

Modello Tafel-Piontelli per la previsione della velocità di corrosione in ambiente acido: sviluppo teorico ed esempi di applicazione ingegneristica

E. Messinese, M. Ormellese, A. Brenna

Gli ambienti acidi possono causare gravi problemi di corrosione su molti metalli, primo fra tutti l'acciaio al carbonio, largamente impiegato industrialmente. L'implementazione di strumenti funzionali per la previsione della velocità di corrosione rappresenta un potente mezzo per la progettazione e per una efficiente strategia di gestione degli impianti. Il modello Tafel-Piontelli, introdotto nel 2017, è un modello meccanicistico sviluppato con questo scopo. Le sue basi teoriche derivano da una delle leggi fondamentali che caratterizzano la cinetica del processo di corrosione: la legge di Tafel. Il modello può essere facilmente applicato a qualsiasi metallo a comportamento attivo in ambiente acido in cui lo sviluppo di idrogeno è il processo catodico dominante. Le sue prestazioni sono testate tramite confronto con i dati sperimentali ottenuti con test di perdita di massa. I risultati sono promettenti: il modello è infatti in grado di prevedere con successo non solo l'ordine di grandezza della velocità di corrosione, ma anche il suo andamento esponenziale rispetto a temperatura e pH.

PAROLE CHIAVE: CORROSIONE ACIDA, MODELLAZIONE PREDITTIVA, LEGGE DI TAFEL

INTRODUZIONE

L'interazione elettrochimica di un metallo con l'ambiente può causare corrosione e interferire significativamente con le sue proprietà strutturali [1,2]. Basti considerare, infatti, che la corrosione è responsabile in media del 10% delle perdite totali di metallo nel mondo. I problemi ambientali, economici e di sicurezza che ne conseguono in ogni ambito, da quello industriale a quello delle infrastrutture, devono quindi essere presi in considerazione durante la progettazione e la manutenzione di una struttura [3-7]. Grazie al suo buon rapporto tra proprietà meccaniche e costo, l'acciaio al carbonio è il metallo più largamente impiegato a livello industriale. Una stima affidabile della sua velocità di corrosione è un elemento fondamentale sia in fase di progetto che di manutenzione, soprattutto per strutture che operano nel settore chimico e petrolchimico. In quest'ultimo caso, nel corso degli ultimi decenni sono stati sviluppati modelli predittivi di tipo empirico [8,9], semiempirico [10] e meccanicistico [11,12] per la previsione della velocità di corrosione da

E. Messinese, M. Ormellese, A. Brenna

Politecnico di Milano, Milano, Italia

CO₂ (sweet corrosion [13]), una forma di corrosione acida che si sviluppa quando il metallo è a contatto appunto con acido carbonico [14]. In generale, quando un metallo si trova a contatto con una soluzione acida è soggetto al processo di corrosione che è caratterizzato da sviluppo di idrogeno come reazione catodica dominante e può portare a velocità di corrosione generalmente molto elevate [2,15–17].

In questo lavoro viene descritto il modello Tafel-Piontelli, un modello elettrochimico di natura meccanicistica basato sulla Legge di Tafel [18,19]. Il modello, proposto per la prima volta da Lazzari nella sua versione "base" nel 2017 [2,20], è stato sviluppato per calcolare la velocità di corrosione dei metalli attivi esposti a diversi ambienti acidi ed è stato ampiamente sviluppato negli ultimi anni. Viene qui convalidato nel caso più comune dell'acciaio

al carbonio, a contatto con soluzioni debolmente e fortemente acide a diverse temperature.

