

Effetto dell'intermittenza della corrente di protezione nei sistemi di protezione catodica dell'acciaio

Effect of protection current intermittence on cathodic protection of carbon steel

A. Brenna, S. Beretta, F. Bolzoni, M. Ormellese – Politecnico di Milano, Milano
L. Lazzari – Cescor s.r.l., Milano

La memoria riporta i risultati di uno studio di ricerca preliminare degli effetti dell'interruzione di corrente sulle condizioni di protezione catodica delle tubazioni interrate o immerse in acqua di mare. Come è noto, la protezione catodica ha effetti chimici e elettrochimici benefici per l'acciaio al carbonio che non si annullano istantaneamente nel momento dell'interruzione della corrente catodica. Partendo da questo presupposto, sono state effettuate delle prove di laboratorio di protezione catodica intermittente su provini d'acciaio al carbonio in ambiente simulante terreno, in cui la corrente è stata ciclicamente interrotta. È stato studiato l'effetto della durata del tempo di spegnimento della corrente, del numero di cicli di accensione-spegnimento e della densità di corrente applicata. Il monitoraggio delle prove consiste in misure di potenziale e calcolo della velocità di corrosione residua con un semplice modello elettrochimico.

Parole chiave: protezione catodica, acciaio al carbonio, potenziale di protezione, pH, legge di Tafel.

The paper reports the results of a preliminary research study on the effects of protection current intermittence on the cathodic protection conditions of buried or immersed pipelines. It is well known that cathodic protection has chemical and electrochemical beneficial effects on carbon steel, which do not disappear instantly in correspondence to the current interruption. According to this premise, laboratory tests of intermittent cathodic protection in which the current has been interrupted cyclically were carried out on carbon steel specimens in soil-simulating solution. The effects of the duration of the current-off time, the number of on-off cycles, and of the applied current density have been studied. Potential has been monitored weekly and the residual corrosion rate was calculated by means of a simple electrochemical model.

Keywords: cathodic protection, carbon steel, protection potential, pH, Tafel's law.

INTRODUZIONE

Come è noto, la protezione catodica consente di ridurre o annullare la velocità di corrosione delle strutture metalliche interrate (o immerse) mediante una corrente continua che riduce fino ad annullare il processo anodico di corrosione del metallo. Negli ambienti naturali come i terreni e le acque, le reazioni che avvengono sul metallo in protezione catodica sono la riduzione di ossigeno e, a bassi potenziali, lo sviluppo di idrogeno. Al potenziale di protezione (-0,85 V CSE) la velocità di corrosione residua è inferiore a 10 $\mu\text{m}/\text{anno}$, trascurabile in molte applicazioni ingegneristiche. Tuttavia, è altrettanto noto che la protezione catodica ha degli effetti chimici e elettrochimici che non si annullano istantaneamente nel momento dell'eventuale interruzione della corrente [1]. Su questi effetti si basa lo studio condotto.

In primo luogo, la corrente catodica promuove l'alcalinizzazione dell'elettrolita a contatto con il metallo e tale aumento di pH è benefico per le leghe ferrose; pertanto, è ragionevole pensare (soprattutto in elettroliti stagnanti come i terreni) che l'interruzione di corrente non annulli istantaneamente l'alcalinità che permette di mantenere la velocità di corrosione a valori molto bassi. In secondo luogo, la protezione catodica consuma l'ossigeno (principale reagente catodico) rendendo impossibile la corrosione; tuttavia, allo spegnimento della corrente non corrisponde un immediato ritorno alle condizioni iniziali di libera corrosione a causa dei tempi necessari alla diffusione dell'ossigeno stesso.

