

**POLITECNICO DI MILANO**

**Scuola di Ingegneria dei Processi Industriali**

**Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica “G. Natta”**

**Laurea Specialistica in Ingegneria dei Materiali**



**PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE DA  
CORRENTE ALTERNATA DELL'ACCIAIO IN  
PROTEZIONE CATODICA**

**Relatore: Prof. Marco ORMELLESE**

**Correlatore: Ing. Andrea BRENNNA**

**Claudio VAILATI**

**Matr. 745341**

**Anno Accademico 2010-2011**

# Indice della relazione

<b>Introduzione</b>	<b>pag. 1</b>
<b>Capitolo 1 – Corrosione da corrente alternata</b>	<b>pag. 3</b>
<b>1.1 CENNI DI PROTEZIONE CATODICA</b>	<b>pag. 4</b>
1.1.1 Processo di corrosione	<b>pag. 4</b>
1.1.2 Protezione catodica: definizione	<b>pag. 7</b>
1.1.3 Effetto termodinamico	<b>pag. 8</b>
1.1.4 Effetto cinetico	<b>pag. 9</b>
1.1.5 Effetto chimico	<b>pag. 9</b>
1.1.6 Potenziale e corrente di protezione	<b>pag. 10</b>
1.1.7 Protezione catodica di strutture rivestite	<b>pag. 11</b>
1.1.8 PC con sistema ad anodi galvanici	<b>pag. 12</b>
1.1.9 PC con sistema a corrente impressa	<b>pag. 16</b>
1.1.10 Monitoraggio della protezione catodica	<b>pag. 18</b>
<b>1.2 INTERFERENZA ELETTRICA</b>	<b>pag. 20</b>
<b>1.3 INTERFERENZA DA CORRENTE CONTINUA</b>	<b>pag. 21</b>
1.3.1 Interferenza stazionaria	<b>pag. 21</b>
1.3.2 Interferenza non stazionaria	<b>pag. 22</b>
<b>1.4 INTERFERENZA DA CORRENTE ALTERNATA</b>	<b>pag. 24</b>
1.4.1 Sorgenti di interferenza da CA	<b>pag. 24</b>
1.4.2 Interferenza per conduzione	<b>pag. 24</b>
1.4.3 Interferenza per accoppiamento capacitivo	<b>pag. 25</b>
1.4.4 Interferenza per induzione elettromagnetica	<b>pag. 26</b>
<b>1.5 CARATTERISTICHE DELLA CORROSIONE DA CA</b>	<b>pag. 29</b>
1.5.1 Tensione alternata	<b>pag. 30</b>
1.5.2 Densità di corrente alternata	<b>pag. 32</b>
1.5.3 Rapporto tra la densità di CA e la densità di corrente di PC	<b>pag. 33</b>
1.5.4 Influenza della composizione chimica del suolo	<b>pag. 35</b>
1.5.5 Velocità di corrosione	<b>pag. 37</b>

1.5.6	Frequenza del segnale alternato di interferenza	<b>pag. 41</b>
1.5.7	Influenza della temperatura	<b>pag. 44</b>
<b>1.6</b>	<b>MORFOLOGIA DELLA CORROSIONE DA CA</b>	<b>pag. 44</b>
<b>1.7</b>	<b>CRITERI DI PC IN PRESENZA DI CA</b>	<b>pag. 49</b>
<b>1.8</b>	<b>MONITORAGGIO DELLA CORROSIONE DA CA</b>	<b>pag. 52</b>
1.8.1	Monitoraggio con sonde di corrosione	<b>pag. 53</b>
1.8.2	Misura della resistività elettrica di sonde interrate	<b>pag. 54</b>
1.8.3	Tecnica di monitoraggio con ossidazione coulometrica	<b>pag. 56</b>
<b>1.9</b>	<b>MITIGAZIONE DELLA INTERFERENZA DA CA</b>	<b>pag. 56</b>
 <b>Capitolo 2 – Meccanismo di corrosione da CA</b>		<b>pag. 58</b>
<b>2.1</b>	<b>MODELLO DI MECCANISMO SECONDO CEN/TS 15280:2006</b>	<b>pag. 58</b>
<b>2.2</b>	<b>ANALISI DI CIRCUITI ELETTRICI EQUIVALENTI</b>	<b>pag. 59</b>
<b>2.3</b>	<b>MECCANISMO DI ALCALINIZZAZIONE</b>	<b>pag. 66</b>
<b>2.4</b>	<b>MODELLO ELETTROCHIMICO IN ASSENZA DI PC</b>	<b>pag. 70</b>
<b>2.5</b>	<b>MODELLI MATEMATICI</b>	<b>pag. 74</b>
<b>2.6</b>	<b>EFFETTO DELLA CA SULLE SOVRATENSIONI</b>	<b>pag. 79</b>
 <b>Capitolo 3 – Metodologia sperimentale</b>		<b>pag. 84</b>
<b>3.1</b>	<b>PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE: PROVE SPERIMENTALI</b>	<b>pag. 84</b>
3.1.1	Materiali utilizzati	<b>pag. 84</b>
3.1.2	Dimensionamento degli anodi galvanici	<b>pag. 87</b>
3.1.3	Cella di prova	<b>pag. 88</b>
3.1.4	Soluzione di prova	<b>pag. 89</b>
3.1.5	Circuito elettrico	<b>pag. 92</b>
3.1.6	Condizioni di prova	<b>pag. 95</b>
3.1.7	Monitoraggio del potenziale e delle correnti	<b>pag. 96</b>
3.1.8	Misure di corrosione compiute sui <i>working</i>	<b>pag. 97</b>
3.1.8.1	Profondità di penetrazione	<b>pag. 97</b>
3.1.8.2	Numero di attacchi localizzati	<b>pag. 98</b>
3.1.9	Misure di perdita di massa anodica	<b>pag. 99</b>

3.1.10	Diffrazione di raggi X	<b>pag. 100</b>
3.1.11	Misure di pH	<b>pag. 100</b>
3.1.12	Fotografie macroscopiche	<b>pag. 100</b>
<b>3.2</b>	<b>PROVE POTENZIOSTATICHE</b>	<b>pag. 101</b>
3.2.1	Materiali utilizzati	<b>pag. 101</b>
3.2.2	Celle di prova	<b>pag. 102</b>
3.2.3	Condizioni di prova	<b>pag. 103</b>
3.2.4	Circuito elettrico	<b>pag. 104</b>
3.2.5	Monitoraggio del potenziale e delle correnti	<b>pag. 108</b>
3.2.6	Misure di perdita di massa	<b>pag. 109</b>
<b>Capitolo 4 – Risultati sperimentali</b>		<b>pag. 110</b>
<b>4.1</b>	<b>POTENZIALE E CORRENTE DI PROTEZIONE</b>	<b>pag. 110</b>
4.1.1	Effetto della corrente alternata sul potenziale di protezione	<b>pag. 111</b>
4.1.2	Effetto della corrente alternata sulla corrente di protezione	<b>pag. 115</b>
<b>4.2</b>	<b>MISURE DI CORROSIONE SUI PROVINI D'ACCIAIO</b>	<b>pag. 119</b>
4.2.1	Profondità degli attacchi localizzati	<b>pag. 119</b>
4.2.2	Numero di attacchi localizzati	<b>pag. 124</b>
<b>4.3</b>	<b>CONSUMO ANODICO</b>	<b>pag. 127</b>
<b>4.4</b>	<b>MORFOLOGIA DI CORROSIONE DEI <i>WORKING</i></b>	<b>pag. 131</b>
4.4.1	Fotografie macroscopiche	<b>pag. 131</b>
4.4.2	Fotografie ottenute allo stereoscopio	<b>pag. 133</b>
<b>4.5</b>	<b>MORFOLOGIA DI CORROSIONE DEGLI ANODI</b>	<b>pag. 133</b>
<b>4.6</b>	<b>ANALISI <i>XRD</i> DEI PRODOTTI DI CORROSIONE</b>	<b>pag. 135</b>
<b>4.7</b>	<b>MISURA DEL pH</b>	<b>pag. 138</b>
<b>4.8</b>	<b>PROVE POTENZIOSTATICHE</b>	<b>pag. 140</b>
4.8.1	Velocità di perdita di massa	<b>pag. 140</b>
<b>Capitolo 5 – Discussione</b>		<b>pag. 142</b>
<b>5.1</b>	<b>PROVE POTENZIOSTATICHE: RISCHIO DI CORROSIONE</b>	<b>pag. 142</b>
5.1.1	Diagramma del rischio di corrosione da CA	<b>pag. 144</b>

<b>5.2</b>	<b>IPOTESI DI MECCANISMO DI CORROSIONE</b>	<b>pag. 146</b>
<b>5.3</b>	<b>INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI DELLE MISURE DI pH</b>	<b>pag. 148</b>
<b>5.4</b>	<b>INFLUENZA DELLA CA SULLE CURVE CARATTERISTICHE</b>	<b>pag. 152</b>
5.4.1	Influenza sulle curve caratteristiche dell'acciaio al carbonio	<b>pag. 153</b>
5.4.2	Influenza sul potenziale di protezione	<b>pag. 154</b>
5.4.3	Influenza sulla densità di corrente di protezione	<b>pag. 154</b>
5.4.4	Influenza sulle curve caratteristiche della lega anodica	<b>pag. 155</b>
5.4.5	Confronto con i risultati delle prove di propagazione della corrosione	<b>pag. 156</b>
<b>5.5</b>	<b>CINETICA DI PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE</b>	<b>pag. 159</b>
5.5.1	Profondità di penetrazione degli attacchi di corrosione	<b>pag. 160</b>
5.5.2	Densità superficiale degli attacchi	<b>pag. 167</b>
<b>5.6</b>	<b>APPROCCIO STATISTICO DI GUMBEL</b>	<b>pag. 168</b>
5.6.1	Distribuzione di Gumbel dei valori massimi	<b>pag. 168</b>
5.6.2	Esempio di applicazione della statistica di Gumbel	<b>pag. 170</b>
5.6.3	Risultati dell'elaborazione statistica di Gumbel	<b>pag. 172</b>
5.6.4	Elaborazione statistica di Gumbel del numero di attacchi	<b>pag. 174</b>
<b>5.7</b>	<b>MORFOLOGIA DI CORROSIONE</b>	<b>pag. 176</b>
<b>5.8</b>	<b>CONSUMO ANODICO: INLUENZA DELLA CORRENTE ALTERNATA</b>	<b>pag. 177</b>
5.8.1	Effetto dell'aumento della corrente di protezione erogata	<b>pag. 178</b>
5.8.2	Effetto sull'efficienza anodica	<b>pag. 180</b>
	<b>Conclusioni</b>	<b>pag. 184</b>
	<b>Bibliografia</b>	<b>pag. 200</b>

# Indice delle figure

## Capitolo 1 – Figure

<b>Figura 1.1</b> – Meccanismo elettrochimico del processo corrosivo [12].	<b>pag. 5</b>
<b>Figura 1.2a</b> – Diagramma di Evans per un materiale a comportamento attivo in ambiente aerato [13].	<b>pag. 7</b>
<b>Figura 1.2b</b> – Diagramma di Evans per un materiale a comportamento attivo-passivo in ambiente aerato [13].	<b>pag. 7</b>
<b>Figura 1.3</b> – a) PC con anodo galvanico; b) PC a corrente impressa [12].	<b>pag. 8</b>
<b>Figura 1.4</b> – Diagramma di Pourbaix del ferro (a sinistra) e diagramma semplificato con le indicazioni delle condizioni di immunità, passivazione e corrosione [12].	<b>pag. 9</b>
<b>Figura 1.5</b> – Schema elettrico della protezione catodica [13].	<b>pag. 10</b>
<b>Figura 1.6</b> – Curve caratteristiche di due metalli a differente nobiltà pratica non accoppiati [13].	<b>pag. 13</b>
<b>Figura 1.7</b> – Schema del monitoraggio della PC nei terreni: a) con elettrodo di riferimento portatile; b) con elettrodo di riferimento fisso; c) con sonda di potenziale fissa [13].	<b>pag. 19</b>
<b>Figura 1.8</b> – Interferenza elettrica di un corpo estraneo in un elettrolita tra due elettrodi: a sinistra un corpo conduttore, a destra un corpo isolante [12].	<b>pag. 20</b>
<b>Figura 1.9a</b> – Schema d'interferenza stazionaria tra due tubazioni incrociate [12].	<b>pag. 22</b>
<b>Figura 1.9b</b> – Schema d'interferenza stazionaria tra due tubazioni parallele [12].	<b>pag. 22</b>
<b>Figura 1.10a</b> – Esempio schematico di interferenza non stazionaria causato dalle dispersioni da una linea tramviaria [12].	<b>pag. 23</b>
<b>Figura 1.10b</b> – Circuito equivalente che descrive un caso come quello rappresentato in Figura 1.10a [12].	<b>pag. 23</b>
<b>Figura 1.11</b> – Schema di induzione elettromagnetica su tubazioni interrato [23].	<b>pag. 26</b>
<b>Figura 1.12</b> – Andamento qualitativo del potenziale indotto su una tubazione elettricamente continua, rivestita con <i>coating</i> isolante, che condivide il percorso con una linea elettrica [5].	<b>pag. 28</b>
<b>Figura 1.13</b> – a) Rappresentazione del campo elettromagnetico inducente la CA interferente; b) potenziale indotto su una tubazione interrato quando la tubazione non è equidistante dai conduttori aerei [5].	<b>pag. 28</b>
<b>Figura 1.14</b> – Tensione alternata necessaria per l'instaurarsi di una densità di CA di 100 A/m <sup>2</sup> , in funzione dell'area del difetto e della resistività del suolo [1].	<b>pag. 31</b>

<b>Figura 1.15</b> – Dati sperimentali ottenuti da Büchler et al. [28].	<b>pag. 34</b>
<b>Figura 1.16</b> – Schema della precipitazione dei prodotti insolubili [8].	<b>pag. 36</b>
<b>Figura 1.17</b> – Aumento della velocità di corrosione per valori di tensione alternata crescenti [38].	<b>pag. 38</b>
<b>Figura 1.18</b> – Aumento della velocità di corrosione per valori di densità di CA crescenti [1].	<b>pag. 38</b>
<b>Figura 1.19</b> – Andamento lineare della velocità di corrosione con la densità di CA efficace [40].	<b>pag. 39</b>
<b>Figura 1.20</b> – Andamento della velocità di corrosione nel tempo a livelli di CA differenti [36].	<b>pag. 40</b>
<b>Figura 1.21a</b> – Rappresentazione grafica del circuito equivalente [48].	<b>pag. 42</b>
<b>Figura 1.21b</b> – Rappresentazione grafica del risultato della simulazione [48].	<b>pag. 42</b>
<b>Figura 1.22</b> – Andamento della velocità di corrosione in funzione della frequenza della CA interferente [36].	<b>pag. 43</b>
<b>Figura 1.23</b> – Schematizzazione di un tubercolo cresciuto sulla superficie di un difetto nel rivestimento [52].	<b>pag. 46</b>
<b>Figura 1.24</b> – Esempio di corrosione da CA di acciaio al carbonio in soluzione simulante il suolo prima del decapaggio (a sinistra) e dopo il decapaggio (a destra) [33].	<b>pag. 47</b>
<b>Figura 1.25</b> – <i>a</i> ) Tubercolo duro che copre la perdita; <i>b</i> ) area corrosa dopo pulitura con attacchi localizzati; <i>c</i> ) sezione del tubercolo [56].	<b>pag. 48</b>
<b>Figura 1.26</b> – Rappresentazione grafica del criterio di PC proposto da Hosokawa [11].	<b>pag. 49</b>
<b>Figura 1.27</b> – Rappresentazione grafica del criterio di PC proposto da Yunovich: la scala cromatica indica la velocità di penetrazione relativa rispetto a campioni in condizioni di corrosione libera [31].	<b>pag. 51</b>
<b>Figura 1.28</b> – Schema di una sonda di corrosione utilizzata anche per misure con tecnica <i>on-off</i> [13].	<b>pag. 54</b>
<b>Figura 1.29</b> – Corrispondenza tra i picchi di tensione alternata e i massimi della velocità di corrosione misurata con tecnica <i>ER</i> [9].	<b>pag. 55</b>

## Capitolo 2 – Figure

<b>Figura 2.1</b> – Descrizione semplificata del processo di corrosione da CA secondo CEN/TS 15280:2006 [18].	<b>pag. 59</b>
<b>Figura 2.2</b> – Schema elettrico del circuito equivalente proposto da Nielsen e Cohn [52].	<b>pag. 60</b>
<b>Figura 2.3</b> – Effetto geometrico sulla resistenza locale in prossimità del difetto [52].	<b>pag. 61</b>
<b>Figura 2.4</b> – Schema del doppio strato capacitivo [52].	<b>pag. 64</b>

<b>Figura 2.5a</b> – Dominio di corrosione da CA ad alto pH del diagramma di Pourbaix del ferro [60].	<b>pag. 68</b>
<b>Figura 2.5b</b> – Schema del meccanismo di alcalinizzazione [57].	<b>pag. 68</b>
<b>Figura 2.6</b> – Velocità di corrosione e $E_{on}$ misurati su sonde di corrosione [60].	<b>pag. 69</b>
<b>Figura 2.7</b> – Condizioni sperimentali delle prove riportate da Carpentiers et al. [32].	<b>pag. 70</b>
<b>Figura 2.8</b> – Diagramma potenziale-velocità di corrosione secondo il modello di Yunovich e Thompson [48].	<b>pag. 71</b>
<b>Figura 2.9a</b> – Variazione della corrente e del potenziale per un singolo periodo [48].	<b>pag. 73</b>
<b>Figura 2.9b</b> – Perdita di massa istantanea e cumulata per un singolo periodo [48].	<b>pag. 74</b>
<b>Figura 2.10a</b> – Andamento dello <i>shift</i> di potenziale con $E_p$ se $r \leq 1$ [46].	<b>pag. 76</b>
<b>Figura 2.10b</b> – Andamento dello <i>shift</i> di potenziale con $E_p$ se $r \geq 1$ [46].	<b>pag. 76</b>
<b>Figura 2.11</b> – Andamento della densità di corrente adimensionale con $E_p$ se $r \leq 1$ [46].	<b>pag. 77</b>
<b>Figura 2.12</b> – Circuito equivalente proposto da Xiao et al. [62].	<b>pag. 77</b>
<b>Figura 2.13a</b> – Andamento della corrente di corrosione adimensionale con il potenziale di picco, per differenti rapporti delle pendenze di Tafel [62].	<b>pag. 78</b>
<b>Figura 2.13b</b> – Andamento della corrente di corrosione adimensionale con la frequenza, per differenti rapporti delle pendenze di Tafel [62].	<b>pag. 78</b>
<b>Figura 2.14a</b> – Curve di polarizzazione galvanostatica dell'acciaio al carbonio in soluzione simulante suolo [37].	<b>pag. 81</b>
<b>Figura 2.14b</b> – Curve di polarizzazione galvanostatica dell'acciaio al carbonio in soluzione 1M di $FeSO_4$ [37].	<b>pag. 81</b>
<b>Figura 2.15</b> – Curve di polarizzazione galvanostatica dell'acciaio al carbonio in sabbia silicea con soluzione simulante il suolo [57].	<b>pag. 82</b>

### Capitolo 3 – Figure

<b>Figura 3.1</b> – Provino d'acciaio al carbonio ( <i>working</i> ).	<b>pag. 85</b>
<b>Figura 3.2</b> – Anodo di magnesio.	<b>pag. 86</b>
<b>Figura 3.3</b> – Consumo del magnesio accoppiato con l'acciaio al carbonio in presenza di CA [63].	<b>pag. 87</b>
<b>Figura 3.4</b> – Cella di prova: a) vista laterale; b) vista superiore dopo applicazione della pellicola.	<b>pag. 89</b>
<b>Figura 3.5</b> – Schema della <i>soil box</i> utilizzata per la misura della resistività elettrica.	<b>pag. 90</b>
<b>Figura 3.6a</b> – Schema del circuito ottenuto connettendo una serie di cella al <i>variac</i> .	<b>pag. 93</b>
<b>Figura 3.6b</b> – Immagine di due serie di celle connesse ciascuna ad un <i>variac</i> .	<b>pag. 93</b>



<b>Figura 3.7</b> – Diagramma elettrico e fotografia del sistema elettrico associato ad ogni cella.	<b>pag. 94</b>
<b>Figura 3.8</b> – Schema della misura del potenziale di protezione catodica.	<b>pag. 96</b>
<b>Figura 3.9</b> – Schema della modalità di scansione utilizzata nelle misure profilometriche.	<b>pag. 98</b>
<b>Figura 3.10a</b> – Diametro del puntatore impostato pari alla dimensione del marker (2 mm).	<b>pag. 99</b>
<b>Figura 3.10b</b> – Puntatori corrispondenti ai diametri limite delle tre classi dimensionali.	<b>pag. 99</b>
<b>Figura 3.11</b> – Portacampione montato e parti che lo compongono.	<b>pag. 102</b>
<b>Figura 3.12</b> – Cella con <i>working</i> : a) in condizioni di PC e interferenza da CA; b) in condizioni di sola PC.	<b>pag. 103</b>
<b>Figura 3.13a</b> – Fotografia del circuito di prova.	<b>pag. 105</b>
<b>Figura 3.13b</b> – Schema del circuito di prova.	<b>pag. 106</b>
<b>Figura 3.14a</b> – Schema elettrico del circuito della <i>Serie A</i> .	<b>pag. 106</b>
<b>Figura 3.14b</b> – Schema elettrico del circuito della <i>Serie B</i> .	<b>pag. 107</b>
<b>Figura 3.15</b> – Misura di potenziale con elettrodo AAC in <i>capillare di Luggin</i> .	<b>pag. 109</b>

## Capitolo 4 – Figure

<b>Figura 4.1</b> – Esempio di profilometria elaborata ( <i>working</i> della <i>Cella D5</i> ).	<b>pag. 120</b>
<b>Figura 4.2a</b> – <i>Working</i> prima della prova.	<b>pag. 132</b>
<b>Figura 4.2</b> – <i>Working</i> prima del decapaggio: b) della <i>Serie B</i> ; c) della <i>Serie C</i> .	<b>pag. 132</b>
<b>Figura 4.2</b> – <i>Working</i> prima del decapaggio: d) della <i>Serie D</i> ; e) della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 132</b>
<b>Figura 4.3</b> – <i>Working</i> dopo decapaggio: a) della <i>Serie B</i> ; b) della <i>Serie C</i> .	<b>pag. 133</b>
<b>Figura 4.3</b> – <i>Working</i> dopo decapaggio: c) della <i>Serie D</i> ; d) della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 133</b>
<b>Figura 4.4a</b> – Anodo prima della prova.	<b>pag. 134</b>
<b>Figura 4.4b</b> – Anodo della <i>Serie A</i> prima della pulizia.	<b>pag. 134</b>
<b>Figura 4.4c</b> – Anodo della <i>Serie B</i> dopo pulizia.	<b>pag. 134</b>
<b>Figura 4.4d</b> – Anodo della <i>Serie C</i> dopo pulizia.	<b>pag. 134</b>
<b>Figura 4.4e</b> – Anodo della <i>Serie D</i> dopo pulizia.	<b>pag. 134</b>
<b>Figura 4.4f</b> – Anodo della <i>Serie E</i> dopo pulizia.	<b>pag. 134</b>
<b>Figura 4.5</b> – Prodotti cresciuti sulla superficie dei <i>working</i> nella: a) <i>Cella E1</i> ; b) <i>Cella E5</i> ; c) <i>Cella C3</i> .	<b>pag. 135</b>
<b>Figura 4.6a</b> – Spettro <i>XRD</i> dell'agglomerato aderente alla resina.	<b>pag. 136</b>
<b>Figura 4.6b</b> – Spettro <i>XRD</i> dei prodotti aderenti al metallo.	<b>pag. 137</b>
<b>Figura 4.6c</b> – Spettro <i>XRD</i> dei prodotti di corrosione del ferro.	<b>pag. 137</b>

## Capitolo 5 – Figure

- Figura 5.1** – *Working* prima del decapaggio: a) della *Cella A2*; b) della *Cella B3*. **pag. 143**
- Figura 5.2** – Diagramma di Pourbaix del ferro e intervallo di potenziali considerato [69]. **pag. 148**
- Figura 5.3** – Potenziale di protezione e pH sulla superficie dei *working* impiegati nelle prove di propagazione della corrosione. **pag. 151**
- Figura 5.4** – Particolare del *working* decapato: a) della *Cella D1* ; b) della *Cella D4*. **pag. 177**

# Indice delle tabelle

## Capitolo 1 – Tabelle

**Tabella 1.1** – Vantaggi e svantaggi dei sistemi di PC ad anodi galvanici e a corrente impressa [12]. **pag. 18**

**Tabella 1.2** – Livello di corrosione della sonda correlato alla carica richiesta per la passivazione [18]. **pag. 56**

## Capitolo 2 – Tabelle

**Tabella 2.1** – Parametri cinetici calcolati da prove di polarizzazione galvanostatica [37]. **pag. 80**

## Capitolo 3 – Tabelle

**Tabella 3.1a** – Composizione chimica dei provini d'acciaio al carbonio. **pag. 85**

**Tabella 3.1b** – Composizione chimica degli anodi in lega di magnesio. **pag. 85**

**Tabella 3.2** – Caratteristiche elettrochimiche degli anodi in lega di magnesio. **pag. 86**

**Tabella 3.3** – Conducibilità e resistività dell'elettrolita. **pag. 91**

**Tabella 3.4** – pH dell'elettrolita. **pag. 91**

**Tabella 3.5** – Concentrazione di cloruri e solfati nell'elettrolita. **pag. 92**

**Tabella 3.6** – Organizzazione delle celle in 5 serie e durata della prova per ciascuna serie. **pag. 92**

**Tabella 3.7** – Condizioni di interferenza stazionaria delle celle di ogni serie. **pag. 95**

**Tabella 3.8** – Condizioni di prova delle celle di ogni serie. **pag. 104**

## Capitolo 4 – Tabelle

**Tabella 4.1** – Valori medi di  $E_{PC}$  per ogni serie nei diversi periodi d'interferenza. **pag. 112**

**Tabella 4.2** – Valori medi di  $i_{PC}$  per ogni serie nei diversi periodi d'interferenza. **pag. 119**

**Tabella 4.3a** – Profondità degli attacchi *centrali* rilevati per i *working* della *Serie B*. **pag. 121**

**Tabella 4.3b** – Profondità degli attacchi *centrali* rilevati per i *working* della *Serie C*. **pag. 121**

**Tabella 4.3c** – Profondità degli attacchi *centrali* rilevati per i *working* della *Serie D*. **pag. 122**

<b>Tabella 4.3d</b> – Profondità degli attacchi <i>centrali</i> rilevati per i <i>working</i> della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 123</b>
<b>Tabella 4.4a</b> – Numero di attacchi <i>di bordo</i> per i <i>working</i> della <i>Serie B</i> .	<b>pag. 126</b>
<b>Tabella 4.4b</b> – Numero di attacchi <i>di bordo</i> per i <i>working</i> della <i>Serie C</i> .	<b>pag. 126</b>
<b>Tabella 4.4c</b> – Numero di attacchi <i>di bordo</i> per i <i>working</i> della <i>Serie D</i> .	<b>pag. 127</b>
<b>Tabella 4.4d</b> – Numero di attacchi <i>di bordo</i> per i <i>working</i> della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 127</b>
<b>Tabella 4.5</b> – Valore medio di $v_m$ per gli anodi interferiti da CA di ogni serie.	<b>pag. 130</b>
<b>Tabella 4.6</b> – Densità di CC media erogata dagli anodi nei differenti periodi di interferenza.	<b>pag. 131</b>
<b>Tabella 4.7</b> – Condizioni di prova e velocità di perdita di massa e di spessore dei <i>working</i> delle serie <i>A</i> e <i>B</i> .	<b>pag. 141</b>

## Capitolo 5 – Tabelle

<b>Tabella 5.1</b> – Media del numero totale di attacchi <i>di bordo</i> per ogni serie .	<b>pag. 167</b>
<b>Tabella 5.2</b> – Foglio di lavoro utilizzato per rappresentare il foglio di probabilità di Gumbel per la <i>Serie C</i> .	<b>pag. 171</b>
<b>Tabella 5.3</b> – Risultati dell'elaborazione statistica di Gumbel del numero di attacchi <i>centrali</i> .	<b>pag. 175</b>
<b>Tabella 5.4</b> – $\eta_0$ e valori medi e deviazione standard di $\eta_{CA}$ per ogni serie.	<b>pag. 180</b>

# Indice dei grafici

## Capitolo 4 – Grafici

<b>Grafico 4.1</b> – <i>Serie D</i> : monitoraggio di $i_{CA}$ .	<b>pag. 111</b>
<b>Grafico 4.2a</b> – Monitoraggio del potenziale dei <i>working</i> della <i>Serie A</i> .	<b>pag. 113</b>
<b>Grafico 4.2b</b> – Monitoraggio del potenziale dei <i>working</i> della <i>Serie B</i> .	<b>pag. 113</b>
<b>Grafico 4.2c</b> – Monitoraggio del potenziale dei <i>working</i> della <i>Serie C</i> .	<b>pag. 114</b>
<b>Grafico 4.2d</b> – Monitoraggio del potenziale dei <i>working</i> della <i>Serie D</i> .	<b>pag. 114</b>
<b>Grafico 4.2e</b> – Monitoraggio del potenziale dei <i>working</i> della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 115</b>
<b>Grafico 4.3a</b> – <i>Serie A</i> : monitoraggio di $i_{PC}$ .	<b>pag. 116</b>
<b>Grafico 4.3b</b> – <i>Serie B</i> : monitoraggio di $i_{PC}$ .	<b>pag. 116</b>
<b>Grafico 4.3c</b> – <i>Serie C</i> : monitoraggio di $i_{PC}$ .	<b>pag. 117</b>
<b>Grafico 4.3d</b> – <i>Serie D</i> : monitoraggio di $i_{PC}$ .	<b>pag. 117</b>
<b>Grafico 4.3e</b> – <i>Serie E</i> : monitoraggio di $i_{PC}$ .	<b>pag. 118</b>
<b>Grafico 4.4a</b> – Densità superficiale di attacchi <i>centrali</i> per i <i>working</i> della <i>Serie B</i> .	<b>pag. 124</b>
<b>Grafico 4.4b</b> – Densità superficiale di attacchi <i>centrali</i> per i <i>working</i> della <i>Serie C</i> .	<b>pag. 124</b>
<b>Grafico 4.4c</b> – Densità superficiale di attacchi <i>centrali</i> per i <i>working</i> della <i>Serie D</i> .	<b>pag. 125</b>
<b>Grafico 4.4d</b> – Densità superficiale di attacchi <i>centrali</i> per i <i>working</i> della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 125</b>
<b>Grafico 4.5a</b> – Velocità di consumo degli anodi della <i>Serie A</i> .	<b>pag. 128</b>
<b>Grafico 4.5b</b> – Velocità di consumo degli anodi della <i>Serie B</i> .	<b>pag. 128</b>
<b>Grafico 4.5c</b> – Velocità di consumo degli anodi della <i>Serie C</i> .	<b>pag. 129</b>
<b>Grafico 4.5d</b> – Velocità di consumo degli anodi della <i>Serie D</i> .	<b>pag. 129</b>
<b>Grafico 4.5e</b> – Velocità di consumo degli anodi della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 130</b>
<b>Grafico 4.6a</b> – <i>Serie B</i> : misure di pH dell'ambiente di prova.	<b>pag. 138</b>
<b>Grafico 4.6b</b> – <i>Serie C</i> : misure di pH dell'ambiente di prova.	<b>pag. 139</b>
<b>Grafico 4.6c</b> – <i>Serie D</i> : misure di pH dell'ambiente di prova.	<b>pag. 139</b>
<b>Grafico 4.6d</b> – <i>Serie E</i> : misure di pH dell'ambiente di prova.	<b>pag. 140</b>

## Capitolo 5 – Grafici

<b>Grafico 5.1</b> – Diagramma del rischio integrato con i dati ottenuti in questo lavoro di tesi.	<b>pag. 145</b>
--	-----------------

<b>Grafico 5.2</b> – pH medio alla superficie dei <i>working</i> in funzione del tempo.	<b>pag. 150</b>
<b>Grafico 5.3</b> – Curve caratteristiche dell'acciaio al carbonio interferito da $i_{CA} = 0, 100, 240 \text{ A/m}^2$ .	<b>pag. 153</b>
<b>Grafico 5.4a</b> – Effetto della CA sul potenziale di protezione.	<b>pag. 154</b>
<b>Grafico 5.4b</b> – Effetto della CA sulla densità di corrente di protezione.	<b>pag. 155</b>
<b>Grafico 5.5</b> – Curve caratteristiche della lega anodica interferita da $i_{CA} = 0, 5, 13 \text{ A/m}^2$ .	<b>pag. 156</b>
<b>Grafico 5.6a</b> – Confronto tra i risultati delle prove potenziodinamiche e di propagazione a $i_{CA} = 0 \text{ A/m}^2$ .	<b>pag. 157</b>
<b>Grafico 5.6b</b> – Confronto tra i risultati delle prove potenziodinamiche e di propagazione a $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$ .	<b>pag. 158</b>
<b>Grafico 5.6c</b> – Confronto tra i risultati delle prove potenziodinamiche e di propagazione a $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ .	<b>pag. 158</b>
<b>Grafico 5.7a</b> – Profondità media e massima degli attacchi sui <i>working</i> della <i>Serie B</i> .	<b>pag. 161</b>
<b>Grafico 5.7b</b> – Profondità media e massima degli attacchi sui <i>working</i> della <i>Serie C</i> .	<b>pag. 161</b>
<b>Grafico 5.7c</b> – Profondità media e massima degli attacchi sui <i>working</i> della <i>Serie D</i> .	<b>pag. 162</b>
<b>Grafico 5.7d</b> – Profondità media e massima degli attacchi sui <i>working</i> della <i>Serie E</i> .	<b>pag. 162</b>
<b>Grafico 5.8a</b> – Interpolazione dei valori sperimentali di $H_m$ rappresentati in funzione del tempo.	<b>pag. 164</b>
<b>Grafico 5.8b</b> – Rappresentazione grafica delle funzioni $H_m(t)$ e $v_{p,m}(t)$ .	<b>pag. 164</b>
<b>Grafico 5.9</b> – Valutazione del rischio di corrosione da CA nell'ambito delle prove di propagazione della corrosione.	<b>pag. 166</b>
<b>Grafico 5.10</b> – Densità superficiale media di attacchi per ogni serie in funzione del tempo.	<b>pag. 168</b>
<b>Grafico 5.11</b> – Foglio di probabilità di Gumbel per la <i>Serie C</i> .	<b>pag. 172</b>
<b>Grafico 5.12a</b> – Profondità di penetrazione media e massima secondo Gumbel in funzione del tempo.	<b>pag. 173</b>
<b>Grafico 5.12b</b> – Profondità massima secondo Gumbel e media aritmetica in funzione del tempo.	<b>pag. 174</b>
<b>Grafico 5.13</b> – Numero di attacchi medio e massimo secondo Gumbel in funzione del tempo.	<b>pag. 175</b>
<b>Grafico 5.14</b> – Consumo anodico in funzione della CC erogata, in assenza e in presenza di CA.	<b>pag. 180</b>
<b>Grafico 5.15a</b> – Stima della densità di corrente di corrosione libera degli anodi in presenza di $i_{CA} = 0 \text{ A/m}^2$ .	<b>pag. 182</b>
<b>Grafico 5.15b</b> – Stima della densità di corrente di corrosione libera degli anodi in presenza di $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$ .	<b>pag. 182</b>

# Indice degli allegati

## **Allegato 1**

*Working* e anodi: fotografie macroscopiche **pag. 186**

## **Allegato 2**

Fotografie allo stereoscopio dei *working* **pag. 195**

## Abstract

L'interferenza da corrente alternata (CA) sulle strutture metalliche quali le tubazioni interrato può provocare corrosione anche se sono rispettati i criteri di protezione catodica (PC), validi in assenza di CA.

La presente tesi è parte della ricerca in corso da alcuni anni presso il gruppo di ricerca *PoliLaPP* (Laboratorio di Corrosione dei Materiali "Pietro Pedeferra") del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" del Politecnico di Milano, finalizzata a proporre un meccanismo per spiegare la corrosione da CA e un criterio di PC per prevenirla. La prima parte della tesi è una sintesi degli aspetti generali del fenomeno e delle proposte di meccanismo presenti in letteratura. Scopo della parte sperimentale è l'ottenimento di dati per descrivere la propagazione della corrosione da CA sull'acciaio al carbonio, posto in PC mediante un sistema ad anodi galvanici in lega di magnesio, attraverso prove di corrosione in sabbia satura. Dall'analisi dei dati, condotta anche con la statistica dei valori estremi (statistica di Gumbel), è emerso che la corrosione da CA è di tipo localizzato, con velocità di penetrazione che diminuisce nel tempo; inoltre, il consumo degli anodi galvanici di magnesio usati in PC nei terreni aumenta. È stato osservato che la CA influenza i principali parametri della PC (potenziale e densità di corrente di protezione) e le curve caratteristiche dei materiali impiegati. Anche l'alcalinizzazione dell'ambiente di prova è stata oggetto di studio.

È stata inoltre condotta una prova potenziostatica in soluzione simulante il suolo su campioni di acciaio al carbonio sottoposti a differenti livelli di interferenza da CA e di polarizzazione catodica. I dati di velocità di corrosione ottenuti sono stati utilizzati per integrare i risultati riportati in un diagramma di rischio di corrosione da CA, ottenuto negli anni precedenti della ricerca.

I risultati ottenuti nella presente tesi necessitano di conferme sperimentali e vanno a costituire parte integrante del progetto di ricerca in atto.



## Abstract

Alternating current (AC) interference on metallic structures as buried pipelines can cause corrosion even if cathodic protection (CP) criteria, effective in absence of AC, are matched.

This thesis is part of a research that has been taking place for some years at the research group *PoliLaPP* (Laboratorio di Corrosione dei Materiali "Pietro Pedferri") of Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta" of Politecnico di Milano, aimed to propose a mechanism to explain AC corrosion, and a CP criterion to prevent it. The first part of the thesis is a synthesis of the phenomenon's general features and of the hypothesis of AC corrosion mechanism proposed in literature. The aim of this thesis is to study the AC corrosion propagation of carbon steel in CP condition by means of magnesium alloy galvanic anodes. Analyzing experimental data, even using Gumbel's statistics, it appears that AC corrosion morphology is localized and penetration rate decreases with time; moreover, the efficiency of magnesium galvanic anodes decreases in the presence of AC interference. AC has an effect on the main CP parameters (protection potential and protection current density) and on the potential-current curves. A potentiostatic test in soil simulating solution on carbon steel cathodically polarized was carried out varying AC density and the protection potential. Corrosion rate data calculated by means of weight loss measurements have been used to integrate previous results obtained during the research.

# Introduzione

La presenza di correnti d'interferenza (dette vaganti) di tipo continuo o alternato può causare corrosione delle strutture metalliche interrate, come ad esempio le tubazioni. In particolare sono stati ampiamente studiati gli effetti dell'interferenza da corrente continua (CC), provocata ad esempio dagli impianti di protezione catodica e dai sistemi di trazione elettrica. Negli ultimi trent'anni è stato però intensificato lo studio sull'influenza della corrente alternata (CA) sulle strutture metalliche: sempre più frequenti sono infatti i casi di parallelismo fra tubazioni interrate e linee ad alta tensione o sistemi di trazione alimentati da CA, che hanno causato problemi di corrosione oltre che di sicurezza elettrica.

La pericolosità della corrosione da CA è dovuta inoltre al fatto che può avvenire anche in condizioni di protezione catodica (PC), tecnica elettrochimica comunemente utilizzata per proteggere dalla corrosione le strutture metalliche. In particolare, i criteri di protezione validi per prevenire la corrosione da CC, principalmente basati sulla misura del potenziale, non sono applicabili quando una struttura metallica è interferita da CA.

Sono perciò necessari ulteriori studi del fenomeno per definire con chiarezza soglie di protezione catodica in presenza di CA interferente, nonché il meccanismo di corrosione da CA. Sono state proposte diverse teorie e ipotesi per spiegare il meccanismo con cui la CA provoca la corrosione delle strutture metalliche interrate protette catodicamente; nessuna proposta è però in grado di descrivere e spiegare completamente il fenomeno. Oltre alla mancanza di una proposta esaustiva di meccanismo di corrosione da CA, c'è carenza di dati riguardanti la velocità di corrosione da CA e quelli disponibili sono caratterizzati da una notevole dispersione. Un altro aspetto che necessita ulteriori indagini sperimentali riguarda l'individuazione della legge di propagazione della corrosione da CA quando è applicata la PC (cinetica di corrosione).

Questo lavoro di tesi si colloca all'interno di una ricerca più ampia avente lo scopo di studiare gli aspetti legati alla corrosione da CA, con particolare riferimento all'innesco della corrosione (meccanismo di corrosione) e alla propagazione della corrosione. Parallelamente, la ricerca si pone l'obiettivo di individuare le nuove soglie di PC da adottare in presenza di interferenza da CA.

Lo scopo principale della tesi è lo studio della propagazione della corrosione da CA in PC.

Inizialmente è stata condotta una ricerca bibliografica focalizzata principalmente sulle risorse bibliografiche disponibili ad oggi in questo settore. La ricerca ha permesso di individuare pubblicazioni scientifiche e atti di convegno aventi come oggetto la corrosione da CA. In particolare, l'interesse è stato rivolto agli aspetti legati alla corrosione da CA delle tubazioni interrate d'acciaio al carbonio in PC, con riferimento ai principali modelli di corrosione proposti. La ricerca sperimentale è centrata principalmente sullo studio della propagazione della corrosione da CA in PC attraverso prove dalla durata di circa 8 mesi. Parallelamente sono state effettuate prove per indagare alcuni aspetti del meccanismo di corrosione da CA, con particolare riferimento all'innesco della corrosione. Questi risultati sono stati poi confrontati con i risultati già in possesso.

L'elaborato è articolato in tre parti:

- nella prima parte (Capitoli 1 e 2) sono descritti gli aspetti legati alla corrosione da CA con riferimento alle proposte di meccanismo di corrosione da CA avanzate in letteratura;
- nella seconda parte (Capitolo 3) è descritta la metodologia sperimentale adottata;
- nella terza parte (Capitoli 4 e 5) sono riportati e discussi i risultati ottenuti.

## Corrosione da corrente alternata

L'influenza della corrente alternata (CA) sui fenomeni elettrochimici è nota a partire dalla fine del XIX secolo. L'interesse per gli effetti della CA sulla corrosione di strutture metalliche è rimasto però basso per decenni senza che fossero condotti studi approfonditi del fenomeno. Già a partire dalla metà del XX secolo si iniziò a considerare la possibilità che la CA potesse causare la corrosione delle strutture metalliche, quali le tubazioni interrate [1, 2] anche in presenza di protezione catodica (PC) [3]. Pookote e Chin [4] nel 1978 indicavano l'assenza di casi pratici di tubazioni corrose a causa di correnti alternate d'interferenza; negli anni ottanta però furono registrati casi di perforazione di tubazioni interrate protette catodicamente, imputabili alla corrosione da CA, a causa dei sempre più frequenti casi di parallelismo tra le tubazioni interrate e le linee dell'alta tensione alimentate da CA. Solo allora iniziò un intenso studio del fenomeno ai fini di comprenderne i meccanismi e di proporre criteri di prevenzione della corrosione.

La corrosione da CA di strutture metalliche interrate è divenuta un problema solo negli ultimi trent'anni, in seguito alla crescita del numero delle cosiddette sorgenti di interferenza (ad esempio i sistemi di trazione e le linee di trasmissione elettrica alimentati in CA) e delle strutture metalliche interrate (quali le tubazioni per il trasporto di gas o liquidi) che condividono il percorso con le sorgenti sopracitate per lunghe distanze a causa dei limiti di spazio imposti da enti privati o governativi [5, 6]. Negli ultimi decenni il miglioramento della capacità d'isolamento dei rivestimenti delle tubazioni protette catodicamente ha aggravato il problema della corrosione da CA: il passaggio all'uso del bitume e soprattutto del polietilene e del polipropilene estrusi, ha permesso di aumentare la resistività elettrica dei rivestimenti e di minimizzare la dimensione e il numero di difetti. Questo è un vantaggio in quanto consente di ridurre la corrente di PC da erogare (Paragrafo 1.1.7) ma fa sì che in corrispondenza dei difetti si abbiano alte densità di CA d'interferenza (Paragrafo 1.4). Questo è considerato da molti autori come uno dei principali motivi della crescita del numero di casi di corrosione imputabili all'interferenza

da CA [6-11].

Prima di descrivere i parametri caratteristici della corrosione da CA, nel prossimo paragrafo sono richiamati alcuni concetti di protezione catodica.

## 1.1 CENNI DI PROTEZIONE CATODICA

### 1.1.1 Processo di corrosione

Un metallo ( $M$ ) posto in un elettrolita si trova in equilibrio con i suoi ioni ( $M^{z+}$ ) secondo la reazione seguente, in cui gli elettroni sono indicati come  $e^-$ :



Il metallo, in tali condizioni, possiede un potenziale di equilibrio ( $E_{eq}$ ) definito dall'equazione di Nerst:

$$(Eq. 1.2) \quad E_{eq} = E_0 + \frac{RT}{zF} \cdot \ln(a_M^{z+})$$

dove  $E_0$  è il potenziale standard di equilibrio del metallo,  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  è la temperatura assoluta,  $F$  è la costante di Faraday,  $z$  è la valenza dello ione metallico;  $a_M^{z+}$  rappresenta l'attività degli ioni metallici in soluzione che, se sconosciuta, è considerata pari a  $10^{-6}$  mol/L. La possibilità termodinamica del metallo di ossidarsi (tale che la reazione in Eq. 1.1 proceda verso destra) dipende dal valore del potenziale del metallo ( $E$ ) nell'elettrolita, rispetto al valore del potenziale di equilibrio  $E_{eq}$ :

- se  $E > E_{eq}$ , il metallo passa in soluzione (comportamento anodico);
- se  $E < E_{eq}$ , gli ioni del metallo sono ridotti (comportamento catodico).

Il potenziale si discosta da quello di equilibrio se una corrente è scambiata tra il metallo e la soluzione (ciò corrisponde all'acquisizione o alla cessione di elettroni da parte del metallo). L'equazione di Butler-Volmer correla  $E$  con la densità di corrente scambiata ( $i$ ):

$$(Eq. 1.3) \quad i = i_0 \cdot \left\{ \exp\left[\frac{(1-\alpha)nF}{RT}(E - E_{eq})\right] - \exp\left[-\frac{\alpha nF}{RT}(E - E_{eq})\right] \right\}$$

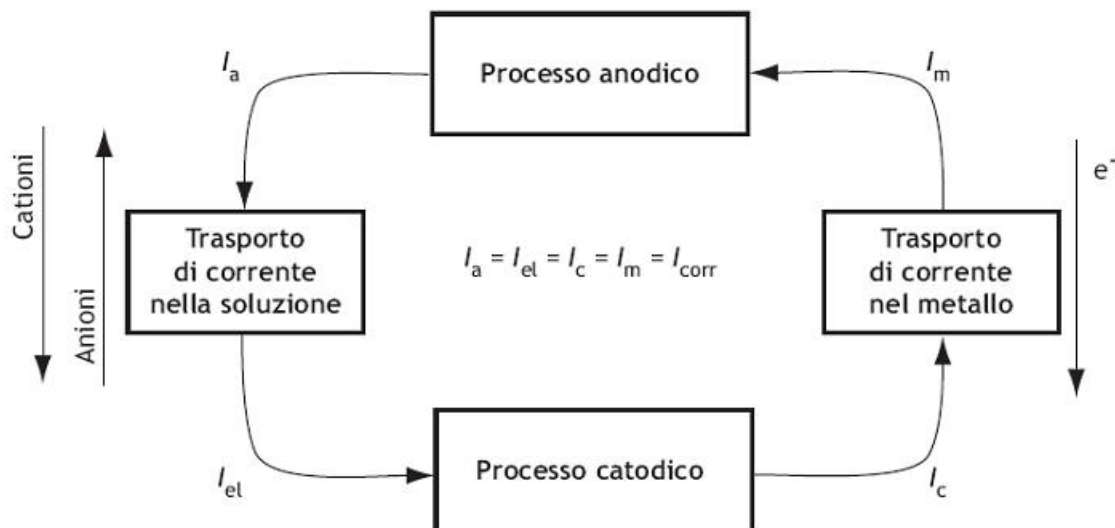
dove  $i_0$  è la densità di corrente di scambio,  $n$  il numero di elettroni coinvolti nella reazione,

$\alpha$  il coefficiente di trasferimento di carica;  $R$ ,  $T$ ,  $F$  hanno il significato assunto in Eq. 1.2.

Un metallo è ossidato se è portato ad un potenziale più nobile di quello d'equilibrio; ciò può avvenire in due modi: se nell'elettrolita ha luogo un processo catodico avente un potenziale d'equilibrio superiore a quello del metallo oppure se è alimentata una corrente esterna che provoca la cessione di elettroni da parte del metallo.

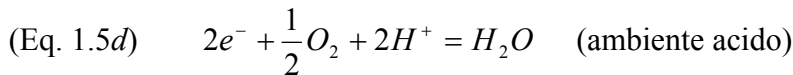
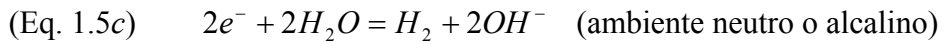
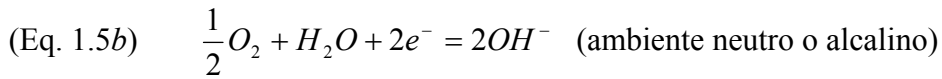
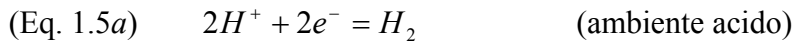
Una reazione di corrosione è il risultato di due processi che avvengono alla superficie metallica a contatto con un elettrolita: il processo anodico e il processo catodico. Il processo anodico è una reazione di ossidazione che rilascia elettroni, quello catodico una reazione di riduzione che li consuma. I due processi sono complementari, ovvero il numero di elettroni prodotti nell'unità di tempo è uguale al numero di elettroni consumati.

La Figura 1.1 è uno schema del processo di corrosione in cui possono essere individuati quattro processi in serie, il più lento dei quali controlla la velocità di corrosione. Trascurando le cadute ohmiche nel metallo, se il processo più lento è quello anodico o catodico, il controllo è rispettivamente di tipo anodico o catodico; il processo più lento può essere anche il trasporto di carica nell'elettrolita, a causa delle cadute ohmiche in esso e della polarizzazione di concentrazione, legata alla modificazione chimica dell'ambiente causata dalla circolazione di corrente.



**Figura 1.1** – Meccanismo elettrochimico del processo corrosivo [12].

Le reazioni di corrosione dell'acciaio al carbonio sono le seguenti:

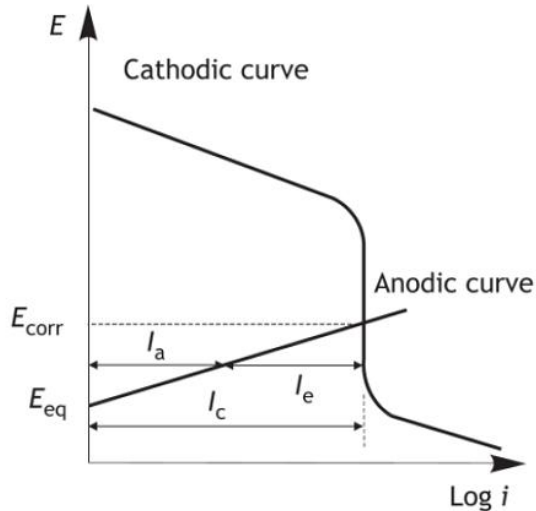


Eq. 1.4 è il processo anodico di ossidazione del ferro; le equazioni da Eq. 1.5a a Eq. 1.5d sono i processi catodici che possono avvenire in ambienti acidi o naturali (neutri o alcalini), quali i terreni. Le velocità del processo anodico e catodico sono espresse come carica prodotta o consumata nell'unità di tempo, ovvero come correnti, rispettivamente  $I_a$  e  $I_c$ . Poiché la carica prodotta eguaglia quella consumata (i due processi sono complementari),  $I_a$  e  $I_c$  assumono lo stesso valore, detto corrente di corrosione ( $I_{corr}$ ).

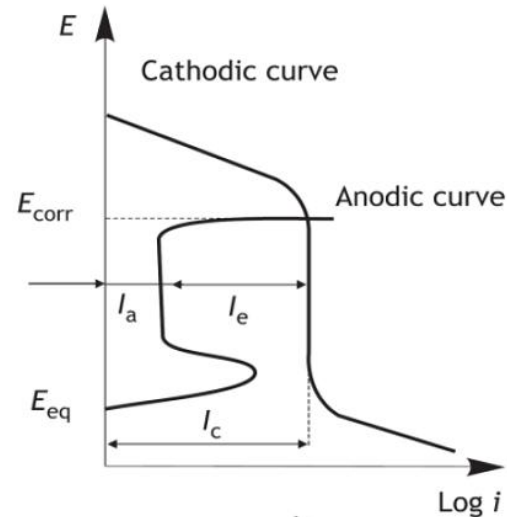
Le caratteristiche anodiche e catodiche (date da Eq.1.3) possono essere rappresentate nei diagrammi di Evans: sull'asse delle ascisse è riportata la densità di corrente in scala logaritmica decimale ( $\text{Log } i$ ), sull'asse delle ordinate è riportato il potenziale ( $E$ ). Nei diagrammi di Evans di Figura 1.2 è riportata la caratteristica anodica per un generico metallo a comportamento attivo, ad esempio il ferro nei terreni (Figura 1.2a), o passivo (Figura 1.2b), in presenza di un processo catodico in ambiente aerato (caratterizzato da controllo diffusivo di ossigeno). Poiché, per ragioni termodinamiche, la corrosione del metallo avviene se  $E > E_{eq}$ , il potenziale assunto dal metallo in presenza del processo catodico (potenziale di corrosione,  $E_{corr}$ ) cade nell'intervallo compreso tra i potenziali di equilibrio del processo anodico e del processo catodico.  $E_{corr}$  è dato dall'intersezione delle due caratteristiche anodica e catodica e la corrente corrispondente è  $I_{corr}$  (esprimibile anche come densità di corrente,  $i_{corr}$ ). Se è applicata una corrente esterna  $I_e$  (in Figura 1.2, come esempio, in senso catodico) il valore di  $E_{corr}$  cambia e i processi anodico e catodico avvengono a velocità differenti affinché sia verificato il bilancio delle cariche (ciò sarà ripreso nel Paragrafo 1.1.6). Il lavoro motore ( $\Delta E$ ) disponibile per il prodursi del processo anodico è dato dalla differenza tra il potenziale di corrosione e il potenziale di equilibrio del metallo (Eq. 1.6a). La velocità del processo di ossidazione ( $v$ ) è data da Eq. 1.6b, nella quale  $R_a$  è la resistenza associata alla reazione anodica.

$$(Eq. 1.6a) \quad \Delta E = E_{corr} - E_{eq}$$

$$(Eq. 1.6b) \quad v = \frac{\Delta E}{R_a}$$



**Figura 1.2a** – Diagramma di Evans per un materiale a comportamento attivo in ambiente aerato [13].



**Figura 1.2b** – Diagramma di Evans per un materiale a comportamento attivo-passivo in ambiente aerato [13].

### 1.1.2 Protezione catodica: definizione

La protezione catodica (PC) è una tecnica elettrochimica di controllo della corrosione delle strutture metalliche esposte ad ambienti conduttivi come i terreni, le acque dolci o marine, o il calcestruzzo. Essa è basata sull'applicazione di una corrente continua tra un elettrodo posto nell'ambiente e la struttura da proteggere. La corrente continua è fatta circolare in modo che l'elettrodo e la struttura assumano funzionamento rispettivamente anodico e catodico.

La circolazione di corrente permette di abbassare il potenziale di corrosione del metallo in modo da rendere trascurabile o annullare la velocità di corrosione. Esistono due possibilità di applicazione della PC: il *sistema ad anodi galvanici* e il *sistema a corrente impressa*.

Nel *sistema ad anodi galvanici* (Figura 1.3a) la struttura da proteggere è accoppiata galvanicamente con un anodo costituito da un materiale caratterizzato da nobiltà pratica minore di quella del metallo della struttura stessa. Per esempio, per la protezione di strutture in acciaio al carbonio in acqua di mare sono utilizzati anodi di alluminio o zinco; il magnesio è invece utilizzato per proteggere l'acciaio al carbonio nelle acque dolci e nei terreni. Le reazioni anodiche avvengono sul materiale meno nobile (anodo) che in quel particolare ambiente si corrode preferenzialmente rispetto alla struttura. Il sistema è anche



detto *ad anodi sacrificali*.

Nel *sistema a corrente impressa* (Figura 1.3b) è impiegato un generatore di forza elettromotrice: la struttura da polarizzare catodicamente è collegata al polo negativo (catodo), mentre l'elettrodo che deve assumere il funzionamento anodico è collegato al polo positivo. In questo caso l'anodo può essere consumabile ma, molto più spesso è insolubile, costituito per esempio da ghisa al silicio, grafite o titanio attivato.

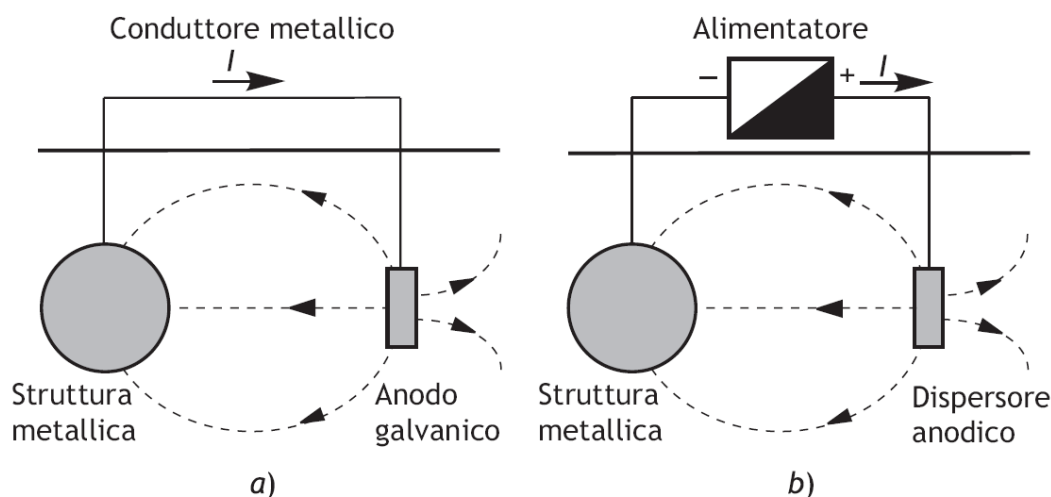


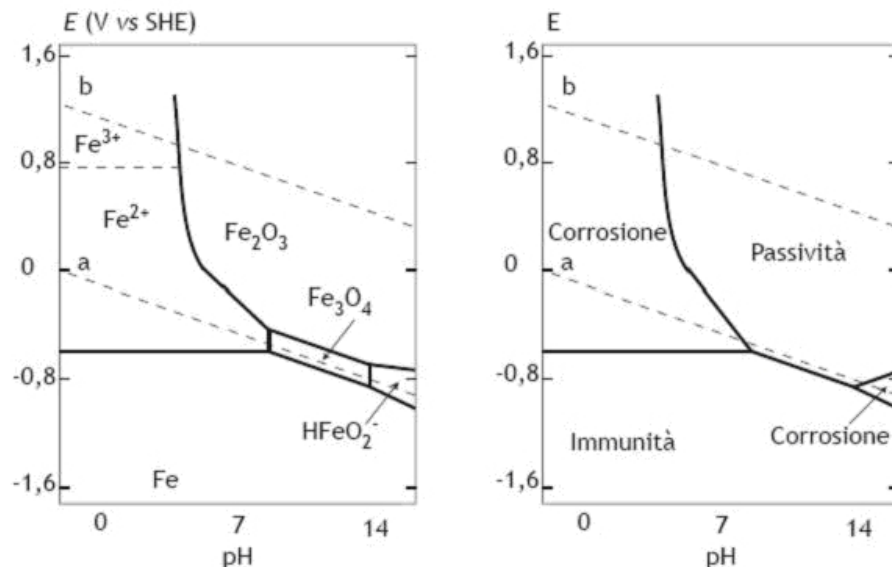
Figura 1.3 – a) PC con anodo galvanico; b) PC a corrente impressa [12].

La polarizzazione catodica dà luogo a tre effetti che da soli o congiuntamente possono fornire protezione dalla corrosione: l'*effetto termodinamico*, l'*effetto cinetico* e l'*effetto chimico*.

### 1.1.3 Effetto termodinamico

L'*effetto termodinamico* è connesso alla riduzione del lavoro motore ( $\Delta E$ ) disponibile affinché il processo corrosivo abbia luogo: se il potenziale del metallo ( $E$ ) è inferiore al suo potenziale di equilibrio ( $E_{eq}$ ), per quanto esposto nel Paragrafo 1.1.1 la corrosione non è termodinamicamente favorita. Ingegneristicamente non è necessario annullare completamente la velocità di corrosione poiché può essere sufficiente ridurla a valori trascurabili. In questo caso il potenziale del metallo è maggiore di  $E_{eq}$  ma l'entità di  $\Delta E$  è sufficientemente piccola da rendere trascurabile la velocità del processo anodico (Eq. 1.6b). In riferimento ai diagrammi di Pourbaix (in Figura 1.4 è riportato quello del ferro) il metallo in questo caso è in condizioni di *quasi immunità*: per il ferro è ritenuta accettabile una velocità di corrosione inferiore a  $10 \mu\text{m}/\text{year}$  ( $\mu\text{m}/\text{y}$ ) [13]. Visto l'argomento di discussione della presente tesi, si consideri la soglia di PC dell'acciaio al carbonio nei

terreni:  $-0,85$  V CSE se il terreno è aerato,  $-0,95$  V CSE se le condizioni sono anaerobiche (favorevoli all'attività dei batteri solfato riduttori) [13]. Come sarà approfondito nel seguito (Paragrafo 1.7), queste soglie non sono necessariamente valide quando la causa della corrosione è l'interferenza da corrente alternata.



**Figura 1.4** – Diagramma di Pourbaix del ferro (a sinistra) e diagramma semplificato con le indicazioni delle condizioni di immunità, passivazione e corrosione [12].

#### 1.1.4 Effetto cinetico

L'*effetto cinetico* è correlato all'aumento delle resistenze di reazione di corrosione. Ciò è vero in particolare per i materiali attivo-passivi, come l'acciaio al carbonio in ambiente alcalino o gli acciai inossidabili in ambiente neutro. Se infatti il potenziale di corrosione del metallo è superiore al potenziale di *pitting*, l'abbassamento del potenziale provoca l'instaurarsi di una densità di corrente di corrosione tipica del metallo in condizioni di passività (corrispondente ad una velocità di corrosione trascurabile). In questo caso, in riferimento a Eq. 1.6b, nonostante  $\Delta E$  non sia nullo o tendente a zero,  $R_a$  cresce sufficientemente perché  $v$  sia trascurabile. Per l'acciaio al carbonio questa condizione può essere raggiunta in ambiente alcalino.

#### 1.1.5 Effetto chimico

Le reazioni catodiche producono alcalinità alla superficie del metallo (Eq. 1.5b e Eq. 1.5c); l'effetto è positivo perché l'aumento del pH (fino a valori compresi tra 10,5 e 12 [13]) è una condizione che può favorire la precipitazione di prodotti protettivi (ad esempio una scaglia di calcare,  $CaCO_3$ , in acqua di mare). Inoltre, in un elettrolita la corrente è trasportata dagli

ioni: i cationi si muovono nel verso della corrente, gli anioni in senso opposto. Quando la PC è applicata, la corrente fluisce dall'elettrolita al metallo: quindi i cationi sono trasportati verso la superficie metallica mentre gli anioni ne sono allontanati. I cloruri sono ioni negativi dannosi (riducono l'intervallo di passività dei materiali attivo-passivi) e il loro allontanamento dalla superficie metallica è un effetto positivo ottenuto applicando la PC.

### 1.1.6 Potenziale e corrente di protezione

Il potenziale al di sotto del quale il metallo è in condizioni di immunità (o di *quasi immunità*) è detto *potenziale di protezione* ( $E_{PC}$ ). Le condizioni di protezione catodica sono ottenute imponendo una corrente esterna tra un anodo e la struttura da proteggere; in particolare deve essere noto il valore di corrente sufficiente a raggiungere le condizioni di protezione. Riferendosi ad aree di metallo unitarie si parla di *densità di corrente di protezione* ( $i_{PC}$ ): il suo valore dipende dal metallo da proteggere e dal processo catodico, quindi dall'ambiente in cui è posta la struttura. In presenza di una corrente esterna catodica ( $I_e$ ) (Figura 1.5), le correnti associate ai processi catodici e anodici ( $I_c$  e  $I_a$ ) assumono valori tali da soddisfare il bilancio delle correnti poiché non è possibile l'accumulo o la perdita di cariche nel metallo (Eq. 1.7).

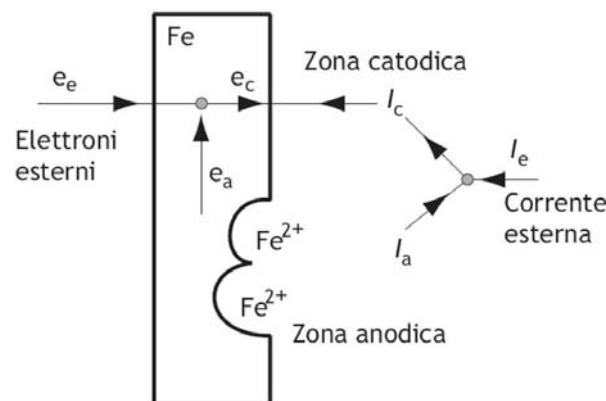


Figura 1.5 – Schema elettrico della protezione catodica [13].

$$(Eq. 1.7) \quad I_e = I_c - I_a$$

Il metallo è polarizzato al valore di potenziale in corrispondenza del quale il bilancio delle cariche è soddisfatto. Con riferimento alla Figura 1.2, applicando una corrente catodica esterna  $I_e$ , la corrente anodica  $I_a$  varia secondo Eq. 1.7 perché sia soddisfatto il bilancio delle correnti. Alla variazione di  $I_a$  corrisponde una variazione del potenziale del metallo

rispetto a  $E_{corr}$ : per ridurre la velocità di corrosione del metallo a livelli accettabili è necessario ottenere una sufficiente diminuzione di  $I_a$ . Quindi  $I_e$  deve fluire in verso catodico, da un anodo erogatore al metallo da proteggere, attraverso l'elettrolita. Quando  $I_e$  ha un valore tale da ridurre  $I_a$  a valori trascurabili (o al limite da annullarla), la struttura è considerata protetta e la corrente esterna è detta *di protezione*,  $I_{PC}$ . Quando la corrente di protezione applicata è maggiore della corrente di protezione richiesta, si parla di *sovraprotezione*: questa condizione è da evitare poiché implica un consumo di energia non necessario (sottoforma di energia elettrica o materiale anodico, rispettivamente nel caso di sistemi a corrente impressa o ad anodi sacrificali); inoltre il potenziale può raggiungere valori sufficientemente negativi da consentire lo sviluppo di idrogeno nella forma di bolle gassose: ciò può provocare il danneggiamento di eventuali rivestimenti presenti sul metallo e, se l'acciaio è suscettibile, l'infragilimento da idrogeno. Il valore della corrente di protezione dipende dal processo catodico che avviene sul metallo: il grado di aereazione di un ambiente è un importante fattore nel determinare la densità di corrente di protezione richiesta. Ad esempio, la corrente di protezione in terreni sabbiosi (aerati) è maggiore che in terreni argillosi saturi d'acqua (poco aerati). Si passa da 30-150 mA/m<sup>2</sup> nel primo caso a 2-20 mA/m<sup>2</sup> nel secondo caso [13].

### 1.1.7 Protezione catodica di strutture rivestite

Per proteggere strutture estese quali le tubazioni interrate, è necessario minimizzare la superficie in contatto elettrico con l'elettrolita. La corrente di protezione che il sistema deve erogare è infatti data dal prodotto della densità di corrente di protezione per la superficie da proteggere: maggiore è la superficie, maggiore è la corrente che deve essere erogata. Ciò può comportare costi inaccettabili sia nel caso dei sistemi ad anodi galvanici che dei sistemi a corrente impressa. Nel primo caso la quantità di materiale anodico da utilizzare sarebbe eccessiva, nel secondo caso il consumo energetico (e i conseguenti costi) da parte dell'impianto, collegato alla rete di distribuzione pubblica [14], sarebbe inaccettabile. La minimizzazione della superficie da proteggere avviene applicando un rivestimento isolante sul metallo: l'utilizzo di un rivestimento isolante ideale renderebbe non necessaria la PC, ma i rivestimenti reali presentano sempre porosità e difetti. Le cause possono essere molteplici: errata preparazione superficiale del metallo con conseguente mancata adesione del rivestimento; danni causati da urti durante il trasporto o la messa in opera; l'azione delle pietre e le azioni causate dall'assestamento del terreno; la fragilità a bassa temperatura o il rammollimento ad alta temperatura del rivestimento; il danneggiamento da idrogeno in

condizioni di sovraprotezione (*cathodic disbonding*) [13].

I rivestimenti utilizzati possono essere suddivisi in tre tipologie: i bitumi e i catrami applicati a caldo (spesso rinforzati, ad esempio da fibra di vetro), i rivestimenti termoplastici a doppio o triplo strato di polietilene o polipropilene, le resine epossidiche termoindurenti [13]. Le capacità protettive di un rivestimento possono essere espresse mediante due grandezze: la *resistenza di isolamento* e *l'efficienza*, ( $\zeta$ ). La prima è la resistenza ohmica equivalente di 1 m<sup>2</sup> di superficie (espressa in  $\Omega\text{m}^2$ ); la seconda rappresenta la frazione di superficie effettivamente ricoperta dal rivestimento, cioè esente da difetti. La corrente di protezione è funzione di  $\zeta$  secondo la relazione:

$$\text{(Eq. 1.8)} \quad i_{PC} = i_{PC,0} \cdot (1 - \zeta)$$

dove  $i_{PC,0}$  è la densità di corrente di protezione del metallo non rivestito. È necessario tenere conto che esiste un tasso di degrado del rivestimento che dipende anche dall'ambiente: nei terreni  $\zeta$  può passare da valori superiori al 99,9% (all'installazione) al 90% dopo 10-20 anni se non è effettuata manutenzione [12].

### 1.1.8 PC con sistema ad anodi galvanici

Nel caso di sistemi ad anodi galvanici, limitando la discussione alla protezione dell'acciaio al carbonio, i materiali utilizzati, a seconda dell'ambiente, sono le leghe di alluminio, di magnesio e di zinco. In generale è necessario considerare due caratteristiche di questi materiali: il *potenziale di lavoro* e la *capacità*. Il primo determina la corrente erogata, quindi il numero di anodi da utilizzare per ottenere una certa corrente di protezione; la seconda definisce la carica erogata per unità di peso, definendo la massa anodica necessaria a garantire la protezione per un tempo prefissato.

