

MATERIALI METALLICI UTILIZZABILI IN AMBIENTE MARINO PROFONDO NELL'AMBITO DEL PROGETTO EUROPEO KM3NET: GENERALITÀ E STUDIO DI FATTIBILITÀ DEI TEST SPERIMENTALI

M. Fassin, P. Traverso

Lo scopo di questo lavoro è stato raccogliere i dati, fino ad oggi noti, riguardanti il comportamento alla corrosione di vari materiali metallici in ambiente marino profondo, per selezionare quelli da sottoporre a prove sperimentali e da utilizzare nella costruzione del laboratorio astrofisico sottomarino KM3NeT.

Si è focalizzata l'attenzione sul contesto applicativo della struttura in quanto i parametri chimico-fisici che caratterizzano il mare ad alte profondità influenzano significativamente, e diversamente dalla superficie, il comportamento dei materiali metallici.

Su queste basi è stato effettuato uno studio di fattibilità, pianificando la parte sperimentale a cui sottoporre i materiali selezionati, alcuni tradizionalmente già utilizzati in acqua di mare ed altri tecnologicamente più avanzati ed innovativi.

PAROLE CHIAVE: corrosione, selezione materiali, tecnologie

INTRODUZIONE

Il presente lavoro illustra lo studio di fattibilità che è stato compiuto da ISMAR, Istituto di Scienze Marine del CNR nell'ambito del progetto europeo KM3NeT, che si pone come obiettivo la costruzione del più grande rivelatore di particelle mai costruito. Questo telescopio, di nuova concezione, i cui sensori saranno situati a grande profondità, avrà il volume di circa 1 Km³ e sarà costituito in sintesi da una ampia rete di antenne sottomarine, dedicata a studi astrofisica, studiata specificamente per il rilevamento di neutrini. Il progetto KM3NeT infatti si prefigge come finalità principale il rilevamento dei neutrini ad alta energia, particelle emesse da una moltitudine di sorgenti cosmiche, e che possono essere la chiave per comprendere meglio il nostro universo. Il rilevamento di detti neutrini potrebbe estendere le conoscenze dell'astronomia attuale basata sullo studio dei fotoni (luce e

radiazione elettromagnetica in generale) in quanto, questi ultimi, provenendo da sorgenti distanti nell'universo, vengono fortemente assorbiti durante il loro percorso dalla materia oscura presente negli spazi interstellari. I neutrini, invece, hanno una bassissima probabilità di essere assorbiti, né vengono perturbati nella loro traiettoria dai campi magnetici intergalattici e quindi possono giungere "indisturbati" sulla terra da regioni lontanissime dell'universo. La loro identificazione permetterà di conoscere regioni sconosciute dello spazio, e di studiare la fisica dei buchi neri, i quasar galattici, le pulsar e le supernovae. Oltre a questo scopo primario, il progetto potrà costituire un'infrastruttura stabile di ricerca multidisciplinare avente una rete di sensori, installata insieme al telescopio per neutrini, per osservazioni scientifiche in mare profondo, per rilevamenti oceanografici (es. velocità e direzione delle correnti) e determinazione di parametri ambientali (es. temperatura, conducibilità, salinità, pressione, naturali interferenze ottiche da organismi marini), ecc. (Fig. 1) [1]. La zona abissale di Capo Passero (nel Mar Ionio, a SE della Sicilia, ad una distanza di circa 40 miglia nautiche dalla costa e ad una profondità di circa 3500 m) sembra essere il luogo ideale per la futura e definitiva installazione della complessa strumentazione, essendo l'acqua del mare dotata di eccellenti proprietà ottiche a differen-

M. Fassin, P. Traverso

C.N.R. - I.S.MAR. Istituto di Scienze Marine - Sede di Genova
Via De Marini, 6, Ivp, 16149 GENOVA

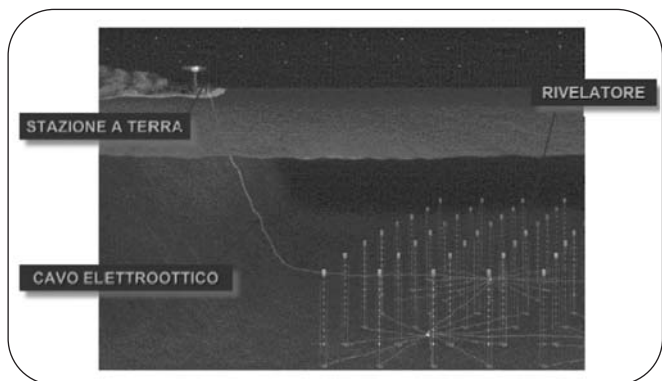


Fig. 1

Struttura base del telescopio per la rivelazione dei neutrini, sviluppata nell'ambito del progetto pilota Nemo (disegno originale a cura dell'INFN).

Base structure of astronomical neutrino telescope, developed in the Nemo project (original design by INFN).

za di altri siti mediterranei studiati in precedenza.

Nelle passate decadi i tre progetti pilota, Antares (al largo delle coste di Tolone, Francia), Nestor (al largo delle coste di Pylos, Grecia) e Nemo (il più recente, situato al largo delle coste di Catania, Italia), hanno esplorato le tecnologie, costruito e sviluppato telescopi prototipo su piccola scala, designati a operare a profondità comprese tra i 2000 e i 4500 m.

Il contributo del gruppo di ricerca genovese di ISMAR, in questo ambito, si riferisce al settore "corrosionistico", relativo cioè allo studio del comportamento ed alla resistenza alla corrosione dei materiali metallici che verranno impiegati nella costruzione della struttura. Di seguito verranno spiegati i meccanismi attraverso i quali si esplicano i fenomeni corrosivi in acqua di mare, illustrando i parametri chimico-fisici di tale ambiente che possono influenzarne la velocità. Seguirà il riassunto delle ricerche bibliografiche effettuate circa il comportamento ad elevate profondità di diverse categorie di materiali e la descrizione delle attrezzature progettate per le misure sperimentali.

GENERALITÀ SULLA CORROSIONE DEI METALLI

I fenomeni di attacco superficiale che si verificano su molti metalli e leghe di uso tecnologico vengono descritti col termine generico di "corrosione". Quando detti fenomeni hanno luogo in acqua, al termine "corrosione" si aggiunge "ad umido", per distinguerli da quelli che hanno luogo in gas e ad alta temperatura. Tutte le acque naturali esercitano una azione più o meno aggressiva nei confronti dei metalli, a seconda del loro contenuto di sostanze disciolte, delle loro caratteristiche chimico-fisiche e del tipo di metallo o lega con cui vengono a contatto.

La corrosione ad umido è un fenomeno di tipo elettrochimico, costituito da due processi parziali che avvengono contemporaneamente, l'uno di ossidazione:

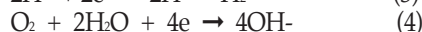
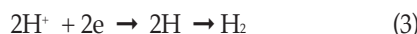


in cui Me rappresenta un atomo superficiale di un generico metallo, ed ne un generico numero di elettroni che l'atomo perde per trasformarsi in catione Me^{n+} e passare in soluzione nell'ambiente acquoso in cui il metallo si trova immerso; l'accumulo degli elettroni nel metallo rallenta ed infine blocca il processo globale.

Affinché quest'ultimo possa procedere, è necessario un concomitante processo di riduzione, tramite il quale una sostanza A, presente nell'acqua, assume gli elettroni prodotti dal processo (1), per trasformarsi in una sostanza B:



Sostanze che ricorrono frequentemente come agenti riducenti sono, a seconda del pH dell'acqua, l'ossigeno, O_2 , o lo ione idrogeno H^+ , presenti normalmente in essa; H^+ interviene in ambienti decisamente acidi, quando $\text{pH} \ll 7$, mentre la riduzione dell'ossigeno prevale in ambienti neutri, con $\text{pH} \approx 7$. Le due reazioni di riduzione sono le seguenti:



Essendo il pH dell'acqua di mare compreso tra 7.0 e 8.5, il processo di riduzione prevalente in tale ambiente è quello secondo la reazione (4).

