



Università di Ferrara - Dipartimento di Chimica
Centro di Studi sulla Corrosione "A.Daccò"
Via L.Borsari 46, I - 44100 Ferrara (Italy)

Data 6 Maggio 2008
Tel. +39 (0) 532-455135
Fax +39 (0) 532-455011
Telex 510850 UNIVFE-I
e-mail: zhf@unife.it

STUDIO DELLA CORROSIONE DI UN AGENTE CLOROSSIDANTE PER LA SANITIZZAZIONE NELLE PARTI MECCANICHE E IN CIRCUITI PRODOTTO DALLA MACCHINA AUTOMATICA PER IL RIEMPIMENTO E LA CHIUSURA DI FLACONI DI LATTE DI MANDORLE RELATIVO AL PROGETTO HI-MECH.

La GIMA S.p.A. ha richiesto la collaborazione del Centro di Studi sulla Corrosione dell'Università di Ferrara per valutare l'effetto dell'agente cloroossidante utilizzato per la sanitizzazione delle parti meccaniche e nei circuiti prodotto della macchina automatica per il riempimento e chiusura di flaconi di latte di mandorla relativo al progetto Hi-Mech.

Dall'analisi del problema, in particolare dopo aver esaminato le condizioni operative, concentrazione del cloroossidante aggiunto, intervallo di temperatura di utilizzo, materiali metallici comunemente impiegati nelle apparecchiature, ci si è accordati su un programma di ricerca che prevedeva le seguenti prove:

1. Determinazione del potenziale di pitting di due tipi di acciaio inossidabile austenitico (AISI 304L e AISI 316L) a due temperature (25° e 60°C).
2. Misure della resistenza di polarizzazione su rame e acciaio zincato a 25° e 60°C.

Per quanto si riferisce al punto 1, le prove sono state eseguite in acqua di rete dell'acquedotto di Ferrara, la cui composizione media è riportata in Tabella 1. Gli elettrodi degli acciai AISI 304L e 316L, la cui superficie veniva preparata alle carte abrasive sotto flusso di acqua fino alla N. 1000, venivano immersi nell'acqua termostata a 25° e 60°C e dopo 1 ora veniva registrata la curva di polarizzazione anodica con una velocità di scansione di 0,1 mV/s. Il potenziale di pitting veniva determinato dalla media di almeno 3 prove.

L'effetto dell'Anolita sul comportamento anodico degli acciai è stato valutato a 3 concentrazioni: 0,3%, 0,5% e 5%.

Le resistenze di polarizzazione sono state misurate per 24 ore in acqua di rete e dopo 24 ore è stato introdotto l'Anolita allo 0,3%, allo 0,5% e al 5%. Infine, le resistenze di polarizzazione sono state misurate per altre 24 ore.

Tabella 1 – Parametri dell'acqua di rete utilizzata per le prove di corrosione (Fonte HERA Ferrara).

Parametri	Valori
pH	7,6
Durezza (°F)	22,2
Residuo fisso a 180° (mg/l)	315
Sodio (mg/l)	21,5
Fluoruri (mg/l)	0,10
Nitrati (mg/l)	11,0
Cloruri (mg/l)	34,7

Potenziali di Pitting su AISI 304L e AISI 316L

Nelle Figure 1, 2, 3 e 4 sono riportate le curve di polarizzazione anodica dell'AISI 304L in acqua di rete e in acqua di rete con lo 0,3%, lo 0,5% e il 5% di Anolita, alla temperatura di 60°C.

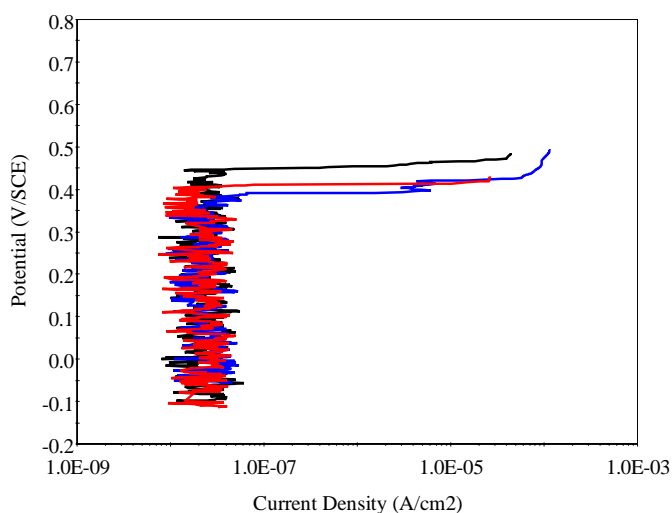


Figura 1 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 304L dopo 1 ora in acqua di rete a 60°C.

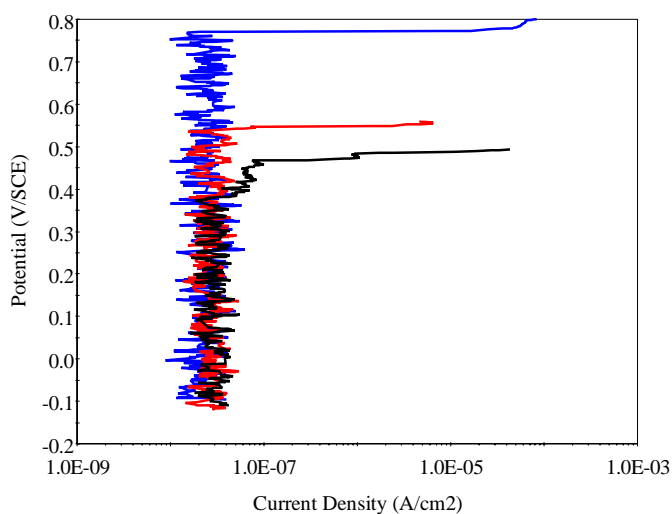


Figura 2 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 304L dopo 1 ora in acqua di rete + 0,3% di Anolita a 60°C.