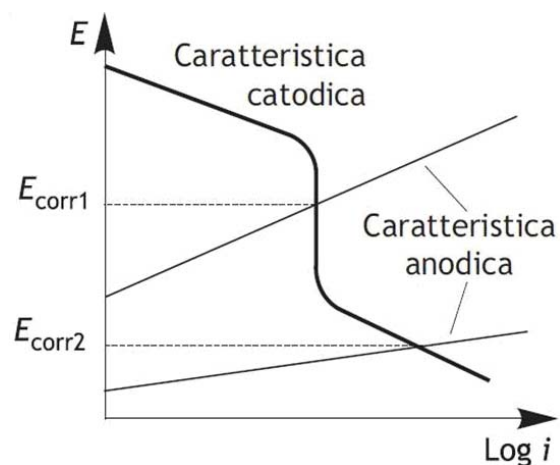
Quando un anodo galvanico, composto da una lega metallica  $M$ , è posto in esercizio, esso si consuma a dare ioni di valenza  $z$  secondo la reazione di Eq. 1.1. Attraverso la legge di Faraday è possibile calcolare il consumo teorico, la massa anodica che passa in soluzione per una certa carica (la *capacità* è l'inverso del consumo teorico). La capacità anodica può subire un decadimento a causa di impurezze a bassa sovratensione di sviluppo di idrogeno presenti nella lega anodica; la presenza di cricche o grani grossolani provoca corrosione intergranulare e sbriciolamento dell'anodo.

In Figura 1.6 è rappresentato il diagramma potenziale - densità di corrente di due generici

metalli (1 e 2) a differente nobiltà pratica ( $E_{corr,1}$  e  $E_{corr,2}$ ), in ambiente aerato, non accoppiati galvanicamente. Realizzando la protezione catodica mediante collegamento elettrico dei due metalli, la forza elettromotrice per la circolazione della corrente di protezione è data dalla differenza delle nobiltà pratiche dei metalli nello specifico ambiente:

$$(Eq. 1.9) \quad \Delta E = E_{corr,1} - E_{corr,2}$$

Parte del lavoro motore disponibile per la circolazione della corrente di protezione può essere dissipato se i contributi di caduta ohmica non sono trascurabili.



**Figura 1.6** – Curve caratteristiche di due metalli a differente nobiltà pratica non accoppiati [13].

Considerando come esempio il caso dell'accoppiamento galvanico tra acciaio al carbonio e magnesio la forza elettromotrice è di 0,8 V [13].

Per calcolare la corrente erogata è necessario conoscere il valore della resistenza totale che comprende un termine relativo all'elettrolita ( $R_i$ ) e uno relativo ai conduttori metallici ( $R_{cavi}$ ) che completano il circuito elettrico del sistema di protezione:

$$(Eq. 1.10) \quad R = R_i + R_{cavi}$$

Di solito il secondo contributo è trascurabile rispetto al primo, tranne quando nel circuito metallico sono inseriti shunt di misura. Il primo contributo può essere calcolato come somma di due termini:

$$(Eq. 1.11) \quad R_i = R_c + R_a$$

dove  $R_c$  è la resistenza localizzata al catodo (non trascurabile se la struttura è dotata di rivestimento isolante) e il termine  $R_a$  è la *resistenza anodica*, funzione della geometria dell'anodo e della resistività dell'elettrolita (esistono formule empiriche per calcolare il valore di  $R_a$ ). La corrente erogata dall'anodo ( $I_{erogata}$ ) è data dal rapporto tra la forza elettromotrice e la resistenza totale, secondo la legge di Ohm:

$$(Eq. 1.12) \quad I_{erogata} = \frac{\Delta E}{R}$$

La procedura da seguire per dimensionare gli anodi da impiegare per realizzare un sistema di PC ha inizio con il calcolo della corrente totale di protezione ( $I_{PC}$ ). Detta  $S$  la superficie totale da proteggere e  $i_{PC}$  la densità di corrente di protezione che deve essere erogata, vale che:

$$(Eq. 1.13) \quad I_{PC} = S \cdot i_{PC}$$

Si può quindi calcolare la massa anodica totale ( $M_a$ ) richiesta per garantire la PC per un tempo  $t$ ; noto il consumo anodico ( $C_a$ ) espresso in kg/Ay, si ha:

$$(Eq. 1.14) \quad M_a = I_{PC} \cdot C_a \cdot t$$

$C_a$  è un consumo pratico, dato dal prodotto del consumo anodico teorico ( $C_{a,th}$ ) per un fattore di efficienza ( $\varepsilon$ );  $C_{a,th}$  ed  $\varepsilon$  dipendono dalla lega anodica utilizzata. Si ottiene quindi:

$$(Eq. 1.15) \quad C_a = C_{a,th} \cdot \varepsilon$$

È poi necessario scegliere la forma geometrica degli anodi. Nel caso di cilindri caratterizzati da un basso rapporto tra l'altezza e il diametro della base, utilizzando la formula empirica di MacCoy (in generale valida anche per anodi a bracciale)  $R_a$  può essere calcolata come segue:

$$(Eq. 1.16) \quad R_a = \frac{0,315\rho}{\sqrt{A}}$$

dove:  $\rho$  è la resistività dell'elettrolita e  $A$  è l'area della superficie anodica. Durante questo lavoro di tesi sono stati utilizzati anodi di forma cilindrica.

È quindi possibile calcolare  $R$  secondo Eq. 1.10, assumendo che nel circuito del sistema di PC siano inseriti shunt di misura ossia che  $R_{cavi}$  non sia trascurabile. Infine si calcola la corrente erogata da un anodo ( $I_{erogata}$ ) secondo Eq. 1.12.

Scelta la massa di un singolo anodo ( $m_a$ ), il numero di anodi da utilizzare ( $N_a$ ) è dato da:

$$(Eq. 1.17) \quad N_a = \frac{M_a}{m_a}$$

Si calcola quindi la minima corrente di erogazione richiesta per un singolo anodo ( $I_{min}$ ):

$$(Eq. 1.18) \quad I_{min} = \frac{I_{PC}}{N_a}$$

Infine, si confronta  $I_{min}$  con  $I_{erogata}$ : se  $I_{erogata} \geq I_{min}$  allora i risultati del calcolo possono essere utilizzati per dimensionare il sistema di PC, altrimenti il calcolo deve essere ripetuto variando la geometria o la massa degli anodi.

Nel caso dell'utilizzo di anodi galvanici per la PC nei terreni, l'anodo non è posto a contatto diretto con il suolo, bensì con un letto di posa, detto *backfill* (di solito a base di gesso, solfato di sodio e bentonite): questo diminuisce gli effetti di caduta ohmica, blocca la migrazione di sali in grado di formare film passivanti sull'anodo e aumenta il rendimento anodico favorendone un consumo uniforme.

I materiali anodici più utilizzati nella pratica industriale sono l'alluminio, il magnesio e lo zinco: è necessario tenere in considerazione che questi metalli, al grado commerciale di purezza, sono caratterizzati da una curva di polarizzazione anodica a comportamento attivo-passivo in ambiente neutro: l'alluminio e il magnesio si coprono di un film protettivo di ossido e di idrossido, mentre lo zinco si ossida se sono presenti impurità di ferro. È necessario quindi utilizzare leghe anodiche di formulazione tale da ostacolare la formazione dei film passivi, per mantenere il materiale attivo.

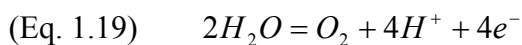
Nel caso degli anodi di magnesio (impiegati in questo lavoro di tesi) le leghe utilizzate



sono due: *a basso contenuto di manganese* (6% di *Al*, 3% di *Zn*, 0,2% di *Mn*) che ha un potenziale di -1,55 V CSE e *ad alto potenziale* (con contenuto di *Mn* accresciuto all'1%) caratterizzata da un potenziale di -1,75 V CSE. Mentre *Al* e *Zn* hanno scarsa influenza, il *Mn* ha la funzione di controllare le impurità di *Fe* e bilancia l'effetto del *Cu* negli ambienti salini (le impurezze di *Fe*, *Cu* e *Ni* riducono la capacità anodica). In generale il rendimento degli anodi di lega di *Mg* non supera il 50%: ciò è attribuibile alla reazione diretta con l'acqua (autocorrosione), nelle zone non ricoperte da idrossido.

### 1.1.9 PC con sistema a corrente impressa

Nei sistemi a corrente impressa, oltre all'alimentatore, il secondo componente fondamentale è il dispersore anodico che, all'interfaccia con l'elettrolita, scambia corrente attraverso reazioni di ossidazione. Esse variano in relazione al materiale anodico e all'ambiente in cui è posto il dispersore. Quando il dispersore è solubile, ad esempio di ferro, la reazione è quella di ossidazione del metallo (Eq. 1.4). Spesso però i dispersori hanno una solubilità trascurabile o nulla perché sono costituiti da leghe che si passivano (come quelle di titanio) o ricoperte da rivestimenti sufficientemente nobili (come il platino) e la reazione favorita è quella di sviluppo di ossigeno con produzione di acidità locale:



Si deve tenere conto che le variazioni delle sovratensioni modificano la nobiltà pratica delle reazioni di ossidazione, specialmente nel caso di materiali attivo-passivi come il titanio: la sovratensione di sviluppo di cloro gassoso cresce lentamente con la densità di corrente anodica, mentre per l'ossigeno cresce assai rapidamente. La conseguenza è che densità di corrente erogate sufficientemente elevate favoriscono lo sviluppo di  $Cl_2$  (purché siano presenti ioni cloruro nell'elettrolita):



La reazione anodica di sviluppo di ossigeno (Eq. 1.19) provoca un aumento di acidità sulla superficie del dispersore: ciò porta all'aumento locale dell'aggressività ambientale con possibili attacchi anche a dispersori formalmente insolubili; per esempio i dispersori in titanio possono subire attacchi localizzati, specialmente in ambienti che rallentano la

dispersione del calore prodotto per effetto Joule.

Tra i materiali anodici più utilizzati si possono citare quelli solubili come il ferro o la grafite in ambienti non clorurati; tra quelli insolubili (in specifici ambienti), le leghe ferro-silicio, le leghe di piombo, la magnetite, i materiali platinati, il titanio attivato, i materiali polimerici additivati con cariche conduttrici carboniose. In particolare il titanio attivato ha un utilizzo consolidato nei sistemi di PC a corrente impressa; questi elettrodi sono costituiti da una base di *Ti* rivestita con un film di attivazione di ossidi di metalli nobili (iridio e rutenio), noto come *Mixed Metal Oxide (MMO)*. Il film conferisce conducibilità elettrica metallica, stabilità anche a densità di corrente erogate elevate, resistenza a condizioni acide, bassa sovratensione per le reazioni di sviluppo di ossigeno e cloro. Gli anodi *Ti-MMO* possono essere inoltre realizzati con ampia scelta di geometria, dalle forme cilindriche o tubolari, ai fili e alle reti. In generale tutte le tipologie di dispersori subiscono un consumo, anche quelli insolubili, ma questo è solitamente molto contenuto: ad esempio nel caso di dispersori in titanio platinato o in titanio attivato il consumo è di  $10^{-4}$  kg/Ay [13].

In Tabella 1.1 sono riassunti i principali vantaggi e svantaggi che caratterizzano i due sistemi di PC (ad anodi galvanici e a corrente impressa). Il sistema ad anodi galvanici non necessita di un generatore e non ha costi di manutenzione ma le correnti erogate sono modeste; il sistema a corrente impressa necessita di un generatore che richiede manutenzione ma permette di erogare una corrente di protezione elevata e variabile; inoltre è adatto anche ad essere utilizzato in ambienti ad alta resistività; il sistema a corrente impressa può però causare problemi d'interferenza elettrica.

**Tabella 1.1** – Vantaggi e svantaggi dei sistemi di PC ad anodi galvanici e a corrente impressa [12].

	<b>Sistema ad anodi galvanici</b>	<b>Sistema a corrente impressa</b>
V A N T A G G I	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Non richiede un generatore</li> <li>• Non richiede regolazione di corrente</li> <li>• Facile installazione</li> <li>• Non dà problemi di interferenze</li> <li>• Il numero degli anodi può essere aumentato dopo la messa in opera</li> <li>• Non ha costi di manutenzione</li> <li>• Permette di ottenere una distribuzione di corrente uniforme</li> <li>• L'installazione degli anodi non è costosa se effettuata durante la costruzione o la posa in opera</li> <li>• Non ci sono problemi di diritto di uso di aree intorno alla struttura</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Può essere progettato per un ampio intervallo di tensioni e correnti</li> <li>• Ogni anodo o letto di posa può erogare una elevata corrente</li> <li>• Si possono proteggere con una sola installazione superfici molto grandi</li> <li>• La tensione e la corrente possono essere variati</li> <li>• Può essere utilizzato in ambienti ad alta resistività</li> <li>• È efficace per la protezione di strutture nude o malamente rivestite</li> </ul>
L I M I T I	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Lavoro motore modesto</li> <li>• Corrente erogata modesta</li> <li>• L'installazione può essere costosa se effettuata dopo la messa in opera</li> <li>• Le strutture nude o male rivestite richiedono molti anodi</li> <li>• Inefficace negli ambienti a elevata resistività</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Causa problemi di interferenza</li> <li>• Soggetto a rotture del generatore e a vandalismi</li> <li>• Richiede ispezioni periodiche e manutenzioni</li> <li>• Richiede un generatore di corrente</li> <li>• Ha un costo di esercizio</li> <li>• Possono instaurarsi condizioni di sovrapprotezione: sviluppo di idrogeno, distacco del rivestimento, infragilimento</li> <li>• I cavi e le connessioni cavo-anodo sono soggetti a rotture</li> </ul>

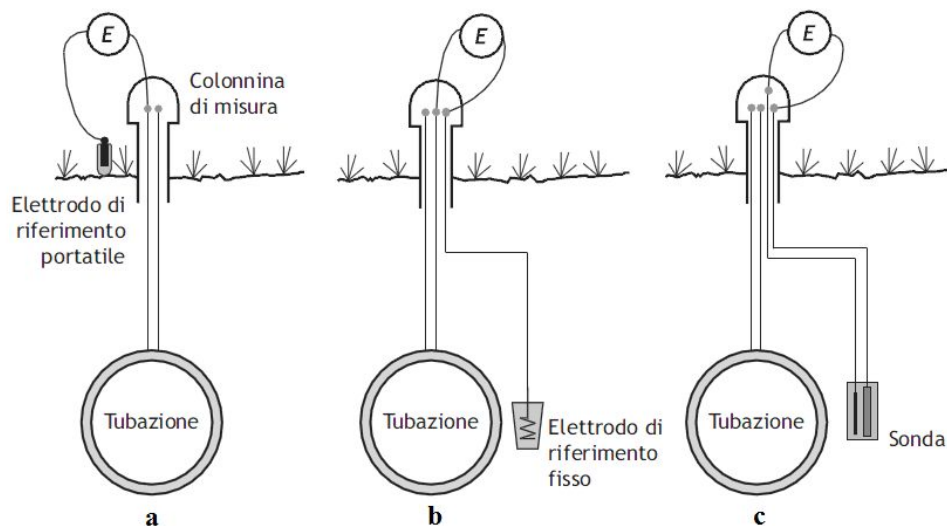
### 1.1.10 Monitoraggio della protezione catodica

Il monitoraggio della PC comprende tutte le operazioni che hanno lo scopo di verificare il grado di protezione delle strutture protette catodicamente; il monitoraggio è basato prevalentemente sulla misura di potenziale che è eseguita ponendo un elettrodo di riferimento a contatto con l'ambiente in cui è immersa la struttura (Figura 1.7a); la misura è effettuata con un voltmetro ad alta impedenza il cui polo positivo è collegato alla struttura, quello negativo all'elettrodo di riferimento. Il potenziale misurato ( $E_{on}$ ) è suddividibile in tre contributi secondo la seguente espressione:

$$(Eq. 1.21) \quad E_{on} = E_{eq} + \eta + IR$$

dove  $E_{eq}$  è il potenziale di equilibrio;  $\eta$  è la sovratensione (misurata rispetto al potenziale d'equilibrio) e  $IR$  è la caduta ohmica che cresce con la resistività dell'elettrolita e con la distanza tra la struttura e l'elettrodo di riferimento. La resistività elettrolitica è il termine più influente nel determinare l'entità della caduta ohmica: questa è spesso trascurabile in ambienti poco resistivi come l'acqua marina, mentre diviene importante in ambienti

resistivi quali il terreno. La somma  $E_{eq} + \eta$  è detta *potenziale vero* o *potenziale off* ( $E_{off}$ ) poiché non comprende il termine di caduta ohmica. Il metodo più semplice per minimizzare il contributo ohmico (ad esempio nei terreni) è il posizionamento dell'elettrodo di riferimento in prossimità della struttura poiché è ridotta la distanza tra l'elettrodo e la struttura; ciò è praticabile nel caso di strutture nude, mentre per strutture rivestite sarebbe necessario conoscere la posizione di eventuali difetti nel rivestimento per avvicinarvi l'elettrodo di riferimento. Nella pratica possono essere utilizzati elettrodi di riferimento fissi in posizioni significative (Figura 1.7b) oppure sonde di potenziale fisse (Figura 1.7c), costituite da un campione simulante un difetto (connesso elettricamente alla tubazione) e da un elettrodo di riferimento in prossimità di esso.



**Figura 1.7** – Schema del monitoraggio della PC nei terreni: a) con elettrodo di riferimento portatile; b) con elettrodo di riferimento fisso; c) con sonda di potenziale fissa [13].

Un altro metodo utilizzato per minimizzare il contributo di caduta ohmica è la *tecnica on-off* che consiste nell'interrompere la circolazione della corrente di protezione: poiché il contributo di caduta ohmica ( $IR$ ) si annulla in tempi brevi (dell'ordine di  $10^{-6}$  s), mentre quello delle sovratensioni elettrodeiche è trascurabile e quello delle sovratensioni di concentrazione impiega tempi dai ms ai giorni per annullarsi, allora il valore di potenziale registrato subito dopo l'interruzione della corrente ( $E_{off}$ ) rappresenta il potenziale vero.

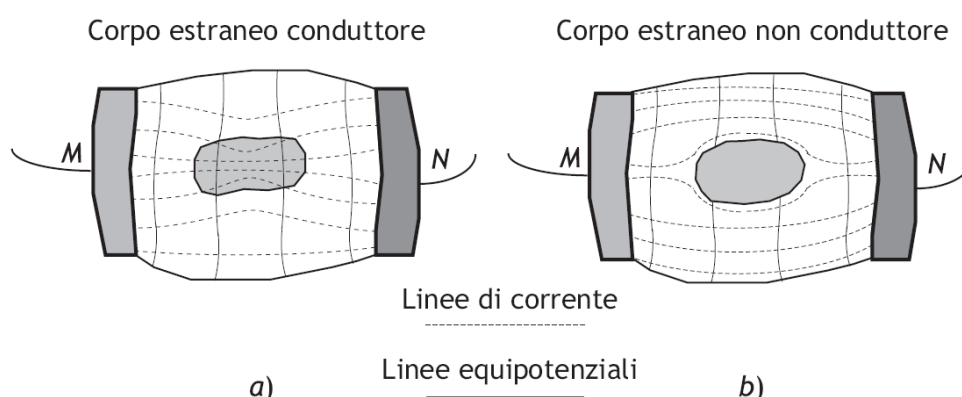
Esistono però altre cause di disturbo della misura di potenziale oltre al contributo di caduta ohmica:

- correnti continue interferenti;
- correnti alternate interferenti;
- campi elettromagnetici interferenti.

Nel primo caso la CC può modificare la polarizzazione della struttura, quindi devono essere adottate tecniche per la misura del potenziale vero. Negli altri casi il problema è costituito dall'instabilità dei valori misurati a causa della presenza di CA, e la soluzione è l'utilizzo di voltmetri in grado di filtrare le CA caratterizzate da frequenza maggiore di 0,1 Hz.

## 1.2 INTERFERENZA ELETTRICA

Per interferenza elettrica si intende l'alterazione del campo elettrico provocata dalla presenza di corpi estranei all'interno di un mezzo in cui circola corrente elettrica (elettrolita); ciò che si verifica è una redistribuzione delle linee di corrente e delle linee equipotenziali del campo elettrico. Limitandosi all'argomento trattato in questo lavoro di tesi, il corpo estraneo è una struttura metallica (ad esempio una tubazione di acciaio) mentre l'elettrolita è il terreno. La Figura 1.8 mostra il caso di interferenza elettrica di un corpo estraneo conduttore e non conduttore: nel primo caso la corrente intercetta il corpo estraneo mentre, nel secondo caso, ne viene allontanata.



**Figura 1.8** – Interferenza elettrica di un corpo estraneo in un elettrolita tra due elettrodi: a sinistra un corpo conduttore, a destra un corpo isolante [12].

Possono essere utilizzati due criteri per classificare il fenomeno dell'interferenza elettrica. Il primo è basato sulla natura della corrente interferente, che può essere continua o alternata: si distingue allora tra *interferenza da corrente continua* e *interferenza da corrente alternata*. Il secondo è basato sull'evoluzione temporale del campo elettrico in cui è immersa la struttura metallica: se l'interferenza è mantenuta nel tempo è detta *stazionaria*, altrimenti è detta *non stazionaria*.

### 1.3 INTERFERENZA DA CORRENTE CONTINUA

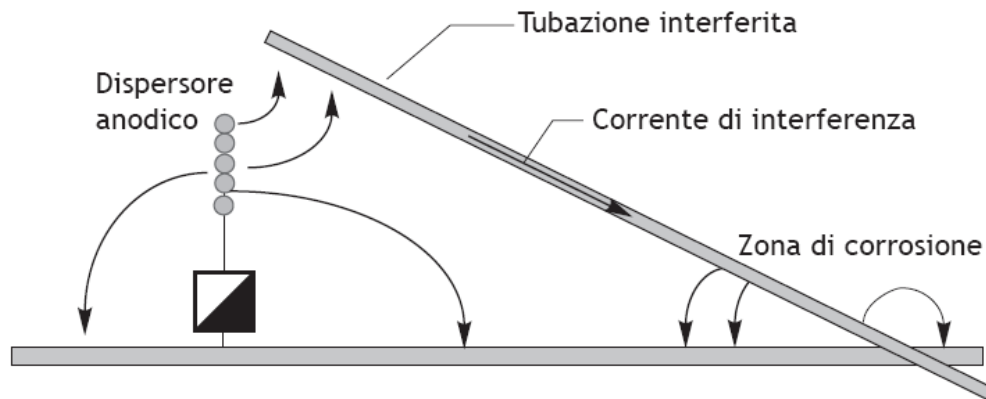
Il fenomeno dell'interferenza da corrente continua (CC) sulle strutture interrato può avvenire a causa della dispersione di correnti continue nel terreno che intercettano e percorrono le strutture stesse. Le sorgenti che più frequentemente causano il problema sono i sistemi di protezione catodica e i sistemi di trazione alimentati da corrente continua. Solitamente nel primo caso si ha *interferenza stazionaria*, nel secondo caso *interferenza non stazionaria* (il campo elettrico in un punto varia infatti al passaggio discontinuo dei mezzi di trazione). Questo fenomeno è stato ampiamente studiato e le soluzioni attuate per fronteggiarlo sono disponibili in standard nazionali e internazionali [15-17].

#### 1.3.1 Interferenza stazionaria

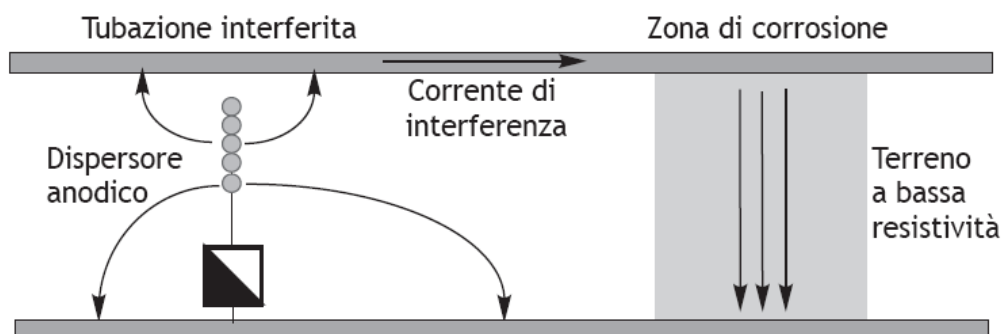
L'*interferenza stazionaria* è causata dalla presenza di un campo elettrico stazionario, che può essere generato dai dispersori anodici dei sistemi di protezione catodica delle strutture interrato. Il caso tipico riguarda la presenza di due tubazioni: quella protetta dal sistema di protezione catodica che causa l'interferenza e quella interferita, posata in vicinanza della prima (per semplicità si può considerare questa tubazione non protetta, oppure protetta con un sistema di PC che non causa problemi di interferenza). A questo proposito è necessario specificare che l'interferenza è tanto maggiore quanto minore è la distanza dal dispersore anodico: infatti, l'intensità del campo elettrico diminuisce allontanandosi dal dispersore così che, a parità delle altre condizioni, la corrente che circola diminuisce con la distanza. Convenzionalmente possono essere distinti due casi, in base alla posizione reciproca delle due tubazioni: esse possono incrociarsi (senza contatto elettrico) come in Figura 1.9a o condividere un percorso comune e quindi essere parallele come in Figura 1.9b.

Nel primo caso (Figura 1.9a) la tubazione interferita raccoglie corrente dall'anodo connesso alla tubazione protetta: questo avviene nella zona in cui la tubazione interferita si trova alla minima distanza dall'anodo poiché la corrente tende ad attraversare il terreno che separa l'anodo e la tubazione compiendo il percorso più breve, quindi a minore resistenza (nell'ipotesi che la resistività del terreno non sia significativamente differente in posizioni diverse). La corrente attraversa poi il metallo per uscirne nella zona di incrocio (anche in questo caso per minimizzare il percorso nel terreno) e quindi rientrare nel tubo protetto chiudendo il circuito elettrico. L'area in cui la corrente entra nella struttura metallica assume comportamento catodico, mentre quella d'uscita assume comportamento anodico, quindi si corrode o subisce una accelerazione della corrosione eventualmente pre-esistente. Nel secondo caso (Figura 1.9b) la tubazione interferita raccoglie la corrente nella zona

prossima all'anodo mentre le aree di uscita possono essere distribuite lungo il percorso, essendo la distanza dal tubo protetto praticamente costante; in realtà anche in questo caso si ha la localizzazione dell'area anodica in corrispondenza delle zone di terreno meno resistivo.



**Figura 1.9a** – Schema d'interferenza stazionaria tra due tubazioni incrociate [12].



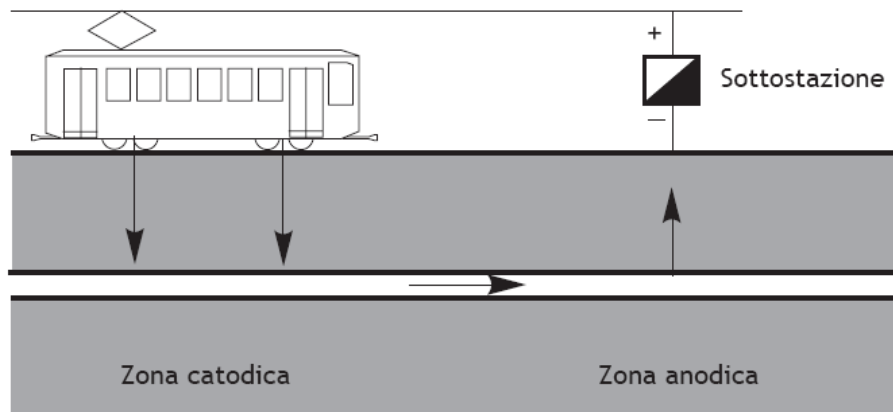
**Figura 1.9b** – Schema d'interferenza stazionaria tra due tubazioni parallele [12].

In entrambi i casi il problema è aggravato dal fatto che le tubazioni interrato sono solitamente rivestite con materiale isolante che inevitabilmente presenta difetti, quali porosità o rotture subite durante la posa del tubo (Paragrafo 1.1.7); la corrente è dunque scambiata tra metallo ed elettrolita attraverso i difetti ma, essendo l'area di questi piccola, le densità di corrente anodica e quindi la velocità di corrosione possono essere elevate.

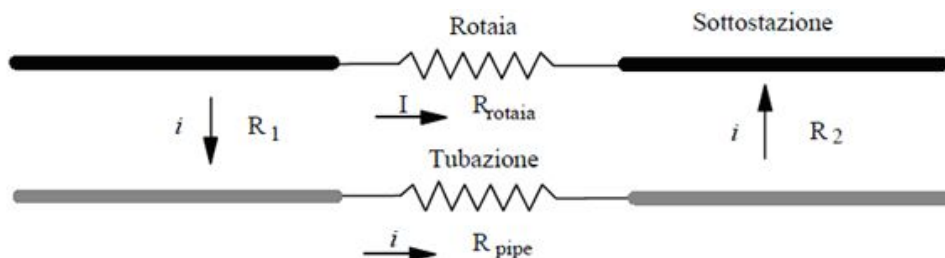
### 1.3.2 Interferenza non stazionaria

Il caso tipico di interferenza elettrica causata da campi elettrici non stazionari è quello in cui si considera la presenza di correnti vaganti, disperse tipicamente da sistemi elettrici di trazione come ad esempio una linea ferroviaria, tramviaria o metropolitana. In Figura 1.10a è riportato un esempio di interferenza non stazionaria mentre in Figura 1.10b è

rappresentato lo schema elettrico equivalente al caso analizzato.



**Figura 1.10a** – Esempio schematico di interferenza non stazionaria causato dalle dispersioni da una linea tramviaria [12].



**Figura 1.10b** – Circuito equivalente che descrive un caso come quello rappresentato in Figura 1.10a [12].

L'alimentazione della motrice è assicurata da una sottostazione: al polo positivo è connesso il cavo aereo da cui la corrente passa alla motrice attraversandola, per poi tornare alla sottostazione attraverso le rotaie connesse al polo negativo. In realtà parte della corrente può compiere il percorso di ritorno anche attraverso il terreno: ad esempio, nel caso di rotaie che poggiano a terra, la parte di corrente dispersa può essere maggiore del 50% [12]. Un conduttore metallico interrato (come una tubazione) può essere interferito dalla corrente vagante nel terreno (la resistività del metallo è minore rispetto a quella del terreno). È possibile calcolare la corrente d'interferenza ( $I_i$ ) secondo la seguente espressione in cui sono trascurati i contributi di sovratensione delle strutture metalliche coinvolte (le rotaie e la tubazione):

$$(Eq. 1.22) \quad I_i = \frac{IR_r}{R_1 + R_r + R_2}$$

dove  $I$  è la corrente totale nel circuito;  $R_r$  e  $R_t$  sono rispettivamente le cadute ohmiche nella rotaia e nella tubazione. Si nota l'importanza delle cadute ohmiche nei conduttori



metallici:  $I_i$  diminuisce infatti se la resistenza della tubazione è alta rispetto a quella delle rotaie.

#### **1.4 INTERFERENZA DA CORRENTE ALTERNATA**

L'interferenza da corrente alternata (CA) presenta aspetti formali analoghi a quelli dell'interferenza da CC: anche in questo caso infatti si può distinguere tra *interferenza stazionaria* e *non stazionaria* dove i termini hanno lo stesso significato di quelli utilizzati nel caso della CC. Una differenza importante è però quella riguardante le cause dell'interferenza da CA poiché possono essere completamente differenti da quelle considerate per la CC.

##### **1.4.1 Sorgenti di interferenza da CA**

Le principali sorgenti di interferenza da CA su strutture metalliche (quali le tubazioni interrato) sono le linee di trasmissione ad alta tensione e i sistemi di trazione alimentati da corrente alternata [18]. Le linee di trasmissione elettriche (intese come il singolo cavo che trasporta elettricità o come percorso fisico della corrente distribuita dal produttore al consumatore) usano principalmente CA a tre fasi e i cavi conduttori nella maggior parte dei casi sono aerei, ma esistono anche linee interrate [8]. Nel caso di linee di trasmissione ad alta tensione, le tensioni d'esercizio sono comprese tra 138 e 765 kV. I sistemi di trazione in CA sono principalmente rappresentati da linee ferroviarie a lungo percorso e ad alta velocità. La tensione alternata di esercizio più utilizzata è pari a 25 kV monofase, solitamente a 50 Hz o 16,7 Hz. In particolare, in Italia, le linee della Rete Alta Velocità-Alta Capacità (AV/AC) utilizzano un sistema di elettrificazione a 25 kV monofase con frequenza di 50 Hz [19].

Le linee di trasporto in alta tensione e i sistemi di trazione in CA sono le principali sorgenti di interferenza ma non le uniche: Moore et al. [20] affermano che anche i sistemi di PC a correnti impresse possono causare interferenza poiché rettificano parzialmente la CA con cui sono alimentati; l'effetto è però solitamente trascurabile.

In presenza di una o più delle potenziali sorgenti di interferenza citate, su una struttura metallica, quale ad esempio una tubazione interrata, possono instaurarsi tensioni alternate a causa di tre possibili meccanismi.

##### **1.4.2 Interferenza per conduzione**

L'interferenza per conduzione (o accoppiamento resistivo) è l'influenza di uno o più

circuiti su un altro mediante percorsi conduttori (metallici, semiconduttori o elettrolitici) tra i circuiti [21]. Può aver luogo a causa del contatto elettrico tra la tubazione e un conduttore di CA oppure a causa della presenza di scariche elettriche del conduttore verso terra. Nel primo caso il potenziale della tubazione cresce fino ad assumere un valore uguale a quello del conduttore: questa evenienza è comunque molto rara [5]. Il secondo caso si presenta tipicamente quando il conduttore è una linea aerea ad alta tensione alternata, in *condizioni di guasto*: se ad esempio un fulmine colpisce il cavo conduttore, il suo potenziale può raggiungere un valore estremamente elevato, maggiore della soglia di perforazione del dielettrico della torre più vicina (in condizioni normali l'isolante impedisce il contatto elettrico tra il conduttore e la struttura metallica della torre). In questo modo è trasmessa una corrente di scarica dalla torre al sistema di messa a terra di cui è dotata [14]: il percorso nel terreno chiude quindi il circuito. Essendo l'impedenza del circuito in condizioni di guasto significativamente minore di quella in condizioni normali, la corrente scaricata è molto maggiore della normale corrente di fase bilanciata [5]. Il sistema di messa a terra scarica uniformemente (se la resistenza del suolo è uniforme) la corrente nel terreno causandone un aumento di potenziale. La corrente può quindi interferire strutture metalliche eventualmente presenti nel terreno, quale una tubazione rivestita: a causa della resistenza di isolamento del rivestimento, il metallo della tubazione si trova al potenziale della terra remota, cioè minore di quello della terra circostante, attraversata dalla corrente di scarica. Se il gradiente di potenziale tra la tubazione e la terra circostante è sufficientemente elevato, può portare a forare il rivestimento [5, 14]: questo fenomeno può essere importante, tanto che i valori limite di voltaggio per un dato rivestimento sono oggetto di discussione [22]. Se la tensione alternata agisce su un difetto pre-esistente, il riscaldamento dovuto alle elevate correnti scambiate tra il metallo e il terreno può danneggiare ulteriormente il rivestimento, allargando il difetto [5].

Nel caso delle linee ferroviarie elettrificate in CA, il meccanismo di interferenza è quello per conduzione, a causa della corrente di ritorno dispersa dalle rotaie. Il fenomeno è quindi analogo a quello descritto per l'interferenza da sistemi di trazione alimentati in corrente continua [14].

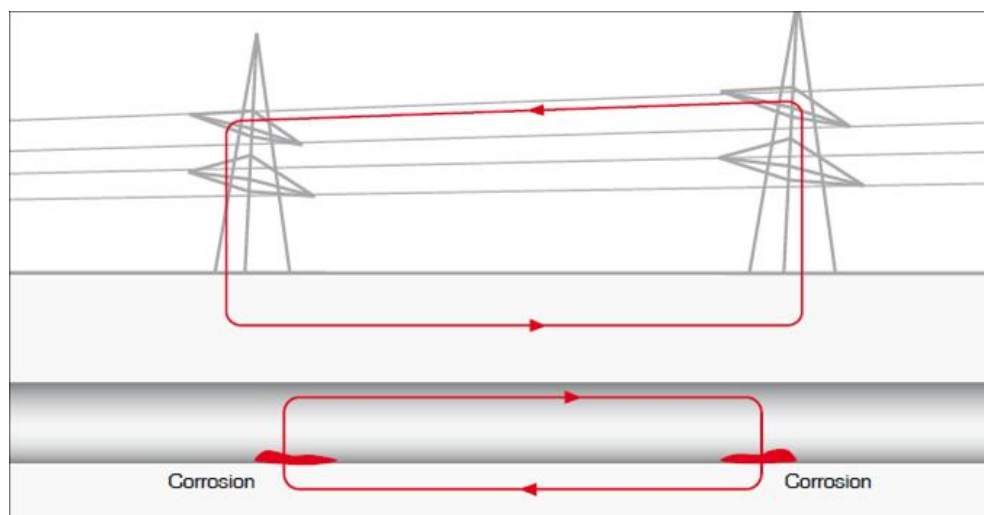
### **1.4.3 Interferenza per accoppiamento capacitivo**

L'accoppiamento capacitivo è definito come l'influenza di due o più circuiti su di un altro, attraverso un campo elettrico che agisce nel mezzo dielettrico tra essi [21]. Il campo elettrico associato ad un conduttore di CA causa una corrente tra una struttura metallica

eventualmente posta nelle vicinanze del conduttore e la terra. Nel caso di una tubazione interrata, poiché la capacità tra la tubazione e la terra è trascurabile, il campo elettrico non è normalmente in grado di indurre una CA di rilevante entità sulla struttura, anche quando questa è rivestita, poiché nel rivestimento sono sempre presenti difetti e porosità [5]. Questo meccanismo diviene invece un problema quando agisce su strutture metalliche non interrate, messe a terra o semplicemente sospese in aria (ad esempio, durante la costruzione delle tubazioni). La corrente fluisce dalla struttura alla terra, in parte attraverso l'aria come corrente di spostamento e in parte attraverso percorsi conduttori o semiconduttori, quali messe a terra o supporti di legno. L'intensità della corrente di interferenza è funzione della dimensione della struttura, della sua distanza dai conduttori sorgenti dell'interferenza, della tensione di esercizio e della disposizione geometrica. La corrente totale che fluisce tra la struttura interferita e la terra è distribuita tra i percorsi conduttori disponibili in proporzione alla conducibilità relativa di ciascuno di essi. Considerando il caso di tubazioni interrate, si può concludere che questo meccanismo di interferenza non rappresenta il principale rischio per l'integrità strutturale né per la sicurezza del personale.

#### 1.4.4 Interferenza per induzione elettromagnetica

L'accoppiamento induttivo è l'influenza di due o più circuiti su un altro mediante la variazione di un flusso magnetico che li concatena [21].

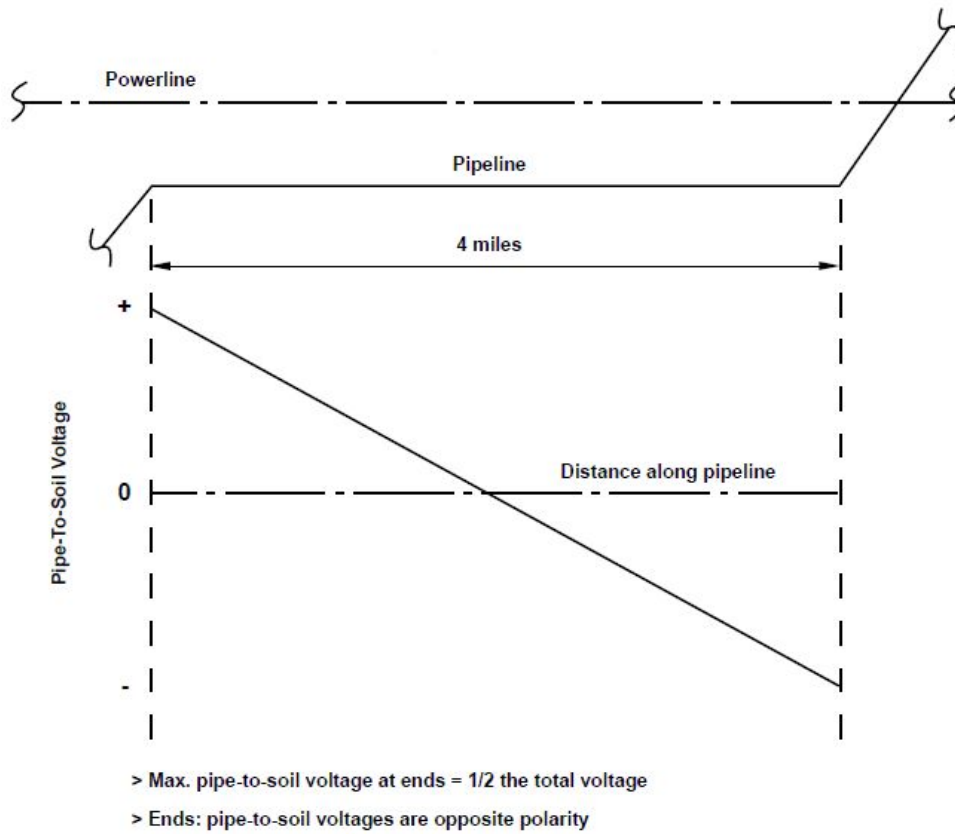


**Figura 1.11** – Schema di induzione elettromagnetica su tubazioni interrate [23].

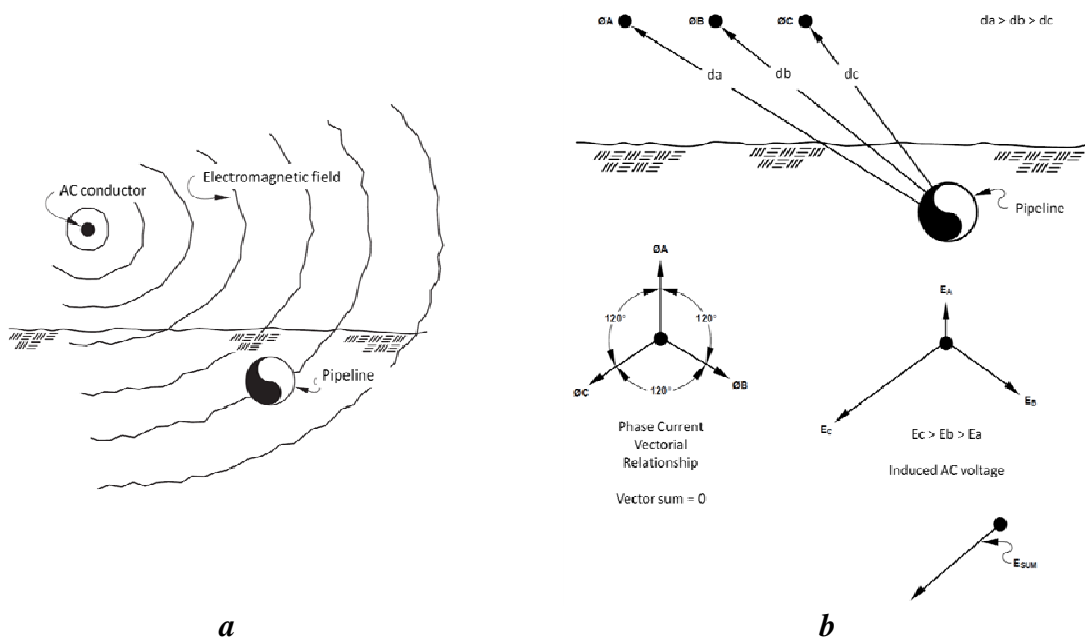
Questo meccanismo può essere considerato la principale causa di interferenza da CA su tubazioni interrate: infatti è sempre presente ogni volta che i conduttori di CA condividono o incrociano il proprio percorso con quello di una condotta interrata (Figura 1.11).

Un flusso di corrente alternata in un conduttore produce un campo elettromagnetico che giace nel piano perpendicolare alla direzione della corrente (Figura 1.13a). Quando una tubazione, rivestita e elettricamente continua, è sufficientemente vicina e parallela (solitamente per chilometri [5]) alla linea elettrica, le linee di forza del campo elettromagnetico la tagliano perpendicolarmente inducendovi una tensione (anche dell'ordine dei kV [24]) e quindi una corrente indotta alternata. Il fenomeno è spiegabile considerando il sistema cavo aereo-terreno, analogo ad una spira giacente nel piano perpendicolare all'asse di polarizzazione del campo elettromagnetico; anche il sistema tubazione-terreno è assimilabile ad una spira, giacente in un piano parallelo a quello formato dalla linea elettrica. Il risultato è quindi costituito da due spire di un trasformatore con nucleo aria-terreno.

Dagli anni '70 sono stati sviluppati metodi di calcolo teorico per prevedere i livelli di induzione sulle tubazioni, in modo sempre più accurato. Dabkowski [25] sottolinea l'importanza di utilizzare un approccio probabilistico, poiché la corrente è caratterizzata da variazioni di fase a breve termine (descrivibili con una densità di probabilità di tipo gaussiano): non utilizzare un tale approccio può portare a sottostimare i valori di potenziale indotto. Quindi per prevedere in modo più realistico il potenziale indotto, è necessario non solo calcolarne il valore, ma anche una probabilità di occorrenza: quella di assumere un valore maggiore di una ipotetica soglia. Bonds [5] riporta la sintesi qualitativa di un lavoro precedente di Dabkowski per il calcolo semplificato dei livelli di induzione su tubazioni che condividono il percorso con linee ad alta tensione alternata. Il caso peggiore (quindi la maggiore tensione indotta) si ha nel caso di una tubazione elettricamente continua, rivestita con un *coating* isolante aderente. A scopo esemplificativo si assume che la tubazione sia parallela per poco più di 6 km alla linea elettrica e che, alle estremità del tratto parallelo, diverga e incroci la linea come in Figura 1.12. Dal modello si ottiene che il massimo voltaggio indotto è localizzato in prossimità delle discontinuità di parallelismo. La tensione indotta si riduce quando la tubazione è discontinua elettricamente.



**Figura 1.12** – Andamento qualitativo del potenziale indotto su una tubazione elettricamente continua, rivestita con *coating* isolante, che condivide il percorso con una linea elettrica [5].



**Figura 1.13** – a) Rappresentazione del campo elettromagnetico induttore la CA interferente; b) potenziale indotto su una tubazione interrata quando la tubazione non è equidistante dai conduttori aerei [5].

In un sistema elettrico a tre fasi, la CA indotta è nulla quando l'asse della tubazione è equidistante dai tre conduttori aerei mentre, se la disposizione non è simmetrica, si

misurano potenziali alternati indotti diversi da zero. Quest'ultima è la situazione di gran lunga più comune [5, 26] ed è rappresentata in Figura 1.13b.

I principali parametri che influenzano l'entità del potenziale indotto sono:

- la geometria della separazione tra i conduttori e tra essi e la tubazione;
- la lunghezza del percorso che la tubazione (o una sua sezione elettricamente continua) condivide parallelamente con la linea di trasmissione;
- la presenza di discontinuità nel parallelismo tra linea e tubazione: ad esempio i punti in cui il percorso della tubazione diverge o converge con quello della linea;
- la resistenza del rivestimento della tubazione;
- la resistenza della tubazione, in direzione longitudinale;
- l'intensità della CA nella linea di trasmissione;
- la natura del sistema di trasmissione (ad esempio se è monofase o trifase);
- la resistività del suolo.

Tra questi parametri, quelli la cui variazione causa gli effetti maggiori sono: la lunghezza del parallelismo, il cui aumento corrisponde a maggiori tensioni alternate indotte, il cui picco è localizzato in prossimità delle zone di discontinuità del parallelismo; la resistenza associabile al rivestimento: se questo è costituito da materiali molto resistivi e poco difettosi come il polietilene o il polipropilene estrusi, l'interferenza è più severa; la resistenza longitudinale della tubazione che può essere aumentata (utilizzando giunti isolanti) riducendo la severità dell'interferenza; la resistività del suolo che influenza il drenaggio di CA attraverso i difetti nel rivestimento.

## 1.5 CARATTERISTICHE DELLA CORROSIONE DA CA

La CA può causare la corrosione del metallo oltre a danni del rivestimento; inoltre rappresenta un pericolo per gli operatori che eventualmente lavorano sulla tubazione.

La specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18] riporta i principali fattori che influenzano la corrosione da CA:

- tensione alternata indotta;
- densità di CA sul metallo;
- livello di polarizzazione continua della tubazione;
- dimensione dei difetti del rivestimento;
- resistività locale del suolo;
- composizione chimica locale del suolo.

Di seguito sono descritti i fattori elencati e ne sono considerati altri, citati in letteratura, prendendo in esame principalmente la corrosione da CA dell'acciaio al carbonio (sia nel caso di prove di laboratorio che in casi reali, ad esempio riguardanti tubazioni interrato, rivestite e, nella maggior parte dei casi protette catodicamente). Si ritiene opportuno seguire la traccia offerta da un recente lavoro del *NACE International Task Group 327* [27]; *NACE International* (*NACE, National Association of Corrosion Engineers*) è un'associazione leader nell'ingegneria della corrosione, riconosciuta nel mondo come la prima autorità nel campo delle soluzioni per il controllo della corrosione.

### 1.5.1 Tensione alternata

Secondo quanto riportato dalla specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18], la tensione alternata ( $V_{CA}$ ) presente su una struttura soggetta a interferenza è considerata il parametro più importante per valutare il rischio di corrosione delle tubazioni interrato. La tensione alternata indotta può essere calcolata oppure direttamente misurata sulle tubazioni. In letteratura [8] è riportato un metodo per determinare il rischio di presenza di tensioni alternate ritenute inammissibili su tubazioni quando la sorgente di interferenza è una linea elettrica alimentata da CA.

Sono utili misure della tensione alternata nei tratti sospettati di essere più gravemente interferiti e può essere opportuno approfondire lo studio della struttura, ad esempio quando i valori della tensione indotta subiscono variazioni anomale nel tempo o lungo la struttura stessa. Nel caso delle misure dirette, esse includono misure di  $V_{CA}$  istantanee che sono ristrette alle posizioni più influenzate: queste possono essere di breve durata, effettuate con un voltmetro ad alta impedenza oppure prolungate nel tempo, registrando i dati.

La tensione alternata può essere utilizzata per valutare il rischio di corrosione da CA essendo anche correlata alla densità di CA ( $i_{CA}$ ) che viene scambiata tra il metallo e il terreno attraverso un difetto del rivestimento della struttura:  $V_{CA}$  è infatti la forza motrice che determina l'entità della corrente alternata interferente. Standard nazionali e internazionali riportano soglie di tensione alternata da non superare, sia per eliminare il pericolo di shock elettrico, sia per ridurre il rischio di corrosione da CA. In Europa, la specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18] riporta che, per ridurre il rischio di corrosione da CA,  $V_{CA}$  non dovrebbe eccedere:

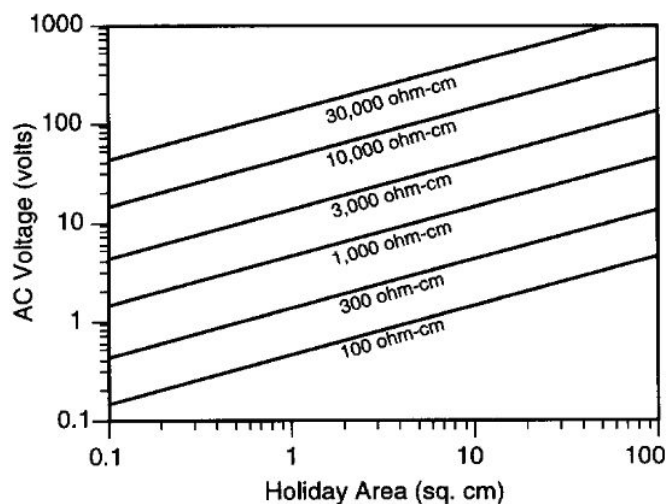
- 10 V dove la resistività del suolo è maggiore di 25  $\Omega\text{m}$ ;
- 4 V dove la resistività del suolo è minore di 25  $\Omega\text{m}$ .

Negli U.S.A. lo standard NACE SP0177 [21] riporta una soglia di tensione alternata basata prevalentemente su considerazioni riguardanti la sicurezza del personale: una tensione alternata superiore a 15 V rispetto alla terra locale costituisce un pericolo. Il rispetto di questi limiti può rendere necessaria l'installazione di sistemi di mitigazione della tensione alternata indotta costosi ed è necessario chiarire se siano eccessivamente restrittivi.

Considerando il caso di una tubazione interrata, rivestita e interferita da CA, è possibile calcolare il valore di densità di corrente ( $i_{CA}$ ) scambiata attraverso un difetto nel rivestimento; misurando il valore di tensione alternata ( $V_{CA}$ ) e conoscendo la dimensione del difetto e la resistività del suolo vale la seguente espressione [27]:

$$(Eq. 1.23) \quad i_{CA} = \frac{8V_{CA}}{\rho\pi d}$$

dove  $d$  è il diametro del difetto circolare (o di un difetto circolare equivalente al difetto reale),  $\rho$  è la resistività all'interfaccia metallo-suolo. La formula è applicabile quando  $d$  è maggiore dello spessore del rivestimento, cioè nella gran parte dei casi. Fissato un valore di  $V_{CA}$ , il valore calcolato di  $i_{CA}$  può cambiare al variare della dimensione del difetto o della resistività dell'ambiente. La Figura 1.14 riporta l'andamento della tensione alternata necessaria per avere una densità di CA di  $100 \text{ A/m}^2$ , variando la resistività del suolo e la dimensione del difetto nel rivestimento.



**Figura 1.14** – Tensione alternata necessaria per l'instaurarsi di una densità di CA di  $100 \text{ A/m}^2$ , in funzione dell'area del difetto e della resistività del suolo [1].



Alcuni autori esprimono dubbi sull'utilizzo di criteri basati su soglie di  $V_{CA}$  per stabilire quando la corrosione da CA sia probabile. Ad esempio, Wakelin et al. [1] affermano che anche quando le tensioni indotte sono basse, dell'ordine di 1 V (quindi nettamente inferiori alle soglie contenute nella specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18] e nello standard NACE SP0177 [21]) e la resistività del terreno è bassa, ai difetti possono facilmente essere scambiate densità di CA maggiori di  $100 \text{ A/m}^2$  che, come sarà riportato nel Paragrafo 1.5.2, sono inaccettabili). Anche Büchler et al. [28] affermano che la corrosione può avvenire nonostante sulle strutture si misurino tensioni inferiori a 5 V alternati. Alcuni autori citano casi reali in cui le soglie offerte dagli standard erano rispettate ma la corrosione non è stata evitata. Ellis [29] riporta il seguente caso, riferendosi al criterio NACE dei 15 V [21]: ai difetti di una tubazione interferita, i potenziali alternati misurati in 24 h per 7 giorni erano compresi tra 4 e 18 V; considerando i difetti in cui il limite di 15 V era rispettato, la corrosione era però avvenuta. Hosokawa et al. [30] da un'attività di ricerca su una tubazione interrata interferita hanno misurato densità di corrente di  $50 \text{ A/m}^2$ , che non permettono di escludere la possibilità di corrosione (Paragrafo 1.5.2), nonostante i massimi valori di tensione fossero pari a 3 V. Kioupis et al. [10], da misure di velocità di corrosione con provini *ER* (*Electric Resistance*, Paragrafo 1.8.2) connessi ad una tubazione interferita, hanno riportato che la corrosione non è avvenuta solo per tensioni alternate inferiori a 0,6 V, quindi assai minori rispetto ai limiti indicati dagli standard.

In base ai casi riportati si può affermare che i criteri per stabilire la probabilità di corrosione da CA basati esclusivamente su limiti di tensione alternata sono incompleti: devono essere quindi considerati ulteriori fattori, primo fra i quali la densità di corrente alternata.

### 1.5.2 Densità di corrente alternata

La densità di corrente alternata ( $i_{CA}$ ) è uno dei principali fattori che determinano la probabilità di corrosione. Sono stati proposti criteri basati su soglie di densità di corrente; però, analogamente al caso dei limiti di tensione alternata, esistono differenti proposte, a dimostrare ulteriormente come non sia ancora chiaro quando la CA rappresenta un pericolo per l'integrità delle strutture metalliche, soprattutto nel caso in cui siano protette catodicamente.

Nel 1986, in Germania, si verificarono, a soli sei anni dall'installazione, due casi di corrosione di tubazioni d'acciaio interrate rivestite di polietilene, parallele ad una linea ferroviaria posta in esercizio a 15 kV alternati con frequenza di 16-2/3 Hz. Ciò avvenne

nonostante la protezione catodica assicurasse potenziali *off* più negativi di -1,0 V CSE, ossia al di sotto della soglia di -0,85 V CSE, nei punti interessati dalla corrosione [2]. Casi analoghi si verificarono anche in Svizzera, USA, Canada e Francia con velocità di corrosione comprese tra 0,8 e 1,4 mm/y, nonostante fossero soddisfatti i requisiti di protezione catodica [3]. Gli studi effettuati portarono a formulare il seguente criterio:

- la corrosione da CA non avviene se  $i_{CA} < 20 \text{ A/m}^2$ ;
- la corrosione da CA è imprevedibile se  $20 \text{ A/m}^2 < i_{CA} < 100 \text{ A/m}^2$ ;
- la corrosione da CA avviene se  $i_{CA} > 100 \text{ A/m}^2$ .

Questi valori sono stati confermati anche da altri autori, ad esempio Wakelin et al. [1], sulla base di dati riguardanti casi di corrosione forniti dalla *Joint Pipelines Group* e da ricerche bibliografiche; in particolare è segnalato che, anche quando i criteri di protezione catodica (che valgono in assenza di CA) sono rispettati, la corrosione è possibile, specialmente per  $i_{CA}$  maggiori di  $100 \text{ A/m}^2$ .

La specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18] riporta i seguenti limiti:

- la corrosione da CA è poco probabile o improbabile se  $i_{CA} < 30 \text{ A/m}^2$ ;
- la corrosione da CA è mediamente probabile se  $30 \text{ A/m}^2 < i_{CA} < 100 \text{ A/m}^2$ ;
- la corrosione da CA è molto probabile se  $i_{CA} > 100 \text{ A/m}^2$ .

Alcuni autori esprimono però dubbi sulla validità dei criteri basati su soglie di densità di CA: Yunovich et al. [31], come anche Carpentiers et al. [32], affermano che stabilire una soglia di  $i_{CA}$  al di sotto della quale la probabilità di attacco corrosivo è nulla non è scientificamente corretto: infatti, ogni valore di densità di CA applicato porta ad un aumento della velocità di corrosione rispetto alla corrosione libera. Per esempio, questo aumento è del 90% nel caso di applicazione di una densità di CA di  $20 \text{ A/m}^2$ . Anche Goidanich et al. [33] riportano conclusioni analoghe: l'applicazione di soli  $10 \text{ A/m}^2$  in soluzioni simulanti il terreno provoca velocità di corrosione doppie rispetto al caso in cui è assente la CA; quindi, nonostante il rispetto della soglia dei  $30 \text{ A/m}^2$ , anche livelli di CA ad essa inferiori possono rappresentare un pericolo per l'integrità delle strutture di acciaio al carbonio.

### 1.5.3 Rapporto tra la densità di CA e la densità di corrente di PC

Per quanto discusso in precedenza, quando si considera la valutazione del rischio di corrosione da CA, i criteri basati sulla sola tensione alternata o sulla sola densità di corrente alternata non sono significativi, specialmente nel caso di strutture protette

catodicamente. La specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18], oltre al criterio basato su  $i_{CA}$  (Paragrafo 1.5.2), offre un criterio basato sul rapporto tra la densità di corrente alternata e la densità di corrente di protezione catodica ( $i_{CA}/i_{PC}$ ):

- se  $i_{CA}/i_{PC} < 5$  la probabilità di corrosione è bassa;
- se  $5 < i_{CA}/i_{PC} < 10$  la probabilità di corrosione può esistere e sono necessarie ulteriori indagini;
- se  $i_{CA}/i_{PC} > 10$  la probabilità di corrosione è elevata e misure per la mitigazione sono normalmente adottate (per esempio opportune messe a terra).

Un criterio simile, anch'esso basato sul rapporto delle densità di corrente, ma caratterizzato da valori numerici dei limiti differenti, è citato da Pourbaix [34]:

- quando  $i_{CA}/i_{PC} > 10$  la corrosione indotta da CA è quasi certa;
- quando  $i_{CA}/i_{PC} > 3$  esiste un serio rischio di corrosione;
- quando  $i_{CA}/i_{PC} < 2$  il rischio di corrosione è basso ma non assente.

In parziale disaccordo con i due criteri appena riportati, si può citare il lavoro di Büchler et al. [28]; gli autori, da prove sperimentali condotte in differenti tipi di suolo sull'acciaio al carbonio (protetto con differenti livelli di PC e interferito da diverse densità di CA) hanno ottenuto una correlazione empirica tra la velocità di corrosione e il rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$ , riportata in Figura 1.15.

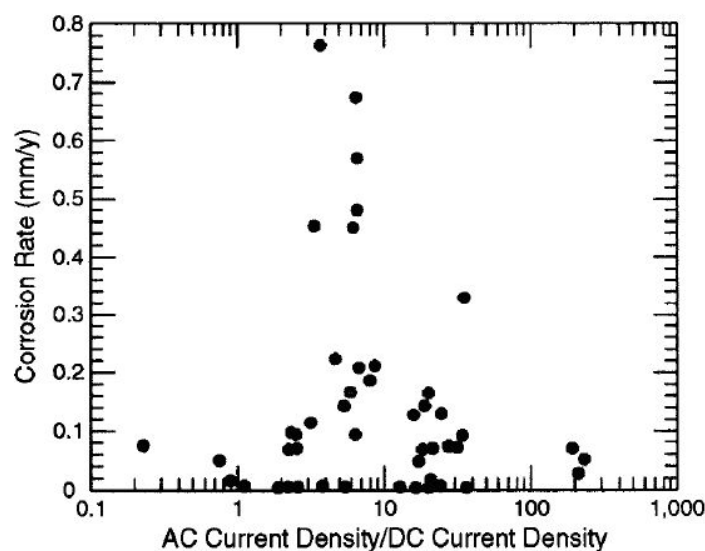


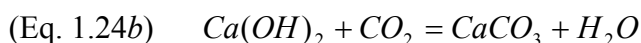
Figura 1.15 – Dati sperimentali ottenuti da Büchler et al. [28].

Si può notare come, in accordo con i due criteri precedenti, a bassi rapporti  $i_{CA}/i_{PC}$  corrispondono velocità di corrosione basse; però, in disaccordo con i criteri, la velocità di

corrosione, dopo un aumento per rapporti nell'intorno di 10, raggiunge un massimo e, se il rapporto cresce ulteriormente, la velocità di corrosione diminuisce a valori simili a quelli ottenuti per bassi valori di  $i_{CA}/i_{PC}$ . Su questo argomento rimangono tuttavia alcune perplessità.

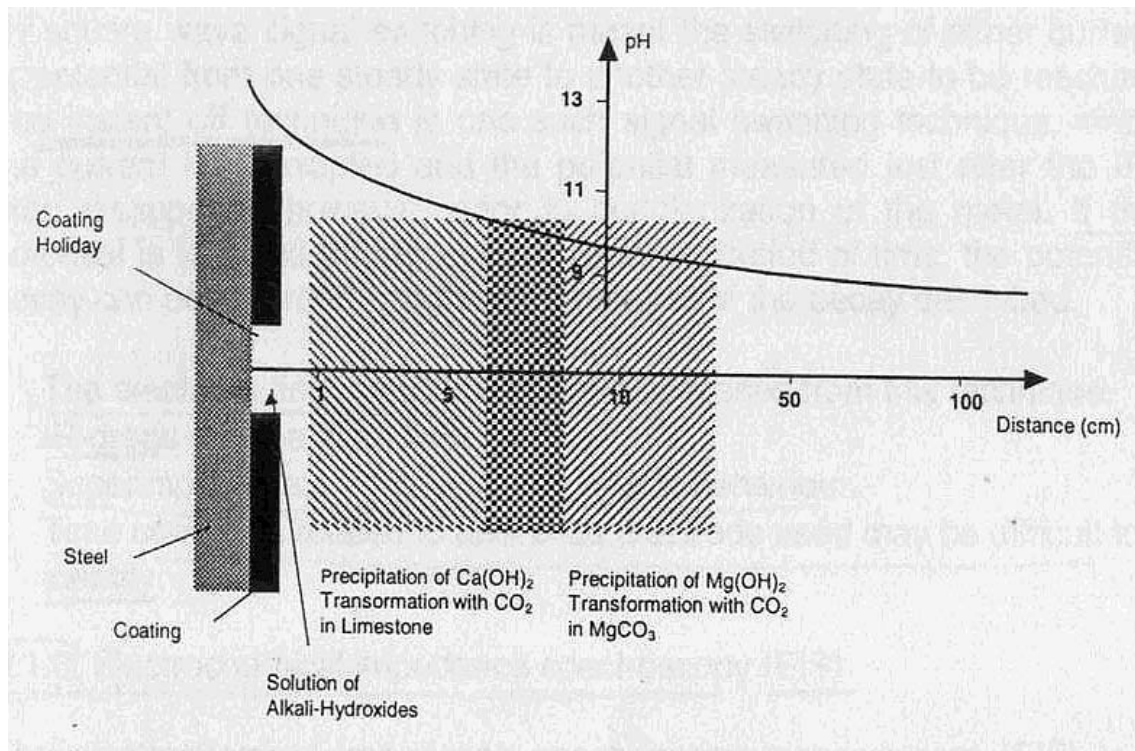
#### 1.5.4 Influenza della composizione chimica del suolo

La densità di CA scambiata attraverso un difetto nel rivestimento di una tubazione è determinata principalmente dalla tensione alternata indotta sulla struttura metallica e dalla resistenza elettrica in corrispondenza del difetto (una possibile relazione che correla la densità di corrente con la tensione è riportata in Eq. 1.23). A parità di tensione alternata indotta, e per un'area metallica esposta fissata, al diminuire della resistività del suolo corrispondono densità di corrente alternata crescenti e quindi un conseguente rischio di corrosione maggiore (per quanto affermato nei Paragrafi 1.5.2 e 1.5.3). In questo caso, la composizione chimica del suolo in prossimità del difetto nel rivestimento è importante, specialmente quando è applicata la protezione catodica [3, 8, 35]. La resistività locale del terreno è controllata dal contenuto d'acqua e dalla presenza di sali disciolti ed è influenzata dai processi elettrochimici che avvengono alla superficie metallica a causa della corrente di PC. Questa provoca la migrazione dei cationi verso il difetto, dove si verifica inoltre l'aumento del pH locale a causa delle reazioni catodiche di riduzione di ossigeno e di sviluppo di idrogeno a dare ioni  $OH^-$  (Paragrafo 1.1.5). Ciò può portare alla precipitazione di carbonati insolubili quando i cationi sono di metalli alcalino-terrosi come  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$  (Figura 1.16). Si riporta come esempio la precipitazione di carbonato di calcio ( $CaCO_3$ ) insolubile per reazione del suo idrossido con l'anidride carbonica contenuta nel terreno (la concentrazione può esser 25 volte superiore rispetto a quella atmosferica [8]):



Il calcare precipita sulla superficie del metallo formando una scaglia che può incrementare la resistenza al difetto di 100 volte con conseguente diminuzione della densità di CA scambiata. Nel caso in cui i cationi siano invece di metalli alcalini (come  $Na^+$ ,  $K^+$  o  $Li^+$ ), questi reagiscono a dare sali solubili quale  $Na_2CO_3$ : la concentrazione di portatori di carica ionica in soluzione aumenta e quindi la resistività al difetto diminuisce (fino a 60 volte),

con conseguenti maggiori densità di CA scambiate al difetto e quindi maggior rischio di corrosione [8].



**Figura 1.16** – Schema della precipitazione dei prodotti insolubili [8].

Anche Büchler et al. [35], da prove in soluzioni simulanti il terreno, sia con presenza di ioni di calcio che in loro assenza, sottolineano come la presenza o meno di ioni  $Ca^{2+}$  sia importante proprio perché essi provocano la precipitazione di una scaglia sulla superficie del metallo che modifica le proprietà di conducibilità elettrica all'interfaccia metallo-elettrolita.

Con riferimento a quanto esposto e secondo quanto indicato dalla specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18], assumendo la dimensione del difetto e la tensione alternata fissate, i fattori principali che influenzano la resistività elettrolitica, quindi la densità di CA scambiata tra la struttura e il terreno attraverso un difetto nel rivestimento, sono:

- la resistività specifica del suolo;
- il rapporto tra i contenuti di ioni alcalini e di ioni alcalino-terrosi;
- la quantità di idrossidi prodotti a causa delle reazioni catodiche associate alla PC.

Gummow et al. [36] riportano l'influenza di ulteriori fattori: la velocità di corrosione cresce se nell'ambiente sono presenti cloruri o se l'ambiente è deaerato.

### 1.5.5 Velocità di corrosione

La corrosione da CA è pari ad una piccola percentuale della corrosione che verrebbe causata da una CC della stessa entità [3, 37]. C'è però scarsità di dati riguardanti l'entità della velocità di corrosione dell'acciaio nei suoli causata da CA; inoltre, i dati disponibili sono caratterizzati da una significativa dispersione per cui è difficile correlare parametri quali la tensione alternata e la densità di CA alla velocità di corrosione.

Camitz et al. [38] hanno compiuto indagini in campo con sonde di corrosione interrate e protette catodicamente, sottoponendole a tensioni alternate differenti (10 V e 30 V). Gli autori affermano che le velocità di corrosione sono maggiori se le tensioni alternate sono più elevate (Figura 1.17). Ciò è dovuto al fatto che, come già esposto nel Paragrafo 1.5.1, la tensione alternata è la forza elettromotrice che causa l'instaurazione di una corrente attraverso un difetto nel rivestimento di una struttura metallica. In presenza di una tensione alternata di 10 V, la velocità di corrosione è inferiore a 100  $\mu\text{m}/\text{y}$ .

Considerando l'influenza della densità di CA, in generale è possibile affermare che se essa cresce, il rischio di corrosione è maggiore e la velocità di corrosione aumenta. Ragault [39], da uno studio condotto con sonde connesse ad una tubazione rivestita protetta catodicamente, parallela a una linea inducente ( $E_{on}$  mantenuto tra -2,0 e -2,5 V SHE) e interferita da densità di CA tra 30 e 4000  $\text{A}/\text{m}^2$ , riporta profondità di penetrazione comprese tra 0,3 e 0,5 mm dopo 18 mesi; egli afferma che non vi è una chiara relazione tra la densità di CA e la profondità di penetrazione. In parziale accordo con questi dati, Wakelin et al. [1], dallo studio di casi di corrosione su tubazioni rivestite protette catodicamente e interferite da CA, riportano velocità di corrosione comprese tra 0,27 e 1,4  $\text{mm}/\text{y}$  per densità di CA comprese tra 84 e 1100  $\text{A}/\text{m}^2$ ; come può essere osservato da Figura 1.18, in cui gli autori diagrammano anche i risultati ottenuti precedentemente da altri ricercatori, si nota che la velocità di corrosione aumenta con l'aumentare della densità di CA. Goidanich et al. [37] affermano in particolare che, per l'acciaio al carbonio in soluzione simulante il terreno, la velocità di corrosione aumenta rapidamente oltre densità di CA di 500  $\text{A}/\text{m}^2$ .

