catodico, infatti, una volta terminato il processo di decapaggio, le semireazioni che mostrano la corrosione del ferro in HCl sono le seguenti:



E si pone la necessità di utilizzare sostanze che, aggiunte al bagno di acido cloridrico, riducano lo sviluppo di H₂ sulla superficie del metallo.

Inibitori di adsorbimento (Misti)

Esplicano la loro azione inibitrice adsorbendosi sulla superficie del metallo, bloccando il funzionamento catodico ed anodico e lasciando il potenziale del metallo pressoché invariato come mostrato in figura.



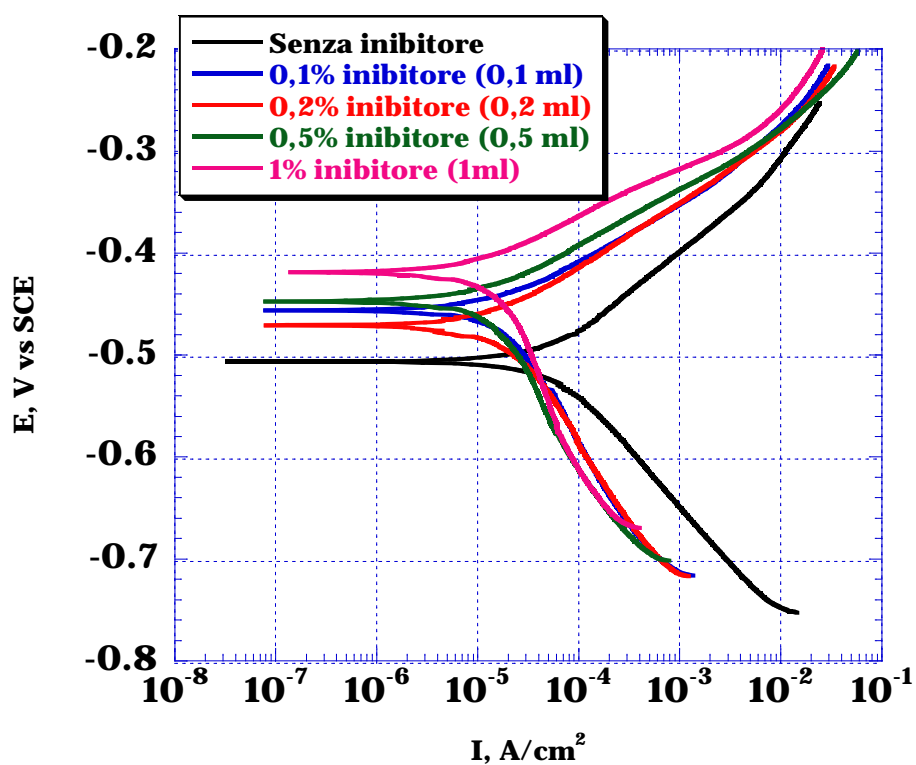


Fig. 3.51: Campione A lucidato con la soluzione 1M di HCl con inibitore Henkel

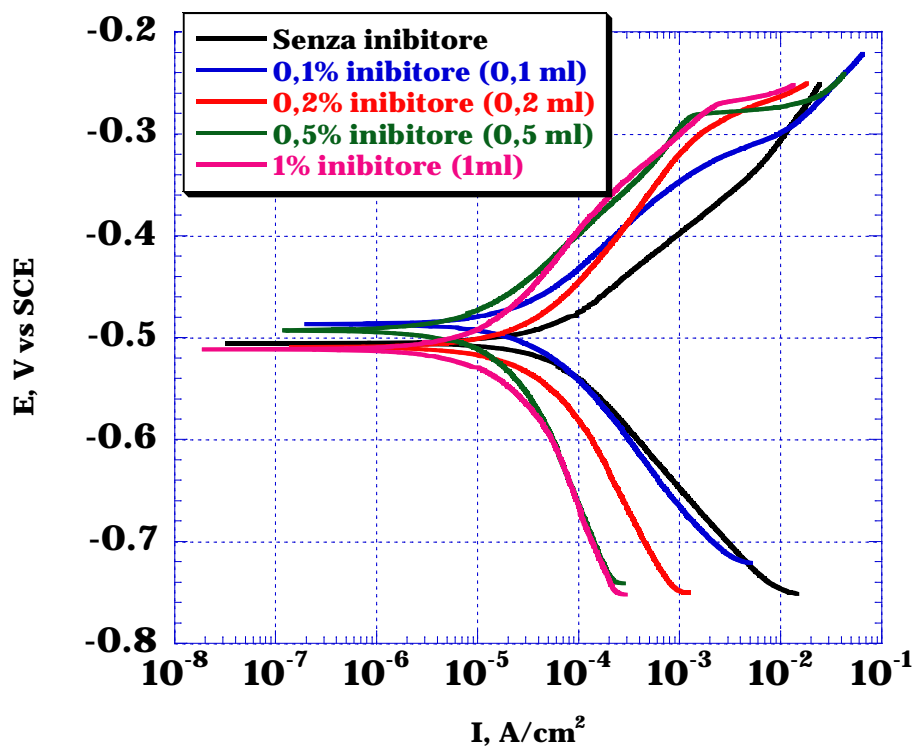


Fig. 3.52: Campione A lucidato con la soluzione 1M di HCl con inibitore Chemin E

