

## 1. Premessa

La protezione nell'anticorrosione si realizza essenzialmente su superfici metalliche e, fra queste, gli acciai basso legati sono i supporti principali di cui si occupa questa disciplina.

Tuttavia ci sono anche casi in cui il supporto non è soltanto metallico, per esempio, le strutture in calcestruzzo dove occorre non far arrugginire le armature interne di acciaio in quanto i fenomeni corrosivi portano ad un notevolissimo aumento di volume che genera prima delle criccate e poi lo sfaldamento del copriferro cementizio.

La pitturazione anticorrosiva privilegia l'azione protettiva anziché l'estetica e si realizza su:

- strutture, macchinari e carpenterie di impianti industriali (chimici, petrochimici, idro e termo elettrici, meccanici, metallurgici, alimentari, conservieri, ecc.);
- strutture destinate ad uso marittimo (navi, off-shore, ecc.);
- strutture destinate al trasporto, ricezione o trasmissione di segnali (tralicci elettrici, antenne radio, ecc.);
- manufatti di costruzioni (ponti, viadotti, ecc.).

Da alcuni anni è stato calcolato che il 4-5% del P.I.L. (Prodotto interno lordo) di ogni Paese industrializzato è perso per la corrosione delle strutture con conseguenti *danni diretti* (costo delle materie prime ed enormi quantità di energia necessarie per la produzione del prodotto finito) e *danni indiretti* (minori rendimenti o fermate degli impianti, intralci a lavori e trasferimenti, ecc.). Si è riscontrato altresì che, perseguendo una politica più attenta alla protezione delle strutture, è possibile risparmiare 1,5% sulla perdita del P.I.L. (i dati sono stati comunicati dall'INAC su studi effettuati da SSPC e NACE).

La lotta, come la prevenzione contro la corrosione, deve (troppo spesso non è così) iniziare seguendo dei principi basilari durante il progetto delle strutture

- adottare i materiali metallici più idonei;
- semplificare e modificare le forme dei singoli pezzi in modo da eliminare o far defluire i liquidi residui (compresa l'umidità);
- evitare o ridurre l'accumulo di solidi (sporcizia) negli anfratti;
- interporre rondelle o guarnizioni isolanti per evitare il contatto di metalli a diversa nobiltà;
- prevedere idonee saldature (eseguite con elettrodi adeguati, continue e nella giusta posizione);
- prescrivere l'uso di bulloni zincati.

Queste raccomandazioni, unitamente ad altre, sono riportate in modo specifico nella bozza di norma ISO/DIN 12944-1 del CEN, ed in alcuni altri testi, come indicazioni utili.

Qualora sull'impianto in funzione si verificassero gravi inconvenienti di corrosione dovuti a difetti di progettazione diventerà molto difficile, se non impossibile, modifica-

re certe forme geometriche o sostituire un particolare con un altro pezzo di metallo più nobile mantenendo le stesse caratteristiche meccaniche e fisiche.

I costi di manutenzione degli impianti diventano elevatissimi ove non siano previste le seguenti condizioni:

- 1) protezione anticorrosiva delle strutture per mezzo di opportuni rivestimenti (da valutare specificamente);
- 2) controllo periodico della conservazione del rivestimento protettivo (ogni 6/12 mesi);
- 3) manutenzione programmata preventiva (intervenendo all'inizio del decadimento protettivo con interventi semplici, facili ed economici).

Queste elementari condizioni evitano quanto più possibile le manutenzioni di rifacimento totale che sono sempre difficili, lunghe e molto costose.

La velocità di corrosione è un altro importante parametro per la valutazione della necessità della protezione anticorrosiva. Di seguito riportiamo la *tavola 1* dove è possibile osservare quanto incida l'ambiente esterno sulla velocità di corrosione per alcuni metalli.

#### Profondità media della corrosione in $\mu\text{m}$ in 10 anni

	Aria			Acqua			Suolo		
	Industriale	Urbana	Rurale	di fiume	di mare	dura di rubinetto	altamente corrosivo	corrosivo	debolmente corrosivo
<b>Acciaio non protetto<sup>(1)</sup></b>	1.000	500	100	500	1.000	100	1.000	300	50
<b>Acciaio zincato</b>	100	50	20	300	200	150	150	100	30
<b>Leghe di alluminio</b>		10 <sup>(2)</sup>	0,5 <sup>(3)</sup>				350	35	5
<b>Rame</b>		10	5				30	15	5

(1) I pits possono essere 5 volte più profondi della riduzione media dello spessore.

(2) I pits possono essere 10 volte più profondi della riduzione media dello spessore.

(3) I pits possono essere 100 volte più profondi della riduzione media dello spessore.