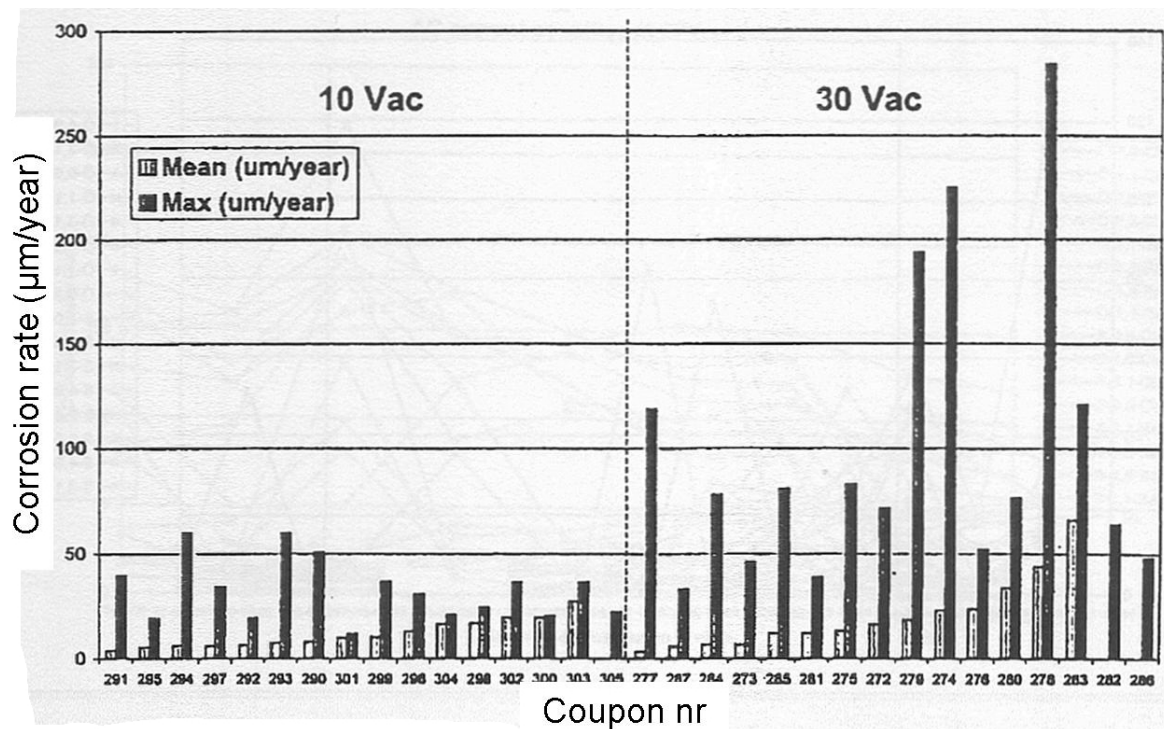


Figura 1.17 – Aumento della velocità di corrosione per valori di tensione alternata crescenti [38].

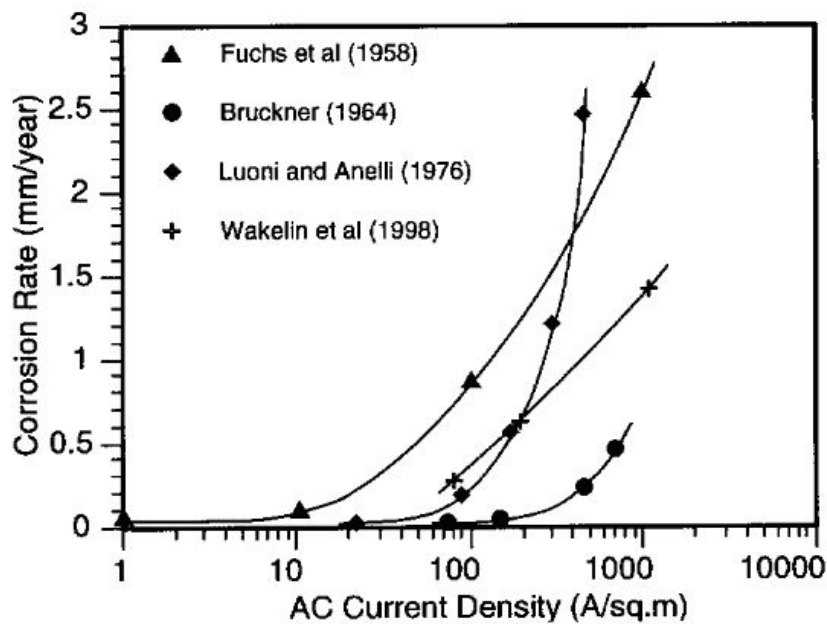
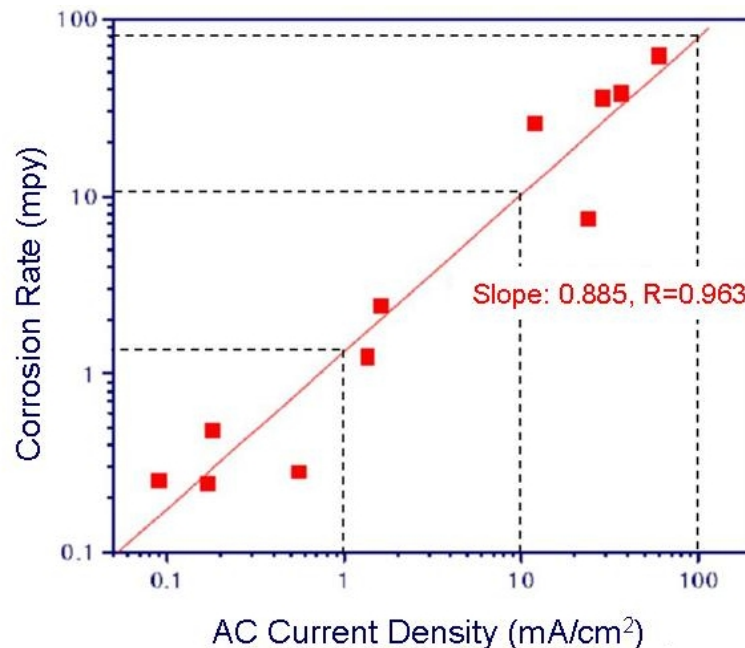


Figura 1.18 – Aumento della velocità di corrosione per valori di densità di CA crescenti [1].

Carpentiers et al. [32], da prove di laboratorio in differenti ambienti, citano anch'essi velocità di corrosione comprese tra 0,8 e 1,4 mm/y fornendo una relazione quantitativa tra la velocità di corrosione e la densità di CA: affermano che quando il potenziale vero del metallo è compreso tra -0,80 e -1,15 V SCE, la velocità di corrosione subisce un aumento di 0,01-0,25 mm/y per ogni mA/cm<sup>2</sup> di densità di CA.

Song et al. [40] considerano sonde adiacenti ad una tubazione in PC interferita da CA, esposte a campi alternati con frequenza di 60 Hz e componenti a 180 Hz.



**Figura 1.19** – Andamento lineare della velocità di corrosione con la densità di CA efficace [40].

Le velocità di corrosione (misurate con tecnica *ER*) presentano andamento lineare (in scala logaritmica) con la densità di CA, come riportato in Figura 1.19: ad esempio, la velocità di corrosione per densità di CA di 1 mA/cm<sup>2</sup> (10 A/m<sup>2</sup>), 10 mA/cm<sup>2</sup> (100 A/m<sup>2</sup>) e 100 mA/cm<sup>2</sup> (1000 A/m<sup>2</sup>) è rispettivamente di circa 1 mpy, 10 mpy e 100 mpy. Gli autori inoltre, da prove di laboratorio, confermano la crescita lineare (in scala logaritmica) della velocità di corrosione con la densità di CA e la diminuzione con l'aumento della tensione continua di protezione catodica (quindi della corrente di PC).

Un report NACE [27] descrive un caso reale di corrosione in cui l'attacco corrosivo è di tipo localizzato ed evidenzia come i valori di velocità di penetrazione siano dispersi e presentino una dipendenza dal livello di CA poco evidente: la velocità di penetrazione è pari 5,3 mm/y per densità di CA comprese tra 20 e 200 A/m<sup>2</sup>. Nielsen e Galsgaard [41] hanno condotto prove in campo con sonde connesse ad una tubazione interferita protetta catodicamente e hanno misurato velocità di corrosione da CA massime di 10 mm/y; anche Hanson et al. [42], dallo studio di un cedimento di una tubazione del gas parallela ad una linea a 230 kV, riportano velocità di penetrazione di circa 10 mm/y. I già citati Camitz et al. [38] confermano la dispersione dei dati di velocità di penetrazione nel caso degli attacchi localizzati: considerando serie di sonde connesse ad una tubazione interferita, le

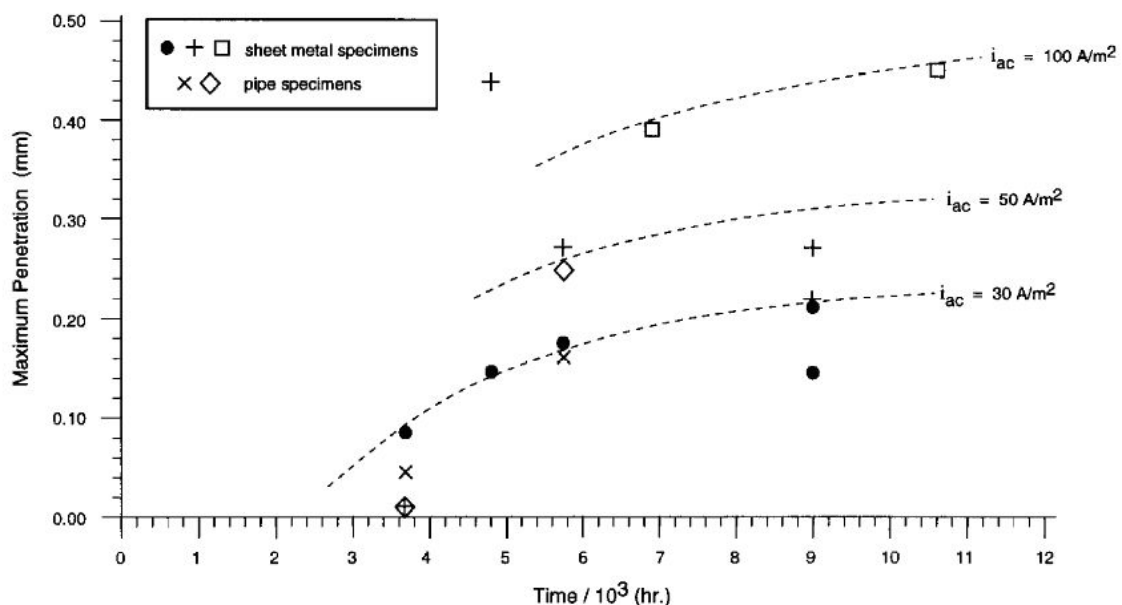


velocità di corrosione medie per ciascun campione di ogni serie sono molto differenti da quelle massime. Ad esempio, in Figura 1.17, le velocità di penetrazione medie per ciascuna serie sottoposta a 30 V alternati sono comprese tra 4 e 66  $\mu\text{m}/\text{y}$ , mentre quelle massime sono comprese tra 33 e 284  $\mu\text{m}/\text{y}$ . Questa differenza è minore per tensioni alternate inferiori; ad esempio a 10 V si hanno medie comprese tra 4 e 27  $\mu\text{m}/\text{y}$  e massimi compresi tra 12 e 60  $\mu\text{m}/\text{y}$ .

Un altro aspetto non completamente investigato quando si considera il fenomeno della corrosione indotta da CA è la dipendenza della velocità di corrosione dal tempo.

Song et al. [40] suggeriscono che la velocità di corrosione tende a decrescere nel tempo e potrebbe anche essere individuato un periodo di incubazione di uno o più mesi dipendente dalla densità di CA. Anche Ellis [29] afferma che alcune ricerche portano a pensare che esista un periodo di incubazione di 30 o 120 giorni se la densità di CA è rispettivamente di 50 o 100  $\text{A}/\text{m}^2$ .

Gummow et al. [36], considerando i risultati ottenuti da vari autori, confermano che la velocità di corrosione aumenta all'aumentare della densità di CA ma diminuisce con il trascorrere del tempo indipendentemente dal livello di CA (Figura 1.20); anche nel caso in cui non sia applicata la PC, la velocità di corrosione raggiunge un valore asintotico.



**Figura 1.20** – Andamento della velocità di corrosione nel tempo a livelli di CA differenti [36].

Nielsen [43], conducendo prove con imposizione di una densità di CA costante, ha misurato la velocità di corrosione in modo continuo ottenendo come risultato che i valori iniziali sono maggiori di quelli finali.

### 1.5.6 Frequenza del segnale alternato di interferenza

In letteratura c'è ampio accordo sul fatto che esiste una relazione inversa tra l'entità della corrosione indotta da CA e la frequenza del segnale alternato: la velocità di corrosione decresce se la frequenza aumenta [4, 31, 36, 40, 44-47]. In particolare, CA caratterizzate da frequenze commercialmente impiegate (16-2/3 Hz, 50 Hz, 60 Hz), possono provocare corrosione. Fernandes [47] discute l'effetto cinetico della frequenza della CA sulla corrosione: se la frequenza aumenta, l'intervallo temporale tra i semiperiodi consecutivi anodico e catodico è più breve e gli ioni metallici formati nel semiciclo anodico sono così disponibili per l'immediata rideposizione nel semiciclo catodico. Inoltre, ad alte frequenze, l'idrogeno atomico formato nel semiperiodo catodico non ha il tempo per ricombinarsi a idrogeno molecolare e formerebbe un film sulla superficie del metallo impedendone la dissoluzione.

Yunovich et al. [48] riportano un modello per studiare da un punto di vista teorico l'effetto della frequenza sulla circolazione di corrente in un circuito basato sul modello di Randle (Figura 1.21). Nel circuito (Figura 1.21a) si individuano: una capacità di doppio strato ( $CI$ ), la resistenza della soluzione elettrolitica ( $R_s$ ) e una resistenza effettiva ( $R_{eff}$ ) che rappresenta la combinazione delle impedenze associate al trasferimento di carica e ai processi diffusivi;  $VI$  è la sorgente di tensione alternata. L'analisi è basata sulla simulazione del comportamento elettrico di un metallo, calcolando la corrente che attraversa ogni componente circuitale, al variare della frequenza del segnale alternato. La Figura 1.21a mostra l'applicazione di una tensione applicata di 24 V, a cui corrisponde una densità di CA di 400 A/m<sup>2</sup>. In Figura 1.21b sono riportati gli andamenti della corrente che passa attraverso  $R_{eff}$  (associata al processo di corrosione) e della corrente totale che passa attraverso  $R_s$ , quindi nell'elettrolita. All'aumentare della frequenza c'è una rapida caduta della corrente in  $R_{eff}$  perché l'impedenza capacitiva del condensatore  $CI$  diminuisce, cortocircuitando la resistenza  $R_{eff}$  connessa in parallelo ad esso. Ad una frequenza di 60 Hz, una parte piccola ma non trascurabile di corrente (circa lo 0,3% di quella totale) passa attraverso  $R_{eff}$ , ossia causa corrosione.

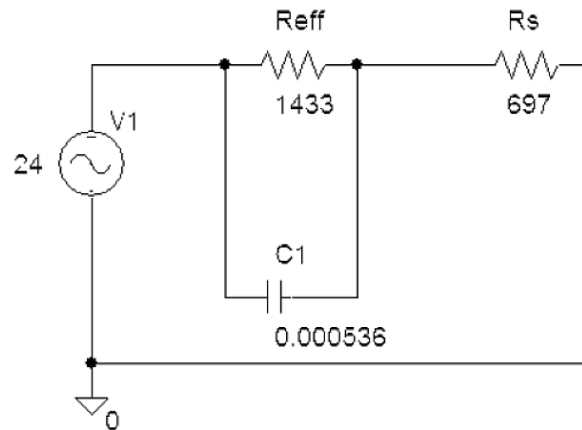


Figura 1.21a – Rappresentazione grafica del circuito equivalente [48].

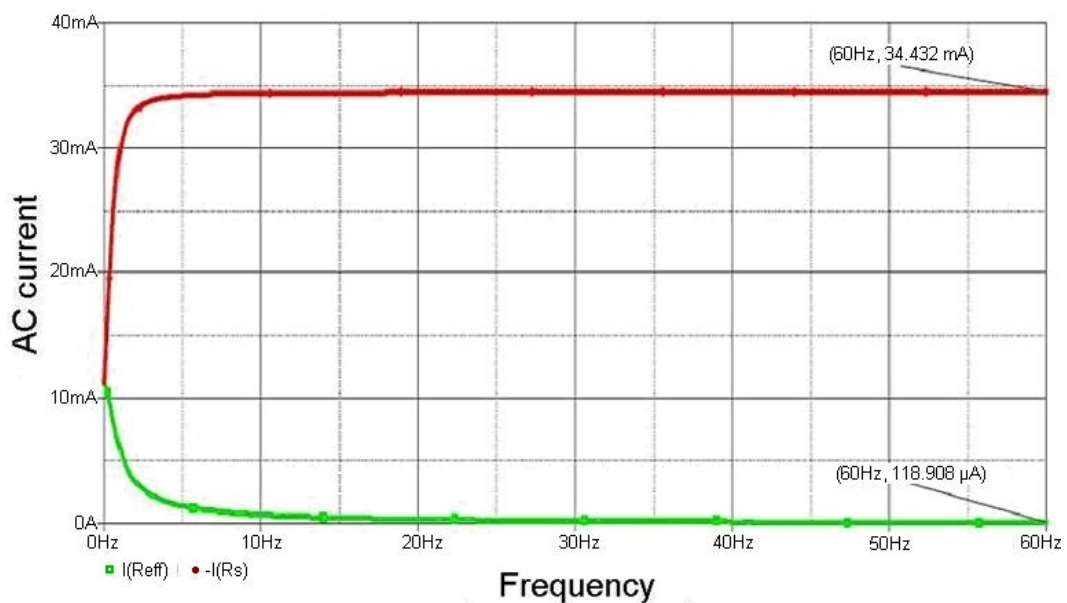
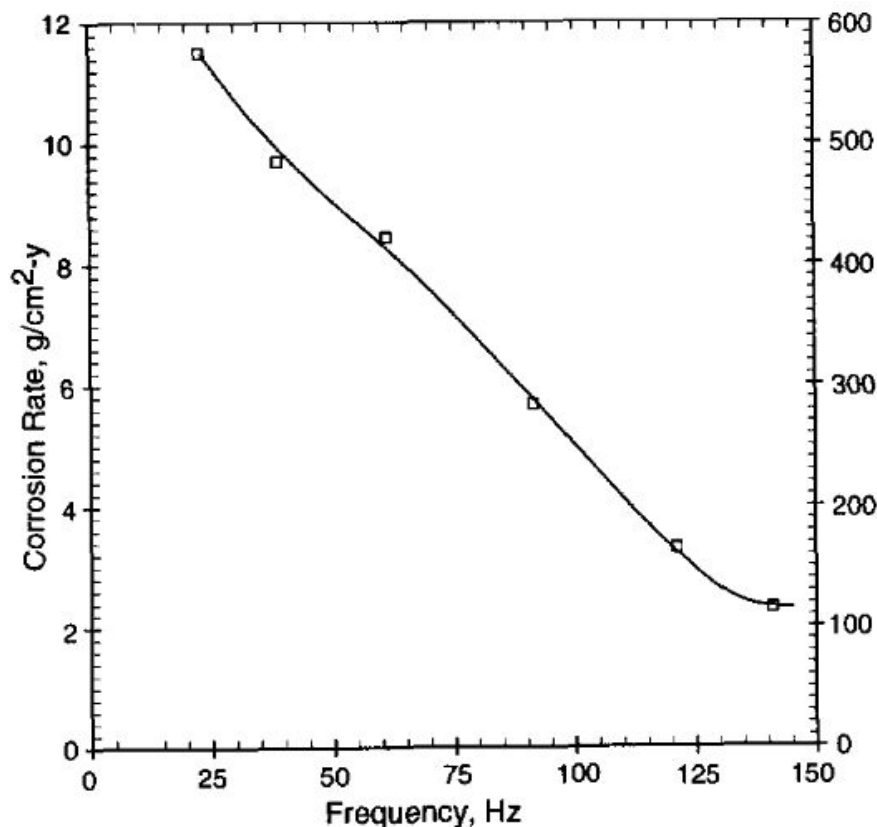


Figura 1.21b – Rappresentazione grafica del risultato della simulazione [48].

Esistono inoltre risultati sperimentali utili a comprendere l'effetto della frequenza sulla corrosione da CA: Hamlin [49] riporta che anche frequenze relativamente elevate, come 120 Hz possono innescare o accelerare la corrosione di metalli non protetti e Gummov et al. [36], considerando i risultati di altri ricercatori (ottenuti da prove sull'acciaio al carbonio in soluzione di  $NaCl$  al 3,3%), affermano che la velocità di corrosione diminuisce per frequenze fino a 130 Hz per poi stabilizzarsi (Figura 1.22).



**Figura 1.22** – Andamento della velocità di corrosione in funzione della frequenza della CA interferente [36].

Song et al. [40], da misure condotte con sonde installate in campo e interferite da componenti alternate a 60 Hz e 180 Hz, confermano che, per frequenze prossime a 200 Hz, la velocità di corrosione diminuisce: infatti la corrosione più severa è stata subita dalle sonde poste nei siti dove la componente a 60 Hz era dominante; inoltre, a parità di densità di CA, frequenze di 180 Hz provocano velocità di corrosione pari a 1/3 rispetto a quelle rilevate a 60 Hz. Gli autori affermano così che se sono presenti componenti del segnale alternato a frequenza differente è utile introdurre una *densità di CA efficace* calcolata come in Eq. 1.25. Tutte le componenti delle armoniche sono classificate in base alla frequenza e i rapporti di ogni frequenza ( $F_R$ ), divisi da multipli interi riferiti a 60 Hz ( $M_I$ ), sono sommati; la sommatoria è infine moltiplicata per il valore di corrente misurata ( $i_M$ ):

$$(Eq. 1.25) \quad i_E = i_M \cdot \sum \frac{F_R}{M_I}$$

Per quanto esposto può quindi essere affermato che, nei casi pratici (con particolare riferimento alle tubazioni interrate interferite), le frequenze che caratterizzano il segnale alternato, sono proprio quelle a cui corrispondono effetti non trascurabili da un punto di

vista corrosionistico: così, frequenze basse come 16-2/3 Hz sono da considerare pericolose, ma anche frequenze maggiori come 50 Hz o 60 Hz rendono l'influenza della CA sui processi corrosivi non trascurabile [36, 50].

### **1.5.7 Influenza della temperatura**

L'effetto della temperatura sulla velocità di corrosione da CA è stato studiato da alcuni autori: Gummow et al. [36] hanno tentato di comprendere l'influenza della temperatura sulla velocità di corrosione da CA ma non hanno ottenuto una correlazione, anche se affermano che l'aumento di temperatura sembra accelerare la corrosione (si cita anche l'ipotesi per cui l'innesco della corrosione potrebbe avvenire per attivazione termica). L'aumento di temperatura avviene a causa del calore prodotto per effetto Joule dal passaggio di CA: ad esempio, Gummow et al. [36], durante prove in due suoli, imponendo una CA di  $775 \text{ A/m}^2$  hanno misurato un aumento di temperatura di  $15 \text{ }^\circ\text{C}$  rispetto al caso di CA assente. Anche Pookote e Chin [4] hanno investigato l'effetto della temperatura sulla corrosività del terreno: innanzitutto, da prove in suolo hanno registrato un aumento di temperatura da  $22$  a  $39 \text{ }^\circ\text{C}$  applicando una CA di  $80 \text{ A/m}^2$ ; hanno quindi scelto di condurre prove a temperature variabili tra  $20$  e  $40 \text{ }^\circ\text{C}$ : le conseguenti velocità di corrosione sono risultate molto disperse e poco riproducibili. Essi concludono che l'effetto della temperatura è probabilmente trascurabile rispetto a quello della corrente alternata.

Goidanich et al. [33] hanno ottenuto un aumento di velocità di corrosione e di efficienza della CA per prove condotte in celle non termostate quando la densità di CA eccedeva i  $700 \text{ A/m}^2$ : questo può essere dovuto al riscaldamento dell'elettrolita che, nel caso di densità di corrente di  $850 \text{ A/m}^2$ , ha raggiunto una temperatura di  $55 \text{ }^\circ\text{C}$ .

Quanto riportato spiega perché le prove di laboratorio citate da numerosi autori hanno spesso avuto necessità di essere condotte in celle termostate, anche per mantenere il controllo dell'umidità dell'ambiente di corrosione [4, 20, 33, 37, 40, 51]; la conducibilità è altrimenti influenzata dall'evaporazione dell'acqua che può provocare variazioni della concentrazione delle specie disciolte.

## **1.6 MORFOLOGIA DELLA CORROSIONE DA CA**

In letteratura [8] sono riportate linee guida per riconoscere un eventuale caso di corrosione indotto da corrente alternata: tra gli aspetti da considerare compaiono anche quelli relativi alla morfologia di corrosione:

- la forma della corrosione è un attacco arrotondato (emisferico);

- l'attacco è più esteso rispetto al difetto nel rivestimento;
- i prodotti di corrosione sono facilmente rimovibili in un sol pezzo;
- dopo la rimozione, appare uno strato nero duro sull'acciaio;
- vi è la presenza di aree scollate dal rivestimento;
- vi è la presenza di uno strato lontano dall'area corrosa o entro i prodotti di corrosione che contiene grandi quantità di carbonato di calcio;
- vi è la presenza di magnetite nei prodotti di corrosione;
- vi è la presenza di una formazione di suolo indurito.

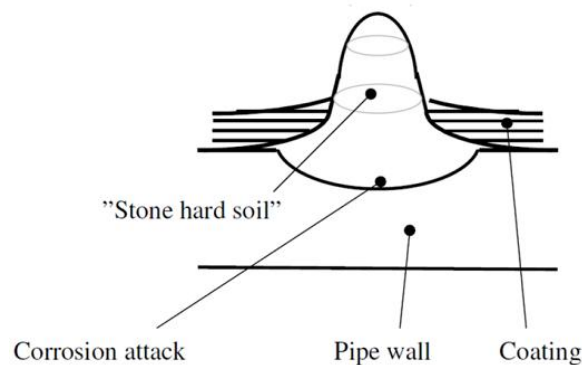
Camitz et al. [38] hanno compiuto osservazioni su sonde di corrosione protette catodicamente ed esposte a differenti densità di CA, date da tensioni alternate di 10 V e di 30 V, per un periodo di 1 e 1,5 anni. Registrando il potenziale con un oscilloscopio hanno osservato che le condizioni di PC sono venute periodicamente a mancare per effetto della sovrapposizione della CA (che ha portato, in alcuni casi, il potenziale *off* ad essere più positivo anche del potenziale di corrosione libera). In base ai risultati della ricerca, essi hanno classificato la morfologia di corrosione in tre tipologie :

- piccoli attacchi puntiformi distribuiti uniformemente sulla superficie (superficie irregolare);
- estesi attacchi puntiformi distribuiti uniformemente sulla superficie (superficie rugosa);
- pochi attacchi profondi circondati da aree non corrose perché su esse la PC è stata efficace (*pocked surface*).

Gli autori hanno osservato corrosione anche sotto al rivestimento nelle zone di non aderenza: essi però esprimono dubbi riguardo al fatto che la causa sia la CA perché in questo caso l'attacco potrebbe essere attribuito al *crevice*.

Nielsen e Cohn [52], in un lavoro su tubazioni interrate rivestite con polietilene, descrivono tubercoli duri costituiti da prodotti di corrosione (soprattutto magnetite) misti a terreno cresciuti sui difetti nel rivestimento (in Figura 1.23 se ne riporta una schematizzazione). La resistività di queste formazioni è minore rispetto a quella del suolo e l'area del tubercolo è maggiore di quella del difetto originale: come conseguenza la resistenza associata al difetto può diminuire al crescere del tubercolo stesso; questo comporta un aumento della corrente scambiata con il terreno, un possibile aumento della densità di CA e quindi velocità di corrosione maggiori. Poiché la crescita del tubercolo avviene a causa dei processi corrosivi, e questi sono esacerbati dalla presenza del tubercolo

stesso, si può affermare che la corrosione da CA di tubazioni interrata ha una natura autocatalitica.



**Figura 1.23** – Schematizzazione di un tubercolo cresciuto sulla superficie di un difetto nel rivestimento [52].

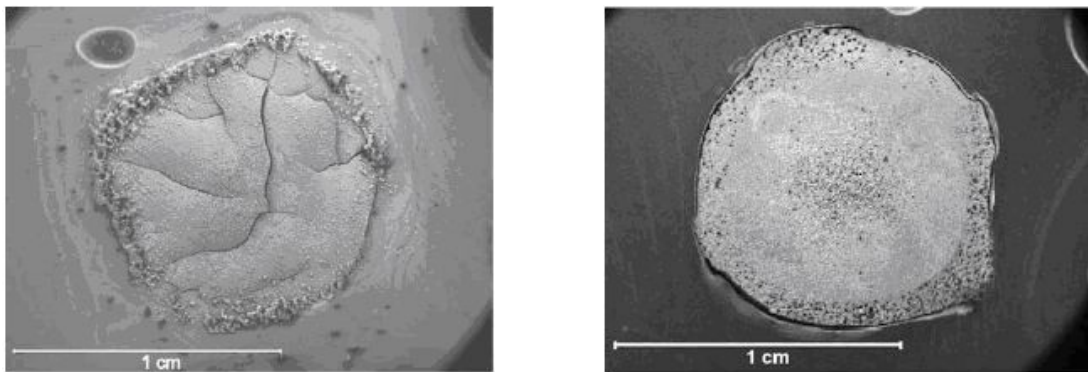
Ragault [39], descrivendo 31 casi di corrosione da CA su una tubazione rivestita con polietilene, afferma che i prodotti di corrosione sono costituiti principalmente da magnetite mista a suolo. Anche Williams [53] afferma che i prodotti di corrosione dell'acciaio interferito da CA sono soprattutto costituiti da magnetite.

Wakeling et al. [1], dallo studio di casi reali di fallimento di tubazioni, riportano che gli attacchi di natura localizzata, di diametro minimo dell'ordine di 1 cm e profondi anche 6-7 mm, sono situati sotto a formazioni di suolo emisferiche dure (tubercoli) e, una volta scoperti, si presentano tondeggianti e lisci. Essi affermano che la localizzazione degli attacchi avviene quando le condizioni ambientali sono tali per cui è possibile la formazione di un film protettivo sul metallo che viene destabilizzato dalla CA rendendo suscettibili all'attacco aree metalliche localizzate.

Fucini [45] distingue tra corrosione diffusa, quando questa interessa zone estese della superficie, e corrosione localizzata, attribuibile alla presenza di film passivanti dotati di porosità attraverso le quali avviene gran parte dello scambio di corrente con la conseguente formazione di crateri. Lazzari et al. [54] affermano che gli attacchi corrosivi provocati da CA possono talvolta essere estesi, simili ad una corrosione generalizzata ma che, in realtà, questa morfologia è causata dalla coalescenza di attacchi localizzati.

Ellis [29] riporta che la corrosione da CA avviene con formazione di attacchi emisferici (in cui il pH può essere elevato) coperti da formazioni dure di prodotti di corrosione. Bolzoni et al. [55], da prove di laboratorio affermano anch'essi che la corrosione da CA è di natura localizzata.

Si riporta un caso di corrosione da CA osservato da prove di laboratorio che costituisce un esempio utile per illustrare la morfologia localizzata degli attacchi. Goidanich et al. [33], conducendo prove di interferenza da CA (con densità di CA di 100 e 300 A/m<sup>2</sup>) su due campioni di acciaio al carbonio in soluzione simulante terreno, hanno ottenuto il seguente risultato: su entrambi si ha la formazione di uno strato di prodotti di corrosione spesso, compatto, ma non aderente. La struttura è a strati successivi: uno strato è criccato e sotto ciascuno è presente un ulteriore strato non aderente. Dopo il decapaggio appaiono attacchi localizzati più larghi e più profondi rispetto a quelli di campioni non interferiti; inoltre possono essere distinte due aree: i bordi e il centro del campione caratterizzate da attacchi localizzati con diametri di 30-150 µm e una zona intermedia, caratterizzata da attacchi meno severi (Figura 1.24).



**Figura 1.24** – Esempio di corrosione da CA di acciaio al carbonio in soluzione simulante il suolo prima del decapaggio (a sinistra) e dopo il decapaggio (a destra) [33].

Si riporta inoltre un caso di studio di corrosione presente in letteratura [56] che costituisce un esempio pratico utile a delineare le caratteristiche morfologiche della corrosione da CA su tubazioni interrate. Il caso riguarda una tubazione (rivestita con bitume e protetta catodicamente) per il trasporto di gas naturale, parallela per 10 km ad una ferrovia alimentata da CA (16-2/3 Hz).

La tubazione è stata perforata da un attacco di corrosione e la zona in corrispondenza del foro passante era coperta da un tubercolo duro di 200 mm di diametro di suolo agglomerato (Figura 1.25a). Dopo la pulizia, sono stati rinvenuti crateri profondi circondati da una superficie non corrosa (Figura 1.25b). Il tubercolo è stato sezionato, perpendicolarmente all'asse della tubazione, sul piano contenente la perdita e, come mostra la Figura 1.25c, si possono distinguere:

- materiale A: bitume con quantità variabile di ossido di ferro (principalmente magnetite) e un composto di sodio, presumibilmente carbonato di sodio, finemente

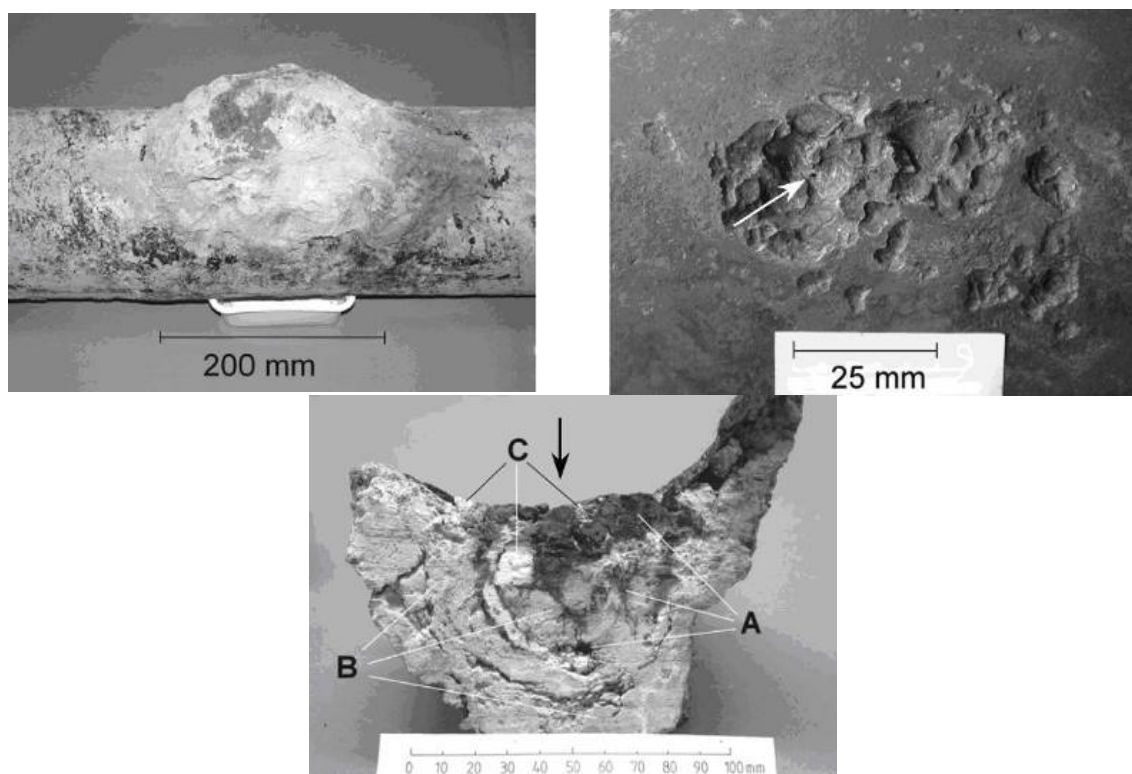


dispersi;

- materiale B: un silicato (il componente del suolo in cui era interrata la tubazione) con minori quantità di ioni di metalli alcalini ( $Na$  e  $K$ ) e alcalino-terrosi ( $Ca$  e  $Mg$ ). Il pH dell'estratto acquoso del suolo (1 g/10 mL) lontano dal sito di corrosione era pari a 8,2;
- materiale C: una miscela di  $NaHCO_3$  e di  $Na_2CO_3$  in rapporto molare 1:1, senza impurità significative. Il pH dell'estratto acquoso (1 g/10 mL) era pari a 9,6.

Dal caso specifico appena trattato, si delineano quindi specifiche caratteristiche morfologiche riconducibili alla corrosione da CA, riassunte di seguito:

- attacchi fortemente localizzati, simili al *pitting*;
- magnetite finemente dispersa come prodotto di corrosione predominante;
- accumulo di grandi quantità di carbonato di sodio;
- indicazioni di escursioni di temperatura locali fino a valori tali da rammollire il rivestimento;
- forze meccaniche che hanno miscelato il suolo, il bitume, il carbonato di sodio, come potrebbe accadere a causa dalla lenta evoluzione di bolle di gas.



**Figura 1.25** – a) Tubercolo duro che copre la perdita; b) area corrosa dopo pulitura con attacchi localizzati; c) sezione del tubercolo [56].

### 1.7 CRITERI DI PC IN PRESENZA DI CA

Considerando strutture protette catodicamente interferite da CA, il principale argomento di discussione riguarda quale livello di PC debba essere applicato per prevenire la corrosione da CA. La specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18] afferma che il potenziale *off* di una struttura di acciaio interferita da CA dovrebbe essere mantenuto a valori più negativi, ma il più possibile prossimi, ai tradizionali limiti di -0,85 V CSE e -0,95 V CSE se il terreno è aerato o deaerato rispettivamente. Lo standard afferma però che, per valutare in modo esaustivo il rischio di corrosione, dovrebbero essere considerati anche altri fattori (quelli riportati nel Paragrafo 1.5).

Hosokawa et al. [2, 11] hanno proposto un criterio di protezione catodica basato sulla relazione tra  $i_{CA}$  e  $i_{PC}$  che non considera il potenziale di protezione del metallo. Gli autori, sulla base di un lavoro precedente in cui era affermato che la corrosione può essere evitata se  $i_{CA}$  non supera  $70 \text{ A/m}^2$  e contemporaneamente viene applicata una  $i_{PC}$  adeguata, hanno proposto il criterio secondo cui la protezione è raggiunta se:

- $0,1 \text{ A/m}^2 \leq i_{PC} < 1,0 \text{ A/m}^2$  e  $i_{CA} < 25i_{PC}$ ;
- $1,0 \text{ A/m}^2 \leq i_{PC} < 40 \text{ A/m}^2$  e  $i_{CA} < 70 \text{ A/m}^2$ .

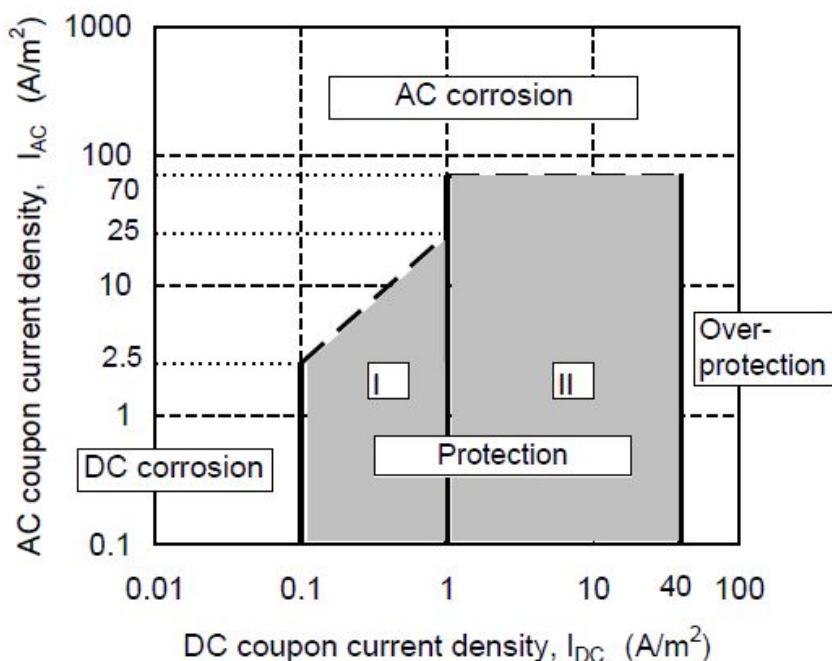


Figura 1.26 – Rappresentazione grafica del criterio di PC proposto da Hosokawa [11].

Secondo questo criterio, valido per CA caratterizzate da frequenza di 50 Hz, la PC è efficace entro un intervallo di  $i_{PC}$  e solo se  $i_{CA}$  non supera un livello critico (variabile con la

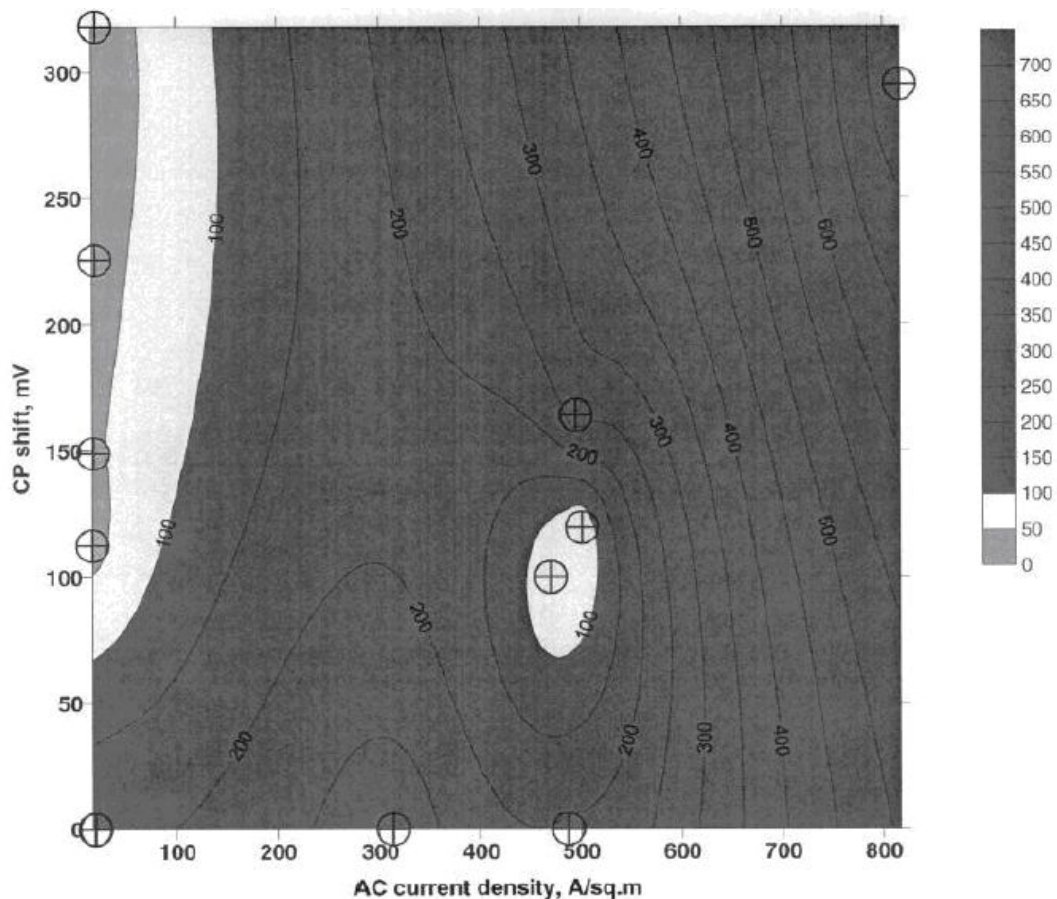
densità di corrente di PC). Se ad esempio  $i_{CA}$  eccede il livello critico di  $70 \text{ A/m}^2$ , neppure la protezione catodica è efficace; d'altro canto, eccessivi livelli di PC non sono desiderabili perché portano la struttura in condizioni di *sovraprotezione* (Figura 1.26). Sulla base di questo criterio si può allora spiegare perché, storicamente, sono avvenuti casi di corrosione da CA su tubazioni nonostante per esse fossero mantenuti i tradizionali livelli di protezione. Tuttavia questo criterio deriva da considerazioni empiriche che non spiegano l'esistenza delle soglie proposte.

Anche studi in campo condotti da Nielsen con tecnica *ER* [57], mostrano che il livello di PC ha una significativa influenza sulla corrosione da CA: in presenza di densità di corrente di protezione di circa  $10 \text{ A/m}^2$  e potenziali *off* di circa  $-1,1 \text{ V CSE}$ , le velocità di corrosione aumentano fino a  $10 \text{ mm/y}$  e, per una tensione alternata fissata ( $15 \text{ V}$ ), la velocità di corrosione decresce se è ridotto il livello di PC.

Yunovich et al. [31], hanno condotto prove in suolo su campioni di acciaio al carbonio protetti catodicamente con anodi di magnesio e interferiti da CA; gli autori precisano che non esiste un limite teorico di densità di CA ( $i_{CA}$ ) al di sotto del quale la corrosione non può avvenire e che il criterio NACE SP0177-2007 [21] non è necessariamente sufficiente a mitigare la corrosione da CA. In base ai risultati sperimentali ottenuti, gli autori propongono però limiti, il rispetto dei quali renderebbe probabile il raggiungimento delle condizioni di protezione:

- in presenza di  $i_{CA}$  di  $20 \text{ A/m}^2$ , una polarizzazione catodica di  $100\text{-}150 \text{ mV}$  (*CP shift* in Figura 1.27) riduce la velocità di corrosione rispetto alle condizioni di corrosione libera; una polarizzazione catodica ulteriore fino a  $250\text{-}300 \text{ mV}$  riduce la velocità di corrosione ulteriormente;
- in presenza di  $i_{CA}$  di  $500 \text{ A/m}^2$ , una polarizzazione catodica di  $100 \text{ mV}$  riduce la velocità di corrosione; una polarizzazione catodica ulteriore di  $150\text{-}350 \text{ mV}$  provoca un aumento della velocità di corrosione.

La rappresentazione grafica del criterio è riportata in Figura 1.27: è possibile notare come, anche secondo questo criterio, livelli di protezione catodica eccessivi sono controproducenti perché conducono ad un aumento della velocità di corrosione.



**Figura 1.27** – Rappresentazione grafica del criterio di PC proposto da Yunovich: la scala cromatica indica la velocità di penetrazione relativa rispetto a campioni in condizioni di corrosione libera [31].

Carpentiers et al. [32, 34], da prove condotte per individuare il meccanismo di corrosione da CA, hanno ottenuto risultati sulla base dei quali hanno proposto un criterio di protezione delle strutture in acciaio interferite da CA e protette catodicamente. Essi affermano che, in presenza di CA, la corrosione può avvenire in ambienti che sarebbero altrimenti perfettamente passivanti; è però possibile prevenire la corrosione da CA se il potenziale vero ( $E_{off}$  o “potenziale IR-free”) dell’acciaio è mantenuto sempre nel dominio di immunità del ferro dei diagrammi potenziale-pH di Pourbaix (Figura 1.4). Il pH locale alla superficie del metallo è elevato quando è applicata la PC e, in presenza di CA, non è sufficiente mantenere il potenziale del metallo nel dominio di passività (il motivo di ciò verrà esposto nel Paragrafo 2.3); quando il picco del potenziale vero è meno negativo di  $-1,15$  V SCE esiste il pericolo di corrosione e il rischio è significativo se il picco eccede  $-0,80$  V SCE. La corrosione sarebbe invece impossibile quando il picco massimo di potenziale vero è sempre più negativo di  $-1,15$  V SCE: in questo caso non ci sarebbe corrosione indipendentemente dall’ambiente e dal livello di CA interferente. Ai fini dell’applicazione di questo criterio, la corretta misura del potenziale vero è essenziale.

Questo criterio appare in parziale contrasto con i due criteri discussi precedentemente in questo paragrafo; esso stabilisce, come gli altri criteri, che la PC può prevenire la corrosione da CA, ma non che livelli eccessivi di PC possono essere dannosi: infatti il mantenimento del potenziale del metallo nel dominio di immunità (e la conseguente condizione di protezione che ne deriverebbe) potrebbe essere ottenuto anche imponendo livelli di PC elevati a cui però, secondo Hosokawa o Yunovich, corrisponderebbe una condizione di assenza di protezione con accelerazione della corrosione.

## 1.8 MONITORAGGIO DELLA CORROSIONE DA CA

La misura della tensione alternata è il principale parametro per stimare il rischio di corrosione da CA sulle tubazioni [18]. La misura include però il contributo di caduta ohmica che dipende da molti fattori, tra cui la resistività del suolo, la distanza tra la tubazione e l'elettrodo di misura, la *spread resistance* (di cui si discuterà nel Paragrafo 2.2), la dimensione del difetto nel rivestimento, la distribuzione dei difetti. Inoltre, come già discusso in precedenza (Paragrafo 1.5.1) la tensione alternata non è l'unico parametro da considerare per valutare il rischio di corrosione da CA.

La specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18] riporta che in aree in cui l'interferenza da CA è nota, il monitoraggio della corrosione deve prevedere:

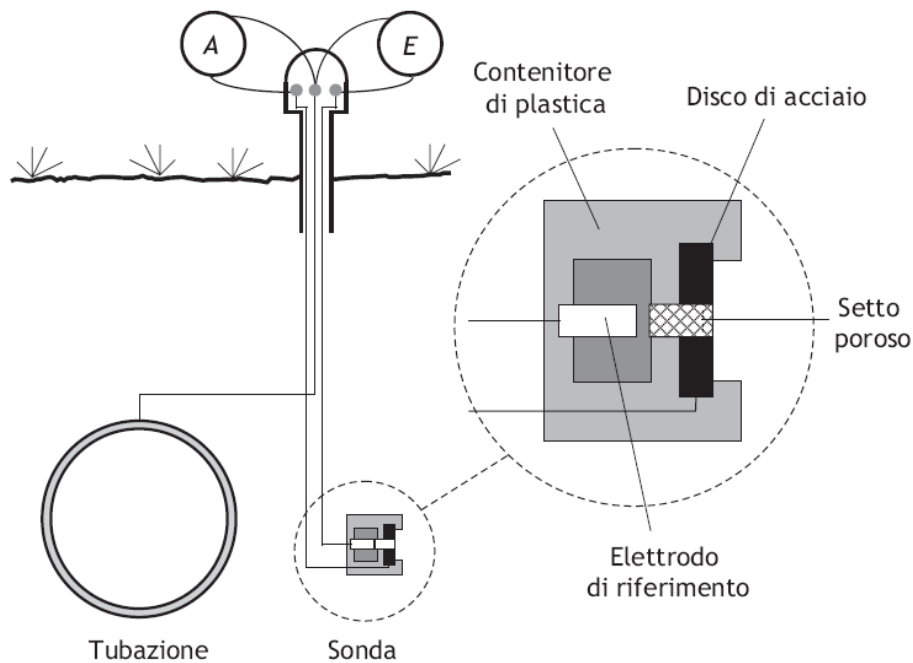
- misure periodiche della tensione alternata tra la tubazione e la terra;
- misure di potenziale, di corrente alternata e di corrente continua su sonde di corrosione;
- misure di corrente su dispositivi di scarica di CA attraverso messe a terra in siti rilevanti;
- misure di tensione nei siti di installazione degli apparati di scarica della CA dopo sconnessione;
- misure periodiche della resistenza elettrica delle messe a terra.

La frequenza di questi controlli deve essere tale da verificare che, entro un periodo ragionevole di tempo, in relazione al tipo e all'origine dell'interferenza, non avvengano cambiamenti nel sistema interferente o nelle condizioni al contorno della tubazione e dei sistemi ad essa associati. Il monitoraggio può essere eseguito mediante differenti tecniche che sono descritte nel seguito.

### 1.8.1 Monitoraggio con sonde di corrosione

Poiché molti parametri elettrici ed elettrochimici di interesse non possono essere direttamente misurati sulla tubazione, spesso si ricorre all'uso di sonde di corrosione (*Coupon Test Station, CTS*). Una sonda di corrosione è costituita da una lastra di acciaio di area scoperta nota, simulante un difetto nel rivestimento di una tubazione, interrata in prossimità della tubazione e ad essa connessa elettricamente. Esistono anche sonde costituite da un elettrodo di riferimento posto in prossimità della lastra metallica, analoghe alle sonde di potenziale descritte nel Paragrafo 1.1.10 (Figura 1.28). Le sonde sono utilizzate sia per compiere misure di corrosione che per verificare le condizioni di protezione locale. A dimostrazione di quanto le sonde di corrosione siano diffusamente impiegate, si può citare il fatto che molti autori le hanno utilizzate per condurre studi di corrosione da CA, specialmente nel caso di investigazioni condotte in campo [2, 6, 11, 28-30, 32, 38-40]. La scelta di quale debba essere l'area esposta della sonda è oggetto di discussione perché, secondo diversi autori, quando i difetti hanno piccole dimensioni, il rischio di corrosione da CA aumenta, specialmente se la loro area è pari a  $1 \text{ cm}^2$  o compresa tra  $1 \text{ cm}^2$  e  $3 \text{ cm}^2$  [1, 3, 36, 40, 42]. Song et al. hanno ottenuto il seguente risultato sperimentale da prove in campo: sonde poste nello stesso sito (quindi nelle stesse condizioni di interferenza), di area  $1 \text{ cm}^2$ ,  $4 \text{ cm}^2$  e  $9 \text{ cm}^2$  hanno mostrato velocità di corrosione rispettivamente di  $0,63 \text{ mm/y}$ ,  $0,24 \text{ mm/y}$  e  $0,05 \text{ mm/y}$ . La spiegazione è che la CA non è cresciuta proporzionalmente all'area (la CA sul campione da  $9 \text{ cm}^2$  era solo il triplo di quella sul campione da  $1 \text{ cm}^2$ ) risultando in una densità di corrente minore. Questo fatto suggerisce che la corrosione da CA in casi pratici in campo può risultare effettivamente ridotta se i difetti hanno area maggiore di  $1 \text{ cm}^2$  e può non procedere se l'area è minore di  $0,5 \text{ cm}^2$ . Gummow et al. [36] affermano che aree dell'ordine dei centesimi di  $\text{cm}^2$  non consentono l'avanzamento della corrosione, a causa di effetti occlusivi da parte dei prodotti di corrosione.

Dopo un certo periodo dall'installazione (ad esempio molti mesi) i *CTS* possono essere estratti per la misura della resistività locale del suolo e del pH all'interfaccia tra il suolo e la sonda. Si procede quindi ad effettuare misure di perdita di massa ed esami visivi e, se la sonda mostra corrosione imputabile a CA, devono essere condotte ulteriori investigazioni sulla tubazione ed eventualmente devono essere messe in atto misure di mitigazione.



**Figura 1.28** – Schema di una sonda di corrosione utilizzata anche per misure con tecnica *on-off* [13].

### 1.8.2 Misura della resistività elettrica di sonde interrate

Questa tecnica consiste nel misurare la variazione di resistenza elettrica di una lastra di acciaio integrata in una sonda (sonda *ERP*, *Electric Resistance Probe*), causata dalla riduzione di sezione conduttrice corrispondente alla perdita di massa metallica dovuta alla corrosione da CA. La lastra è inglobata in un materiale isolante (ad esempio una resina) in modo che la corrosione provochi il consumo del metallo solo lungo una dimensione (lo spessore).

La resistenza ( $R_c$ ) della lastra è data dalla seconda legge di Ohm:

$$(Eq. 1.26) \quad R_c = \rho \cdot \frac{L_c}{\sigma_c \cdot W_c}$$

dove:  $\rho$  è la resistività elettrica del materiale della lastra in  $\Omega\text{m}$ ;  $L_c$  è la lunghezza della lastra in m;  $\sigma_c$  è lo spessore della lastra in m (il prodotto al denominatore di Eq. 1.26 rappresenta quindi la sezione della lastra). Per compensare l'effetto della temperatura sulla resistività, ad ogni sonda è associata una sonda di riferimento elettricamente isolata dall'ambiente di corrosione.

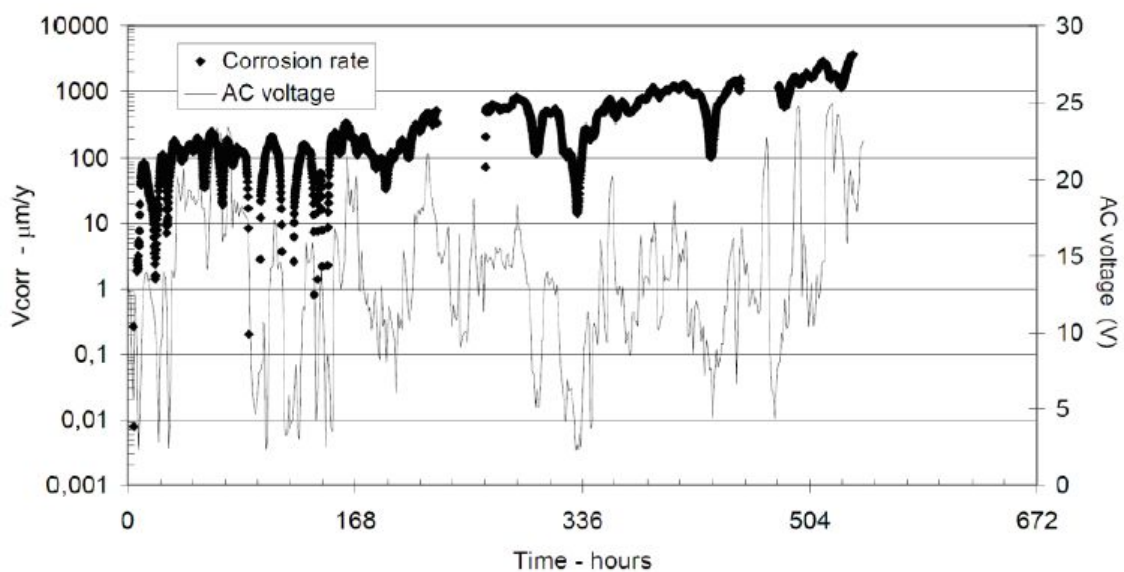
Lo spessore della sonda in funzione del tempo  $t$  ( $\sigma_c(t)$ ) è esprimibile secondo la seguente espressione:

$$(Eq. 1.27) \quad \sigma_c(t) = \sigma_0 \cdot \frac{R_{c,0}}{R_{REF,0}} \cdot \frac{R_{REF}(t)}{R_c(t)}$$

dove: il pedice “ $_{REF}$ ” indica la sonda di riferimento e “ $_0$ ” indica la condizione iniziale corrispondente a  $t = 0$ . È possibile calcolare la velocità di corrosione istantanea derivando Eq. 1.27 rispetto al tempo:

$$(Eq. 1.28) \quad v_{corr}(t) = -\frac{d\sigma_c(t)}{d(t)}$$

Si riporta un esempio di risultati ottenuti mediante applicazione del monitoraggio *ER*, mediante sonde caratterizzate da area pari a  $0,4 \text{ cm}^2$ , tratto da un articolo di Nielsen et al. [9]. Il diagramma della velocità di corrosione istantanea in funzione del tempo è riportato in Figura 1.29, unitamente all'andamento temporale della tensione alternata interferente: si nota come la misura sia stata utile perché ha permesso di verificare la corrispondenza tra i picchi di tensione alternata e i massimi di velocità di corrosione (questo risultato è in accordo con quanto esposto nel Paragrafo 1.5.1).



**Figura 1.29** – Corrispondenza tra i picchi di tensione alternata e i massimi della velocità di corrosione misurata con tecnica *ER* [9].



### 1.8.3 Tecnica di monitoraggio con ossidazione coulometrica

Considerando la corrosione da CA dell'acciaio al carbonio, in generale i prodotti di corrosione si accumulano sulla superficie del metallo e l'applicazione della PC previene l'ulteriore ossidazione dei prodotti accumulati da  $Fe^{2+}$  a  $Fe^{3+}$ . Nelle condizioni di pH alcalino in cui la passivazione del ferro può avvenire, è possibile determinare la quantità di ioni  $Fe^{2+}$  mediante ossidazione coulometrica di questi a  $Fe^{3+}$ . Polarizzando sonde di corrosione con una corrente anodica, un film passivo è formato sulla superficie dell'acciaio; gli ioni  $Fe^{2+}$  accumulati nei prodotti di corrosione sulla superficie metallica sono ossidati a  $Fe^{3+}$  e la completa passivazione è possibile solo se tutti gli ioni  $Fe^{2+}$  sono ossidati. Sperimentalmente, questo punto è raggiunto quando ha luogo l'evoluzione di ossigeno sulla superficie dell'acciaio (ossia quando il potenziale è più positivo di +0,4 V CSE). Per determinare il potenziale dell'acciaio durante la misura, la corrente anodica è interrotta per 1 s a intervalli di 5 s e il potenziale *off* è misurato come funzione del tempo di polarizzazione e della corrente anodica polarizzante. La quantità di carica richiesta per la passivazione del metallo è un indicatore della quantità di prodotti di corrosione accumulati (Tabella 1.2), quindi della massa metallica persa. Inoltre, può essere stimato il pH all'interfaccia tra il metallo e il suolo conoscendo il potenziale a cui sta avvenendo l'evoluzione di ossigeno.

**Tabella 1.2** – Livello di corrosione della sonda correlato alla carica richiesta per la passivazione [18].

Carica (C/cm <sup>2</sup> )	Livello di corrosione	Descrizione
0	0	No corrosione
0 a 0,1	1	Lieve corrosione
0,1 a 1	2	Media corrosione
1 a 5	3	Forte corrosione
Più di 5	4	Fortissima corrosione

### 1.9 MITIGAZIONE DELLA INTERFERENZA DA CA

La mitigazione del livello di CA indotto è spesso utilizzata congiuntamente alla protezione catodica per abbassare il rischio di corrosione da CA poiché la sola PC può non essere sufficiente a prevenire il rischio di corrosione da CA. Inoltre, l'aumento del livello di PC a valori superiori a quelli richiesti (secondo criteri tradizionali validi in assenza di CA) può aumentare questo rischio. La mitigazione può essere effettuata con vari metodi (descritti ad esempio dallo standard NACE SP0177-2007 [21]), quali l'installazione di dispositivi disaccoppianti o di dispositivi di messa a terra. In particolare, nel caso delle messe a terra, si favorisce il drenaggio della CA attraverso appositi conduttori metallici (solitamente di

ferro o di zinco), anziché attraverso i difetti nel rivestimento. In tale modo la tensione alternata sulla struttura è abbassata: la densità di corrente scambiata tra il metallo esposto della struttura da proteggere e il terreno diminuisce, così come il rischio di corrosione. In generale è conveniente applicare la mitigazione nei tratti di una tubazione in cui il livello di CA è tale da costituire un rischio per l'integrità della struttura. Le tecniche di mitigazione hanno la funzione primaria di mantenere la tensione alternata a livelli inferiori a quelli stabiliti dagli standard [31] ma, come si è già detto nei paragrafi precedenti, queste soglie hanno spesso una validità maggiore dal punto di vista della sicurezza del personale piuttosto che della prevenzione della corrosione: l'applicazione della mitigazione può quindi non essere sufficiente a prevenire la corrosione [3]. Per ridurre il rischio di corrosione può allora essere opportuna la contemporanea installazione di un sistema di protezione catodica: esistono ad esempio sistemi di protezione catodica *ibridi* [6] in cui, oltre all'imposizione della protezione con correnti impresse, la struttura viene accoppiata con elettrodi che hanno la duplice funzione di anodi sacrificali e di messa a terra della tubazione.

# Meccanismo di corrosione da CA

Il meccanismo della corrosione da corrente alternata non è ancora chiaro: esistono infatti differenti proposte, sviluppate sia da modelli teorici che sulla base di osservazioni empiriche. In generale è possibile affermare che nessuna delle proposte di meccanismo riesce a spiegare in modo esaustivo il fenomeno della corrosione da CA; tuttavia la conoscenza del meccanismo di corrosione è auspicabile, sia dal punto di vista fenomenologico che applicativo: noto il meccanismo di corrosione da CA, sarebbe infatti possibile adottare le corrette misure preventive e di protezione dal fenomeno. In questo capitolo sono riportati i principali modelli di meccanismo di corrosione da CA presenti nella letteratura scientifica; in particolare è stata effettuata una ricerca bibliografica focalizzata all'individuazione dei principali lavori scientifici relativi all'argomento.

Le principali proposte di modello di meccanismo di corrosione da CA descritte sono le seguenti:

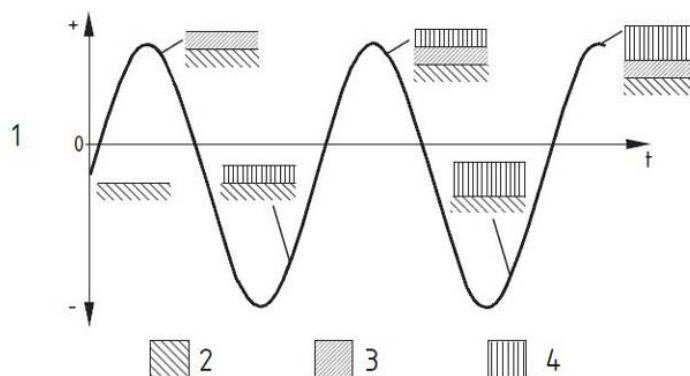
- modello semplificato tratto dalla specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18];
- modello basato sull'analisi di circuiti elettrici equivalenti;
- modello di meccanismo di alcalinizzazione;
- modello elettrochimico valido in assenza di PC;
- modelli matematici;
- modello basato sull'effetto della CA sulle sovratensioni elettrodiche.

### **2.1 MODELLO DI MECCANISMO SECONDO CEN/TS 15280:2006**

Una descrizione semplificata del processo di corrosione da CA di tubazioni interrato protette catodicamente è riportata dalla specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [18]: è affermato che la reazione di corrosione è associata ad una corrente che esce dalla superficie metallica, così che questa assume funzionamento anodico. Quando una tensione alternata è presente su una tubazione protetta catodicamente, una corrente alternata fluisce attraverso la superficie metallica esposta in corrispondenza dei difetti nel rivestimento. L'intensità di

questa corrente (che viene in parte consumata da processi non corrosivi quali la carica del doppio strato capacitivo) dipende da vari parametri, tra cui l'impedenza del sistema, la composizione del suolo e il livello di PC. La CA scambiata al difetto è caratterizzata da una semionda positiva e da una semionda negativa: come è schematizzato in Figura 2.1, il metallo è ossidato durante il semiperiodo positivo (anodico) a causa della corrente che fuoriesce dalla sua superficie; la superficie metallica esposta al terreno è così ricoperta da un film passivo. Invece, durante il semiperiodo negativo (catodico), al quale corrisponde l'ingresso della corrente nel metallo, il film passivo è ridotto a idrossido di ferro. Durante il successivo semiciclo anodico cresce un nuovo film passivo che è ridotto durante il seguente semiciclo catodico, con il conseguente aumento della quantità di idrossido di ferro. Così, ad ogni periodo del segnale alternato, corrisponde l'ossidazione del metallo senza rideposizione che, dopo un numero di cicli elevato, può portare ad una significativa perdita di massa.

Questa descrizione, definita "semplificata" nello standard stesso, non è esaustiva e così, in letteratura, possono essere trovate differenti proposte di meccanismo di corrosione da CA.



**key**  
 1 Current  
 2 Metal  
 3 Passive film (eg.  $Fe_3O_4$ )  
 4 Iron hydroxide (eg.  $Fe(OH)_2$ )  
 t Time

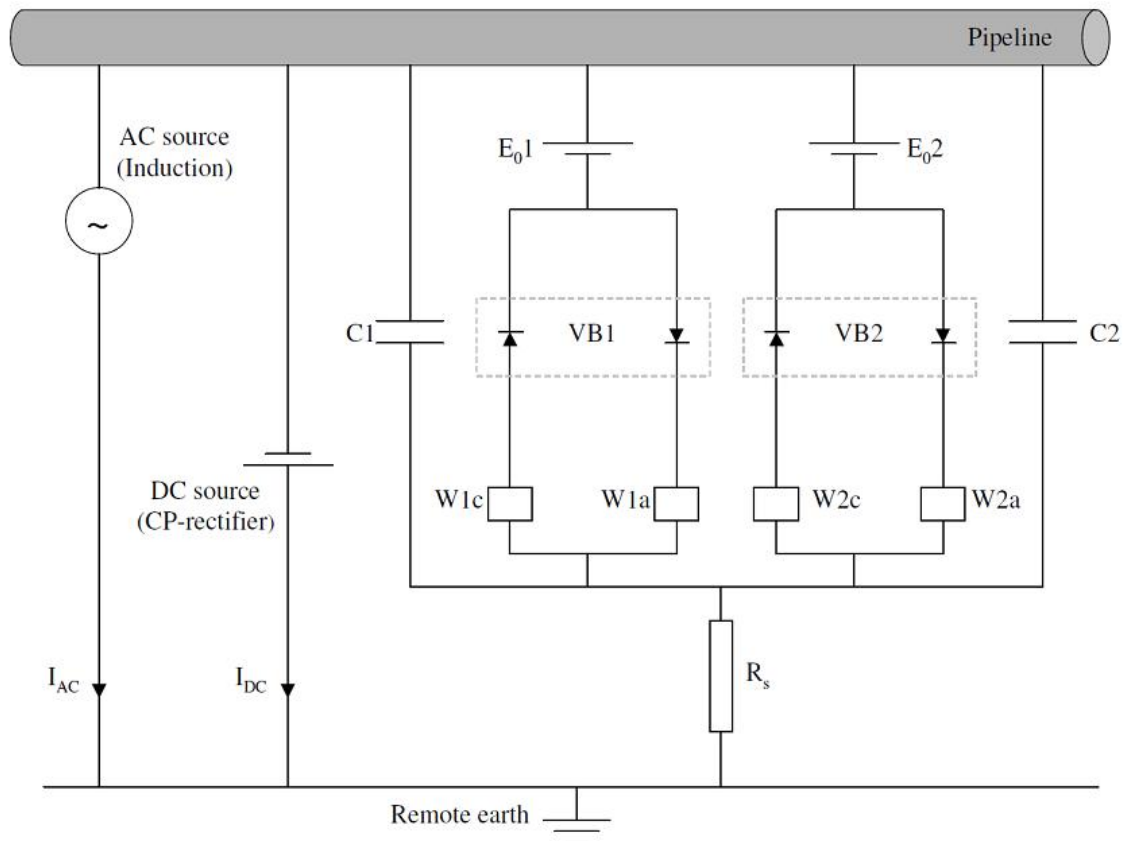
**Figura 2.1** – Descrizione semplificata del processo di corrosione da CA secondo CEN/TS 15280:2006 [18].

## 2.2 ANALISI DI CIRCUITI ELETTRICI EQUIVALENTI

In letteratura sono stati proposti modelli elettrici di studio del meccanismo di corrosione da CA attraverso l'analisi di circuiti equivalenti; in questo modo è possibile valutare, mediante considerazioni teoriche, l'influenza dei fattori coinvolti nel fenomeno considerato e determinare quali siano quelli più importanti. Si deve però tenere in considerazione il

fatto che i circuiti equivalenti sono approssimazioni dei casi reali che necessitano di conferma da prove sperimentali e non consentono di considerare tutte le variabili che possono presentarsi in situazioni reali.

Per descrivere il comportamento a corrosione dell'acciaio in presenza di CA, Nielsen e Cohn [52] hanno proposto il circuito elettrico equivalente riportato in Figura 2.2.

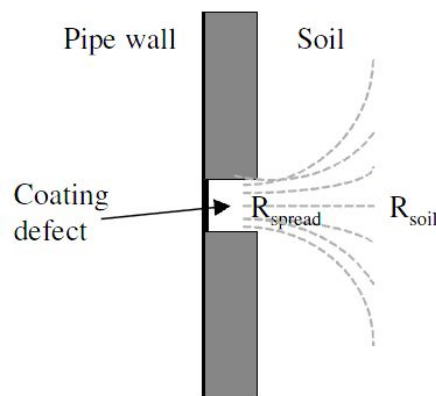


**Figura 2.2** – Schema elettrico del circuito equivalente proposto da Nielsen e Cohn [52].

Nel circuito sono presenti due generatori: uno impone una tensione alternata tra la tubazione e la terra, l'altro un potenziale continuo alla tubazione. In questo modo è modellata una tubazione interferita da CA protetta catodicamente mediante imposizione di CC. L'altra parte del circuito simula ciò che avviene all'interfaccia tra il metallo esposto (il tubo nel disegno) e l'elettrolita (ad esempio il terreno). Il modello permette di simulare elettricamente il comportamento del metallo attraverso l'utilizzo di componenti elettrici suddivisibili in *statici*, il cui comportamento è indipendente dalla frequenza del segnale alternato, e *dinamici*, il cui comportamento è funzione della frequenza della CA.