Da un punto di vista termodinamico, un processo corrosivo può aver luogo spontaneamente solo se l'energia libera finale G_f del sistema è inferiore a quella iniziale G_i :

$$G_f - G_i = \Delta G < 0 \quad (5)$$

Ricordando l'equivalenza tra energia chimica consumata e lavoro elettrico prodotto da un sistema:

$$\Delta G = -z \cdot F \cdot E \quad (6)$$

in cui

F = costante di Faraday (96500 Coulomb),

z = carica elettrica della specie ionica coinvolta e

$$E = E_{\text{rid}} - E_{\text{ox}}$$

con E_{rid} = potenziale del processo parziale di riduzione ed E_{ox} quello del processo parziale di ossidazione, si può dedurre che un attacco corrosivo è spontaneo solo quando $E > 0$, cioè se è $E_{\text{rid}} > E_{\text{ox}}$.

Per quel che concerne il processo parziale di riduzione dell'ossigeno, E_{O_2} dipende dal pH dell'ambiente secondo la seguente relazione:

$$E_{\text{O}_2} = E_{\text{O}_2} - 0.059 \text{ pH} = 1.229 - 0.059 \text{ pH} \quad (7)$$

Quanto sinora accennato indica se un fenomeno corrosivo può avvenire spontaneamente o no, ma non dà informazioni sulla velocità alla quale esso evolve.

Ad esempio, materiali come l'alluminio e sue leghe, il titanio e la vasta gamma degli acciai inossidabili, pur essendo da un punto di vista termodinamico assai facilmente corrodibili, mostrano velocità di corrosione estremamente basse in quanto i prodotti di corrosione che si sviluppano sulla loro superficie sono dotati di proprietà altamente protettive. Tale stato di cose resta inalterato sino a quando lo strato protettivo mantiene la sua stabilità in relazione ai parametri chimico fisici dell'ambiente aggressivo; se quest'ultimo è rappresentato dall'acqua di mare, è utile ricordare quali sono i fattori che possono esercitare la propria influenza sulla cinetica di corrosione:

Tipo e concentrazione delle sostanze disciolte nell'acqua

Tali fattori possono agire in senso negativo sulle proprietà protettive degli strati di prodotti di corrosione superficiali. Tra le specie

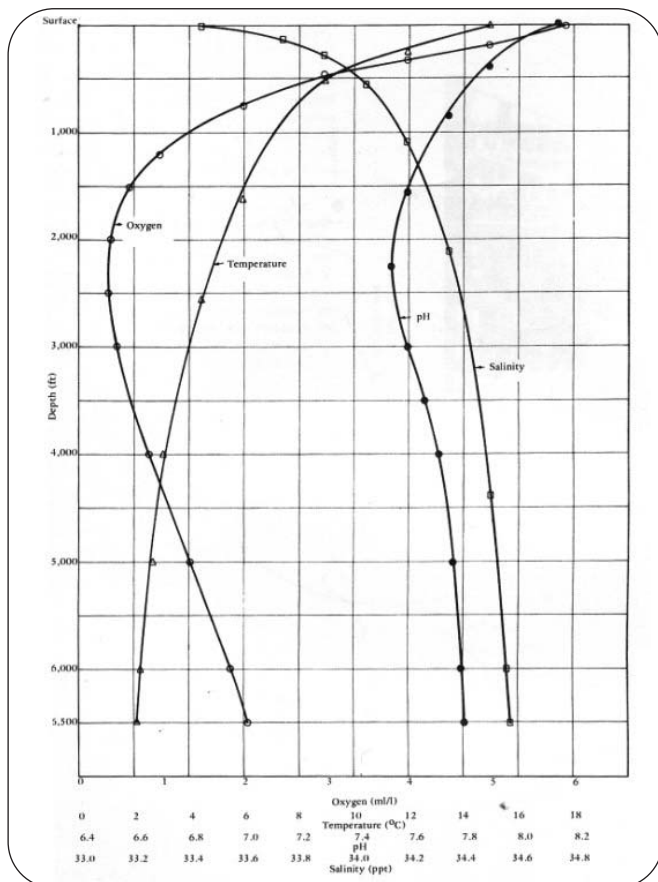
IONI	Na ⁺	K ⁺	Mg ⁺	Ca ⁺⁺	Sr ⁺⁺	Cl ⁻	Br ⁻	F ⁻	HCO ₃ ⁻	SO ₄ ⁻	B(OH) ₃
g/Kg	10.77	0.399	1.290	0.4121	0.0079	19.354	0.0673	0.00	0.140	2.712	0.0257

▲
Tab. 1

Concentrazione degli ioni più rappresentativi presenti in un'acqua oceanica con salinità di 35 g/Kg.

Concentration of the most representative ions present in oceanic water with a salinity of g/Kg.

presenti, gli ioni Cl⁻ giocano un ruolo molto importante, in quanto, già a concentrazioni assai basse (poche decine di ppm), possono ridurre drasticamente la capacità protettiva degli strati di prodotti di corrosione succitati. Per questo motivo l'acqua di mare rappresenta uno degli ambienti naturali più aggressivi da questo punto di vista. La sua salinità, cioè la quantità totale di sostanze disciolte espressa in grammi, per chilogrammo di acqua di mare, può variare in un ampio intervallo, a seconda della posizione geografica e del clima; ad esempio, essa raggiunge un valore di 44 g/Kg in mari chiusi come il mar Rosso ed il Golfo Persico, nei quali si ha al tempo stesso una elevata evaporazione e scarso apporto di acqua dolce e/o di acqua oceanica. Al contrario, la salinità del Mar Baltico è di circa 8 g/Kg, a causa della bassa evaporazione e dell'alto apporto di acque dolci [2-4]. A parte questi casi estremi, la salinità media degli oceani si aggira sui 34 ÷ 36 g/Kg.



▲
Fig. 2

Andamenti della densità dell'ossigeno disciolto, della temperatura del pH e della salinità, in funzione della profondità; a 1000 piedi (ft) corrispondono a circa 305 metri.

Variation of temperature, oxygen content, pH and salinity with depth; 1000 ft are equivalent to about 305 meters.

Nella Tab. 1 è indicata la concentrazione degli ioni più importanti di un'acqua oceanica con una salinità di 35 g/Kg [10].

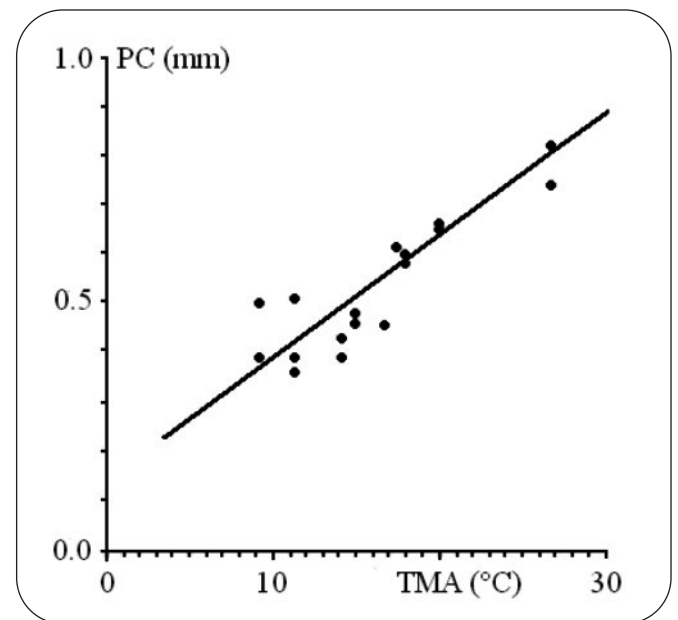
Come si può vedere, gli ioni cloro e sodio sono i più abbondanti, seguiti da quelli solfato, magnesio e calcio; la salinità, oltre alla sua azione negativa sulle proprietà protettive dei prodotti di corrosione presenti sulla superficie del metallo (dovuta, come detto principalmente agli ioni Cl⁻), aumenta la conduttività dell'acqua, intensificando di conseguenza eventuali fenomeni di corrosione localizzata attraverso l'ampliamento delle aree sedi del processo parziale catodico.