MODELLO TAFEL-PIONTELLI

Il modello Tafel-Piontelli è un modello dalle solide basi meccanicistiche, sviluppato per stimare la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio in ambienti acidi [20]. Il modello è applicabile a qualunque metallo dal comportamento attivo ($M \rightarrow M^{z+} + ze^-$) che si trovi in un ambiente acido in cui la reazione catodica dominante è l'evoluzione di idrogeno ($2H^+ + 2e^- \rightarrow H_2$). Si consideri dunque una soluzione acida stagnante in cui le due semi-reazioni anodica e catodica seguono la legge di Tafel [18,19]. Le due rette che le rappresentano nel diagramma di Evans si intersecano in corrispondenza del potenziale di corrosione libera:

$$E_{corr} = E_{q,H_2} - b_{H_2} \cdot \log\left(\frac{i_{corr}}{i_{0,H_2}}\right) = E_{q,Fe} + b_{Fe} \cdot \log\left(\frac{i_{corr}}{i_{0,Fe}}\right) \quad (1)$$

dove E_{q,H_2} e $E_{q,Fe}$ sono i potenziali di equilibrio delle reazioni catodica e anodica, ottenibili tramite equazione di Nernst, b_{H_2} e b_{Fe} sono le pendenze di Tafel delle due reazioni, i_{0,H_2} e $i_{0,Fe}$ sono le densità di corrente di scambio e i_{corr} e E_{corr} rappresentano la densità di corrente di corrosione e il

potenziale di corrosione libera della reazione globale. Il valore di i_{corr} può essere facilmente calcolato a partire da (1) e sostituito nella legge di Faraday, ottenendo così la formula base per il calcolo della velocità di corrosione:

$$CR = \frac{M_{Fe}}{Z_{Fe^{2+}} F \rho_{Fe}} i_{corr} = 1.17 \cdot i_{0,H_2}^{\frac{b_{H_2}}{b_{H_2} + b_{Fe}}} \cdot i_{0,Fe}^{\frac{b_{Fe}}{b_{H_2} + b_{Fe}}} \cdot 10^{\frac{E_{q,H_2} - E_{q,Fe}([Fe^{2+}])}{b_{H_2} + b_{Fe}}} \quad (2)$$

in cui $E_{q,Fe}$ dipende dall'attività degli ioni ferro disciolti in soluzione, $[Fe^{2+}]$.

La densità di corrente di scambio catodica è calcolata come il prodotto tra il valore in condizioni standard di

temperatura e pH ($T = 25^\circ C$; $pH = 7$), e due funzioni: una di tipo Arrhenius della temperatura e una esponenziale del pH della soluzione [21]:

$$i_{0,H_2}(T, pH) = i_{0,H_2}^\circ \cdot \phi^*(pH) \cdot \psi^*(T) = i_{0,H_2}^\circ \cdot e^{\alpha \cdot (pH - 7)} \cdot e^{-\frac{\Delta H_{act}}{R} \left(\frac{1}{T} - \frac{1}{T_0}\right)} \quad (3)$$

L'attività degli ioni ferro in soluzione $[Fe^{2+}]$ è stimata tramite un approccio meccanicistico basato sull'equilibrio chimico e di carica tra acido, metallo e sali metallici, come ricavato e dettagliato approfonditamente in [21]. Ne

derivano le formule generali per l'attività degli ioni ferro in soluzioni non sature e sature che, nel caso generale di un acido n-protico, risultano:

$$[Fe^{2+}] = \frac{(\sum_{i=1}^n [H^+]^{n-i} \cdot i \cdot \prod_{j=1}^i K_{a,j}) [H_n A] + K_w [H^+]^{n-1} - [H^+]^{n+1}}{2[H^+]^n} \quad (4)$$

$$[Fe^{2+}] = \left(\frac{K_{sp}}{[A^{n-}]^2}\right)^{\frac{1}{n}} = K_{sp}^{\frac{3+(-1)^n}{2n}} \left(\frac{[H^+]^{2n}}{\prod_{i=1}^n K_{a,i}^2 \cdot [H_n A]^2}\right)^{\frac{1}{n}} \quad (5)$$

dove $K_{a,j}$ è la j-esima costante di dissociazione dell'acido, K_w è la costante di dissociazione dell'acqua, K_{sp} è la costante di equilibrio del prodotto di solubilità, $[H_0A]$ è la concentrazione iniziale di acido e $[H^+]$ è la concentrazione di ioni idrogeno stimata a partire dal pH iniziale della so-

luzione.

