
ATTI ACCADEMIA NAZIONALE DEI LINCEI
CLASSE SCIENZE FISICHE MATEMATICHE NATURALI

RENDICONTI

PIER LUIGI BONORA, MARTA BASSOLI, GIAN PIERO
PONZANO

**Influenza della concentrazione ionica, delle condizioni
fluidodinamiche, dell'aerazione sulla velocità di
corrosione del rame in acqua di mare sintetica**

*Atti della Accademia Nazionale dei Lincei. Classe di Scienze Fisiche,
Matematiche e Naturali. Rendiconti, Serie 8, Vol. 58 (1975), n.1, p. 37–43.*
Accademia Nazionale dei Lincei

http://www.bdim.eu/item?id=RLINA_1975_8_58_1_37_0

L'utilizzo e la stampa di questo documento digitale è consentito liberamente per motivi di ricerca e studio. Non è consentito l'utilizzo dello stesso per motivi commerciali. Tutte le copie di questo documento devono riportare questo avvertimento.

*Articolo digitalizzato nel quadro del programma
bdim (Biblioteca Digitale Italiana di Matematica)
SIMAI & UMI*

<http://www.bdim.eu/>

Chimica. — *Influenza della concentrazione ionica, delle condizioni fluidodinamiche, dell'aerazione sulla velocità di corrosione del rame in acqua di mare sintetica.* Nota di PIER LUIGI BONORA^(*), MARTA BASOLI^(*) e GIAN PIERO PONZANO^(*), presentata^(**) dal Socio G. B. BONINO.

SUMMARY. — The electrochemical behaviour of copper in sea water has been studied at 25 °C as a function of the contribution of dissolved oxygen, of the fluidodynamic conditions, of the Cl⁻ ions concentration.

The results of the measurements of stationary corrosion potential, of anodic and cathodic potentiodynamic polarizations, of the "polarization resistance" (R_p), are discussed.

A critical analysis of the reliability and reproductivity of the R_p data is presented.

The oxygen seems to act more as a cathodic depolarizer than as a passivating agent.

The fluidodynamic conditions influence the dissolution rate.

The electrochemical behaviour of copper in synthetic sea water is very similar to the one presented in NaCl solution of the same concentration.

Sono stati resi noti recentemente gli equilibri che possono instaurarsi nel sistema rame/acqua di mare ed i relativi diagrammi potenziale/pH ottenuti alla temperatura di 25 °C in presenza di alcuni sali aggiunti [1].

Tenendo costante il parametro temperatura ci siamo proposti di correlare l'andamento di alcuni parametri elettrochimici quali il potenziale stazionario di corrosione, la « resistenza di polarizzazione », l'intensità di corrente critica di pseudo-passivazione, e il valore di potenziale al quale interviene la passivazione, corretto per l'effetto della caduta ohmica, con le variazioni delle altre condizioni sperimentali (concentrazione e natura delle specie ioniche presenti, condizioni fluido-dinamiche e aerazione).

Lo studio qui presentato, analogamente ad altri comparsi anche recentemente, non tiene conto della corrosione biologica, fattore primario che condiziona il comportamento dei metalli, e che pertanto rende discutibile il confronto tra l'acqua di mare sintetica e l'ambiente marino.

PARTE SPERIMENTALE

Il metallo impiegato era rame elettrolitico tipo D.H.P. di purezza pari a 99,9 % col quale sono stati costruiti elettrodi di forma cilindrica, inglobati in resina epossidica, lasciando esposta una sezione circolare di 1 cm². Le soluzioni impiegate sono state preparate con sali puri per analisi e acqua deionizzata di resistenza $R = 10^7 \Omega \cdot \text{cm}$. La cella elettrochimica era del tipo a tre elettrodi, costruita secondo le norme ASTM, rivestita di vernice nera per evitare reazioni fotoelettrochimiche collaterali. Le misure elettrochimiche

(*) Centro Studi di Chimica e Chimico Fisica Applicata alle caratteristiche di Impiego dei Materiali del C.N.R. — P.le Kennedy, Fiera del Mare — Pad. D. — Genova.

(**) Nella seduta dell'11 gennaio 1975.

sono state effettuate mediante apparecchiatura Amel tipo Metalloscan, costituita da potenziostato-galvanostato programmabile per polarizzazioni potenziostato- ed intensio-dinamiche, elettrometro, registratore potenziometrico con adattatore per misure di corrente. La caduta ohmica è stata misurata con il metodo della interruzione rapida e periodica del circuito di controlettrodo [2]. I risultati sperimentali sono la media di almeno tre determinazioni; i limiti di riproducibilità, dipendenti dal tipo di parametro studiato, sono discussi caso per caso.