### Elementi statici

– *Resistenza di distribuzione* o *spread resistance* ( $R_S$ ): al passaggio di corrente attraverso il difetto tra il metallo esposto e la terra è associata una resistenza che dipende principalmente dalla resistenza del suolo e da fattori geometrici caratterizzanti l'interfaccia tra il suolo e il metallo; questa resistenza, detta *spread resistance*, è indicata con  $R_S$ . Considerando i fattori geometrici, la caduta ohmica è maggiore in prossimità della zona del difetto: qui infatti le linee di flusso della corrente sono concentrate e danno luogo ad un effetto di distribuzione dovuto ai soli fattori geometrici (Figura 2.3). Quando invece la tubazione non è rivestita, non vi è necessità di considerare la presenza di  $R_S$  che può così essere identificata con la resistenza del terreno.



**Figura 2.3** – Effetto geometrico sulla resistenza locale in prossimità del difetto [52].

Gli autori calcolano  $R_S$  utilizzando la seguente espressione, ricavata empiricamente:

$$(Eq. 2.1) \quad R_S = K \cdot d \cdot \rho_S$$

dove  $K$  è un fattore geometrico,  $d$  è la dimensione del difetto,  $\rho_S$  è la resistività specifica del suolo;  $R_S$  è proporzionale alla dimensione del difetto.

Un'espressione alternativa (che non è utilizzata nel modello elettrico considerato) è proposta da Lucca et al. [58] nell'ambito dello sviluppo di un modello probabilistico per prevedere la corrosione da CA: gli autori distinguono tra la resistività del suolo a contatto con il difetto ( $\rho_D$ ) e lontano da esso ( $\rho_S$ ) perché queste possono differire significativamente al procedere delle reazioni elettrochimiche all'interfaccia metallo-suolo (le reazioni modificano la composizione elettrolitica locale).

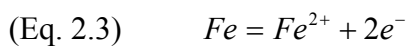
L'espressione proposta è la seguente:

$$(Eq. 2.2) \quad R_S = \frac{\rho_D \cdot d}{A} + \frac{\rho_S}{4} \cdot \left(\frac{\pi}{A}\right)^{1/2}$$

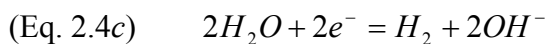
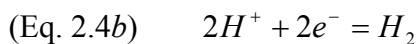
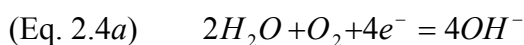
dove  $A$  è la sezione circolare del difetto assunto come un foro cilindrico e  $d$  è la sua altezza; anche in questo caso, se la sezione del difetto aumenta,  $R_S$  diminuisce. Come conseguenza, a parità di tensione alternata indotta su una struttura, la CA scambiata attraverso difetti del rivestimento di piccole dimensioni è maggiore rispetto a quella scambiata ai difetti di dimensioni maggiori; le velocità di corrosione sono quindi più elevate, purché il difetto non sia occluso dai prodotti di corrosione quando le sue dimensioni sono sufficientemente piccole (secondo quanto esposto nel Paragrafo 1.8.1).

– *Diodi di corrosione (elementi di Volmer-Butler, VB)*: considerando le reazioni di corrosione, queste consistono di due semireazioni: quella anodica di ossidazione del ferro (*Reazione 1*) e quella catodica di riduzione di ossigeno o di sviluppo di idrogeno (*Reazione 2*):

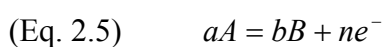
*Reazione 1:*



*Reazione 2:*



Alle due reazioni sono associati rispettivamente i potenziali di equilibrio  $E_{01}$  e  $E_{02}$  (rappresentati come generatori di tensione continua in Figura 2.2). Esprimendo le reazioni nella forma di un generico processo in equilibrio:



il potenziale di equilibrio  $E_0$  è calcolato secondo l'equazione di Nerst:

$$(Eq. 2.6) \quad E_0 = E^0 + \frac{RT}{nF} \cdot \ln \frac{a_B^b}{a_A^a}$$

dove  $E^0$  è il potenziale standard di equilibrio e  $a_X$  è l'attività della specie  $X$ . Per ciascuna delle due reazioni possono poi essere definite due semireazioni: una anodica, indicata con la lettera  $a$ , e una catodica, indicata con la lettera  $c$ . Considerando ad esempio *Reazione 1*, la semireazione anodica di dissoluzione del ferro è indicata con  $Ia$ , mentre  $Ic$  è la semireazione catodica di riduzione del ferro. La relazione tra il potenziale  $E$  (inteso come potenziale *off*) e la densità di corrente ( $i$ ) per ciascuna semireazione anodica e catodica è descritta dall'equazione di Volmer-Butler:

$$(Eq. 2.7a) \quad I_{F,a} = I_0 \cdot \left[ \frac{C_{A,sup\ erficie}}{C_{A,bulk}} \cdot \exp\left(\frac{E - E_0}{\beta_a}\right) \right]$$

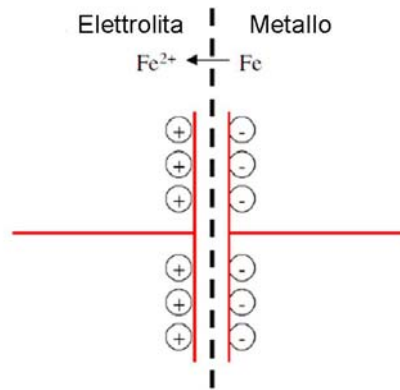
$$(Eq. 2.7b) \quad I_{F,c} = I_0 \cdot \left[ \frac{C_{B,sup\ erficie}}{C_{B,bulk}} \cdot \exp\left(\frac{E - E_0}{\beta_c}\right) \right]$$

dove:  $I_{F,a}$  e  $I_{F,c}$  sono le correnti di Faraday rispettivamente associate alla semireazione anodica e alla semireazione catodica;  $C_{X,sup\ erficie}$  e  $C_{X,bulk}$  sono le concentrazioni della specie  $X$  rispettivamente alla superficie e nel bulk;  $\beta_a$  e  $\beta_c$  sono le pendenze della retta di Tafel del processo anodico e di quello catodico rispettivamente;  $E_0$  ha il significato di potenziale di equilibrio. Le singole semireazioni anodiche ( $Ia$  e  $2a$ ) e catodiche ( $Ic$  e  $2c$ ) sono rappresentate con diodi elettrici, attraverso i quali la corrente fluisce in un'unica direzione (entrante o uscente dal metallo).

### Elementi dinamici

– *Capacità di interfaccia (C)*: quando un metallo è esposto ad una soluzione, a seguito della dissoluzione dei suoi ioni in essa, gli elettroni si accumulano nel reticolo metallico in prossimità dell'interfaccia metallo-soluzione. La carica negativa risultante attira cariche positive dalla soluzione verso l'interfaccia con la conseguente formazione di uno strato superficiale carico negativamente nel metallo e uno strato carico positivamente nell'elettrolita (Figura 2.4): La superficie del metallo assume un comportamento analogo a quello di un condensatore caratterizzato da una capacità detta *capacità di doppio strato*.





**Figura 2.4** – Schema del doppio strato capacitivo [52].

Al condensatore è associabile un'impedenza capacitiva ( $Z_C$ ) definita dall'espressione seguente:

$$(Eq. 2.8) \quad Z_C = \frac{1}{2\pi \cdot f \cdot C}$$

dove  $f$  è la frequenza applicata e  $C$  è la capacità. In riferimento al circuito di Figura 2.2, a ciascuna reazione (*Reazione 1* e *Reazione 2*) è quindi associato un condensatore ( $C1$  e  $C2$  rispettivamente) che rappresenta il doppio strato capacitivo.

– *Elementi di Warburg (W)*: la diffusione è definita come il movimento di specie in presenza di un gradiente di concentrazione; alla superficie metallica le specie sono consumate o prodotte dalle reazioni elettrochimiche e diffondono nel verso in cui la concentrazione è minore. Tutte le specie, neutre o ioniche diffondono: ad esempio, in ambienti aerati la velocità del processo catodico di riduzione di ossigeno è controllata dalla diffusione dell'ossigeno (nell'elettrolita, dal bulk alla superficie metallica) che determina il valore della corrente limite di diffusione di ossigeno; nel caso dell'acciaio protetto catodicamente, l'alcalinizzazione locale alla superficie del metallo (Paragrafo 1.1.5) corrisponde ad una variazione della concentrazione di ioni  $OH^-$ , ossia all'esistenza di un lavoro motore disponibile per l'instaurarsi di processi diffusivi. I processi diffusivi influenzano quindi la capacità delle specie reagenti di raggiungere l'interfaccia e dei prodotti di allontanarsi da essa, contribuendo a modificare la velocità delle reazioni in cui le specie sono coinvolte (controllo di tipo diffusivo). Nel circuito di Figura 2.2, per ciascuna semireazione (anodica,  $a$ , e catodica,  $c$ ) delle due reazioni  $1$  e  $2$ , è associato un elemento  $W$  a cui corrisponde una impedenza di diffusione alla Warburg ( $Z_D$ ), dipendente

dalla frequenza della CA, così definita:

$$(Eq. 2.9) \quad Z_D = \frac{\sigma}{\sqrt{\pi \cdot f}}$$

dove  $f$  è la frequenza applicata e  $\sigma$  è il coefficiente di Warburg, che include i termini relativi ai processi diffusivi:

$$(Eq. 2.10) \quad \sigma = \frac{RT}{n^2 \cdot F \cdot A \cdot \sqrt{2}} \cdot \left( \frac{1}{C_{O,bulk} \cdot \sqrt{D_O}} + \frac{1}{C_{R,bulk} \cdot \sqrt{D_R}} \right)$$

dove:  $R$  è la costante universale dei gas,  $T$  la temperatura assoluta,  $n$  il numero di elettroni coinvolti nel processo elettrochimico,  $F$  la costante di Faraday e  $A$  l'area metallica esposta;  $C_{O,bulk}$  e  $C_{R,bulk}$  sono le concentrazioni nel bulk rispettivamente della specie ossidante e di quella riducente;  $D_O$  e  $D_R$  sono i coefficienti di diffusione dell'ossidante e del riducente rispettivamente.

Gli autori affermano che l'elemento chiave del processo di corrosione da CA è *VBI*: esso infatti è legato alla dissoluzione e alla riduzione del ferro; la condizione che deve essere soddisfatta perché la corrosione da CA possa avvenire è:

$$(Eq. 2.11) \quad \frac{\Delta Q_a}{\Delta t} > \frac{\Delta Q_c}{\Delta t}$$

dove  $\Delta Q_a$  e  $\Delta Q_b$  sono le cariche anodica e catodica, rilasciate nell'intervallo di tempo  $\Delta t$ , rispettivamente durante il semiciclo anodico (dissoluzione del ferro) e durante quello catodico (rideposizione del ferro): se la prima carica eccede la seconda, allora la corrosione avviene.

Nel caso in cui la corrosione avvenga, gli autori considerano quale sia l'influenza degli elementi del circuito sull'entità della corrosione stessa. Essi affermano che la resistenza di distribuzione ( $R_S$ ) è l'elemento che influenza maggiormente l'entità della corrosione da CA a frequenze imposte di 50-60 Hz: infatti, l'impedenza della capacità di doppio strato ( $Z_C$ ), dipendente dalla frequenza (Eq. 2.8), per  $f$  pari a 50-60 Hz ha un valore trascurabile

rispetto a quello di  $R_S$  che è invece un elemento *statico*, non dipendente da  $f$ . In particolare,  $R_S$  determina la quantità di tensione alternata dissipata a causa della resistenza del suolo; se  $R_S$  è elevata, una grande parte di tensione alternata è persa in processi ohmici non corrosivi. Inoltre, se la dimensione del difetto nel rivestimento è grande,  $R_S$  è maggiore rispetto al caso in cui i difetti sono piccoli (Eq. 2.1 o Eq. 2.2). Infine, essendo  $R_S$  correlato alla resistività del suolo (quindi alla sua composizione chimica), variazioni della composizione chimica del terreno (causati dalla tensione alternata e da quella continua) ne possono eventualmente determinare un aumento o una diminuzione. Come già esposto nel Paragrafo 1.6, la morfologia di corrosione da CA è spesso caratterizzata dalla presenza di tubercoli in corrispondenza dell'attacco che hanno resistività minore di quella del suolo:  $R_S$  può quindi diminuire al procedere del processo corrosivo, conferendo alla corrosione da CA una natura autocatalitica.

In conclusione, secondo gli autori  $R_S$  è il parametro che maggiormente influenza la corrosione da CA di strutture metalliche interrate interferite da segnali alternati caratterizzati da frequenza di uso commerciale. Di conseguenza, tutti i fattori che influenzano  $R_S$  determinano indirettamente l'entità della corrosione: tra quelli precedentemente citati, la composizione chimica del terreno all'interfaccia metallo-suolo è rilevante, tanto che esiste una proposta di meccanismo basata su questo fattore.

### 2.3 MECCANISMO DI ALCALINIZZAZIONE

Stalder et al. [59] hanno proposto che la corrosione da CA può essere influenzata dalla composizione chimica dell'ambiente all'interfaccia metallo-suolo: questa è considerata il parametro principale che influenza la resistenza di distribuzione  $R_S$  (in accordo con quanto descritto nel Paragrafo 2.2). Come già affermato nel Paragrafo 1.1.5, quando una tubazione interrata è protetta catodicamente, le reazioni provocate dalla corrente di protezione alla superficie metallica aumentano l'alcalinità locale (nel terreno ciò è favorito dalle condizioni fluidodinamiche stagnanti e dai processi diffusivi lenti). Stalder considera il rapporto tra la concentrazione di cationi alcalino-terrosi (come  $Ca^{2+}$  e  $Mg^{2+}$ ) e la concentrazione di cationi alcalini (come  $Na^+$ ,  $K^+$  o  $Li^+$ ) presenti nel terreno: in presenza di ioni ossidrili prodotti dalle reazioni provocate dalla corrente di PC, gli ioni alcalino-terrosi formano idrossidi ( $CaOH_2$  e  $MgOH_2$ ); gli idrossidi possono essere convertiti a carbonati ( $CaCO_3$  e  $MgCO_3$ ) in presenza di  $CO_2$  (Paragrafo 1.5.4) precipitando come prodotti a bassa solubilità che causano un aumento di  $R_S$ ; al contrario, gli idrossidi e i carbonati dei metalli

alcalini ( $NaOH$ ,  $KOH$ ,  $Na_2CO_3$ ,  $K_2CO_3$ ) sono solubili e abbassano  $R_S$ .

Quindi, la presenza di ioni di metalli alcalino-terrosi nel suolo comporta un aumento di  $R_S$  a causa della presenza di prodotti resistivi sulla superficie metallica, con la principale conseguenza che la CA scambiata attraverso il difetto nel rivestimento diminuisce, riducendo così il rischio di corrosione. Gli ioni alcalino-terrosi hanno inoltre un effetto passivante sul ferro, poiché estendono la regione di passività dei diagrammi di Pourbaix potenziale-pH, contribuendo a rallentare il processo anodico di dissoluzione del metallo [12]. Quanto detto giustifica il fatto che il rapporto tra la concentrazione degli ioni di metalli alcalino-terrosi e quella degli ioni di metalli alcalini è un parametro utile per valutare il rischio di corrosione da CA.

Nielsen et al. [9, 57, 60] hanno sviluppato la teoria del *meccanismo di alcalinizzazione*, applicabile quando la struttura metallica è interferita da una corrente alternata a cui è sovrapposta una corrente continua di protezione catodica.

Il meccanismo proposto è basato su due effetti associati alla CA. Il primo effetto è l'oscillazione del potenziale del metallo, causata dalla presenza della tensione alternata, tra i domini di immunità, passività e corrosione del ferro ad alto pH, in riferimento al diagramma di Pourbaix del ferro (Figura 2.5a). Il secondo effetto è l'aumento di alcalinità localizzato in prossimità della superficie metallica esposta all'ambiente, causato da elevate densità di corrente di PC. Gli autori affermano che esiste un tempo necessario a raggiungere un valore critico di pH nell'elettrolita in prossimità del metallo, detto tempo di incubazione. Le oscillazioni del potenziale del metallo causerebbero la corrosione a causa delle differenti costanti di tempo associate alle reazioni di dissoluzione del ferro (veloce) e alla formazione di un film passivo (lenta); inoltre, quando il pH è molto elevato (prossimo a 14) la corrosione è possibile con formazione di  $HFeO_2^-$ . Gli autori affermano anche che, se l'alcalinizzazione è continua, il pH locale assume valori molto elevati e le condizioni elettrochimiche favoriscono la corrosione generalizzata ad alto pH [9]. In generale, l'aumento di pH non è sempre possibile: se la velocità di produzione degli ioni  $OH^-$  è piccola in relazione a quella di diffusione (con allontanamento degli ioni dalla superficie metallica) allora l'entità dell'accumulo di ioni ossidrili non è tale da provocare un aumento sensibile di pH; inoltre, anche se l'alcalinizzazione è possibile, può essere neutralizzata da specie presenti nel suolo che reagiscono con  $OH^-$  (*base neutralizing effect*, BNE).

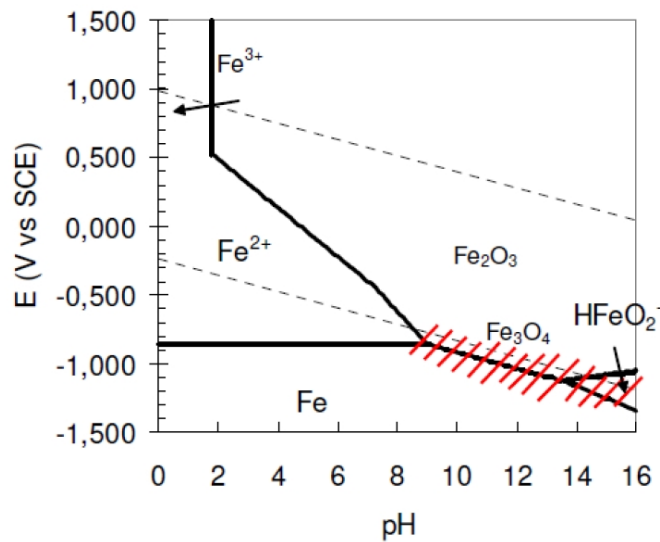


Figura 2.5a – Dominio di corrosione da CA ad alto pH del diagramma di Pourbaix del ferro [60].

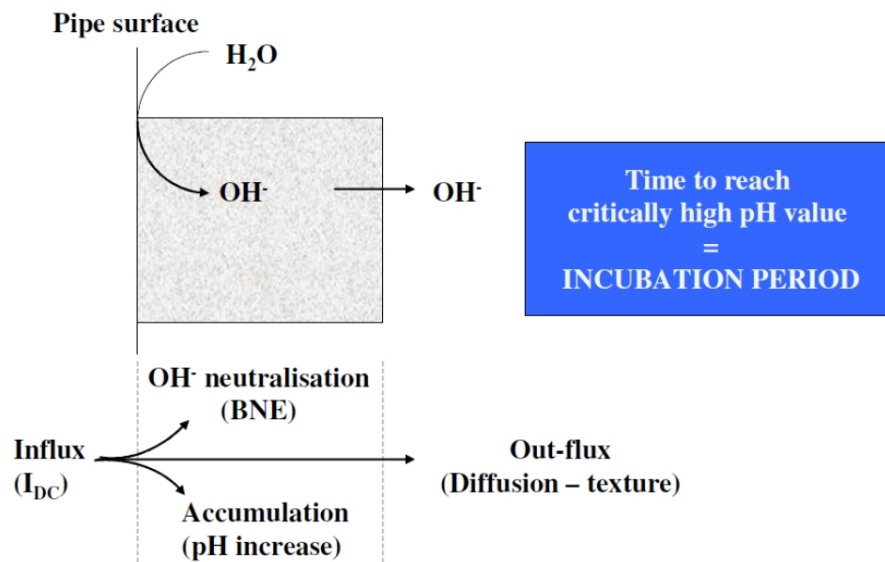
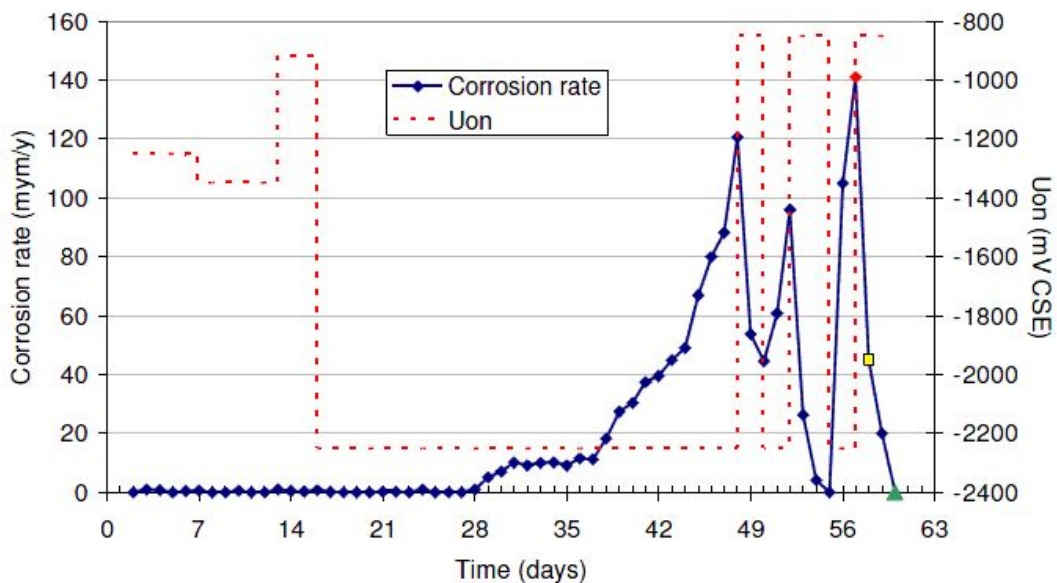


Figura 2.5b – Schema del meccanismo di alcalinizzazione [57].

Elevate densità di corrente catodica sono comunque in grado di provocare l'alcalinizzazione locale (Figura 2.5b): il pH elevato in combinazione con le oscillazioni del potenziale del metallo (in presenza di campi alternati), può portare periodicamente il metallo nel dominio della corrosione ad alto pH nel diagramma di Pourbaix del ferro (Figura 2.5a). In questo caso l'aumento del livello di PC non sarebbe quindi utile a ridurre il rischio di corrosione da CA, anzi sarebbe dannoso.

Nielsen [60] ha compiuto ulteriori studi per verificare l'influenza del livello di PC sulla corrosione in presenza di CA: sonde di corrosione sono state sottoposte a 15 V alternati in sabbia di quarzo con soluzione di cloruro di sodio, e sono stati applicati differenti livelli di PC nel corso della prova. In particolare, il potenziale *on* durante il periodo di prova è stato

fatto variare tra  $-0,85$  V CSE (basso livello di PC) e circa  $-2,25$  V CSE (elevato livello di PC, corrispondente a un potenziale *off* di circa  $-1,20$  V CSE, nel caso riportato). All'aumento della densità di corrente di PC corrisponde una alcalinizzazione maggiore in prossimità della superficie metallica esposta all'ambiente. In accordo con il meccanismo di alcalinizzazione, a potenziali di PC molto negativi la velocità di corrosione aumenta nettamente dopo un periodo di incubazione; invece, se il livello di PC è basso la corrosione è arrestata (Figura 2.6).



**Figura 2.6** – Velocità di corrosione e  $E_{on}$  misurati su sonde di corrosione [60].

Anche secondo Carpentiers et al. [32, 34], elevati pH in combinazione con oscillazioni del potenziale del metallo possono spiegare il meccanismo di corrosione da CA. Gli autori hanno compiuto prove sull'acciaio al carbonio in modo da imporre le condizioni di pH e potenziale evidenziate nel diagramma di Pourbaix in Figura 2.7: il potenziale del metallo è stato fatto variare tra i domini di immunità, passività e corrosione ad alto pH. La motivazione che gli autori riportano per aver condotto queste prove è proprio il fatto che, quando è applicata la PC, sono misurabili alti pH all'interfaccia metallo-suolo.

Gli autori affermano che le oscillazioni di potenziale fuori dal campo di immunità indotte dalla CA provocano la corrosione: infatti, il potenziale può assumere valori che cadono all'esterno della zona di immunità, nel dominio di passivazione, ma che attraversano l'area di corrosione ad alto pH; il film passivo formato è quindi imperfetto, ossia non protettivo (ciò spiegherebbe perché la morfologia della corrosione da CA è localizzata). Ciò è in accordo con il fatto che la corrosione in presenza di CA può avvenire anche in ambienti e

per intervalli di potenziale che sarebbero perfettamente passivanti in assenza di CA. Gli autori propongono quindi che una struttura interferita da CA sia da considerare protetta quando il suo potenziale vero rimane sempre nel dominio di immunità del diagramma di Pourbaix (questo è un possibile criterio di PC in presenza di CA, già discusso nel Paragrafo 1.7).

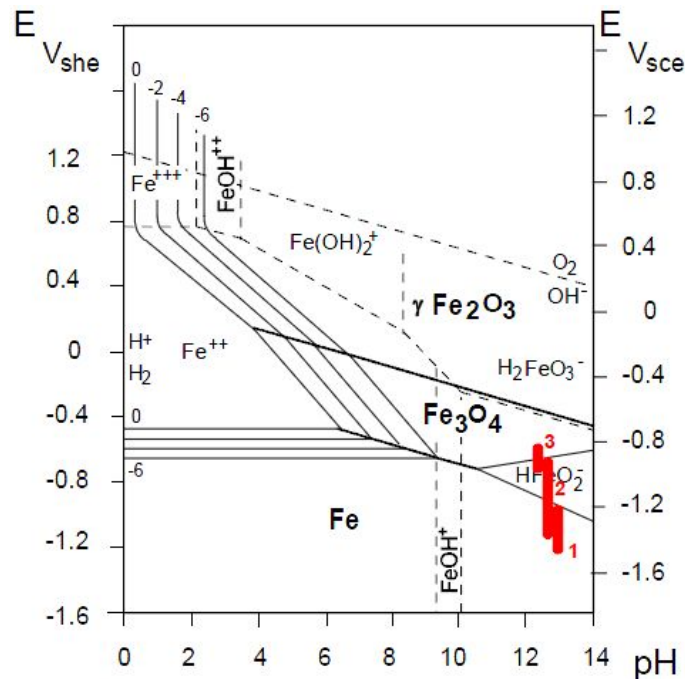


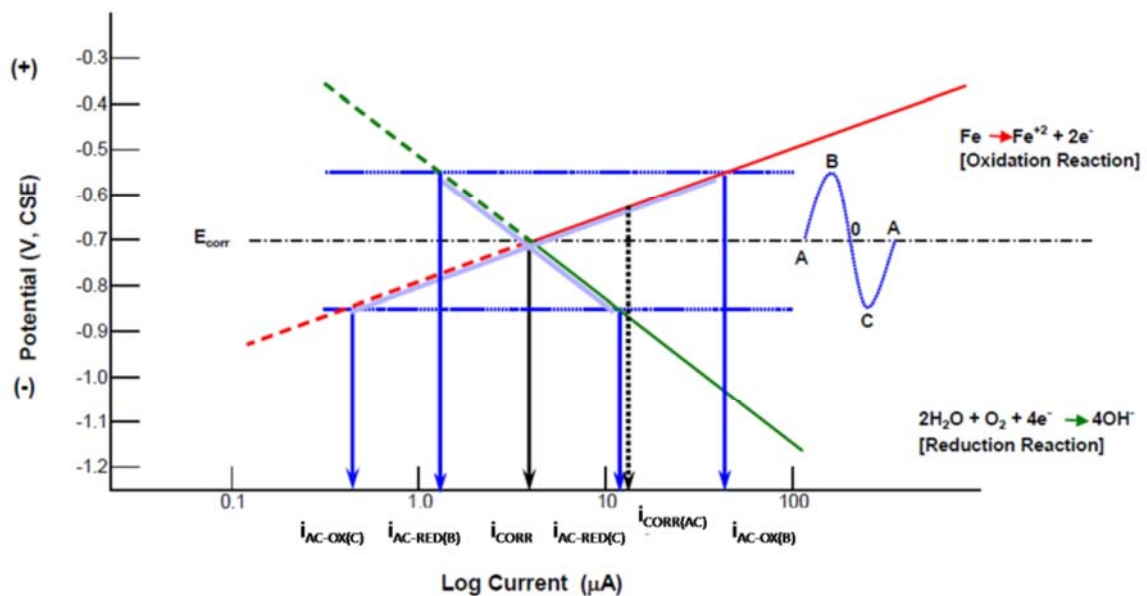
Figura 2.7 – Condizioni sperimentali delle prove riportate da Carpentiers et al. [32].

## 2.4 MODELLO ELETTROCHIMICO IN ASSENZA DI PC

Yunovich e Thompson [48] hanno proposto un modello di meccanismo di corrosione in assenza di protezione catodica. Il modello è basato su un approccio elettrochimico convenzionale ed è utilizzato per descrivere la corrosione da CA di un metallo interferito da un segnale alternato sinusoidale di frequenza pari a 60 Hz. Come discusso nel Paragrafo 1.5.6, solo una piccola parte della CA passa attraverso il ramo resistivo del circuito equivalente di Randle, ma questa non è trascurabile: la CA potrebbe allora causare la polarizzazione del metallo in senso anodico e catodico, con possibile aumento della velocità di corrosione rispetto al caso della corrosione libera.

Il modello proposto è basato sulle seguenti assunzioni: l'unica reazione catodica è quella di riduzione dell'ossigeno, la reazione di dissoluzione del metallo è irreversibile e rappresenta l'unico processo di ossidazione che avviene e, infine, ogni reazione può essere considerata sufficientemente veloce da avvenire alle frequenze considerate (nel caso in esame la CA ha una frequenza di 60 Hz).

Gli autori riportano un esempio di processo di corrosione da CA basato su valori numerici realistici: inizialmente il metallo ha un potenziale di corrosione ( $E_{corr}$ ) di  $-0,7$  V CSE e la corrente di corrosione corrispondente è pari a  $4,7$  mA (equivalente ad una velocità di corrosione di  $0,08$  mm/y per un campione di area pari a  $4,58$  mm<sup>2</sup>). Considerando il diagramma in Figura 2.8, si può osservare che, imponendo una CA esterna caratterizzata da funzione d'onda sinusoidale, il potenziale del metallo varia: durante il semiperiodo anodico ( $A \rightarrow B \rightarrow 0$ ) il potenziale assume valori più positivi mentre, durante quello catodico ( $0 \rightarrow C \rightarrow A$ ), assume valori più negativi rispetto al potenziale di corrosione libera. L'ampiezza dell'oscillazione è di  $150$  mV.



**Figura 2.8** – Diagramma potenziale-velocità di corrosione secondo il modello di Yunovich e Thompson [48].

Per il processo anodico, la relazione tra il potenziale ( $E$ ) e la densità di corrente ( $i$ ) è:

$$(Eq. 2.12) \quad E = b_a + m_a \cdot \ln(i)$$

Questa è una relazione logaritmica, dove  $m_a$  è la pendenza delle retta di Tafel per il processo considerato e  $b_a$  è una costante (l'intercetta sull'asse delle ordinate); una relazione analoga vale anche per il processo catodico. In riferimento a Figura 2.8, la pendenza di Tafel per il processo anodico ( $m_a$ ), assunta pari a  $150$  mV/decade, è diversa da quella per il processo catodico ( $m_c$ ). Considerando il processo anodico di dissoluzione del ferro, alla variazione del potenziale durante il semiperiodo anodico (*shift* positivo), secondo Eq. 2.12 corrisponde un aumento della densità di corrente ( $i_{AC-Ox}$ ) fino al raggiungimento di un



valore massimo quando lo *shift* di  $E$  è massimo (punto  $B$ ); durante il semiperiodo catodico (*shift* negativo di  $E$ ) corrisponde in modo analogo un valore minimo di  $i_{AC-Ox}$  raggiunto in corrispondenza del minimo di potenziale (punto  $C$ ). In modo analogo, la velocità del processo catodico ( $i_{AC-Red}$ ) raggiunge il valore massimo e minimo in corrispondenza del massimo *shift* di  $E$  in senso catodico e anodico rispettivamente.

Nel caso in esame (Figura 2.8), a causa della differenza tra  $m_a$  e  $m_c$ , il valore medio della corrente anodica in un singolo periodo della sinusoide ( $i_{corr(AC)}$ ) è maggiore di quello in assenza di CA ( $i_{corr}$ ): ciò implica un significativo aumento della velocità del processo anodico rispetto a  $i_{corr}$ , quindi un aumento di velocità di corrosione rispetto alle condizioni in cui il metallo non è interferito da CA. Se invece  $m_a$  e  $m_c$  fossero uguali, sull'asse logaritmico delle densità di corrente,  $i_{corr(AC)}$  sarebbe centrato tra il minimo e il massimo valore di  $i_{AC-Ox}$  (assunti rispettivamente in corrispondenza dei punti  $B$ ) e  $C$ ) della sinusoide), eguagliando  $i_{corr}$  senza che si verifichi un aumento di velocità di corrosione.

Quanto affermato può essere visualizzato graficamente, determinando la correlazione diretta tra la velocità di corrosione e il potenziale oscillante ( $E$ ) indotto dalla tensione alternata interferente.  $E$  è una funzione sinusoidale del tempo ( $t$ ) così definita:

$$(Eq. 2.13) \quad E = E_{max} \cdot \text{sen}(2\pi \cdot f \cdot t)$$

dove  $E_{max}$  è l'ampiezza della variazione del potenziale (assunta pari a 150 mV) e  $f$  è la frequenza della CA di interferenza (60 Hz). Da Eq. 2.13 è possibile ricavare la relazione di interesse:

$$(Eq. 2.14) \quad i = 10^{\frac{E_{corr} + E - b}{m_a}} = 10^{\frac{E_{corr} + E_{max} \cdot \text{sen}(2\pi \cdot f \cdot t) - b}{m_a}}$$

dove  $m_a$  è la pendenza di Tafel per il processo anodico mentre i restanti termini hanno lo stesso significato assunto in Eq. 2.13.

In Figura 2.9a è rappresentato l'andamento grafico (nello specifico caso considerato) della densità di corrente  $i$  (secondo Eq. 2.14) e del potenziale  $E$  (secondo Eq. 2.13) in un periodo della sinusoide; in Figura 2.9b è riportato l'andamento della perdita di massa metallica, istantanea e cumulata, in un periodo della sinusoide. Da Figura 2.9a è possibile osservare che esiste una asimmetria di  $i$  rispetto al valore  $i_{corr}$  (assunto per  $E_{corr} = -0,7$  V CSE). Nel semiperiodo anodico, la corrente associata al processo di dissoluzione del metallo presenta

un massimo, in valore assoluto minore del minimo assunto nel semiperiodo catodico. Poiché la densità di corrente scambiata in senso anodico (che causa la dissoluzione del metallo) è maggiore di quella scambiata in senso catodico (che causa la riduzione del metallo), nell'unità di tempo si verifica una produzione netta di cariche che causano la dissoluzione del metallo: ciò corrisponde ad una perdita di massa del metallo (Figura 2.9b). In presenza di CA, la densità di corrente di corrosione in un intervallo di tempo corrispondente al periodo della sinusoide è maggiore della densità di corrente di corrosione in assenza di CA: quindi la velocità di corrosione in presenza di CA è maggiore rispetto alla velocità di corrosione libera.

In conclusione, le oscillazioni nel tempo del campo interferente provocano il susseguirsi di una polarizzazione anodica e catodica del metallo. Questa può causare un aumento non trascurabile della velocità di corrosione media, rispetto al caso in cui non c'è interferenza, quando le rette di Tafel dei processi anodico e catodico hanno diversa pendenza. Nell'esempio che gli autori hanno riportato, il valore di corrente anodica cresce da 4,7 mA a 13 mA: come conseguenza, la velocità di corrosione cresce significativamente da 0,08 a 0,22 mm/y e Yunovich, in un report NACE [27], afferma che questo modello presenta una eccellente correlazione con risultati ottenuti sperimentalmente.

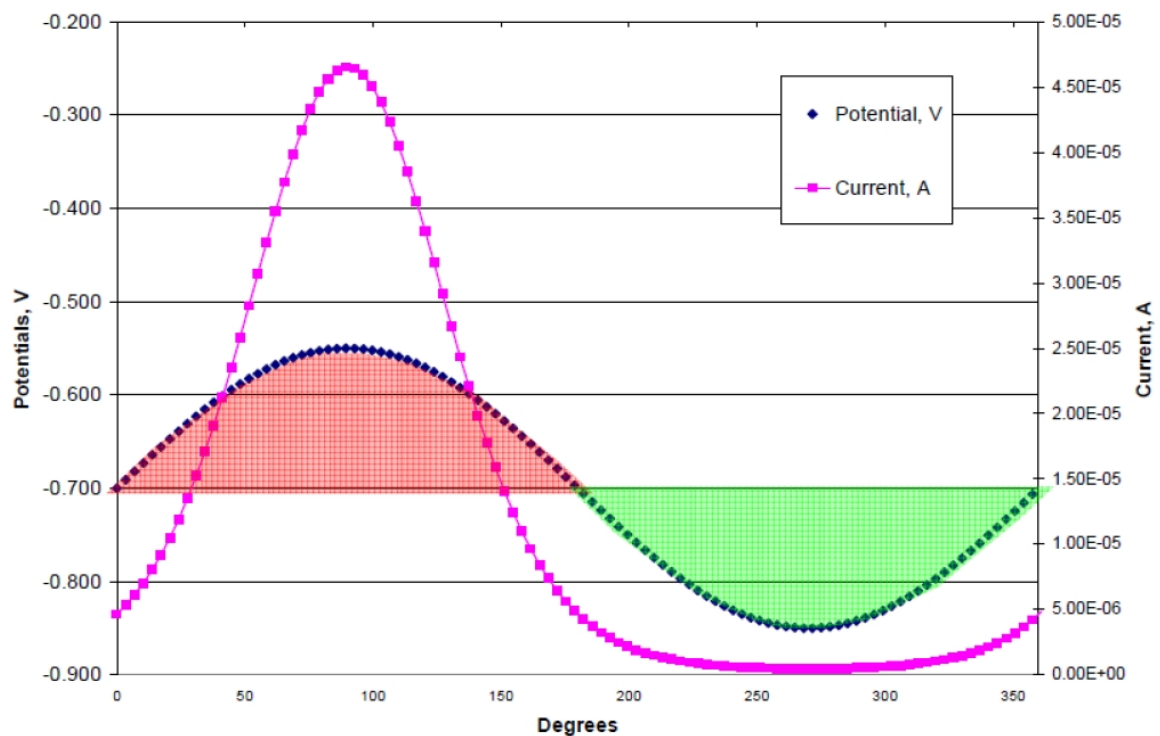


Figura 2.9a – Variazione della corrente e del potenziale per un singolo periodo [48].

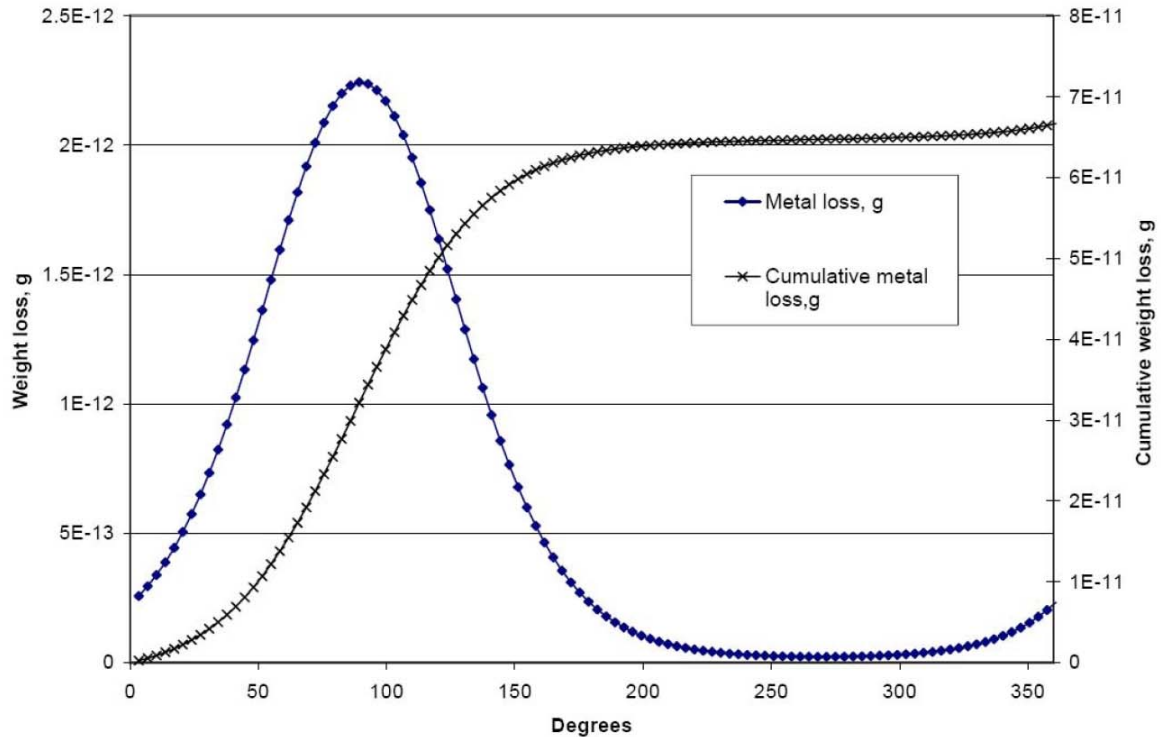


Figura 2.9b – Perdita di massa istantanea e cumulata per un singolo periodo [48].

## 2.5 MODELLI MATEMATICI

In accordo con le considerazioni sulle pendenze di Tafel espone nel Paragrafo 2.4, esistono modelli teorici che permettono di stimare la corrosione da CA, noto il valore del rapporto tra le pendenze di Tafel dei processi anodici e catodici ( $r$ ). Lalvani et al. [46] hanno sviluppato un modello matematico: essi considerano soluzioni acquose come ambiente di corrosione e assumono che i processi coinvolti siano caratterizzati da controllo d'attivazione. La relazione tra il potenziale del metallo ( $E$ ) e la densità di corrente associata alle reazioni di dissoluzione del metallo e alle reazioni catodiche (riduzione di ossigeno o sviluppo di idrogeno) è definita mediante l'equazione di Tafel:

$$\text{(Eq. 2.15a)} \quad E = m_a \cdot \ln(i_a) + b_a$$

$$\text{(Eq. 2.15b)} \quad E = m_c \cdot \ln(i_c) + b_c$$

dove:  $m_a$  e  $m_c$  sono rispettivamente le pendenze di Tafel del processo anodico e di quello catodico (riferite a diagrammi potenziale-densità di corrente in scala semilogaritmica, quindi esprimibili in mV/decade);  $i_a$  e  $i_c$  sono le densità di corrente anodica e catodica;  $b_a$  e  $b_c$  sono le intercette a corrente nulla delle rette di Tafel del processo anodico e catodico.

Se un metallo è interferito da una tensione sinusoidale alternata, il suo potenziale è

espresso come segue:

$$(Eq. 2.16) \quad E = E_{CC} + E_p \text{sen}(\omega \cdot t)$$

dove  $E_{CC}$  è il potenziale del metallo associato alla corrente continua del processo di corrosione;  $E_p$  è il picco della tensione alternata descritta da una sinusoide caratterizzata da frequenza  $\omega$ . Mediante integrazione in un periodo sono inoltre calcolate le medie temporali delle densità di corrente anodica e catodica e, da esse, è ricavato il potenziale di corrosione del metallo in presenza di una tensione alternata ( $E_{corr,CA}$ ) che assume la seguente espressione generale:

$$(Eq. 2.17) \quad E_{corr,CA} = E_{corr,CC} - \alpha$$

dove  $-\alpha$  è la variazione (*shift*) di potenziale del metallo in presenza di CA rispetto al caso in cui non c'è interferenza;  $\alpha$ , funzione di  $E_p$ , dipende dalle pendenze di Tafel ( $m_a$  e  $m_c$ ). Questa dipendenza è espressa in funzione del rapporto adimensionale ( $r$ ) tra le pendenze:

$$(Eq. 2.18) \quad r = \frac{m_a}{m_c}$$

È possibile calcolare lo *shift* del potenziale di corrosione in presenza di CA rispetto a quello di corrosione libera, in funzione di  $r$  e di  $E_p$ :

- se  $r = 1$  lo *shift* è sempre nullo ;
- se  $r < 1$ ,  $\alpha$  è positivo, quindi il potenziale di corrosione assume valori più negativi che diminuiscono all'aumentare di  $E_p$ . In Figura 2.10a è rappresentato l'andamento grafico dello *shift* ( $E_{corr,AV} - E_{corr,DC}$ ) al variare di  $E_p$  per differenti valori di  $r \leq 1$ ;
- se  $r > 1$ ,  $\alpha$  è negativo, quindi il potenziale di corrosione assume valori più positivi che crescono con l'aumento di  $E_p$ . In Figura 2.10b è rappresentato l'andamento grafico dello *shift* ( $E_{corr,AV} - E_{corr,DC}$ ) al variare di  $E_p$  per differenti valori di  $r \geq 1$ ;

I risultati sono stati ottenuti dagli autori imponendo  $m_a$  pari a 100 mV/decade. È inoltre introdotta una densità di corrente di corrosione adimensionale definita come rapporto tra la densità di corrente di corrosione in presenza di CA e quella in assenza di CA

$(i_{corr,CA}/i_{corr,CC})$ . Per tutti i valori di  $r$ ,  $i_{corr,CA}/i_{corr,CC}$  cresce all'aumentare di  $E_p$ : come esempio, in Figura 2.11 è riportato il caso in cui  $r \leq 1$ .

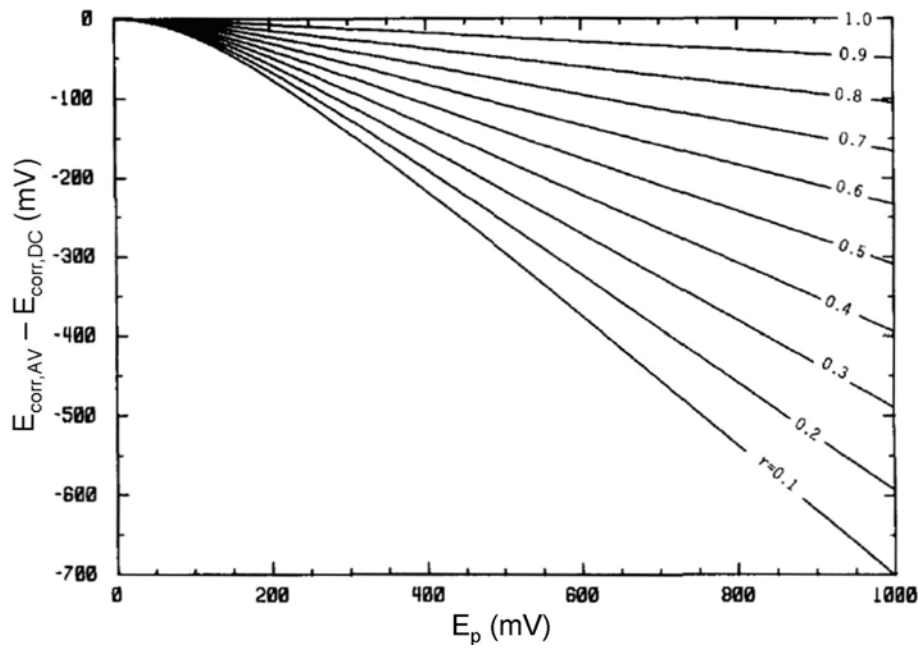


Figura 2.10a – Andamento dello *shift* di potenziale con  $E_p$  se  $r \leq 1$  [46].

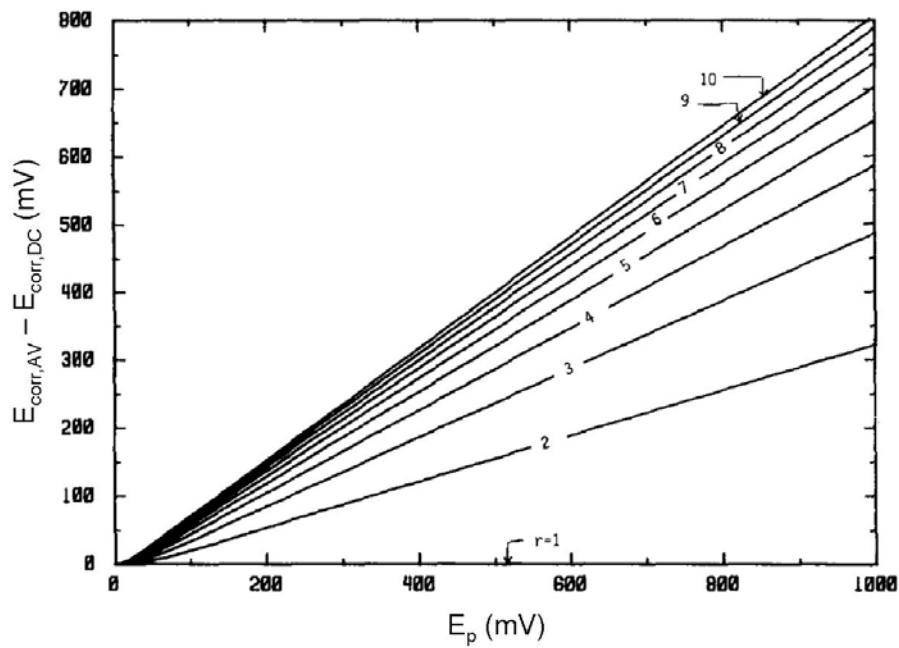


Figura 2.10b – Andamento dello *shift* di potenziale con  $E_p$  se  $r \geq 1$  [46].

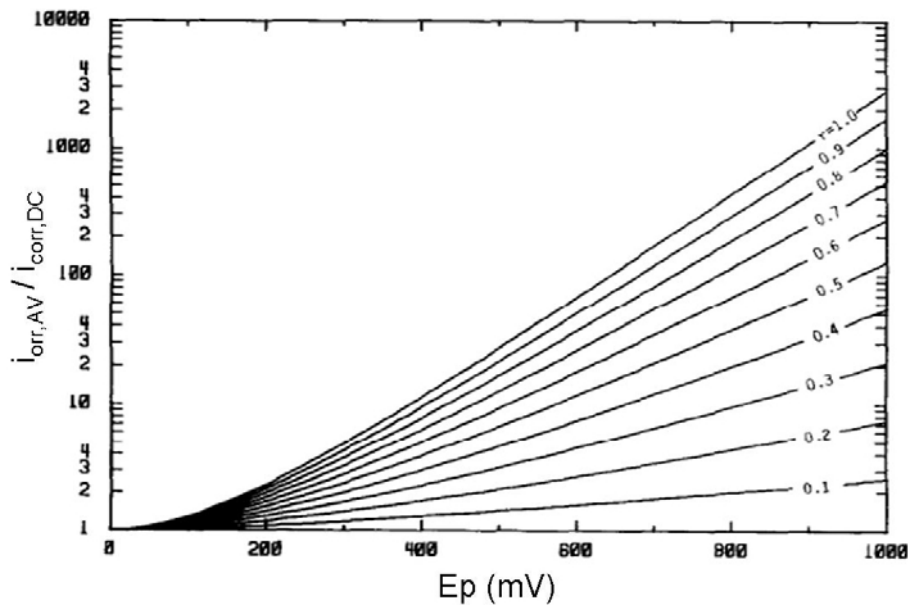


Figura 2.11 – Andamento della densità di corrente adimensionale con  $E_p$  se  $r \leq 1$  [46].

Gli stessi autori [61] hanno proposto una revisione del modello precedente (su cui è stato deciso di non soffermarsi), introducendo l'effetto della capacità di doppio strato e quindi la dipendenza dell'entità della corrosione indotta da CA dalla frequenza del segnale alternato; l'andamento della corrente di corrosione, in funzione del potenziale di picco, al variare di  $r$ , è analogo a quello descritto nel modello precedente.

Xiao et al. [62] hanno proposto un modello di corrosione indotta da CA considerando l'effetto di differenti parametri in riferimento al circuito di Figura 2.12: l'impedenza di polarizzazione ( $Z_p$ ), la capacità di doppio strato ( $C_{dl}$ ), la resistenza della soluzione elettrolitica ( $R_s$ ). Il modello è in accordo con quelli citati in precedenza in questo paragrafo (Figura 2.13a): la corrente di corrosione adimensionale aumenta all'aumentare del potenziale di picco ed è maggiore per rapporti tra le pendenze di Tafel crescenti.

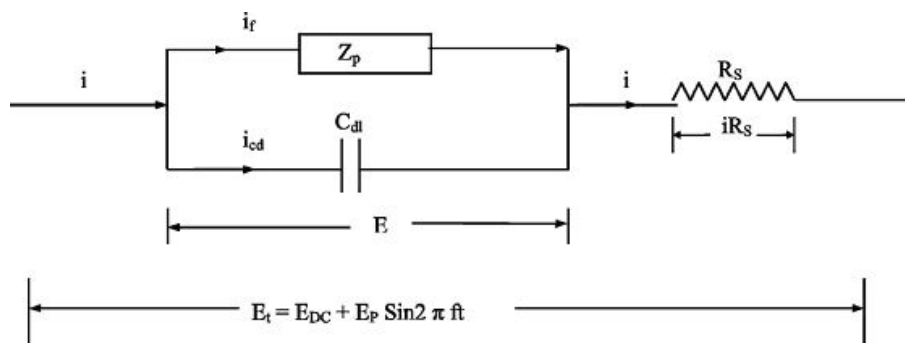
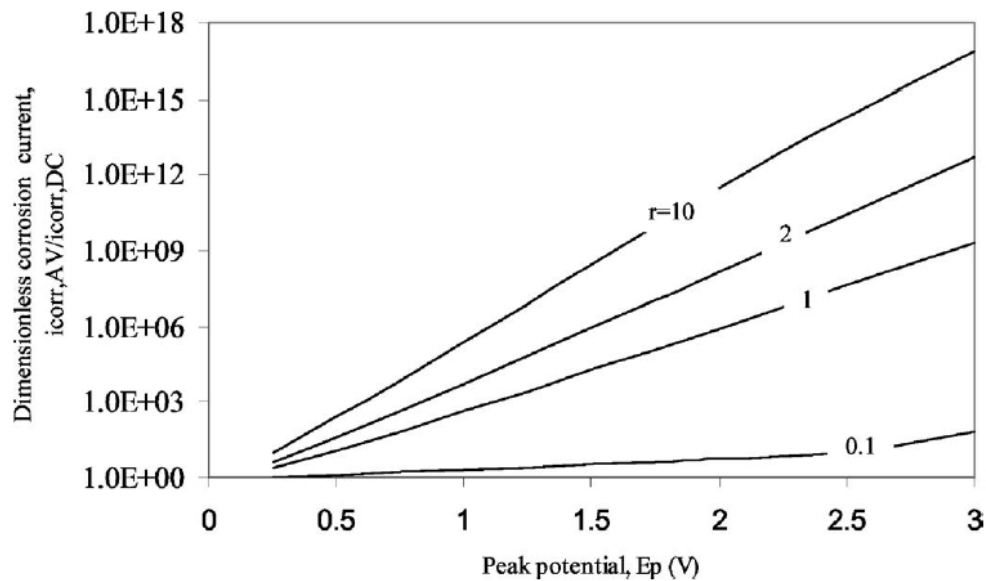
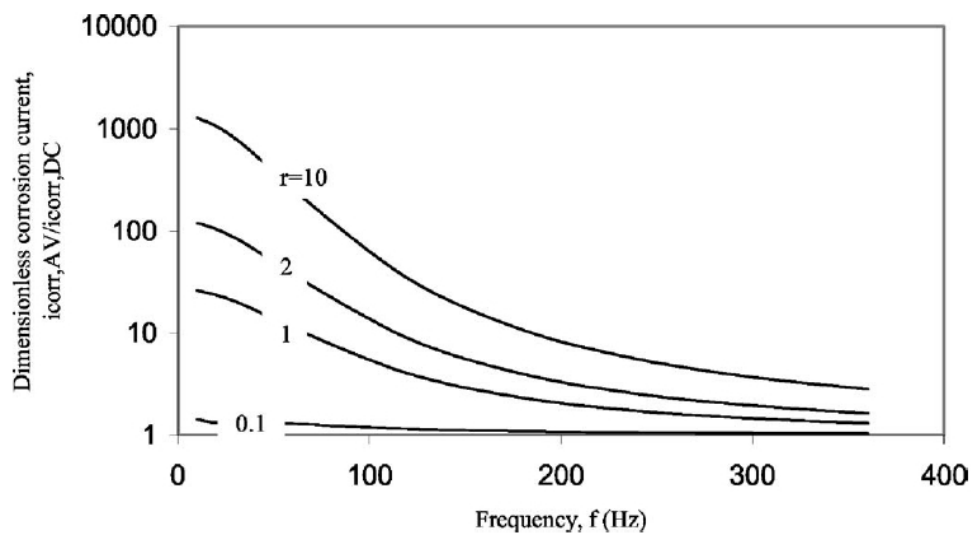


Figura 2.12 – Circuito equivalente proposto da Xiao et al. [62].



**Figura 2.13a** – Andamento della corrente di corrosione adimensionale con il potenziale di picco, per differenti rapporti delle pendenze di Tafel [62].



**Figura 2.13b** – Andamento della corrente di corrosione adimensionale con la frequenza, per differenti rapporti delle pendenze di Tafel [62].

Poiché sono considerati parametri dipendenti dalla frequenza della CA, il modello permette inoltre di calcolare come, all'aumento della frequenza, corrisponde una diminuzione della corrente di corrosione, in accordo con quanto esposto nel Paragrafo 1.5.6 (Figura 2.13b). Il modello non è però esaustivo perché considera che la corrosione da CA non dipende dal valore del potenziale di corrosione, ma ciò è in contrasto con quanto esposto nel Paragrafo 2.4.

## 2.6 EFFETTO DELLA CA SULLE SOVRATENSIONI

Alcuni autori attribuiscono l'aumento della velocità di corrosione in presenza di CA all'influenza che questa ha sulle sovratensioni elettrodiche (anodica e catodica). Goidanich et al. [37] hanno studiato l'influenza della CA sulle caratteristiche cinetiche di differenti metalli conducendo prove di polarizzazione galvanostatica in differenti ambienti.

La CA ha un effetto polarizzante sui metalli: infatti gli autori riportano che, in tutti casi, all'applicazione della CA corrisponde una iniziale diminuzione del potenziale del metallo verso valori più negativi di quello iniziale, seguita da una crescita fino a stabilizzazione: sia il tempo necessario a raggiungere un potenziale di stato stazionario che il valore finale del potenziale dipendono dalla coppia metallo-ambiente; quindi la direzione e l'entità dello *shift* di potenziale dipendono dal particolare sistema studiato.

La Tabella 2.1 riassume alcuni dei risultati ottenuti dagli autori: è riportato il caso dell'acciaio al carbonio in quattro differenti soluzioni e quello dello zinco e del rame ciascuno in soluzione dei propri ioni. I parametri riportati sono stati calcolati da regressione effettuata sui dati ottenuti dalle prove di polarizzazione galvanostatica (come esempio sono riportate le curve di polarizzazione dell'acciaio al carbonio in soluzione simulante il suolo e in  $FeSO_4$  1M rispettivamente in Figura 2.14a e 2.14b).

Da Tabella 2.1 è possibile notare come, in generale, l'applicazione della CA provoca una diminuzione delle sovratensioni e un aumento della densità di corrente di corrosione o di scambio ( $i_{corr}$  o  $i_0$ ) unitamente alla diminuzione del potenziale di corrosione o di equilibrio ( $E_{corr}$  o  $E_{eq}$ ). Il caso dell'acciaio al carbonio in soluzione simulante il suolo rappresenta l'unica eccezione perché il suo potenziale di corrosione aumenta rispetto al caso in cui la CA è assente. Si può notare inoltre come il valore della densità di CA applicata influenza l'entità delle variazioni dei parametri considerati: in generale un aumento significativo di densità di CA (da poche centinaia di  $A/m^2$  a  $1000 A/m^2$ ) provoca un netto aumento di  $i_{corr}$ . Nel caso dello zinco in soluzione 1M di  $ZnSO_4$ , gli autori riportano considerazioni qualitative perché non hanno potuto ricavare i parametri di interesse dalle curve di polarizzazione galvanostatica: all'aumentare della densità di CA è misurata una diminuzione delle sovratensioni. L'unica eccezione è rappresentata dal caso della prova in soluzione 1M di  $FeSO_4$  per il quale l'aumento di  $i_{corr}$  a densità di CA di  $1000 A/m^2$  non è evidente.

L'andamento delle pendenze di Tafel con la densità di CA è invece piuttosto articolato, tranne che nel caso dell'acciaio al carbonio in soluzione 1M di  $FeSO_4$  e del rame in

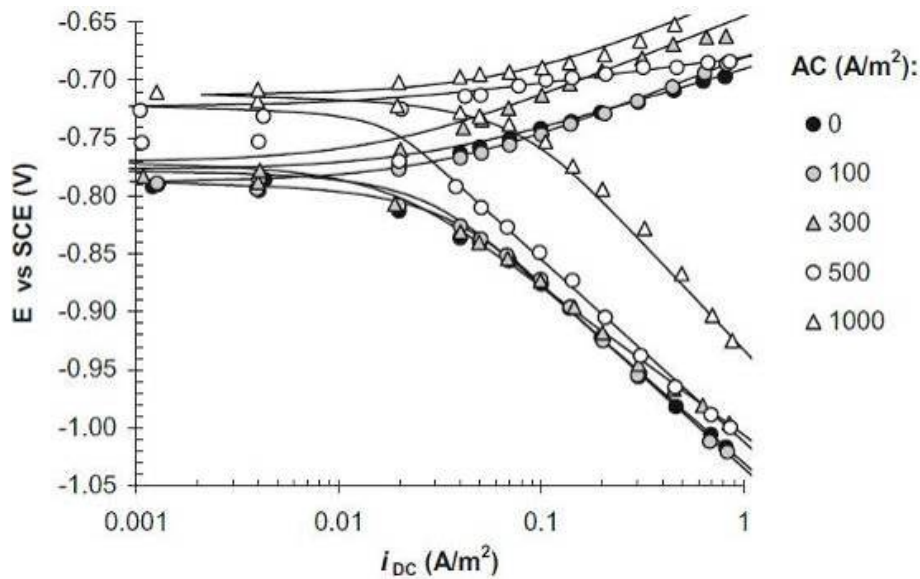


soluzione 1M di  $CuSO_4$ , per i quali l'aumento della densità di CA determina una diminuzione delle pendenze ( $\beta_a$  e  $\beta_c$ ).

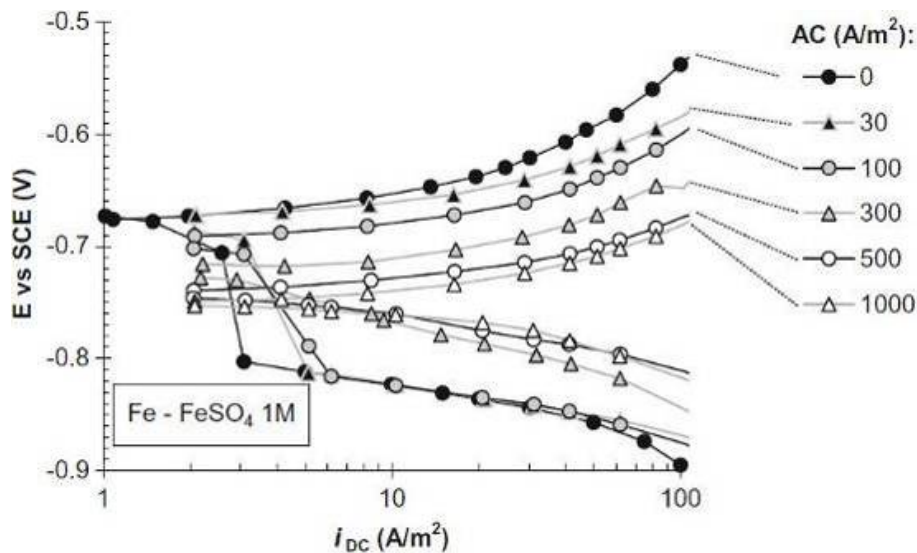
**Tabella 2.1** – Parametri cinetici calcolati da prove di polarizzazione galvanostatica [37].

Solution	AC (A/m <sup>2</sup> )	$\beta_a$ (mV/dec)	$\beta_c$ (mV/dec)	$i_{corr}$ or $i_0$ (mA/m <sup>2</sup> )	$E_{corr}$ or $E_{eq}$ (mV SCE)
<i>Carbon steel</i>					
35 g/L NaCl	0	66	167	11	-780
	30	85	177	140	-812
	100	50	169	65	-790
	300	50	132	160	-818
	500	45	132	120	-818
	1000	164	137	280	-843
4 g/L Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	0	63	123	36	-805
	30	55	120	39	-810
	100	64	124	82	-814
	300	65	129	110	-828
	500	66	131	190	-824
	1000	66	131	190	-824
Soil-simulating solution <sup>a</sup>	0	52	153	20	-791
	100	70	159	27	-791
	300	69	128	14	-782
	500	23	157	15	-765
	1000	74	185	64	-719
	1000	74	185	64	-719
1 M FeSO <sub>4</sub>	0	22		774	-681
	30	15		1100	-677
	100	16		1090	-696
	300	14	58	1887	-723
	500	15	17	1363	-743
	1000	12	11	1594	-750
<i>Zinc</i>					
1 M ZnSO <sub>4</sub>	0				-1030
	30				-1038
	100				-1045
	300				-1049
	500				-1050
	1000				-1052
<i>Copper</i>					
1 M CuSO <sub>4</sub>	0	4	28	338	73
	30	5	13	446	70.4
	100	2	6	618	72.8
	300	1	3	508	72.5
	500	2	3	712	72
	1000	1	2	941	72

<sup>a</sup> 1200 ppm SO<sub>4</sub><sup>2-</sup> (1.77 g/L Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) + 200 ppm Cl<sup>-</sup> (0.41 g/L CaCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O).



**Figura 2.14a** – Curve di polarizzazione galvanostatica dell'acciaio al carbonio in soluzione simulante suolo [37].



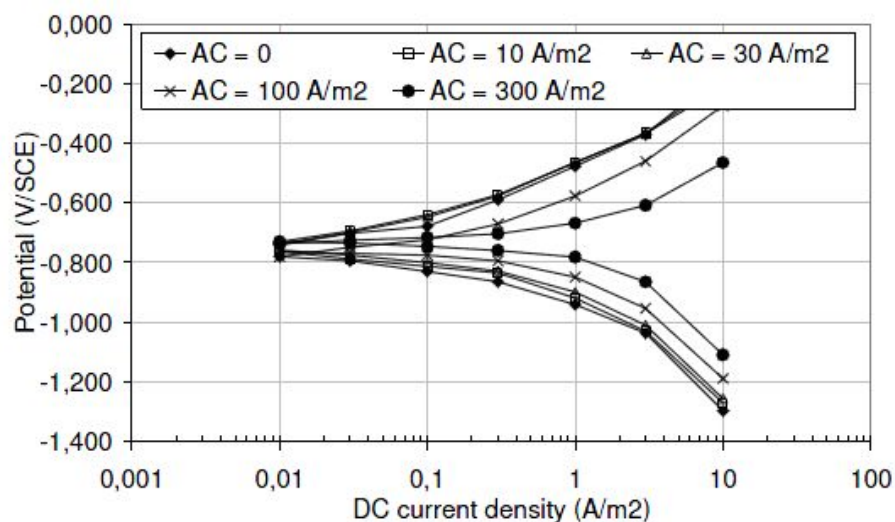
**Figura 2.14b** – Curve di polarizzazione galvanostatica dell'acciaio al carbonio in soluzione 1M di  $FeSO_4$  [37].

In base ai risultati ottenuti, gli autori concludono che la CA ha una forte influenza sui parametri cinetici e sul potenziale di corrosione poiché provoca la diminuzione delle sovratensioni e l'aumento della densità di corrente di scambio. Ciò potrebbe essere dovuto al fatto che la CA causa una variazione della composizione chimica del doppio strato capacitivo all'interfaccia metallo-ambiente: le conseguenze sono la variazione del potenziale di corrosione e la crescita di film costituiti da prodotti di corrosione sulla superficie metallica. Le variazioni alla interfaccia metallo-soluzione e l'alternanza di semicicli anodici e catodici (indotta dalla tensione alternata) porterebbe all'aumento della densità di corrente di corrosione.

Gli autori infine evidenziano alcune discrepanze tra i risultati sperimentali da loro ottenuti e le teorie basate sull'influenza dell'asimmetria delle rette di Tafel. Queste affermano che, se il rapporto tra la pendenza anodica e catodica è minore di 1, allora il potenziale di equilibrio del metallo assunto in presenza di CA è minore di quello in sua assenza (ciò è previsto ad esempio dal modello descritto nel Paragrafo 2.5). Questo comportamento però non è osservabile nel caso dell'acciaio al carbonio in soluzione simulante il suolo: infatti il rapporto delle pendenze di Tafel è minore di 1, ma il potenziale di equilibrio assunto dal metallo in presenza di CA è maggiore rispetto a quello in sua assenza. Inoltre, pur essendo verificato l'accordo qualitativo con i modelli per tutti gli altri casi, gli andamenti del potenziale sono comunque differenti da quelli previsti teoricamente. Infine, i modelli assumono che le pendenze di Tafel siano costanti ma, come si nota da Tabella 2.1, ciò non è vero sperimentalmente.

Gli autori concludono che è evidente come non esista ancora una proposta di modello in grado di spiegare in modo esaustivo il meccanismo di corrosione in presenza di CA e come questo sia un fenomeno complesso; sarebbe quindi auspicabile che vengano considerati più fattori, in modo da elaborare un modello basato su un meccanismo misto.

Nielsen et al. [57], nell'ambito di studi riguardanti il meccanismo di alcalinizzazione (Paragrafo 2.3), hanno anch'essi compiuto prove di polarizzazione: queste sono state condotte sull'acciaio al carbonio in sabbia silicea con soluzione simulante il suolo, in presenza di differenti livelli di CA e protetto catodicamente.



**Figura 2.15** – Curve di polarizzazione galvanostatica dell'acciaio al carbonio in sabbia silicea con soluzione simulante il suolo [57].

In Figura 2.15 sono riportate le curve di polarizzazione ottenute dall'autore: l'aumento della densità di CA causa un aumento della CC (con conseguente aumento della velocità di produzione di ioni  $OH$  quando in protezione catodica, secondo quanto già descritto nel Paragrafo 2.3). Si può notare come l'andamento di queste curve sia in accordo con quelle già riportate per l'acciaio al carbonio in soluzione simulante il suolo in Figura 2.14a.

# Metodologia sperimentale

Nel presente lavoro di tesi sono state effettuate prove sperimentali di laboratorio al fine di studiare la propagazione della corrosione da corrente alternata (CA) per l'acciaio al carbonio in protezione catodica con anodi galvanici in lega di magnesio. Parallelamente, sono state effettuate prove di corrosione in presenza di interferenza stazionaria a diversi valori del potenziale di protezione catodica del metallo e della densità di CA d'interferenza. In questo capitolo è discussa la metodologia sperimentale adottata.

### 3.1 PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE: PROVE SPERIMENTALI

Queste prove sono state condotte su provini d'acciaio al carbonio in protezione catodica (PC) con anodi galvanici in presenza di CA d'interferenza costante (interferenza stazionaria). Scopo della prova è individuare la legge di avanzamento del processo di corrosione da CA (*legge di propagazione della corrosione*) e l'effetto della CA sul consumo di anodi galvanici in lega di magnesio. Le prove sono state effettuate in sabbia umida simulante terreno.

La prova consiste nell'esporre provini d'acciaio al carbonio in protezione catodica a interferenza da CA per tempi differenti; è stato applicato un valore costante di densità di CA ( $240 \text{ A/m}^2$ ). Al termine d'ogni tempo d'esposizione, i provini e gli anodi sono stati estratti dalle celle per la valutazione dello stato di corrosione dell'acciaio e del consumo anodico. I dettagli sperimentali sono forniti in seguito.