*Tavola 1. Velocità di corrosione in diversi ambienti umidi.*  
(ripresa dal testo "Elementi di corrosione e protezione dei metalli" di G. Wranglen)

Gli interventi di pitturazione anticorrosiva delle strutture metalliche, sono vincolati e condizionati da determinate situazioni di lavoro pratico, perciò occorre suddividere tutte le protezioni in due grandi categorie:

- 1) protezione di nuove strutture;
- 2) riverniciature di manutenzione.

Le riverniciature di manutenzione si effettuano generalmente in cantiere e sono condizionate dal fatto che avvengono sempre su strutture impegnate in normale attività (lavorazioni in corso, presenza di operatori del reparto o di altre imprese) oppure messe temporaneamente fuori servizio, ma anche in quest'ultima condizione si presentano difficoltà di intervento per presenza in loco di strumentazioni delicate (apparecchi di misura e controllo, cavi elettrici e telefonici, linee di computer, rilevatori sofisticati di temperatura, umidità, pressioni, ecc.) o anche pericoli per gli stessi verniciatori (gas o liquidi infiammabili, sostanze velenose, pericoli di folgorazione, incendi, scoppi, ecc.).

Oltre limitazioni sopra accennate, per le pitturazioni in cantiere, bisogna tenere conto anche dell'influenza delle condizioni ambientali (vento, rugiada, brina, condensa, piogge improvvise, arrugginimento delle superfici già preparate, strati di pittura non completamente induriti che vengono irrimediabilmente compromessi, ecc.)

Tutte queste problematiche condizionano pesantemente le preparazioni di pulizia, la scelta del ciclo protettivo e le modalità applicative del rivestimento protettivo.

Il sistema protettivo, con **costo di mercato**, deve essere studiato tenendo presenti tutti i parametri specifici quali:

- ambiente;
- condizioni di esposizione;
- aggressioni chimiche;
- sollecitazioni termiche e meccaniche;
- preparazioni superficiali attuabili;
- metodi applicativi attuabili;
- durata della protezione.

La stretta collaborazione fra i tecnici esperti dei processi produttivi dei vari Stabilimenti, gli applicatori, i colorifici e i tecnici esperti di protezione anticorrosiva è essenziale per la riuscita ottimale di ogni lavoro di protezione delle strutture.

Nel corso degli anni sono nati Enti preposti alla normazione tecnica (specifiche e norme UNI, ISO, CEN, ASTM, SSPC, DIN, BSI, ecc.) e di qualità (ISO 9000) le cui caratteristiche hanno ormai raggiunto un ambito mondiale e che sono sempre più richieste dai Committenti al fine di uniformarsi agli standard operativi e qualitativi; a questo scopo sono nati degli organismi (NACE, FROSIO, ecc.) che diplomano personale altamente qualificato nel valutare e risolvere problematiche inerenti all'anticorrosione.

In Italia, essendo viva l'esigenza di personale qualificato e riconosciuto a livello europeo, è nata la scuola "Carlo Banfo" che forma personale esperto nell'anticorrosione (riunito nel "Gruppo ISPAC") con la finalità di avere degli ispettori diplomati INAC che siano in grado di valutare i risultati finali di durabilità di protezione dei rivestimenti per mezzo di prodotti vernicianti.

## La corrosione dei metalli

La corrosione è un processo chimico od elettrochimico che porta alla trasformazione dei metalli nei corrispondenti ossidi o idrossidi o alla formazione di vari sali minerali. Il fenomeno della corrosione è un processo estremamente complesso e che dipende da molteplici fattori. Si possono distinguere due processi di corrosione (a secco ed *elettrochimico*):

- la corrosione a secco è un processo chimico che porta alla formazione di ossidi o sali minerali. Questo tipo di corrosione è soggetta alle leggi basilari delle reazioni chimiche e non è accompagnata dalla produzione di corrente elettrica. Avviene solitamente in presenza di mezzi non elettrolitici (benzina, nafta, ecc.) dovuta alla presenza di additivi (composti di piombo) o ad alte temperature (gas secchi);
- la corrosione elettrochimica è un processo che richiede la presenza simultanea dei seguenti fattori:
  - due metalli (elettrodi), con differente potenziale elettrico, collegati direttamente o attraverso un conduttore elettrico;
  - una soluzione elettrolitica (elettrolita) in cui i due metalli siano immersi.Quest'insieme è chiamato "*cellula galvanica*".

Volendo ulteriormente addentrarci nella teoria della corrosione elettrochimica dei metalli, prendiamo nota che uno dei due metalli (elettrodi) immersi nella soluzione elettrolitica assumerà la funzione di CATODO mentre l'altro assumerà la funzione di ANODO.