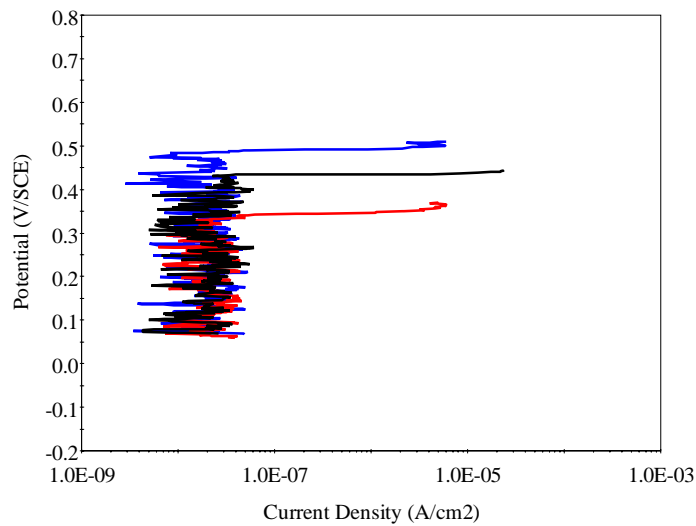


Figura 3 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 304L dopo 1 ora in acqua di rete + 0,5% di Anolita a 60°C.

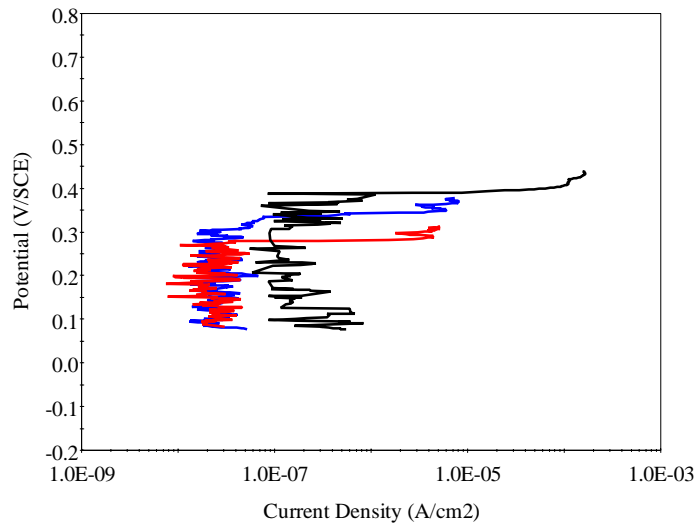


Figura 4 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 304L dopo 1 ora in acqua di rete + 5% di Anolita a 60°C.

I potenziali di pitting nelle diverse soluzioni sono dispersi in un certo intervallo, ma si può osservare dai valori riportati in Figura 5 che l'Anolita solo alla concentrazione maggiore abbassa leggermente il potenziale di rottura del film passivo. Si può notare, inoltre, l'effetto ossidante dell'Anolita sul potenziale di corrosione, che nelle due soluzioni più concentrate è di circa 100-200 mV più positivo di quello registrato nella sola acqua di rete, ma, comunque, nettamente inferiore al potenziale di rottura.

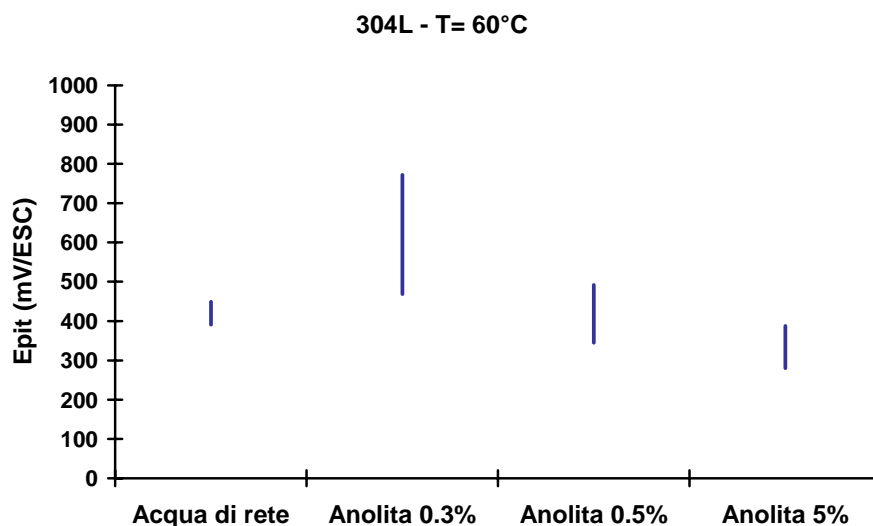


Figura 5 – Potenziali di pitting registrati su AISI 304L dopo 1 ora in acqua di rete con e senza Anolita in concentrazione 0,3%, 0,5% e 5%, alla temperatura di 60°C.

Nelle Figure 6, 7, 8 e 9 sono riportate le curve anodiche, relative all'AISI 316L, registrate in acqua di rete in assenza ed in presenza di Anolita 0,3%, 0,5% e 5%, alla temperatura di 60°C. Il potenziale di pitting dell'AISI 316L in acqua di rete è di circa 200 mV più positivo di quello dell'AISI 304L, come ci si poteva attendere per la presenza del molibdeno in lega.

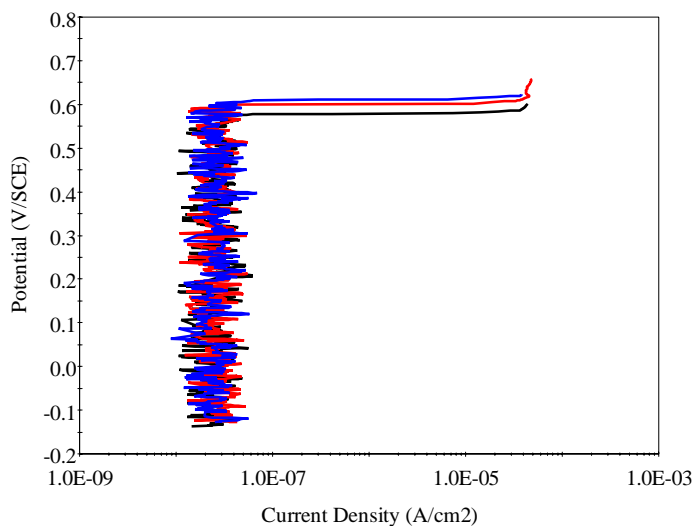


Figura 6 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 316L dopo 1 ora in acqua di rete a 60°C.