#### 3.1.1 Materiali utilizzati

Sono stati utilizzati provini d'acciaio al carbonio per tubazioni di tipo API 5L X52 e anodi galvanici in lega di magnesio AZ 63. La composizione chimica dei materiali utilizzati è riportata nelle Tabelle 3.1a e 3.1b.

I provini d'acciaio al carbonio (detti *working*) sono dischetti ricavati da una barra di diametro pari a 1,4 cm mediante tranciatura. I dischetti hanno spessore di circa 0,3 cm.

Dopo rimozione delle bave di lavorazione e pulizia in acetone, ogni campione è stato collegato elettricamente a un cavo di rame isolato mediante saldatura a stagno sulla superficie posteriore del campione stesso. Solo una superficie del campione è stata esposta all'ambiente durante la prova (area esposta di 1,5 cm<sup>2</sup>) per simulare un difetto circolare nel rivestimento di una tubazione rivestita. Pertanto, è stato necessario isolare elettricamente le altre parti del metallo mediante inglobamento del campione in resina epossidica bi-componente. Il provino, provvisto di cavo elettrico, è stato posizionato all'interno di stampi di teflon in cui sono stati colati la resina e l'indurente (miscelati in rapporto di reticolazione 2:1 in peso). Dopo estrazione, solo la superficie metallica d'interesse è a contatto con l'ambiente esterno (Figura 3.1). La superficie di ogni campione è stata successivamente rifinita mediante passaggio alle carte abrasive (grado 120), al fine di ottenere per tutti i campioni lo stesso grado di rugosità superficiale.

**Tabella 3.1a** – Composizione chimica dei provini d'acciaio al carbonio.

Materiale	C (%w)	Mn (%w)	P (%w)	S (%w)
API 5L X52	< 0,31	< 1,35	< 0,030	< 0,030

**Tabella 3.1b** – Composizione chimica degli anodi in lega di magnesio.

Materiale	Cu (%w)	Fe (%w)	Al (%w)	Si (%w)	Zn (%w)	Mg (%w)
AZ 63	< 0,08	< 0,03	5-8	< 0,3	2,5-4,5	rimanenza



**Figura 3.1** – Provino d'acciaio al carbonio (*working*).

Gli anodi di magnesio sono stati utilizzati in cortocircuito con i provini di acciaio al carbonio, per applicare la protezione catodica dell'acciaio stesso. Gli anodi sono stati ricavati da barre a sezione cilindrica disponibili in commercio. Le caratteristiche

elettrochimiche della lega di magnesio utilizzata (a basso contenuto di manganese) sono state ricavate da letteratura [13] e sono riportate in Tabella 3.2.

**Tabella 3.2** – Caratteristiche elettrochimiche degli anodi in lega di magnesio.

<b>E (V CSE)</b>	<b>Capacità di corrente (Ah/kg)</b>	<b>Rendimento elettrico (%)</b>
-1,55	1100	50

Gli anodi sono stati dimensionati secondo la procedura descritta nel Paragrafo 1.1.8. I calcoli del dimensionamento sono riportati nel Paragrafo 3.1.2. La barra (diametro nominale di 2 cm) è stata tagliata della lunghezza calcolata ottenendo provini cilindrici. La superficie superiore di ogni provino è stata forata mediante trapano a colonna per consentire la rivettatura e il collegamento elettrico dell'anodo a un cavo isolato di rame mediante connettore capicorda. Il contatto elettrico è poi stato isolato con resina epossidica bi-componente, al fine di evitare effetti di accoppiamento galvanico. La resina è stata colata all'interno di una striscia di nastro adesivo applicata alla parte superiore del campione; dopo indurimento della resina, il nastro è stato rimosso (Figura 3.2).



**Figura 3.2** – Anodo di magnesio.

Dopo inglobamento in resina, i *working* e gli anodi sono stati sottoposti a una fase di pulitura per immersione in acetone per 30 secondi al fine di rimuovere tracce di contaminanti dai campioni. Dopo asciugatura con aria calda, è stato misurato il peso iniziale di ogni provino mediante una bilancia digitale (sensibilità = 0,1 mg). I campioni sono stati conservati in essiccatore fino all'utilizzo in cella per prevenirne l'ossidazione.

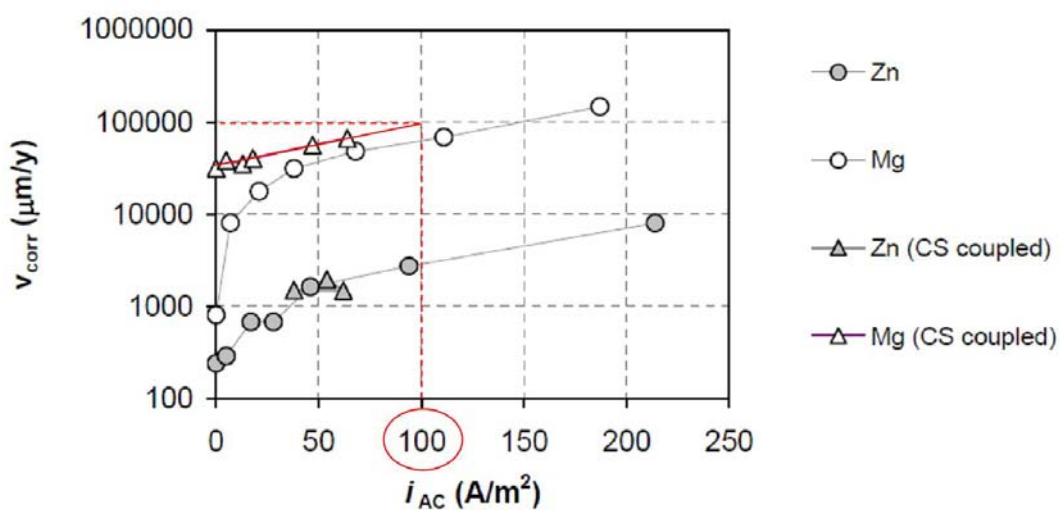
Tutti i provini (*working* e anodi) sono stati fotografati prima della prova. Il collegamento elettrico tra il provino e il cavo elettrico di rame è stato verificato mediante un multimetro

digitale.

### 3.1.2 Dimensionamento degli anodi galvanici

Gli anodi galvanici in lega di magnesio sono stati dimensionati seguendo la procedura descritta nel Paragrafo 1.1.8. Di seguito sono riportati i calcoli effettuati per il dimensionamento.

La superficie dell'acciaio da proteggere ( $S$ ) è stata considerata pari a  $1 \text{ cm}^2$  (la scelta di utilizzare *working* di area pari a  $1,5 \text{ cm}^2$  è stata compiuta per necessità sperimentale solo dopo la realizzazione degli anodi); secondo Eq. 1.13, per ottenere l'erogazione della densità di corrente voluta ( $i_{PC} = 0,2 \text{ A/m}^2$ ) la corrente totale di protezione  $I_{PC}$  deve essere pari a  $0,02 \text{ mA}$ . Da Eq. 1.14 è quindi possibile calcolare la massa anodica richiesta: il consumo pratico ( $C_a = 8 \text{ kg/Ay}$ ) è stato moltiplicato per un fattore correttivo che è necessario considerare in presenza di CA. Secondo Goidanich [63] infatti, il consumo del magnesio in presenza di CA aumenta rispetto al caso in cui la CA sia assente, come nel diagramma riportato in Figura 3.3.



**Figura 3.3** – Consumo del magnesio accoppiato con l'acciaio al carbonio in presenza di CA [63].

Nel diagramma è stata considerata la velocità di consumo del magnesio accoppiato galvanicamente con l'acciaio al carbonio, *Mg (CS coupled)*; inoltre è stato assunto che la velocità di consumo considerata cresca linearmente (in scala semilogaritmica) con la densità di CA: in base al diagramma di Figura 3.3, considerando una densità di CA pari a  $100 \text{ A/m}^2$  (aumentata nel corso della prova a  $240 \text{ A/m}^2$ , secondo le motivazioni riportate nel Paragrafo 3.1.6) il consumo anodico è maggiore di circa un ordine di grandezza rispetto



al caso in cui la CA sia assente. In senso conservativo, il fattore correttivo è stato posto pari a 100 (anche considerando l'eventualità di un aumento del livello di interferenza da CA nel corso della prova) e il consumo pratico in presenza di CA è pari a 800 kg/Ay. Imponendo un tempo di applicazione della PC pari ad 1 anno (in senso conservativo, è stato deciso di imporre un valore del tempo maggiore della durata prevista delle prove) la massa anodica richiesta è di 16 g.

È stato poi necessario definire le dimensioni geometriche dell'anodo: nell'ipotesi di utilizzare solamente un anodo, dividendo la massa richiesta per la densità del magnesio ( $1,74 \text{ g/cm}^3$ ) è stato ottenuto il minimo volume anodico richiesto ( $9,2 \text{ cm}^3$ ) da cui, essendo noto il diametro dell'anodo cilindrico (2 cm) è stata calcolata l'altezza minima dell'anodo (2,9 cm). È stato deciso di sovradimensionare l'anodo adottando un'altezza del cilindro di 4 cm a cui corrisponde una massa di 21,9 g, maggiore di quella richiesta.

Nota la geometria dell'anodo è stato possibile calcolare la resistenza totale ( $R$ ) secondo Eq. 1.10: utilizzando la formula di Mac Coy (Eq. 1.16) per calcolare  $R_a$  e assumendo una resistenza del circuito  $R_{cavi} = 200 \text{ } \Omega$  si ottiene  $R = 1385 \text{ } \Omega$ . In Eq. 1.16 è stata utilizzata un'area anodica  $A = 28,3 \text{ cm}^2$  (calcolata dalle dimensioni anodiche precedentemente scelte) e il valore della resistività elettrolitica,  $\rho$ , è stato assunto pari a  $200 \text{ } \Omega\text{m}$ : questo valore è stato imposto, per motivi operativi, prima della scelta dell'elettrolita da utilizzare in prova ed è stato sovrastimato (confrontare con Tabella 3.3).

Secondo Eq. 1.12, considerando un lavoro motore  $\Delta E = 800 \text{ mV}$  [13], è stata calcolata la corrente erogata dall'anodo, pari a 0,58 mA (corrispondente ad una densità di PC sul *working* di  $3867 \text{ mA/m}^2$ ): questo valore è maggiore di quello richiesto ( $I_{PC}$ ) ed è stato ritenuto accettabile.

Quindi l'anodo ha le seguenti dimensioni: diametro di 2 cm, altezza di 4 cm e una superficie esposta all'ambiente di prova di  $28,3 \text{ cm}^2$ .

### 3.1.3 Cella di prova

Le cella di prova utilizzata è un contenitore di plastica tronco-conico (altezza 8 cm, diametro superiore 8,5 cm, diametro inferiore 5,5 cm). In ogni cella sono stati collocati il *working* e l'anodo di magnesio, posizionandoli a una distanza di circa 2 cm tra loro.

La cella di prova è stata riempita con sabbia silicea compattata e resa satura con una soluzione elettrolitica la cui composizione è riportata nel Paragrafo 3.1.4. Per garantire stabilità durante tutto l'arco della prova, i due elettrodi sono stati fissati alla parete interna

del contenitore applicando una piccola quantità di colla adesiva tra il contenitore stesso e il cavo elettrico connesso al provino. La quantità di sabbia e acqua (elettrolita) è uguale in tutte le celle. La Figura 3.4a mostra una cella di prova: la cella è riempita con sabbia dalla quale emergono i due cavi elettrici di collegamento al *working* e all'anodo di magnesio. Ogni cella è stata rivestita con una pellicola trasparente (Figura 3.4b) per limitare l'evaporazione di acqua dalla cella dovuta al riscaldamento causato dalla circolazione della corrente tra gli elettrodi (effetto Joule).



Figura 3.4 – Cella di prova: a) vista laterale; b) vista superiore dopo applicazione della pellicola.

### 3.1.4 Soluzione di prova

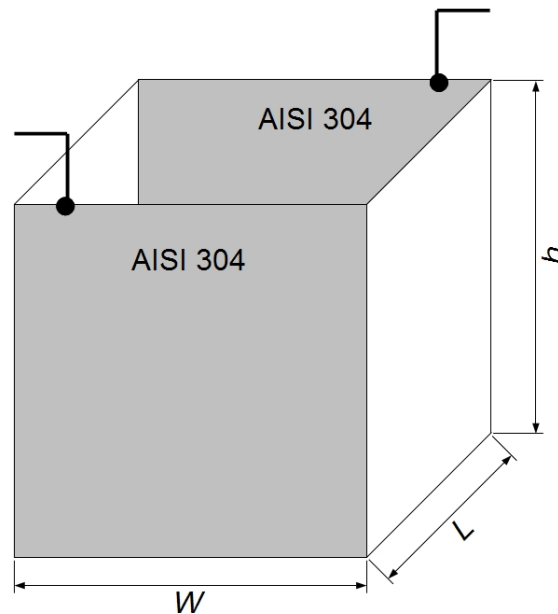
La soluzione elettrolitica utilizzata all'interno delle celle ha la seguente composizione:

- 200 mg/L di ioni cloruro (0,33 g/L di  $NaCl$ );
- 500 mg/L di ioni solfato (0,74 g/L di  $Na_2SO_4$ ).

Sono state effettuate misure di resistività elettrolitica e di pH; inoltre è stato misurato il contenuto di cloruri e solfati presenti nella sabbia.

#### Misura di resistività elettrolitica

La misura di resistività elettrica dell'elettrolita è stata effettuata in accordo alla normativa ASTM G187-05 [64], utilizzando il metodo a due elettrodi (*Two-Electrode Soil Box Method*). La conducibilità elettrica è di tipo ionico, non elettronico. L'apparato strumentale di misura è costituito da un contenitore prismatico di dimensioni note detto *soil box* (Figura 3.5) e da un conduttimetro *AMEL 160*.



**Figura 3.5** – Schema della *soil box* utilizzata per la misura della resistività elettrica.

La *soil box* è costituita da un contenitore aperto superiormente per rendere possibile l'inserimento del terreno di cui si vuole determinare la resistività elettrica. La base e due superfici laterali non consecutive sono in materiale isolante (pvc) mentre le restanti due superfici laterali opposte sono in acciaio inossidabile AISI 304. Le due superfici metalliche costituiscono i due elettrodi a cui vengono collegati i terminali del conduttimetro. Lo strumento impone una corrente costante e, misurando la caduta ohmica nella cella, restituisce il reciproco della resistenza ( $R$ ), ovvero la conduttanza  $G$ .

Dall'apertura superiore del contenitore si introduce un volume noto di sabbia secca (ottenuta per essiccamento in forno a 105 °C per 12 ore); l'area  $S$  degli elettrodi (ossia la parte di superficie metallica a contatto con la sabbia) è anch'essa nota. La *soil box* utilizzata ha dimensioni 10 x 10 x 10 cm. La conducibilità elettrolitica ( $k$ ) è data dalla seconda legge di Ohm:

$$(Eq. 3.1) \quad k = \frac{G \cdot L}{W \cdot h} \left[ \frac{S}{cm} \right]$$

Quindi la resistività  $\rho$  è pari a:

$$(Eq. 3.2) \quad \rho = \frac{1}{k} = \frac{W \cdot h}{G \cdot L} \left[ \Omega \cdot cm \right]$$

La procedura pratica seguita è la seguente: è stata ripetutamente aggiunta alla sabbia una quantità nota della soluzione di prova fino a completa saturazione della sabbia all'interno della *soil box*. Dopo ogni aggiunta, è stata misurata la conduttanza  $G$  fino al valore corrispondente alla condizione di saturazione.

La prova è stata effettuata su due tipologie di elettrolita:

- sabbia e acqua distillata (*Sabbia + H<sub>2</sub>O*), per misurare il contributo alla conducibilità elettrolitica delle specie ioniche presenti nella sabbia;
- sabbia e soluzione di prova (*Sabbia + Soluzione*).

I valori di conducibilità e resistività elettrolitica nella condizione di saturazione sono riportati in Tabella 3.3.

**Tabella 3.3** – Conducibilità e resistività dell'elettrolita.

<b>Elettrolita</b>	<b><math>k</math> (mS/cm)</b>	<b><math>\rho</math> (<math>\Omega\cdot m</math>)</b>
<i>Sabbia + H<sub>2</sub>O</i>	0,34	29,4
<i>Sabbia + Soluzione</i>	0,79	12,7

#### Misura di pH

È stato misurato il pH di una sospensione acquosa costituita da un quantitativo noto di sabbia secca (5 g) e da 0,05 L di acqua distillata o della soluzione di prova. La sospensione è stata mantenuta in agitazione mediante un agitatore magnetico per 12 ore, al termine delle quali è stato misurato il pH mediante un elettrodo digitale. Sono state preparate quattro soluzioni, due con acqua distillata e due con la soluzione utilizzata nella prova, per garantire ripetibilità della misura. La Tabella 3.4 riporta le misure di pH dell'elettrolita.

**Tabella 3.4** – pH dell'elettrolita.

<b>Elettrolita</b>	<b>pH (campione 1)</b>	<b>pH (campione 2)</b>
<i>Sabbia + H<sub>2</sub>O</i>	7,0	7,2
<i>Sabbia + Soluzione</i>	6,8	7,1

#### Misura del contenuto di cloruri e solfati della sabbia

La soluzione preparata per la misura del pH è stata utilizzata anche per la misura del contenuto dei cloruri disciolti mediante titolazione potenziometrica. La quantità di solfati presenti nella sabbia è stata misurata utilizzando due campioni di sabbia. La Tabella 3.5 riporta i valori di concentrazione di cloruri e solfati.

**Tabella 3.5** – Concentrazione di cloruri e solfati nell'elettrolita.

Elettrolita	Campione	% Cl vs. terreno
Sabbia + H <sub>2</sub> O	1	0,009
	2	0,008
Sabbia + Soluzione	1	0,209
	2	0,208
	Campione	% SO <sub>4</sub> <sup>2-</sup> vs. terreno
Sabbia	Campione 1	0,0204
	Campione 2	0,0457

### 3.1.5 Circuito elettrico

Le celle sono state suddivise in cinque serie come riportato in Tabella 3.6.

**Tabella 3.6** – Organizzazione delle celle in 5 serie e durata della prova per ciascuna serie.

Serie	N° di celle	Tempo di prova (mesi)
A	8 (da A1 a A8)	1
B	8 (da B1 a B8)	1
C	7 (da C1 a C7)	2
D	7 (da D1 a D7)	3
E	7 (da E1 a E7)	4

Le serie dalla B alla E sono state sottoposte a tempi di prova differenti (da 1 a 4 mesi) con l'obiettivo di ottenere informazioni sulla propagazione della corrosione da CA dei campioni di acciaio e degli anodi di magnesio; la Serie A è stata invece preparata con lo scopo principale di effettuare misure di monitoraggio.

Ogni serie di celle è stata connessa ad un variatore di corrente alternata (*variac*) collegato alla rete elettrica (220 V, 50 Hz): lo schema del circuito così ottenuto è rappresentato in Figura 3.6a mentre in Figura 3.6b sono rappresentati due circuiti montati.

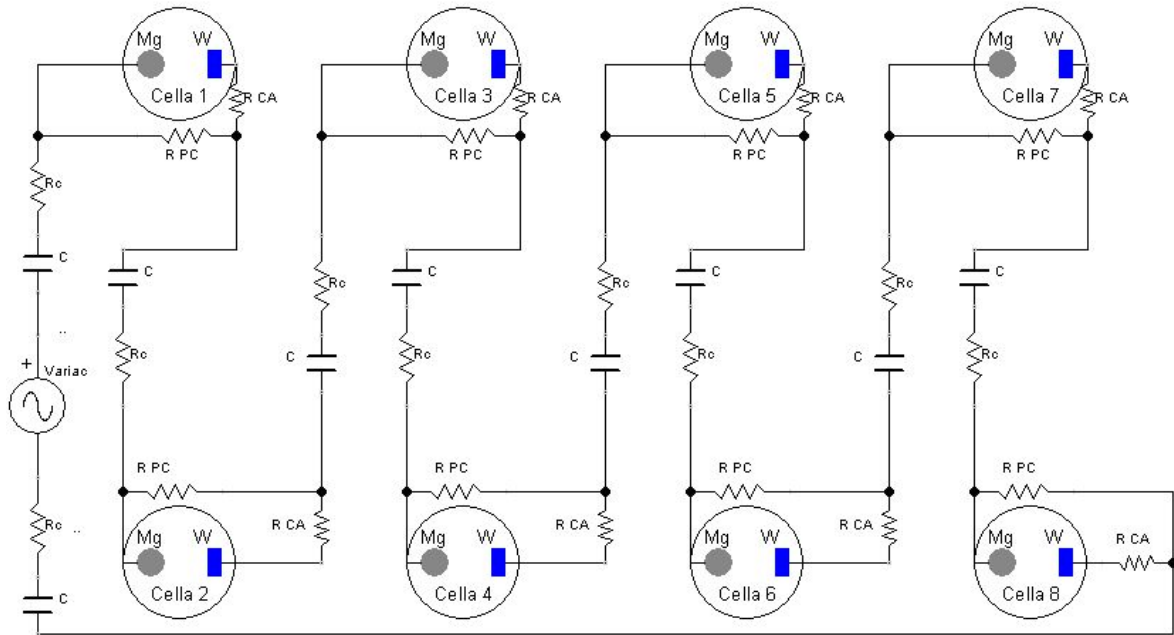


Figura 3.6a – Schema del circuito ottenuto connettendo una serie di celle al *variac*.

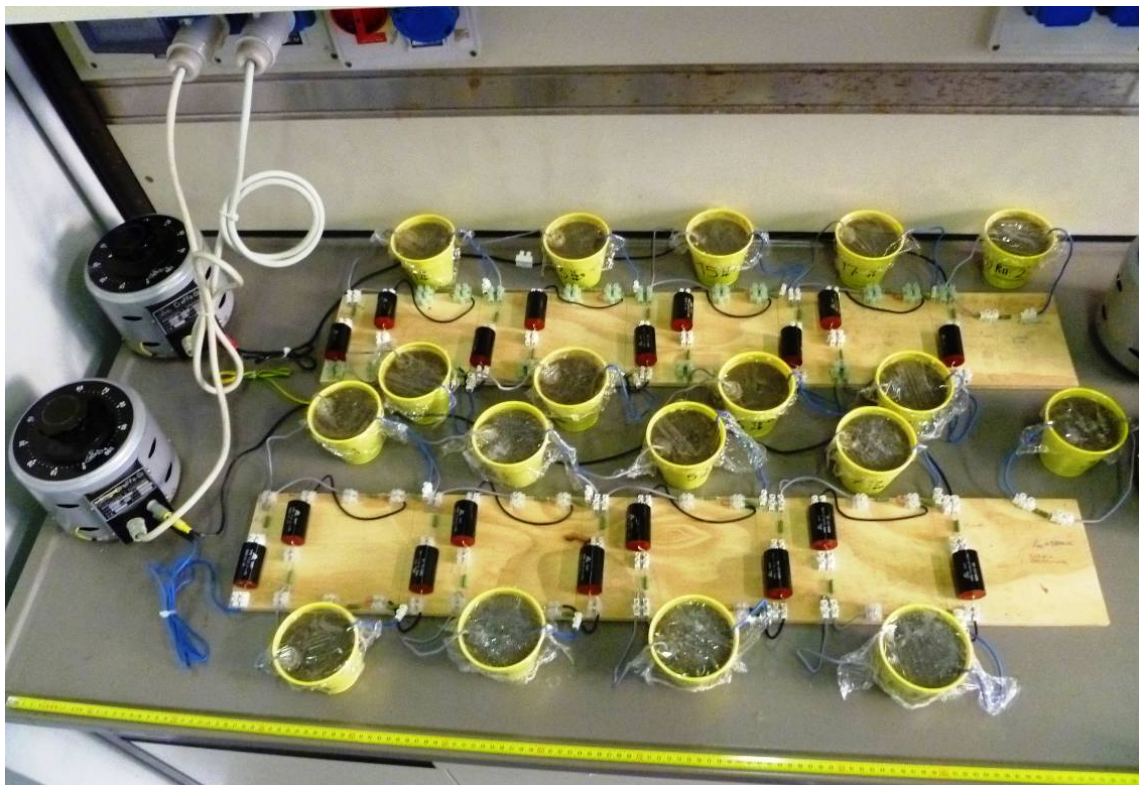


Figura 3.6b – Immagine di due serie di celle connesse ciascuna ad un *variac*.

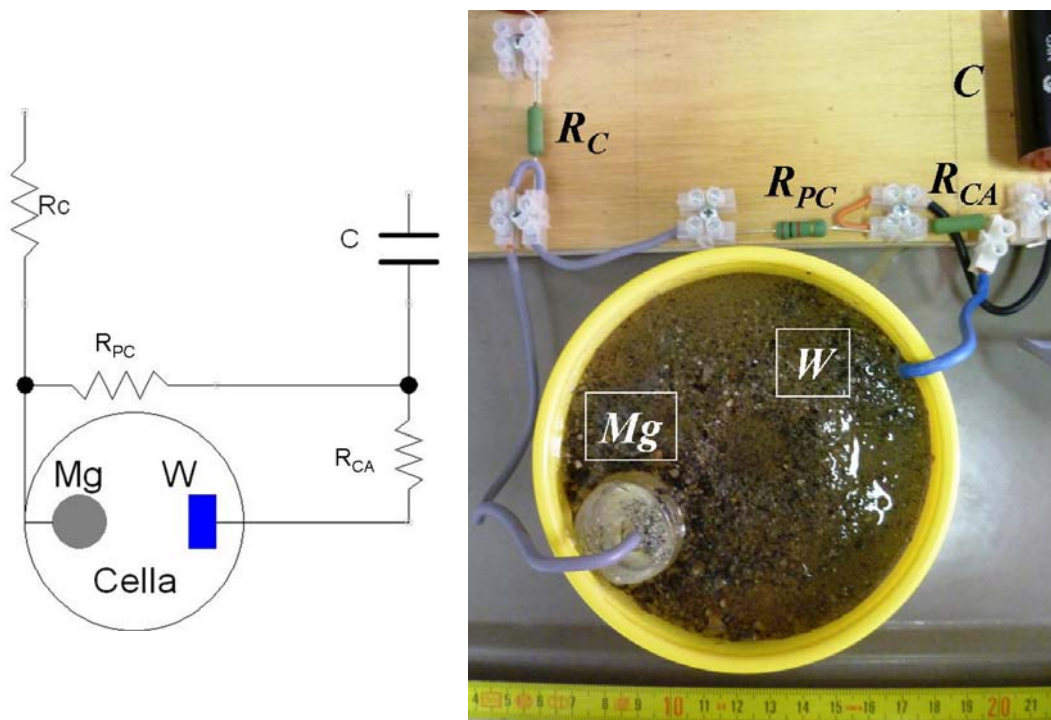
Ogni circuito è stato assemblato collegando in serie le celle: ad ogni cella è associato un sistema elettrico come quello rappresentato in Figura 3.7. Gli elementi elettrici del sistema e la loro funzione sono i seguenti:

- resistore  $R_{PC}$  (1000  $\Omega$ ) inserito nel ramo che connette il *working* ( $W$ ) e l'anodo

(Mg) realizzando l'accoppiamento galvanico: lo shunt permette di misurare la caduta di tensione associata al passaggio di corrente di protezione catodica;

- resistore  $R_{CA}$  ( $10\ \Omega$ ) inserito nel ramo uscente dal *working*: lo shunt permette di misurare la caduta di tensione associata al passaggio della CA d'interferenza;
- condensatore  $C$  (capacità di  $10\ \mu\text{F}$  e tensione continua massima di  $630\ \text{V}$ ): impedisce il passaggio della corrente continua di protezione da una cella alla successiva ma permette il passaggio della CA interferente nella serie di celle;
- resistore  $R_C$  ( $10\ \Omega$ ) inserito tra una cella e la precedente con una funzione di controllo: permette di misurare la caduta di tensione alternata verificando la continuità elettrica della serie; misurando la caduta di tensione continua è invece possibile verificare che la corrente di PC rimanga confinata all'interno della cella.

Come illustrato in Figura 3.6a, sono stati inseriti due shunt di controllo ( $R_C$ ) da  $10\ \Omega$  anche in entrata e in uscita dal *variac* per misurare la caduta ohmica associata al segnale alternato in ingresso e in uscita dalla serie di celle.



**Figura 3.7** – Diagramma elettrico e fotografia del sistema elettrico associato ad ogni cella.

La scelta dei valori delle resistenze è il risultato di un compromesso tra due esigenze: favorire il passaggio di CA tra l'anodo e il *working* (utilizzando  $R_{PC}$  elevate) e massimizzare il livello di CA che il *variac* potesse alimentare (evitando che la resistenza totale della serie fosse eccessiva). Sono state condotte prove empiriche utilizzando

resistenze di valore differente e i valori di resistenza riportati rappresentano la soluzione finale.

Il collegamento in serie delle celle al *variac* è stato scelto perché permette che tutti i *working* siano interferiti dalla stessa CA ( $i_{CA}$ ). Ad ogni serie è stata associata una cella di riferimento il cui *working* è stato posto in condizioni di sola protezione catodica mediante accoppiamento galvanico con un anodo di magnesio (uguale a quelli descritti nei Paragrafi 3.1.1 e 3.1.2). L'anodo e il *working* sono stati connessi mediante uno shunt (1000  $\Omega$ ) che permette di misurare la caduta ohmica associata al passaggio della corrente continua di PC.

### 3.1.6 Condizioni di prova

Tutte le celle (sia quelle interferite da CA che quelle di riferimento in sola protezione catodica) sono caratterizzate dallo stesso ambiente di prova: sabbia saturata con soluzione simulante terreno (Figura 3.4). Nonostante l'utilizzo di una pellicola trasparente (Paragrafo 3.1.3), l'evaporazione non è mai stata annullata totalmente: ogni volta che il livello della soluzione è apparso visibilmente minore rispetto alla condizione iniziale, si è proceduto al rabbocco con acqua distillata, in modo da non cambiare la concentrazione dei sali disciolti. Le condizioni di prova sono riportate in Tabella 3.7.

**Tabella 3.7** – Condizioni di interferenza stazionaria delle celle di ogni serie.

Serie	$i_{CA}$ (A/m <sup>2</sup> )	Tempo di prova (mesi)
A	100	1
B	240	1
C	240	2
D	240	3
E	240	4

Come già esposto, la *Serie A* è stata preparata con lo scopo principale di compiere misure di monitoraggio; i *working* di questa serie sono stati estratti dopo un mese di prova per verificare se la densità di CA interferente ( $i_{CA} = 100$  A/m<sup>2</sup>) fosse sufficiente a causare attacchi di corrosione rilevabili: ciò non si è verificato ed è apparso opportuno imporre un valore di  $i_{CA}$  maggiore ai *working* delle serie *B*, *C*, *D*, *E* per accelerare il fenomeno studiato. È stato scelto un valore di  $i_{CA}$  pari a 240 A/m<sup>2</sup>; il motivo della scelta di questo valore sarà discusso nel Paragrafo 5.5.1.



### 3.1.7 Monitoraggio del potenziale e delle correnti

Il monitoraggio del potenziale è stato così effettuato: dopo la misura del potenziale di corrosione libera dell'acciaio al carbonio e del magnesio (prima di applicare la PC e di alimentare la CA), è stato misurato il potenziale di protezione catodica ( $E_{PC}$ ) in assenza di CA (per 8 giorni, tempo durante il quale è stata raggiunta una condizione di stabilità).  $E_{PC}$  è poi stato monitorato durante il periodo di interferenza da CA (almeno due volte a settimana). Tutte le misure di potenziale sono state compiute con un voltmetro ad alta impedenza rispetto ad un elettrodo di riferimento CSE ( $Cu/CuSO_4^{2-}$  saturo, +318 mV SHE) connesso al polo negativo dello strumento (lo schema è rappresentato in Figura 3.8).

I tempi di prova in Tabella 3.6 e in Tabella 3.7 sono quelli in presenza di CA interferente, ovvero dopo avere applicato la CA (considerando  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  per le celle da B a E).

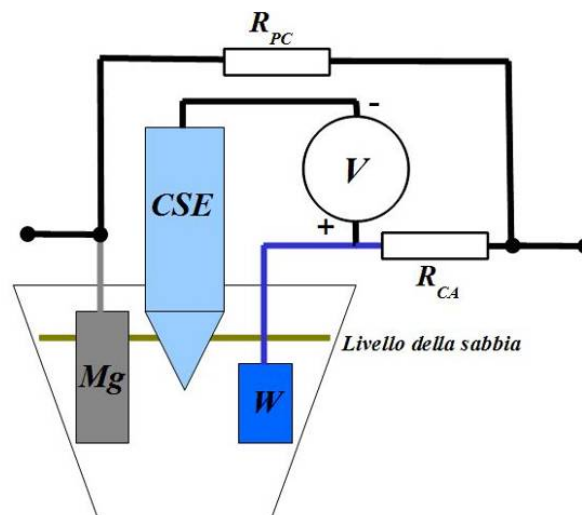


Figura 3.8 – Schema della misura del potenziale di protezione catodica.

Il monitoraggio delle correnti (alternata e continua) è stato effettuato indirettamente, misurando con un voltmetro la caduta di tensione (continua o alternata) ai capi di resistori caratterizzati da resistenza di valore noto, descritti nel Paragrafo 3.1.5. Di seguito sono riportate le cadute di tensione misurate:

- caduta di tensione alternata su  $R_C$  per calcolare il valore di CA totale circolante ed eventualmente correggerlo (mediante regolazione del *variac*) per mantenerlo costante durante il periodo di prova;
- caduta di tensione continua su  $R_{PC}$  per calcolare la densità di corrente di protezione catodica;
- caduta di tensione alternata su  $R_{CA}$  per calcolare la densità di corrente alternata interferente il *working* e l'anodo.

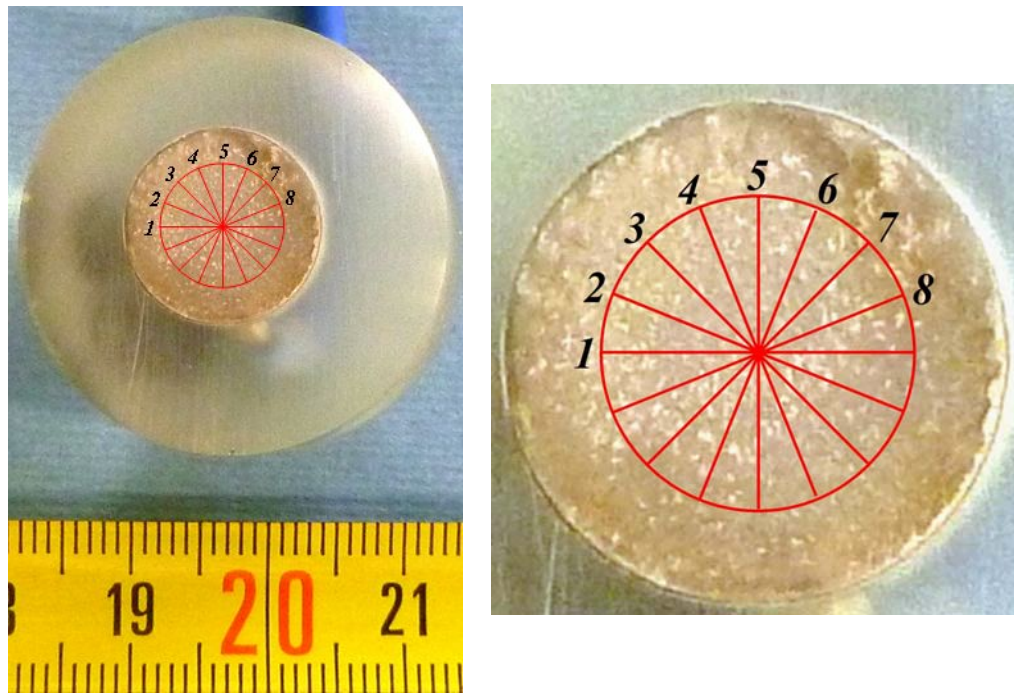
### 3.1.8 Misure di corrosione compiute sui *working*

Le misure di corrosione sono state compiute dopo avere estratto i *working* dalle celle di prova ed avere seguito la procedura seguente:

- pulizia del *working* con un flusso d'acqua distillata per rimuovere sabbia e prodotti non aderenti;
- decapaggio in accordo alla normativa ASTM G1-03 (procedura C.3.5) [65]; è stata utilizzata una soluzione acquosa acida (500 mL di *HCl* e 3,5 g di *esametilentetrammina* per 1000 mL di soluzione). L'*esametilentetrammina* è un inibitore di corrosione necessario per evitare l'attacco corrosivo dell'acciaio da parte della soluzione acida. La durata del decapaggio è stata di 10 minuti, in bagno d'acqua a ultrasuoni, termostato a 20 °C;
- risciacqui multipli in bagno d'acqua distillata per assicurare la completa rimozione dell'acido (è stato effettuato un controllo misurando il pH dell'ultimo bagno di acqua per verificarne la neutralità, indice di avvenuta rimozione dell'acido);
- lavaggio in acetone (immersione del blocco di resina e lavaggio della quasi totalità del cavo), della durata di circa 30 s con lo scopo di rimuovere le tracce di acqua;
- asciugatura per 1 minuto con flusso d'aria calda per forzare l'evaporazione dell'acetone;
- eventuale ripetizione del ciclo di decapaggio fino alla completa rimozione di tracce di prodotti di corrosione.

#### 3.1.8.1 Profondità di penetrazione

È stata compiuta la misura della profondità degli attacchi di corrosione, essendo la corrosione da CA di tipo localizzato (come esposto nel Paragrafo 1.6). La misura della profondità degli attacchi è avvenuta utilizzando un profilometro laser (*UBM Microfocus*, escursione della lente di  $\pm 500 \mu\text{m}$  e risoluzione di  $0,01 \mu\text{m}$ ) mediante scansione della superficie metallica del *working* secondo il seguente schema: scansione su 8 diametri per un tratto di 9 mm (Figura 3.9). A causa di limiti sperimentali non è stato possibile scansionare tutta l'area superficiale del campione né comprendere anche il bordo.



**Figura 3.9** – Schema della modalità di scansione utilizzata nelle misure profilometriche.

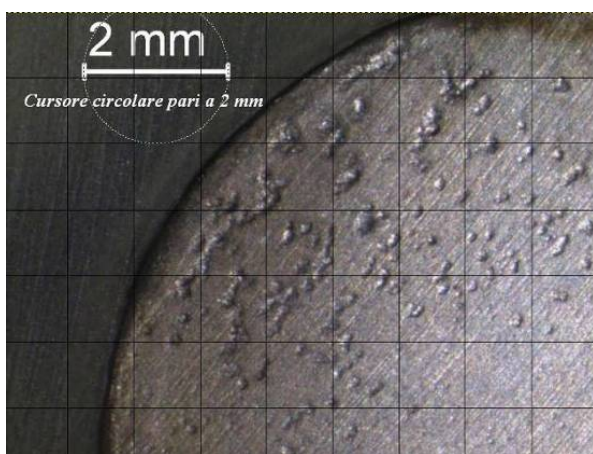
### 3.1.8.2 Numero di attacchi localizzati

I *working* sono stati osservati allo stereoscopio (*Wild 6X-50X*) dotato di fotocamera digitale *Leica DFC 290*. Le fotografie ottenute a ingrandimento 6X (nel caso di particolari visibili chiaramente solo a ingrandimenti maggiori sono state effettuate fotografie anche a 12X, 25X e 50X) hanno permesso di contare gli attacchi di corrosione.

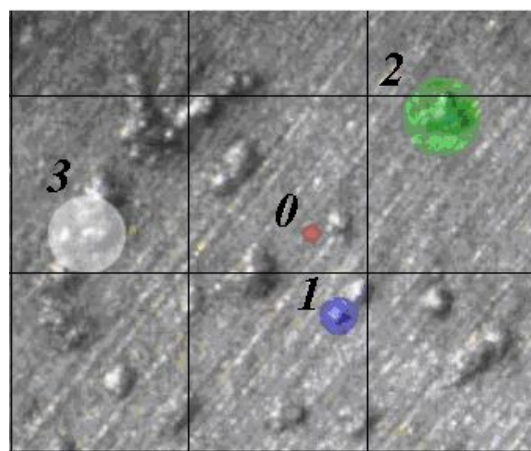
La procedura seguita per ogni fotografia a ingrandimento 6X è la seguente: utilizzando il software *Microsoft Office Picture Manager* ogni fotografia è stata suddivisa in quattro quadranti (dimensione di 1024 x 768 pixel) ottenendo 4 immagini; ogni immagine è stata ottimizzata regolandone il contrasto e la luminosità per rendere visibile il maggior numero di attacchi. Utilizzando un software di editing grafico (*GIMP 2.6*) sono stati contati gli attacchi di corrosione suddividendoli in 3 classi di dimensione: il software infatti permette di impostare la dimensione del diametro di un puntatore circolare, nota la lunghezza del marker presente sulla fotografia ottenuta allo stereoscopio (Figura 3.10a). Sono stati scelti tre valori di diametro del puntatore (100  $\mu\text{m}$ , 200  $\mu\text{m}$  e 400  $\mu\text{m}$ ): se il perimetro di un attacco è completamente inscritto nella circonferenza del puntatore, allora la sua dimensione massima ( $d$ ) è minore del diametro del puntatore stesso. Tutti gli attacchi caratterizzati da  $d < 100 \mu\text{m}$  non sono stati contati: infatti le dimensioni di questi attacchi sono eccessivamente piccole per eseguire una conta affidabile. Gli attacchi sono perciò stati suddivisi in tre classi di dimensione:

- $100 \mu\text{m} < d < 200 \mu\text{m}$ ;
- $200 \mu\text{m} < d < 400 \mu\text{m}$ ;
- $d > 400 \mu\text{m}$ .

I puntatori utilizzati sono rappresentati in Figura 3.10b e gli attacchi iscritti sono numerati in ordine di dimensione crescente da 0 (non rientrante in nessuna classe dimensionale) a 3. La sovrapposizione di una griglia che divide l'immagine in aree quadrate, di dimensione opportuna per ogni immagine analizzata, ha permesso di individuare gli attacchi area dopo area in modo sistematico.



**Figura 3.10a** – Diametro del puntatore impostato pari alla dimensione del marker (2 mm).



**Figura 3.10b** – Puntatori corrispondenti ai diametri limite delle tre classi dimensionali.

Gli attacchi localizzati sono stati distinti come *centrali (di bulk)* o *di bordo*. Per attacco *centrale* è inteso ogni attacco localizzato il cui perimetro sia completamente compreso nella superficie metallica; attacco *di bordo* denota gli attacchi la cui area è parzialmente delimitata dalla resina.

Le fotografie ottenute allo stereoscopio hanno consentito inoltre di ottenere informazioni riguardanti la morfologia di corrosione.

### 3.1.9 Misure di perdita di massa anodica

Le misure di perdita di massa anodica sono state compiute dopo avere estratto gli anodi galvanici dalle celle di prova ed averli sottoposti alla procedura seguente:

- pulitura dell'anodo con flusso di acqua distillata per rimuovere la sabbia e i prodotti non aderenti;
- lavaggio in acqua distillata con l'ausilio di uno spazzolino: l'azione meccanica permette di rimuovere le incrostazioni e i prodotti di corrosione aderenti al magnesio;

- asciugatura con aria calda per 1-2 minuti per forzare l'evaporazione dell'acqua;
- misura di massa con una bilancia digitale (sensibilità = 0,1 mg).

### 3.1.10 Diffrazione di raggi X

Sono state effettuate analisi di diffrazione di raggi X dei prodotti di corrosione e della scaglia formata sulla superficie dei *working* durante il periodo di prova. Tuttavia, essendo la quantità dei prodotti spesso esigua, l'analisi è stata compiuta anche unendo i prodotti rimossi da più provini sottoposti alle stesse condizioni di prova (provenienti dalla stessa serie).

### 3.1.11 Misure di pH

Al termine del periodo di prova, per ciascuna serie (tranne la *Serie A*) i campioni sono stati estratti dalle rispettive celle e sono state compiute misure di pH per verificare l'eventuale alcalinizzazione dovuta all'applicazione della protezione catodica (Eq. 1.5b e 1.5c) in differenti parti della cella. Le misure sono state compiute entro pochi minuti dall'estrazione dei campioni in tre diverse posizioni:

- al centro della cella;
- a contatto con la superficie dell'anodo di magnesio rivolta verso il *working*;
- a contatto con la superficie del provino di acciaio.

Le misure sono state compiute con cartina tornasole, immergendola nella soluzione o appoggiandola alla superficie dei campioni: i risultati non sono quindi caratterizzati da elevata precisione, ma possono fornire indicazioni utili sull'eventuale alcalinizzazione dell'ambiente (la ripetibilità della misura è garantita dal fatto che è stata effettuata per tutte le celle di ogni serie).

### 3.1.12 Fotografie macroscopiche

I *working* sono stati fotografati con una macchina fotografica digitale prima e dopo l'operazione di decapaggio. Lo scopo è stato quello di confrontare qualitativamente lo stato di corrosione dei campioni a tempi di estrazione crescenti.

Anche gli anodi sono stati fotografati dopo la fase di pulitura. Le fotografie scattate agli anodi non decapati sono state compiute solo sui campioni della *Serie A* per mostrare i prodotti aderenti alla superficie, rappresentativi di quelli cresciuti sugli anodi di tutte le altre serie, per le quali, inoltre, le incrostazioni non avrebbero permesso di visualizzare

chiaramente il consumo dell'anodo.

### 3.2 PROVE POTENZIOSTATICHE

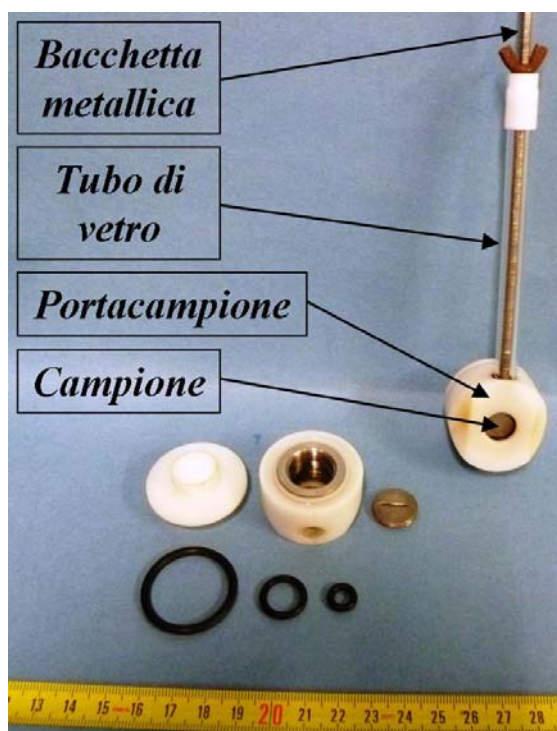
Queste prove sono state condotte su provini di acciaio al carbonio mantenuto, mediante polarizzazione catodica, a due differenti valori di potenziale di protezione in soluzione simulante il suolo. Sono inoltre state sovrapposte densità di CA tali da ottenere differenti valori del rapporto tra la densità di CA e la densità di CC di protezione catodica. Lo scopo principale della prova è valutare il rischio di corrosione da CA sulla base di misure di perdita di massa del metallo sottoposto ad interferenza. I dati sono stati integrati con i risultati di laboratorio ottenuti in precedenti lavori di tesi.

#### 3.2.1 Materiali utilizzati

I materiali utilizzati sono due: l'acciaio al carbonio, per realizzare i campioni (*working*) da sottoporre a protezione catodica e a interferenza da CA; il titanio attivato (*Ti-MMO*), per realizzare i contro elettrodi insolubili eroganti la CA interferente e la CC (necessaria per realizzare condizioni di PC con sistema a corrente impressa). Sono stati impiegati *working* circolari (diametro di 1,4 cm) di acciaio API 5L X52 la cui composizione è riportata in Tabella 3.1a. La superficie dei provini è stata rifinita alle carte abrasive (grado 120) per rimuovere le bave ed eventuali ossidi. Dopo immersione in acetone (per circa 30 s) per rimuovere tracce d'acqua ed eventuali contaminanti, è seguita l'asciugatura con aria calda (circa 90 s) per provocare la completa evaporazione del solvente. Infine, sono state effettuate misure di massa con una bilancia (sensibilità = 0,1 mg). I campioni sono stati conservati in essiccatore fino all'utilizzo per prevenirne l'ossidazione.

I provini sono poi stati inseriti in appositi portacampione che permettono di mantenere esposta all'ambiente una superficie circolare di 1 cm<sup>2</sup>. Il portacampione montato e le parti che lo compongono sono rappresentate in Figura 3.11. Il campione di acciaio è stato inserito, dall'apertura superiore, nella cavità cilindrica di teflon del portacampione, appoggiandolo all'*o-ring* che, sul fondo del portacampione, delimita l'area circolare che deve essere esposta all'ambiente di prova; la parete interna della cavità è filettata e un disco metallico può esservi avvitato per forzare il contatto tra la superficie del campione e l'*o-ring*, assicurando la tenuta stagna di quest'ultimo. L'apertura superiore del portacampione è quindi chiusa con un tappo a tenuta stagna. Una bacchetta metallica filettata scoperta è avvitata in un apposito foro laterale del portacampione e assicura il contatto elettrico con il

provino per poterlo collegare al circuito esterno. Per evitare che la bacchetta entri in contatto con l'ambiente di prova, essa è isolata all'interno di un tubo di vetro: questo, a contatto indiretto con il portacampione mediante un *o-ring*, è stretto sul portacampione stesso mediante un sistema a vite, assicurando così la tenuta stagna. Prima dell'utilizzo è stata verificata la conducibilità elettrica tra il disco di acciaio e la bacchetta metallica.



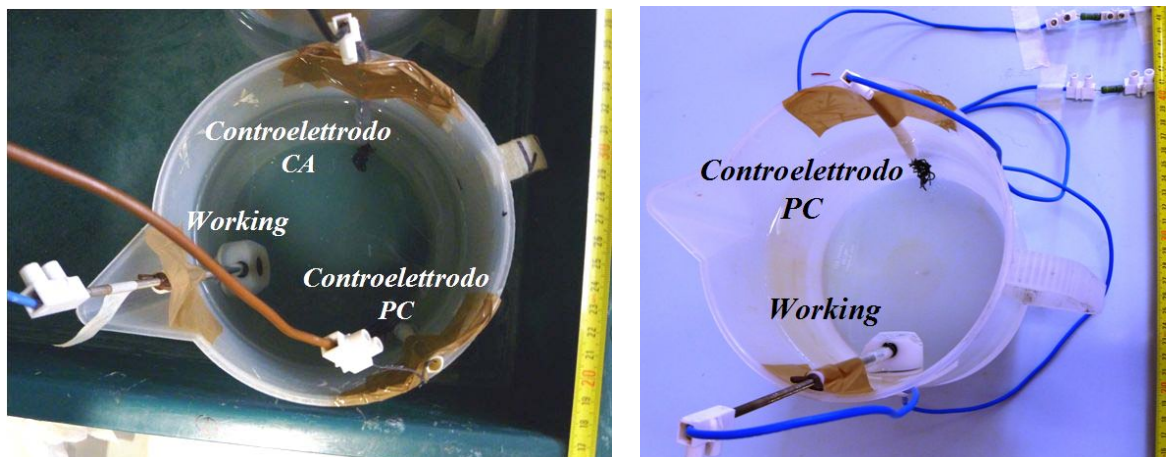
**Figura 3.11** – Portacampione montato e parti che lo compongono.

Il titanio attivato è stato utilizzato per realizzare i controelettrodi erogatori della corrente continua di protezione e i controelettrodi erogatori della corrente alternata d'interferenza, senza subire una specifica preparazione.

### 3.2.2 Celle di prova

Le celle (Figura 3.12a) sono state realizzate utilizzando becher con le seguenti dimensioni: altezza di 17,5 cm e diametro di 15,5 cm. I tre elettrodi sono stati fissati in posizioni equidistanti sulla circonferenza del contenitore. Per limitare il riscaldamento della soluzione elettrolitica (per effetto Joule) minimizzando la conseguente evaporazione di acqua, le celle sono state poste in un bagno di acqua stagnante (Figura 3.13a) a temperatura ambiente. Il livello dell'acqua è stato mantenuto pari a quello della soluzione nelle celle. Anche l'applicazione di una pellicola trasparente come copertura della cella si è rivelata efficace nel limitare l'evaporazione.

L'ambiente di prova è costituito da una soluzione simulante il suolo uguale a quella utilizzata per saturare la sabbia nell'ambito della prova descritta precedentemente (Paragrafo 3.1.4). Per ogni cella sono stati utilizzati 2 L di soluzione, eventualmente rabboccati con acqua distillata se il livello calava sensibilmente con il trascorrere del tempo. Inoltre, sono state preparate due celle di riferimento in condizioni di sola protezione catodica utilizzando due elettrodi: un *working* e un controelettrodo erogatore di CC (Figura 3.12b).



**Figura 3.12** – Cella con *working*: a) in condizioni di PC e interferenza da CA; b) in condizioni di sola PC.

La preparazione delle celle di riferimento è identica a quella seguita nel caso delle celle interferite da CA, con la sola differenza che il *working* e il controelettrodo sono stati fissati in posizione reciprocamente simmetrica rispetto all'asse verticale centrale del becher; inoltre le celle, coperte con una pellicola, non sono state mantenute in un bagno d'acqua: è stato infatti ritenuto ragionevole trascurare l'effetto Joule in assenza di CA.

### 3.2.3 Condizioni di prova

Sono state preparate due serie di celle: come riportato in Tabella 3.8, i potenziali di protezione catodica ( $E_{PC}$ ) a cui sono stati mantenuti i *working* delle due serie sono differenti; è stato inoltre previsto di interferire i provini di ciascuna cella con differenti valori del rapporto tra la densità di CA e la densità di CC di PC ( $i_{CA}/i_{PC}$ ). A3 e B4 sono le due celle di riferimento la cui preparazione è stata descritta nel Paragrafo 3.2.2.

Mentre per le celle di riferimento è stato possibile mantenere costante  $E_{PC}$  regolando il valore di CC erogata da un galvanostato, per le celle interferite da CA è stato necessario operare come descritto in seguito perché l'applicazione di CA ha causato variazioni di potenziale a parità di CC di PC erogata (la procedura è riferita alla *Serie A* ma è stata



seguita in modo analogo anche per la *Serie B*):

- regolazione della corrente di PC ( $I_{PC}$ ) per ottenere il valore di  $E_{PC}$  voluto, in assenza di CA, per 8 giorni, necessari per la stabilizzazione del potenziale di protezione;
- regolazione della CA ( $I_{CA}$ ) per ottenere il rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$  voluto: l'applicazione di  $I_{CA}$  causa però la variazione di  $E_{PC}$ ;
- nuova regolazione di  $I_{PC}$  per riportare  $E_{PC}$  al valore iniziale;
- nuova regolazione di  $I_{CA}$  per mantenere il rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$  iniziale.

Escludendo il primo punto, la procedura è stata ripetuta più volte per raggiungere valori del rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$  soddisfacenti. In Tabella 3.8 i valori delle densità di corrente (alternata o continua) non sono riportati: la procedura di regolazione descritta in precedenza ne ha implicato la variazione soprattutto nella prima parte del periodo di prova. È stato necessario applicare  $I_{CA}$  relativamente basse per evitare che  $I_{PC}$  richiesta per mantenere costante  $E_{PC}$  fosse così elevata da impedire di imporre rapporti  $i_{CA}/i_{PC}$  soddisfacenti. Poiché lo scopo del lavoro era l'ottenimento di dati di velocità di corrosione, è stato necessario imporre densità di CA ( $i_{CA}$ ) a cui sarebbe potuto corrispondere un rischio di corrosione non trascurabile (in base a quanto esposto nel Paragrafo 1.5.2): la minima densità di CA applicata è stata sempre mantenuta a valori maggiori di  $70 \text{ A/m}^2$ .

**Tabella 3.8** – Condizioni di prova delle celle di ogni serie.

Serie	Cella	$E_{PC}$ (V CSE)	$i_{CA}/i_{PC}$	Tempo di prova (giorni)
A	A1	-1,0	300	47
	A2	-1,0	500	47
	A3	-1,0	-	47
B	B1	-1,1	300	47
	B2	-1,1	100	47
	B3	-1,1	500	47
	B4	-1,1	-	47

### 3.2.4 Circuito elettrico

Per applicare contemporaneamente a ogni *working* la CA e la CC separatamente è stato utilizzato un circuito elettrico connesso ai tre elettrodi di ogni cella. Le celle sono state raggruppate per serie (*Serie A* e *Serie B*), come illustrato in Figura 3.13a (le celle di riferimento in sola PC non compaiono perché raggruppate a parte); ogni gruppo di celle è stato connesso ad un circuito elettrico. Lo schema elettrico del circuito, la cui messa a

punto era stata realizzata nell'ambito di precedenti lavori, è riportato in Figura 3.13b. Il circuito elettrico è costituito da:

- *Maglia CA*: è la parte del circuito in cui circola la sola CA, tra un controlettrodo erogatore di CA ( $CE_{CA}$ ) e il *working* ( $W$ ); la CA è alimentata da un *variac* collegato alla rete elettrica (220 V, 50 Hz). L'elemento  $C$  è un condensatore di capacità pari a 500  $\mu\text{F}$ , ottenuta connettendo in serie due condensatori elettrolitici da 1000  $\mu\text{F}$ :  $C$  interrompe la continuità elettrica per la CC per impedirne la circolazione nella *Maglia CA*.  $R_1$  è uno shunt di misura della CA.
- *Maglia CC*: è la parte del circuito in cui, tra un controlettrodo erogatore di CC ( $CE_{CC}$ ) e  $W$ , circola idealmente la sola CC di protezione catodica, alimentata da un galvanostato. L'elemento  $L$  è una induttanza da 20 Henry o da 10 Henry (sperimentalmente le induttanze disponibili erano differenti) che ha la funzione di impedire la circolazione di CA nella *Maglia CC*. In realtà  $L$  è caratterizzata da una efficienza minore del 100 %, quindi nella *Maglia CC* circola una frazione della CA totale alimentata: è allora necessario considerare il fatto che la CA che interferisce il *working* è minore della CA totale alimentata.  $R_2$  è uno shunt di misura della CC e della frazione indesiderata della CA.
- *Ramo comune*: è il ramo in uscita da  $W$ , connesso ai rami in uscita da  $CE_{CA}$  e da  $CE_{CC}$  tra  $C$  e  $L$ : esso è percorso dalla CA e dalla CC che interferiscono il *working*.  $R_3$  è uno shunt di misura della CA e della CC interferenti il campione.

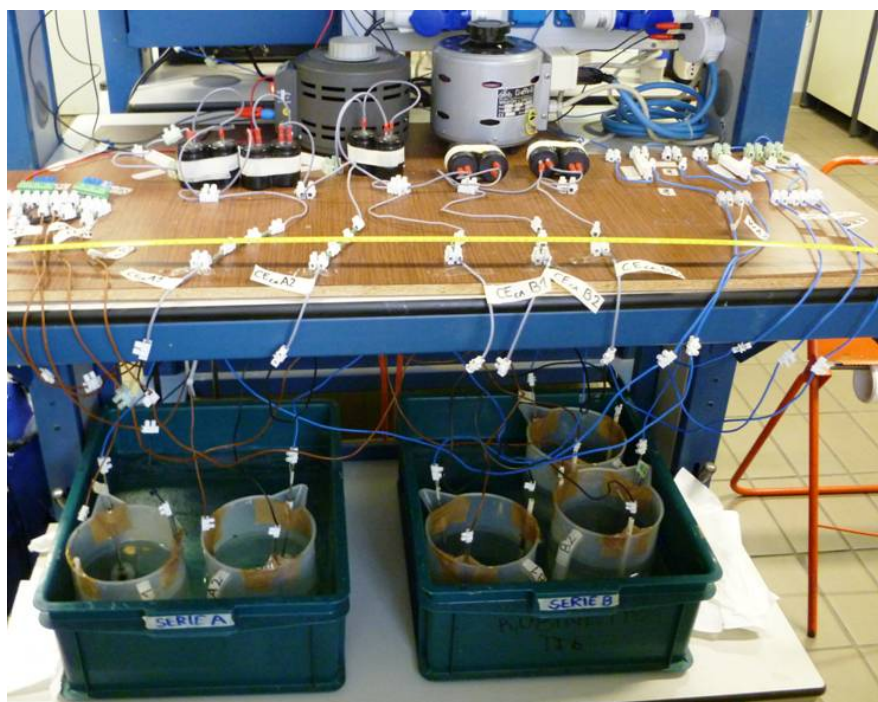


Figura 3.13a – Fotografia del circuito di prova.

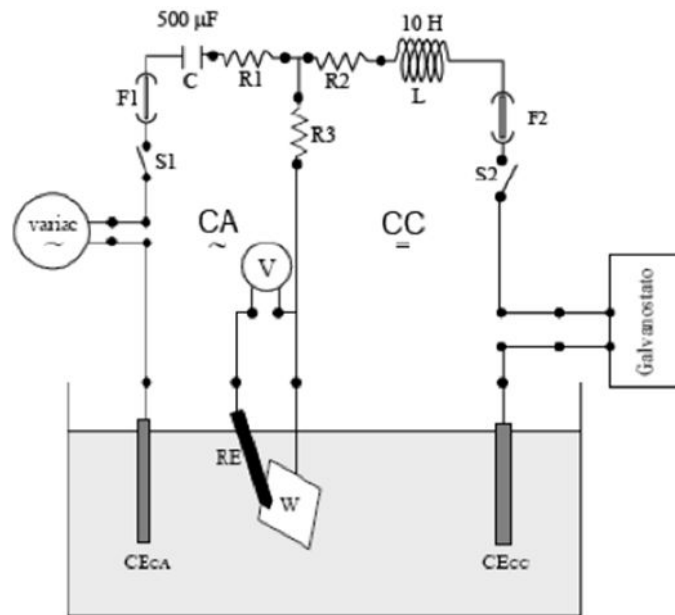


Figura 3.13b – Schema del circuito di prova.

Poiché è stato deciso di alimentare tutte le celle di ogni serie con lo stesso circuito, è stato necessario connettere ad esso tre paralleli elettrici, rappresentati nelle Figure 3.14a e 3.14b.

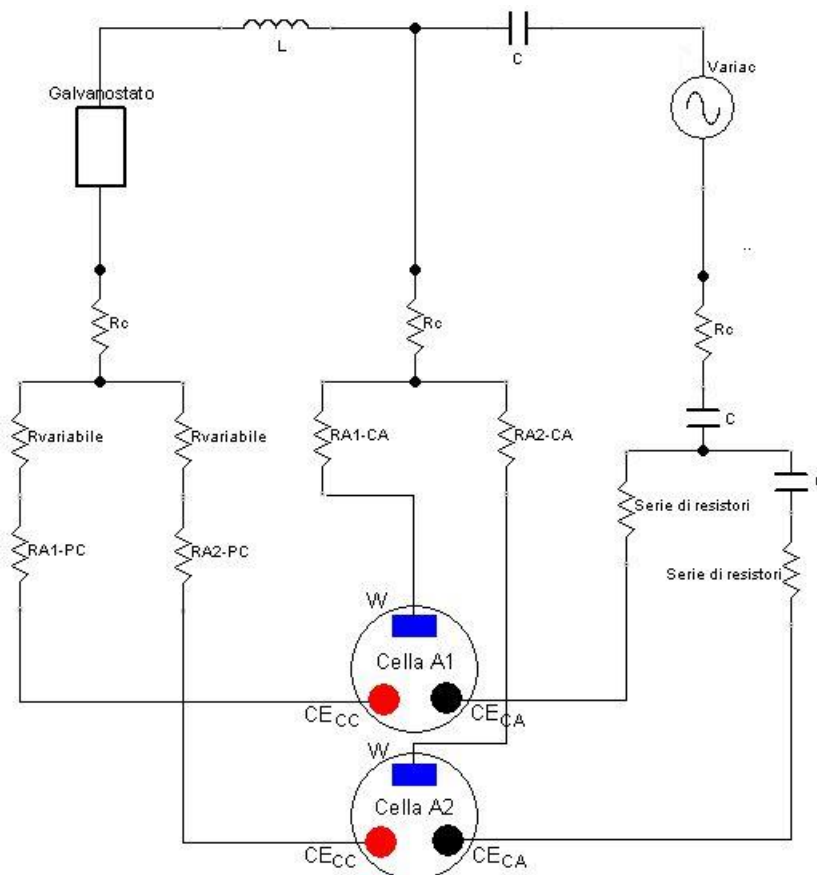


Figura 3.14a – Schema elettrico del circuito della Serie A.

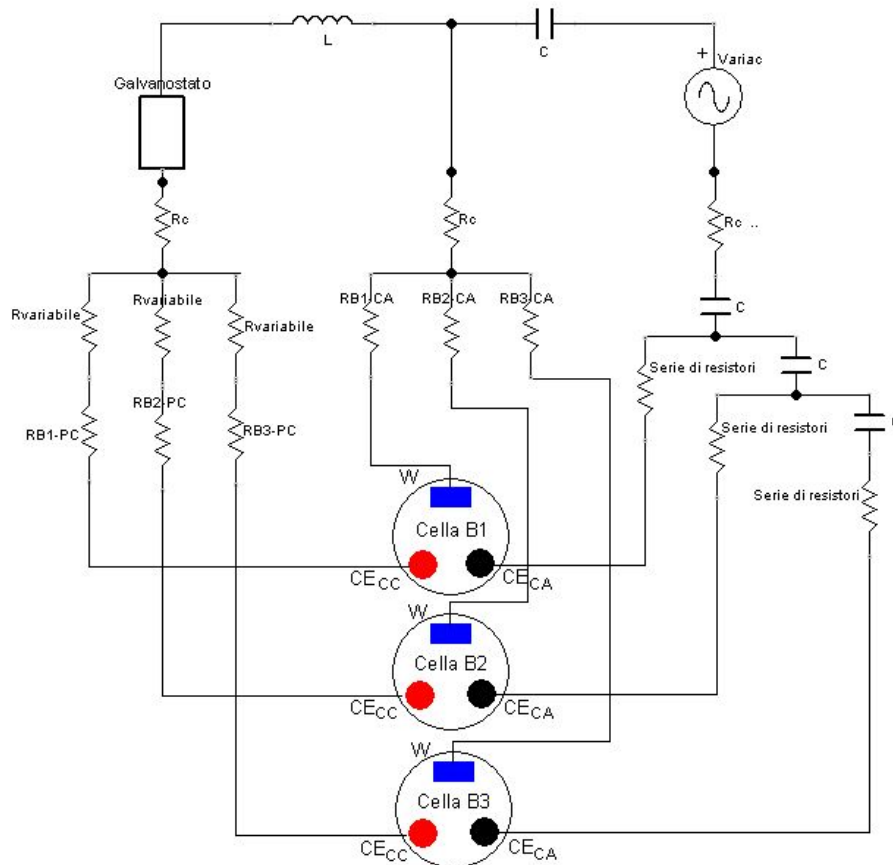


Figura 3. 14b – Schema elettrico del circuito della Serie B.

In riferimento al circuito della *Serie A*, rappresentato in Figura 3.14a (considerazioni analoghe valgono anche per il circuito della *Serie B*, rappresentato in Figura 3.14b) i tre paralleli sono:

- *Parallelo CA*: è costituito da due rami paralleli (connessi a *Maglia CA* attraverso  $CE_{CA}$ ) che permettono di ripartire la  $CA$  tra le celle  $A1$  e  $A2$ . La  $CA$  può essere regolata, per ogni cella, inserendo nei rami paralleli serie di resistori caratterizzate da un valore di resistenza totale opportuno. In ognuno dei rami sono stati inoltre inseriti due condensatori dalla capacità di  $1000 \mu\text{F}$  posti in serie (capacità equivalente di  $500 \mu\text{F}$ ) per interrompere la  $CC$  nel *Parallelo CA*;
- *Parallelo CC*: è costituito da due rami paralleli (connessi a *Maglia CC* attraverso  $CE_{CC}$ ) che permettono di ripartire la  $CC$  tra le due celle  $A1$  e  $A2$ . La  $CC$  può essere regolata per ogni cella mediante differente ripartizione nei due rami paralleli, regolando resistori a resistenza variabile. Su ognuno dei rami paralleli è inoltre inserito un resistore da  $100 \Omega$  ( $R_{PC}$ ) che consente di misurare la caduta di tensione continua associata alla  $CC$ ;
- *Parallelo comune*: è costituito da due rami paralleli connessi all'uscita di *Ramo comune*; ciascuno è connesso ad un *working (W)*. Nei rami passano la  $CC$  e la  $CA$  che

effettivamente interferiscono il campione di acciaio al carbonio: quindi, su ciascuno di questi rami è stato inserito un resistore ( $R_{CA}$ ) da 10  $\Omega$  per misurare la caduta di tensione alternata associata al passaggio della CA effettivamente interferente il *working*.

Nelle Figure 3.14a e 3.14b gli elementi  $R_c$  sono resistori di controllo.

I due elettrodi delle celle di riferimento (celle A3 e B4),  $CE_{CC}$  e *working* ( $W$ ), sono stati connessi ai due terminali di un galvanostato; su ciascuno dei due rami elettrici ottenuti è stato inserito un resistore (100  $\Omega$ ) per misurare la caduta di tensione continua associata al passaggio della CC di PC.

### 3.2.5 Monitoraggio del potenziale e delle correnti

Il monitoraggio del potenziale è stato così eseguito: dopo la misura del potenziale di corrosione libera dell'acciaio al carbonio prima di applicare la PC e di alimentare la CA è stato misurato il potenziale di protezione catodica ( $E_{PC}$ ) in assenza di CA (per 8 giorni, necessari a raggiungere una condizione di stabilità). Dopo l'applicazione della CA,  $E_{PC}$  è stato monitorato almeno due volte a settimana, con lo scopo di controllare che assumesse i valori riportati in Tabella 3.8 e rimanesse costante durante il periodo di prova. Tutte le misure di potenziale sono state compiute con un voltmetro ad alta impedenza rispetto ad un elettrodo di riferimento AAC ( $Ag/AgCl$  saturo) connesso al polo negativo dello strumento. Poiché l'elettrodo ha mostrato instabilità (escursioni di potenziale, fino a 60 mV nell'arco di una settimana) prima di ogni ciclo di misura esso è stato tarato rispetto ad un elettrodo CSE. Per minimizzare il contributo di caduta ohmica l'elettrodo è stato montato in un *capillare di Luggin*: la misura è stata effettuata avvicinando l'estremità del capillare fino al contatto con la superficie del *working* (Figura 3.15).

La misura delle densità di corrente alternata e continua è stata effettuata indirettamente, misurando con un voltmetro la caduta di tensione (alternata o continua) ai capi di resistori caratterizzati da resistenza di valore noto (Paragrafo 3.2.4). Di seguito sono riportate le misure effettuate:

- caduta di tensione continua su  $R_{PC}$  per calcolare la densità di CC ( $i_{PC}$ ) sul *working*;
- caduta di tensione alternata su  $R_{CA}$  per calcolare la densità di CA ( $i_{CA}$ ) sul *working*.

Conoscendo i due valori di densità di corrente è stato possibile calcolare il rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$  per ogni *working*: quando non era soddisfacente è stato necessario regolare la CA e la CC.



Figura 3.15 – Misura di potenziale con elettrodo AAC in capillare di Luggin.