Un altro motivo che ha portato a tale studio è da ricondurre a precedenti lavori di ricerca sugli effetti dell'interferenza da corrente alternata e da corrente continua anodica non stazionaria sull'acciaio al carbonio in protezione catodica [2-4]: i risultati hanno mostrato l'importante ruolo svolto dall'alcalinizzazione dovuta alla corrente di protezione i cui effetti benefici si manifestano non solo durante il regime di protezione catodica, ma anche durante il picco di interferenza anodica successivo. L'alcalinizzazione promuove infatti condizioni di passività sull'acciaio mantenute per alcuni minuti durante l'interferenza. In linea di principio, queste

Cathodic Protection

considerazioni possono essere applicate anche in assenza di interferenza, ma in presenza di una protezione catodica intermittente (PCI), vale a dire in presenza di periodiche interruzioni della corrente di protezione. Mentre nel caso di interferenza non stazionaria il periodo di fuori protezione provocato dalla corrente anodica è generalmente molto breve, nel caso della PCI la durata del periodo OFF (cioè quando la corrente viene interrotta) è dell'ordine delle ore e il tempo di fuori protezione dipende dalla cinetica di depolarizzazione dell'acciaio.

Sebbene la protezione catodica intermittente sia, ad oggi, lontana da ogni applicazione pratica, questo studio potrebbe rivelarsi prezioso per applicazioni in cui il collegamento convenzionale con linea di alimentazione elettrica risulti difficile e l'uso di un sistema di alimentazione solare potrebbe essere preso in considerazione [5, 6]. In aggiunta, nei sistemi di protezione catodica ad anodi galvanici, la protezione catodica intermittente potrebbe consentire l'aumento della vita di servizio dell'anodo.

MATERIALI E METODI

Le prove sono state effettuate su campioni circolari in acciaio al carbonio da tubazione interrata L360 (EN 10208). I provini sono stati posti in un porta-campioni in PTFE, che consente di esporre alla soluzione di prova una superficie di 1 cm²; il campione permette di simulare un difetto di un rivestimento di una tubazione d'acciaio protetta catodicamente.

I campioni sono stati immersi in una soluzione che riproduce un terreno a media resistività (circa 50 Ω·m), costituita da 0,2 g/dm³ di CaSO₄ e 0,2 g/dm³ di NaCl. I provini sono stati polarizzati catodicamente mediante un sistema a corrente impressa costituito da un generatore di corrente continua e da un anodo insolubile di titanio attivato. La protezione catodica è stata applicata continuamente per un mese, applicando una densità di corrente catodica costante (modalità galvanostatica). Sono stati applicati due valori di densità di corrente:

- 0,2 A/m², che simula la protezione catodica in un terreno neutro e aerato, dove la reazione catodica è la riduzione dell'ossigeno. Il potenziale IR-free cade nell'intervallo tra -0,85 V CSE e -1,2 V CSE;
- 1,0 A/m², che simula la condizione di sovra-protezione catodica (E < -1,2 V CSE, ISO 15589-1), in cui il processo catodico prevalente è lo sviluppo d'idrogeno.

Il potenziale è stato misurato con voltmetro ad alta impedenza e elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl_{sat} posto vicino al campione per eliminare la caduta ohmica (le misure sono nel testo convertite rispetto all'elettrodo CSE per semplicità). La PCI è stata applicata inserendo all'interno del circuito di misura un commutatore ciclico che consente l'interruzione della corrente erogata secondo i tempi riportati in Tab. 1. Sono stati adottati tre rapporti tra la durata del periodo ON (cioè con corrente di protezione accesa) e del periodo OFF (corrente interrotta): 18 ore (ON): 6 ore (OFF); 12 ore (ON): 12 ore (OFF); 8 ore (ON): 16 ore (OFF). Il potenziale di ciascun campione è stato misurato settimanalmente per 24 ore con un registratore dati utilizzando una frequenza di acquisizione dati di 0,5 campioni al secondo. La durata delle prove è cinque mesi.