L'ANODO passa in soluzione cedendo all'elettrolita ioni ossidrilici e libera elettroni che migrano verso il CATODO direttamente attraverso il metallo (se a contatto diretto) oppure attraverso il conduttore elettrico (circuiti elettronici) e fa sì che la zona catodica diventi alcalina, mentre nella zona anodica gli ioni ossidrilici liberati dal catodo incontrano gli ioni ferrosi che si diffondono nell'elettrolita (circuiti ionici), con formazione di idrato ferroso. In presenza di sufficiente ossigeno nella zona dell'anodo, l'idrato ferroso si trasforma in ossido di ferro idrato che forma un precipitato protettivo sull'anodo.

Quest'ultimo prodotto costituisce chimicamente la *ruggine*.

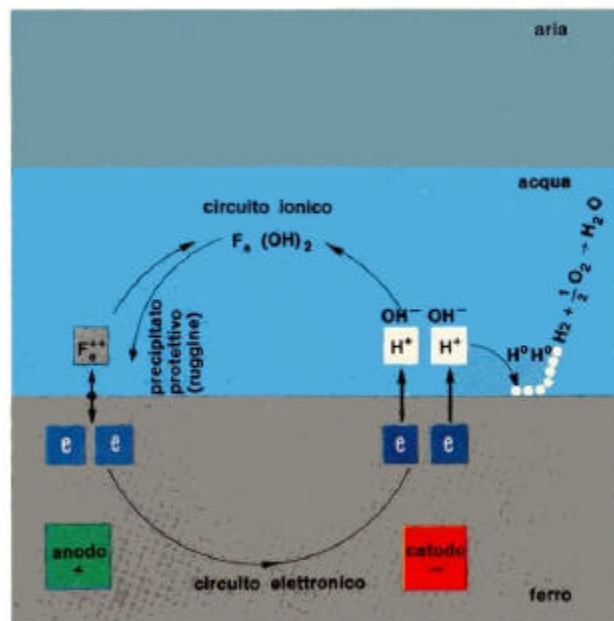
Nel caso di strutture in **acciaio al carbonio** (largamente usato nel settore industriale per la sua versatilità ed economicità), ci troviamo di fronte ad un insieme di processi di degradazione chimici e chimico-fisici ad opera dell'ambiente che circonda il metallo.

Inoltre l'acciaio al carbonio, non essendo un metallo puro, presenta un insieme di zone catodiche ed anodiche dovute alla presenza di metalli (impurità) con differenti potenziali elettrici, formando così una miriade di micropile col loro anodo ed il loro catodo, mentre si genera un circuito ionico che si effettua nell'eventuale velo d'acqua o di umidità atmosferica presente sulla superficie ed un circuito elettronico che si effettua nell'acciaio stesso, con processi di corrosione assimilabili a quelli che si ottengono con l'unione di due metalli a differente potenziale elettrico come sopra descritto.

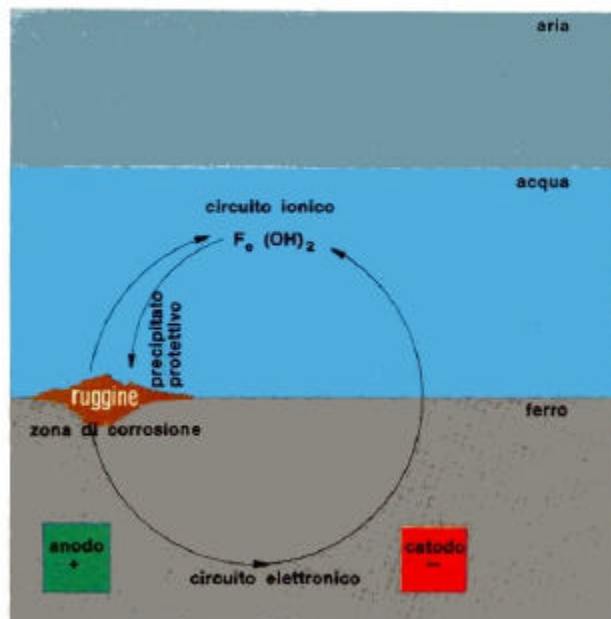
## ✓ La ruggine

La ruggine è un composto igroscopico e poroso e non può essere considerata un buon supporto per la pittura. Infatti, mentre in alcuni casi si sono rilevati buoni risultati applicando la pittura sopra la calamina (allorquando si presentava senza soluzioni di continuità) questo non si è mai verificato al riguardo di superfici arrugginite.