RISULTATI

Sono state eseguite le curve di polarizzazione potenziodinamiche anodiche e catodiche in soluzioni contenenti diverse concentrazioni di NaCl (dal 2 al 4 %) in ambiente aerato e disaerato con o senza agitazione (la disaerazione è stata ottenuta mediante gorgogliamento di azoto U.P.P. per 24 ore e l'agitazione, costante, è stata ottenuta mediante agitatore magnetico).

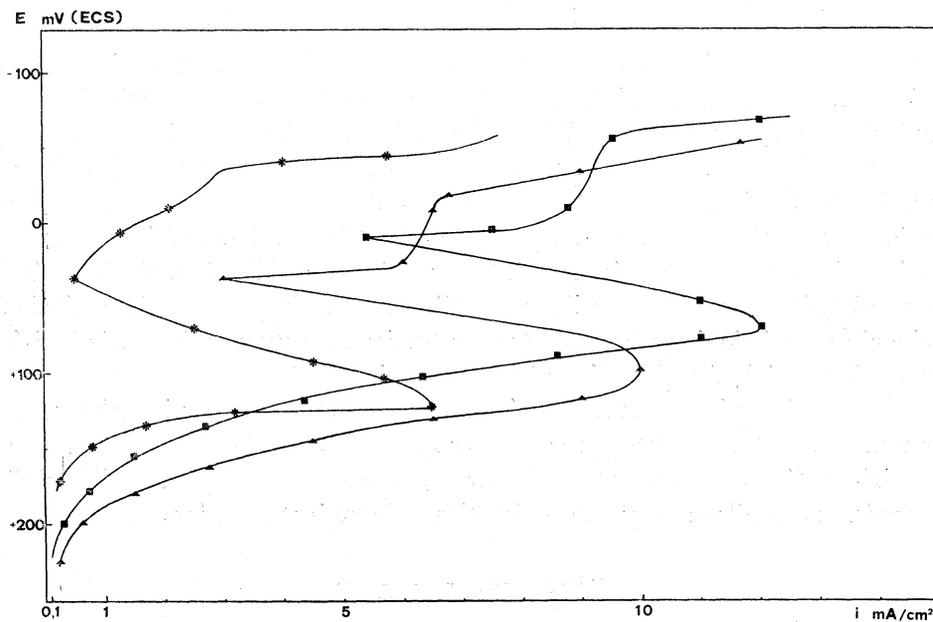


Fig. 1. - Curve di polarizzazione potenziodinamiche anodiche sul rame in soluzione a 25 °C aerate: ▲ sol. NaCl 3% agitata; * sol. NaCl 3% non agitata; ■ sol. NaCl 3% + 0,212 g/l NaHCO₃ agitata.

A titolo di esempio presentiamo in fig. 1 le curve anodiche relative a soluzioni aerate di NaCl 3%, agitate e non agitate, e quelle relative all'aggiunta, a parità di ogni altra condizione, di 0,212 g/l di NaHCO₃.

Sono state inoltre eseguite le curve di polarizzazione potenziodinamiche anodiche e catodiche, in condizioni aerate, agitate e non agitate in una soluzione contenente 25,872 g/l di NaCl, a cui è stato aggiunto di volta in

volta ciascuno dei sali nelle concentrazioni indicate nella Tabella I [3] e [4]. La velocità di scansione del potenziale (300 mV/ora) è stata scelta perché è la massima tra quelle che consentono un confronto attendibile con le condizioni potenziostatiche stazionarie.

TABELLA I

Composizione di acqua di mare sintetica con salinità 3,8 ‰.

NaCl	MgCl ₂	Na ₂ SO ₄	CaCl ₂	KCl	NaHCO ₃	KBr	H ₃ BO ₃	SrCl ₂	NaF
25.872	5.489	4.317	1.214	0.732	0.212	0.106	0.029	0.026	0.003

I dati salienti relativi a queste soluzioni sono riportati nelle successive Tabelle. La fig. 2 riporta gli andamenti dei valori di potenziale stazionario di corrosione rilevati in funzione della concentrazione di NaCl, dell'agitazione e della aerazione. Ogni valore riportato è la media di tre determinazioni che differivano tra loro di non più di 15 mV: valori di potenziale stazionario, variabili entro limiti molto più ristretti sono stati ottenuti con elettrodi prepolarizzati a -1000mV E.C.S. effettuando le misure ad equilibrio instaurato. In questa maniera, in analogia con quanto esposto in un precedente lavoro sul comportamento anodico del rame in soluzione alcalina, si ottiene la riduzione dei prodotti ossidati formati all'aria e la riorganizzazione ex novo dell'interfaccia nell'elettrolita stesso [5]. Si realizzano però condizioni non confrontabili su scala operativa. Per le stesse soluzioni indicate nella fig. 2, la Tabella II riporta i valori di resistenza di polarizzazione e i valori di correnti critiche di passivazione rilevati dalle curve di polarizzazione anodica.