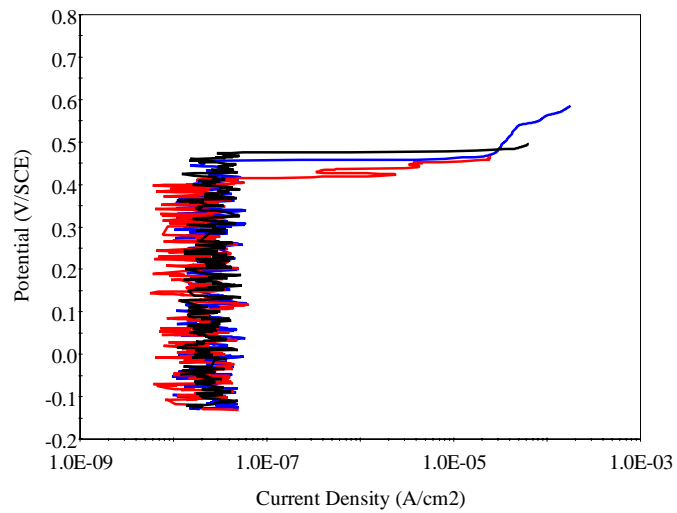


Figura 7 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 316L dopo 1 ora in acqua di rete + 0,3% di Anolita a 60°C.

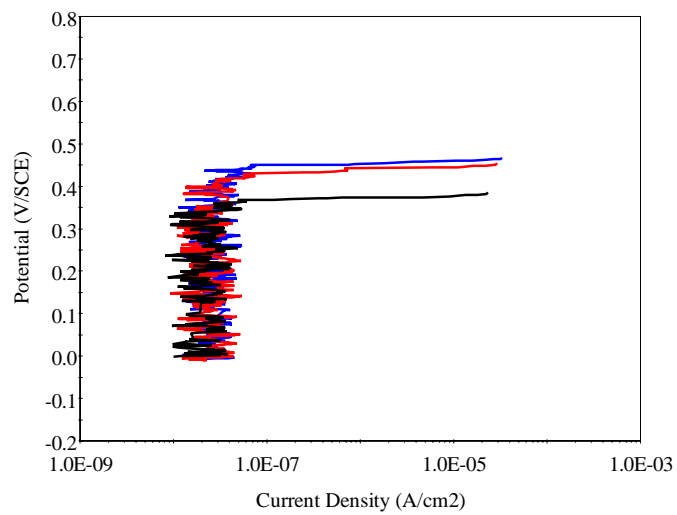


Figura 8 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 316L dopo 1 ora in acqua di rete + 0,5% di Anolita a 60°C.

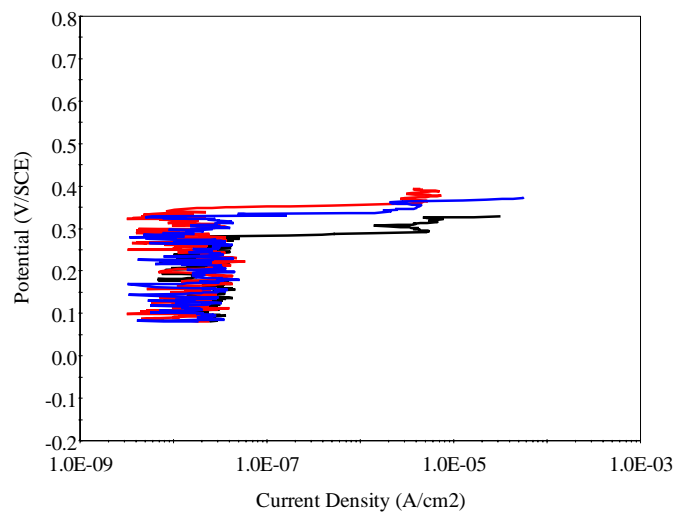


Figura 9 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 316L dopo 1 ora in acqua di rete + 5% di Anolita a 60°C.

Si può osservare, dai valori riportati in Figura 10, che l’Anolita abbassa il potenziale di rottura del film passivo all’aumentare della sua concentrazione. Inoltre, si può notare, anche per questo acciaio, l’effetto ossidante dell’Anolita sul potenziale di corrosione, che nella soluzione più concentrata è di circa 200 mV più positivo di quello registrato nella sola acqua di rete, ma, anche in questo caso, abbastanza inferiore al potenziale di rottura.

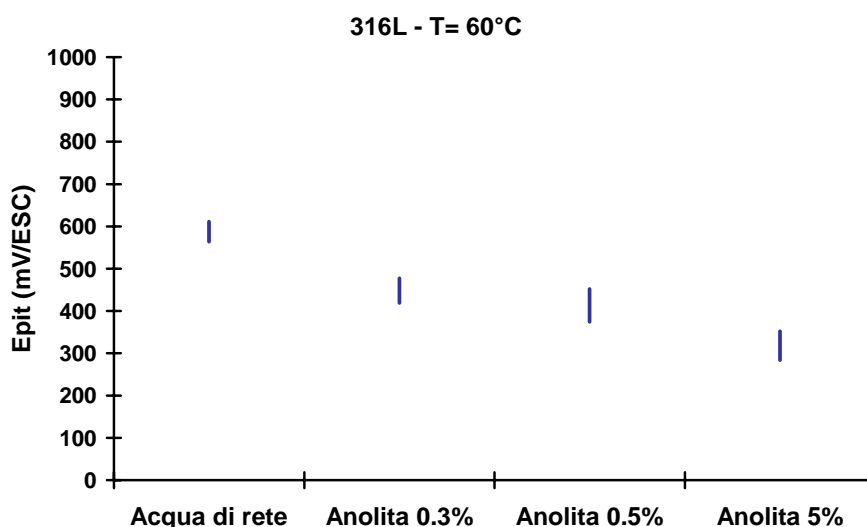


Figura 10 – Potenziali di pitting registrati su AISI 316L dopo 1 ora in acqua di rete con e senza Anolita in concentrazione 0,3%, 0,5% e 5%, alla temperatura di 60°C.