Tuttavia, essendo la salinità dei mari ed oceani estremamente alta, le sue variazioni in funzione della profondità non sono tali (Fig. 2) da influire in maniera sensibile sulla cinetica di corrosione [14].

Temperatura dell'acqua

Questo parametro influisce sulla velocità di corrosione, nel senso che in linea di massima a temperature maggiori corrispondono più alte velocità di attacco; però il suo intervento sul processo globale non è descrivibile in modo univoco.

Tuttavia, secondo una serie di dati sperimentali ottenuti dopo 5 anni di immersione di acciaio al carbonio in diversi siti, si può dire che esiste una relazione lineare tra temperatura media annua del mare e velocità di penetrazione della corrosione generalizzata.



▲
Fig. 3

Penetrazione della corrosione (PC) su acciaio al carbonio in funzione della temperatura media annua (TMA) dell'acqua di mare. Dati ottenuti dopo 5 anni d'immersione dei campioni.

Corrosion penetration (PC) on carbon steel in function of yearly average seawater temperature (TMA). Data obtained after 5 years of samples exposition in seawater.

ta (Fig. 3) che indica come l'aumento della temperatura comporti un innalzamento della velocità di corrosione [5].

La temperatura decresce con la profondità in modo irregolare, ad eccezione delle basse latitudini.

In estate esiste un forte gradiente termico in superficie (da 0 a 100 m), in seguito la temperatura decresce più regolarmente (fino a 500 m), nella zona termoclina permanente. A grande profondità (oltre 2000 m), la temperatura si stabilizza intorno ai 4°C.

Concentrazione dell'ossigeno

Un altro parametro che gioca un ruolo importante nel processo corrosivo è la concentrazione dell'ossigeno disciolto nell'acqua di mare. Questo elemento, come accennato in precedenza, è una delle specie chimiche che consentono l'avanzamento del processo globale di corrosione con l'assumere gli elettroni prodotti dalla reazione parziale anodica di dissoluzione del metallo. Al pH dell'acqua di mare, compreso tra 7.5 e 8.5, il processo parziale catodico consiste nella riduzione dell'ossigeno secondo la reazione (4).

La sua concentrazione in acqua di mare può variare tra 0 e 10 ppm, e cambia fortemente in funzione della profondità (Fig. 2), raggiungendo il valore massimo in superficie, ed un minimo ad una profondità di circa 700 m, per poi risalire nuovamente a profondità maggiori [6, 7].

Questo stato di cose è dovuto essenzialmente, per quanto concerne le acque superficiali, al continuo scambio di ossigeno da e verso l'atmosfera (funzione clorofilliana delle alghe). Più in profondità, l'assenza di alghe produttrici di ossigeno, e la sedimentazione di organismi morti del fito- e zooplancton che, decomponendosi, lo consumano, ne riducono fortemente la concentrazione. Infine, a profondità superiori ai 700 m, il nuovo aumento della sua concentrazione trae origine dall'intervento di masse d'acqua di origine artica ed antartica, inizialmente di superficie e pertanto ricche di ossigeno, che, per la loro maggiore densità, tendono a scorrere sui fondali, rifornendo gli strati abissali con l'elemento in questione.

pH

Le variazioni di questo parametro oscillano nell'intervallo tra 7.4 e 8.4, e sono dovute principalmente alla concentrazione maggiore o minore dell'anidride carbonica presente nell'acqua, originata a sua volta rispettivamente dal prevalere dell'attività respiratoria dello zooplancton o dell'attività di fotosintesi del fitoplancton. Comunque le variazioni di questo parametro in funzione della profondità del mare non sono di tale entità da influire in modo sensibile sulla spontaneità ed entità dei fenomeni corrosivi.

Biocorrosione

Tutti i materiali esposti all'ambiente marino sono soggetti ad un'aggressione biologica conosciuta sotto diversi nomi: fouling, bio-degradazione, bio-deterioramento, corrosione batterica, bio-corrosione, ecc.. Gli organismi responsabili di quest'aggressione necessitano di un supporto su cui fissarsi. Essi sono classificati in tre gruppi: film batterici (principali agenti del fenomeno di bio-degradazione), fouling duro (animali a conchiglia costituiti da carbonati di calcio), fouling molle (alghe e animali a struttura molle) [8].

Esistono due fenomeni imputabili agli organismi marini: l'incrostazione biologica e il bio-deterioramento. Il primo, comunemente chiamato "fouling", provoca l'aumento del peso delle strutture, l'otturazione dei tubi, l'alterazione delle superfici, la mancanza di contatto tra superficie e ambiente circostante. Il bio-deterioramento, dovuto a microrganismi (funghi, batteri), altera i materiali nelle loro proprietà chimico-fisiche e, specie per quel che con-

cerne la resistenza a corrosione di leghe attivo-passive (ad es. acciai inox) ne può influenzare in senso negativo la cinetica e morfologia di corrosione [9 -11].

Inoltre, gli organismi marini possono modificare le condizioni chimico-fisiche dell'ambiente, producendo o consumando ossigeno, anidride carbonica, prodotti del metabolismo e tali alterazioni possono promuovere alcuni processi di corrosione [12].

La maggior parte degli organismi responsabili del fouling nello strato superficiale sono presenti anche a grande profondità (oltre 3000 m), ma a densità inferiore; in tale ambiente il tempo di colonizzazione è più lungo e di conseguenza i problemi creati dal fouling sono meno severi. Il rischio maggiore è quello del bio-deterioramento dei materiali a contatto di sedimenti ricchi di batteri [13].

Fin qui si è parlato genericamente di "corrosione", "velocità di penetrazione della corrosione", intendendo che essa abbia luogo in modo uniforme sull'intera superficie di un metallo; in questo modo ci si è riferiti tacitamente ad una corrosione di tipo generalizzato ed uniforme. Tuttavia, specialmente in ambienti a pH prossimo alla neutralità e contenenti ioni di particolare aggressività come i cloruri, la corrosione può assumere forme localizzate, sotto forma di "pit" (vaiolature) o di "crevice" (corrosione interstiziale). Mentre per la valutazione quantitativa di una corrosione di tipo generalizzato possono bastare metodi di misura ponderali, ciò non è più valido in presenza di forme di corrosione localizzata, per la valutazione dell'intensità delle quali occorre affidarsi a metodi basati su microscopia ottica, tramite i quali valutare la forma degli attacchi e la profondità media e massima di pitting/ crevice.

SELEZIONE DEI MATERIALI DA SOTTOPORRE ALLE PROVE SPERIMENTALI

Come precedentemente accennato, nell'ambito del progetto KM3NeT, ISMAR-Ge dovrà svolgere alcune prove sperimentali atte a chiarire il comportamento alla corrosione di materiali in ambiente marino profondo

ISMAR-Ge lavora da molti anni nel campo della corrosione marina e quindi sono presenti competenze e strumentazioni per questo tipo di studio. La novità è rappresentata dal particolare contesto applicativo che condiziona fortemente la scelta della tipologia di materiali. Il lavoro di seguito illustrato mostra su quali basi è stata pianificata la parte sperimentale.

La ricerca è rivolta sia a materiali tecnologicamente avanzati, che a quelli più tradizionali, già costituenti le strutture pilota, in modo da poterle valutare la resistenza alla corrosione e l'affidabilità nel tempo.