Fig. 2. - Andamento dei potenziali stazionari in funzione della concentrazione di NaCl a 25 °C: ○ sol. agitata aerata; □ sol. non agitata aerata; ● sol. agitata disaerata; ■ sol. non agitata disaerata.

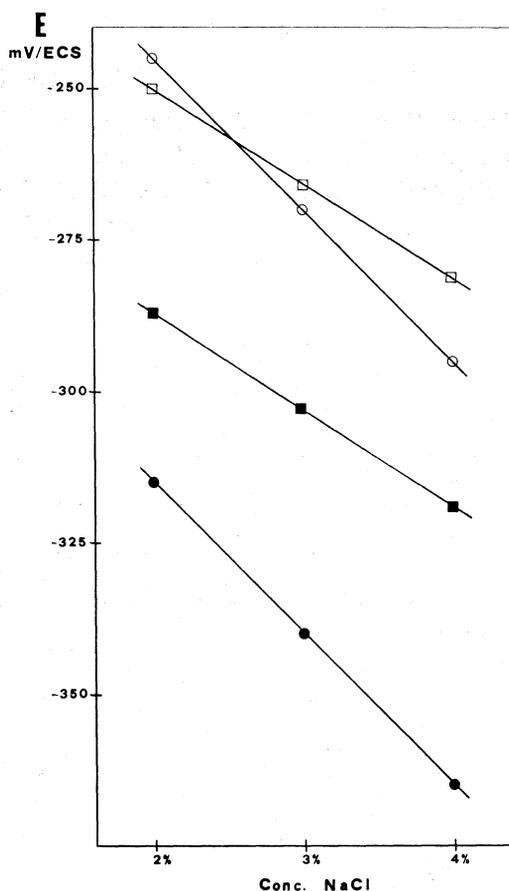


TABELLA II

Valori di resistenza di polarizzazione catodica (R_{p_c}) e anodica (R_{p_a}) e di corrente critica di passivazione (i_{crit}) in funzione dell'agitazione, dell'aerazione e della concentrazione in soluzione di NaCl.

Soluzione	Disaerata						Aerata					
	Non agitata			Agitata			Non agitata			Agitata		
	R_{p_c} K Ω	R_{p_a} K Ω	i_{crit} mA/cm ²	R_{p_c} K Ω	R_{p_a} K Ω	i_{crit} mA/cm ²	R_{p_c} K Ω	R_{p_a} K Ω	i_{crit} mA/cm ²	R_{p_c} K Ω	R_{p_a} K Ω	i_{crit} mA/cm ²
NaCl 2%	33	30	5,5	20	13	11	15	11	4,75	2,3	1,7	10
NaCl 3%	35	26	7,4	17	16	17	10	9	6,50	1,6	1,4	12
NaCl 4%	53	37	9,0	34	22	22	9	7	8,25	2,1	1,6	18,5

TABELLA III

Valori di potenziali di corrosione (E_c), di resistenza di polarizzazione catodica (R_{p_c}) e anodica (R_{p_a}) e di corrente critica di passivazione (i_{crit}) in funzione dell'agitazione in soluzioni aerate di NaCl (25,872 g/l) e in presenza di alcuni sali aggiunti.

Sale aggiunto	Soluzione Aerata							
	Agitata				Non agitata			
	E_c mV/ECS	R_{p_c} K Ω	R_{p_a} K Ω	i_{crit} mA/cm ²	E_c mV/ECS	R_{p_c} K Ω	R_{p_a} K Ω	i_{crit} mA/cm ²
-	- 245	1,9	1,6	10	- 253	15	12	5,5
MgCl ₂	- 259	1,7	1,0	10	- 265	9,5	11	6,8
CaCl ₂	- 262	1,5	1,5	8	- 264	15	14	5
KCl	- 248	2,0	1,0	8	- 257	11,5	10,5	5
SrCl ₂	- 275	1,6	1,4	13	- 266	14	10,5	6
NaHCO ₃	- 273	2,2	1,7	13	- 263	7	6	5,5
NaF	- 271	2,2	1,7	11,5	- 260	12	10	6
Na ₂ SO ₄	- 252	1,4	1,4	9,4	- 250	12	11	5
KBr	- 249	1,6	1,0	9	- 262	10	10	5
H ₃ BO ₃	- 271	2,2	2,0	11,5	- 251	6,5	7	5,5