Il potenziale di pitting, rilevabile dalle prove a 60°C in acqua di rete, viene tanto più abbassato quanto maggiore è la concentrazione di Anolita aggiunto e si trova a valori di potenziale tra i +300 e +500 mV/ECS per entrambi gli acciai. Comunque, tali valori sono ancora sufficientemente positivi da non essere raggiunti in condizioni di libera corrosione.

A 25°C non si ha attacco localizzato sui due acciai nell’acqua di rete con e senza aggiunta di anolita allo 0,3% e allo 0,5% (Figure 11 e 12), mentre alla concentrazione di Anolita del 5% entrambi gli acciai diventano suscettibili al pitting (Figura 13 e 14).

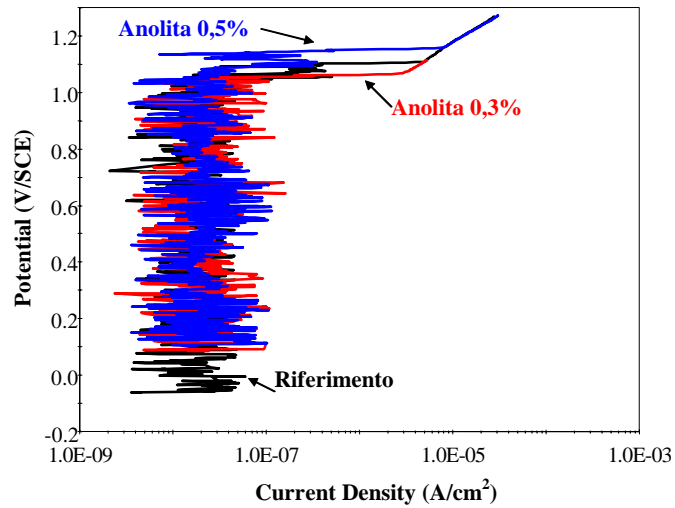


Figura 11 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 304L dopo 1 ora in acqua di rete in assenza ed in presenza di Anolita allo 0,3% o 0,5%, a 25°C.

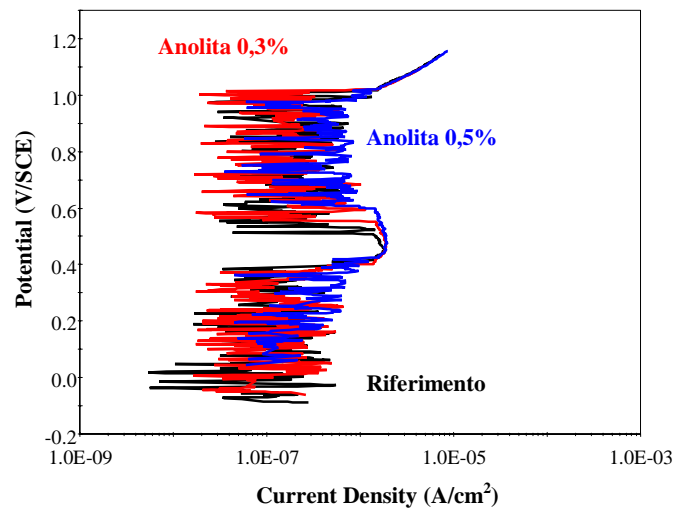


Figura 12 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 316L dopo 1 ora in acqua di rete in assenza ed in presenza di Anolita allo 0,3% o 0,5%, a 25°C.

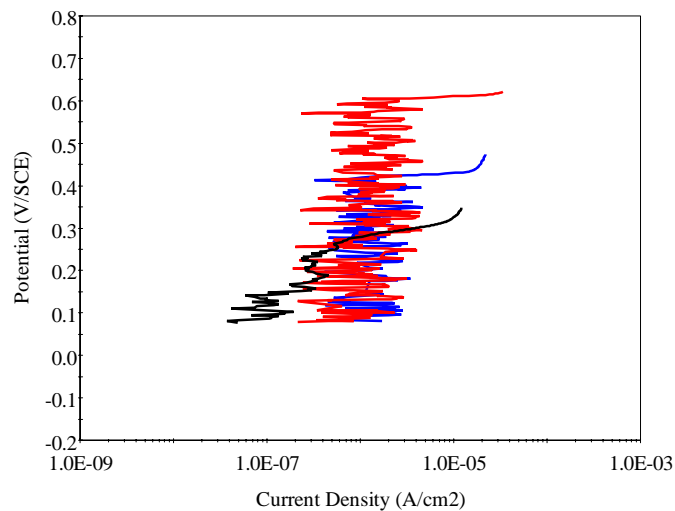


Figura 13 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 304L dopo 1 ora in acqua di rete + 5% di Anolita a 25°C.

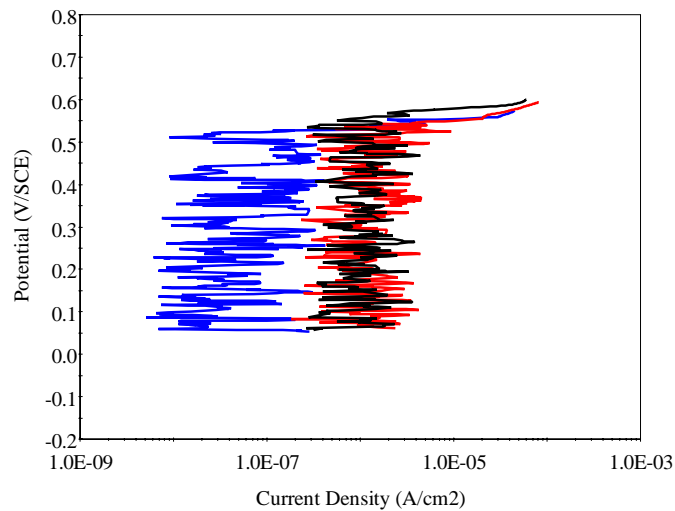


Figura 14 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 316L dopo 1 ora in acqua di rete + 5% di Anolita a 25°C.