Come primo approccio, sono stati analizzati dati bibliografici riguardanti il comportamento ad elevate profondità di diverse categorie di materiali, tradizionalmente utilizzati o già impiegati in progetti pilota simili alla struttura da realizzare:

- A) Acciai inox.
- B) Leghe d'alluminio con particolari riferimenti alla lega 5083, già utilizzata nel progetto NEMO per i contenitori per l'elettronica e per i supporti alla strumentazione.
- C) Rame e sue leghe.

GENERALITA' SULLA CORROSIONE MARINA DEI MATERIALI SELEZIONATI

Gli acciai inox

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è da attribuirsi a un film d'ossido molto sottile e stabile che si forma sulla superficie del materiale risultante dalla lega di acciaio al carbonio

con il cromo. Essendo un metallo passivante (resistente alla corrosione), il cromo impartisce la sua passività all'acciaio, quando legato ad esso in quantità uguale o superiore al 12%. Queste leghe ferro-cromo sono molto resistenti alla corrosione in ambienti ossidanti in quanto il film passivo è mantenuto nella maggior parte degli ambienti quando una quantità sufficiente di agente ossidante o di ossigeno è presente per riparare eventuali rotture del film protettivo [14].

La resistenza alla corrosione degli acciai inossidabili è inoltre accresciuta dall'aggiunta di nichel alla lega cromo-ferro. Questo gruppo di leghe è comunemente conosciuta come l'acciaio inossidabile 18-8 (18% cromo - 8% nichel).

In generale, le condizioni ossidanti favoriscono la passività (resistenza alla corrosione), mentre le condizioni riducenti la distruggono. Gli ioni cloruro sono particolarmente attivi nel diminuire e distruggere tale passività. Per ottenere informazioni sul possibile comportamento alla corrosione di acciai inossidabili è di uso frequente tracciarne le curve di polarizzazione anodica. Tali curve, del tipo E-log i (E: potenziale imposto, i: corrente di corrosione erogata), vengono di norma ottenute imponendo, mediante potenziostati al campione in esame, esposto alla soluzione studiata, un potenziale e registrando contemporaneamente la corrente anodica (di corrosione) erogata. La Fig. 4 mostra come la presenza di ioni Cl⁻ in alta concentrazione (curva B) restringa fortemente detta zona di passività (intervallo di potenziale in cui la corrente di corrosione assume un valore molto basso e si ha corrosione uniforme) rispetto a quella in assenza o a bassissima concentrazioni di Cl⁻ (acque dolci o distillate, curva A), come cioè si abbassi fortemente il potenziale di rottura (oltre il quale si osserva un brusco aumento della corrente di corrosione con formazione di una qualche forma di corrosione localizzata) che passa da E_r' ad E_r''. Le piccole variazioni di salinità in funzione della profondità del mare dovrebbero essere ininfluenti su un ulteriore restringimento o ampliamento della zona di passività.

Gli acciai inossidabili in acqua di mare vengono corrosi solitamente con forme localizzate di corrosione, come la corrosione per vaiolatura (pitting) o la corrosione interstiziale (crevice). I pit (in forma fisica di cavità o piccoli buchi) hanno origine da una rottura del film passivante in punti di debolezza o di disomogeneità. La rottura è seguita dalla formazione di una cella elettrolitica, il cui anodo è una piccolissima area del metallo attivo mentre il catodo è un'area considerevole del metallo passivato. La grande differenza di potenziale caratteristica di questa cella attivo-passiva spiega il grande flusso di corrente, in ambienti dotati di alta conducibilità come l'acqua di mare, e la concomitante rapida corrosione (pitting) della piccola zona che assume la funzione di anodo.

Un ambiente ossidante è di solito necessario per la preservazione della passività ma, sfortunatamente, talvolta questa è anche una condizione favorevole al pitting. L'ossidante può spesso infatti agire come depolarizzante per celle passive-attive che si sono formate per la rottura della passività in un punto "critico" di innescamento. Lo ione cloruro in particolare può compiere tale rottura. I pit si formano sugli acciai inossidabili in acqua di mare (soluzioni di cloruri vicino alla neutralità). Tale fenomeno è meno pronunciato in acque che si muovono in modo rapido (soluzione areata) in confronto ad acqua di mare parzialmente areata o stagnante. Inoltre, un'alta velocità di flusso assicura una passività uniforme attraverso il libero accesso di ossigeno disciolto.

Un'altra manifestazione di attacco localizzato negli acciai inox è la crevice corrosion. Questo tipo di corrosione ha luogo al di sotto di depositi di qualsiasi tipo sulla superficie del metallo (es. organismi marini adesivi) e/o quando ci si trova in presenza di schermature superficiali che generano interstizi (es. nella zona di con-

tatto delle superfici di un giunto). L'area dell'acciaio inossidabile che è al riparo dalla soluzione circostante diventa carente di ossigeno, creando così una differenza di potenziale tra le aree schermate e quelle non e cioè fra quelle a bassa e quelle ad alta concentrazione di ossigeno. Si genera così una cella elettrolitica, in cui la zona anodica, a bassa concentrazione di ossigeno, si corrode. Basse perdite in peso e limitate velocità di corrosione accompagnano questi fenomeni. Pertanto, l'integrità di una struttura in acciaio inossidabile può essere compromessa se progettata esclusivamente sulle basi di velocità di corrosione calcolate dalla perdita in peso trascurando misure di profondità dei pit, di lunghezza dei tunnel di corrosione e/o di intensità di attacco della crevice corrosion. Queste cavità possono penetrare velocemente negli acciai, danneggiandoli strutturalmente in un breve periodo di tempo.

È molto difficile individuare le correlazioni tra queste forme di corrosione localizzata ed i parametri ambientali in funzione della loro variazione con l'aumentare della profondità del mare.

I dati più consistenti ed attendibili a questo proposito sono stati ottenuti dal 1961 dallo NCEL (Naval Civil Engineering Laboratory) nel Pacifico [14-16] e dallo NRL (Naval Research Laboratory) nell'Atlantico [17]. Lavorando con unità sommergibili [18], sono stati condotti test a profondità comprese tra gli 800 e i 2000 m, della durata da 4 mesi a 3 anni. Questi test d'esposizione hanno fornito risultati inaspettati: da una parte è stato rilevato che gli acciai ordinari da costruzione, leghe d'acciaio e acciai basso legati possono essere utilizzati per applicazioni in mare profondo, qualora la resistenza, al peso e al galleggiamento, in rapporto al peso, non siano fattori vitali.

Alcuni lavori eseguiti in simulazioni di laboratorio hanno mostrato che l'aumento della pressione idrostatica accelera la velocità di corrosione generalizzata del ferro Armco favorendo il processo di riduzione catodica dell'ossigeno [19]. Il processo anodico resta invece immutato. L'influenza della pressione idrostatica è significativa a partire da 2.5 Mpa [14].

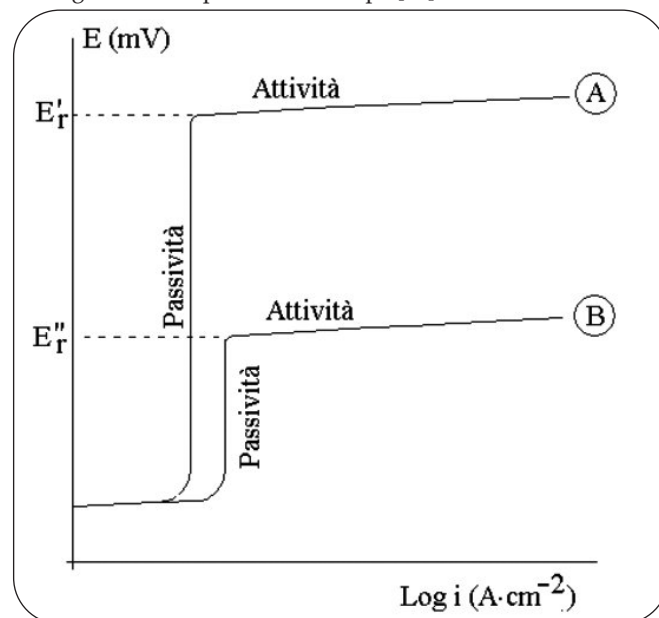


Fig. 4

Influenza della concentrazione di ioni Cl⁻ sul campo di stabilità della passività su leghe attivo-passive come gli acciai inox.