Poiché la ruggine è una sostanza igroscopica, essa viene facilmente contaminata dalle sostanze corrosive, quali ad esempio l'anidride solforosa delle zone industriali o i cloruri presenti nelle zone marine, in una parola la ruggine **favorisce ed accelera l'ulteriore processo corrosivo** dovuto ad attacco chimico.



Esemplificazione del processo corrosivo.



### ✓ **La scaglia di laminazione**

Durante le operazioni di laminazione a caldo, sulla superficie dei prodotti siderurgici si forma uno strato di ossidi detto "calamina" o "scaglia di laminazione".

Questo strato è costituito da:

- ossido ferroso ( $\text{FeO}$ ) nella parte più vicina al metallo
- magnetite ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) nello strato intermedio
- ematite ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ) nello strato esterno

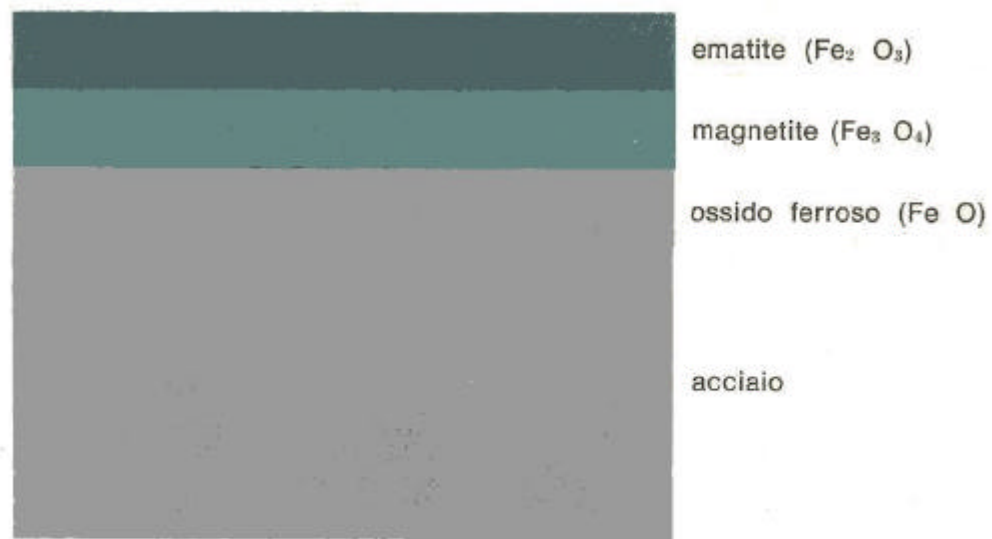
Se la calamina si conservasse intatta ed aderisse saldamente all'acciaio, svolgerebbe un'azione protettiva dell'acciaio e costituirebbe un buon supporto per le pitture.

Ma avere prodotti siderurgici con la scaglia di laminazione intatta è veramente raro, sia per l'azione esercitata dagli agenti atmosferici durante il trasporto e l'immagazzinamento, sia per la inevitabile rottura della scaglia stessa durante le operazioni di officina.

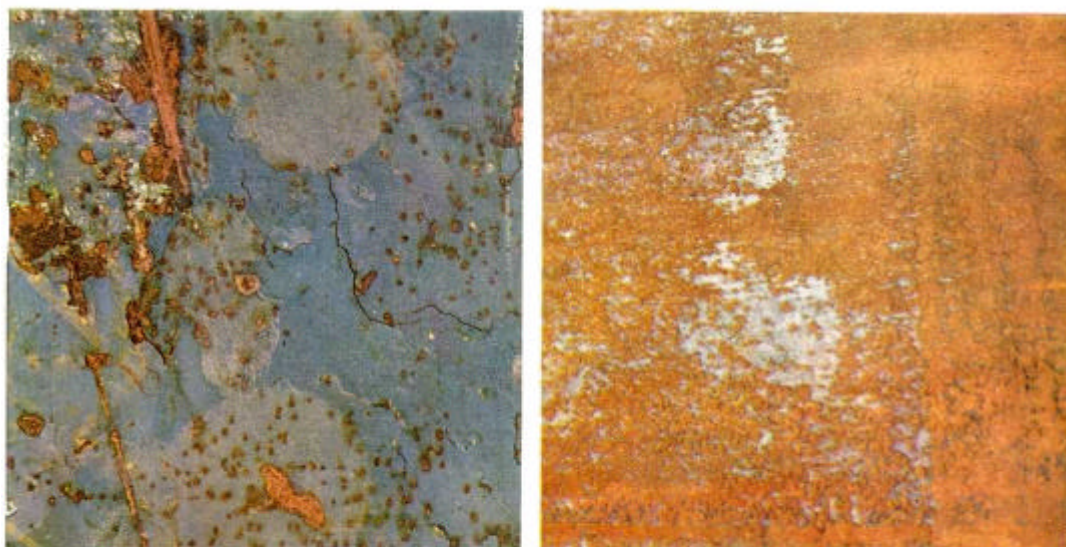
In tal caso l'umidità penetra nelle fenditure e reagisce con lo strato di ossido ferroso più vicino alla superficie dell'acciaio formando idrossidi ferrosi e ferrici:  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  e  $\text{Fe}(\text{OH})_3$ , che per l'aumento di volume procurano il distacco della calamina.