Le curve di polarizzazione anodica eseguite a 25°C sull'AISI 316L nell'Anolita non diluito mostrano che il potenziale di pitting viene naturalmente abbassato, indicando una probabilità di attacco assai elevata (Figura 15).

Questo è stato confermato da prove in libera corrosione. Un dischetto di AISI 316L immerso in Anolita puro, dopo meno di 24 ore, mostrava la presenza di attacchi localizzati. Le fotografie di Figura 16 mostrano l'aspetto del dischetto dopo 3 giorni. Sono evidenti macroscopici punti di attacco sulle due facce e sul bordo.

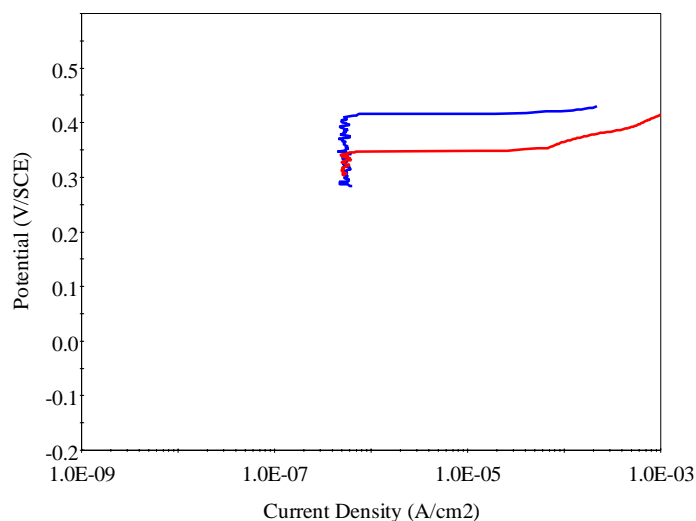


Figura 15 – Curve di polarizzazione anodica registrate su AISI 316L dopo 1 ora in Anolita non diluito alla temperatura di 25°C.

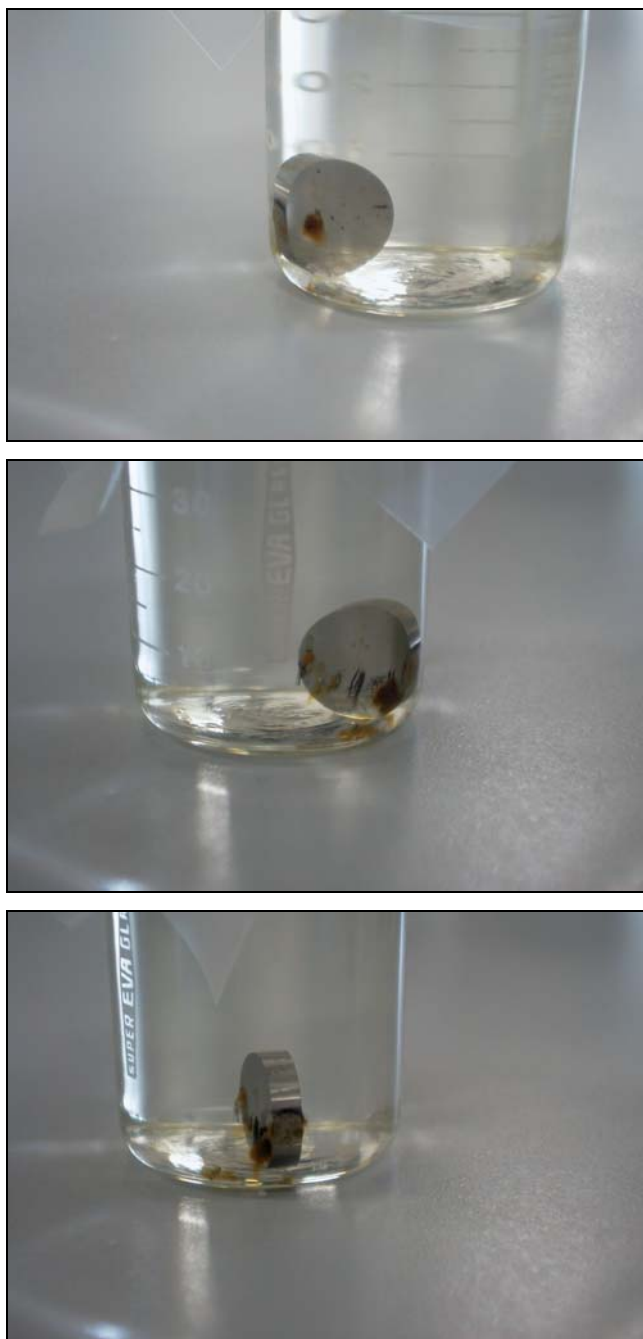
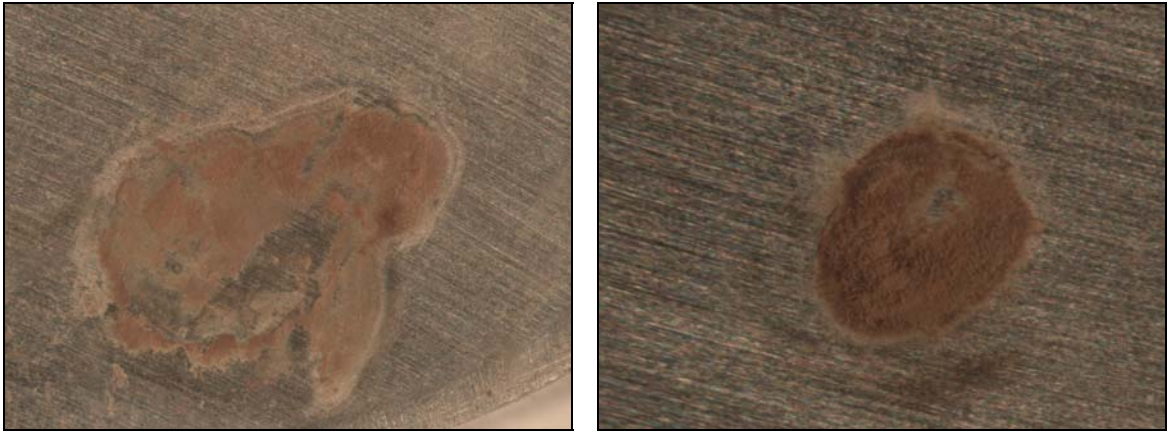


Figura 16 – Aspetto di un dischetto di AISI 316L dopo 3 giorni di immersione in Anolita non diluito a temperatura ambiente.