Tenendo conto della natura dell'elettrodo in esame il metodo di misura delle resistenze di polarizzazione anodica e catodica è stato quello potenziostatico stazionario ($\Delta V = \pm 10$ mV rispetto al potenziale di libera corrosione) [6]. I valori di corrente sono stati rilevati dopo che essi si mantenevano stabili per un intervallo di tempo predeterminato e costante. Le curve di polarizzazione catodiche non presentano particolare interesse dal punto di vista del presente lavoro e non sono pertanto riportate.

Nella Tabella III sono riportati i dati relativi alle soluzioni contenenti NaCl in coppia con ognuno dei sali indicati in Tabella I in condizioni agitate e non agitate; essi sono: il potenziale stazionario di elettrodo, la resistenza di polarizzazione, la corrente critica di polarizzazione.

Non sono stati rilevati i valori di corrente limite di trasporto di massa, perché le condizioni fluidodinamiche sono solo qualitativamente differenziabili.

DISCUSSIONE

In una soluzione contenente ioni cloro, il rame si comporta come un elettrodo del tipo $\text{Cu}/\text{CuCl}/\text{Cl}^-$, e pertanto il prodotto di solubilità $[\text{Cu}^+][\text{Cl}^-]$ ha un ruolo importante nella definizione del potenziale misto di elettrodo; questo ultimo tende infatti a valori sempre più catodici all'aumentare della concentrazione degli ioni cloro.

È noto [7] inoltre che in soluzioni clorurate la dissoluzione anodica del rame è sotto controllo di diffusione piuttosto che di attivazione, avendo, come stadio determinante della velocità, il trasporto del complesso CuCl_2^- dall'interfaccia alla soluzione: le condizioni fluidodinamiche contribuiscono pertanto alla definizione del potenziale di elettrodo. I dati presentati in fig. 2 sono in accordo con quanto sopra esposto. Se si considerano infatti gli andamenti dei potenziali stazionari in funzione della concentrazione di NaCl, possiamo notare che le rette di interpolazione dei dati ottenuti in soluzioni agitate hanno una pendenza sensibilmente maggiore rispetto a quelle ottenute in condizioni statiche indipendentemente dalla loro collocazione nel campo dei potenziali; la collocazione delle rette è conseguenza dell'intervento di altri meccanismi che esamineremo più avanti.

Da quanto sopra detto si può dedurre che, per effetto dell'agitazione, viene diminuita la concentrazione del complesso $(\text{CuCl}_2)^-$ all'interfase (la cui formazione è ovviamente favorita dall'aumento della concentrazione di Cl^-); ne consegue uno spostamento dell'equilibrio nel senso della dissoluzione ed una denobilitazione del potenziale d'elettrodo.

Questo effetto si avverte maggiormente in soluzione disaerata; in questo ambiente infatti la formazione del Cu_2O , possibile in soluzione aerata, non è termodinamicamente ammessa, e perciò il potenziale dell'elettrodo dipende solo dalla formazione e dal trasporto del complesso $(\text{CuCl}_2)^-$.

È noto inoltre che l'ossigeno disciolto agisce da depolarizzante catodico e perciò da stimolante del processo corrosivo: anche in questo caso sono le

condizioni idrodinamiche che determinano l'andamento della diffusione e la dipendenza del potenziale dell'elettrodo dalla cinetica del processo elettrochimico. Infatti una ulteriore analisi della fig. 2 ci mostra che in condizioni aerate i potenziali misti sono tutti raggruppati in una fascia molto ristretta di valori, relativamente nobili, dimostrando l'effetto preponderante della presenza di ossigeno sul comportamento elettrochimico del rame, sia come depolarizzante catodico che come responsabile della formazione degli strati di ossidi protettivi.

L'andamento dei potenziali di corrosione, dall'atto dell'immersione dell'elettrodo nella soluzione sino al raggiungimento del valore stazionario, conferma quanto sopra esposto: infatti le condizioni stazionarie erano ottenute più rapidamente in soluzioni aerate ed agitate, ed in ogni caso i valori iniziali erano sempre più anodici rispetto ai valori di equilibrio per effetto della presenza di ossidi formati all'aria.