Tab. 1 – Protezione catodica intermittente: condizioni di prova – *Intermittent cathodic protection: test conditions*

CAMPIONE	DENSITÀ DI CORRENTE DI PROTEZIONE (A/m ²)	PERIODO ON (ORE/GIORNO)	PERIODO OFF (ORE/GIORNO)
0	Corrosione libera	---	24
1 – 2	0,2	18	6
3 – 4		12	12
5 – 6		8	16
7 – 8	1,0	12	12

RISULTATI

La Fig. 1 mostra le registrazioni di potenziale per il campione 3 (0,2 A/m², 12 ore ON – 12 ore OFF) durante i cinque mesi di prova. In protezione catodica, il potenziale IR-free è nell'intervallo tra -1,1 V CSE e -1,2 V CSE. L'acciaio è in condizione di immunità e la corrosione non è termodinamicamente possibile. Sono riportate due linee tratteggiate: il potenziale di protezione (-0,85 V CSE) e il potenziale di corrosione libera misurato a inizio prova (-0,72 V CSE) e sul provino mantenuto in libera corrosione. Dopo l'interruzione di corrente, il potenziale aumenta e nel tempo supera la soglia di protezione, raggiungendo valori prossimi al potenziale di corrosione libera. Durante le prime settimane di prova questo tempo è molto breve (pochi minuti) e aumenta fino a circa

Protezione Catodica

due ore dopo circa tre mesi di cicli ON-OFF. Analogamente, la Fig. 2 mostra l'andamento nel tempo del potenziale del campione 8 ($1,0 \text{ A/m}^2$; 12 ore ON – 12 ore OFF) e l'evoluzione temporale durante i mesi di prova. In condizioni ON, il potenziale IR-free è inferiore a $-1,2 \text{ V CSE}$, come previsto. L'acciaio è in condizioni di sovra-protezione catodica e la principale reazione catodica sul provino è lo sviluppo d'idrogeno. Dopo l'interruzione di corrente, il potenziale aumenta istantaneamente a circa $-1,1 \text{ V CSE}$. Questa variazione di potenziale di circa $+0,2 \text{ V}$ è dovuta alla rapida depolarizzazione della sovratensione di attivazione d'idrogeno, non controllata dalla diffusione. La sovratensione di diffusione di ossigeno rimane pertanto l'unico contributo nel restante periodo OFF, come descritto in precedenza. All'aumentare del numero di cicli ON-OFF aumenta il tempo necessario per depolarizzare il metallo al di sopra della soglia di protezione ($-0,85 \text{ V CSE}$). Le stesse considerazioni precedenti possono essere estese anche agli altri casi (Tab. 1), di cui si omette il grafico.

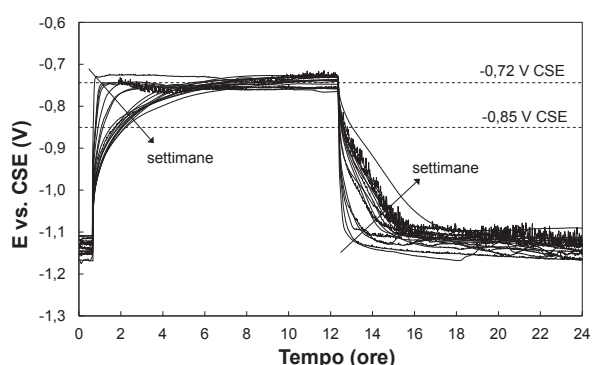


Fig. 1 – Potenziale del campione 3 ($0,2 \text{ A/m}^2$; 12 hours ON – 12 hours OFF) durante i cicli di protezione catodica intermittente – *Potential of sample 3 (0.2 A/m^2 ; 12 hours ON – 12 hours OFF) during intermittent cathodic protection cycles*

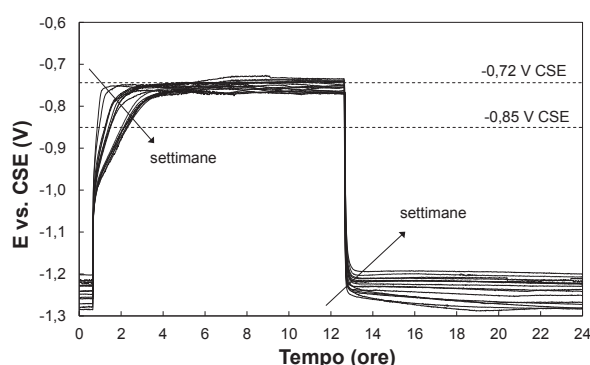


Fig. 2 – Potenziale del campione 8 ($1,0 \text{ A/m}^2$; 12 hours ON – 12 hours OFF) durante i cicli di protezione catodica intermittente – *Potential of sample 8 (1.0 A/m^2 ; 12 hours ON – 12 hours OFF) during intermittent cathodic protection cycles*