Una rappresentazione schematica della cinetica del processo corrosivo nel modello Tafel-Piontelli è riportata nel diagramma di Evans in Fig. 1.

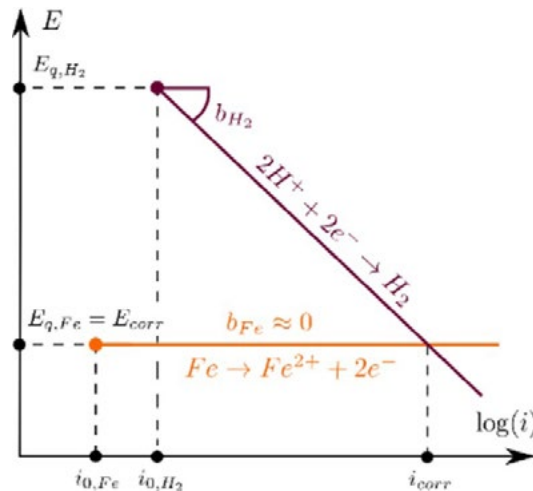


Fig.1 - Diagramma di Evans di dissoluzione del ferro e evoluzione di idrogeno nel modello Tafel-Piontelli / Evans diagram of iron dissolution and hydrogen evolution in Tafel-Piontelli model.

MATERIALI E METODI

Le prove sperimentali sono state effettuate su campioni

cilindrici di acciaio al carbonio (diametro 14 mm e spessore 5 mm) la cui composizione chimica è riportata in Tab. 1.

Tab.1 - Composizione chimica dei campioni in acciaio al carbonio (wt%) - Chemical composition of carbon steel samples (wt %).

Fe	C	N	Mn	Si	P	S	Cr	Ni	Mo	Cu	Al
97.81	0.18	<0.001	1.07	0.05	0.01	0.01	0.73	0.04	0.001	0.03	0.05

I campioni sono stati sottoposti a lappatura con carta abrasiva di rugosità 320, poi pesati e posizionati all'interno di un porta-campioni necessario ad esporre solo 1 cm² di superficie all'ambiente circostante. Le soluzioni acide impiegate sono di due tipi:

- soluzioni di acido solforico (acido forte), con pH pari a 1 e 3 e temperatura pari a 20 °C e 40 °C;
- soluzioni di acido acetico (acido debole), con pH pari a 3 e 4 e temperatura pari a 20 °C e 40 °C.

Ogni test è stato effettuato almeno due volte, per garantire la ripetibilità dei risultati sperimentali. In particolare, si sono effettuate prove di perdita di massa tramite immersione del campione metallico in soluzione acida per un periodo di tempo variabile tra le 48 e le 168 ore, a seconda

della corrosività della soluzione impiegata. La temperatura della cella è stata mantenuta costante (± 1 °C) tramite un sistema di riscaldamento con vertex control. Misure di pH sono state effettuate all'inizio e al termine di ogni prova tramite un pH-metro con accuratezza ± 1 . Un afflusso costante di azoto ha permesso di conservare bassi livelli di ossigeno durante la prova, assicurando così che l'evoluzione di idrogeno fosse la reazione catodica dominante. Al termine di ogni test, i prodotti di corrosione sono stati rimossi dalla superficie del campione tramite 4 cicli di sonicazione in una soluzione di HCl al 50% in peso, contenente 3,5 g/L di esametilentetrammina. Il campione è stato pesato con una bilancia di risoluzione pari a 10⁻² g. La perdita di massa è stata ottenuta in accordo con la

normativa ASTM G1-03 [22] e convertita in velocità di penetrazione in mm/y, come da normativa ASTM G-31 [23]:

$$CR = \Delta M / S \cdot t \cdot \rho \quad (6)$$

dove ΔM [g] è la perdita di massa, S [m²] è la superficie del campione esposta alla soluzione, t [s] è il tempo di immersione e ρ [g/m³] è la densità del metallo.