In Figura 17 sono mostrate alcune micrografie, rilevate al microscopio ottico, della superficie del dischetto al termine della prova di 3 giorni in Anolita non diluito, prima e dopo l'asportazione dei prodotti di corrosione.

Prima dell'asportazione dei prodotti di corrosione



Dopo l'asportazione dei prodotti di corrosione

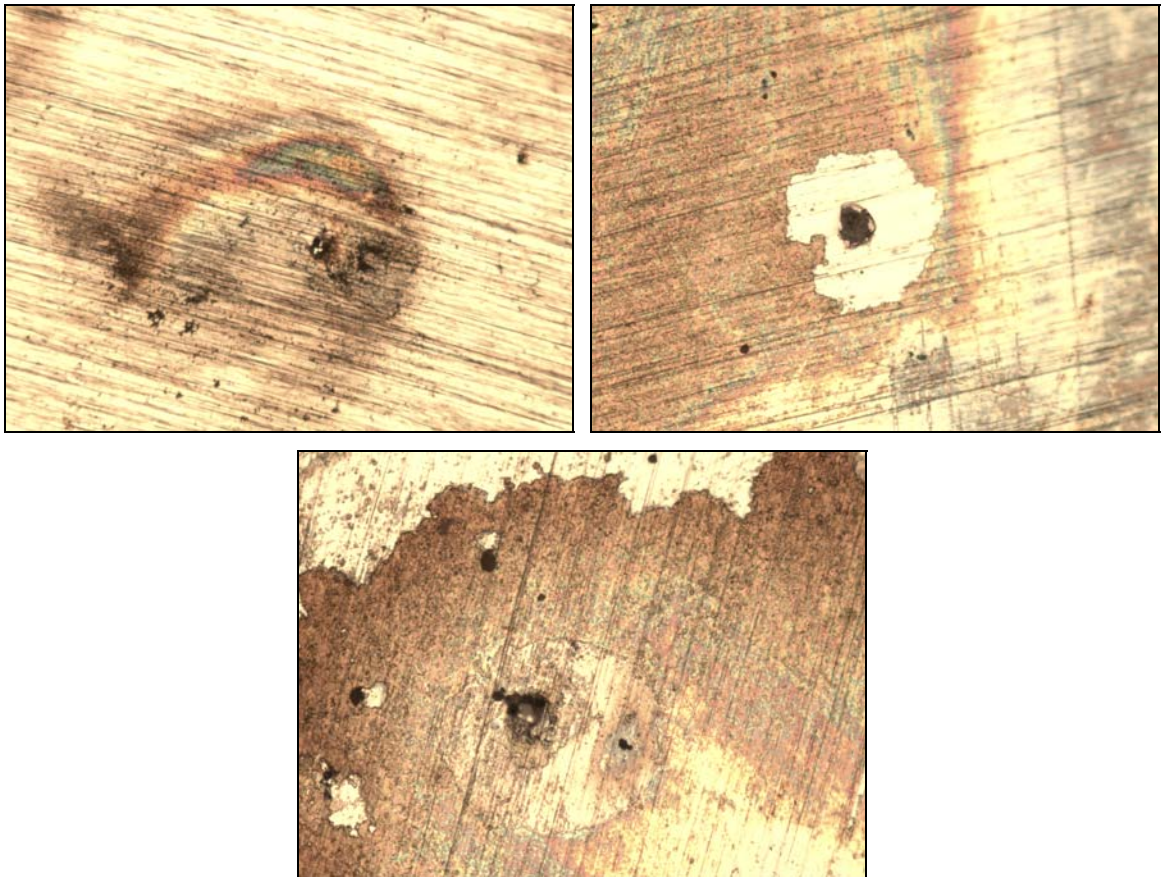


Figura 17 – Micrografie della superficie del dischetto di AISI 316L lasciato 3 giorni in Anolita non diluito a temperatura ambiente, prima e dopo l'asportazione dei prodotti di corrosione.

L'AISI 316L non può, pertanto, essere utilizzato per costruire serbatoi di stoccaggio dell'Anolita.

Resistenze di polarizzazione su Rame e Acciaio Zincato

In Figura 18 sono riportati i valori di R_p in funzione del tempo misurati su elettrodi di Rame in acqua di rete prima e dopo l'aggiunta di anolita, alla temperatura di 25°C. La resistenza di polarizzazione è inversamente proporzionale alla velocità di corrosione ($R_p = K \cdot 1/i_{corr}$).

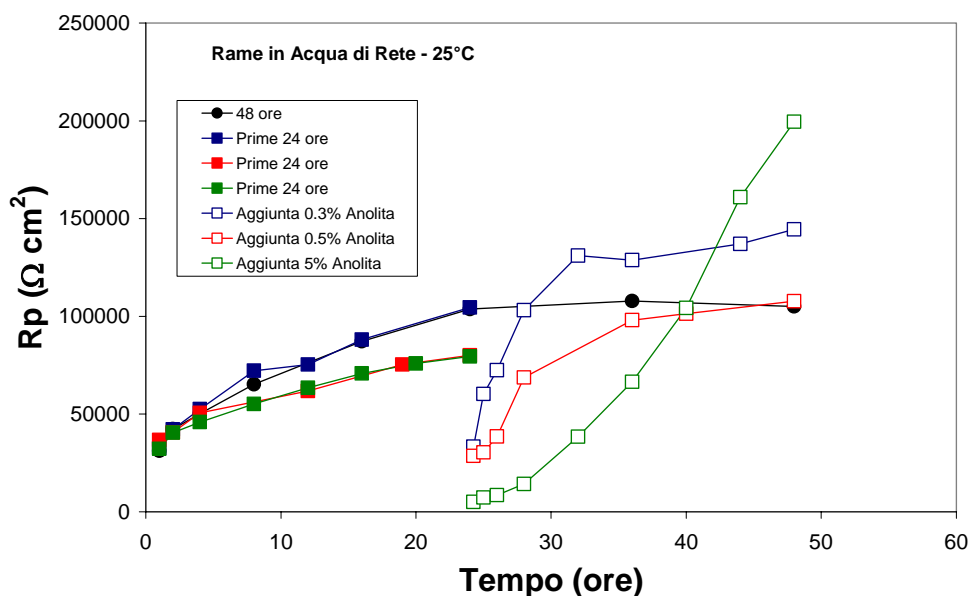


Figura 18 – Andamento delle R_p registrate su Rame a 25°C in acqua di rete con e senza Anolita, in concentrazione 0,3%, 0,5% e 5%, aggiunto dopo 24 ore.