DISCUSSIONE

Dalle misure di potenziale è possibile stimare la velocità di corrosione residua utilizzando un semplice modello elettrochimico basato sulla legge di Tafel, che descrive il comportamento anodico di molti metalli attivi tra cui l'acciaio al carbonio nei terreni o in acqua di mare. La legge di Tafel è una relazione logaritmica tra il potenziale e la densità di corrente anodica che esprime, in unità elettrochimiche, la velocità di corrosione. Si definiscono le seguenti condizioni al contorno:

- Per potenziali inferiori al potenziale di equilibrio ($-0,93 \text{ V CSE}$ considerando 10^{-6} mol/L di ioni ferro in soluzione) la velocità di corrosione è nulla in quanto la corrosione non è possibile termodinamicamente;
- In corrispondenza del potenziale di protezione ($-0,85 \text{ V CSE}$) la velocità di corrosione è $10 \text{ }\mu\text{m/anno}$, come riportato anche sulla normativa ISO 15589-1;
- In condizioni di corrosione libera, la velocità di corrosione è massima e corrisponde alla densità di corrente limite di diffusione di ossigeno, i_L .

La velocità di corrosione (i , $\mu\text{m/anno}$) durante il periodo OFF può essere scritta come:

$$(1) \quad i = k \cdot 10^{\frac{\eta}{b}} = k \cdot 10^{\frac{(E - E_{\text{prot}})}{b}}$$

dove η è la sovratensione calcolata rispetto al potenziale di protezione ($\eta = E - E_{\text{prot}}$), b è la pendenza della retta di Tafel, assunta pari a $0,1 \text{ V/decade}$ (quest'ipotesi, come si vedrà in seguito, rischia di non essere corretta e non rappresentare il comportamento elettrochimico del metallo) e k è una costante e corrisponde alla velocità di corrosione a $-0,85 \text{ V CSE}$ ($10 \text{ }\mu\text{m/anno}$). Al potenziale di corrosione ($E = -0,72 \text{ V CSE}$), la velocità di corrosione risulta $200 \text{ }\mu\text{m/anno}$. La Tab. 2 riporta i valori di velocità di corrosione media calcolati durante il periodo OFF con l'Eq. 1, considerando per ciascun campione i profili di potenziale al termine di ogni mese di prova. Tale valore è confrontato con la velocità di corrosione che si avrebbe trascurando la lenta depolarizzazione del metallo e calcolata semplicemente pesando la velocità di corrosione libera ($200 \text{ }\mu\text{m/anno}$) per il tempo di assenza di protezione catodica ($\%t_{\text{OFF}}$).