### 3.2.6 Misure di perdita di massa

I *working* di acciaio al carbonio sono stati sottoposti a misure di perdita di massa dopo essere stati estratti dai portacampione e preparati nel modo seguente:

- pulizia del *working* con acqua distillata per rimuovere la soluzione di prova;
- decapaggio secondo la normativa ASTM G1-03 (procedura C.3.5) [65]; è stata utilizzata una soluzione acquosa acida (500 mL di  $HCl$  e 3,5 g di *esametilentetrammina* per 1000 mL di soluzione). La durata del decapaggio (1 ciclo) è stata di 10 minuti, in bagno d'acqua a ultrasuoni termostato a 20 °C;
- tre risciacqui in un bagno di acqua distillata per assicurare la completa rimozione dell'acido (è stato effettuato un controllo misurando il pH dell'ultimo bagno di acqua per verificarne la neutralità, segno di avvenuta rimozione dell'acido);
- lavaggio in acetone della durata di circa 30 s per rimuovere le tracce di acqua;
- asciugatura con flusso d'aria calda per 90 s per forzare l'evaporazione dell'acetone;
- misura di massa con una bilancia digitale (sensibilità = 0,1 mg).

I *working* sono stati inoltre fotografati con una macchina fotografica digitale prima e dopo l'operazione di decapaggio per ottenere eventualmente informazioni riguardanti la morfologia di corrosione.

# Risultati sperimentali

In questo capitolo sono riportati i risultati ottenuti dalle prove sperimentali descritte nel Capitolo 3. Nella prima parte sono riportati i risultati delle prove d'interferenza condotte in sabbia satura su acciaio al carbonio protetto catodicamente con anodi galvanici di magnesio (Paragrafo 3.1). Queste prove hanno lo scopo di studiare l'effetto della corrente alternata (CA) sul potenziale e sulla corrente di protezione catodica e di studiare la propagazione della corrosione da CA. Nella seconda parte sono riportati i risultati ottenuti dalle prove potenziostatiche, condotte in soluzione simulante il suolo su acciaio al carbonio polarizzato catodicamente e interferito da CA (Paragrafo 3.2).

### 4.1 POTENZIALE E CORRENTE DI PROTEZIONE

Il monitoraggio delle condizioni di protezione catodica (PC) è effettuato prevalentemente attraverso misure del potenziale ( $E_{PC}$ ) e della corrente di PC ( $i_{PC}$ ). È quindi importante conoscere l'effetto della CA su questi due parametri, in modo da poter definire le reali condizioni di protezione (soglie) in presenza d'interferenza da CA. Durante le prove sperimentali sono state effettuate periodiche misure di potenziale e di corrente dei provini d'acciaio in PC interferiti da CA. I provini d'acciaio (*working*) delle serie da *B* a *D* sono stati inizialmente interferiti da una densità di CA ( $i_{CA}$ ) di  $100 \text{ A/m}^2$ , poi aumentata a  $240 \text{ A/m}^2$  per accelerare il fenomeno della corrosione da CA (Paragrafo 3.1.6); invece i *working* della *Serie A* sono stati interferiti per un mese di prova da  $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$ . Nel Grafico 4.1 è riportato un esempio di monitoraggio della densità di CA nel tempo per la *Serie D*. In questo grafico e nei successivi è indicato l'inizio dell'applicazione dei due valori di densità di CA ( $100$  e  $240 \text{ A/m}^2$ ) e l'inizio dell'applicazione della PC, coincidente con la connessione elettrica tra l'anodo di magnesio e il *working* in ogni cella. Il numero di celle delle serie *C*, *D*, *E* è pari a 7 (e non 8) perché, dopo il periodo di applicazione di  $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$ , per ognuna delle tre serie è stato estratto il *working* dell'ottava cella, verificando che il livello di corrosione era effettivamente trascurabile.

I valori di densità di CA misurati sperimentalmente sono caratterizzati da una certa dispersione, maggiore se la densità di CA d'interferenza è più elevata. Ad esempio, per la *Serie D* (Grafico 4.1)  $i_{CA}$  nel primo periodo d'interferenza (2 mesi a densità di CA nominale di  $100 \text{ A/m}^2$ ) è indicativamente compresa tra  $90$  e  $110 \text{ A/m}^2$ . Nel secondo periodo d'interferenza (3 mesi a densità di CA nominale di  $240 \text{ A/m}^2$ ),  $i_{CA}$  è compresa tra  $190$  e  $280 \text{ A/m}^2$ . La regolazione della CA alimentata dal *variac* ha permesso di mantenere, per ogni cella, i valori sperimentali di  $i_{CA}$  prossimi a quelli nominali. Le considerazioni svolte per la *Serie D* sono valide anche per le altre serie.

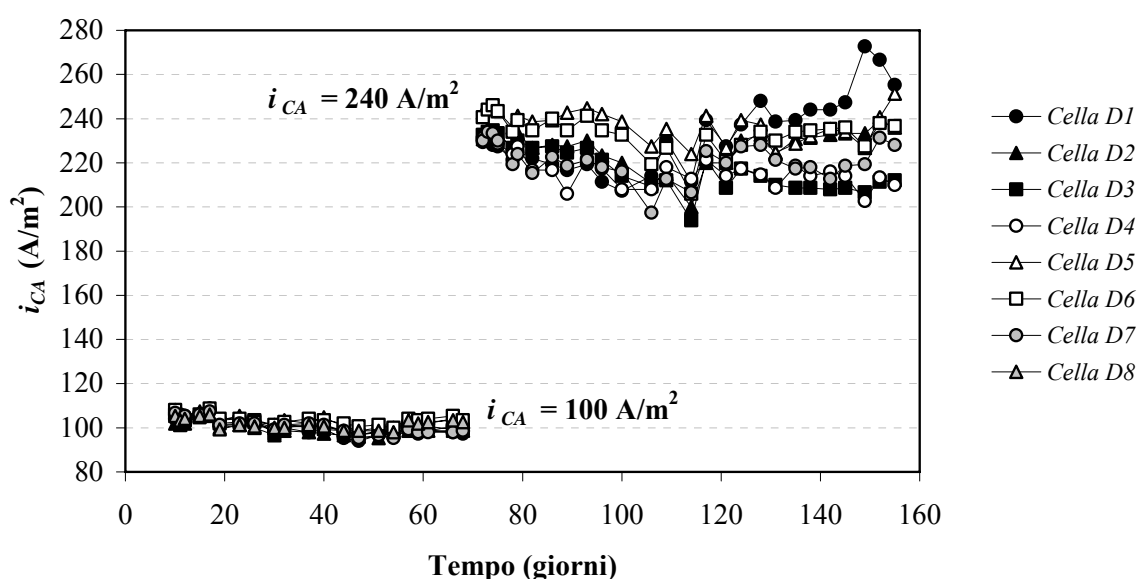


Grafico 4.1 – Serie D: monitoraggio di  $i_{CA}$ .

#### 4.1.1 Effetto della corrente alternata sul potenziale di protezione

Gli andamenti nel tempo del potenziale dei provini ( $E_{PC}$ ), misurato secondo le modalità descritte nel Paragrafo 3.1.7, sono riportati nei Grafici da 4.2a a 4.2e; nel caso della *Serie E* una parte del monitoraggio è assente in corrispondenza del periodo di chiusura dei laboratori.  $E_{PC}$  rappresenta il potenziale *on* dell'acciaio (Paragrafo 1.1.10) perché la misura è stata effettuata durante la circolazione di corrente continua di PC e di CA d'interferenza. Inevitabilmente questa misura contiene un termine, seppur piccolo, di caduta ohmica. Prima dell'inizio della prova sono state eseguite misure con tecnica *on-off* per misurare il potenziale *off* ( $E_{off}$ ), privo del termine di caduta ohmica. Essendo la soluzione di prova aggiunta alla sabbia molto conduttiva (Paragrafo 3.1.4), la differenza tra  $E_{on}$  ( $E_{PC}$ ) e  $E_{off}$  è trascurabile.  $E_{PC}$  è sempre inferiore a  $-0,85 \text{ V CSE}$  che è la soglia riportata anche in



letteratura [13].

È possibile osservare che in corrispondenza dell'applicazione della CA si ha una variazione (*shift*) di  $E_{PC}$  verso valori più positivi rispetto a quelli assunti dai *working* in condizioni di sola PC. Considerando la *Serie A* (Grafico 4.2a), il potenziale misurato prima dell'applicazione della PC e in assenza di CA (potenziale di corrosione libera), è di circa -0,7 V CSE. Applicando la PC, il potenziale di protezione ( $E_{PC}$ ) diminuisce assumendo valori prossimi a -1,3 V CSE; quando il *working* è interferito da  $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$ ,  $E_{PC}$  assume valori più positivi, prossimi a -1,2 V CSE (*shift* di circa 100 mV). Per un livello d'interferenza maggiore ( $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ ) lo *shift* è maggiore (circa 200 mV): ad esempio, considerando la *Serie D* (Grafico 4.2d),  $E_{PC}$  aumenta fino a valori di circa -1,0 V CSE.

Dal confronto del Grafico 4.2d con il Grafico 4.1, è possibile affermare che ad un livello di interferenza mantenuto costante nel tempo corrisponde un valore del potenziale che rimane stabile nel periodo di prova per la maggior parte delle celle. Questa considerazione, fatta per la *Serie D* come esempio, è valida anche per le altre serie.

In Tabella 4.1 sono riportati, per ogni serie, i valori delle variazioni (*shift*) del potenziale di protezione calcolate come differenza tra il valor medio di  $E_{PC}$  durante il periodo di interferenza ( $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$  per la *Serie A* e  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  per le altre serie) e il valor medio di  $E_{PC}$  durante il periodo di sola PC.

**Tabella 4.1** – Valori medi di  $E_{PC}$  per ogni serie nei diversi periodi d'interferenza.

$i_{CA}$	0 A/m <sup>2</sup>		100 A/m <sup>2</sup>		240 A/m <sup>2</sup>			
	$E_{PC,medio}$ (V CSE)	$\sigma$ (V CSE)	$E_{PC,medio}$ (V CSE)	$\sigma$ (V CSE)	$E_{PC,medio}$ (V CSE)	$\sigma$ (V CSE)	<i>Shift</i> (mV)	$\sigma$ (mV)
A	-1,25	0,04	-1,18	0,02	-	-	70	60
B	-1,29	0,01	-1,14	0,01	-1,04	0,02	250	30
C	-1,24	0,02	-1,15	0,01	-1,03	0,03	210	50
D	-1,24	0,04	-1,15	0,01	-1,03	0,02	210	60
E	-1,24	0,03	-1,15	0,01	-1,03	0,03	210	60

La deviazione standard dei valori misurati per ogni serie ( $\sigma$ ) è utilizzata per quantificare la dispersione dei valori misurati:  $\sigma$  è dell'ordine di pochi centesimi di V per tutte le serie, sia nel periodo di sola PC che in quello d'interferenza.

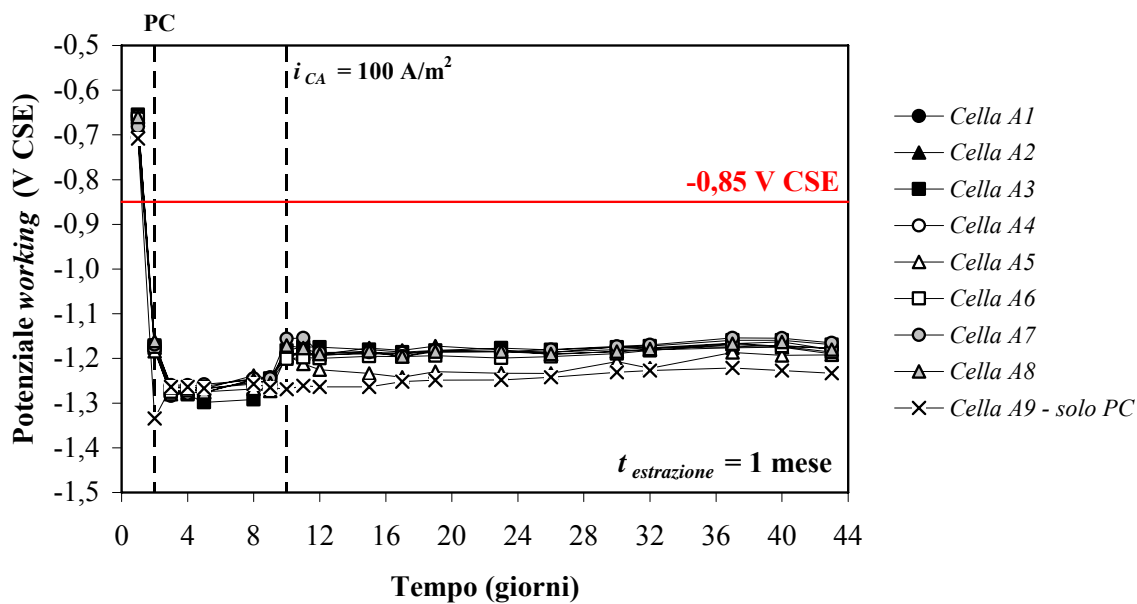


Grafico 4.2a – Monitoraggio del potenziale dei working della Serie A.

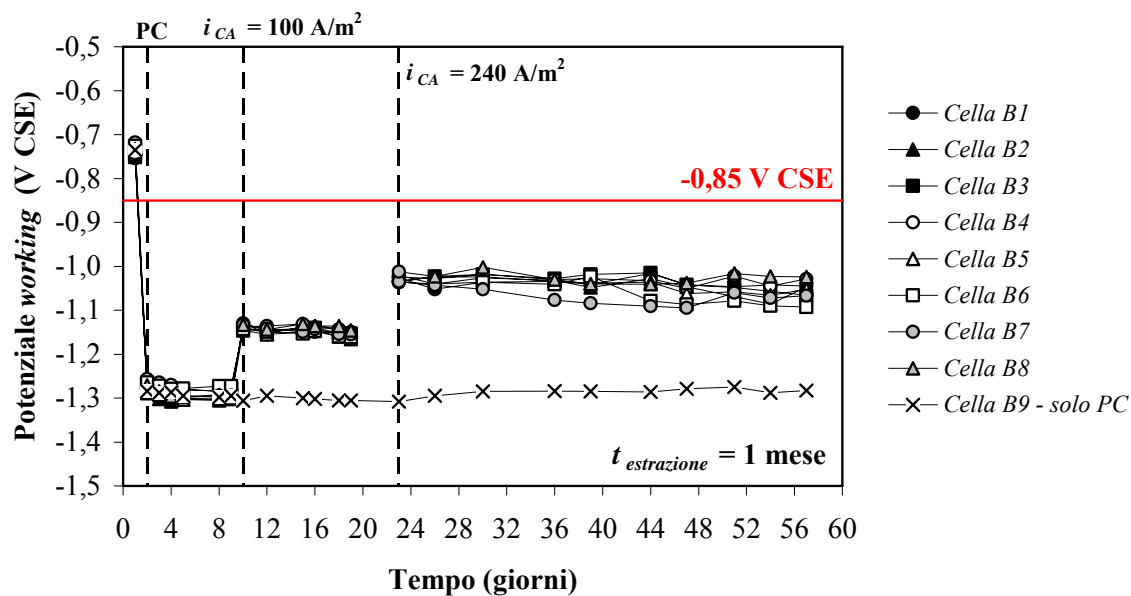


Grafico 4.2b – Monitoraggio del potenziale dei working della Serie B.

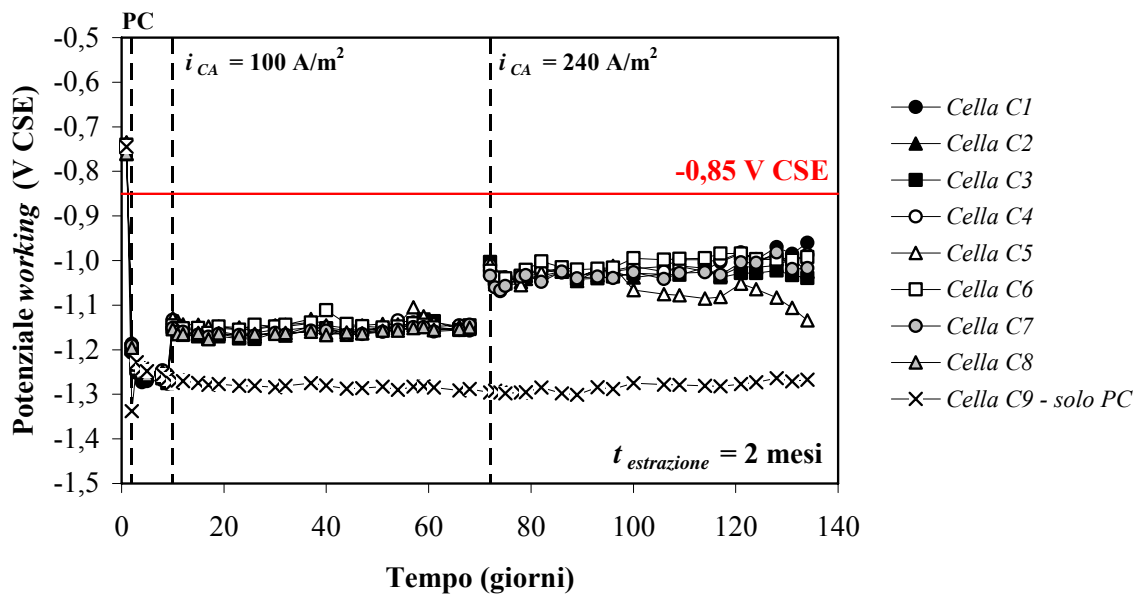


Grafico 4.2c – Monitoraggio del potenziale dei working della Serie C.

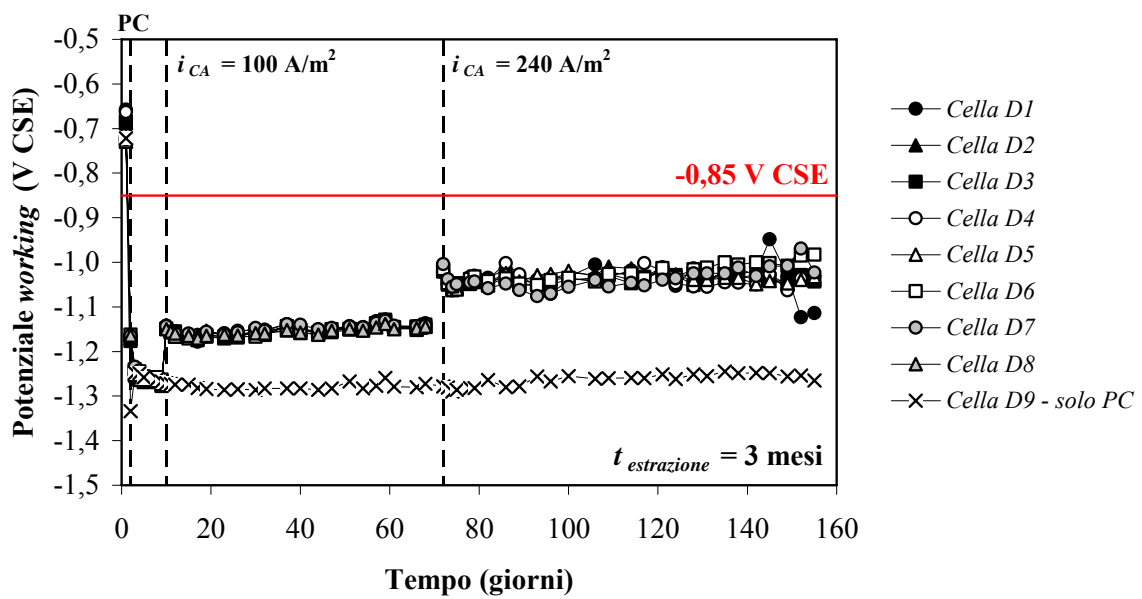


Grafico 4.2d – Monitoraggio del potenziale dei working della Serie D.

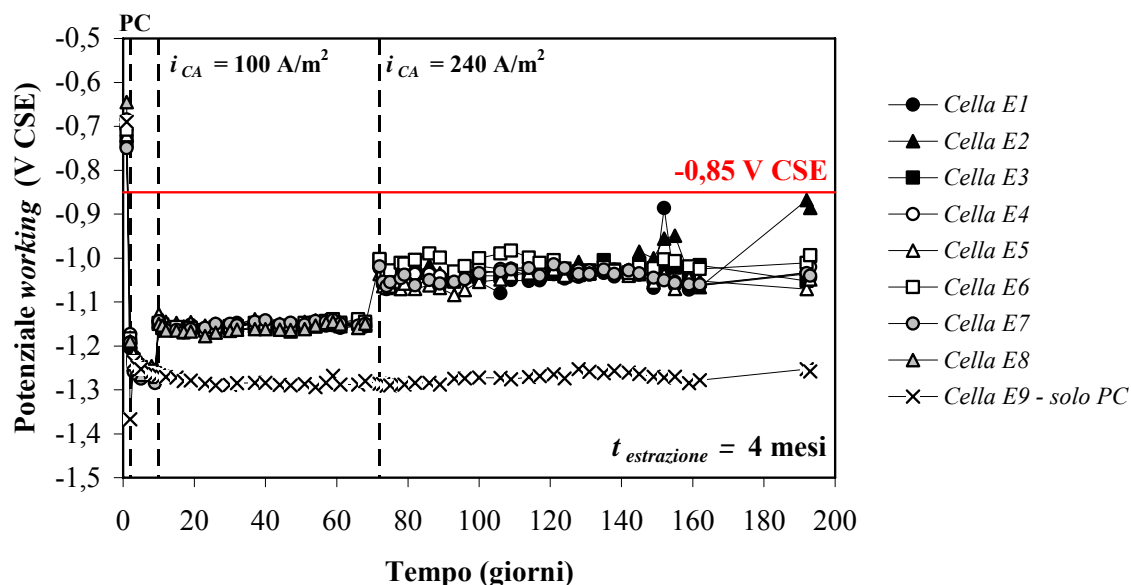


Grafico 4.2e – Monitoraggio del potenziale dei working della Serie E.

#### 4.1.2 Effetto della corrente alternata sulla corrente di protezione

L'andamento nel tempo della corrente di protezione ( $i_{PC}$ ), calcolata dalla caduta di tensione continua misurata su uno shunt, come descritto nel Paragrafo 3.1.7, è riportato nei Grafici da 4.3a a 4.3e per le cinque serie.

Per le celle di riferimento in sola PC, oltre che per le altre celle (considerando il solo periodo precedente all'applicazione della CA) la densità di corrente di protezione è di circa  $1000 \text{ mA/m}^2$ . In presenza di CA il valore di  $i_{PC}$  aumenta rispetto a quello misurato per i working mantenuti in condizioni di sola PC. Ad esempio, considerando la Serie A, nel periodo di sola PC la densità di corrente di protezione è di circa  $1000 \text{ mA/m}^2$ , ma aumenta a circa  $1400 \text{ mA/m}^2$  quando è applicata una  $i_{CA}$  di  $100 \text{ A/m}^2$ . Se il livello d'interferenza da CA cresce, l'aumento di  $i_{PC}$  è maggiore: ad esempio, per la Serie D, la densità di corrente di protezione cresce fino a  $1900 \text{ mA/m}^2$  quando è applicata  $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$  fino a raggiungere valori maggiori di  $2000 \text{ mA/m}^2$  quando è applicata  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ . I valori di  $i_{PC}$  appena riportati sono indicativi: infatti, a parità di densità di CA interferente, la densità di corrente di protezione diminuisce nel tempo.

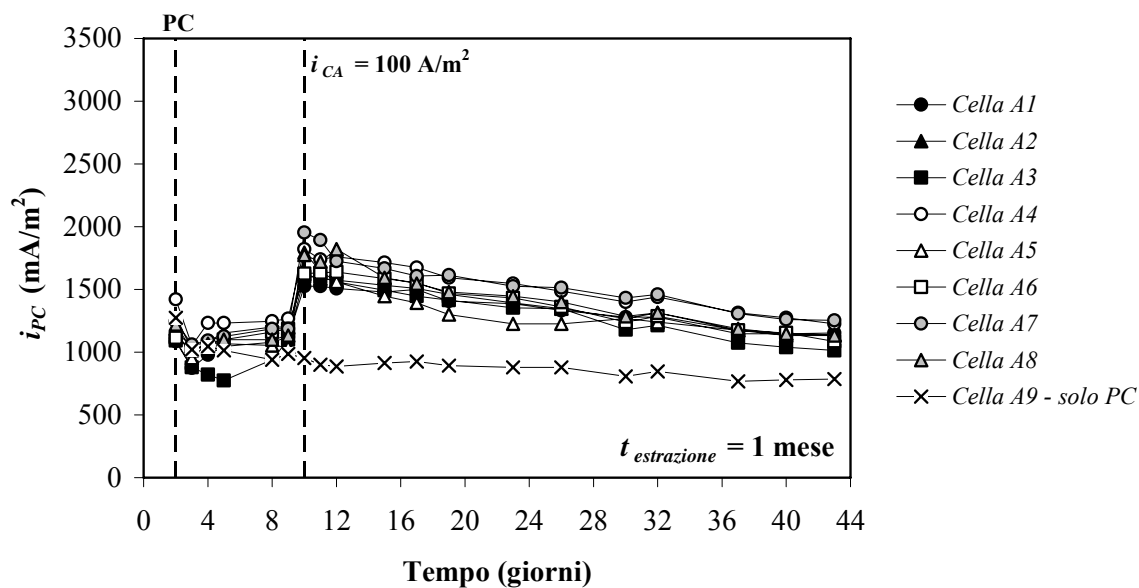


Grafico 4.3a – Serie A: monitoraggio di  $i_{PC}$ .

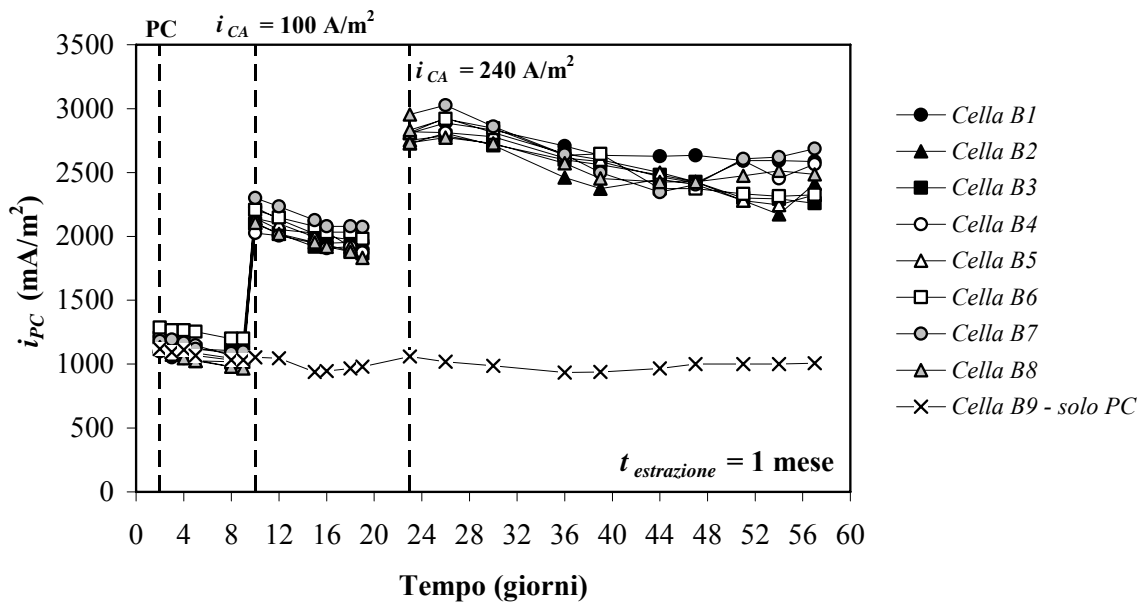


Grafico 4.3b – Serie B: monitoraggio di  $i_{PC}$ .

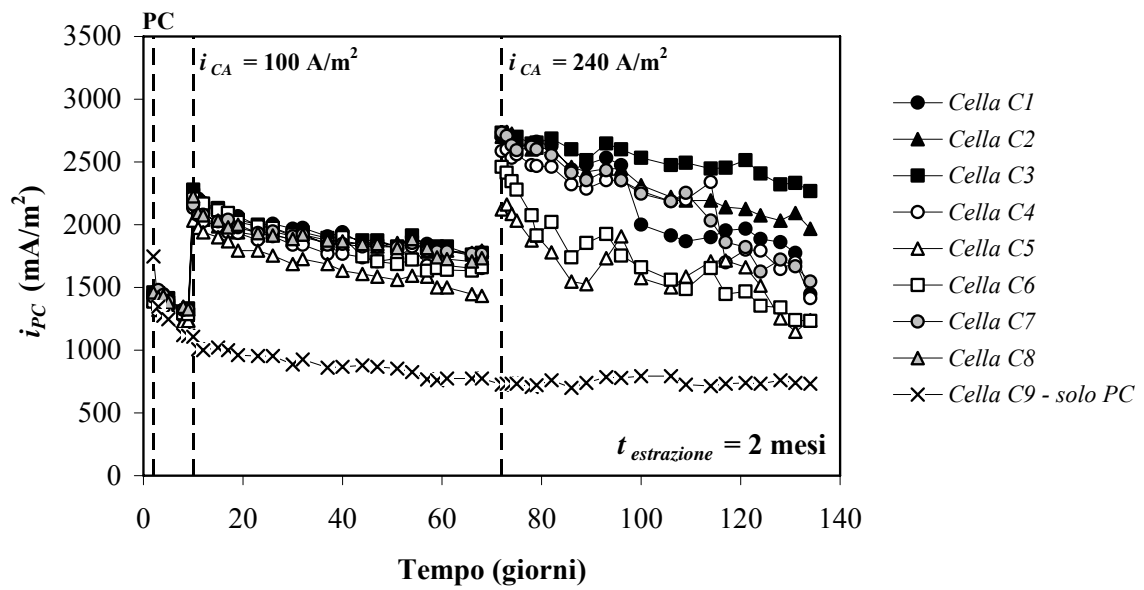


Grafico 4.3c – Serie C: monitoraggio di  $i_{PC}$ .

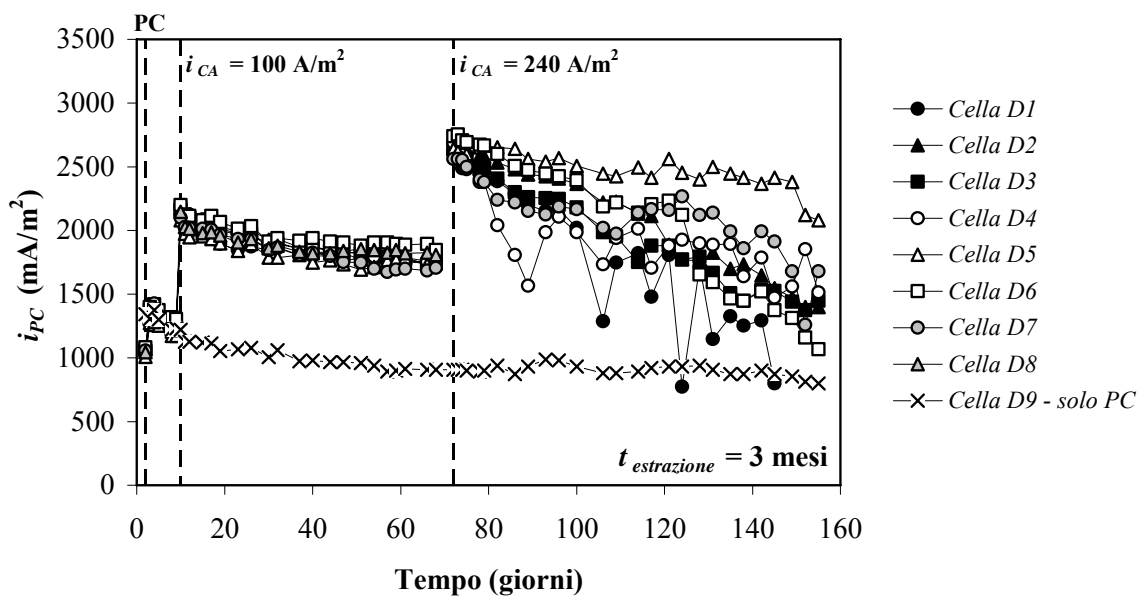
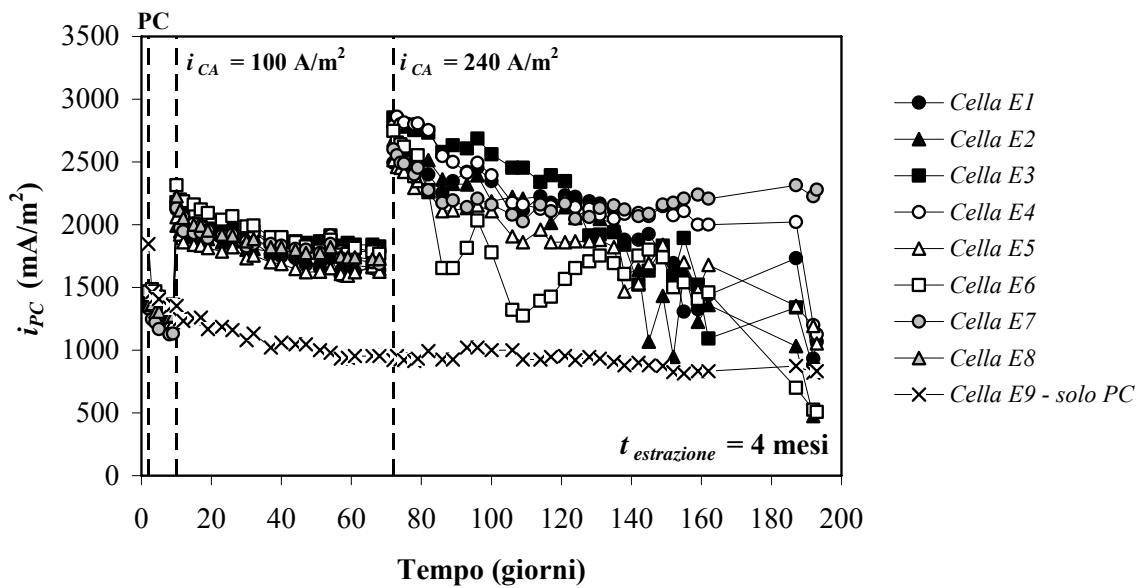


Grafico 4.3d – Serie D: monitoraggio di  $i_{PC}$ .

Grafico 4.3e – Serie E: monitoraggio di  $i_{PC}$ .

In Tabella 4.2 sono riportati i valori medi di  $i_{PC}$  per ogni serie nei differenti periodi di interferenza da CA; la deviazione standard misura la dispersione dei dati intorno al valor medio per ogni serie. Questi valori medi sono indicativi perché, anche mantenendo un livello di CA interferente costante nel tempo, a differenza di quanto osservato per  $E_{PC}$  (Paragrafo 4.1.1), la corrente di protezione decresce nel periodo di prova. Questo andamento è particolarmente evidente per le serie sottoposte a  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  per periodi maggiori di un mese (serie C, D, E): ad esempio, per la Serie E, nel periodo iniziale d'interferenza ( $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ ), i valori misurati di  $i_{PC}$  sono prossimi a  $3000 \text{ mA/m}^2$ ; nel periodo finale i valori misurati per alcune celle sono nettamente inferiori (anche prossimi a  $1000 \text{ mA/m}^2$ ). Poiché ciò è accaduto nelle fasi finali dei periodi di prova più lunghi (Serie D e Serie E), è possibile ipotizzare che la presenza di precipitati e prodotti di corrosione, in corrispondenza del *working* e dell'anodo, abbia causato un aumento anomalo della resistenza anodica così che, a parità di lavoro motore disponibile, la CC erogata è diminuita rispetto alle altre celle, in accordo con quanto esposto nel Paragrafo 1.1.8 (Eq. 1.12). Per la maggior parte delle celle però, la densità di corrente di protezione misurata sui *working* interferiti da CA è sempre maggiore di quella misurata sui *working* in sola PC delle celle di riferimento.

I valori di  $i_{PC}$  presentano una dispersione maggiore se confrontati con i valori di potenziale (Paragrafo 4.1.1): ciò è una conseguenza della diminuzione nel tempo della corrente di

protezione, mentre il potenziale è rimasto stabile durante ogni periodo di prova; inoltre, il comportamento di alcune celle (ad esempio *DI* e *E6*, nei Grafici 4.3*d* e 4.3*e*) è stato instabile. Nel secondo periodo d'interferenza ( $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ ) i valori misurati di  $i_{PC}$  sono più dispersi rispetto al primo periodo d'interferenza ( $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$ ); ciò può essere notato considerando le deviazioni standard riportate in Tabella 4.2: per ogni serie i valori di  $\sigma$  delle misure eseguite nel primo periodo d'interferenza sono approssimativamente doppi rispetto a quelli delle misure eseguite nel secondo periodo d'interferenza.

**Tabella 4.2** – Valori medi di  $i_{PC}$  per ogni serie nei diversi periodi d'interferenza.

$i_{CA}$	$0 \text{ A/m}^2$		$100 \text{ A/m}^2$		$240 \text{ A/m}^2$	
<b>Serie</b>	$i_{PC,media}$ (mA/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (mA/m <sup>2</sup> )	$i_{PC,media}$ (mA/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (mA/m <sup>2</sup> )	$i_{PC,media}$ (mA/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (mA/m <sup>2</sup> )
A	1100	120	1420	210	-	-
B	1110	80	2020	100	2580	200
C	1350	70	1870	170	2150	430
D	1250	70	1890	130	2100	450
E	1330	90	1860	150	2090	430

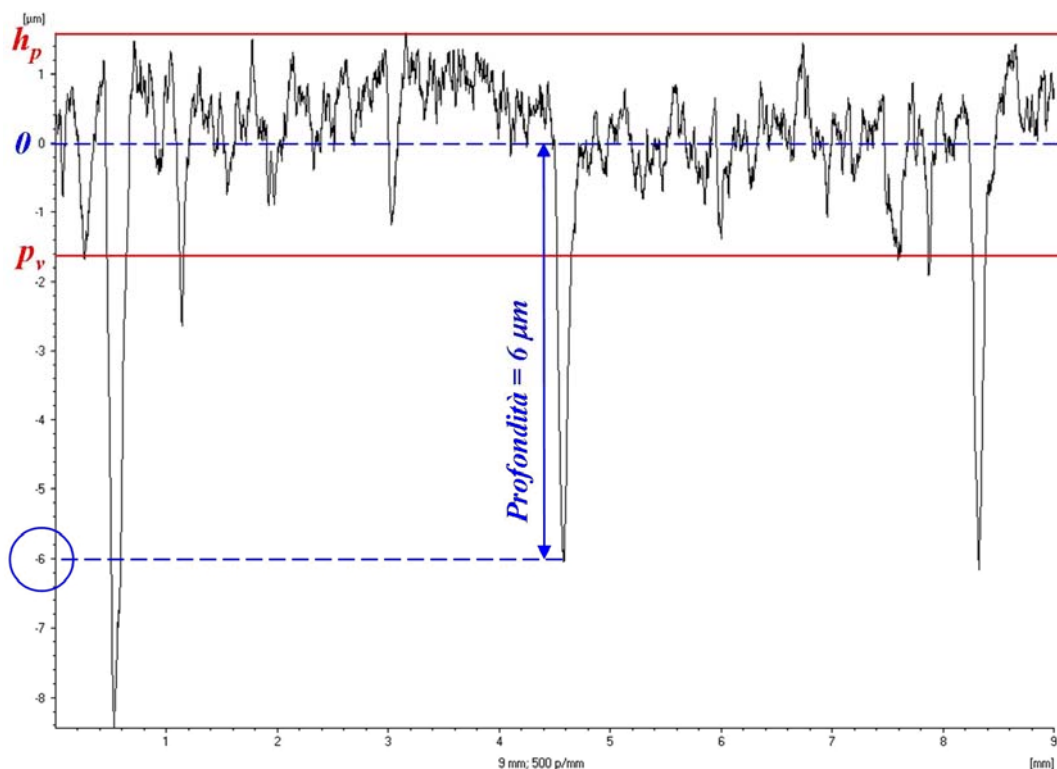
## 4.2 MISURE DI CORROSIONE SUI PROVINI D'ACCIAIO

### 4.2.1 Profondità degli attacchi localizzati

La profondità degli attacchi di corrosione è stata misurata come descritto nel Paragrafo 3.1.8.1, ottenendo 8 profilometrie di superficie per ogni *working* interferito da CA. Per ottenere valori di profondità degli attacchi confrontabili, ogni profilometria (Figura 4.1) è stata elaborata in modo sistematico con lo stesso metodo per tutti i campioni. È stato identificato il picco caratterizzato dal valore massimo di altezza ( $h_p$ ): questo è un indice della massima rugosità ed è possibile assumere che non sia stato determinato dalla corrosione, bensì dalla preparazione superficiale (Paragrafo 3.1.1). Eventuali picchi singolari, di altezza significativamente maggiore rispetto agli altri, sono stati considerati non significativi, imputandone l'origine ad errori sperimentali nella fase di misura (solitamente erano localizzati all'inizio o alla fine della linea di scansione, quindi in zone di discontinuità in cui la probabilità di errori potrebbe essere maggiore). È stata poi considerata la valle di profondità pari al valore assoluto di  $h_p$ ; quando non erano presenti valli di tale profondità, è stata scelta la valle più profonda tra quelle di profondità minore del valore assoluto di  $h_p$ . Il valore di profondità scelto ( $p_v$ ) è stato utilizzato per distinguere



gli attacchi di corrosione: tutte le valli caratterizzate da profondità maggiore di  $p_V$  sono state considerate come attacchi non generati durante la fase di preparazione superficiale dei provini, ma dalla corrosione. La profondità degli attacchi così definiti è stata misurata rispetto al valore medio tra  $h_P$  e  $p_V$ , considerato come zero sull'asse della profondità. Il metodo permette di distinguere gli attacchi di corrosione dalla rugosità in modo analogo per tutti i campioni. Il nuovo zero di profondità è sempre risultato maggiore o uguale allo zero iniziale fornito dal profilometro: è quindi possibile che la profondità degli attacchi sia stata sovrastimata; in realtà, il valore così calcolato, nella maggior parte dei casi è significativamente minore di  $1 \mu\text{m}$  rispetto allo zero iniziale e la sovrastima è di piccola entità. In Figura 4.1 le linee orizzontali continue identificano la quota di  $h_P$  e  $p_V$  mentre la linea orizzontale tratteggiata identifica la media tra essi, utilizzata come zero sulla scala della profondità (in questo caso coincidente con lo zero iniziale); è illustrato anche un esempio di determinazione della profondità di una valle della profilometria ( $6 \mu\text{m}$ ). Le profondità degli attacchi sono riportate in ordine crescente per ogni *working* nelle Tabelle da 4.3a a 4.3d; è inoltre specificato il numero di attacchi rilevati per ogni campione.



**Figura 4.1** – Esempio di profilometria elaborata (*working* della Cella D5).

Tabella 4.3a – Profondità degli attacchi *centrali* rilevati per i *working* della Serie B.

Cella	N° di attacchi <i>centrali</i> rilevati	Profondità degli attacchi <i>centrali</i> ( $\mu\text{m}$ )									
B1	1	3,7									
B2	27	1,8	1,9	1,9	1,9	1,9	2,2	2,2	2,2	2,3	2,6
		2,6	2,7	2,8	2,8	2,9	2,9	3,1	3,1	3,8	4,0
		4,4	4,6	4,6	4,6	4,6	5,7	6,2			
B3	8	2,1	2,5	2,7	2,9	3,0	3,2	3,4	3,7		
B4	4	3,2	3,6	4,2	4,4						
B5	14	3,3	3,3	3,4	3,4	3,6	3,6	3,6	3,7	3,9	3,9
		4,1	4,6	4,8	4,8						
B6	11	2,4	2,5	2,6	2,8	2,9	3,0	3,0	3,2	3,4	3,7
		3,9									
B7	5	3,6	3,8	3,8	4,0	6,7					
B8	23	3,2	3,5	3,6	3,6	3,6	3,6	3,7	3,7	3,8	3,8
		3,8	3,8	3,9	4,0	4,0	4,1	4,1	4,1	4,4	4,5
		4,5	4,7	4,8							

Tabella 4.3b – Profondità degli attacchi *centrali* rilevati per i *working* della Serie C.

Cella	N° di attacchi <i>centrali</i> rilevati	Profondità degli attacchi <i>centrali</i> ( $\mu\text{m}$ )									
C1	2	4,4	5,5								
C2	29	3,5	3,6	3,7	3,9	3,9	4,0	4,1	4,2	4,6	4,6
		5,4	5,7	5,7	5,8	5,9	6,0	6,0	6,5	6,6	6,7
		6,7	6,8	7,1	7,3	8,6	9,1	9,6	14,3	16,0	
C3	56	1,8	2,0	2,0	2,0	2,1	2,2	2,3	2,5	2,6	2,6
		2,6	2,7	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	3,1	3,1	3,2
		3,2	3,3	3,4	3,5	3,5	3,5	3,5	3,5	3,8	3,9
		4,8	4,9	5,0	5,2	5,3	5,3	5,6	5,7	5,7	6,0
		6,0	6,6	6,6	7,6	8,7	9,0				
C4	13	2,4	2,6	2,6	2,7	2,8	3,0	3,2	3,3	3,6	3,7
		4,0	5,5	6,5							
C5	19	2,4	2,8	2,8	2,9	3,0	3,1	3,2	3,5	3,5	3,5
		3,7	3,7	4,4	4,8	4,8	5,0	5,1	5,4	8,4	
C6	13	3,8	3,8	4,0	4,1	4,1	4,5	5,1	5,1	5,3	5,6
		6,3	6,6	7,5							
C7	28	2,7	2,8	2,8	2,8	3,0	3,1	3,3	3,3	3,4	3,5
		3,7	4,0	4,5	4,5	5,4	5,6	5,9	6,8	7,0	7,3
		7,4	7,7	9,0	11,0	11,0	12,0	12,0	12,4		

Tabella 4.3c – Profondità degli attacchi *centrali* rilevati per i *working* della Serie D.

Cella	N° di attacchi <i>centrali</i> rilevati	Profondità degli attacchi <i>centrali</i> ( $\mu\text{m}$ )									
D1	25	1,8	1,9	2,2	2,2	2,3	2,5	2,6	2,6	3,1	3,4
		3,4	3,5	3,6	3,8	4,0	5,0	5,2	5,5	5,6	5,7
		6,0	6,3	6,9	7,8	8,6					
D2	45	2,6	3,7	3,9	4,1	4,1	4,1	4,1	4,3	4,4	4,9
		5,2	5,3	5,4	5,4	5,4	5,4	5,4	5,5	5,5	5,6
		5,8	6,2	6,5	6,6	6,8	7,3	7,5	7,5	7,8	7,8
		7,9	7,9	7,9	8,0	8,3	8,3	8,6	8,9	9,1	9,7
		10,8	11,0	11,2	11,4	12,2					
D3	39	2,6	2,6	2,7	2,7	3,0	3,0	3,2	3,3	3,5	3,5
		3,6	3,7	3,7	3,7	3,8	3,9	3,9	4,0	4,0	4,0
		4,1	4,1	4,3	4,4	4,4	4,4	4,4	4,8	4,8	5,1
		5,6	6,4	6,5	7,1	7,2	7,3	7,5	8,5	9,7	
D4	41	1,8	1,8	1,8	2,0	2,1	2,7	2,8	2,9	3,0	3,3
		3,3	3,4	3,6	3,8	4,0	4,2	4,5	4,5	4,6	4,6
		4,7	4,8	4,9	5,2	5,5	5,7	5,9	6,1	6,2	6,8
		7,0	7,1	7,3	7,5	7,6	7,7	7,9	8,5	8,5	9,8
		12,3									
D5	49	1,9	2,2	2,2	2,3	2,5	2,6	2,6	2,6	2,8	2,9
		3,0	3,1	3,3	3,4	3,6	3,7	4,2	4,2	4,2	4,5
		4,6	4,6	4,6	4,7	5,0	5,2	5,3	5,4	5,5	5,8
		5,8	6,0	6,0	6,2	6,3	6,4	6,4	6,7	6,9	7,1
		7,2	7,6	7,7	7,9	8,0	8,4	8,4	9,6	17,2	
D7	56	2,6	2,7	2,9	2,9	3,0	3,0	3,1	3,2	3,3	3,4
		3,4	3,5	3,5	3,6	4,0	4,0	4,1	4,2	4,4	4,5
		4,6	4,6	4,6	4,6	4,8	4,8	4,9	5,1	5,1	5,2
		5,5	5,8	6,0	6,0	6,0	6,2	6,2	6,3	6,4	6,7
		6,9	6,9	7,0	7,0	7,3	7,4	7,6	7,9	8,0	8,1
		8,2	8,7	8,7	8,9	10,1	15,8				

Tabella 4.3d – Profondità degli attacchi *centrali* rilevati per i *working* della Serie E.

Cella	N° di attacchi <i>centrali</i> rilevati	Profondità degli attacchi <i>centrali</i> ( $\mu\text{m}$ )									
E1	52	2,7	2,8	2,9	3,0	3,0	3,2	3,2	3,6	3,6	3,6
		3,7	3,8	3,8	3,8	3,9	3,9	4,0	4,0	4,1	4,2
		4,3	4,6	4,8	4,8	4,8	5,0	5,1	5,2	5,3	5,4
		5,5	5,8	6,1	6,3	6,5	6,6	6,7	6,8	7,0	7,2
		7,5	7,6	7,7	7,8	9,2	9,8	9,9	10,0	10,4	11,8
		14,5	14,6								
E2	35	2,8	2,9	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,0	3,2	3,2
		3,2	3,3	3,3	3,3	3,3	3,5	3,5	3,5	3,6	3,6
		3,6	3,6	3,7	3,7	3,8	3,9	4,0	4,0	4,0	4,1
		4,1	4,6	4,8	5,2	6,8					
E3	32	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0	3,0	3,0	3,1	3,2
		3,2	3,3	3,4	3,4	3,4	3,6	3,7	3,7	3,7	3,9
		4,0	4,0	4,2	4,2	4,7	4,9	5,1	5,4	6,2	9,1
		9,5	10,8								
E4	23	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	2,9	2,9	2,9	3,0	3,0
		3,2	3,2	3,4	3,4	4,3	4,4	5,0	5,2	5,4	7,0
		8,1	9,4	11,8							
E5	38	2,6	2,6	2,7	2,7	2,8	2,8	2,8	2,8	2,8	3,0
		3,0	3,0	3,0	3,1	3,2	3,2	3,2	3,4	3,4	3,5
		3,6	3,6	3,7	3,8	4,0	4,0	4,2	4,4	4,5	4,7
		4,7	4,8	5,3	7,7	8,7	9,5	10,7	10,8		
E6	38	2,5	2,6	2,6	2,7	2,7	2,8	2,9	2,9	3,0	3,0
		3,1	3,1	3,2	3,3	3,3	3,6	3,6	3,6	3,7	3,9
		4,0	4,1	4,3	4,3	4,4	4,7	4,9	4,9	4,9	5,0
		5,3	5,4	5,4	6,2	6,4	6,9	7,6	8,1		
E7	54	2,8	3,0	3,0	3,1	3,1	3,2	3,3	3,4	3,4	3,4
		3,5	3,5	3,7	3,8	3,8	3,9	4,0	4,0	4,2	4,4
		4,4	4,4	4,5	4,8	4,9	5,2	5,5	5,5	5,5	5,6
		5,7	5,8	6,1	6,1	6,2	6,4	6,7	6,9	7,4	7,9
		7,9	7,9	8,0	8,7	8,7	8,9	9,0	9,0	9,1	9,3
		9,4	9,6	10,0	13,2						

#### 4.2.2 Numero di attacchi localizzati

Il numero di attacchi localizzati individuati sulla superficie dei *working* ( $S_W = 1,5 \text{ cm}^2$ ), suddivisi in tre classi dimensionali e distinti in attacchi *centrali* e *di bordo*, è stato ottenuto seguendo la procedura descritta nel Paragrafo 3.1.8.2. La densità superficiale degli attacchi *centrali* ( $\text{N}^\circ/\text{cm}^2$ ) è riportata, in scala logaritmica decimale per ogni serie, nei Grafici da 4.4a a 4.4d.

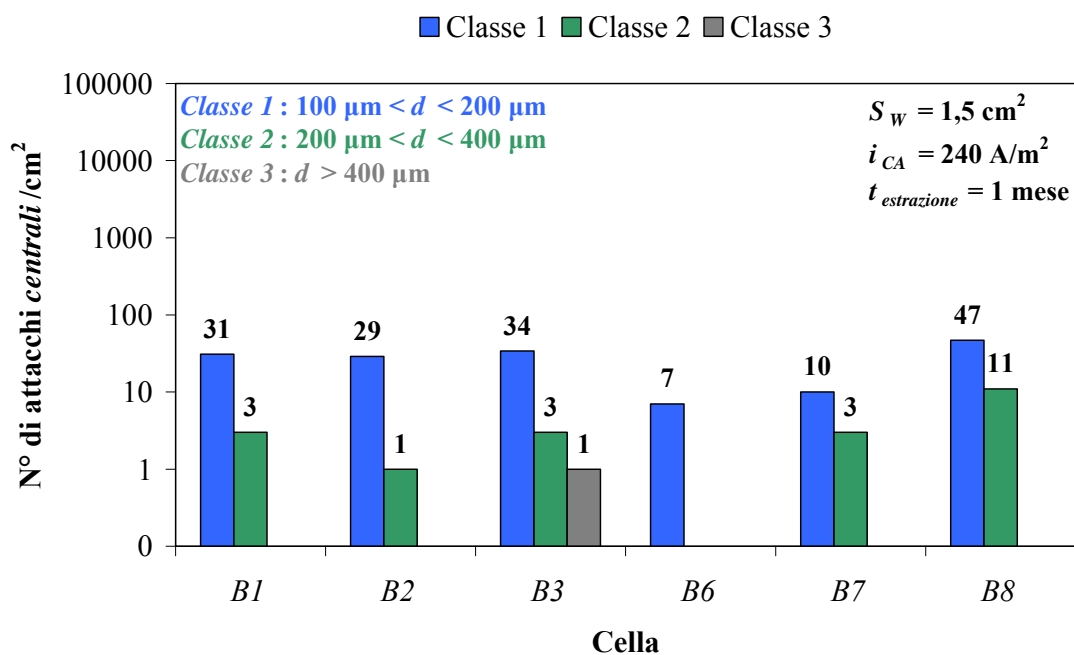


Grafico 4.4a – Densità superficiale di attacchi *centrali* per i *working* della Serie B.

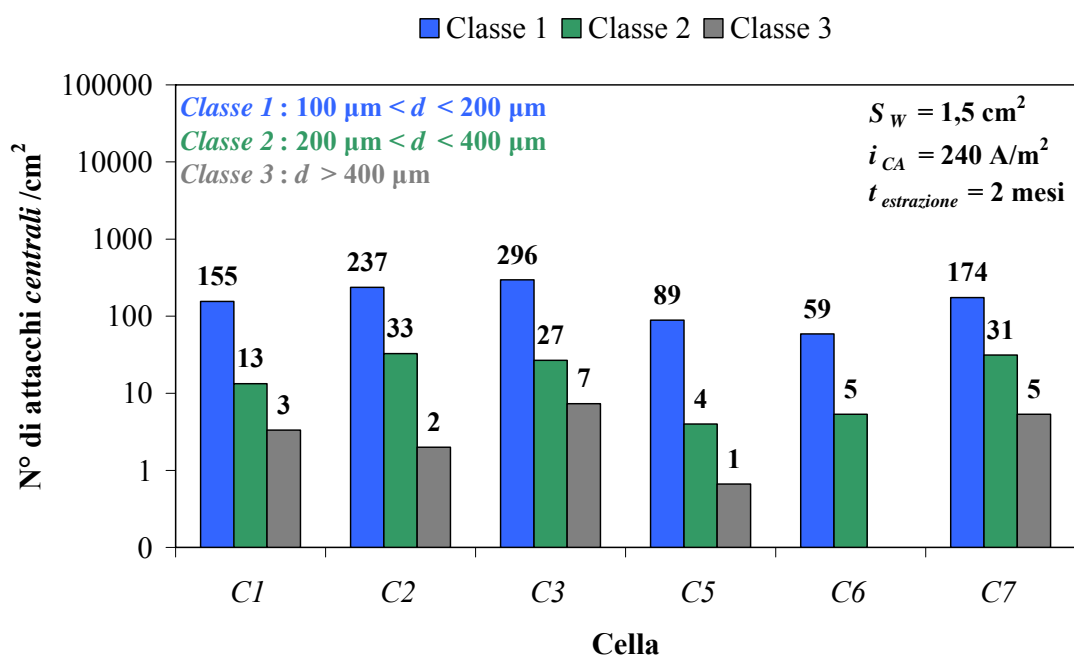


Grafico 4.4b – Densità superficiale di attacchi *centrali* per i *working* della Serie C.

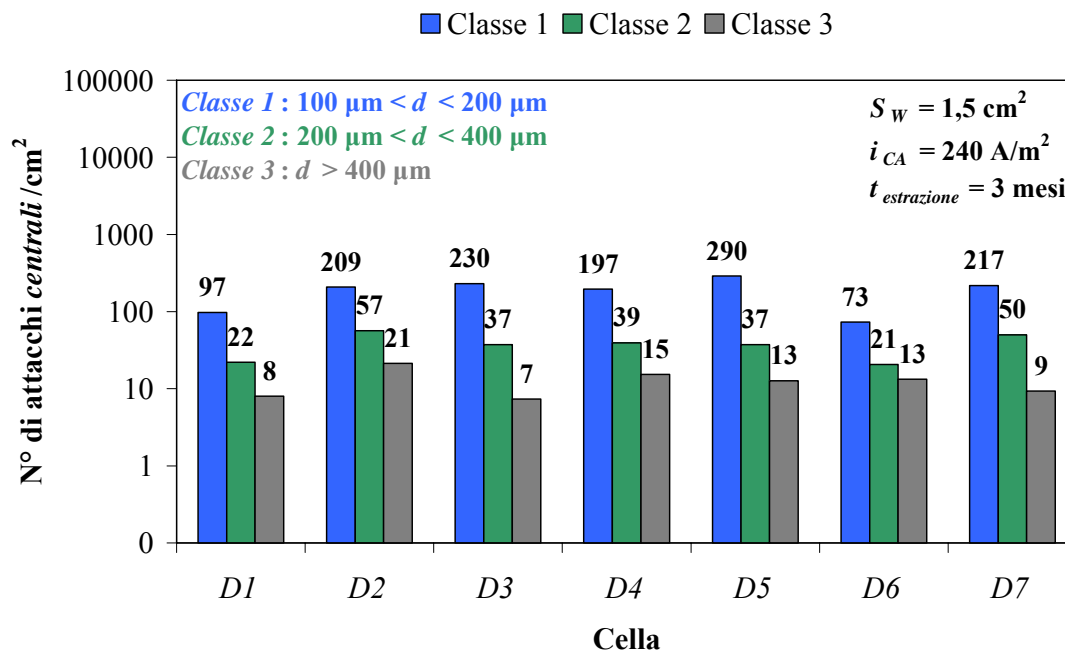


Grafico 4.4c – Densità superficiale di attacchi *centrali* per i *working* della Serie D.

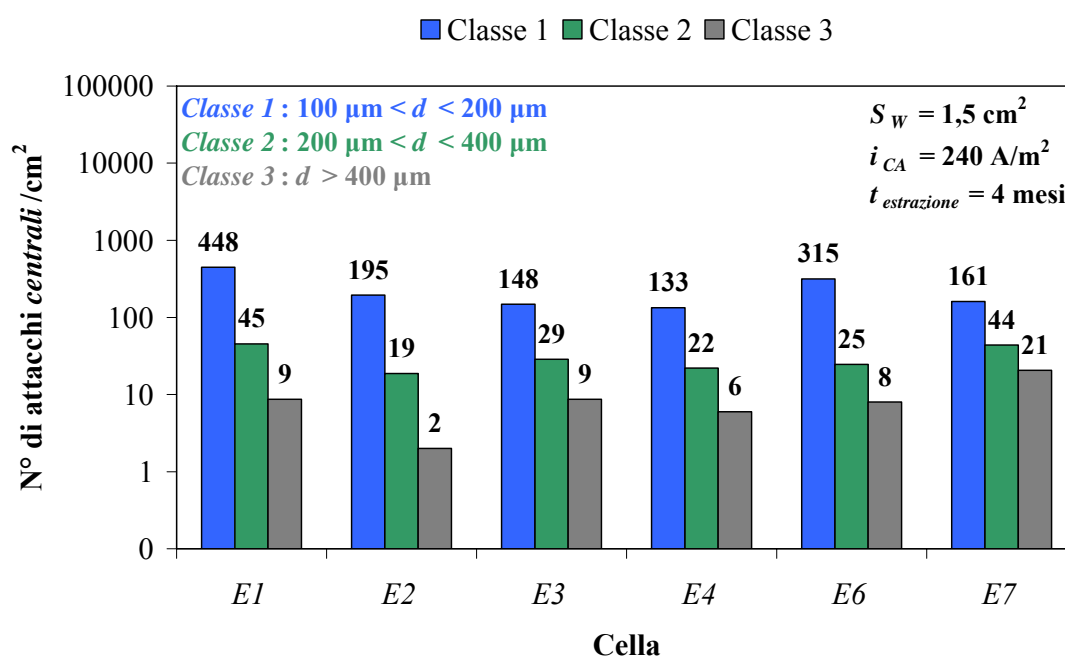


Grafico 4.4d – Densità superficiale di attacchi *centrali* per i *working* della Serie E.

Gli attacchi *centrali* sono stati suddivisi nelle tre classi dimensionali seguenti:

- Classe 1:  $100 \mu\text{m} < d < 200 \mu\text{m}$ ;
- Classe 2:  $200 \mu\text{m} < d < 400 \mu\text{m}$ ;
- Classe 3:  $d > 400 \mu\text{m}$ .

Il numero di attacchi *di bordo*, suddivisi nelle stesse classi dimensionali utilizzate per

classificare gli attacchi *centrali*, è riportato nelle Tabelle 4.4a e 4.4b; è indicato anche il numero degli attacchi *di bordo* estesi (considerati tali se non inscrivibili in un cerchio di diametro pari ad 1 mm): questi attacchi non sono stati considerati tra quelli localizzati perché spesso hanno l'aspetto di una corrosione generalizzata, probabilmente causata dalla coalescenza di molti attacchi localizzati di piccola dimensione, difficili da visualizzare. Poiché gli attacchi *di bordo* sono localizzati sulla circonferenza del campione, ne è stato riportato il numero e non la densità superficiale.

I risultati relativi ad alcuni *working* non compaiono: per questi infatti, lo stato superficiale, caratterizzato da attacchi di aspetto generalizzato nell'area centrale o di bordo, non ha permesso di contare in modo affidabile gli attacchi *centrali* o *di bordo* rispettivamente.

**Tabella 4.4a** – Numero di attacchi *di bordo* per i *working* della Serie B.

<b>Cella</b>	<b>Classe 1</b> <b>100 <math>\mu\text{m}</math> &lt; <math>d</math> &lt; 200 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Classe 2</b> <b>200 <math>\mu\text{m}</math> &lt; <math>d</math> &lt; 400 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Classe 3</b> <b><math>d</math> &gt; 400 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Attacchi</b> <b><math>d</math> &gt; 1 mm</b>
B1	7	6	4	2
B2	5	4	1	1
B3	6	6	1	3
B4	13	15	4	1
B5	0	11	3	1
B6	5	0	7	3
B7	3	5	4	5
B8	9	9	7	0

**Tabella 4.4b** – Numero di attacchi *di bordo* per i *working* della Serie C.

<b>Cella</b>	<b>Classe 1</b> <b>100 <math>\mu\text{m}</math> &lt; <math>d</math> &lt; 200 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Classe 2</b> <b>200 <math>\mu\text{m}</math> &lt; <math>d</math> &lt; 400 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Classe 3</b> <b><math>d</math> &gt; 400 <math>\mu\text{m}</math></b>	<b>Attacchi</b> <b><math>d</math> &gt; 1 mm</b>
C1	7	3	6	3
C2	14	7	5	3
C3	7	1	4	2
C4	16	1	2	1
C5	6	1	1	4
C6	8	4	4	2
C7	4	5	4	4

Tabella 4.4c – Numero di attacchi di bordo per i *working* della Serie D.

Cella	Classe 1 100 $\mu\text{m}$ < $d$ < 200 $\mu\text{m}$	Classe 2 200 $\mu\text{m}$ < $d$ < 400 $\mu\text{m}$	Classe 3 $d$ > 400 $\mu\text{m}$	Attacchi $d$ > 1 mm
D1	5	5	4	3
D2	17	6	6	2
D3	10	5	2	0
D4	4	5	8	6
D5	9	3	2	7
D6	11	4	1	0
D7	4	5	6	4

Tabella 4.4d – Numero di attacchi di bordo per i *working* della Serie E.

Cella	Classe 1 100 $\mu\text{m}$ < $d$ < 200 $\mu\text{m}$	Classe 2 200 $\mu\text{m}$ < $d$ < 400 $\mu\text{m}$	Classe 3 $d$ > 400 $\mu\text{m}$	Attacchi $d$ > 1 mm
E1	0	7	1	4
E2	10	4	8	2
E3	10	7	5	3
E4	0	1	5	8
E5	Conteggio degli attacchi di bordo non affidabile			
E6	1	1	5	2
E7	5	4	10	2

### 4.3 CONSUMO ANODICO

La misura di perdita di massa degli anodi galvanici è stata effettuata seguendo la procedura riportata nel Paragrafo 3.1.9 ed è stata utilizzata per calcolare la velocità di consumo anodica,  $v_m$ , espressa in mdd ( $\text{mg}/\text{dm}^2\text{day}$ ) nei Grafici da 4.5a a 4.5e. Gli anodi della Serie A, i cui *working* sono stati interferiti da  $i_{CA} = 100 \text{ A}/\text{m}^2$ , hanno mostrato un consumo non trascurabile. Anche i *working* delle serie da B a E sono stati sottoposti, nel primo periodo d'interferenza, a  $i_{CA} = 100 \text{ A}/\text{m}^2$  (Paragrafo 4.1), subendo quindi un consumo non trascurabile: la velocità di consumo anodico media calcolata per la Serie A (Tabella 4.5) è stata utilizzata per stimare le perdite di massa degli anodi delle serie da B a E nel primo periodo d'interferenza. Sottraendo la perdita di massa subita nel primo periodo d'interferenza a quella reale (subita in tutto il periodo di prova) è stata ottenuta la perdita di massa utilizzata per calcolare  $v_m$ , relativa al solo secondo periodo d'interferenza (a  $240 \text{ A}/\text{m}^2$ ).



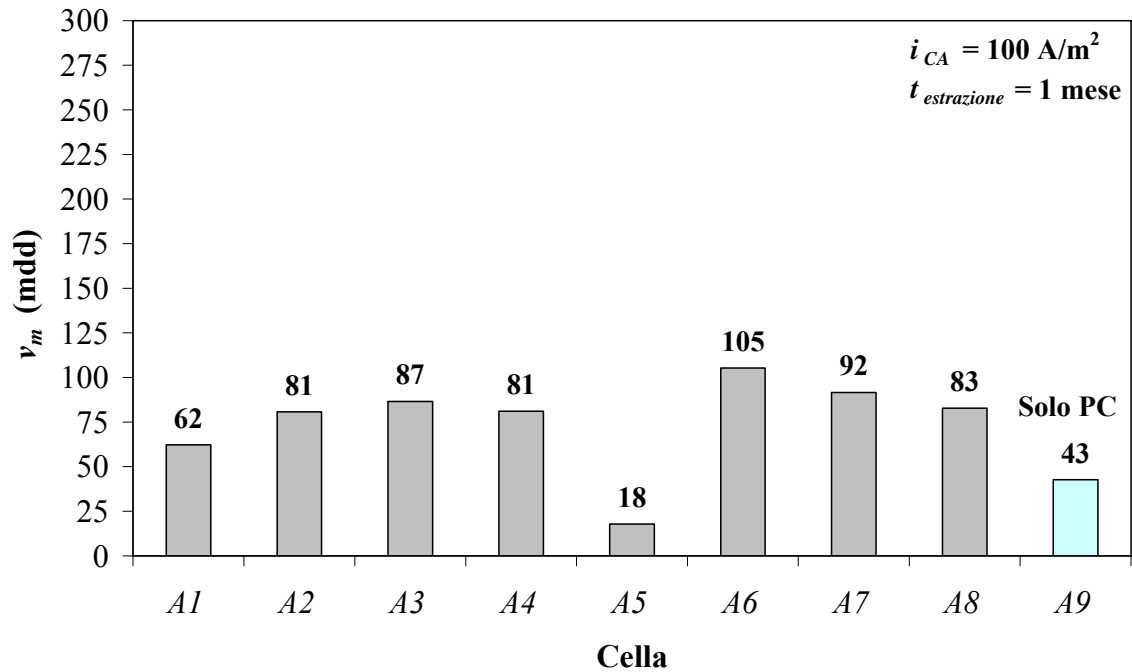


Grafico 4.5a – Velocità di consumo degli anodi della Serie A.

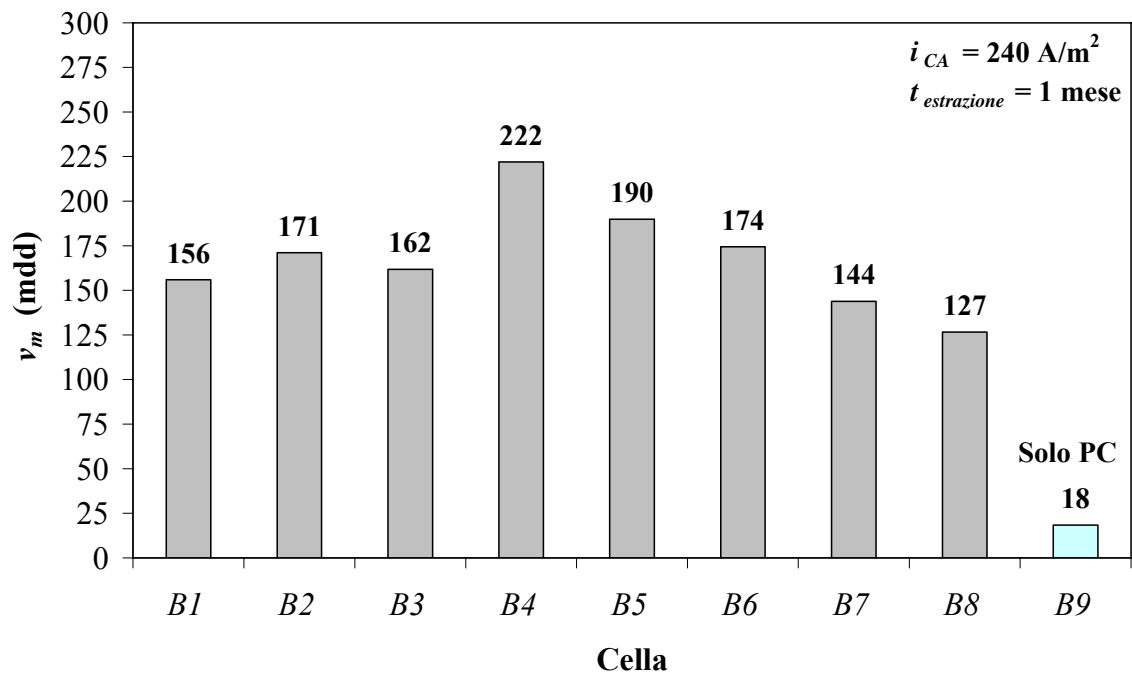


Grafico 4.5b – Velocità di consumo degli anodi della Serie B.

