

CORROSIONE IN ACQUA DI MARE IN SPAZI CONFINATI

Si consideri il caso di acqua di mare contenuta all'interno di strutture in acciaio al carbonio che costituiscono spazi chiusi, dove l'acqua si trova in condizioni stagnanti e non è in contatto con l'ambiente esterno (o lo è in modo estremamente marginale), e dunque è assente (o minimo) il ricambio di acqua. Questi spazi vengono qui definiti spazi confinati. Queste condizioni si incontrano in molte strutture industriali completamente riempite con acqua di mare: ad esempio palificazioni di strutture e pontili costieri; fondazioni di pale eoliche offshore; gambe di piattaforme offshore; pipeline in condizioni non operative, ad esempio nel corso di prova idraulica. Di seguito sono discussi i me-

canismi di corrosione ritenuti pertinenti al caso in esame, e precisamente: la corrosione da ossigeno e la corrosione microbiologica (MIC).

Corrosione da ossigeno generalizzata uniforme

Un calcolo relativo alla massima perdita di spessore associata alla corrosione da ossigeno in forma generalizzata può essere effettuato assumendo che non vi sia rifornimento di ossigeno che possa disciogliersi nell'acqua di mare. In queste condizioni l'ossigeno presente nel fluido inizialmente aerato viene consumato nella reazione di corrosione che avviene all'interfaccia tra acciaio al carbonio e acqua di mare ([1]):



Considerato un elemento cilindrico, come ad esempio un palo riempito con acqua di mare, di diametro interno D, lunghezza L, volume V e superficie interna S, supponendo che tutto l'ossigeno disponibile (disciolto) nell'acqua

prenda parte alla reazione sopra riportata, sulla base di calcoli stechiometrici, la penetrazione cumulativa della corrosione generalizzata uniforme, P_c , è:

$$\text{Quantità totale di ossigeno nel volume } V \text{ in } g = [\text{O}_2] \cdot V \quad (\text{Eq.1})$$

$$\text{Quantità totale di Fe corrosa, in } g = \frac{2 \cdot \text{PA}(\text{Fe})}{\text{PM}(\text{O}_2)} \cdot [\text{O}_2] \cdot V \quad (\text{Eq.2})$$

$$\text{Spessore totale corrosa nel tratto di tubatura, } P_c, \text{ in } \mu\text{m} = \frac{2 \cdot \text{PA}(\text{Fe})}{\text{PM}(\text{O}_2)} \cdot [\text{O}_2] \cdot \frac{V}{S} \cdot \frac{1}{d(\text{Fe})} \cdot 10^6 \quad (\text{Eq.3})$$

Dove:

$[\text{O}_2]$ concentrazione di ossigeno (mg/l)

$\text{PA}(\text{Fe})$ peso atomico del Fe (55,8 g/mol)

$\text{PM}(\text{O}_2)$ peso molecolare di O_2 (32,0 g/mol)

2 equivalente di Fe per mole di O_2 (si veda reazione sopra riportata)

$d(\text{Fe})$ densità del ferro (7870 kg/m³).

Sostituendo i valori noti all'interno dell'(Eq. 3) si ottiene la forma sintetica

$$P_c = 0.11 \cdot [\text{O}_2] \cdot D \quad (\text{Eq.4})$$

In condizioni di fluido stagnante, l'ossigeno può essere trasportato dal bulk verso la superficie del metallo per diffusione. Assumendo solamente questo meccanismo di trasporto, il tempo affinché tutto l'ossigeno dispo-

sciolto nell'acqua si consumi attraverso la reazione di corrosione dell'acciaio, t_{MAX} (s), può essere stimato con la seguente formula, corrispondente ad una soluzione semplificata della seconda legge di Fick: ¹

$$t_{\text{MAX}} \text{ in } s = \frac{x^2}{2 \cdot D_{\text{O}_2}} \cdot \ln \left(\frac{\pi \cdot [\text{O}_2]}{4 \cdot J_{\text{O}_2}} \right) \quad (\text{Eq.5})$$

Dove:

$[O_2]$ concentrazione di ossigeno nel bulk (mg/l)