Ciò accade anche se sopra la scaglia di laminazione **è già stata applicata la pittura** perché tutte le pitture sono più o meno permeabili all'umidità.

Un'altra causa del distacco della calamina è la differenza tra i coefficienti di dilatazione della stessa e dell'acciaio.



Schema della sezione della scaglia di laminazione.



A sinistra: superficie di acciaio coperta da scaglie di laminazione gran parte delle quali in fase di distacco.  
A destra: superficie di acciaio fortemente arrugginita.

### ✓ **Corrosione galvanica**

Una delle principali cause di corrosione è quella galvanica, dovuta all'instaurarsi di una micropila conseguente al contatto diretto tra un metallo ed un materiale a più elevato potenziale standard immersi in un elettrolita (basta un po' di umidità); è questo il caso del ferro che viene a contatto col rame o con l'acciaio inossidabile.

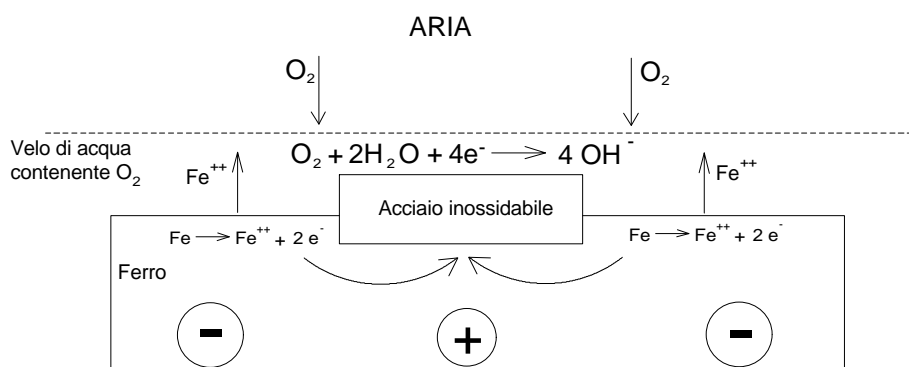
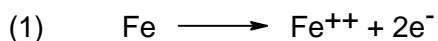


fig. 1 - Pila per contatto tra ferro e acciaio inossidabile

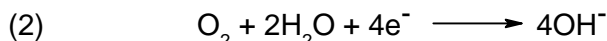
In fig. 1 è riportato lo schema della pila galvanica che s'instaura al contatto diretto tra ferro e acciaio inossidabile; il circuito è chiuso da un velo di acqua in superficie. In questo caso il ferro, materiale meno nobile dell'acciaio inossidabile, si ossida secondo la reazione:



mandando in soluzione ioni ferrosi. Per ogni coppia di ioni  $\text{Fe}^{++}$  passati in soluzione, due elettroni liberi migrano verso la zona positiva della massa metallica, cioè verso

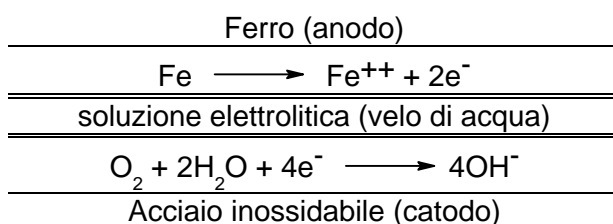
l'acciaio inossidabile. Gli elettroni in eccesso sono poi ceduti dall'acciaio inossidabile ad una delle specie chimiche in soluzione, cioè alle molecole di O<sub>2</sub> presenti nel velo di acqua aderente alla superficie metallica.

La reazione che si produce al catodo è:



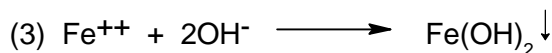
L'ossigeno ha potenziale standard di semielemento  $E_0 = + 0,401$  Volt mentre per il ferro è

$E_0 = - 0,410$  Volt, con ciò è confermato l'instaurarsi di una pila ferro/acciaio inossidabile + O<sub>2</sub> nella quale la reazione (1) avviene al catodo e la (2) all'anodo e la cui schematizzazione è la seguente:



*fig. 2 schema della pila ferro-acciaio inossidabile*

Gli ioni  $\text{Fe}^{++}$  in soluzione reagiscono con gli ossidrili  $\text{OH}^-$  formando idrato ferroso  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  secondo la reazione:



Tale composto, avendo un prodotto di solubilità basso e pari a  $K_s = 2 \cdot 10^{-5}$ , provoca il passaggio in soluzione di altri ioni ferrosi.