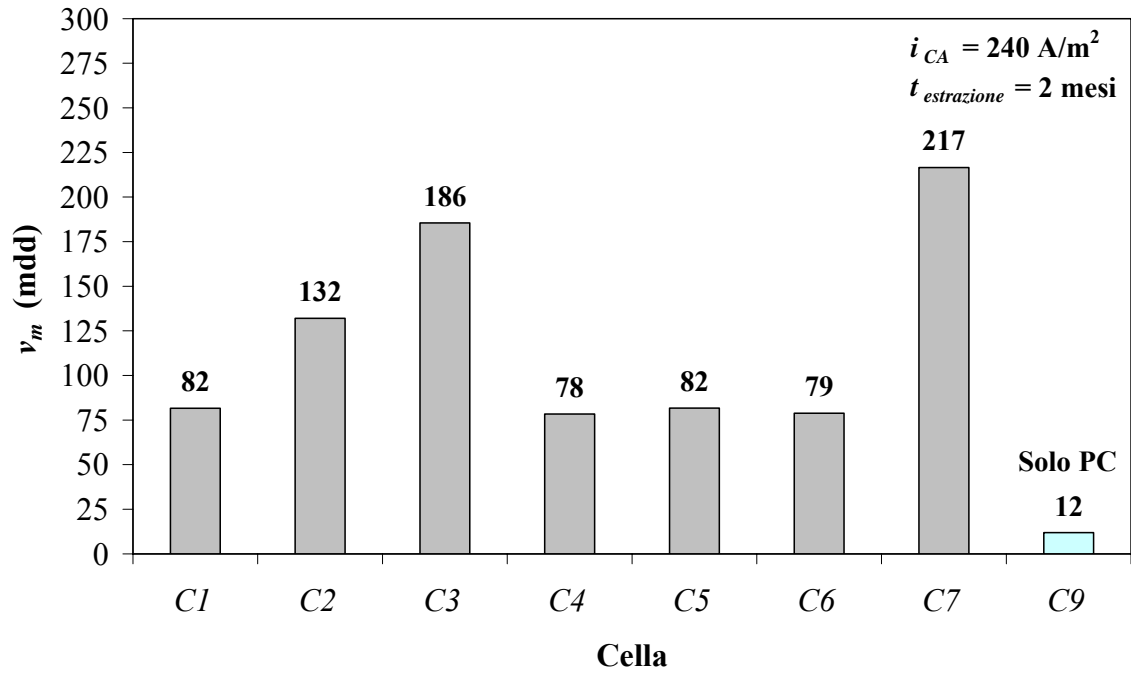


Grafico 4.5c – Velocità di consumo degli anodi della Serie C.

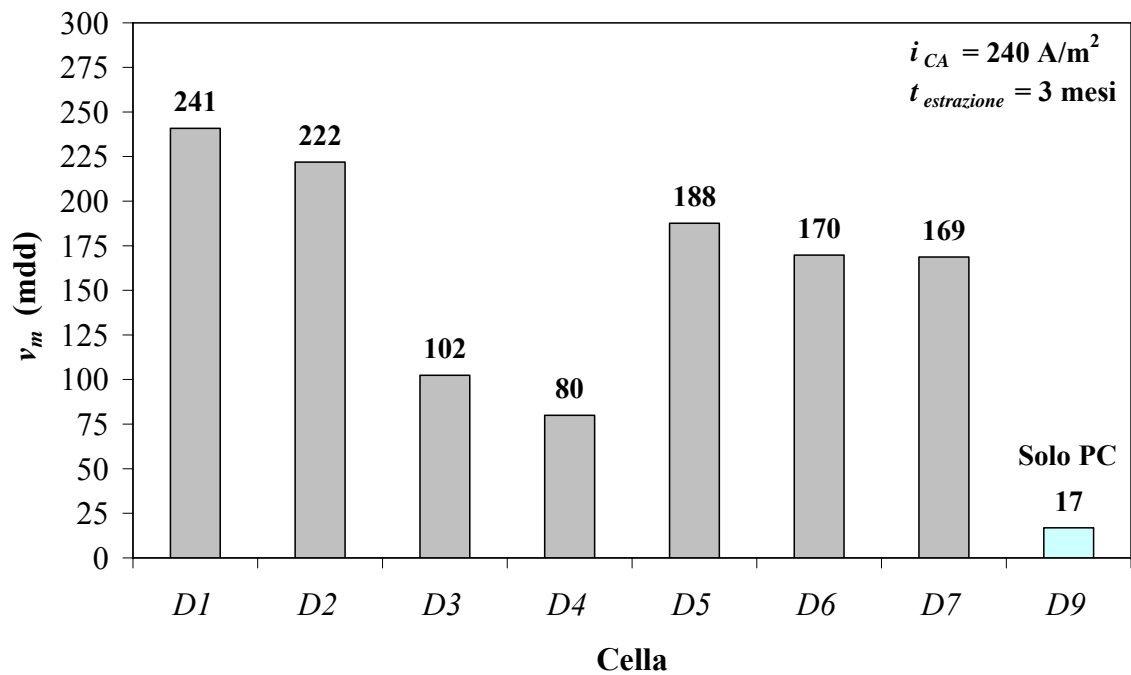
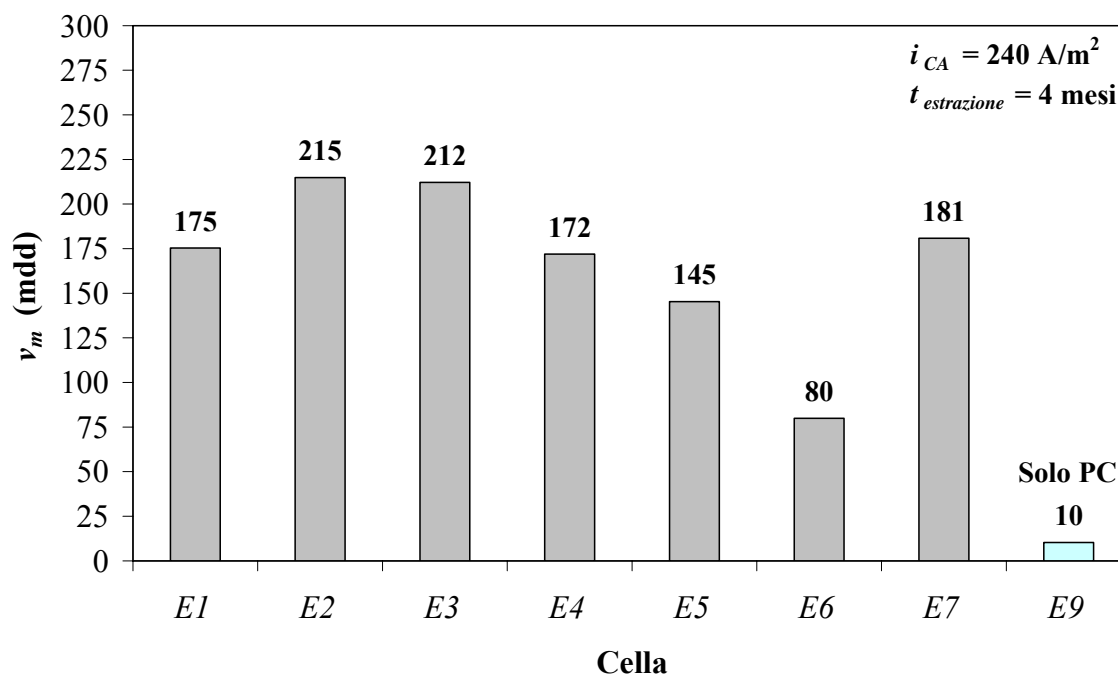


Grafico 4.5d – Velocità di consumo degli anodi della Serie D.



**Grafico 4.5e** – Velocità di consumo degli anodi della Serie E.

In Tabella 4.5 sono riportate le velocità di perdita di massa medie ( $v_{m,media}$ ) e le deviazioni standard per ogni serie. La velocità di consumo media degli anodi della Serie A, pari a 76 mdd, è inferiore a quella degli anodi delle altre serie ( $v_{m,media}$  compresa tra 120 e 170 mdd): la velocità di consumo media in presenza di  $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$  è minore di  $v_{m,media}$  in presenza di  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ .

**Tabella 4.5** – Valore medio di  $v_m$  per gli anodi interferiti da CA di ogni serie.

Serie	A	B	C	D	E
$v_{m,media}$ (mdd)	76	168	122	167	169
$\sigma$ (mdd)	26	29	58	59	46

La dispersione dei dati è maggiore per le tre serie C, D, E, approssimativamente doppia rispetto a  $\sigma$  calcolata per le serie A e B. La causa potrebbe essere la maggior dispersione dei valori di densità di CC di PC osservata per le serie C, D, E rispetto alle serie A e B (Paragrafo 4.1.2). La CC di PC che intercetta i *working* è uguale a quella erogata dagli anodi: l'andamento della densità di CC erogata è quindi analogo a quello riportato per i *working* (Grafici da 4.3a a 4.3e) ma i valori assoluti sono minori perché l'area anodica è maggiore di quella dei campioni d'acciaio (come riportato nei Paragrafi 3.1.1 e 3.1.2 le aree rispettive sono di  $28,3 \text{ cm}^2$  e  $1,5 \text{ cm}^2$ ). Considerando ogni serie, poiché la densità di

CC erogata determina il consumo anodico (Capitolo 5.8), ad una maggior dispersione dei valori di densità di CC erogata potrebbero corrispondere valori di consumo (e conseguentemente di  $v_m$ ) più dispersi. In Tabella 4.6 sono riportati i valori medi di densità di CC erogata dagli anodi ( $i_{Mg,media}$ ), per le serie da A a E, nei differenti periodi di interferenza da CA e la deviazione standard ( $\sigma$ ). La superficie anodica è diversa da quella dei provini d'acciaio e le densità di CA interferenti gli anodi sono di circa 0, 5, 13 A/m<sup>2</sup>, corrispondenti a densità di CA che interferiscono i *working* di 0, 100, 240 A/m<sup>2</sup> rispettivamente.

**Tabella 4.6** – Densità di CC media erogata dagli anodi nei differenti periodi di interferenza.

$i_{CA}$	0 A/m <sup>2</sup>		5 A/m <sup>2</sup>		13 A/m <sup>2</sup>	
	$i_{Mg,media}$ (mA/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (mA/m <sup>2</sup> )	$i_{Mg,media}$ (mA/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (mA/m <sup>2</sup> )	$i_{Mg,media}$ (mA/m <sup>2</sup> )	$\sigma$ (mA/m <sup>2</sup> )
A	59	6	80	10	-	-
B	60	4	108	6	140	10
C	73	4	100	10	110	20
D	70	20	100	10	110	30
E	71	5	100	10	110	30

Applicando la CA, la corrente continua di protezione aumenta, quindi la densità di CC erogata dagli anodi cresce da valori medi di circa 60-70 mA/m<sup>2</sup> a 100 mA/m<sup>2</sup> in presenza di  $i_{CA} = 100$  A/m<sup>2</sup>. L'aumento è maggiore per densità di CA d'interferenza maggiori: a  $i_{CA} = 240$  A/m<sup>2</sup> corrispondono valori di  $i_{Mg,media}$  sempre maggiori di 100 mA/m<sup>2</sup>. Come sarà esposto nel Capitolo 5, questo effetto influenza il consumo degli anodi galvanici di magnesio impiegati nei sistemi di PC ad anodi sacrificali quando è presente CA d'interferenza.

#### 4.4 MORFOLOGIA DI CORROSIONE DEI *WORKING*

##### 4.4.1 Fotografie macroscopiche

In Figura 4.2a è riportata la fotografia macroscopica di un *working* nella condizione iniziale (prima della prova); il campione fotografato è rappresentativo di tutti i *working* prima della prova. Inoltre, per ognuna delle serie da B a E è riportata la fotografia macroscopica di un *working*, sottoposto per tempi crescenti a  $i_{CA} = 240$  A/m<sup>2</sup>. Come esempio è stata scelta la fotografia del campione della terza cella di ogni serie. Le fotografie, riportate nelle Figure da 4.2b a 4.2e, sono state scattate ai campioni prima di

eseguire il decapaggio. Sono visibili prodotti di corrosione dell'acciaio; inoltre sono presenti agglomerati di sabbia e prodotti di corrosione, cresciuti sia sulla superficie del campione che sulla superficie della resina. La raccolta completa delle fotografie dei *working* scattate prima dell'operazione di decapaggio è presente nell'Allegato 1.

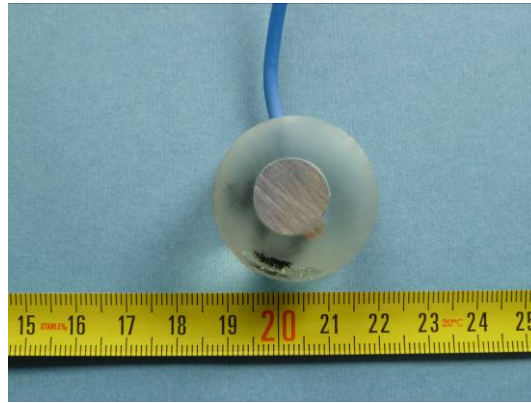


Figura 4.2a – Working prima della prova.

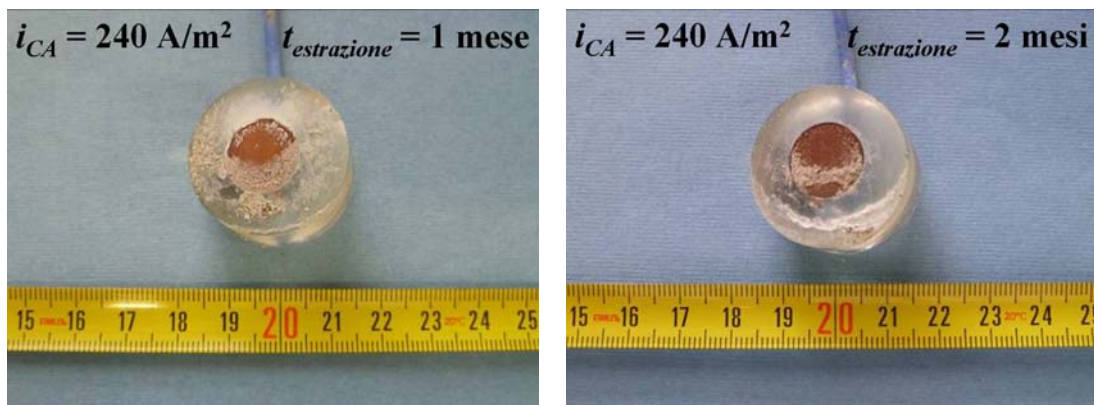


Figura 4.2 – Working prima del decapaggio: b) della Serie B; c) della Serie C.

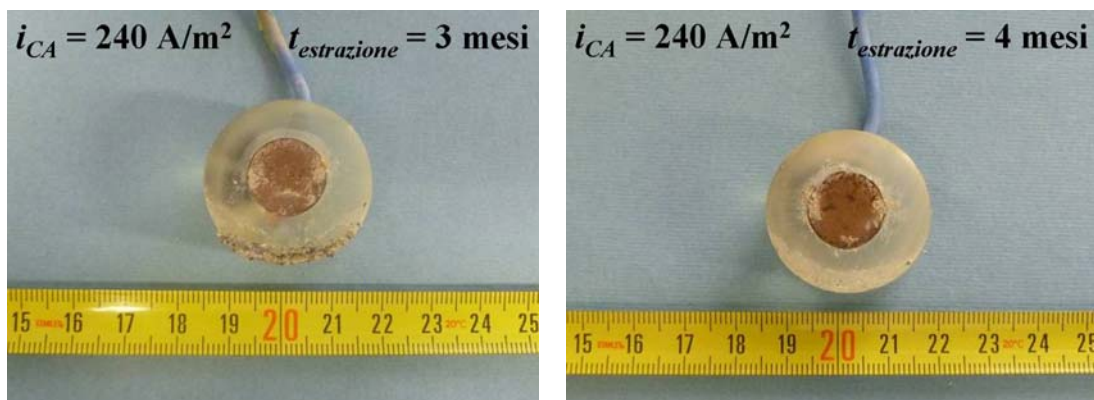


Figura 4.2 – Working prima del decapaggio: d) della Serie D; e) della Serie E.

#### 4.4.2 Fotografie ottenute allo stereoscopio

Le fotografie allo stereoscopio (ingrandimento 6X) sono state ottenute per i *working* dopo l'operazione di decapaggio (Paragrafo 3.1.8): in questo modo la morfologia di corrosione è più facilmente visibile. In questo paragrafo sono riportate le fotografie ottenute allo stereoscopio di un *working* per ognuna delle serie da *B* a *E*: è stata scelta la fotografia degli stessi campioni descritti nel Paragrafo 4.4.1. Anche in questo caso le fotografie sono riportate in ordine crescente di tempo di esposizione a  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  (Figure da 4.3a a 4.3d). Nell'Allegato 2 sono raccolte tutte le immagini ottenute allo stereoscopio a ingrandimento 6X. In alcuni casi la superficie dei campioni appare parzialmente ossidata a causa della formazione di uno strato d'ossido sul metallo esposto all'aria.

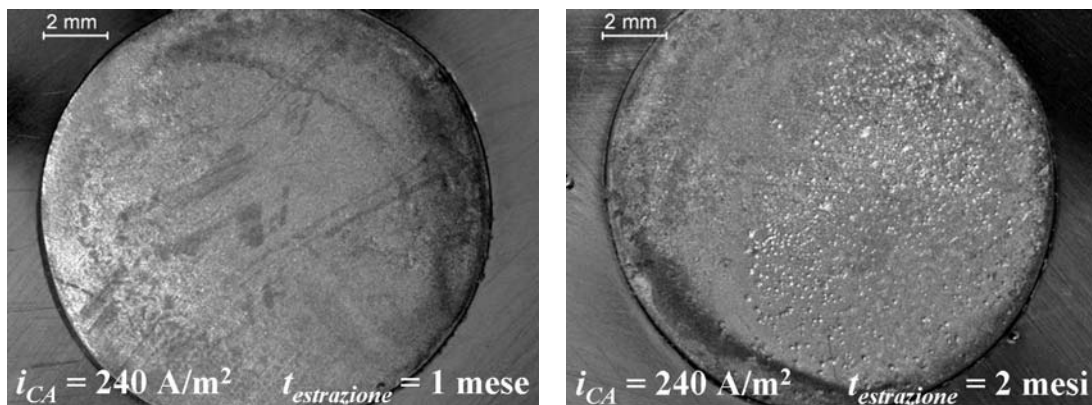


Figura 4.3 – *Working* dopo decapaggio: a) della Serie B; b) della Serie C.

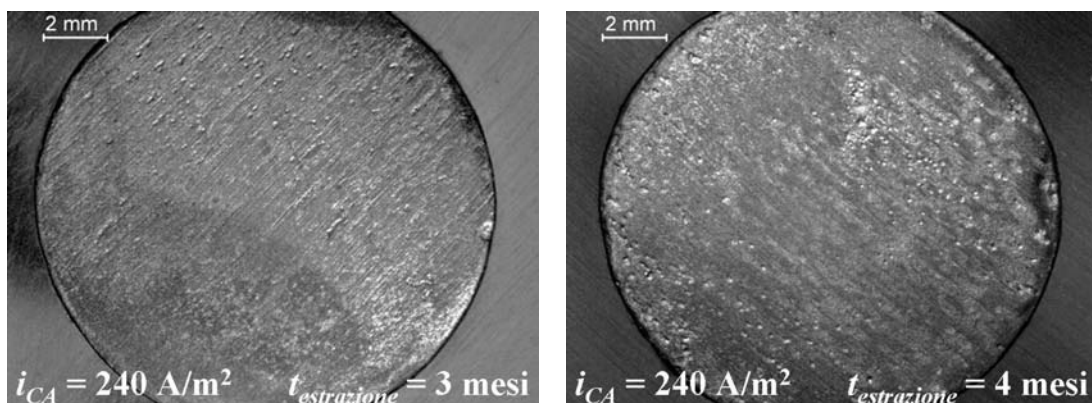


Figura 4.3 – *Working* dopo decapaggio: c) della Serie D; d) della Serie E.

#### 4.5 MORFOLOGIA DI CORROSIONE DEGLI ANODI

In questo paragrafo sono riportate le fotografie macroscopiche scattate agli anodi della terza cella di ogni serie. In Figura 4.4a è illustrato un anodo prima dell'utilizzo (l'immagine è rappresentativa di tutti gli anodi prima dell'impiego); in Figura 4.4b è rappresentato un anodo della Serie A: è evidente la presenza di prodotti di corrosione aderenti alla superficie

del magnesio; la stessa condizione superficiale è stata osservata al termine della prova, prima dell'operazione di pulitura, anche per gli anodi delle altre quattro serie e la fotografia riportata in Figura 4.4a è rappresentativa anche di essi.



Figura 4.4a – Anodo prima della prova.

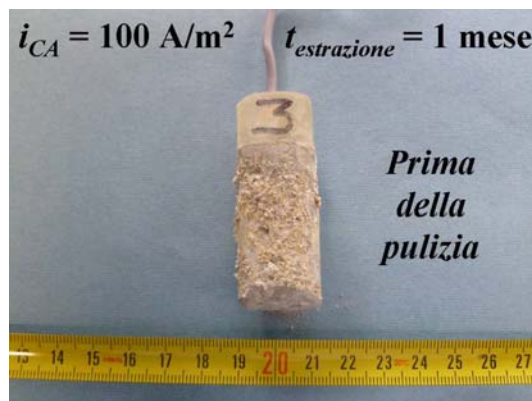


Figura 4.4b – Anodo della Serie A prima della pulitura.



Figura 4.4c – Anodo della Serie B dopo pulitura.

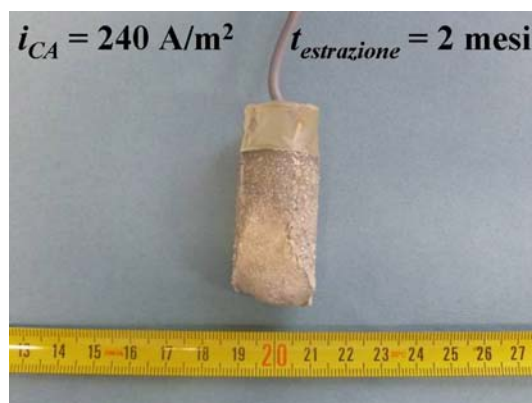


Figura 4.4d – Anodo della Serie C dopo pulitura.

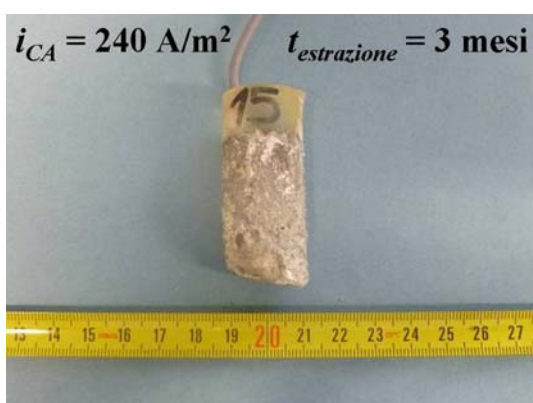


Figura 4.4e – Anodo della Serie D dopo pulitura.



Figura 4.4f – Anodo della Serie E dopo pulitura.

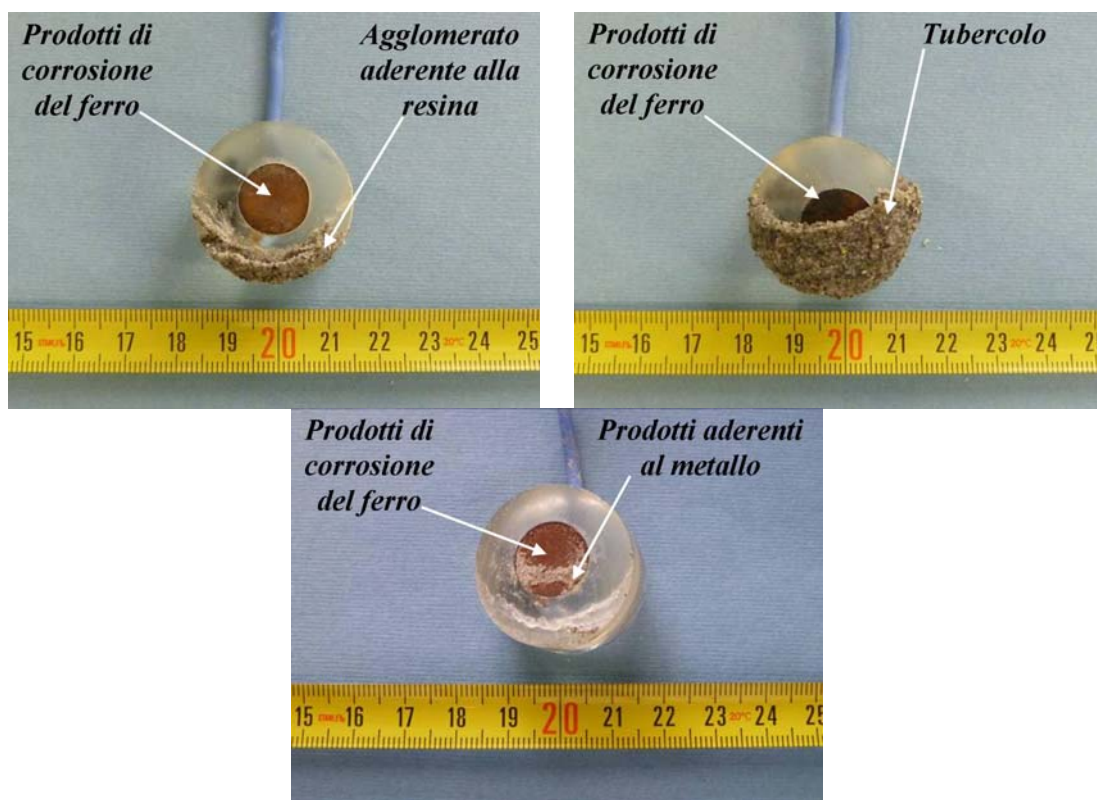
Inoltre, per le serie da B a E sono riportate in ordine di tempo di prova crescente le fotografie degli anodi puliti, privati del materiale aderente alla superficie, per rendere visibile il consumo del magnesio (Figure da 4.4c a 4.4f). Nell'Allegato 1 sono riportate le fotografie macroscopiche degli anodi ottenute dopo l'operazione di pulitura, per le serie da

B a E.

#### 4.6 ANALISI XRD DEI PRODOTTI DI CORROSIONE

L'analisi *XRD* (Paragrafo 3.1.10) è stata compiuta sui prodotti rimossi dalla superficie dei *working* delle serie C e E (a causa di limiti sperimentali non è stato possibile eseguire l'analisi per i *working* delle celle di tutte le serie). I prodotti analizzati sono stati distinti in tre categorie:

- agglomerati di sabbia e sali che crescono aderendo alla resina, in alcuni casi fino a formare un tubercolo che circonda il campione metallico (Figure 4.5a e 4.5b);
- prodotti aderenti al metallo, distinguibili dai prodotti di corrosione del ferro (Figura 4.5c);
- prodotti di corrosione del ferro (Figure 4.5a, 4.5b e 4.5c).



**Figura 4.5** – Prodotti cresciuti sulla superficie dei *working* nella: a) Cella E1; b) Cella E5; c) Cella C3.

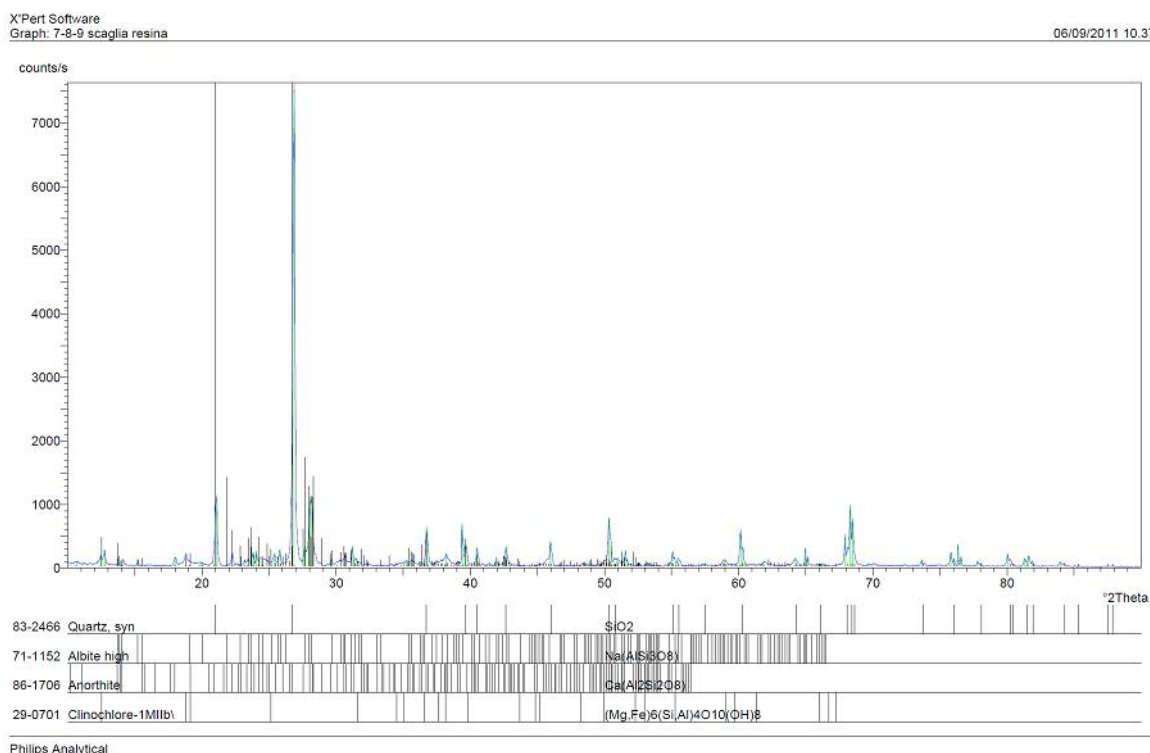
Gli spettri *XRD* delle tre tipologie di prodotto analizzate sono riportati rispettivamente in Figura 4.6a, 4.6b e 4.6c.

Lo spettro *XRD* ottenuto per i prodotti che costituiscono la scaglia aderente alla resina (Figura 4.6a) indica la presenza di *silice* ( $SiO_2$ ): l'ambiente di prova è infatti costituito da

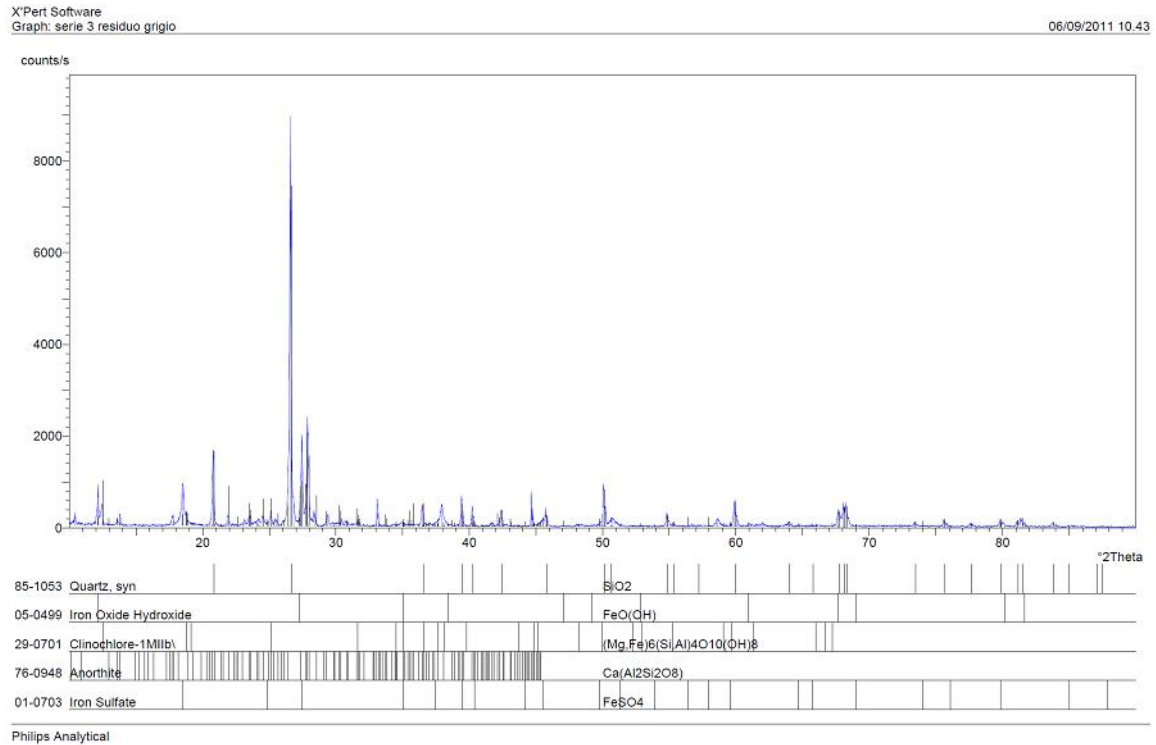


sabbia, saturata con soluzione simulante il suolo (Paragrafi 3.1.4 e 3.1.6). Sono inoltre presenti composti del sodio (presente nella soluzione simulante il suolo) e del calcio (probabilmente presente nella sabbia in forma di sali): *albite*,  $Na(AlSi_3O_8)$  e *anortite*,  $Ca(Al_2Si_2O_8)$ ; l'alluminio presente nei due composti potrebbe derivare dagli anodi di lega di magnesio, contenenti dal 5 all'8 % in peso di *Al* (Paragrafo 3.1.1). È inoltre presente *clinoclora*, un composto di *Mg* (derivante dagli anodi), *Fe* (proveniente dai *working*), *Si* e *Al*:  $(Mg,Fe)_6(Si,Al)_4O_{10}(OH)_8$ . L'analisi dei prodotti aderenti al metallo, distinguibili dai prodotti di corrosione del ferro (Figura 4.6b), ha permesso di individuare anche in questo caso *silice*, *anortite*, *clinoclora*. Sono inoltre presenti *solfo di ferro*,  $FeSO_4$ , e *ossido idrossido di ferro*,  $FeO(OH)$ ; i prodotti del ferro sono probabilmente presenti come contaminanti nei materiali analizzati poiché non è stato possibile separarli dallo strato di prodotti di corrosione del campione d'acciaio in modo netto.

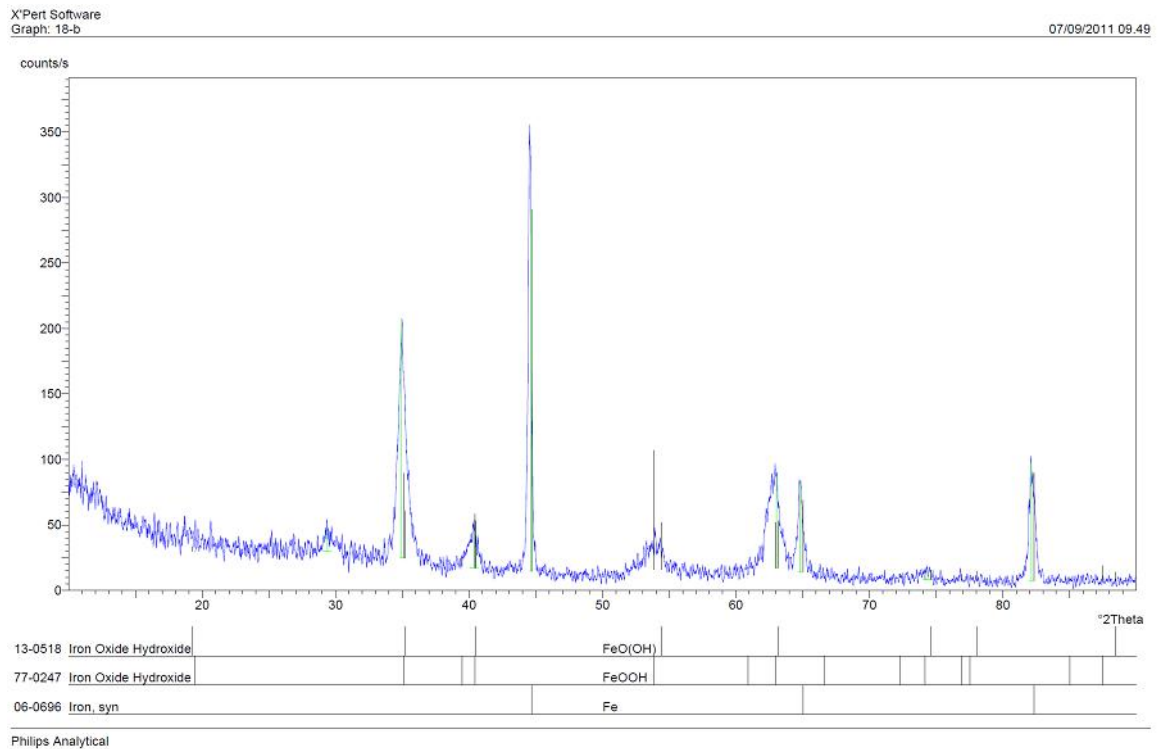
Lo spettro *XRD* dei prodotti di corrosione (Figura 4.6c) è stato eseguito senza che questi fossero rimossi dalla superficie dei campioni: è possibile individuare *ossido idrossido di ferro*,  $FeO(OH)$ , oltre al ferro costituente principale dei *working*.



**Figura 4.6a** – Spettro *XRD* della scaglia aderente alla resina.



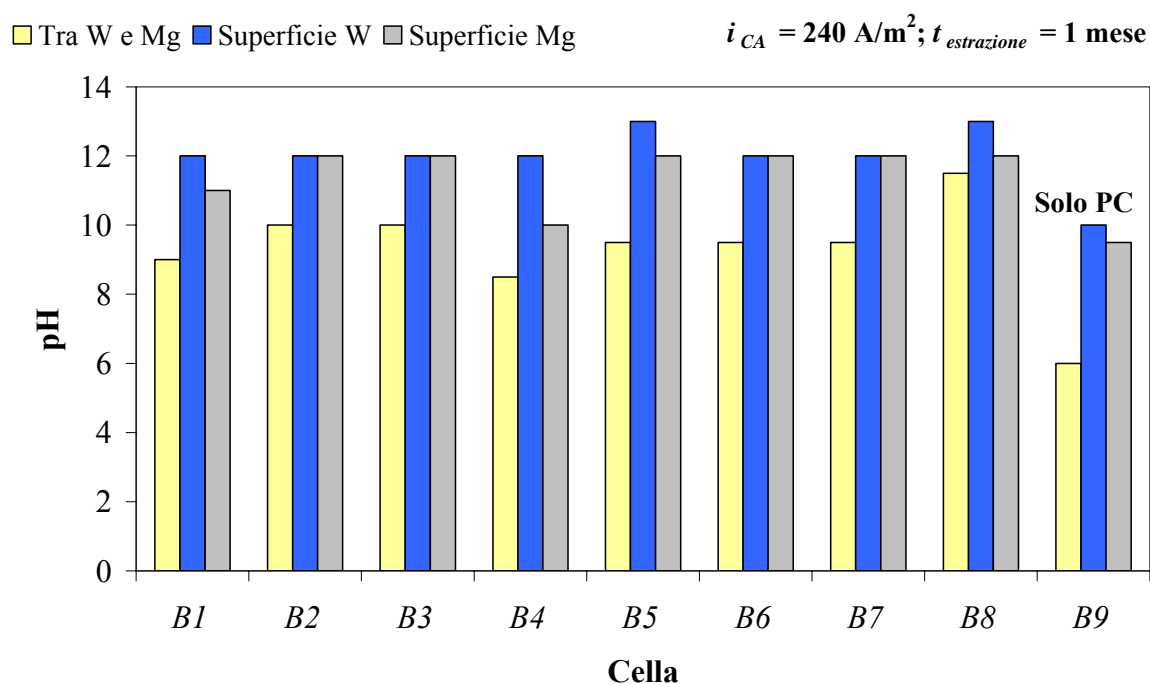
**Figura 4.6b** – Spettro *XRD* dei prodotti aderenti al metallo.



**Figura 4.6c** – Spettro *XRD* dei prodotti di corrosione del ferro.

#### 4.7 MISURA DEL pH

Nei Grafici da 4.6a a 4.6d sono riportate le misure di pH dell'ambiente di prova delle celle delle serie da B a E, eseguite con cartina tornasole secondo le modalità descritte nel Paragrafo 3.1.11. I risultati sono riportati anche per le celle di riferimento in sola protezione catodica. Il pH dell'ambiente di prova misurato al centro delle celle e alla superficie dei *working* e degli anodi è sempre alcalino per le celle interferite da CA: in particolare i valori di pH misurati al centro della cella, indicativamente compresi tra 9 e 12, sono minori di quelli misurati alla superficie degli elettrodi; il pH misurato alla superficie dei *working* raggiunge valori molto elevati, compresi tra 10 e 14 (valore raggiunto alla superficie di alcuni *working* delle serie D e E). Anche i valori di pH misurati alla superficie anodica sono elevati, indicativamente compresi tra 9 e 14. Considerando le celle di riferimento in sola PC, il pH misurato nelle tre zone delle celle è inferiore alla maggior parte dei valori misurati nelle celle interferite da CA: ciò è particolarmente evidente considerando il valore di pH misurato al centro delle celle B9, D9 e E9 che è pari a 6, 8 e 8 rispettivamente.



**Grafico 4.6a** – Serie B: misure di pH dell'ambiente di prova.

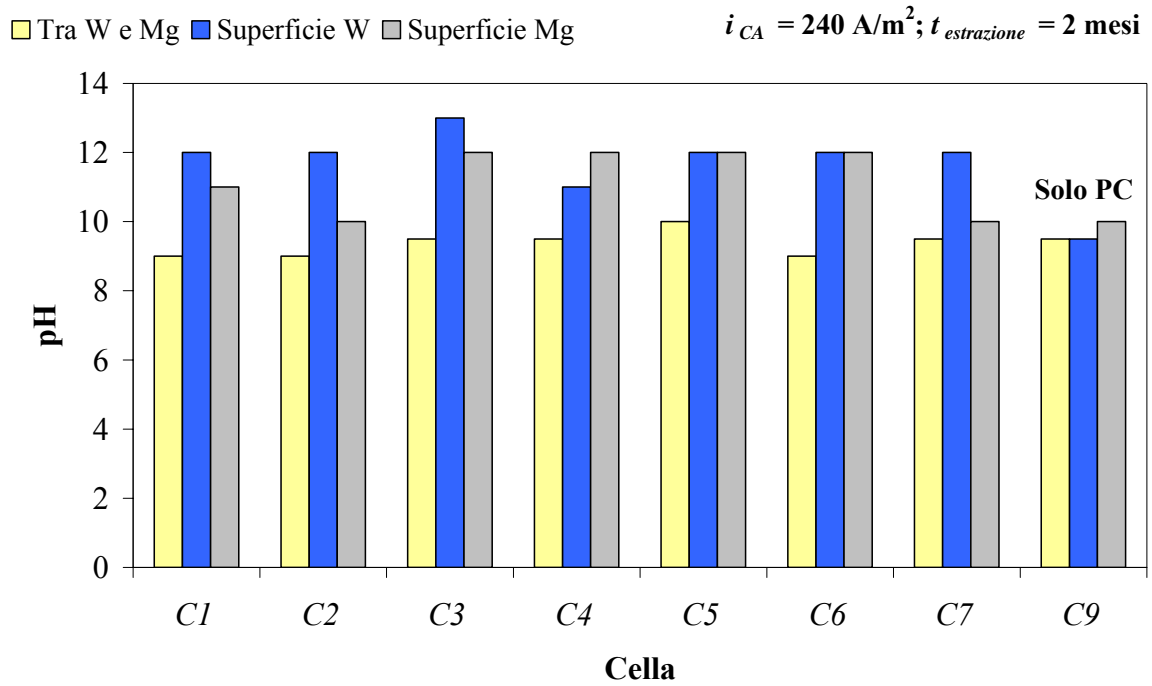


Grafico 4.6b – Serie C: misure di pH dell’ambiente di prova.

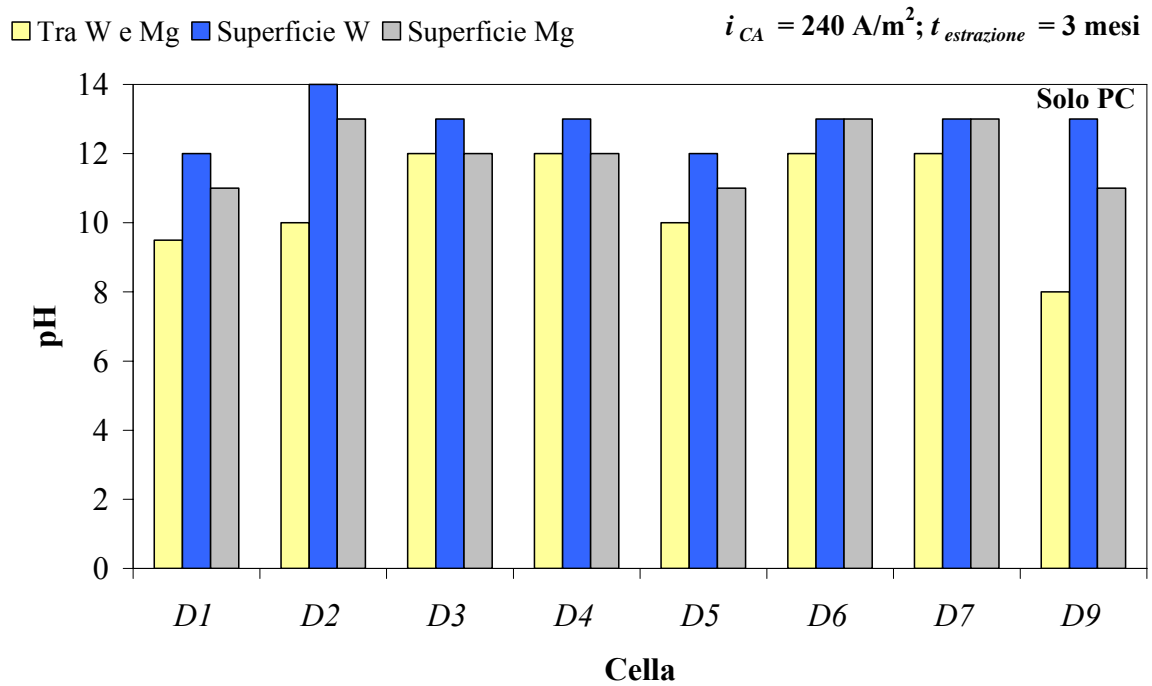
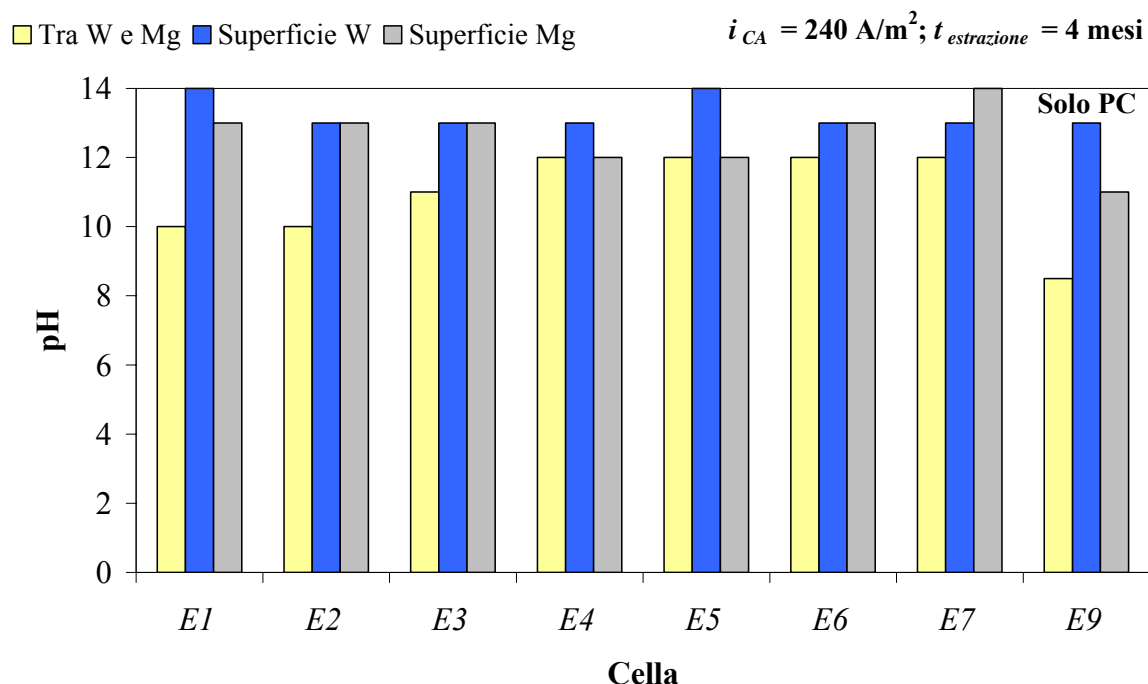


Grafico 4.6c – Serie D: misure di pH dell’ambiente di prova.



**Grafico 4.6d** – Serie E: misure di pH dell'ambiente di prova.

#### 4.8 PROVE POTENZIOSTATICHE

In Tabella 4.7 sono riassunte le condizioni di prova a cui sono stati sottoposti i *working* delle celle della Serie A e della Serie B: i valori riportati sono medie relative al tempo di prova per ogni cella. Il potenziale è stato mantenuto ai livelli voluti (Paragrafo 3.2.3); viceversa, l'ottenimento dei rapporti  $i_{CA}/i_{PC}$  stabiliti inizialmente (Paragrafo 3.2.3) non è invece stato possibile: per i *working* della Serie A i rapporti ottenuti sono comunque elevati (320 e 222); per la Serie B è stato invece impossibile sperimentalmente ottenere valori di  $i_{CA}/i_{PC}$  elevati o significativamente differenti tra le celle della serie stessa a causa di limitazioni legate al circuito elettrico (i tre valori del rapporto sono: 55, 33 e 60). La dispersione dei dati di  $i_{CA}/i_{PC}$  è data dalla deviazione standard ( $\sigma$ ): i valori del rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$  sono stati mantenuti stabili, pur subendo variazioni tali da rendere  $\sigma$  non trascurabile.

##### 4.8.1 Velocità di perdita di massa

La velocità di perdita di massa dei provini d'acciaio ( $v_m$ ), calcolata dalle misure di perdita di massa ed espressa in mdd ( $\text{mg}/\text{dm}^2\text{day}$ ) è riportata in Tabella 4.7 per i *working* delle due serie (A e B). Nella Tabella 4.7 è inoltre riportata la velocità di perdita di spessore ( $v_p$ ) espressa in  $\mu\text{m}/\text{year}$  ( $\mu\text{m}/\text{y}$ ). I campioni in condizione di sola protezione catodica non hanno subito corrosione, quindi i risultati relativi ad essi non sono riportati nella tabella.

**Tabella 4.7** – Condizioni di prova e velocità di perdita di massa e di spessore dei *working* delle serie *A* e *B*.

<b>Serie</b>	<b>Cella</b>	<b><math>E_{PC,medio}</math> (mV CSE)</b>	<b><math>i_{CA}/i_{PC}</math> medio (-)</b>	<b><math>\sigma</math> (-)</b>	<b><math>v_m</math> (mdd)</b>	<b><math>v_p</math> (<math>\mu\text{m}/\text{y}</math>)</b>
<b>A</b>	<b>A1</b>	-1,0	320	21	<b>86</b>	<b>400</b>
	<b>A2</b>	-1,0	222	21	<b>88</b>	<b>407</b>
<b>B</b>	<b>B1</b>	-1,1	55	19	<b>78</b>	<b>361</b>
	<b>B2</b>	-1,1	33	5	<b>96</b>	<b>446</b>
	<b>B3</b>	-1,1	60	15	<b>90</b>	<b>416</b>

I risultati di velocità di corrosione ottenuti per i *working* delle prove potenziostatiche sono stati confrontati con quelli ottenuti da precedenti lavori svolti nell'ambito della ricerca di cui fa parte il presente lavoro di tesi. La discussione è rimandata al Capitolo 5.

# Discussione

In questo capitolo sono elaborati e discussi i risultati sperimentali riportati nel Capitolo 4. Nella prima parte sono analizzati i risultati delle prove potenziostatiche, condotte in soluzione simulante il suolo su acciaio al carbonio polarizzato catodicamente e interferito da corrente alternata, come descritto nel Paragrafo 3.2. Queste prove hanno permesso di ottenere dati di velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio, in protezione catodica in presenza di CA, che sono stati confrontati con dati ottenuti precedentemente nell'ambito della ricerca del gruppo di ricerca *PoliLaPP* (Laboratorio di Corrosione dei Materiali "Pietro Pedferri") del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta del Politecnico di Milano. Nella seconda parte sono analizzati i risultati ottenuti dalle prove d'interferenza da CA, condotte in sabbia satura su acciaio al carbonio protetto con sistema ad anodi galvanici di lega di magnesio, come descritto nel Paragrafo 3.1. In questa parte sono discussi i risultati del monitoraggio del potenziale e della corrente di protezione, i due parametri principali relativi al controllo e alla verifica in campo delle condizioni di PC di una struttura. Le prove hanno permesso di studiare la propagazione della corrosione dell'acciaio al carbonio in PC e in presenza di CA stazionaria, oltre all'effetto della corrente alternata sul consumo anodico della lega di magnesio. I dati sono stati elaborati anche con la statistica dei valori estremi (statistica di Gumbel) di cui sarà fornita una breve trattazione teorica. Pur non essendo l'argomento principale di questo lavoro di tesi, sono riportate considerazioni riguardanti il meccanismo di corrosione da CA; in particolare, è considerata l'ipotesi di meccanismo attualmente proposta nell'ambito della ricerca sulla corrosione da CA in atto all'interno del gruppo di ricerca.

### 5.1 PROVE POTENZIOSTATICHE: RISCHIO DI CORROSIONE

Nelle prove potenziostatiche descritte nel Paragrafo 3.2, due serie di celle sono state mantenute a due potenziali di protezione catodica ( $E_{PC}$ ) differenti: -1,0 e -1,1 V CSE, rispettivamente per la *Serie A* e per la *Serie B*. Per ogni serie, il *working* di ciascuna cella è

stato interferito da differenti valori di densità di corrente di protezione catodica ( $i_{PC}$ ) e di densità di corrente alternata d'interferenza ( $i_{CA}$ ), risultanti in differenti rapporti  $i_{CA}/i_{PC}$  (Paragrafo 4.8). In Figura 5.1a e 5.1b sono riportate le fotografie macroscopiche dei *working* estratti dalle celle A2 ( $E_{PC} = -1,0$  V CSE,  $i_{CA}/i_{PC} = 222$ ) e B3 ( $E_{PC} = -1,1$  V CSE,  $i_{CA}/i_{PC} = 60$ ), scattate prima dell'operazione di decapaggio. È visibile uno strato di prodotti di corrosione sulla parte di superficie del metallo esposta all'ambiente di prova (mediante inserimento in appositi portacampione, come descritto nel Paragrafo 3.2.1). Le due fotografie sono rappresentative anche dei campioni interferiti da CA delle altre celle (celle A1, B1, B2) e consentono di affermare che la corrosione è avvenuta. Non sono state compiute ulteriori analisi sui prodotti di corrosione perché le prove erano finalizzate alla sola misura della velocità di corrosione.

L'analisi dei prodotti di corrosione è stata effettuata nell'ambito delle prove di studio della propagazione della corrosione (Paragrafo 4.6).

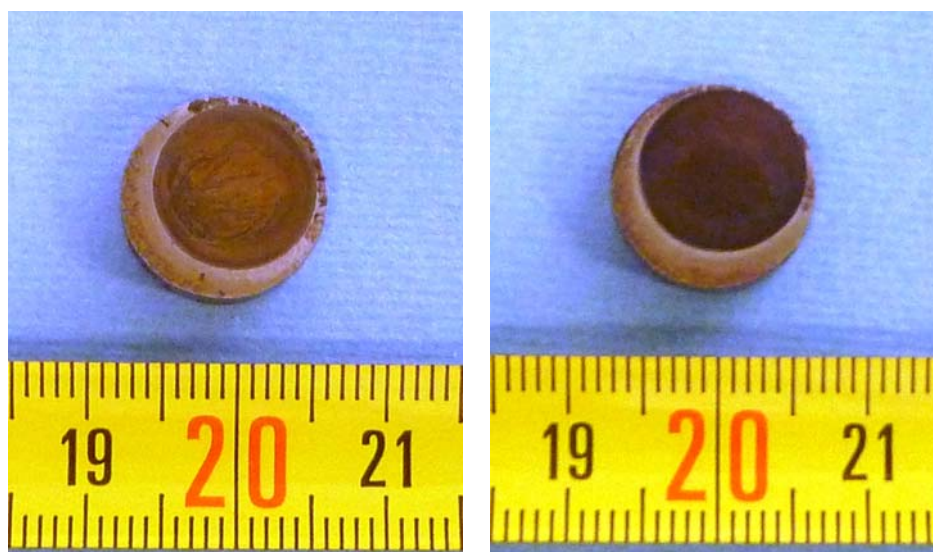


Figura 5.1 - *Working* prima del decapaggio: a) della Cella A2; b) della Cella B3.

La velocità di corrosione è stata calcolata mediante misure di perdita di massa, descritte nel Paragrafo 3.2.6. I dati di velocità di corrosione ottenuti, riportati nel Paragrafo 4.8.1 (Tabella 4.7), indicano che la corrosione non è trascurabile: infatti, per i provini di tutte le celle, le velocità di perdita di spessore ( $v_p$ ) espresse in  $\mu\text{m}/\text{year}$  ( $\mu\text{m}/\text{y}$ ), sono dell'ordine di  $400 \mu\text{m}/\text{y}$ , molto maggiori di  $10 \mu\text{m}/\text{y}$ , massimo valore di  $v_p$  generalmente considerato accettabile per l'acciaio [13]. Da Tabella 4.7 è possibile notare che, nonostante  $E_{PC}$  e  $i_{CA}/i_{PC}$ , ovvero le condizioni di prova, siano state differenti per ciascun provino, le velocità di corrosione sono simili per tutti i *working*. Questi dati di velocità di corrosione sono stati



confrontati con quelli ottenuti in precedenza nella ricerca e sono presentati nel paragrafo seguente.

### 5.1.1 Diagramma del rischio di corrosione da CA

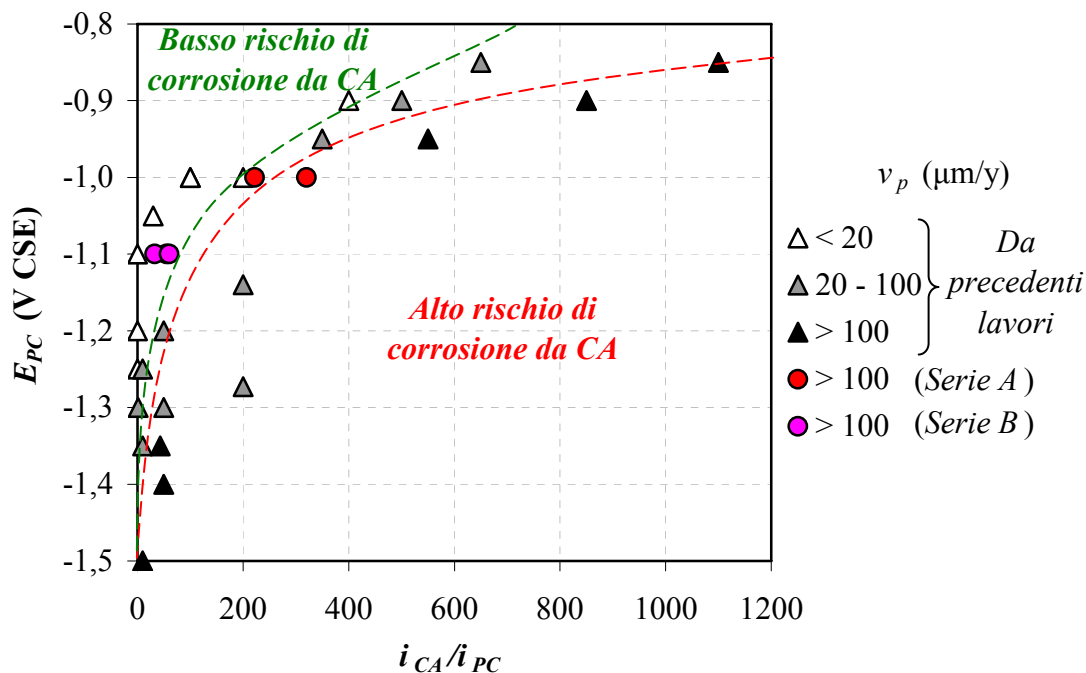
In precedenti lavori di ricerca sperimentale è stato sviluppato un diagramma del rischio di corrosione da CA (Grafico 5.1): sull'asse delle ascisse è riportato il rapporto adimensionale  $i_{CA}/i_{PC}$ ; sull'asse delle ordinate è riportato il potenziale di protezione espresso in V CSE (+318 mV SHE),  $E_{PC}$ . Ogni punto del grafico corrisponde ad una condizione di PC dell'acciaio al carbonio in presenza di CA d'interferenza, noti i valori di  $E_{PC}$ ,  $i_{PC}$  e  $i_{CA}$ . Sulla base dei dati di velocità di corrosione ( $v_p$ ), il punto corrispondente alle condizioni di prova è correlabile ad un livello di rischio di corrosione da CA. Se la massima velocità di corrosione accettabile è considerata pari a 10-20  $\mu\text{m}/\text{y}$  e una velocità di corrosione di 100  $\mu\text{m}/\text{y}$  è considerata elevata, sono definiti tre livelli di rischio [66]:

- basso rischio di corrosione se  $v_p \leq 10\text{-}20 \mu\text{m}/\text{y}$ ;
- medio rischio di corrosione se  $10\text{-}20 \mu\text{m}/\text{y} < v_p < 100 \mu\text{m}/\text{y}$ ;
- alto rischio di corrosione se  $v_p > 100 \mu\text{m}/\text{y}$ .

Sulla base dei risultati di laboratorio, nel piano  $E_{PC} - i_{CA}/i_{PC}$  è quindi possibile individuare tre aree, corrispondenti a valori di  $v_p$  a cui sono associati differenti livelli di rischio di corrosione: basso, medio e alto. È bene precisare che il diagramma è di tipo empirico e tiene conto di soli due parametri ( $E_{PC}$  e  $i_{CA}/i_{PC}$ ): tali parametri sono stati ritenuti i più influenti per stimare il rischio di corrosione. Tuttavia, come già ampiamente descritto nel Capitolo 1, anche altri fattori sembrano influenzare la corrosione da CA.

Nel Grafico 5.1 sono riportati i punti sperimentali ottenuti nell'ambito di prove precedenti al presente lavoro di tesi (indicatore triangolare), integrati dai punti ottenuti dalle prove eseguite in questo lavoro di tesi, contrassegnati da un indicatore circolare di diverso colore per le serie *A* e *B*. Come già affermato, alle condizioni di PC e d'interferenza da CA a cui sono stati sottoposti tutti i *working* delle due serie, corrispondono velocità di corrosione maggiori di 100  $\mu\text{m}/\text{y}$ , quindi un livello di rischio di corrosione da CA alto.

Il Grafico 5.1 permette di osservare l'influenza del livello di PC e d'interferenza da CA sul rischio di corrosione dell'acciaio al carbonio in ambiente simulante il terreno. A parità di potenziale di protezione, la velocità di corrosione non è trascurabile (il rischio è medio o alto) oltre un certo valore del rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$ ; questo valore varia però al variare di  $E_{PC}$ .



**Grafico 5.1** – Diagramma del rischio integrato con i dati ottenuti in questo lavoro di tesi.

Ad esempio, considerando  $E_{PC} = -0,85$  V CSE, il rischio di corrosione è medio o alto se il rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$  è maggiore di 600. Se  $E_{PC} = -1,0$  V CSE il rischio è medio o alto già a valori del rapporto indicativamente maggiori di 200; per livelli di protezione catodica elevati, ad esempio  $E_{PC} = -1,1$  V CSE, già per  $i_{CA}/i_{PC}$  uguali o superiori a circa 50 il rischio di corrosione non è trascurabile. Sperimentalmente si osserva quindi che le condizioni dette di *sovraprotezione* sono le più pericolose perché la corrosione avviene a velocità non trascurabile per valori del rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$  decrescenti al diminuire di  $E_{PC}$ . Il diagramma mostra che le condizioni di *sovraprotezione* catodica (alte densità di corrente di protezione) sono da evitare in presenza di CA. In condizioni di sola PC, in assenza di CA, la corrosione non avviene. Tuttavia, a bassi potenziali (inferiori a -1,2 V CSE) sono sufficienti piccoli valori di  $i_{CA}$  per causare corrosione. Come già detto, il diagramma tiene conto solo di due parametri ( $E_{PC}$  e  $i_{CA}/i_{PC}$ ) e non fornisce un'informazione completa sulla possibilità che il metallo si corroda. Ad esempio, un valore di  $i_{CA}/i_{PC}$  corrispondente ad un alto rischio di corrosione potrebbe essere ottenuto anche per valori di  $i_{CA}$  modesti se  $i_{PC}$  è di piccola entità. In questo caso potrebbe essere più significativo considerare la densità di CA come fattore principale che determina il rischio di corrosione: infatti, in accordo con quanto riportato nel Paragrafo 1.5.2, l'aumento della velocità di corrosione dovuto alla presenza di CA è apprezzabile oltre valori di  $i_{CA}$  sufficientemente elevati (dell'ordine di  $10 \text{ A/m}^2$ ).

Nell'ambito della ricerca in cui si colloca anche questo lavoro di tesi, è stata sviluppata una

ipotesi di meccanismo di corrosione da CA. Pur non essendo l'argomento principale di questa tesi, la proposta è descritta brevemente nel paragrafo seguente perché permette di interpretare i risultati riportati nel Grafico 5.1.

## 5.2 IPOTESI DI MECCANISMO DI CORROSIONE

Il Grafico 5.1 mostra che le condizioni di *sovraprotezione* sono le più pericolose: infatti, il valore della densità di CA al di sopra del quale la corrosione non è trascurabile diminuisce al diminuire del potenziale di protezione con l'aumento della densità di corrente di protezione. Sulla base di questa considerazione, nell'ambito della ricerca sulla corrosione da CA di cui fa parte la presente tesi, è stata avanzata una proposta di meccanismo di corrosione da CA dell'acciaio al carbonio in PC [66]. Il modello di meccanismo proposto è costituito da due fasi:

- rottura da parte della CA del film di passività che si forma sull'acciaio in PC;
- corrosione ad alto pH del metallo dopo la rottura del film passivo.

### Step 1: rottura elettro-meccanica del film di passività

Applicando la PC, il lavoro motore disponibile per l'avvenimento del processo corrosivo è ridotto a livelli trascurabili o annullato (Paragrafo 1.1.3). Inoltre, le reazioni che avvengono sulla superficie esposta del metallo protetto (catodo) producono alcalinità (Eq. 5.1a e 5.1b): l'aumento del pH all'interfaccia tra metallo ed elettrolita può consentire la formazione di un film di passività, costituito da ossidi protettivi, sull'acciaio. In assenza di CA, la corrosione dell'acciaio in PC non può avvenire. Il meccanismo prevede che la CA causi un indebolimento del film di passività e, oltre una certa soglia di densità di CA, la rottura. Questa ipotesi è avvalorata da prove sperimentali condotte su metalli a comportamento attivo-passivo, caratterizzati dalla presenza di un film di passività, come gli acciai inossidabili e l'acciaio al carbonio in ambiente alcalino [66]: in presenza di CA il comportamento a corrosione di questi materiali peggiora (ad esempio, si osserva la diminuzione del tenore critico di cloruri oltre il quale avviene la corrosione e del potenziale di *pitting*). È inoltre possibile individuare una soglia di densità di CA al di sotto della quale non si osservano differenze rispetto a campioni non interferiti da CA. Si ipotizza una rottura del film di tipo elettro-meccanico, causata da elettrostrizione: la polarizzazione dell'ossido in presenza di un campo elettrico esterno ne causerebbe la deformazione; poiché l'ossido costituente il film è vincolato alla superficie metallica, la deformazione

provocherebbe sforzi in grado di portare alla rottura meccanica del film stesso. Nel caso dell'interferenza da CA, l'elettrostrizione sarebbe provocata dai campi elettrici alternati che causerebbero deformazioni cicliche dell'ossido protettivo oltre una soglia critica di  $i_{CA}$  e di tensione alternata. La rottura avverrebbe nei punti di debolezza dell'ossido o nei punti di minore spessore, dove cioè il gradiente del campo elettrico risulterebbe maggiore (dell'ordine di grandezza di  $10^6$  V/cm, come riportato in letteratura [67, 68]).

### Step 2: corrosione ad alto pH

Nei punti di rottura del film di passività, la soluzione elettrolitica ha accesso al metallo esposto. Si consideri l'acciaio protetto catodicamente, mantenuto ad un potenziale inferiore a -0,85 V CSE (-0,52 V SHE): il diagramma di Pourbaix (Figura 5.2) mostra che la corrosione è termodinamicamente possibile solo in un certo intervallo di potenziali perché, per potenziali più negativi, subentra l'immunità termodinamica. In Figura 5.2 è indicato l'intervallo di potenziali considerato per elaborare il diagramma del rischio (Grafico 5.1), approssimativamente compreso tra -0,85 e -1,4 V CSE (-0,532 e -1,082 V SHE): questo intervallo di potenziali è stato oggetto di studio proprio perché ad esso è associata la possibilità termodinamica di corrosione ad alto pH (prossimo a 14). È necessario specificare che il diagramma di Figura 5.2 è riferito a condizioni particolari (di equilibrio elettrochimico) e i campi di corrosione, passivazione e immunità possono variare al variare della concentrazione di specie ioniche nell'ambiente, ad esempio complessanti del metallo [12]. Quindi, la posizione del campo di corrosione ad alto pH riportata in Figura 5.2 e le considerazioni che ne sono derivate sono indicative e potrebbero non avere valenza generale.

Prove sperimentali [66] hanno dimostrato che in presenza di elevate densità di corrente di PC ( $i_{PC} = 5$  e  $7$  A/m<sup>2</sup>), pH compresi tra 13 e 14 possono essere raggiunti all'interfaccia tra acciaio ed elettrolita. Quindi, se il film di passività è rotto a causa della CA, la corrosione del metallo nelle aree esposte alla soluzione, divenuta fortemente alcalina, può avvenire. In particolare avrebbe luogo la dissoluzione a ioni  $HFeO^{2-}$ , come mostra il diagramma di Pourbaix in Figura 5.2.

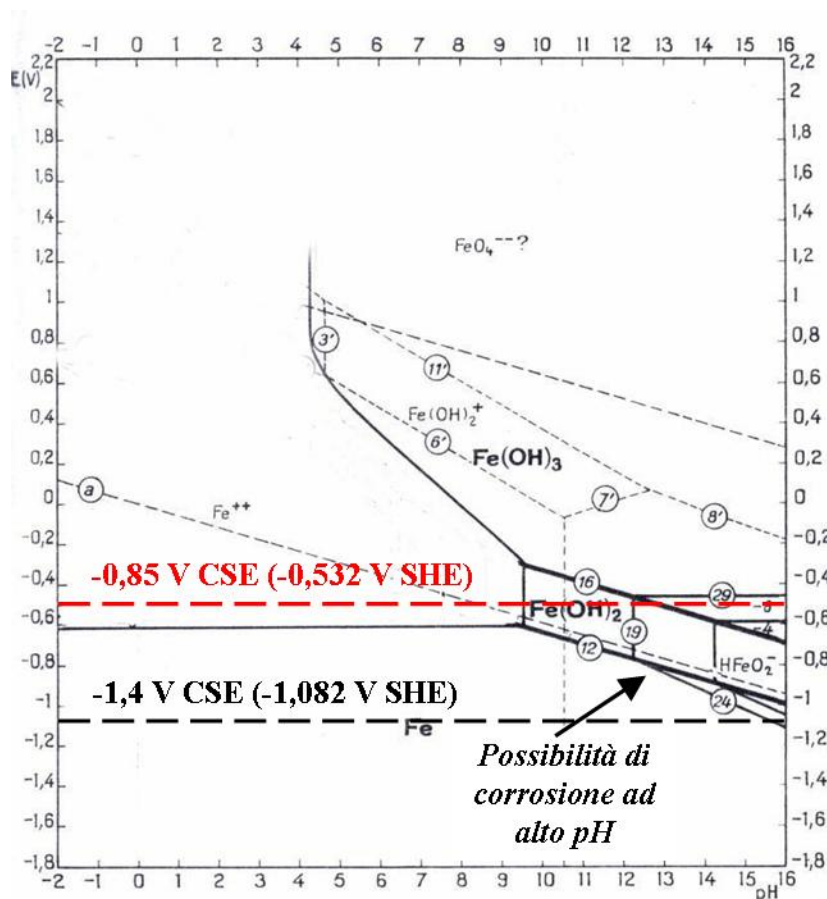


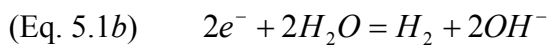
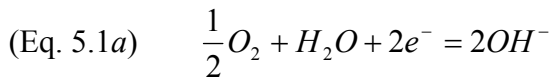
Figura 5.2 – Diagramma di Pourbaix del ferro e intervallo di potenziali considerato [69].