$[O_2]_0$ concentrazione di ossigeno all'interfaccia acciaio-acqua (mg/l)

x cammino radiale di diffusione dell'ossigeno (m) (x_{10})

È opportuno precisare che il trasporto per diffusione è qui assunto come unico meccanismo di trasporto dell'ossigeno nell'acqua verso la parete metallica. Il trasporto può, tuttavia, avvenire anche per convezione causata, ad esempio, da gradienti termici. In questo caso, il tempo di consumo dell'ossigeno risulterà più breve. Il risultato ottenuto con l'(Eq. 5) rappresenta, pertanto, una stima del tempo massimo necessario affinché tutto l'ossigeno presente nell'acqua di mare al momento del riempimento dello spazio confinato si consumi reagendo con il ferro.

Corrosione da ossigeno localizzata

In caso di disponibilità disuniforme del reagente catodico sulla superficie dell'acciaio, si ha un effetto di localizzazione della perdita di spessore dovuta a corrosione da ossigeno con la formazione di macrocoppie e l'insorgenza di cavità circolari. Per il processo catodico di riduzione dell'ossigeno, tuttavia, valgono le stesse considerazioni già riportate nel paragrafo precedente, e si può assumere che all'interno di spazi confinati la progressiva diminuzione della concentrazione di ossigeno in combinazione con il trasporto per sola diffusione limitino la velocità di corrosione. La penetrazione localizzata può essere conservati-

vamente stimata di alcune volte (indicativamente 3-5 volte) superiore a quella che avviene per corrosione generalizzata uniforme sulla superficie del metallo.

Corrosione microbiologica (MIC)

Negli spazi confinati, con ossigeno assente o trascurabile, si instaurano condizioni anaerobiche, favorevoli alla corrosione microbiologica (MIC) ad opera soprattutto di batteri solfato-riduttori (SRB). La velocità di corrosione causata da SRB coincide con la velocità con cui avviene la reazione catodica, ovvero la riduzione dei solfati disciolti nell'acqua a solfuri, catalizzata dall'enzima idrogenasi che i SRB rilasciano. Da letteratura, la velocità di corrosione è massima quando i microorganismi si trovano intorno alla temperatura di 40°C. Al di sopra e al di sotto di questo intervallo di temperatura, la velocità di corrosione decresce velocemente, come illustrato nella Fig. 1, ripresa dalla norma DNVGL-RP-G101:2017, che descrive la probabilità di MIC in funzione della temperatura. L'intervallo di temperature favorevoli all'insorgenza di MIC è riportato nella Table B-2 della più recente DNV-RP-G101:2021 ([2]) per diverse specie di microorganismi.

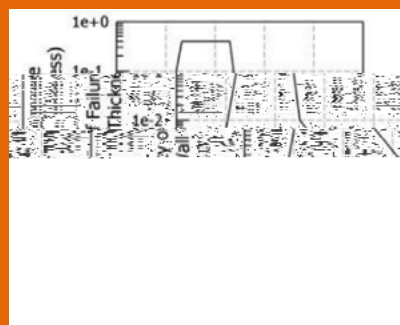


Fig.1 - Probabilità di rottura (PoF) vs. temperatura per corrosione microbiologica (DNVGL-RP-G101:2017) / Probability of failure (PoF) against temperature for microbial corrosion (DNVGL-RP-G101:2017).

L'andamento descritto nella Fig. 1 è ripreso nel volume Engineering Tools for Corrosion di L. Lazzari ([3]) da una semplice formula empirica per il calcolo della massima

velocità di corrosione localizzata da SRB, CR_{SRB} , in funzione di concentrazione di solfati, $[SO_4^{2-}]$ (in g/l), e temperatura, T (in °C):

$$CR_{SRB}, \text{ in mm/anno} = \sqrt{[SO_4^{2-}] - 0.0016 \cdot (T - 38)} \quad (\text{Eq.6})$$

La formula, valida per $[SO_4^{2-}] = 0.05 \pm 2$ g/l e $T = 10 \div 70$ °C, applicata al caso di acqua con 2 g/l di solfati, prevede una velocità di corrosione di 0,16 mm/anno alla temperatura di 10 °C e di 1,18 mm/anno a 50°C, valori che trovano riscontro in casi reali di esposizione a condizioni di corrosione microbiologica.