Effect of Cl⁻ ions concentrations on the stability field of passivity on active-passive alloys.

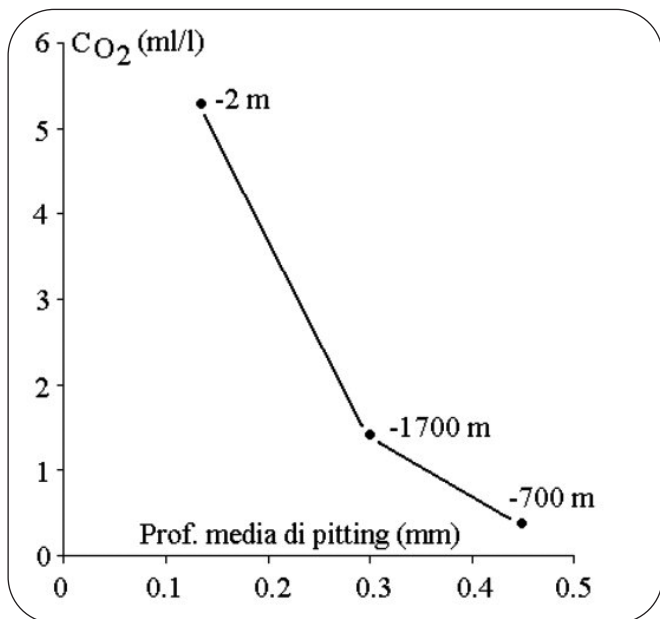


Fig. 5

Profondità media di pitting su una lega di alluminio della serie 5000 in funzione della concentrazione di O₂.
Average depth pitting on 5000 aluminium alloy with O₂ concentration.

Un recente lavoro condotto su leghe ferrose a profondità variabili (500, 1200, 3500 e 5000 m) ha confermato che, alle profondità più elevate, possiamo considerare nullo l'effetto corrosivo del fouling, mentre con particolare attenzione vanno considerate le reazioni elettrochimiche fra il materiale e l'acqua di mare con cui è a contatto [20-22].

Hache et al. [23] (tra i 5 e i 30 mg/l d'O₂), e Uhlig [24] hanno trovato una legge lineare tra la velocità di corrosione e il tenore di ossigeno disciolto. Secondo Reinhart [14-16] la pressione idrostatica non ha alcun effetto sulla cinetica di corrosione degli acciai, ma la velocità di corrosione uniforme in funzione della profondità dipende dalla concentrazione dell'ossigeno disciolto. La temperatura è poco influente, ma occorre considerare la presenza di incrostazioni in superficie e la loro diminuzione in profondità. Waldron et al. [17] citano delle profondità di pitting a 1000m tre volte più intense che in superficie.

La riduzione della velocità media di corrosione delle leghe ferrose è dunque dovuta principalmente alla diminuzione della concentrazione dell'ossigeno disciolto.

Le leghe di alluminio

Le leghe d'alluminio hanno grande applicazione in ambiente marino [15-16]. La lega 5082-H32 o H34 è stata ampiamente utilizzata per strutture marine. Ha un'eccellente resistenza alla corrosione, è saldabile e può essere incrudita per deformazione per migliorare (moderatamente) le proprietà meccaniche. Altre leghe della serie 5000 molto usate sono la 5083 e la 5456.

La resistenza dell'alluminio e delle sue leghe alla corrosione è dovuta al film chimicamente inerte di ossido di alluminio che si forma sulla loro superficie. Come per gli acciai inox, una buona resistenza alla corrosione è mantenuta finché tale film di ossido rimane intatto. In ambienti ossidanti, dove agenti ossidanti sono presenti per ripristinare eventuali rotture nel film protettivo, la resistenza alla corrosione delle leghe di alluminio è stabile. In generale, come visto sopra, le condizioni ossidanti favoriscono la

preservazione del film passivo, mentre quelle riducenti lo distruggono. I cloruri sono particolarmente aggressivi nella distruzione di tale film. Quando l'alluminio è immerso in acqua, il film d'ossido s'ispessisce più rapidamente di quanto non faccia in aria. La velocità di crescita del film diminuisce col tempo e raggiunge uno spessore limite che dipende dalla temperatura, dall'ossigeno contenuto nell'acqua, dagli ioni presenti e dal pH.

In acqua di mare, data l'alta concentrazione di ioni Cl⁻, questo film protettivo si rompe più rapidamente e la sua riparazione e crescita sono ritardate dalla presenza di cloruri. Solitamente la corrosione dell'alluminio e delle sue leghe si presenta sotto forma di pitting e crevice e segue, in linea generale, lo stesso meccanismo già visto per gli acciai.

Sulle leghe di alluminio possono verificarsi altri due tipi di corrosione localizzata: intergranulare e per sfogliatura. L'attacco intergranulare (intercristallino) è una corrosione selettiva di bordi di grano e di regioni strettamente adiacenti, senza apprezzabile attacco dei grani o dei cristalli stessi. L'exfoliation corrosion è una forma di corrosione lamellare, risultante da un rapido attacco laterale lungo i bordi di grano o striature entro i grani paralleli alla superficie del metallo. Questo attacco direzionale dà luogo ad una azione di sfogliatura, aggravata da voluminosi prodotti di corrosione che fanno sì che strati non corrosi si mantengano separati.

Pit e crevice possono penetrare rapidamente le leghe di alluminio in acqua di mare, rendendole inutilizzabili dopo un breve lasso di tempo. Precedenti studi di Reinhart [14, 15] sulla corrosione delle leghe d'alluminio (serie 5000) in acqua di mare a varie profondità, hanno rivelato che la suscettibilità al pitting di queste leghe aumenta all'aumentare della profondità. Questo aumento non è da attribuire all'aumento della pressione idrostatica, ma piuttosto alla variazione della concentrazione dell'ossigeno disciolto (DO), che è minore in profondità che in acque superficiali (vedi Fig. 5) [17]. Come si vede dalla figura la massima profondità media di pitting (forma prevalente di corrosione di queste leghe in ambienti prossimi alla neutralità) si ha proprio a -700 m che è anche la profondità alla quale è minore la concentrazione di ossigeno disciolto (Fig. 2). In accordo con queste conclusioni Dexter et al. [25-27] hanno imputato la maggior tendenza alla corrosione dell'alluminio all'azione sinergica del basso valore di pH e allo spostamento a sinistra della reazione $\text{HCO}_3^- \leftrightarrow \text{CO}_3^{2-} + \text{H}^+$ e la diminuzione di DO. Huesler [28] ha trovato che l'aumento della pressione idrostatica, mantenendo costanti altri parametri (DO, Temperatura, ecc), fa aumentare la velocità di corrosione e la suscettibilità al pitting dell'alluminio in acqua di mare. Questo comportamento è stato correlato con il cambiamento dell'attività degli ioni OH⁻. Lo stesso è stato dimostrato da esperimenti effettuati da Beccaria et al. [29, 30]. L'aumento della suscettibilità al pitting è risultato dalla stimolazione della dissoluzione dell'alluminio anodico ed è stato correlato con l'assorbimento di ioni depolarizzati (Cl⁻ e SO₄²⁻) nello strato di passivazione, dal momento che l'attività di questi ioni e la loro penetrabilità aumenta con la pressione idrostatica.