RISULTATI E DISCUSSIONE

L'accuratezza del modello viene stabilita analizzando la sua capacità di stimare l'attività degli ioni di ferro e la velocità di corrosione osservata in ciascuna condizione sperimentale, nonché la loro tendenza generale rispetto al pH e alla temperatura. Le prestazioni complessive vengono valutate calcolando l'errore relativo medio sulla stima dell'attività degli ioni di ferro in soluzione ($[Fe^{2+}]_{TP}$) e della velocità di corrosione uniforme (CR_{TP}) tra tutti gli esperimenti eseguiti a pH e temperature specifici. La valutazione della cinetica della reazione rispetto ai parametri di prova, invece, viene effettuata calcolando l'errore relativo medio sul parametro di decadimento esponenziale della stima

dell'attività degli ioni di ferro in soluzione e della velocità di corrosione. L'obiettivo è valutare l'efficacia del modello Tafel-Piontelli nel determinare con precisione l'ordine di grandezza della velocità di corrosione. Di seguito, i risultati per ciascun acido vengono valutati individualmente.

Acido Solforico

Il primo acido trattato è l'acido solforico, un acido forte. Le stime dell'attività dello ione ferro in soluzioni di acido solforico a 20°C e 40°C sono mostrate in

Fig. 2. I valori sperimentali mostrano una chiara dipendenza dell'attività dello ione ferro dal pH e dalla temperatura della soluzione. Il modello Tafel-Piontelli stima un'attività dello stesso ordine di grandezza del valore sperimentale in tutti gli scenari. In particolare, l'errore di stima relativo medio a 20°C e 40°C è del 2% e 5%, rispettivamente.

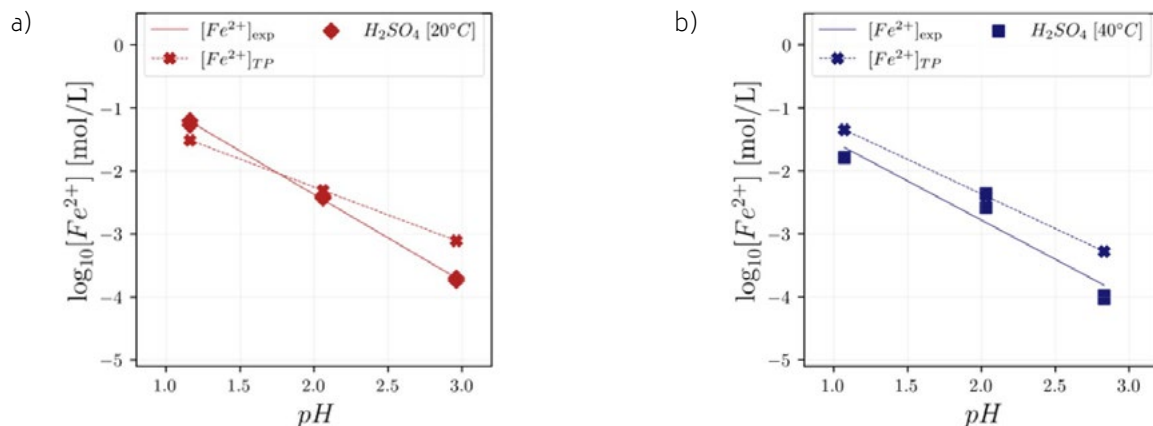


Fig.2 - Confronto tra l'attività sperimentale e stimata degli ioni di ferro in soluzioni di H₂SO₄ rispetto al pH a a) 20°C e b) 40°C / Comparison between experimental and predicted iron ions activities in H₂SO₄ solutions w.r.t. pH at a) 20°C and b) 40°C.

Per quanto concerne la velocità di corrosione, i risultati sperimentali mostrano una dipendenza esponenziale rispetto al pH della soluzione, come descritto in Fig. 3. Questo comportamento esponenziale è illustrato dalle linee di regressione approssimate tra pH e log₁₀CR in rosso

e blu ed è valutato rispettivamente a 20°C e 40°C. Viene inoltre riportata la retta che rappresenta i valori stimati utilizzando il modello Tafel-Piontelli.