Si nota che nelle prime ore di immersione dell'elettrodo di Rame nell'acqua di rete i valori di R_p aumentano raggiungendo un valore che si mantiene costante per 24 ore. La diminuzione della velocità di corrosione è imputabile alla formazione di uno strato di ossido protettivo. In una prova le R_p sono state misurate per 48 ore e si è visto che i valori rimangono costanti anche in questo periodo di tempo. I valori di R_p allo stato stazionario di circa 100 $\text{k}\Omega \cdot \text{cm}^2$ sono indicativi di una bassa velocità di corrosione.

Come si può vedere dagli andamenti di R_p nel tempo, l'aggiunta di anolita provoca una rapida diminuzione di R_p , il cui valore è circa la metà di quello stazionario per le concentrazioni minori di Anolita, ma dopo qualche ora i valori di R_p raggiungono o superano quelli della prova di riferimento di 48 ore. Nel caso della concentrazione maggiore il valore di R_p decade sino a poche migliaia di $\Omega \cdot \text{cm}^2$, dopo l'aggiunta dell'Anolita. In questo caso la R_p ritorna ai valori della prova di riferimento in un tempo più lungo. A termine della prova, però, i valori di R_p risultano quasi doppi rispetto alla prova di riferimento.

A 60°C il valore di R_p tende a crescere costantemente nel tempo e con valori mediamente superiori a quelli della prova a 25°C (Figura 19). L'aggiunta di Anolita, sia allo 0,3% che allo 0,5%, determina, come a 25°C, una rapida caduta del valore di R_p fino a valori inferiori della metà rispetto a quelli prima dell'aggiunta. Tale valore però, successivamente, raggiunge o

supera molto più rapidamente i valori della prova di riferimento rispetto a quanto accade nelle prove alla temperatura inferiore. Alla concentrazione di Anolita del 5% il valore di Rp dopo l'aggiunta si riduce di oltre 10 volte, ma dopo una decina di ore circa raggiunge valori superiori di oltre 3 volte quelli della prova di riferimento.

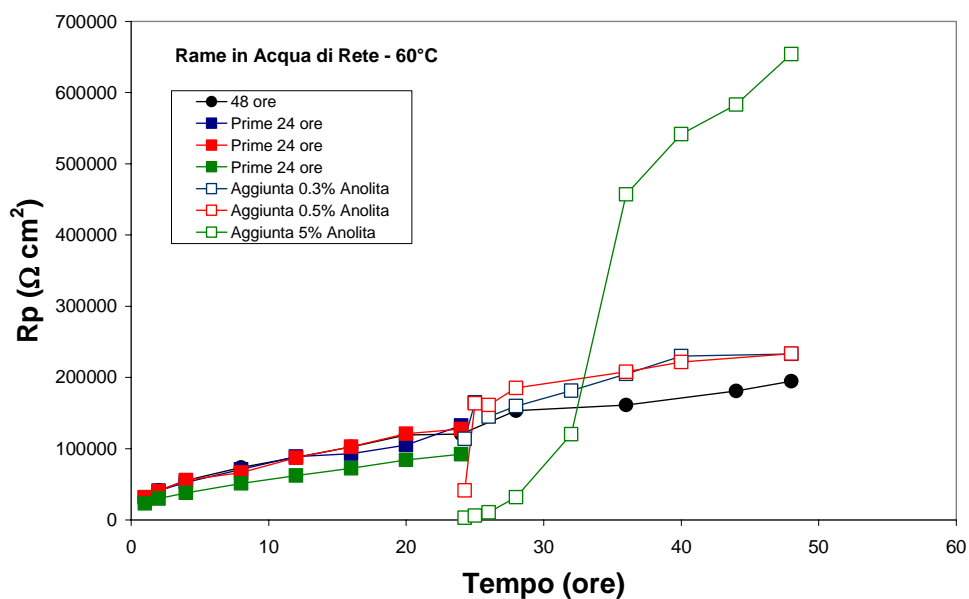


Figura 19 – Andamento delle Rp registrate su rame a 60°C in acqua di rete con e senza Anolita, in concentrazione 0,3%, 0,5% e 5%, aggiunto dopo 24 ore.

In Figura 20 sono riportati i valori di Rp in funzione del tempo misurati su elettrodi di acciaio zincato in acqua di rete prima e dopo l'aggiunta di anolita, alla temperatura di 25°C.