Le leghe di rame

L'eccellente resistenza alla corrosione del rame e delle sue leghe è in parte dovuta alla relativa nobiltà. Comunque in molti ambienti, il loro comportamento soddisfacente dipende dalla formazione di un sottile film di prodotti di corrosione sulla superficie. In acqua di mare la resistenza alla corrosione è dovuta alla presenza sulla superficie metallica di un film d'ossido attraverso il quale l'ossigeno deve diffondere perché la corrosione continui. Questo film d'ossido è principalmente ossido rameoso, coperto da una miscela di ossi-cloruri rameici, idrossidi rameici, carbonati basici

di rame, e solfato di calcio. Le leghe di rame si corrodono uniformemente tranne in alcuni casi di suscettibilità a corrosione per dealligazione (attacco selettivo a uno o più componenti di una lega soluzione solida). Esempi di questo fenomeno corrosivo sono la dezincificazione, dealluminificazione, ecc. [14]. Inoltre il rame è batteriostatico, cioè combatte l'adesione e la proliferazione di batteri e di organismi marini in genere allo stato larvale sulla sua superficie. Tale proprietà è particolarmente vantaggiosa perché contrasta l'insediamento del biofouling.

APPROCCIO SPERIMENTALE

Sulla base di queste informazioni e tenendo conto dei materiali già utilizzati nei progetti pilota, sono stati scelti 10 diversi tipi di materiale da sottoporre a vari test sperimentali:

- 4 leghe di alluminio (Al 5083 H11, Al 6082 T6, Al 7075 T651, Al 8090 T81)
- 2 leghe di alluminio saldate con due diversi metodi (tradizionale Al 5083 Tig e Al 5083 Friction Stir Welding, per verificare come il diverso processo possa influenzare il comportamento dei materiali)
- una lega di alluminio della serie 6000 anodizzata (Al 6082 T6, con anodizzazione dura) per valutare l'effetto del trattamento superficiale.
- due tipi di acciai (un classico 316L e un acciaio duplex 2205, tecnologicamente più avanzato)
- una lega cupronichel (tipo tradizionale 90/10).

Nelle tabelle seguenti sono riportate le composizioni chimiche nominali come % in peso degli elementi costituenti i materiali scelti da sottoporre alle prove.

Per quanto concerne la lega di alluminio di tipo tradizionale 5083 è stato considerato un tipo innovativo di giunzione, senza apporto di materiale, denominata Friction Stir Welding (saldatura per attrito allo stato solido, in cui nel materiale da saldare non viene raggiunta la temperatura di fusione), da confrontare con la tradizionale saldatura TIG (Tungsten Inert Gas, procedimento di saldatura ad arco con elettrodo in fusibile di tungsteno), che può essere eseguita con o senza metallo di apporto.

Si è programmata l'esposizione dei 10 diversi tipi di materiale, sotto forma di lastre (12 per ciascun materiale, di dimensioni di 10x10 cm e di spessore variabile da 1 a 5 mm) da fissare, per mezzo di fascette da cablaggio in nylon, in 3 apposite gabbie in alluminio anodizzato di forma cilindrica, di circa 1 m di altezza e diametro di 0,5 m, contenenti ciascuna 40 campioni (la gabbia ha 8 raggi porta-campioni per 5 piani di altezza, ogni raggio contiene 5 campioni; Fig. 6).

Tali gabbie saranno immerse a circa 3350 m di profondità al largo delle coste siciliane presso Capo Passero, in vicinanza del sito in cui sono già presenti strutture pilota afferenti al progetto Nemo (Fig. 7). È prevista un'esposizione della durata complessiva di 18 o 24 mesi suddivisa in 3 periodi di 6, 12 e 18 o 24 mesi, a seconda della fruibilità delle linee di ormeggio per le misure correntometriche che verranno sfruttate come supporto per le misure di libera corrosione. Le gabbie verranno agganciate a cavi di kevlar mediante sistemi non conduttivi, opportunamente assicurate e portate a un livello di profondità tale da farle rimanere alla distanza di qualche decina di metri dal fondo, tramite

Materiale	Cu	Fe	Mn	Mg	Si	Zn	Cr	Ti
Lega Al 5083 H111	0,10	0,40	0,40-1,0	4,0-4,9	0,40	0,25	0,05-0,25	0,15
Lega Al 6082 T6	0,10	0,50	0,40-1,0	0,6-1,2	0,7-1,3	0,20	0,25	0,10
Lega Al 7075 T651	1,2-2,0	0,50	0,30	2,1-2,9	0,40	5,1-6,1	0,18-0,28	0,20

H111: indurimento del materiale ottenuto mediante debole incrudimento.
 T6: materiale solubilizzato, temprato, invecchiato.
 T651: materiale solubilizzato, temprato, detensionato per stiramento e quindi invecchiato artificialmente alla massima resistenza meccanica.

Materiale	Li	Cu	Mg	Zr	Fe	Si	Mn	Cr	Zn	Ti
Lega Al 8090 T81	2,2-2,7	1,0-1,6	0,6-1,3	0,04-0,16	≤0,30	≤0,20	≤0,10	≤0,10	≤0,25	≤0,10

T81: materiale temprato, lavorato a freddo ed invecchiato artificialmente.

Materiale	C	Mn	P	S	Si	Ni	Cr	Mo	N
Acciaio Duplex 2205	0,03	1,46	0,025	0,002	≤0,56	5,04	≤22,75	3,19	≤0,16
Acciaio 316 L	≤0,03	≤2	≤0,045	≤0,03	≤1	10,0-13,0	16,5-18,5	2,0-2,5	-

Materiale	C	Mn	P	S	Fe	Ni	Zn	Pb	Cu
Lega Cu-Ni 90/10	0,001	0,89	0,007	0,004	1,64	10,36	0,014	0,004	rest

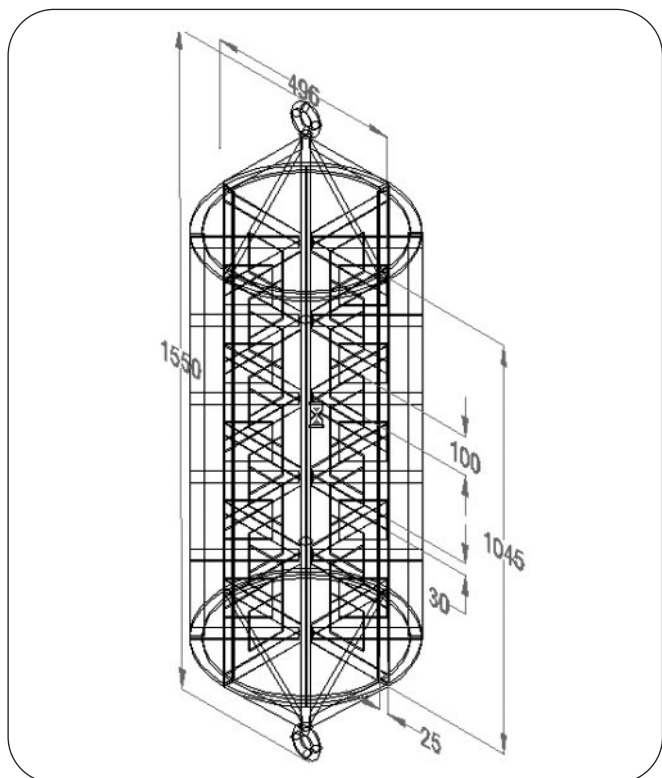


Fig. 6

Disegno tecnico della gabbia cilindrica porta-campioni.
Technical drawing of the cylindrical sample-holder cage.

aggancio ad un corpo morto (Fig. 8).

In seguito ai prelievi periodici i campioni verranno caratterizzati attraverso una serie di osservazioni e misure, vale a dire, in sequenza temporale:

1. Determinazione del tipo e dell'intensità dell'insediamento del biofouling
2. Eventuale indagine chimica di superficie mediante XPS
3. Misura della perdita di peso mediante appropriate operazioni di decapaggio.
4. Individuazione del tipo (o tipi) di attacco subito mediante tecniche di microscopia ottica e/o elettronica.

Ogni provino verrà pesato prima e dopo l'esposizione, mediante una bilancia analitica, in modo da quantificare gravimetricamente in modo molto preciso il danno subito a causa della corrosione.