Si nota che in entrambe le condizioni il modello Tafel-Piontelli è in grado di descrivere correttamente la di-

pendenza dal pH e dalla temperatura, fornendo una stima della velocità di corrosione molto simile al valore sperimentale ottenuto. In particolare, l'errore relativo medio sulla stima della velocità di corrosione uniforme a 20°C e 40°C è approssimativamente del 5% in entrambi i casi. Il tasso di decadimento esponenziale della velocità di corrosione sperimentale ($\Delta \log_{10} CR / \Delta pH$) a 20°C e 40°C

indica che una diminuzione di 1 unità pH della soluzione promuoverebbe un aumento rispettivamente del 1630% e 1775% della velocità di corrosione. Il modello prevede che una diminuzione di 1 unità pH della soluzione promuoverebbe un aumento rispettivamente del 1860% e del 1710% della velocità di corrosione a 20°C e 40°C, mostrando quindi un buon accordo con i dati sperimentali.

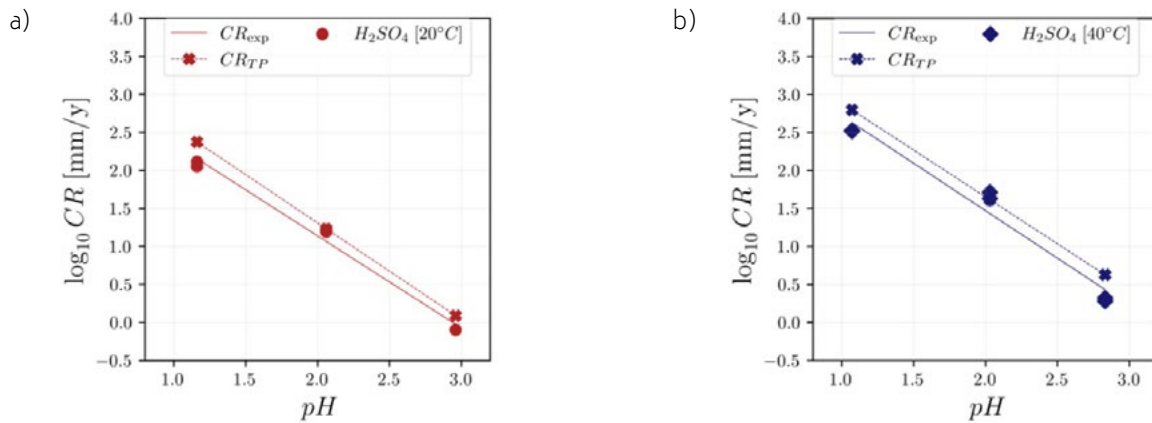


Fig.3 - Confronto tra la velocità di corrosione sperimentale e stimata in soluzioni di H_2SO_4 rispetto al pH a a) 20°C e b) 40°C / Comparison between experimental and predicted corrosion rates in H_2SO_4 solutions w.r.t. pH at a) 20°C and b) 40°C.

Acido Acetico

Il secondo acido trattato è l'acido acetico, un acido debole. Le attività stimate dello ione ferro in soluzioni di acido acetico a 20°C e 40°C sono mostrate in Fig. 4. Anche in questo caso, i valori sperimentali mostrano una chiara dipendenza dell'attività dello ione ferro dal pH e dalla temperatura della soluzione. Il modello Tafel-Piontelli cattura in modo accurato la dipendenza della cinetica del proces-

so di corrosione dal pH e dalla temperatura, ma sovrastima leggermente la concentrazione di ioni in soluzione. In particolare, l'errore di stima relativo medio a 20°C e 40°C è del 30% e 40%, rispettivamente. Questo disallineamento con i dati sperimentali può essere giustificato dalla formazione di composti organometallici, attualmente non inclusi tra le reazioni di equilibrio chimico utilizzate per la stima dello ione ferro [21].