Analisi statistica dei dati di perdita di spessore localizzata

Nel caso di strutture già in opera, per le quali sia richiesta la verifica dello stato di integrità, la corrosione può essere misurata mediante esecuzione di ispezioni periodiche. Ad esempio, la perdita di spessore può essere valutata localmente tramite misurazione dello spessore di parete con

tecnica ad ultrasuoni (UT). Le misure acquisite possono essere analizzate applicando metodi statistici. Quando l'integrità di una struttura è controllata dai valori estremi di un fenomeno, come avviene, ad esempio, per la massima profondità di un attacco localizzato rispetto alla perforazione di una parete, sono applicabili proficuamente le distribuzioni dette dei valori estremi, quale la distribuzione di Gumbel ([3]). Si tratta di una distribuzione di probabilità con doppio esponenziale, funzione di due parametri, λ e α , rispettivamente "parametro di scala" e "parametro di posizione" ([3]; [4]). La funzione di densità di probabilità è data dalla seguente equazione:

$$f_G(x) = \frac{1}{\alpha} e^{\left[-\left(\frac{x-\lambda}{\alpha}\right) - e^{-\left(\frac{x-\lambda}{\alpha}\right)}\right]} \quad (\text{Eq.7})$$

Questa funzione di densità di probabilità presenta forma normalizzata $[f(x - \lambda)/\alpha]$. La funzione cumulativa, $F_G(x)$ è la asimmetrica, spostata verso i valori positivi della variabile seguente:

$$F_G(x) = e^{-e^{-\frac{x-\lambda}{\alpha}}} \quad (\text{Eq.8})$$

I parametri λ e α sono funzioni del valore medio, o valore atteso, μ , e della deviazione standard, σ :

$$\mu = \lambda + 0,58\alpha \quad (\text{Eq.9})$$

$$\sigma = 1,28\alpha \quad (\text{Eq.10})$$

Dove il coefficiente 0,58 corrisponde alla costante di Euler. Il valore massimo può essere calcolato per un determinato livello di confidenza, o "return period", $1/T$, attraverso la seguente equazione:

$$y_{1/T} = \lambda + 4,6\alpha \quad (\text{Eq.11})$$

In cui il coefficiente 4,6 è associato a $1/T = 101$, corrispondente ad un valore di funzione di probabilità cumulativa di 0,99. In sintesi, se solo i valori estremi sono di interesse, lo studio può essere ristretto a questi; inoltre, se i dati sono distribuiti in intervalli definiti risultano indipendenti tra loro, l'andamento della distribuzione dei valori estremi può essere dedotto prescindendo dalla distribuzione della variabile. Ciò risulta applicabile se:

- Le condizioni non cambiano nel tempo, dunque il parametro di scala α , che rappresenta la dispersione dei dati, è costante per ogni set di campioni, anche considerando tempi diversi.
- I dati sono raccolti da eventi indipendenti, e ogni campione è assunto indipendente se considerato in tempi diversi. Il parametro di posizione λ , che dipende dal tempo

In particolare, la distribuzione Gumbel può essere applicata per simulare le condizioni peggiori di corrosione localizzata attesa. Il valore medio può essere calcolato come media dei dati raccolti tramite ispezioni in campo,

$$\mu = \frac{\sigma}{\sqrt{CV}} \quad (\text{Eq.12})$$

Il CV indica l'ampiezza di una distribuzione. Il CV riflette il grado di variabilità rispetto alla media: maggiore è il CV, più ampia è la distribuzione, pertanto maggiore è l'incertezza di ogni valore nella distribuzione. La maggior parte dei dati presenta $CV < 1$. Tipicamente la corrosione generalizzata uniforme è associata a un CV nell'ordine di $0,2 \div 0,4$ (bassa varianza). Per la corrosione localizzata, invece, il valore tipico è $0,6 \div 0,8$ (varianza alta) ([3]); conservativamente può essere assunto un valore pari a 1.