Prima e dopo l'immersione i campioni verranno fotografati al microscopio ottico a luce riflessa per meglio osservarne le caratteristiche superficiali (50-1000x), gli eventuali attacchi localizzati, il tipo di fouling insediato e, mediante accessorio macrozoom, per accertare e documentare la presenza di danneggiamenti macroscopici.

Per confermare le osservazioni effettuate in microscopia ottica, ogni campione verrà osservato anche al SEM, in quanto tale strumento consente una visione con buona risoluzione dei particolari, possiede una elevata profondità di campo e permette maggiori ingrandimenti.

Inoltre il sistema di analisi con microsonda e rivelatore a dispersione di energia (EPMA-EDS) è in grado di suddividere le radiazioni X emesse dal campione attribuendole ai singoli elementi chimici, in modo da individuare gli elementi chimici presenti in superficie assieme alla loro distribuzione sulla stessa.

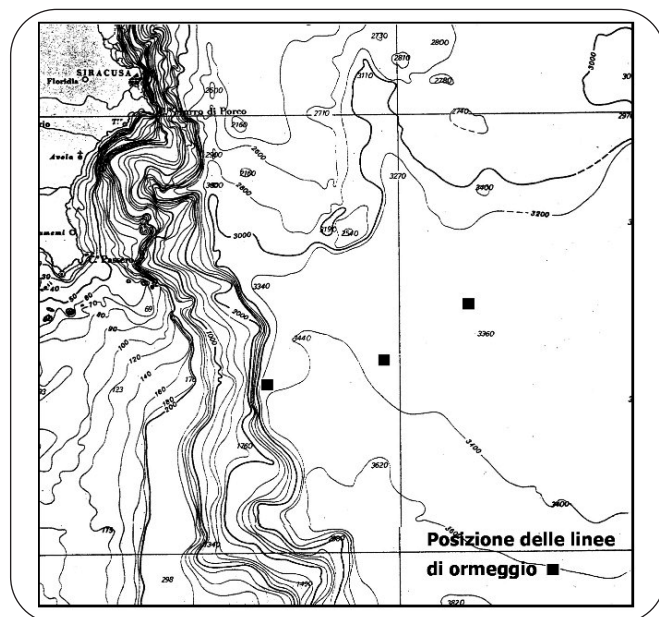


Fig. 7

Posizione delle 3 linee di ormeggio, al largo di Capo Passero (zona SE della Sicilia).

: Location of the three clinch lines, off the coast of Capo Passero (area SE Sicily).

Tramite la tecnica di spettrometria fotoelettronica a raggi X (X.P.S), verranno effettuate le analisi chimiche della superficie dei campioni esposti, rilevando qualitativamente e quantitativamente tutti gli elementi della tavola periodica (eccetto l'H e l'He). Questo tipo di misura non è distruttiva ed è in grado di fornire informazioni qualitative sul legame chimico (stato di ossidazione, composto nel quale l'elemento è presente) e sulla quantità dell'elemento esaminato.

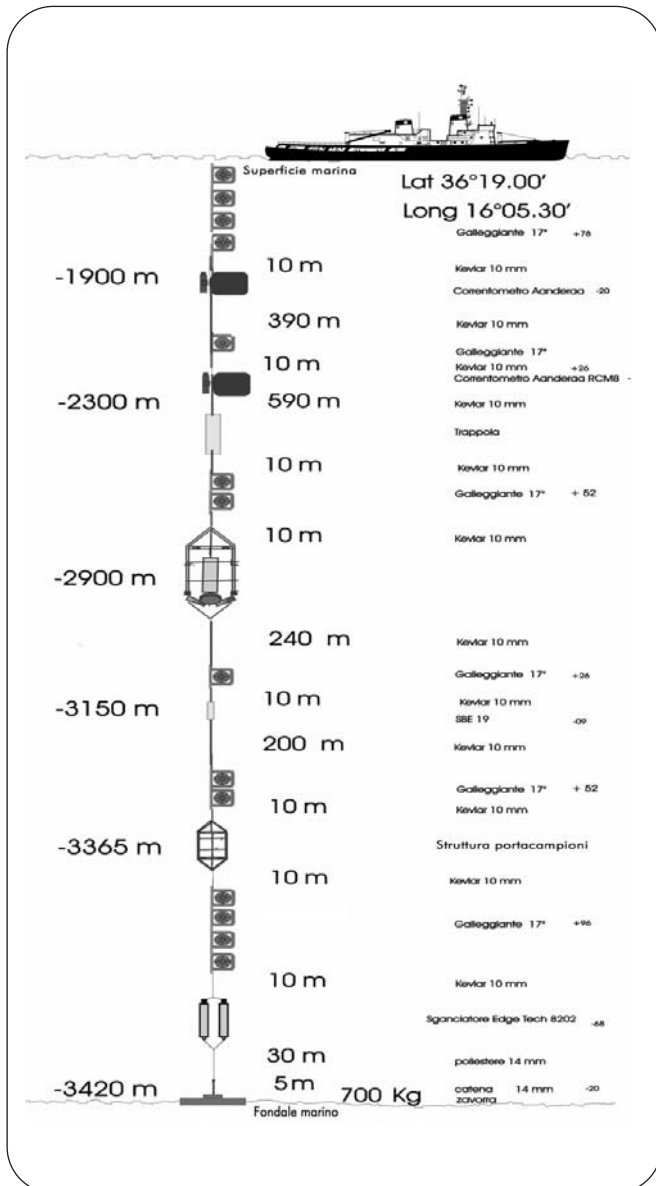
CONCLUSIONI

Questo lavoro ha raccolto alcuni dati dalle non numerose ricerche fino ad oggi eseguite riguardanti il comportamento di diversi materiali metallici in acqua di mare ad elevate profondità.

Scopo dello studio è stato quello di focalizzare l'attenzione sul "particolare" ambiente in cui sarà costruita la nuova stazione astrofisica sottomarina KM3NeT, ovvero il mare profondo, e sui parametri chimico-fisici che lo contraddistinguono, diversi da quelli a cui siamo abituati in superficie, che influenzeranno significativamente il comportamento meccanico e alla corrosione dei materiali metallici con cui tale struttura sarà costruita ed accessoriata.

Grazie a questa analisi abbiamo potuto selezionare 10 materiali da sottoporre a prova; la scelta è stata condizionata da considerazioni sul tipo di struttura, sulla "teorica" resistenza alla corrosione marina, sulla lavorabilità e saldabilità, sulla leggerezza e sui costi, e cercando di affiancare a materiali tradizionalmente utilizzati in acqua di mare superficiale (alcuni già presenti nel progetto Nemo) ad altri tecnologicamente più avanzati ed innovativi.

Naturalmente questa scelta è stata concordata con gli altri partner coinvolti nel progetto e gli enti di ricerca interessati allo studio proposto.



▲
Fig. 8

Diagramma schematico di una linea di ormeggio utilizzata per l'esposizione dei campioni.
Block diagram of the clinch line used for sample exposition.

È stata inoltre stabilita la procedura secondo cui saranno effettuate le esposizioni dei provini in ambiente marino profondo e le metodologie di analisi di laboratorio atte a valutare il tipo e l'entità di attacco corrosivo e fouling presenti su di essi.

RINGRAZIAMENTI

Il lavoro è stato finanziato nell'ambito del progetto EU-KM3Ne.

Gli autori sono molto grati alla Prof.ssa C. Gambaro (Uni-Ge), al Dott. G.P. Gasparini (I.S.MAR.-Sp), alla Dott.ssa S. Sparnocchia (I.S.MAR.-Ts), al Dott. C. Wrubl (I.S.MAR.-Ge), al Sig. G. Bruzzone (I.S.S.I.A.-Ge), al Sig. M. Borghini (I.S.MAR.-Sp), al Sig. G. Marcenaro (I.S.MAR.-Ge) e al Sig. U. Montini (I.S.MAR.-Ge) per il prezioso contributo fornito.