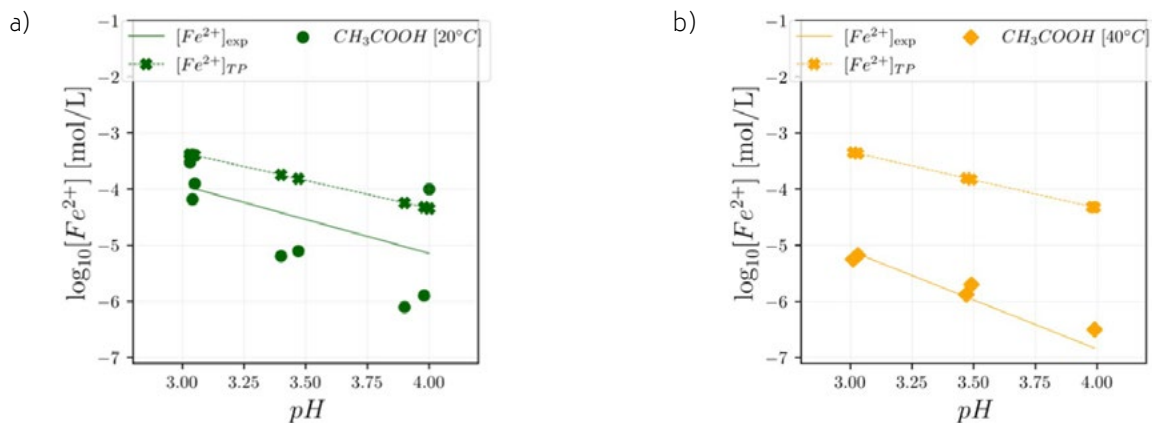


Fig.4 - Confronto tra l'attività sperimentale e stimata degli ioni di ferro in soluzioni di CH_3COOH rispetto al pH a a) 20°C e b) 40°C / Comparison between experimental and predicted corrosion rates in CH_3COOH solutions w.r.t. pH at a) 20°C and b) 40°C.

I risultati sperimentali della velocità di corrosione mostrano anche in questo caso una dipendenza esponenziale rispetto al pH della soluzione, come descritto in Fig. 5. Questo comportamento è visibile osservando i trend sia a 20 °C che a 40 °C delle linee di regressione approssimate tra pH e $\log_{10} CR$ in verde e giallo. Si riporta anche la retta che rappresenta i valori stimati utilizzando il modello Tafel-Piontelli.

Si nota che, in entrambe le condizioni di temperatura, il modello è in grado di prevedere correttamente la dipendenza da pH e temperatura, fornendo una stima della velocità di corrosione molto simile al valore sperimentale.

In particolare, l'errore relativo medio sulla stima della velocità di corrosione uniforme a 20°C e 40°C è rispettivamente del 15% e del 10%. Il tasso di decadimento esponenziale della velocità di corrosione sperimentale ($\Delta \log_{10} CR / \Delta pH$) a 20°C e 40°C indica che una diminuzione di 1 unità pH della soluzione promuoverebbe un aumento del 500% e 860% della velocità di corrosione. Il modello prevede che una diminuzione di 1 unità pH della soluzione promuoverebbe un aumento del 1860% e del 1815% in velocità di corrosione a 20°C e 40°C, mostrando un buon accordo con i dati sperimentali.