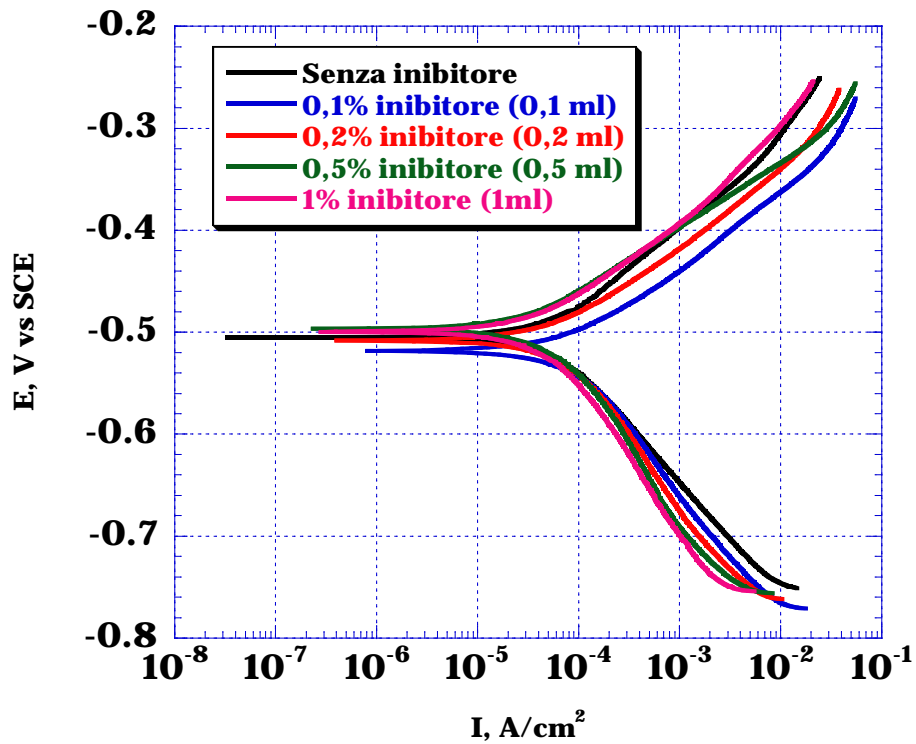


Fig. 3.53: Campione A lucidato con la soluzione 1M di HCl con inibitore Gimeco C

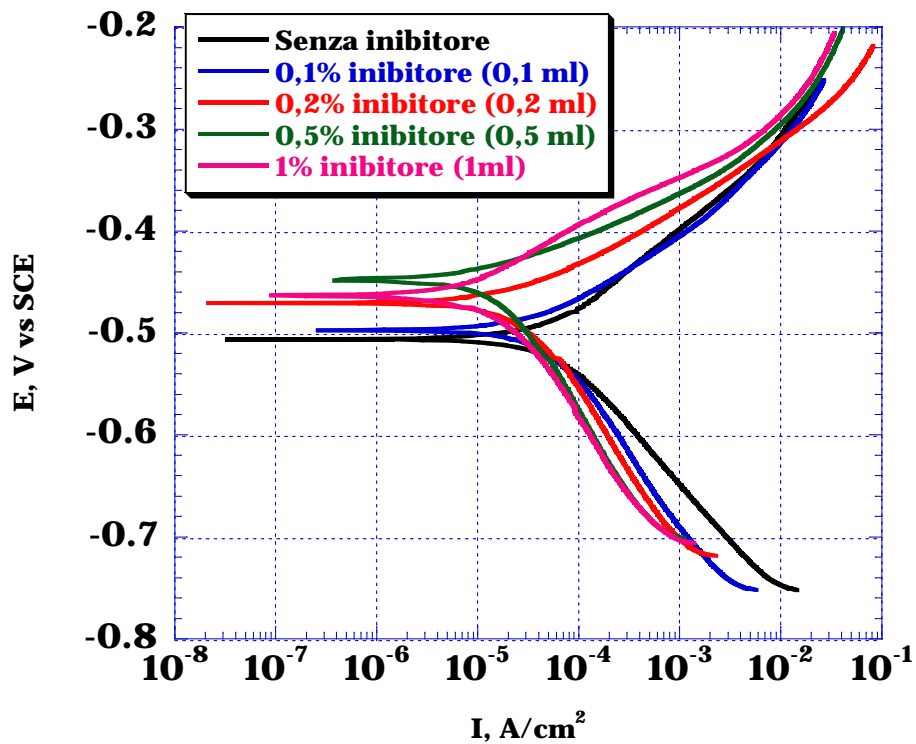


Fig. 3.54: Campione A lucidato con la soluzione 1M di HCl con inibitore Gimeco C3

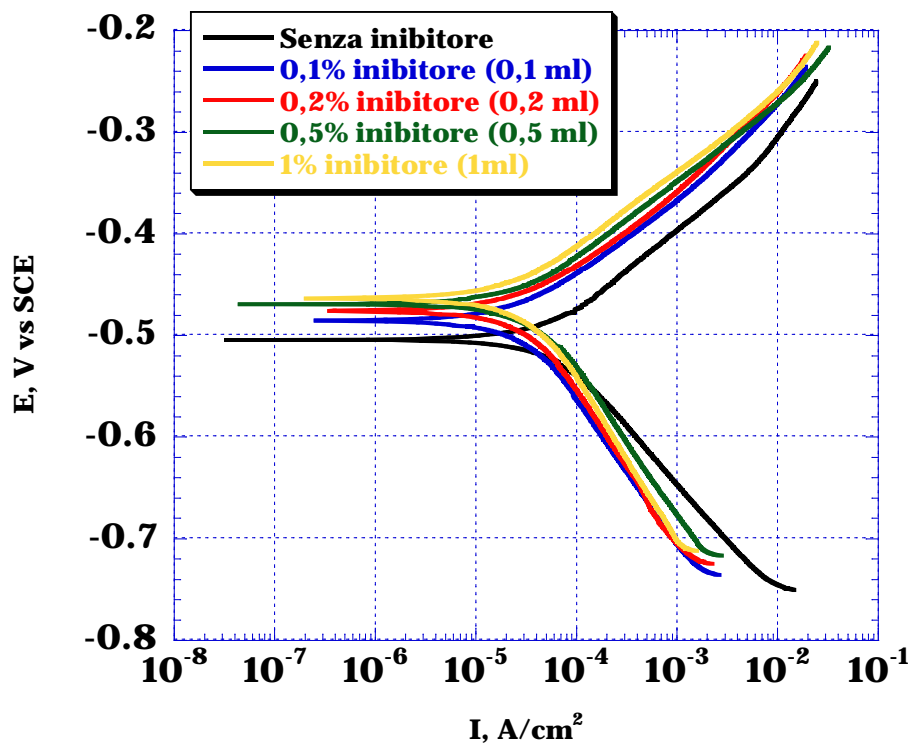


Fig. 2.12- Misure elettrochimiche per i Campioni PA18 ... PA21 con inibitore Leraclen BEF.