ESEMPI INDUSTRIALI

Numerose infrastrutture in acciaio in acqua di mare comprendono elementi strutturali nei quali si realizzano le condizioni di spazio confinato. I casi reali dimostrano che questo tipo di elementi strutturali mantiene la propria integrità per decenni senza manifestare significative problematiche legate alla corrosione. Ad esempio, sono numerosi anche in Italia i casi di piattaforme offshore e pontili costruiti negli anni Sessanta e tuttora in opera.

A questo riguardo, si illustra qui il caso di una struttura portuale costruita tra gli anni Sessanta e Settanta e tuttora operativa, sostenuta da alcune centinaia di pali in acciaio al carbonio infissi nel fondale marino, i quali sono stati oggetto di un'ampia campagna ispettiva mediante misure spessimetriche. Ogni palo comprende un tratto inferiore a contatto con il fondale, un tratto intermedio immerso in acqua di mare e una parte superiore in atmosfera; sulla parte aerea e nella zona degli spruzzi è applicato un rivestimento protettivo anticorrosivo sino alla quota di -1,2 m rispetto al livello medio del mare, mentre alla parte immersa è applicato un sistema di protezione catodica. L'intera superficie esterna dei pali risulta adeguatamente

se disponibili e sufficientemente numerosi. La deviazione standard, σ , può essere calcolata a partire dal coefficiente di variazione, CV:

protetta, pertanto il contributo della corrosione esterna è ritenuto trascurabile. Durante l'installazione ogni palo è stato completamente riempito con acqua di mare. L'interno del palo risulta completamente separato dall'ambiente esterno, in quanto sigillato al fondo dal fango del fondale e alla sommità dalla piattaforma in calcestruzzo. Limitando l'analisi alla sezione internamente in contatto con acqua di mare, i meccanismi di corrosione attesi sulla superficie metallica all'interno del palo sono la corrosione da ossigeno, fino al totale consumo del reagente catodico, e la MIC da microorganismi anaerobici, dopo il consumo dell'ossigeno. Sulla base dei dati raccolti nel corso di diversi anni, il profilo medio della temperatura tra la superficie del mare e il fondale può essere stimato tra i $15\text{ }^\circ\text{C}$ (superficie) e i $10\text{ }^\circ\text{C}$ (fondale a circa -20 m dalla superficie). La corrosione microbiologica in queste condizioni di temperatura è prevista essere molto bassa, se non trascurabile ([1]; [3]).

Da circa una decina d'anni vengono effettuate regolarmente su campioni di pali campagne di misure di spessore con tecnica ad ultrasuoni (UT). Le misure sono state effettuate lungo una serie di circonferenze posizionate a livelli differenti rispetto al livello medio del mare rappresentativi di zone diverse di esposizione esterna (zona degli spruzzi, zona immersa). Per ogni palo è stata calcolata la velocità di corrosione media (CR_{MED}) considerando lo spessore minimo misurato rispetto al nominale e il tempo di esposizione (inteso come differenza tra l'anno dell'ispezione e quello di installazione):

$$CR_{MED} = \frac{\text{Spessore nominale} - \text{Spessore minimo misurato}}{\text{Anno di ispezione} - \text{Anno di installazione}} \quad (\text{Eq.13})$$