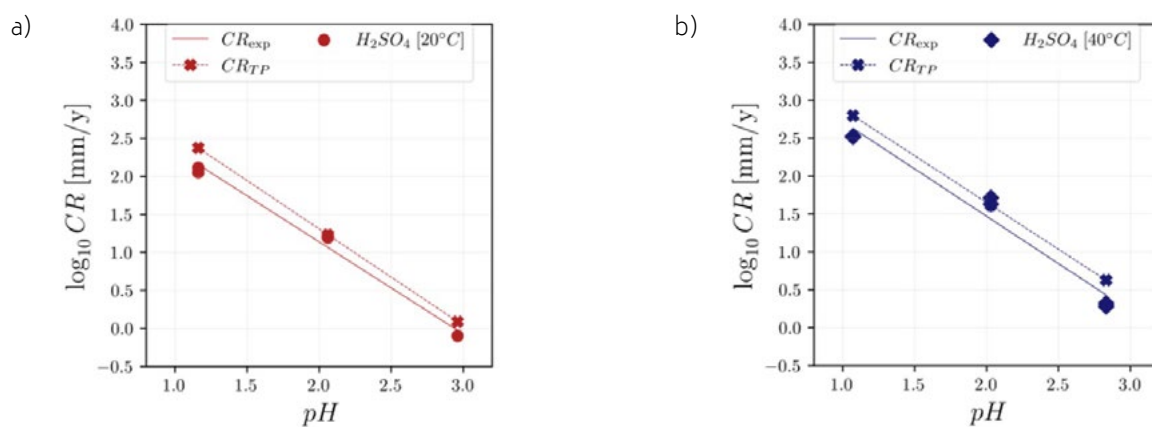


Fig.5 - Confronto tra la velocità di corrosione sperimentale e stimata in soluzioni di CH_3COOH rispetto al pH a a) 20°C e b) 40°C / Comparison between experimental and predicted corrosion rates in CH_3COOH solutions w.r.t. pH at a) 20°C and b) 40°C.

CONCLUSIONI

Le prestazioni predittive del modello Tafel-Piontelli sono state valutate rispetto ai dati sperimentali ottenuti in soluzioni acide a diversi pH e temperature, mostrando risultati promettenti, specialmente per acidi forti. Lo schema di reazioni elettrochimiche considerate nella valutazione dell'attività degli ioni ferro presenti in soluzione potrà es-

sere arricchito per includere anche la presenza di fenomeni di complessazione organometallica in acidi deboli, migliorando così ulteriormente la capacità predittiva del modello. La sua natura meccanicistica consente di estenderne l'applicabilità a tutti i metalli a comportamento attivo esposti ad ambienti acidi al di fuori della gamma di condizioni sperimentali fissate per la sua validazione.

BIBLIOGRAFIA

- [1] Popoola, L.; Grema, A.; Latinwo, G.; Gutti, B.; Balogun, A. Corrosion problems during oil and gas production and its mitigation. *Int J Ind Chem* 2013, 4, 35. 10.1186/2228-5547-4-35.
- [2] Pedferri, P. *Corrosion Science and Engineering; Engineering Materials*; 1st ed. 2018.; Springer International Publishing: Imprint: Springer: Cham, 2018; ISBN 978-3-319-97625-9. 10.1007/978-3-319-97625-9.
- [3] *ASM Handbook: Corrosion*; ASM Handbook Committee, ASM International, Eds.; 9th ed.; American Society for Metals: Metals Park, Ohio, 1987; ISBN 978-0-87170-007-0.
- [4] *ASM Handbook: Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection*; ASM International, Ed.; 10th edition.; ASM International: Materials Park, Ohio, 2003; ISBN 978-0-87170-377-4.