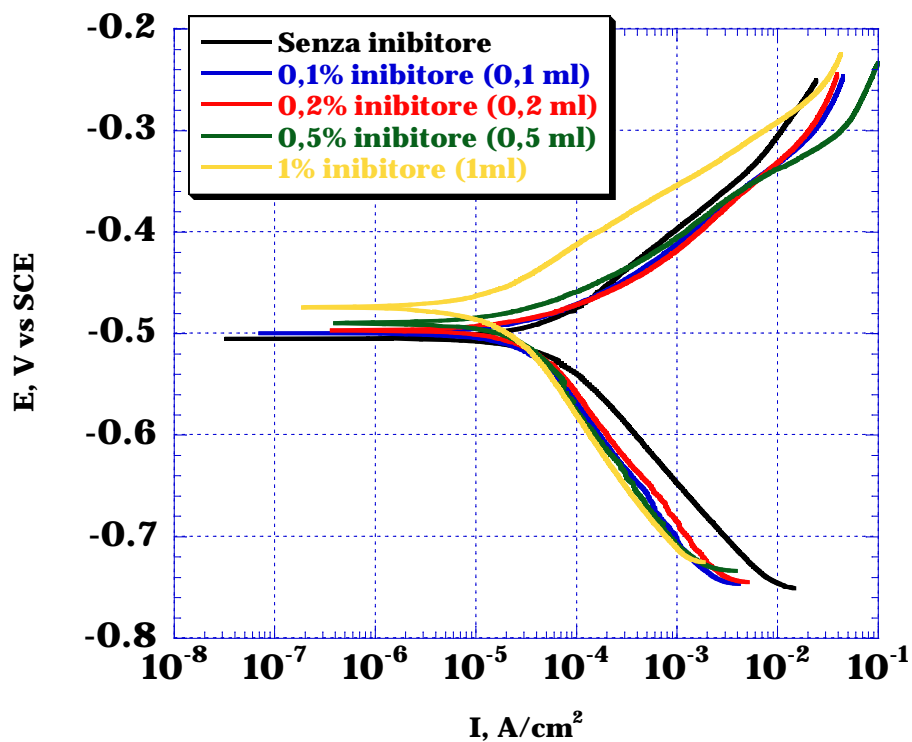


Fig. 2.13 - Misure elettrochimiche per i Campioni PA22 ... PA25 con inibitore Lerapass BD.

Tali prove mostrano come tutti gli inibitori testati in laboratorio hanno dato luogo ad una sensibile riduzione della velocità di corrosione dei campioni di acciaio in soluzione. In Tab. 3.1 si riportano i valori numerici delle densità di corrente di corrosione (I_{corr}), estrapolati con il metodo delle rette di Tafel; si riporta inoltre la riduzione percentuale della velocità di decapaggio rispetto al campione immerso in una soluzione priva di inibitore.

Inibitore usato	Composizione % (vol)	I corrosione A/cm ²	% Riduzione I corr
Senza inibitore		5.66×10^{-5}	
<i>Henkel</i>	0.1 %	1.85×10^{-5}	68%
<i>Henkel</i>	0.2 %	1.85×10^{-5}	68%
<i>Henkel</i>	0.5 %	1.35×10^{-5}	77%
<i>Henkel</i>	1.0 %	1.35×10^{-5}	77%
<i>Chemin E</i>	0.1 %	2.76×10^{-5}	52%
<i>Chemin E</i>	0.2 %	3.10×10^{-5}	50%
<i>Chemin E</i>	0.5 %	1.35×10^{-5}	77%
<i>Chemin E</i>	1.0 %	1.30×10^{-5}	78%
<i>Gimeco C</i>	0.1 %	5.8×10^{-5}	0%
<i>Gimeco C</i>	0.2 %	5.65×10^{-5}	0%
<i>Gimeco C</i>	0.5 %	2.90×10^{-5}	49%
<i>Gimeco C</i>	1.0 %	2.90×10^{-5}	49%
<i>Gimeco C3</i>	0.1 %	5.0×10^{-5}	12%
<i>Gimeco C3</i>	0.2 %	3.10×10^{-5}	46%
<i>Gimeco C3</i>	0.5 %	1.47×10^{-5}	75%
<i>Gimeco C3</i>	1.0 %	1.12×10^{-5}	81%
<i>Leraclen BEF</i>	0.1 %	3.0×10^{-5}	47%
<i>Leraclen BEF</i>	0.2 %	2.65×10^{-5}	53%
<i>Leraclen BEF</i>	0.5 %	2.70×10^{-5}	53%
<i>Leraclen BEF</i>	1.0 %	2.35×10^{-5}	59%
<i>Lerapass BD</i>	0.1 %	3.45×10^{-5}	40%
<i>Lerapass BD</i>	0.2 %	3.45×10^{-5}	40%
<i>Lerapass BD</i>	0.5 %	2.80×10^{-5}	51%
<i>Lerapass BD</i>	1.0 %	1.60×10^{-5}	72%

Tab.2.1-Velocità di corrosione e riduzione percentuale in presenza di inibitori.

Conclusioni inibitori

Tutti gli inibitori hanno influenzato la velocità di corrosione dei campioni di acciaio, si riesce a distinguere tre tipologie di effetti: (i) inibitore anodico (es. Gimeco C), (ii) inibitore catodico (es. Lerapass BD), (iii) inibitore misto (es. Henkel), a seconda che le correnti di corrosione e quindi le velocità di corrosione subiscano una riduzione sul solo ramo anodico, sul solo ramo catodico o su entrambi. Poiché siamo interessati a conservare una elevata velocità di decapaggio dell'ossido, una minore velocità di corrosione dell'acciaio puro e un basso sviluppo di idrogeno, siamo orientati verso l'utilizzo di inibitori a comportamento catodico.