BIBLIOGRAFIA

- [1] P. Cuneo, *Explora*, 12 (2005), p. 102.
- [2] L. Lazzari, P. Pedefferri - "Protezione catodica", CLUP, Milano, 1981.
- [3] F.L. Laque - "Marine Corrosion - Causes and Prevention", John Wiley & Sons, N.Y., 1975.
- [4] G. Bianchi, F. Mazza - "Corrosione e protezione dei metalli", A.I.M., Ristampa 3° Edizione, 2000.
- [5] B.S. Phull, S.J. Pikul, R.M. Kain - "Seawater corrosivity around the world: results from five years of testing", Corrosion testing in natural waters, R.M. Kain and W.T. Young, Editors, Philadelphia, ASTM STP 1300, 2 (1997), pp. 34-73.
- [6] S.C. Dexter, C. Culberson, *Materials Performance*, (1980), pp. 16-28.
- [7] *Seawater Corrosion Handbook* - M. Schumacher Editor, Noyes Data Corporation, Park Ridge, New Jersey, USA, 1979.
- [8] M. Faimali, G. Relini, "Biofouling", *Manuale di Metodologie di Campionamento e Studio del Benthos Marino Mediterraneo*, Biol. Mar. Medit., 10 (Suppl.) (2003).
- [9] V. Scotto, R. Di Cintio, G. Marcenaro, *Corros. Sci.*, 25, (1985), p. 185
- [10] V. Scotto, A. Mollica, J.P. Audouard, C. Compère, D. Féron, D. Festy, T. Rogne, U. Steinsmo, K. Taxen, D. Thierry, *Eurocorr*, Nice, France, vol. 14, 1996, Paper OR2.
- [11] A. Mollica, A. Trevis, 4th International Congress on Marine Corrosion Fouling, Antibes, France, 1976, p. 351.
- [12] R.B. Griffin, R.L. Cornwell, W. Seitz, E. Estes, *Materials Performance*, (1989), pp. 71-74.
- [13] D. H. Pope, D. J. Duquette, A. H. Johannes, P. C. Wayner, *Materials Performance*, (1984), pp. 14-18.
- [14] F. M. Reinhart, "Corrosion of Metals and alloys in the deep ocean", Technical Report R 834, Civil Engineering Laboratory, Naval Construction Battalion Center, Port Hueneme, California, 1976.
- [15] F. M. Reinhart, "Corrosion of Materials in Hydrospace", Technical Report R 504, US Naval Civil Engineering Laboratory, Naval Facilities Engineering Command, Port Hueneme, California, 1966.
- [16] F.M. Reinhart, "Corrosion of Materials in Hydrospace, Part V Aluminum Alloys" - U.S. Naval Civil Eng. Lab., Port Hueneme, Calif., Technical Note N-1008, January 1969.
- [17] L. J. Waldron, M. H. Peterson, B. P. Brown, "Preliminary Experiments on deep Sea Corrosion and Corrosion Prevention", NRL - Internal Report.
- [18] I. Manning, *Ocean Industry*, 5 (1970), p. 39.
- [19] E.D. Mor, A.M. Beccaria, "Corrosion and Protection Offshore", CEFACOR, Symposium International, Paris, 1979.
- [20] R. Venkatesan, M.A. Venkatasamy, T.A. Bhaskaran, E.S. Dwarakadasa, M. Ravindran, *British Corros. Jr.*, 37 (2002), pp. 257.
- [21] R. E. Melchers, *Corrosion Science*, 47 (2005), pp. 2391-2410.
- [22] I. Satoshi, I. Yasuto, H. Tatsushi - "High Performance Steel Plates for Shipbuilding - Life Cycle Cost Reduction Technology of JFE Steel", JFE Technical Report No. 5, March 2005.

- [23] A. Hache, L. Bariett, J. Debyser, Corrosion et anticorrosion, (1959).
- [24] H. H. Uhlig, Corrosion and Corrosion Control, John Wiley and Sons (1963).
- [25] S. C. Dexter, Corrosion, 36 (1980), p. 423.
- [26] S. C. Dexter, Proc. 7th Int. Cong. Met. Corros., Rio de Janeiro, Brasil, 1978.
- [27] H. T. Rowland, S. C. Dexter, Corrosion, 36 (1980), p. 458.
- [28] K. E. Huesler, Werkst. Korros., 18 (1967), p. 11.
- [29] A. M. Beccaria, E. D. Mor, G. Poggi, Atti del XV Congresso della S.C.I., Grado, 1984.
- [30] A. M. Beccaria, G. Poggi, British Corros. Jr., 20 (1985), p. 183.

ABSTRACT

METALLIC MATERIALS FOR USE IN DEEP SEA ENVIRONMENT FOR THE EUROPEAN PROJECT KM3NET: GENERAL VIEW AND FEASIBILITY STUDY ON EXPERIMENTAL TESTS

Keywords: corrosion, materials selection, technologies

The aim of this work was collecting data, known till today, about corrosion behaviour of some metallic materials in deep sea environment and choosing some materials to be tested and to be used for the construction of the under-sea astrophysical laboratory KM3NeT (Fig. 1).

We focused our attention on the applicative contest of this infrastructure, wherefore chemical-physical parameters of deep sea environment significantly, and in a different way from surface, affect metallic materials behaviour. With reference to this, Fig. 2 shows the variation of oxygen content, temperature, pH and salinity with depth.

Oxygen content, key parameter in the kinetics of corrosive process, is lower in depth than in superficial seawater. This decrease in oxygen content is retained the main cause for the greater susceptibility to localized forms of corrosion on aluminium alloys, for example (Fig. 5). Temperature affects the global corrosion process in a ambiguous way even if, a series of experimental data, obtained after 5 years of immersion tests on of carbon steels in various sites, shows a linear correlation between yearly average temperature of seawater and penetration rate of uniform corrosion (Fig. 3). Practically the increase of temperature gives a higher of corrosion rate. About salinity (Table 1 indicates the concentrations of the most important ions in oceanic water with a salinity 35 g/Kg), Cl⁻ ions are present in seawater in a large quantity and their high concentration strongly reduces the break potential (Fig. 4). Also pH and bio-corrosion are two parameters to be considered, even if, at

deep sea depths, they should not significantly influence the corrosion mechanism of a metallic material.

A feasibility study was performed, planning experimental tests for selected materials, some of which traditionally already used in seawater and others technologically more innovative.

In respect with bibliographic data and with materials already chosen in previous pilot structures, we selected 10 different types of materials for experimental testing (among which various aluminium alloys, steels, duplex inox steels and a cupronickel alloy).

The immersion of the 10 different types of selected materials was planned: the samples, in the form of plates, will be fixed on three appropriate anodized aluminium cylindrical cages (Fig. 6). These cages will be immersed into the Sicilian sea near Capo Passero at about 9500 ft (3350 m), in the proximity of the main structures of already existing Nemo project (Fig. 7). The exposition times will be divided in three periods of 6, 12 and 18 or 24 months, depending on the usability of the clinch lines. Thanks to kevlar cables the cages will be hung at about 55 meters from the sea bottom (Fig. 8).

After periodic drawings the samples will be classified in time sequence.

By optical and/or electronic microscopy, gravimetric measurements and eventual chemical surface investigation, the determination of the type and the intensity of biofouling settlement, the amount, the type and the position of the corrosive attach will be evaluated in the end.

Acknowledgements

The work was funded by the EU- KM3Net project.

The authors give thanks to Prof. C. Gambaro (Uni-Ge), to Dr. G.P. Gasparini (I.S.MAR.-Sp), to Dr. S. Sparnocchia (I.S.MAR.-Ts), to Dr. C. Wrubl (I.S.MAR.-Ge), to Mr. G. Bruzzone (I.S.S.I.A.-Ge), to Mr. M. Borghini (I.S.MAR.-Sp), to Mr. G. Marcenaro (I.S.MAR.-Ge) and to Mr. U. Montini (I.S.MAR.-Ge) for their valuable contribution.