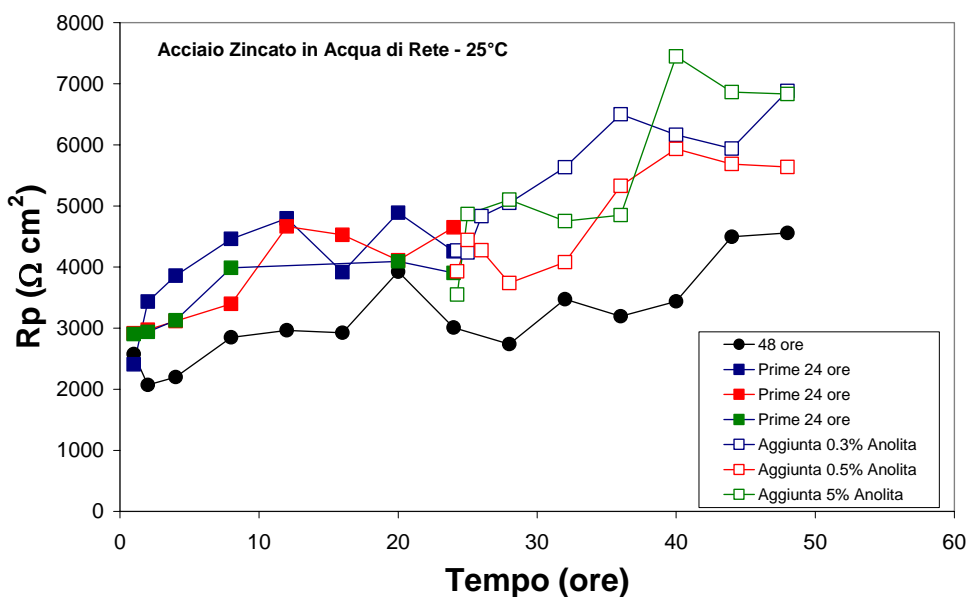


Figura 20 – Andamento delle Rp registrate su acciaio zincato a 25°C in acqua di rete con e senza Anolita, in concentrazione 0,3%, 0,5% e 5%, aggiunto dopo 24 ore.

In Figura 21 sono riportati i valori di R_p in funzione del tempo misurati su elettrodi di acciaio zincato in acqua di rete prima e dopo l'aggiunta di anolita, alla temperatura di 60°C.

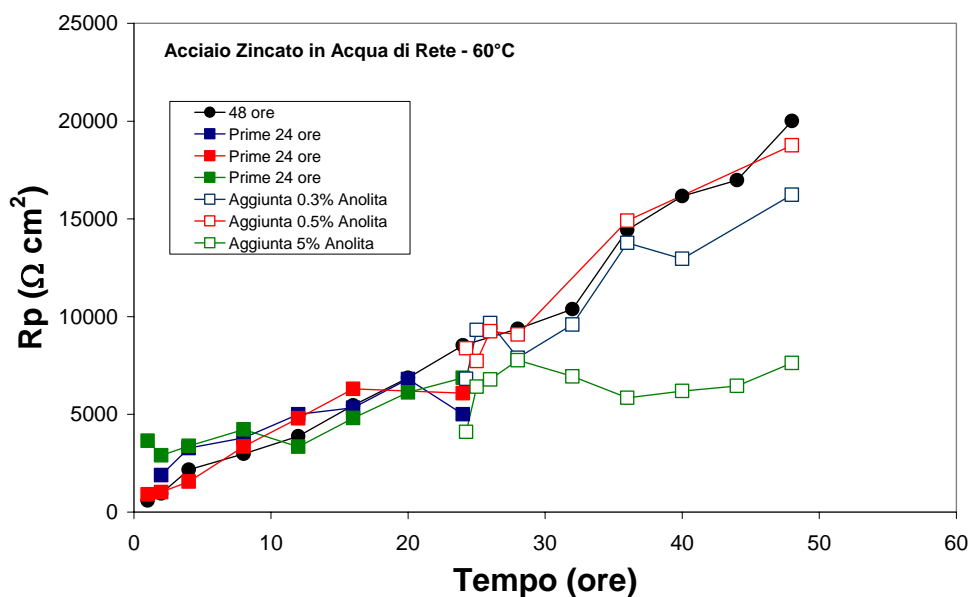


Figura 21 – Andamento delle R_p registrate su acciaio zincato a 60°C in acqua di rete con e senza Anolita, in concentrazione 0,3%, 0,5% e 5%, aggiunto dopo 24 ore.

A questa temperatura il valore di R_p cresce più rapidamente che a 25°C, probabilmente in seguito alla formazione di prodotti di corrosione dello zinco che hanno un effetto protettivo. Mentre l'aggiunta dell'Anolita alle concentrazioni più basse non determina, se non nei primi momenti, un abbassamento del valore di R_p che poi cresce costantemente con valori analoghi a quelli della prova di riferimento, alla concentrazione più alta il valore di R_p , dopo un iniziale abbassamento conseguente all'aggiunta dell'Anolita, si stabilizza intorno ai 7000 $\Omega\cdot\text{cm}^2$ fino al termine della prova. A 25°C invece l'aggiunta di Anolita non determina variazioni sostanziali del valore di R_p anche per concentrazioni di Anolita del 5%

Il comportamento a corrosione del Rame e dell'Acciaio Zincato, non sembra essere compromesso dall'aggiunta dell'Anolita. Le resistenze di polarizzazione diminuiscono al momento dell'aggiunta dell'Anolita. Dopo qualche ora, comunque, i valori di resistenza di polarizzazione diventano uguali o leggermente superiori a quelli misurati nell'acqua di rete. Solo nel caso dell'acciaio zincato a 60°C e alla concentrazione di Anolita più elevata i valori di R_p risultano inferiori a quelli della prova di riferimento nell'intervallo di prova considerato.

In conclusione le misure di resistenza di polarizzazione mostrano che la velocità di corrosione del rame in acqua di rete si stabilizza dopo 24 ore su valori di qualche millesimo di mm/anno. L'introduzione dell'Anolita a concentrazioni di 0,3-0,5% non ha influenza sulla velocità di corrosione, se non per breve tempo. Con l'aggiunta dell'Anolita al 5% la velocità

di corrosione aumenta inizialmente in maniera più consistente, ma successivamente si forma un film di ossido più resistente, con una diminuzione della velocità di corrosione.

L'acciaio zincato mostra una velocità di corrosione nell'acqua di rete di circa 0,05 mm/anno a 25°C e inferiore a 60°C. L'effetto dell'aggiunta di Anolita, da 0,3 al 5%, sulla velocità di corrosione è trascurabile a 25°C. Quando si aggiunge il 5% di anolita a 60°C, la velocità di corrosione si mantiene su valori maggiori di quello misurato in acqua di rete. Dai valori di R_p è possibile calcolare una velocità di corrosione di circa 0,05 mm/anno.

IL DIRETTORE
Prof. Fabrizio Zucchi