L'idrato ferroso in seguito viene ancora ossidato dall'ossigeno a idrato ferrico  $\text{Fe}(\text{OH})_3$  che si trasforma poi in ossido ferrico idrato  $2\text{Fe}_3\text{O}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ , andando a depositarsi all'anodo. Con il termine ruggine s'intende appunto la miscela tra ossido ferrico idrato, idrato ferrico e idrato ferroso.

### ✓ **Corrosione per micropile (microcelle)**

Differenza di potenziale che si manifesta fra zone a differente potenziale (impurità) in seno ad uno stesso metallo immerso in un elettrolita (acqua, umidità atmosferica, ecc.).

### ✓ **Corrosione per celle di concentrazione**

Differenza di potenziale che si manifesta in due zone di uno stesso metallo, anche puro, ma immerso in due soluzioni elettrolitiche a differente concentrazione. La parte immersa nella soluzione con concentrazione maggiore agisce da catodo. E' possibile ottenere una pila accoppiando due semielementi costituiti da eguali elettrodi immersi in soluzioni contenenti gli stessi ioni a diversa attività ne è un esempio la seguente pila al ferro:



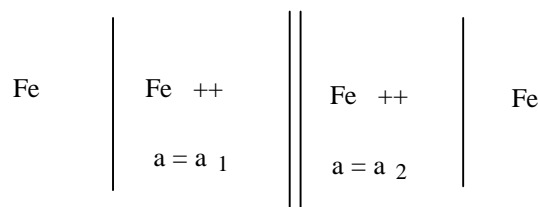


fig. 3 - Pila di concentrazione a ferro

I due potenziali di semielemento e la forza elettromotrice. della pila generata sono:

$$(4) E_1 = E_0(\text{Fe}^{++}/\text{Fe}) + 0,059/2 \cdot \log a_1$$

$$(5) E_2 = E_0(\text{Fe}^{++}/\text{Fe}) + 0,059/2 \cdot \log a_2$$

$$(6) E_2 = E_1 - E_2 = 0,059/2 \cdot \log(a_1/a_2)$$

Se  $a_1 > a_2$ , le trasformazioni che avvengono sono le seguenti:

- ) Soluzione ad attività  $a_1$ : la reazione è  $\text{Fe}^{++} + 2e^- \longrightarrow \text{Fe}$ ; la soluzione ad attività maggiore si diluisce per scomparsa di ioni  $\text{Fe}^{++}$  al polo positivo.
- ) Soluzione ad attività  $a_2$ : la reazione è  $\text{Fe} \longrightarrow \text{Fe}^{++} + 2e^-$ ; la soluzione ad attività minore si concentra per passaggio in soluzione di ioni  $\text{Fe}^{++}$  al polo positivo.

### ✓ **Corrosione per temperatura differenziale**

Quando una termocoppia costituita da due elementi metallici ha le giunzioni a due diverse temperature, si genera una differenza di potenziale e quindi un flusso di elettroni tra la zona calda e la zona fredda; tale fenomeno va sotto il nome di effetto Seebeck. Se uno dei due capi della termocoppia fosse aperto e immerso in una soluzione elettrolitica, si avrebbe il passaggio in soluzione della zona anodica.

In generale se una parete metallica si trova esposta a due o più differenti temperature, si genera una differenza di potenziale tra la parte più calda e la parte più fredda; la zona calda agisce da anodo e quella fredda da catodo.

### ✓ **Corrosione per celle di aerazione**

Si è visto come l'azione corrosiva dell'ossigeno in presenza di acqua consista nella capacità di produrre ossidrili  $\text{OH}^-$  secondo la (2); in base all'equazione di Nernst, se ne può scrivere il relativo potenziale:

$$(7) \quad E = E_0 + 0,0059/4 \cdot \log (P_{\text{O}_2}/a_{\text{OH}^{-4}})$$

ove:

- )  $P_{\text{O}_2}$  = pressione parziale dell'ossigeno sopra il film liquido aderente alla superficie metallica
- )  $a_{\text{OH}^-}$  = attività degli ioni  $\text{OH}^-$  in soluzione

Per la (7) a parità di attività degli ioni  $\text{OH}^-$ , il potere ossidante dell'ossigeno, cioè il suo potenziale  $E$ , aumenta con l'aumentare della pressione parziale di questo gas o, ciò che è lo stesso, con l'aumentare della sua concentrazione sulla superficie metalli-

ca. Quindi se su due zone metalliche agiscono pressioni o concentrazioni di ossigeno diverse, la zona su cui la pressione o concentrazione è maggiore diventa carica positivamente rispetto all'altra; di conseguenza tra le due superfici si instaura una differenza di potenziale che dà inizio alla corrosione e la parte più aerata agisce da catodo.