Cathodic Protection

La velocità di corrosione è inferiore rispetto a quella attesa, con una riduzione significativa fino anche al 60% per i provini in sovra-protezione catodica (provini 7 e 8). In tutti i casi la riduzione è superiore al 50%, anche se non si osserva, come atteso, un particolare effetto della durata del periodo ON precedente l'interruzione di corrente. La minor velocità di corrosione è interpretabile considerando due effetti: da un lato la protezione catodica nel precedente periodo ON consuma l'ossigeno nell'elettrolita vicino al metallo in maniera tanto più significativa quanto maggiore è la densità di corrente catodica; in secondo luogo, le reazioni catodiche promuovono condizioni di alcalinità sulla superficie del metallo con formazione di condizioni di passività con aumento delle sovratensioni anodiche. Il primo effetto è evidente considerando i campioni in sovra-protezione catodica in quanto è maggiore la densità di corrente catodica e quindi il consumo di ossigeno nel periodo precedente l'interruzione. L'effetto dell'alcalinità non è considerato in questo calcolo semplificato anche se le misure di potenziale, soprattutto a partire dai tre mesi di prova, mostrano la tendenza a una passivazione del metallo promossa dall'alcalinità nel periodo di protezione catodica. È infatti ragionevole pensare che l'alcalinità promuova un aumento della sovratensione anodica con due conseguenze: da un lato il valore della pendenza della retta di Tafel andrebbe rivisto (b in Eq. 1), dall'altro anche la misura di potenziale assumerebbe un significato totalmente diverso. Ad esempio, al potenziale di corrosione libera la depolarizzazione η è pari a 0,13 V e la velocità di corrosione risulta essere 200 $\mu\text{m}/\text{anno}$, 45 $\mu\text{m}/\text{anno}$ e 10 $\mu\text{m}/\text{anno}$ considerando pendenze di 0,1, 0,2 e 1 V/decade, rispettivamente. Ne consegue che a maggiori polarizzazioni non corrispondono necessariamente elevate velocità di corrosione. Quest'interpretazione è da confermare.

Tab. 2 – Velocità di corrosione calcolata a partire dalle misure di potenziale usando la legge di Tafel –
Corrosion rate calculated from potential measurements using Tafel's law

Campione	i_{prot} (A/m ²)	t_{ON} (ore/giorno)	t_{OFF} (ore/giorno)	% t_{OFF}	$(V_{\text{corr},0}) \cdot \% t_{\text{OFF}}$ ($\mu\text{m}/\text{anno}$)	$V_{\text{corr},\text{sper.}}$ ($\mu\text{m}/\text{anno}$)	Variazione % (media)
Corrosione libera		0	24	100%	200 ($V_{\text{corr},0}$)	---	---
1	0,2	18	6	25%	50	29	-53%
2		18	6	25%	50	18	
3		12	12	50%	100	50	-56%
4		12	12	50%	100	39	
5		8	16	66%	130	73	-52%
6		8	16	66%	130	53	
7	1	12	12	50%	100	39	-60%
8		12	12	50%	100	41	

CONCLUSIONI

Secondo il meccanismo proposto, durante il periodo ON (accensione della protezione catodica), l'ossigeno è consumato e l'alcalinizzazione locale promuove condizioni di passività sull'acciaio. Durante il periodo OFF, l'alcalinità residua e la lenta di diffusione dell'ossigeno sono responsabili di velocità di corrosione inferiori rispetto alla condizioni di corrosione libera, soprattutto in presenza di alte densità di corrente catodica (1 A/m²). Il modello interpretativo ad oggi necessita un ulteriore sviluppo.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. LAZZARI, P. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, Protezione catodica, Polipress, Milano (2006).
- [2] A. BRENNNA, M. ORMELLESE, L. LAZZARI, Effects of intermittent DC stray current on carbon steel under cathodic protection, Corrosion/15, paper no. 5721 (Houston, TX: NACE, 2015), p. 11.
- [3] A. BRENNNA, M.V. DIAMANTI, L. LAZZARI, M. ORMELLESE, A proposal of AC corrosion mechanism in cathodic protection, Technical Proc. of the 2011 NSTI Nanotechnology Conf. and Expo, NANOTECH 2011, ISBN 978-1-4398-7138-6, Vol. 3, 553-556, CRC Press - Taylor & Francis Group, Boston, MA, 2011
- [4] A. BRENNNA, L. LAZZARI, M. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, La Metallurgia Italiana, 106 (2014) 29-34
- [5] R.J. KESSLER, R.G. POWERS, I.R. LASA, Intermittent cathodic protection using solar power, Corrosion/98, paper no. 651 (Houston, TX: NACE, 1998), p. 13.
- [6] E. PIEDMONT, T. TEHADA, Solar powered cathodic protection system, Corrosion/10, paper no. 10092 (Houston, TX: NACE, 2010), p. 7.