Prendendo in esame le misure di resistenza di polarizzazione (R_p), si nota che esse non sono in disaccordo con i dati discussi in precedenza, tuttavia la dispersione delle misure non permette di ricavare informazioni più che qualitative. Come è noto, in altri casi è stata riscontrata una stretta corrispondenza tra i valori di resistenza di polarizzazione e la velocità di corrosione [6]. Esistono tuttavia opinioni discordanti sulla validità teorica del metodo di indagine [8] sulle tecniche di misura [9] e sul significato da attribuire ai valori ottenuti [10].

È probabile che quest'ultimo aspetto sia da prendere in considerazione per spiegare la dispersione dei nostri dati sperimentali: se si accetta infatti la definizione [11]:

$$R_p = \lim_{\nu \rightarrow \infty} Z$$

in cui Z è l'impedenza complessa e ν la frequenza si ha che è improbabile ottenere limiti migliori di riproducibilità in quanto le misure di impedenza effettuate a frequenze molto basse sono soggette ad errori di notevole entità.

La resistenza al trasferimento di carica R_t [10], è risultata, a volte, un parametro più legato al reale andamento della velocità di corrosione.

Le deduzioni fatte sulla base dei dati di fig. 2 trovano tuttavia conferma, almeno qualitativa, nei risultati delle misure di resistenza di polarizzazione (Tabella II). Questi ultimi rendono infatti conto di un notevole aumento della velocità di corrosione nel passare da condizioni disaerate e statiche a condizioni aerate agitate.

Si nota inoltre che l'effetto dell'agitazione influenza la velocità di corrosione più in condizioni aerate che disaerate. L'effetto della variazione della concentrazione del Cl^- è invece poco avvertibile a causa della dispersione dei dati sperimentali.

Infine le misure di resistenza di polarizzazione confermano il ruolo prevalente dell'ossigeno come depolarizzante catodico e cioè come accelerante della velocità di corrosione piuttosto che come agente passivante. Questo

aspetto è ben confermato dall'esame delle curve \blacktriangle e $*$ di fig. 1, e soprattutto dei dati di Tabella II. Infatti i valori di i_{crit} aumentano notevolmente all'aumentare della concentrazione di Cl^- , ma sono molto poco influenzati dalla presenza di ossigeno; quest'ultimo infatti ha effetti paragonabili a quelli dovuti alla diffusione, come si può notare confrontando i dati relativi alle soluzioni agitate e non agitate.

Esaminando infine l'insieme dei risultati esposti in Tabella III, si può riscontrare che da un punto di vista elettrochimico le differenze nel comportamento del rame in soluzione di NaCl o in una soluzione di sali simulanti l'acqua di mare non sono significative nelle nostre condizioni sperimentali, in quanto sono dello stesso ordine della dispersione dei dati sperimentali. Anche i risultati relativi all'aggiunta di $NaHCO_3$, che è responsabile della formazione della malachite, non presentano, a nostro avviso, caratteri di particolare differenziazione.

Gli Autori ringraziano il prof. G. B. Bonino per l'interessamento dedicato alla presente ricerca ed il prof. V. Lorenzelli per le utili discussioni.

BIBLIOGRAFIA

- [1] G. BIANCHI e P. LONGHI (1973) - «Corrosion Science», 13, 863.
- [2] PH. MOREL (1969) - «Trait. Surface A.I.T.E.», 88, 8 e 91, 37.
- [3] «Journal Marine Research», 3, 134.
- [4] J. P. RILEY e R. CHESTER (1971) - *Introduction to Marine Chemistry*. Academic Press, p. 5.
- [5] P. L. BONORA, G. P. PONZANO e M. BASSOLI (1972) - «Annali di Chimica», 62, 636.
- [6] F. P. IJSSSELING (1974) - «Corrosion Science», 14, 97.
- [7] A. L. BACARELLA e J. GRIESS JR. (1973) - «Journal of Electrochemical Society», 4, 549.
- [8] K. B. OLDHAM e G. MANSFEL (1973) - «Corrosion Science», 13, 813.
- [9] M. PRAZAK e K. BARTON (1967) - «Corrosion Science», 7, 159.
- [10] I. EPELBOIN, M. KEDDAM e H. TAKENOUTI (1972) - «Journal of Applied Electrochemistry», 2, 71.
- [11] M. KEDDAM (1970) - «Trait. Surface A.I.T.E.», 95, 39 e 96, 3.