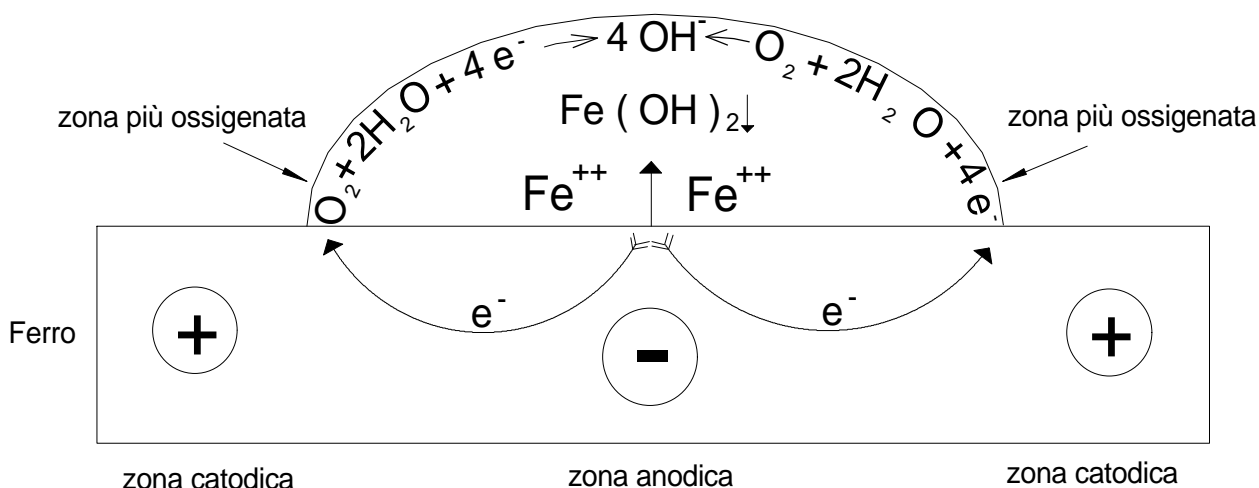


fig. 4 - Corrosione per aerazione differenziale di una goccia d'acqua

In fig. 4 è esposto un esempio di corrosione per aerazione differenziale. La presenza di acqua fa passare in soluzione ioni  $\text{Fe}^{++}$ , i quali a loro volta sono precipitati dagli ossidrili  $\text{OH}^-$  come idrato ferroso  $\text{Fe}(\text{OH})_2$  secondo la (2). L'ossigeno consumato da tale reazione non viene però reintegrato al centro della goccia con la stessa velocità con la quale lo è ai margini di essa. Infatti, a causa della legge di Fick, l'ossigeno si diffonde più rapidamente ai bordi della goccia, dove lo spessore di acqua da attraversare è minimo, e più lentamente al centro, dove lo spessore è massimo. Questo fatto provoca una differenza di concentrazione di ossigeno sulla superficie del ferro sottostante; la zona centrale più povera di  $\text{O}_2$  si carica negativamente rispetto alla periferia della goccia, più ricca di ossigeno. Quindi l' $\text{O}_2$  si ridurrà di preferenza su quest'ultima zona e sarà quella centrale a fornire elettroni mandando in soluzione altri ioni  $\text{Fe}^{++}$ .

In modo del tutto analogo vanno le cose considerando una superficie parzialmente immersa (v. fig. 5).