- [5] ASM handbook: Corrosion: Materials; ASM International, Ed.; 10th edition.; ASM International: Materials Park, Ohio, 2005; ISBN 978-0-87170-377-4.
- [6] ASM handbook: Corrosion: Environments and Industries; ASM International, Ed.; 10th edition.; ASM International: Materials Park, Ohio, 2006; ISBN 978-0-87170-377-4.
- [7] Fayomi, O.S.I.; Akande, I.G.; Odigie, S. Economic Impact of Corrosion in Oil Sectors and Prevention: An Overview. *J. Phys.: Conf. Ser.* 2019, 1378, 022037. 10.1088/1742-6596/1378/2/022037.
- [8] Dugstad, A.; Lunde, L. [Inst. for E., Kjeller (Norway)]; Videm, K. [Univ. of O. (Norway)] Parametric study of CO₂ corrosion of carbon steel; NACE International, Houston, TX (United States): United States, 1994;
- [9] Olsen, S. CO₂ Corrosion Prediction by Use of the NORSOK M-506 Model - Guidelines and Limitations. In Proceedings of the NACE-03623; NACE International: NACE, 2003; p. 12.
- [10] De Waard, C.; Lotz, U. Prediction of CO₂ Corrosion of Carbon Steel.; NACE International, Houston, TX (United States): United States, 1993.
- [11] Pots, B.F.M. Mechanistic models for the prediction of CO₂ corrosion rates under multi-phase flow conditions.; NACE International, Houston, TX (United States): United States, 1995.
- [12] Nešić, S.; Nordsveen, M.; Nyborg, R.; Stangeland, A. A Mechanistic Model for Carbon Dioxide Corrosion of Mild Steel in the Presence of Protective Iron Carbonate Films—Part 2: A Numerical Experiment. *Corrosion* 2003, 59, 489–497. 10.5006/1.3277579.
- [13] Kermani, M.B.; Harrop, D. The Impact of Corrosion on Oil and Gas Industry. *SPE Production & Facilities* 1996, 11, 186–190. 10.2118/29784-PA.
- [14] Corrosion Handbook: Carbonic acid, Chlorine dioxide, seawater; 2., completely rev. and extended ed.; Wiley-VCH: Weinheim, 2005; ISBN 978-3-527-31121-7.
- [15] Kreysa, G.; Schütze, M. Corrosion Handbook: Corrosive agents and their interaction with materials; 2nd ed. revised and extended.; Wiley-VCH: Frankfurt (Allemagne), 2005; ISBN 978-3-527-31121-7.
- [16] Kreysa, G.; Schütze, M. Corrosion Handbook, Sulfuric Acid; Corrosion Handbook; Wiley, 2008; ISBN 978-3-527-31127-9.
- [17] Kreysa, G.; Schütze, M.; Dechema Corrosion Handbook, Hydrochloric Acid, Nitric Acid; Corrosion Handbook; Wiley, 2004; ISBN 978-3-527-31118-7.
- [18] Tafel, J. Über die Polarisation bei kathodischer Wasserstoffentwicklung. *Zeitschrift für Physikalische Chemie* 1905, 50U, 641–712. 10.1515/zpch-1905-5043.
- [19] Burstein, G.T. A hundred years of Tafel's Equation: 1905–2005. *Corrosion Science* 2005, 47, 2858–2870. 10.1016/j.corsci.2005.07.002.
- [20] Lazzari, L. Engineering Tools for Corrosion: Design and Diagnosis; European Federation of Corrosion Publications; WP, Woodhead Publishing, an imprint of Elsevier: Duxford, 2017; ISBN 978-0-08-102425-6.
- [21] Messinese, E.; Ormellese, M.; Brenna, A. Tafel-Piontelli model for the prediction of uniform corrosion rate of active metals in strongly acidic environments. *Electrochimica Acta* 2022, 426, 140804. 10.1016/j.electacta.2022.140804.
- [22] G01 Committee Practice for Preparing, Cleaning, and Evaluating Corrosion Test Specimens; ASTM International; 10.1520/G0001-03.
- [23] J01 Committee Guide for Laboratory Immersion Corrosion Testing of Metals; ASTM International; 10.1520/G0031-72R04.

Tafel-Piontelli Model for the prediction of the corrosion rate in acidic environment: theoretical development and examples of engineering application

Acidic environments can cause serious corrosion problems on many metals, first of all carbon steel, widely employed industrially. The implementation of functional instruments for the prediction of the corrosion rate represents a powerful tool for the design and for an efficient management strategy of the plants. The Tafel-Piontelli model, introduced in 2017, is a mechanistic model developed for this purpose. Its theoretical foundations derive from one of the fundamental laws that characterize the kinetics of the corrosion process: the Tafel's law. The model can be easily applied to any metal with active behavior in contact with an acidic environment where hydrogen evolution is the dominant cathodic process. Its performance is tested by comparison with the experimental data obtained via mass loss tests. The results are promising: the model is in fact able to successfully predict not only the order of magnitude of the corrosion rate, but also its exponential trend with respect to temperature and pH.

KEYWORDS: ACIDIC CORROSION, PREDICTIVE MODELLING, TAFEL'S LAW

[TORNA ALL'INDICE >](#)