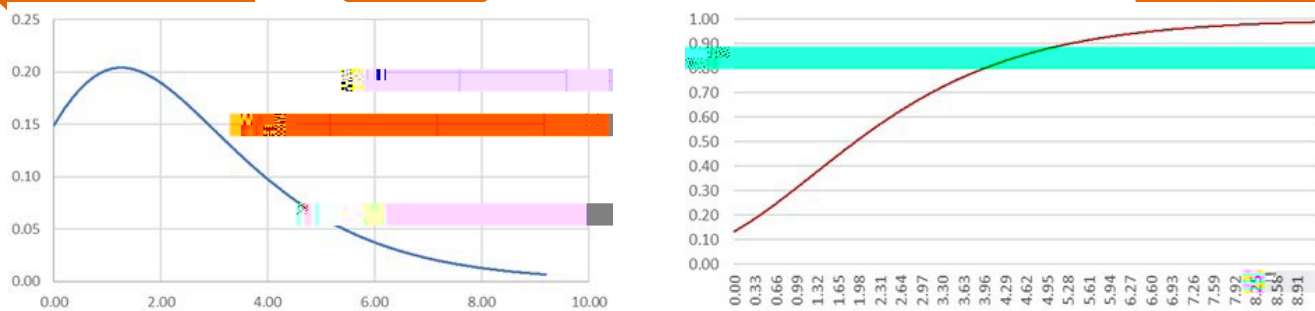


Fig.2 - Distribuzione di Gumbel: densità di probabilità $f(x)$ e della probabilità cumulativa $F(x)$ / Gumbel distribution: probability density $f(x)$ and cumulative probability $F(x)$

CONCLUSIONI

Generalmente l'acqua di mare (aerata) rappresenta un ambiente corrosivo per gli acciai al carbonio ad essa esposti. Oltre alla corrosione da ossigeno (proveniente dall'atmosfera e disciolto nell'acqua) ha luogo la corrosione microbiologica causata dai microorganismi presenti naturalmente nell'acqua di mare, in particolare i batteri solfato-riduttori (SRB), che proliferano in condizioni anaerobiche. In condizioni particolari in cui l'acqua di mare è in contatto con l'acciaio al carbonio all'interno di spazi chiusi, definiti spazi confinati, nei quali non vi sia ricircolo di fluido o dove questo sia minimo, l'entità e gli effetti della corrosione da ossigeno sono limitati da disponibilità e trasporto del reagente catodico, ovvero l'ossigeno disciolto nell'acqua. Note le dimensioni della struttura e l'iniziale concentrazione di ossigeno nell'acqua, si possono stimare, a partire da considerazioni stechiometriche, la penetrazione massima da corrosione uniforme e il tempo per il consumo dell'ossigeno, assumendo per questo il solo trasporto per diffusione. L'assenza di ricambio di ossigeno negli spazi confinati potrebbe generare condizioni favorevoli alla corrosione microbiologica da specie anae-

robiche. La letteratura in merito riporta che la probabilità di MIC è massima intorno a 40 °C, mentre risulta significativamente più bassa al di sotto di 10-15 °C. I dati ispettivi di un caso studio con pali infissi e riempiti con acqua di mare confermano l'effetto modesto, se non trascurabile, della corrosione microbiologica dopo periodi di esposizione anche molto lunghi in condizioni anaerobiche. Applicando la statistica dei valori estremi alle misure ispettive acquisite si estrapola un valore massimo atteso per la velocità della corrosione localizzata di 170 $\mu\text{m}/\text{anno}$, a conferma di quanto previsto dai modelli considerati in questa memoria.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. PEDEFERRI, Corrosion Science and Engineering, Springer (2018).
- [2] DNV-RP-G101, Risk based inspection of offshore topsides static mechanical equipment (2021).
- [3] L. LAZZARI, Engineering tools for corrosion, Design and Diagnosis, EFC 68, WoodHead Publishing (2017).
- [4] G.J. HAHN, S.S. SHAPIRO, Statistical Models in Engineering, John Wiley & Sons (1967).

Seawater corrosion in confined spaces

Seawater is reasonably considered as a corrosive environment for carbon steel. Oxygen corrosion is the main associated corrosion threat, both as general and localized form, and depends on geographic location and exposure conditions. Protection is obtained by coating, or cathodic protection, or water treatments, where applicable. A different situation is represented by carbon steel in contact with seawater in closed and stagnant spaces, hereinafter reported as confined spaces, where contacts with the external environment and fluid exchanges do not occur. The extent of oxygen corrosion is controlled by availability and transport of cathodic reagent, i.e., oxygen dissolved into water. On the other hand, the absence of oxygen renewal could contribute to the onset of favourable conditions for microbiologically influenced corrosion. In the present study, conditions for corrosion in confined spaces are analysed, also showing predictive models for corrosion development, where possible. Moreover, some industrial cases typically matching described conditions are reported.

KEYWORDS:

[TORNA ALL'INDICE >](#)