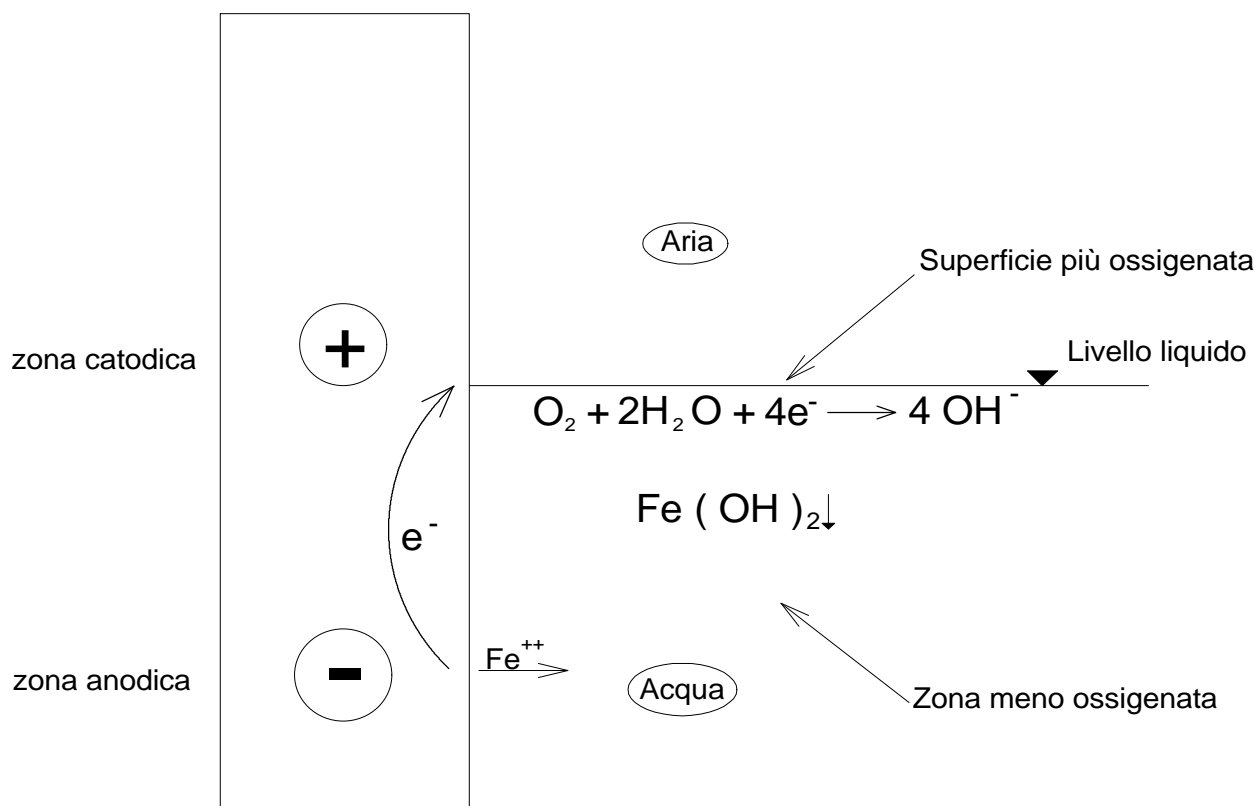


fig. 5 - Corrosione per aerazione differenziale di una superficie metallica parzialmente immersa

### ✓ **Corrosione per trattamento termico o meccanico**

In una superficie metallica che subisce un trattamento termico o meccanico differente dalle restanti zone (es. saldatura, taglio, ecc.) si crea una differenza di potenziale fra le zone trattate e quelle non trattate. Si noti che in caso di saldatura la zona anodica (che si corrode) sarà quella immediatamente vicino al cordone di saldatura, in caso di taglio sarà lo spigolo di taglio.

### **Il tipo di rivestimento più usato**

Se, nel descrivere i vari sistemi protettivi, si segue l'ordine della loro popolarità, si può rilevare che i rivestimenti organici sono quelli più largamente usati. Questa generale accettazione è giustificata dal fatto che i rivestimenti organici risolvono sia il problema della protezione anticorrosiva, sia il quello della funzione estetica.

I rivestimenti organici proteggono l'acciaio mediante una barriera resistente alla corrosione posta fra la superficie e l'ambiente corrosivo, ma la protezione offerta dalla

barriera del film è limitata alle caratteristiche di resistenza del film stesso. Non vi è alcuna protezione nelle discontinuità del film che possono essere causate sia intenzionalmente con il taglio, le punzonature, le perforazioni, sia accidentalmente con graffiature e lacerazioni del film applicato.

Il tipo di rivestimento organico deve essere scelto in relazione alla natura dell'aggressione che viene esercitata, a volte in modo molto complesso, sulle superfici dell'acciaio.

La natura dell'aggressione può essere:

chimica: (acidi, alcali, sali, solventi, ecc.);  
termica: (temperature elevate, fiamma diretta);  
atmosferica: (umidità, pioggia, neve, raggi solari, salmastro);  
meccanica: (abrasioni, urti, vibrazioni, dilatazioni, ecc.).

Naturalmente tali azioni aggressive possono essere anche combinate tra loro. La scelta del rivestimento infine deve tenere conto anche delle possibilità di preparazione della superficie dell'acciaio.