Valori di pH elevati possono essere raggiunti in prossimità della superficie metallica quando sono applicate elevate  $i_{PC}$ , ovvero a livelli di PC elevati, corrispondenti a potenziali di protezione anche più negativi di -1,1 V CSE. Ciò spiegherebbe perché, come affermato nel Paragrafo 5.1.1, quando l'acciaio in PC è interferito da CA, si osserva che il rischio di corrosione è maggiore se  $E_{PC}$  è più negativo (condizioni di *sovraprotezione*).

### 5.3 INTERPRETAZIONE DEI RISULTATI DELLE MISURE DI pH

Nell'ambito della prova descritta nel Paragrafo 3.1, avente lo scopo principale di studiare la propagazione della corrosione, sono state eseguite anche misure di pH dell'ambiente di prova (sabbia satura). Le misure sono state effettuate per le serie da B a E al termine della prova, secondo le modalità descritte nel Paragrafo 3.1.11, tra il *working* e l'anodo e sulla superficie di ciascuno dei due elettrodi; i risultati sono riportati nel Paragrafo 4.7. Per ogni serie, i pH più elevati (anche prossimi a 13-14 per le serie D e E) sono stati misurati in prossimità della superficie dei *working* protetti catodicamente e interferiti da CA. Nel Paragrafo 4.1.2 è stato già osservato che, in presenza di CA, la densità di corrente di protezione ( $i_{PC}$ ) aumenta rispetto al caso in cui la CA è assente e che l'aumento è maggiore

per densità di CA maggiori. L'alcalinità è prodotta dalle reazioni elettrochimiche che avvengono alla superficie del catodo (il *working* protetto), a cui partecipano gli elettroni forniti dalla corrente continua di protezione:



Nel caso in esame, è possibile affermare che la reazione prevalente è Eq. 5.1b perché il potenziale assunto dai *working*, inferiore a -1,0 V CSE (Paragrafo 4.1.1) favorisce lo sviluppo di idrogeno; inoltre, l'apporto di ossigeno all'elettrodo è scarso in sabbia satura. Se  $i_{PC}$  cresce, aumenta il numero di elettroni partecipanti alle reazioni catodiche nell'unità di tempo, quindi la velocità di produzione di ioni ossidrile cresce. Per ciascuna serie di celle, al termine della prova (fissato cioè un tempo di prova), il pH misurato nelle celle interferite da CA è maggiore del pH nella cella di riferimento il cui *working* è in sola PC: infatti  $i_{PC}$  è maggiore nelle celle interferite e, a parità di durata della prova, l'alcalinità prodotta è maggiore.

In base alle considerazioni precedenti è inoltre spiegato perché il pH misurato nelle celle sottoposte a periodi di prova più lunghi (serie *D* e *E*) è più elevato. Si consideri il fatto che l'ambiente di prova per ogni cella è costituito da una quantità fissa e confinata di sabbia satura la cui composizione chimica non è mai stata modificata dall'esterno: a parità di condizioni d'interferenza, le quali determinano  $i_{PC}$  (ovvero la velocità di produzione di ioni ossidrile), la quantità di ioni  $OH^-$  prodotta, quindi la loro concentrazione, cresce se il periodo durante il quale sono prodotti è più lungo e il pH misurato è perciò maggiore.

La media aritmetica dei valori di pH misurati alla superficie dei *working* interferiti da CA e il pH del *working* in sola PC di ogni serie sono riportati in funzione della durata della prova (è considerato il periodo in cui  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ ) nel Grafico 5.2. Il pH medio alla superficie dei *working* interferiti per 4 mesi è maggiore di circa un'unità rispetto a quello misurato dopo 1 e 2 mesi d'interferenza. Inoltre, il pH sui *working* di riferimento è minore di quello sui provini interferiti per 1 e 2 mesi di prova, ma lo eguaglia dopo 3 e 4 mesi. Probabilmente la densità di corrente di protezione nelle celle di riferimento ( $i_{PC}$ ) è sufficiente a produrre un'alcalinità elevata, ma i tempi richiesti sono maggiori perché  $i_{PC}$  è inferiore alla densità di corrente di protezione che si instaura in presenza di CA.

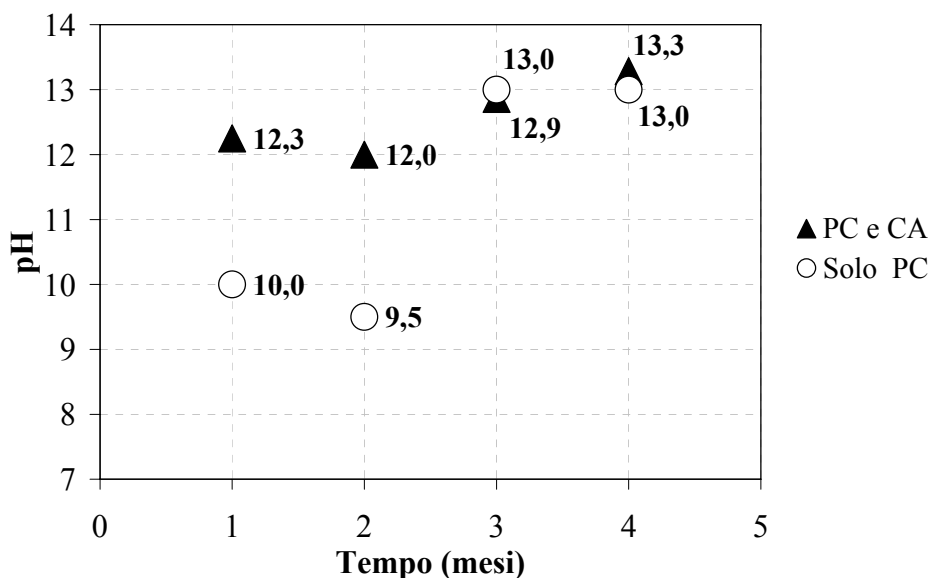
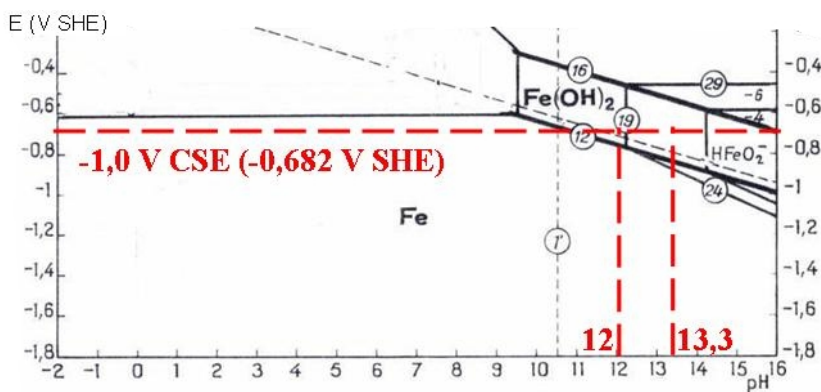


Grafico 5.2 – pH medio alla superficie dei *working* in funzione del tempo.

Dai risultati riportati nel Paragrafo 4.7 è possibile notare che l'alcalinizzazione non è avvenuta solo in prossimità della superficie dei *working* (dove avvengono le reazioni catodiche che producono ioni  $OH^-$ ), ma anche tra i due elettrodi e sulla superficie degli anodi di lega di magnesio. I pH misurati tra gli elettrodi sono sempre inferiori a quelli misurati sulla superficie dei *working* (i valori più elevati sono pari a 12). I pH misurati sulla superficie degli anodi invece, in alcuni casi eguagliano o superano (ad esempio per la *Cella E7*) il pH misurato alla superficie del *working*. Poiché l'elettrolita è contenuto in una cella di piccole dimensioni (Paragrafo 3.1.3), ovvero la quantità di elettrolita è piccola, il raggiungimento di elevate concentrazioni di ioni  $OH^-$  (e quindi di elevati pH) è possibile, non solo in prossimità della superficie catodica a causa della continua produzione di alcalinità, ma in tutto l'ambiente di prova, a causa del trasporto degli ioni dovuto alla diffusione e all'elettroforesi. L'elevato pH presente in prossimità della superficie degli anodi può essere dovuto al fatto che, come riportato in letteratura [13], intorno agli anodi di lega di magnesio può accumularsi idrato di magnesio che stabilisce un pH compreso tra 9,5 e 10,5. Al pH alcalino corrisponde la presenza di una concentrazione di ioni ossidrile elevata; altri ioni ossidrile sono prodotti dalle reazioni catodiche provocando l'alcalinizzazione di tutto l'ambiente di prova per i motivi esposti in precedenza. Quindi, in prossimità dell'anodo, la concentrazione di ioni  $OH^-$  è la risultante non solo dell'alcalinità prodotta dalle reazioni catodiche ma anche di quella stabilita dalla presenza di idrato di magnesio. Invece, nell'elettrolita tra i due elettrodi, l'alcalinità presente è quella determinata dal trasporto degli ioni  $OH^-$ : questo potrebbe essere il motivo per cui il pH

misurato tra i due elettrodi è generalmente minore sia rispetto a quello presente sulla superficie dell'acciaio, sia rispetto a quello presente sulla superficie della lega di magnesio. I risultati delle misure di pH confermano il raggiungimento di un elevato grado di alcalinizzazione sulla superficie dell'acciaio protetto catodicamente. Considerando i potenziali di protezione medi e le densità di corrente di protezione medie per ogni serie nel periodo d'interferenza da  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ , riportate nel Paragrafo 4.1 (Tabelle 4.1 e 4.2), è possibile affermare che il livello di PC era elevato: infatti,  $E_{PC}$  è stato generalmente minore di  $-1,0 \text{ V CSE}$  (ben inferiore a  $-0,85 \text{ V CSE}$ ) e  $i_{PC}$  è sempre stata maggiore di  $1000 \text{ mA/m}^2$  (dell'ordine cioè degli  $\text{A/m}^2$ ). È quindi confermato che pH elevati (nel caso in esame anche superiori a 13) possono essere raggiunti alla superficie dell'acciaio se il livello di PC è elevato.

Come mostrato in Figura 5.3, nel diagramma di Pourbaix (è considerata la parte di interesse) sono stati riportati il potenziale e il pH sulla superficie dei *working*, misurati nell'ambito delle prove di propagazione della corrosione. Sono considerati il valore minimo e massimo di pH tra quelli riportati nel Grafico 5.2 relativi a condizioni d'interferenza da CA. Il potenziale riportato è di  $-1,0 \text{ V CSE}$  ( $-0,682 \text{ V SHE}$ ), valore indicativo di  $E_{PC}$  nel periodo d'interferenza da  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  assunto dai *working* di ogni serie (Paragrafo 4.1.1, Tabella 4.1).



**Figura 5.3** – Potenziale di protezione e pH sulla superficie dei *working* impiegati nelle prove di propagazione della corrosione.

Le condizioni sperimentali di pH e di potenziale riportate cadono in prossimità della zona di corrosione ad alto pH. Pur ribadendo il fatto che la rappresentazione grafica è indicativa perché, come già detto, il diagramma di Pourbaix riportato si riferisce a condizioni diverse da quelle di prova, è possibile affermare che i *working* impiegati nelle prove di propagazione della corrosione erano in condizioni in cui la corrosione è possibile



(nell'ipotesi di rottura del film di passività da parte della CA) o in condizioni prossime ad esse.

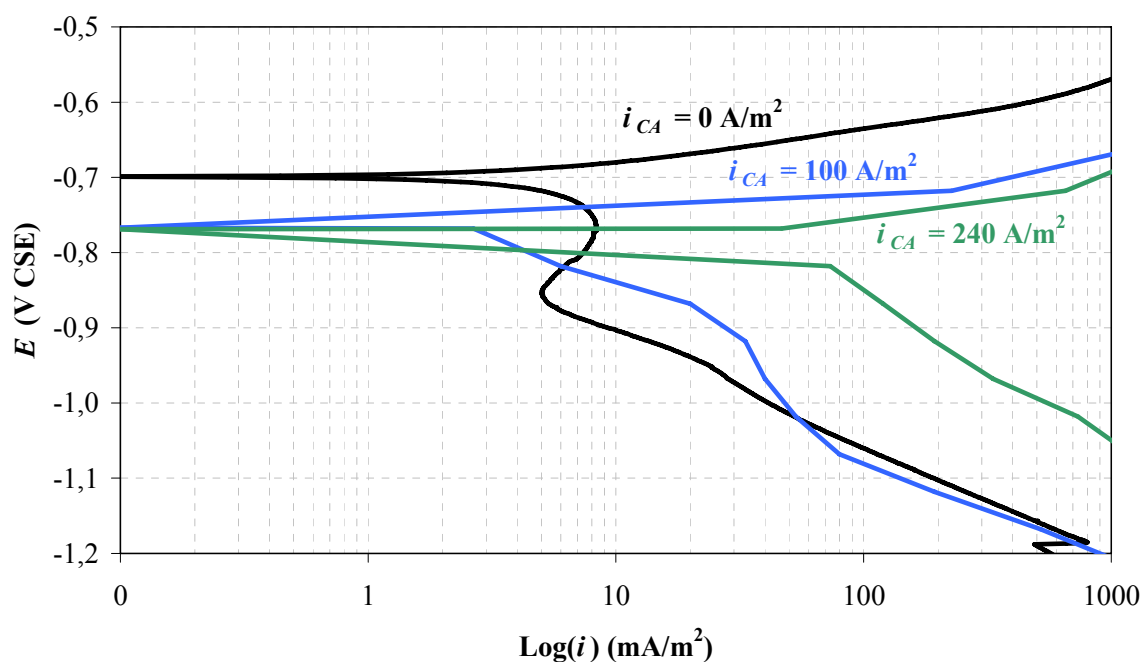
#### 5.4 INFLUENZA DELLA CA SULLE CURVE CARATTERISTICHE

Nell'ambito delle prove di propagazione della corrosione, come già discusso nel Paragrafo 4.1.1, è emerso che la CA influenza il potenziale assunto dall'acciaio in protezione catodica, realizzata mediante accoppiamento con anodi di magnesio (lega AZ 63). Nel Paragrafo 4.1.2 è stata poi discussa l'influenza della CA sulla densità di corrente di protezione catodica. Le due principali osservazioni sono state le seguenti: la CA provoca un aumento del potenziale di protezione catodica e della densità di corrente di protezione. Ciò appare contraddittorio: infatti, in generale, una maggiore diminuzione del potenziale può essere ottenuta applicando densità di corrente di protezione maggiori. Quanto osservato sperimentalmente può essere spiegato considerando l'influenza della CA sulle curve caratteristiche potenziale-densità di corrente ( $E - \text{Log}(i)$ ) dei metalli impiegati.

Le curve sono state ottenute mediante prove potenziodinamiche sull'acciaio al carbonio e sulla lega anodica, nello stesso ambiente delle prove di propagazione della corrosione, in assenza e in presenza di CA. Le curve in assenza di CA sono state ottenute mediante una scansione continua di potenziale (velocità di scansione 10 mV/min) con un potenziostato EG&G Model 273. Le curve in presenza di CA sono state ottenute applicando il livello voluto d'interferenza da CA con un *variac* e variando il potenziale del metallo con un potenziostato. In questo caso, la scansione potenziodinamica è stata eseguita manualmente, da una polarizzazione catodica ad una polarizzazione anodica, incrementando di 50 mV il potenziale ogni 5 minuti e misurando la corrente al termine di questo intervallo temporale. In particolare, è stato necessario separare la CA dalla CC impiegando lo stesso circuito descritto nel Paragrafo 3.2.4 (Figura 3.13b). Il potenziale dell'acciaio è stato fatto variare tra -1,40 e 0 V CSE, quello della lega di magnesio tra -2,20 e -0,60 V CSE; nei grafici riportati nei paragrafi seguenti saranno spesso considerati intervalli di potenziale più stretti per esigenze grafiche. Durante le prove è stato utilizzato un elettrodo di riferimento AAC ( $\text{Ag}/\text{AgCl}$  saturo, +200 mV SHE) connesso al potenziostato per il controllo del potenziale e posto in prossimità della superficie del campione per ridurre il contributo di caduta ohmica. Il controelettrodo erogatore di corrente continua e, nel caso dell'applicazione dell'interferenza, quello erogatore di CA erano in rete di titanio attivato.

### 5.4.1 Influenza sulle curve caratteristiche dell'acciaio al carbonio

Si considerino le curve  $E - \text{Log}(i)$  riportate nel Grafico 5.3, relative a *working* di acciaio al carbonio API 5L X52 (Paragrafo 3.1.1) interferiti da  $i_{CA} = 0, 100, 240 \text{ A/m}^2$  (il provino e l'ambiente sono uguali a quelli utilizzati nelle prove di propagazione della corrosione). È possibile affermare che la CA modifica le curve caratteristiche del metallo e l'effetto è maggiore se  $i_{CA}$  è maggiore. Il potenziale di corrosione libera (a  $i = 0 \text{ mA/m}^2$ ) diminuisce da  $-0,7$  a  $-0,76 \text{ V CSE}$  se  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ : la variazione è di circa  $0,06 \text{ V}$ . Ciò è in parziale accordo con la diminuzione (circa  $0,03 \text{ V}$ ) misurata monitorando il potenziale di un *working* posto nello stesso ambiente di prova, sottoposto per  $4,5$  ore a corrosione libera e interferito da  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  per altre  $4,5$  ore. All'aumentare di  $i_{CA}$ , le curve sono traslate verso valori di densità di corrente più elevate mentre la parte anodica e la parte catodica sono spostate verso valori di potenziale rispettivamente minori e maggiori. Ciò implica che la densità di corrente di corrosione libera è traslata verso valori maggiori, corrispondenti a velocità di corrosione più alte.



**Grafico 5.3** – Curve caratteristiche dell'acciaio al carbonio interferito da  $i_{CA} = 0, 100, 240 \text{ A/m}^2$ .

Nei due paragrafi seguenti è discusso in che modo il cambiamento della forma delle curve caratteristiche dell'acciaio osservata in presenza CA causa variazioni del potenziale e della corrente di protezione rispetto al caso in cui l'interferenza sia assente. Gli effetti della CA sul potenziale e sulla densità di corrente di PC sono considerati separatamente.

### 5.4.2 Influenza sul potenziale di protezione

Il Grafico 5.4a mostra le curve caratteristiche dell'acciaio al carbonio in assenza di CA e in presenza di  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  (per semplicità non è considerata la curva ottenuta in presenza di  $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$ ).

Nell'ipotesi che il metallo sia polarizzato catodicamente, si consideri un valore di densità di corrente di protezione ( $i_{PC}$ ) applicata dall'esterno (come mostra il Grafico 5.4a,  $i_{PC}$  coincide con  $i$ ), ad esempio  $100 \text{ mA/m}^2$ . A parità di  $i_{PC}$ , il potenziale assunto dal metallo non interferito da CA è di circa  $-1,05 \text{ V CSE}$ , minore rispetto al potenziale che l'acciaio assume in presenza di una densità di CA di  $240 \text{ A/m}^2$  (approssimativamente  $-0,85 \text{ V CSE}$ ). La variazione di potenziale è notevole ( $0,2 \text{ V}$ ) e, nell'esempio considerato, il potenziale del metallo aumenta in presenza di CA fino a valori prossimi alla soglia di  $-0,85 \text{ V CSE}$ . In base a questo risultato è perciò possibile affermare che l'interferenza da CA causa una variazione del potenziale di protezione catodica che assume valori più positivi, a parità di densità di corrente di protezione, rispetto al caso in cui la corrente alternata sia assente.

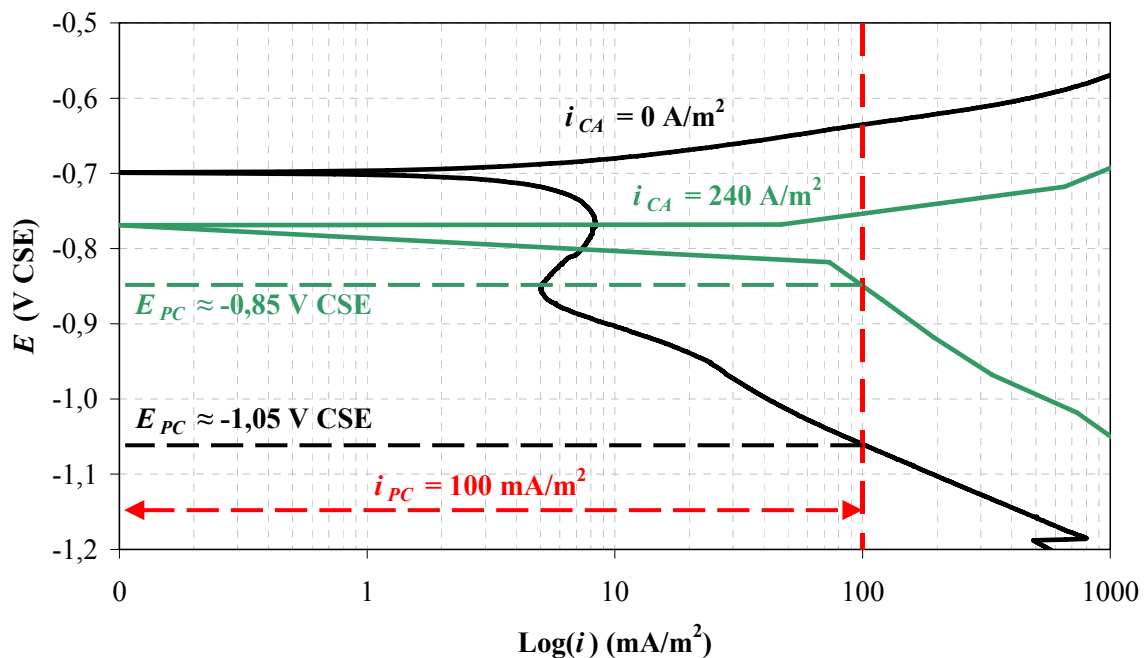


Grafico 5.4a – Effetto della CA sul potenziale di protezione.

### 5.4.3 Influenza sulla densità di corrente di protezione

È possibile considerare l'effetto della CA sulla densità di corrente continua di protezione mediante un ragionamento analogo a quello svolto nel paragrafo precedente. In questo caso è considerato l'acciaio polarizzato ad un potenziale di protezione,  $E_{PC}$ , minore di  $-0,85 \text{ V CSE}$ , ad esempio  $-1,0 \text{ V CSE}$ . Come mostra il Grafico 5.4b, per polarizzare il metallo ad

un valore fissato di  $E_{PC}$ , la densità di corrente di protezione richiesta è di circa  $40 \text{ mA/m}^2$  in assenza di interferenza da CA, ma questo valore cresce a circa  $600 \text{ mA/m}^2$  in presenza di  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ . In base a questo risultato è possibile affermare che l'interferenza da CA causa una variazione della densità di corrente di protezione: questa assume valori maggiori, a parità di potenziale, rispetto al caso in cui la corrente alternata sia assente.

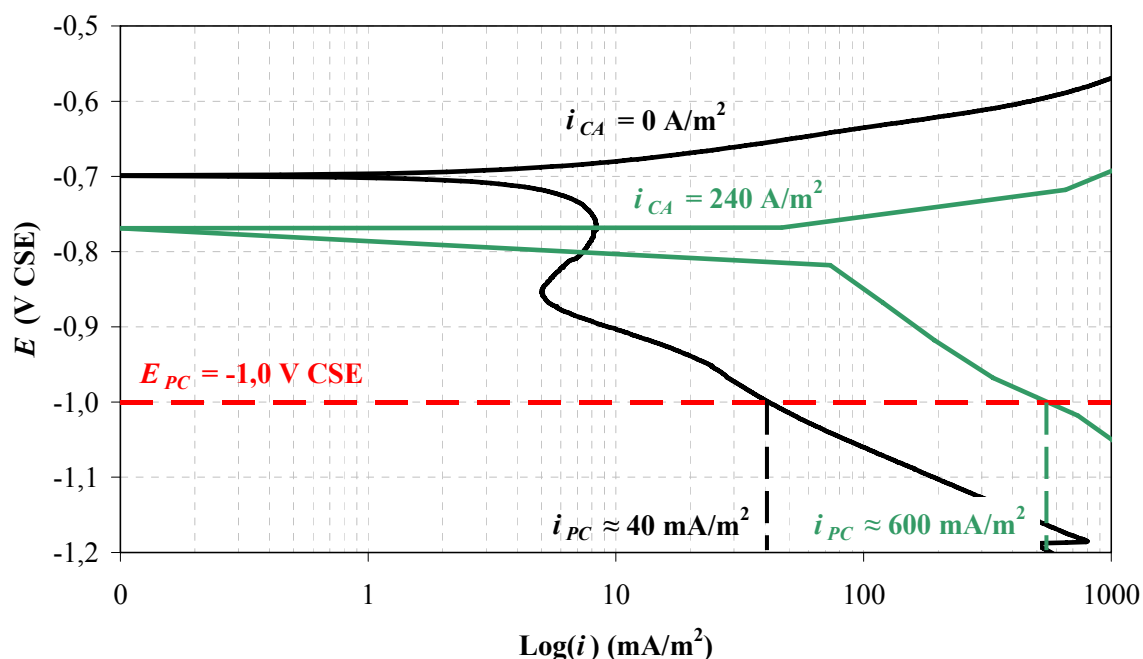
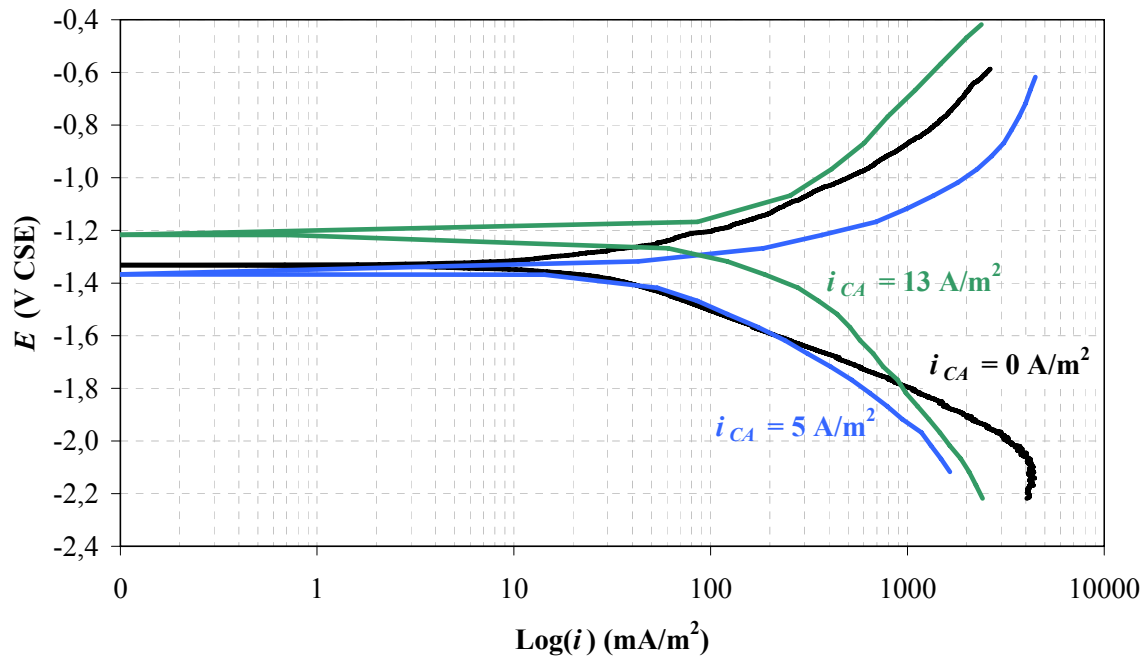


Grafico 5.4b – Effetto della CA sulla densità di corrente di protezione.

#### 5.4.4 Influenza sulle curve caratteristiche della lega anodica

Anche per la lega anodica di magnesio sono state ottenute, mediante scansione potenziodinamica, le curve caratteristiche in presenza di  $i_{CA} = 0, 5, 13 \text{ A/m}^2$ , (corrispondenti, nelle prove di propagazione della corrosione, a  $i_{CA} = 0, 100, 240 \text{ A/m}^2$  interferenti i *working* di acciaio che hanno una superficie di  $1,5 \text{ cm}^2$ , minore di quella anodica, pari a  $28,3 \text{ cm}^2$ ). Questi livelli d'interferenza sono uguali a quelli imposti durante le prove di propagazione della corrosione e sono stati scelti perchè, come già affermato, lo studio delle curve caratteristiche è stato condotto con lo scopo di spiegare i risultati del monitoraggio del potenziale e della corrente di PC, eseguito nell'ambito della prove di propagazione stesse. Come mostra il Grafico 5.5, l'applicazione di corrente alternata influenza la forma delle curve, anche se l'effetto è meno evidente per  $i_{CA} = 5 \text{ A/m}^2$ , un valore probabilmente troppo modesto per osservare una netta differenza rispetto al caso in cui la CA sia assente. La curva ottenuta per  $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$ , ha subito uno spostamento verso valori di densità di corrente maggiori rispetto alle condizioni di assenza

d'interferenza (ciò implica un aumento della velocità di corrosione libera). Inoltre, sia la parte anodica che quella catodica della curva sono traslate verso valori di potenziale maggiori e il potenziale di corrosione libera (circa -1,2 V CSE) è superiore di 100 mV rispetto a quello misurato in assenza di CA (circa -1,3 V CSE).



**Grafico 5.5** – Curve caratteristiche della lega anodica interferita da  $i_{CA} = 0, 5, 13 \text{ A/m}^2$ .

#### 5.4.5 Confronto con i risultati delle prove di propagazione della corrosione

Nel Grafico 5.6a sono riportate le curve potenziodinamiche ottenute per l'acciaio al carbonio e per la lega anodica in assenza di CA. Il grafico  $E - \text{Log}(i)$  è valido se è verificato il bilancio di carica: la densità di corrente relativa agli anodi è allora stata moltiplicata per il rapporto tra l'area anodica e quella catodica perchè ciò equivale a considerare due elettrodi di uguale superficie, ovvero la stessa densità di corrente scambiata tra essi. In modo analogo, nei Grafici 5.6b e 5.6c sono riportate le curve caratteristiche dei due materiali ottenute a densità di CA, calcolate rispetto all'area dei provini d'acciaio, rispettivamente di 100 e 240  $\text{A/m}^2$ .

Nei grafici sono poi inseriti i risultati del monitoraggio del potenziale e della densità di corrente di protezione ( $E_{PC}$  e  $i_{PC}$ ), ottenuti nell'ambito delle prove di propagazione della corrosione e già riportati nei Paragrafi 4.1.1 e 4.1.2 (si richiama il fatto che i valori sono medie aritmetiche, per ogni serie, in ognuno dei tre periodi d'interferenza studiati). In corrispondenza dei valori di  $E_{PC}$  (compresi tra -1,0 e -1,3 V CSE), è possibile far coincidere la densità di corrente riportata sull'asse delle ascisse con la densità di corrente

esterna applicata in senso catodico ( $i_{PC}$ ). L'accordo tra i valori ottenuti dal monitoraggio e i risultati delle prove potenziodinamiche confermerebbe che l'effetto della CA su  $E_{PC}$  e  $i_{PC}$  è dovuto all'influenza della CA sulle curve caratteristiche dei materiali impiegati.

Si dichiara che è stata introdotta un'approssimazione: in generale, note le curve caratteristiche di metalli accoppiati galvanicamente, sarebbe necessario considerare le caratteristiche risultanti anodica e catodica. Nel caso in esame ciò può essere trascurato perché, nell'intervallo di potenziali in cui cadono i punti ottenuti dal monitoraggio (i punti sono compresi tra i potenziali di corrosione libera dell'acciaio e della lega di magnesio ottenuti dalle prove potenziodinamiche), la caratteristica anodica risultante coincide con quella della lega di magnesio, mentre la caratteristica catodica coincide con quella dell'acciaio. Quindi, in ogni grafico, l'intersezione tra la curva catodica dell'acciaio e la curva anodica della lega di magnesio rappresenta il punto di funzionamento del sistema.

In assenza di CA, i valori di  $i_{PC}$  e di  $E_{PC}$  (misurati nell'ambito della prova di propagazione della corrosione in condizioni di sola PC) cadono in prossimità dell'intersezione delle curve (Grafico 5.6a). In presenza di CA (Grafici 5.6b e 5.6c) c'è accordo con i risultati della scansione potenziodinamica, anche se meno buono rispetto al caso in cui la CA è assente.

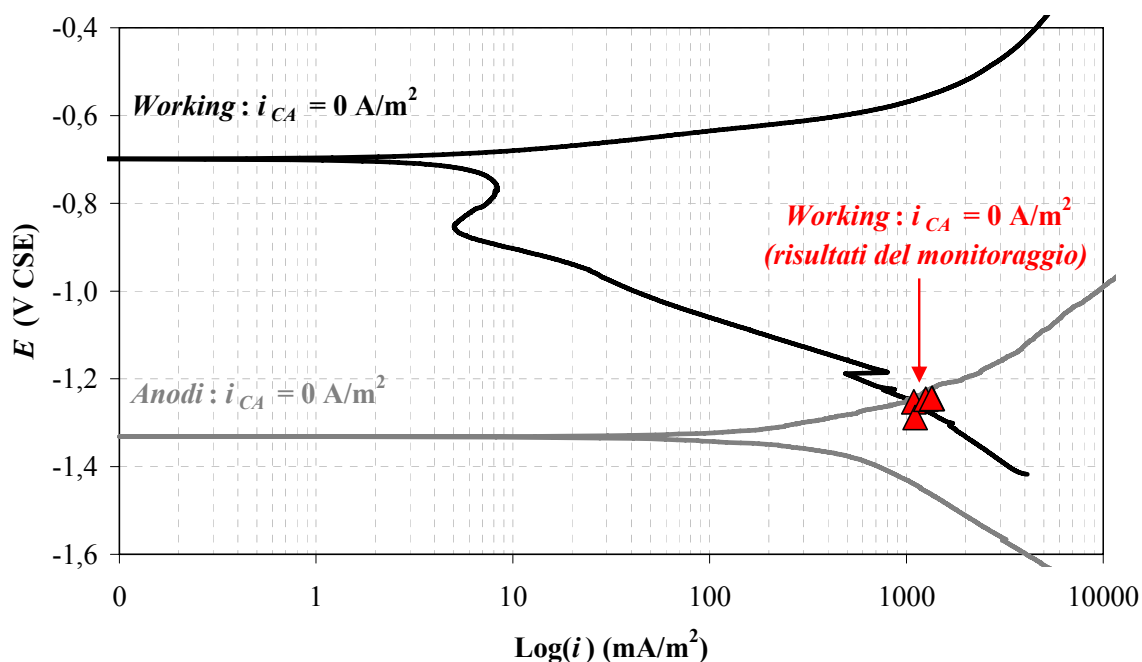


Grafico 5.6a – Confronto tra i risultati delle prove potenziodinamiche e di propagazione a  $i_{CA} = 0 \text{ A/m}^2$ .

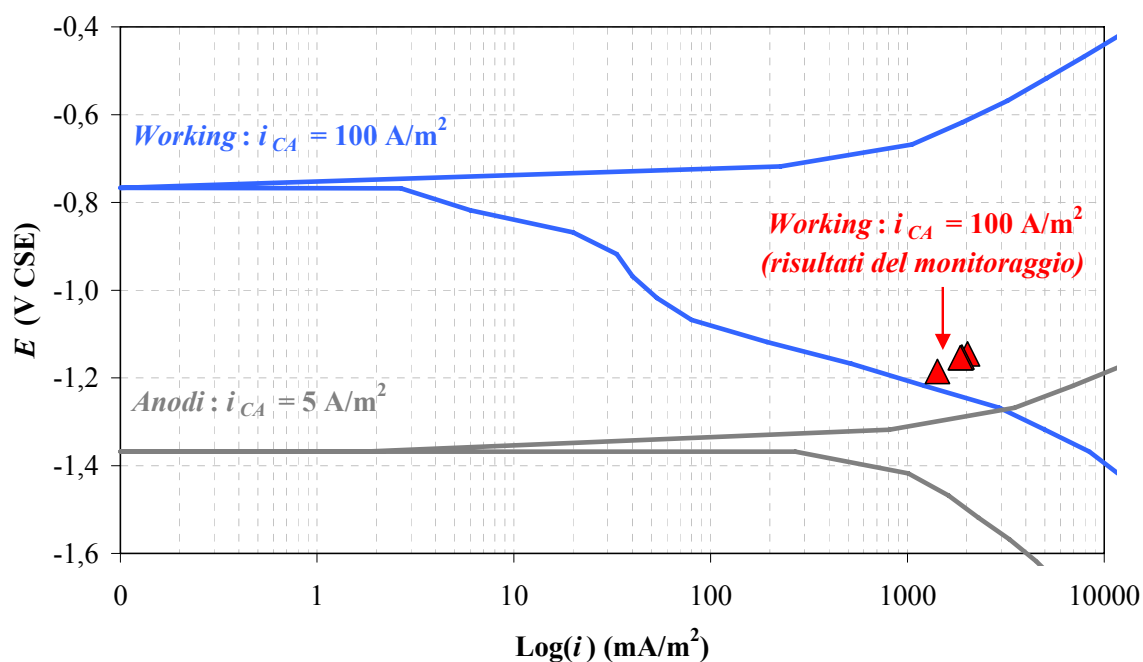


Grafico 5.6b – Confronto tra i risultati delle prove potenziodinamiche e di propagazione a  $i_{CA} = 100 \text{ A/m}^2$ .

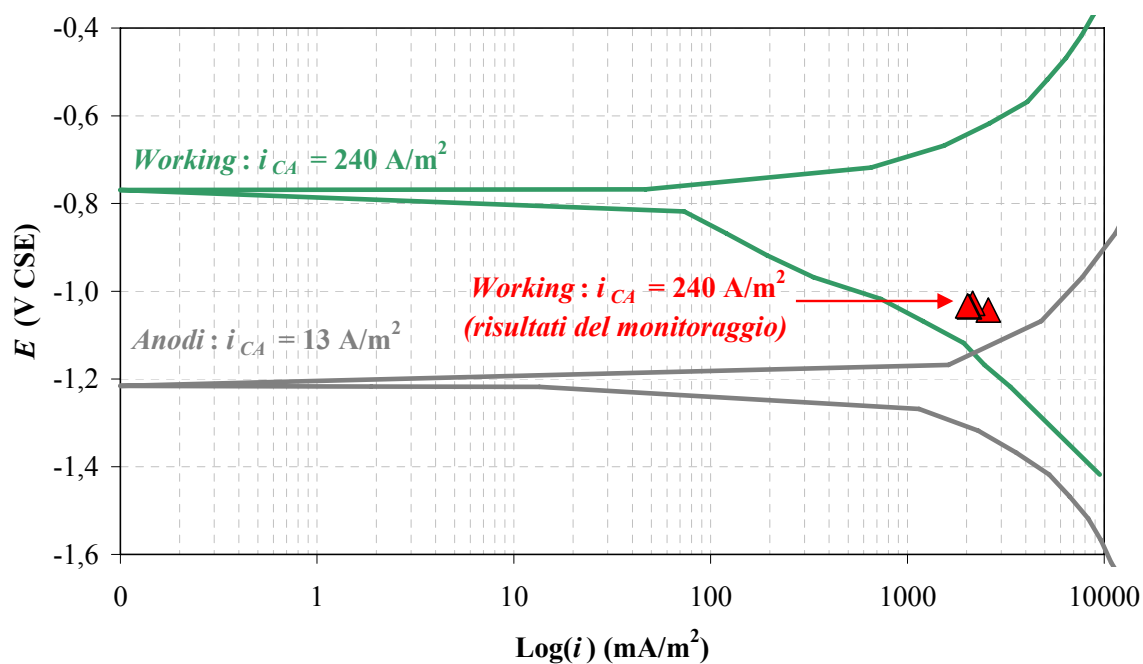


Grafico 5.6c – Confronto tra i risultati delle prove potenziodinamiche e di propagazione a  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ .

I risultati del monitoraggio dei parametri della PC ( $E_{PC}$  e  $i_{PC}$ ) delle prove di propagazione della corrosione sono in accordo con i risultati delle prove potenziodinamiche. I risultati di entrambe le prove confermano quindi che la CA provoca una variazione della forma delle curve caratteristiche potenziale-densità di corrente (la causa può essere individuata

nell'influenza della CA sulle sovratensioni elettrodeiche, fatto riportato anche in letteratura, come già esposto nel Paragrafo 2.6.). Questo sarebbe perciò il motivo per cui, in presenza di CA, è stato osservato un aumento contemporaneo del potenziale e della densità di corrente di PC nell'ambito delle misure di monitoraggio dei parametri di protezione catodica compiuto durante le prove di propagazione della corrosione.

## 5.5 CINETICA DI PROPAGAZIONE DELLA CORROSIONE

La propagazione della corrosione dell'acciaio al carbonio costituente i *working* posti in PC e interferiti in modo stazionario da CA è stata studiata analizzando le misure di profondità di penetrazione riportate nel Paragrafo 4.2.1. Si ripete che, per i motivi esposti nel Paragrafo 3.1.6, il periodo di prova considerato è quello in cui  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ . Le misure di perdita di massa, non significative a causa di problemi sperimentali, non sono state considerate utili: infatti, come riportato dallo standard ASTM G46-94 [70], la perdita di massa non è raccomandata per l'utilizzo come misura dell'estensione degli attacchi localizzati. Come già esposto nel Capitolo 1, un comune esempio di struttura interrata soggetta a rischio di corrosione da CA è quello delle tubazioni d'acciaio che trasportano gas o liquidi. In tale caso, poiché la corrosione è di tipo localizzato, le misure di perdita di massa hanno scarsa utilità nel determinare la gravità degli attacchi corrosivi in quanto non forniscono alcuna informazione riguardante la loro profondità. La conoscenza della profondità di penetrazione della corrosione localizzata è di fondamentale importanza: infatti, il fallimento di una tubazione (determinato dalla perdita del fluido trasportato) potrebbe essere causato anche da un solo attacco localizzato di profondità massima tra quelle degli attacchi di corrosione. L'attacco potrebbe raggiungere una profondità tale da perforare la parete del tubo o comunque da provocare il cedimento meccanico a causa della pressione interna alla condotta. In casi simili, ad una profondità di penetrazione dell'attacco severa potrebbe corrispondere una perdita di massa modesta o talmente esigua da portare erroneamente a considerare trascurabile l'avanzamento della corrosione.

Oltre alle misure di profondità di penetrazione, sono stati analizzati i risultati del conteggio degli attacchi di corrosione riportati nel Paragrafo 4.2.2: infatti, anche il numero degli attacchi di dimensione compresa in un intervallo dimensionale definito è un indice dell'avanzamento della corrosione. A parità di area metallica esposta all'ambiente e di profondità degli attacchi, se essi sono più estesi e in numero maggiore una quantità superiore di metallo è stata corrosa, quindi l'avanzamento della corrosione è maggiore.

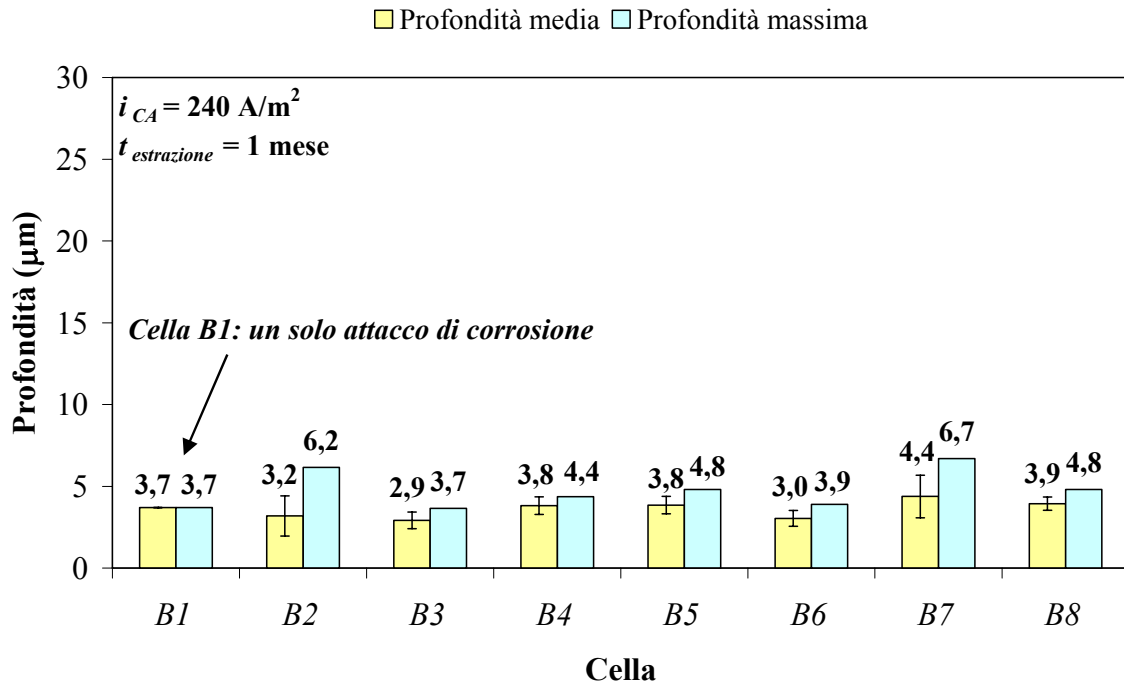


Inoltre, lo standard ASTM G46-94 [70] riporta che, per valutare e descrivere la corrosione di tipo localizzato, è utile classificare gli attacchi non solo in termini di profondità, ma anche di densità superficiale e di dimensione. Il metodo di classificazione dimensionale adottato e descritto nel Paragrafo 3.1.8.2, pur non permettendo di conoscere l'area di ogni attacco, consente comunque di conoscere quanti attacchi sono collocati in un intervallo dimensionale definito.

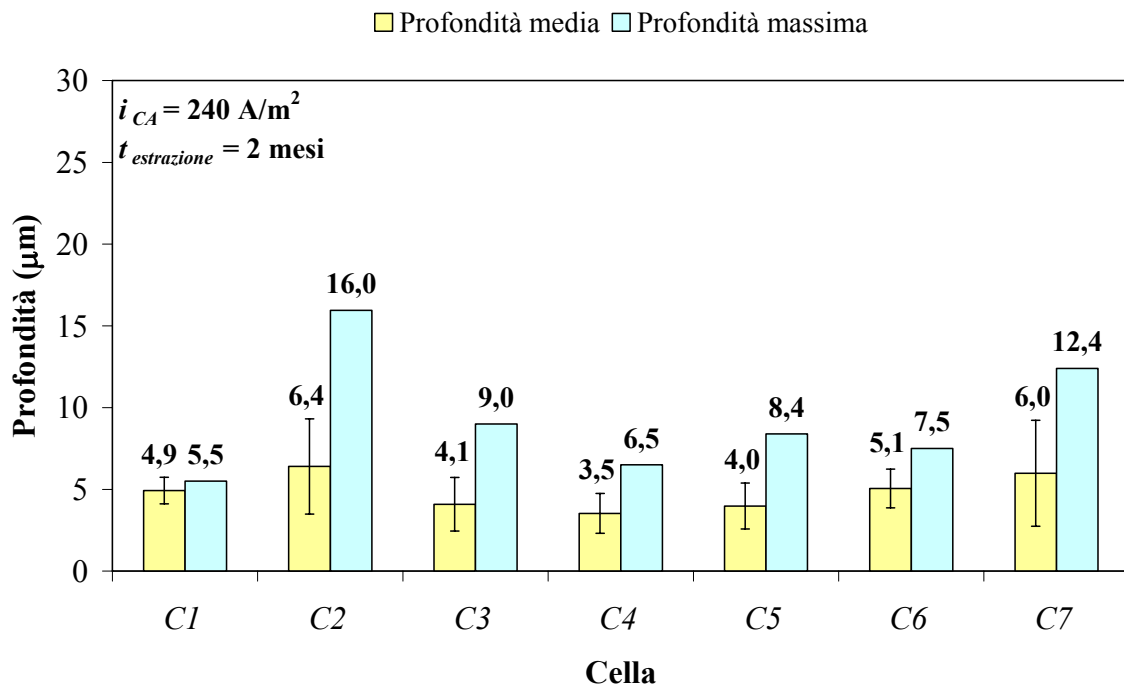
### 5.5.1 Profondità di penetrazione degli attacchi di corrosione

I dati di profondità di penetrazione, ottenuti da profilometria come descritto nel Paragrafo 3.1.8.1, sono stati elaborati con lo scopo di ottenere informazioni riguardanti la propagazione della corrosione da CA subita dai *working*. Ogni provino è stato sottoposto alle stesse condizioni di PC e di interferenza da CA, permettendo di simulare un difetto di area nota ( $1,5 \text{ cm}^2$ ) del rivestimento di una ipotetica tubazione interrata.

Per ogni *working* delle serie da *B* a *E* è considerata la profondità media degli attacchi, definita come media aritmetica delle misure di profondità degli attacchi rilevati dal profilometro su ogni provino d'acciaio. Nel caso di corrosione localizzata, per determinare la gravità dell'attacco corrosivo è però più utile conoscere la profondità massima della corrosione: infatti è l'attacco di profondità massima che per primo può provocare la perforazione della parete del tubo. Nei Grafici da 5.7a a 5.7d sono riportate le profondità medie e massime degli attacchi dei *working* interferiti da CA di ciascuna serie. Gli istogrammi mostrano che, dopo un mese a  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ , le profondità medie e massime degli attacchi sono simili, dell'ordine di pochi  $\mu\text{m}$ . La differenza tra profondità medie e massime è accentuata dopo 2, 3 e soprattutto 4 mesi di prova: le profondità medie raggiungono al massimo  $6,8 \mu\text{m}$  (*Cella D2*) mentre le profondità massime sono in molti casi superiori a circa  $10 \mu\text{m}$ . I dati di profondità di penetrazione media per ogni provino sono corredati di deviazione standard (rappresentata dalle barre d'errore) che indica che esiste una dispersione delle misure di profondità piuttosto elevata, soprattutto considerando le serie *C*, *D*, *E*. Le prove di propagazione eseguite non hanno precedenti analoghi; è stato quindi ritenuto prioritario verificare se questa tipologia di prove potesse fornire dati dai quali ottenere una funzione che descrivesse l'andamento temporale della velocità di corrosione.



**Grafico 5.7a** – Profondità media e massima degli attacchi sui *working* della Serie B.



**Grafico 5.7b** – Profondità media e massima degli attacchi sui *working* della Serie C.

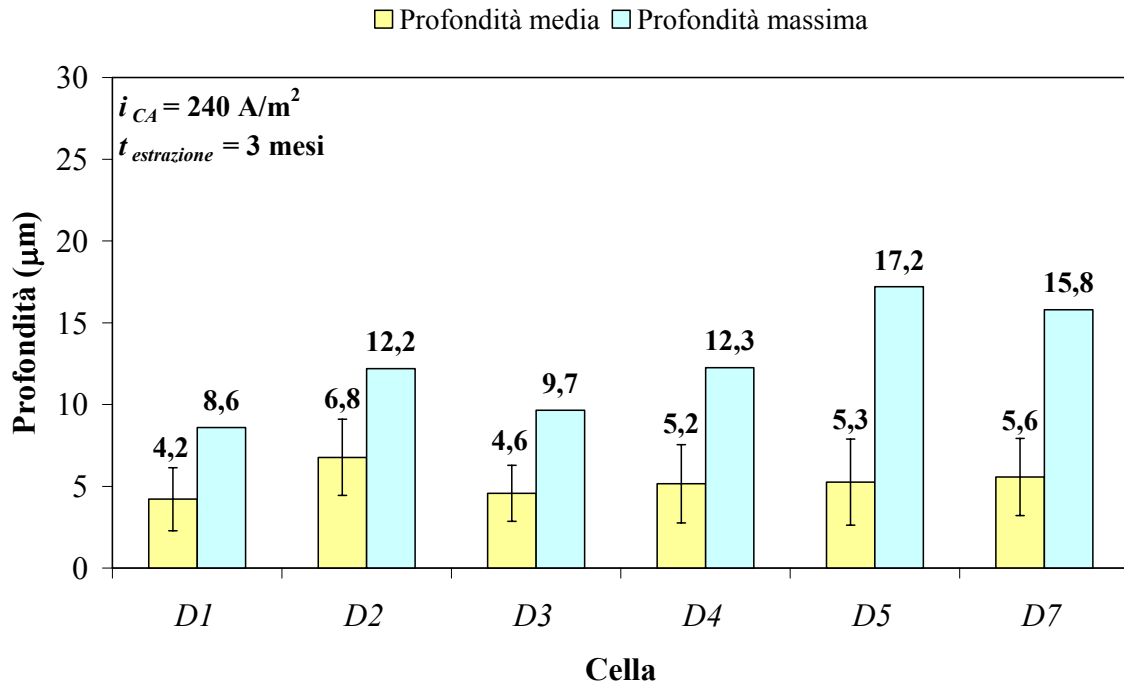


Grafico 5.7c – Profondità media e massima degli attacchi sui working della Serie D.

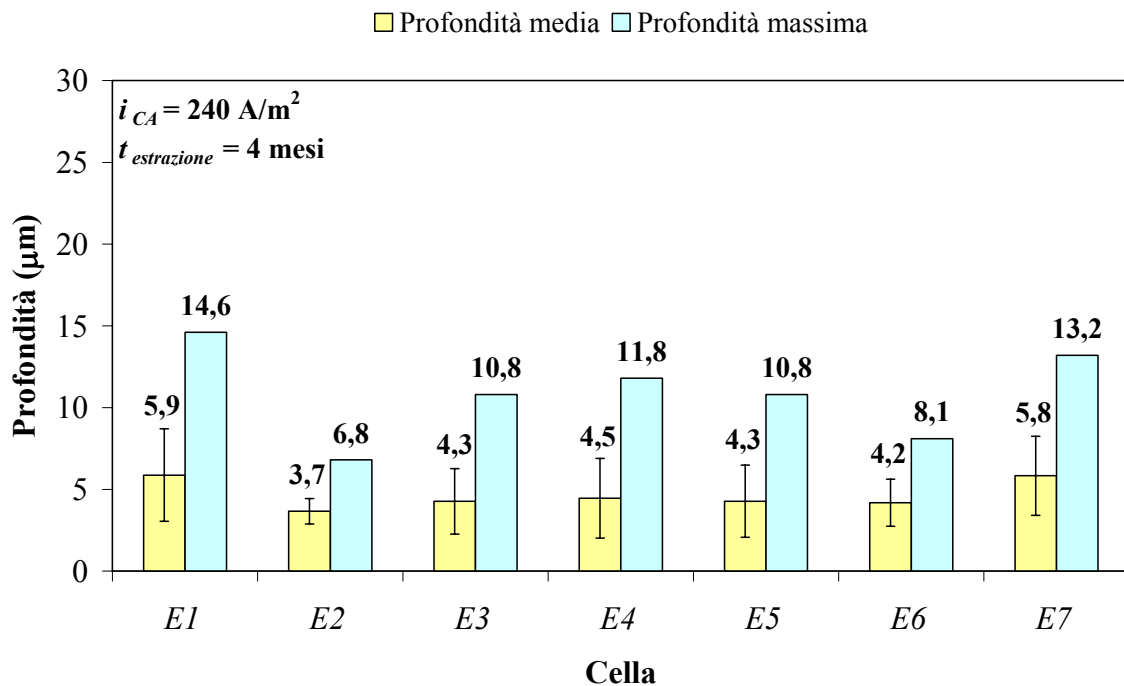


Grafico 5.7d – Profondità media e massima degli attacchi sui working della Serie E.

Per valutare l'avanzamento della corrosione è utile considerare l'andamento temporale della profondità di corrosione. Considerando ogni serie di celle, denominata  $h_j$  la profondità del  $j$ -esimo attacco, è stato definito un valore medio di profondità di penetrazione ( $H_m$ ) secondo Eq. 5.2.

$$(Eq. 5.2) \quad H_m = \sum_j \frac{h_j}{N}$$

$N$  è il numero di attacchi misurati per la serie considerata. I valori di  $H_m$  sono riportati in funzione della durata dei rispettivi periodi d'interferenza da  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2 (t)$  nel Grafico 5.8a. Il tempo d'innesco della corrosione è stato considerato nullo, ovvero  $H_m$  è stata considerata diversa da  $0 \text{ }\mu\text{m}$  già nel primo istante della prova, nonostante nei Paragrafi 1.5.5 e 2.3 sia stato affermato che sembra esistere un tempo d'innesco della corrosione da CA non nullo. L'ipotesi è stata necessaria perché dalle prove di propagazione è stato impossibile determinare sperimentalmente quando l'innesco della corrosione fosse avvenuto.

Nel foglio di calcolo *Excel* è possibile interpolare i punti sperimentali con il metodo dei minimi quadrati. Come mostra il Grafico 5.8a, una retta passante per l'origine degli assi non approssima in modo soddisfacente l'andamento sperimentale: infatti il parametro  $R^2$  (indice della bontà dell'approssimazione, migliore se  $R^2$  tende a 1) è nettamente minore di 1. Una funzione logaritmica naturale consente invece di approssimare in modo soddisfacente l'andamento temporale di  $H_m$ ; l'equazione è del tipo:

$$(Eq. 5.3) \quad H_m(t) = a \ln(t) + b$$

Se  $H_m(t)$  è espressa in  $\mu\text{m}$  e  $t$  in mesi, nel caso considerato vale che  $a = 0,87$  e  $b = 3,96$ . Il valore del parametro  $R^2$  (0,97), prossimo a 1, indica che l'approssimazione è buona. L'andamento della profondità di penetrazione nel tempo è decrescente: infatti i valori di  $H_m$  tra due e quattro mesi sono quasi coincidenti (pari a circa  $5\mu\text{m}$ ). L'andamento decrescente nel tempo della profondità di penetrazione degli attacchi di corrosione è in accordo con quanto riportato nel Paragrafo 1.5.5 (Figura 1.20), costituendo una possibile conferma del fatto che la corrosione da CA rallenta nel tempo.

Essendo la funzione che permette di descrivere l'andamento temporale di  $H_m$  di tipo logaritmico, l'espressione della velocità di penetrazione media in funzione del tempo,  $v_{p,m}(t)$ , può essere ottenuta derivando Eq. 5.3 rispetto al tempo,  $t$ :

$$(Eq. 5.4) \quad v_{p,m}(t) = \frac{dH_m}{dt} = 0,87 \cdot \frac{1}{t} \left[ \frac{\mu\text{m}}{\text{mese}} \right] = 10,44 \cdot \frac{1}{t} \left[ \frac{\mu\text{m}}{y} \right]$$

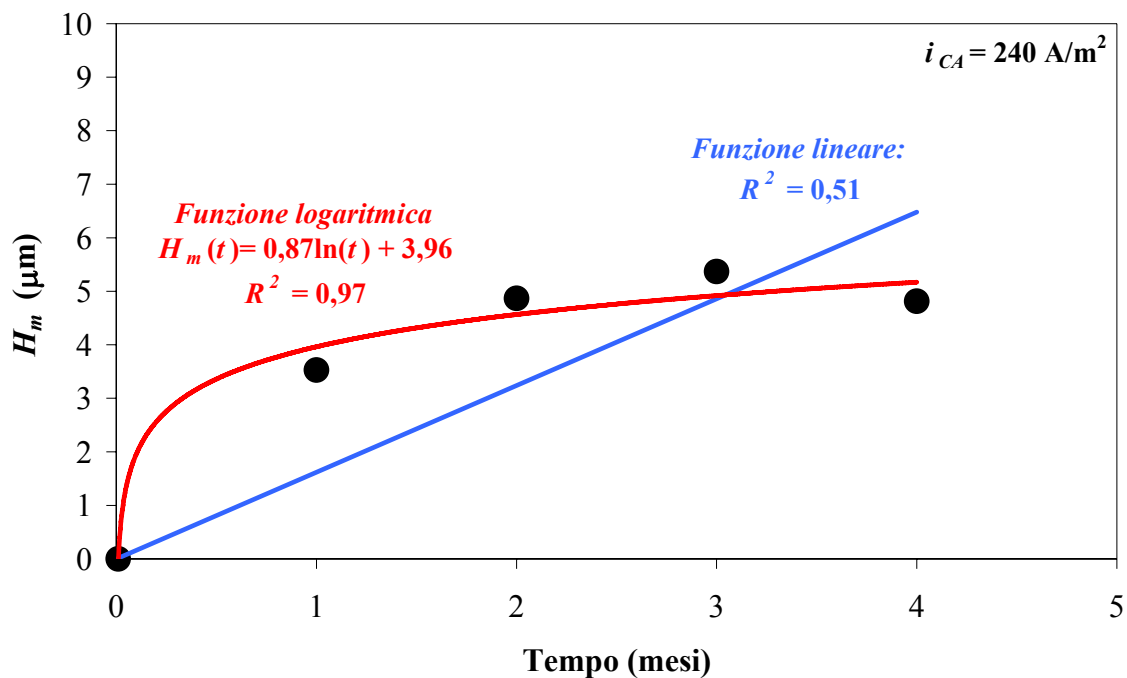


Grafico 5.8a – Interpolazione dei valori sperimentali di  $H_m$  rappresentati in funzione del tempo.

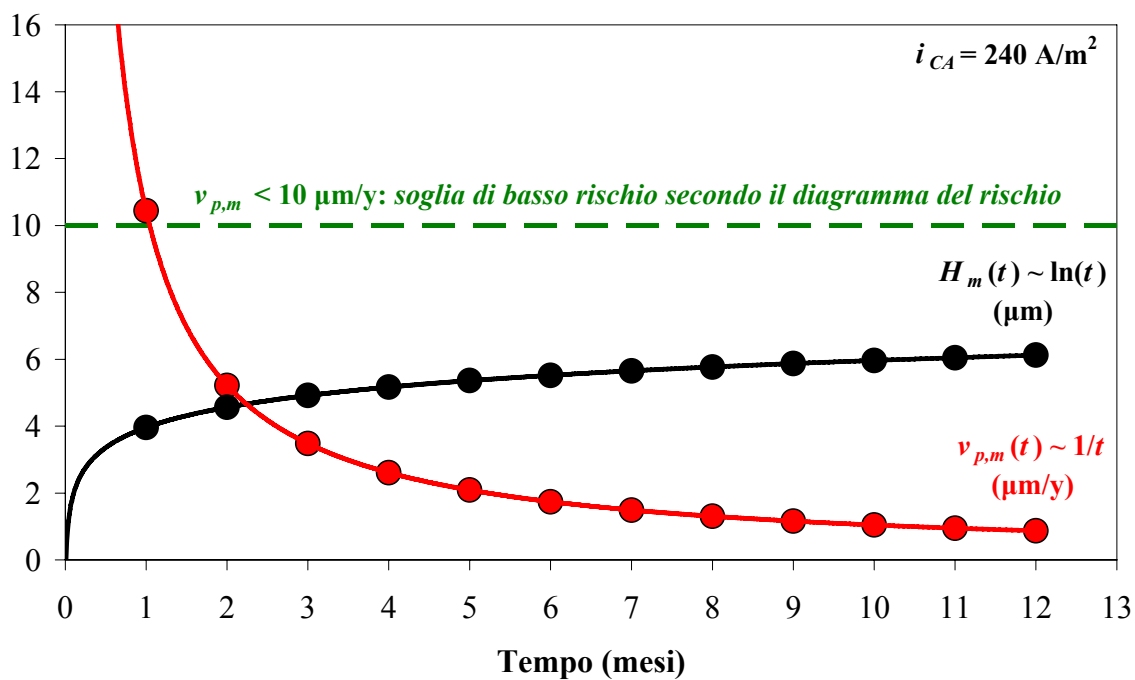


Grafico 5.8b – Rappresentazione grafica delle funzioni  $H_m(t)$  e  $v_{p,m}(t)$ .

Eq. 5.4 indica che la velocità di penetrazione degli attacchi diminuisce nel tempo con andamento proporzionale a  $1/t$ , fino ad annullarsi se  $t$  tende a infinito. Il Grafico 5.8b mostra l'andamento nel tempo della velocità di corrosione calcolata secondo Eq. 5.4 per tempi crescenti, ad esempio fino ad un anno ( $t = 12$  mesi). Parallelamente è rappresentata

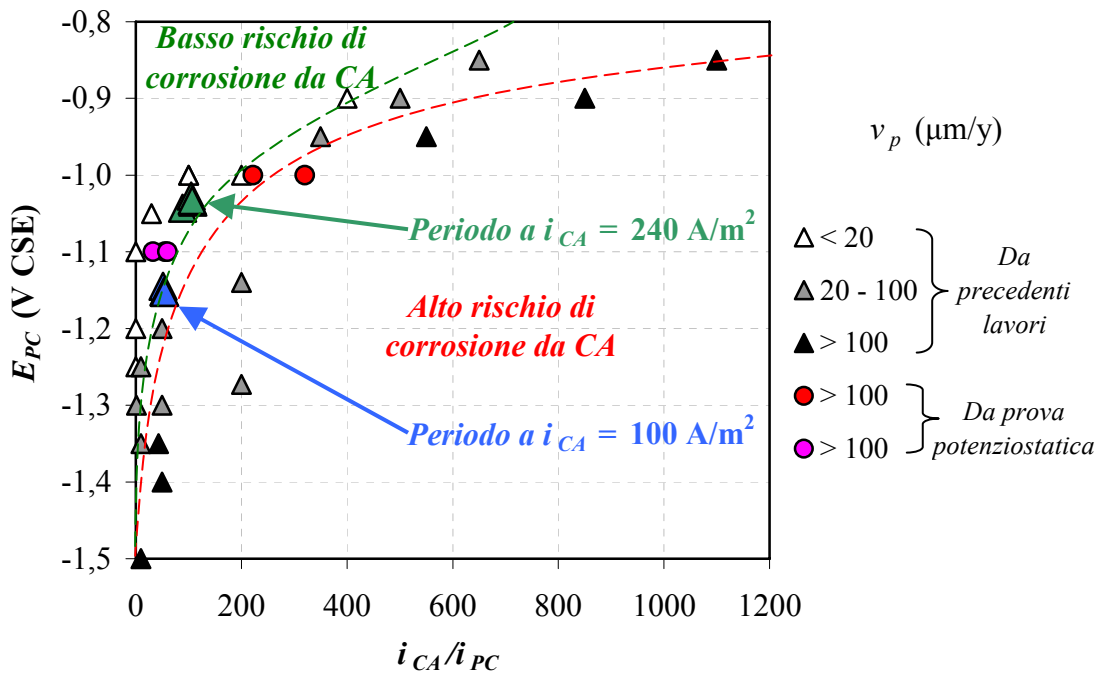
anche la funzione  $H_m(t)$  calcolata secondo Eq. 5.3. Per  $t = 0$  mesi, la velocità di penetrazione tende a infinito perché è stato ipotizzato che il tempo d'innesco della corrosione sia nullo.

Le profondità degli attacchi di corrosione ottenute dalle prove di propagazione hanno dunque permesso di esprimere, mediante un'espressione matematica, l'andamento della velocità di corrosione nel tempo ipotizzando che il tempo d'innesco della corrosione sia nullo. Questo fatto costituisce una differenza rispetto al metodo di calcolo della velocità di corrosione utilizzato per elaborare il diagramma del rischio descritto nel Paragrafo 5.1.1: in quel caso le condizioni di PC e d'interferenza da CA dei provini d'acciaio sono state associate ad un determinato livello di rischio di corrosione in base alla velocità di corrosione,  $v_p$ , espressa in  $\mu\text{m}/\text{y}$ . I valori di  $v_p$  (riportati nel Paragrafo 4.8.1) sono stati calcolati conoscendo la massa metallica corrosa al termine delle prove potenziostatiche (la conversione da perdita di massa a perdita di spessore è stata possibile essendo nota la densità dell'acciaio), trascurando il fatto che la velocità di corrosione può variare nel tempo. I valori di  $v_p$  calcolati rappresentano perciò velocità di corrosione medie durante il periodo di prova e non è possibile escludere che le velocità di corrosione effettive siano state superiori o inferiori a quelle calcolate in un certo periodo delle prove stesse.

Nota la funzione  $v_{p,m}(t)$ , ottenuta dalle prove di propagazione della corrosione, è comunque possibile svolgere considerazioni riguardanti il rischio di corrosione associato alle condizioni di PC e d'interferenza da CA monitorate. Si considerino i valori medi di potenziale e di densità di corrente di protezione per ogni serie (dalla *B* alla *E*) nei due differenti periodi d'interferenza da CA ( $i_{CA} = 100$  e  $240 \text{ A}/\text{m}^2$ ), già riportati nei Paragrafi 4.1.1 e 4.1.2. Essendo note anche le densità di CA interferente medie nei periodi considerati, è noto il rapporto  $i_{CA}/i_{PC}$ . I punti corrispondenti a questi valori sono riportati nel diagramma del rischio (Grafico 5.9). Le condizioni di PC e d'interferenza nel periodo in cui  $i_{CA} = 100 \text{ A}/\text{m}^2$  cadono al limite dell'area di basso-medio rischio: ciò spiega perché la corrosione dei *working* in queste condizioni è stata trascurabile dopo due mesi di prova, così da portare alla scelta di un livello d'interferenza maggiore,  $i_{CA} = 240 \text{ A}/\text{m}^2$ .

Considerando le condizioni di prova nel periodo d'interferenza da  $i_{CA} = 240 \text{ A}/\text{m}^2$ , per verificare l'accordo con il diagramma del rischio è necessario associare un livello di rischio ai dati di velocità di corrosione, grandezza che è funzione del tempo. Il diagramma del rischio ha però il limite di non considerare la variazione della velocità di corrosione nel tempo e sarebbe quindi necessario scegliere un valore di  $v_{p,m}(t)$ , ad un istante fissato. Nel

caso considerato, in riferimento al Grafico 5.8b, è ad esempio possibile scegliere il valore  $v_{p,m}$  per  $t = 2$  mesi, pari a circa  $5 \mu\text{m/y}$  perché, da  $t > 2$  mesi, la profondità di penetrazione tende ad assumere un valore che cresce molto lentamente nel tempo e può essere considerato costante in prima approssimazione. Poiché il valore di  $5 \mu\text{m/y}$  è minore di  $10 \mu\text{m/y}$ , è possibile affermare che le condizioni di prova in presenza di  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  sono associate ad un basso rischio di corrosione; ciò rappresenta una ulteriore conferma della validità del diagramma del rischio.



**Grafico 5.9** – Valutazione del rischio di corrosione da CA nell’ambito delle prove di propagazione della corrosione.

Seppure i valori di velocità di corrosione misurati sono modesti, la prova effettuata ha permesso di ottenere informazioni utili a quantificare la propagazione della corrosione da CA in PC. La verifica della validità di quanto affermato in questo paragrafo sarebbe possibile conducendo prove di durata maggiore di quattro mesi, scelta non praticabile durante questo lavoro per ragioni sperimentali. Sarebbe inoltre stato opportuno fissare condizioni di prova corrispondenti ad un elevato rischio di corrosione, in modo tale da accelerare il fenomeno studiato, ottenendo probabilmente una maggior differenza tra i dati ottenuti a tempi di estrazione dei *working* diversi. Tuttavia, le condizioni di corrosione scelte sono state dettate da limiti sperimentali: infatti, nel sistema allestito era impostabile solo il livello di interferenza da CA; avendo utilizzato un sistema di PC ad anodi galvanici

(che tende ad autoregolarsi), le condizioni di PC (potenziale e corrente di protezione) non erano modificabili dall'esterno e variavano al variare del livello d'interferenza, a causa dell'influenza dei segnali alternati sulle curve caratteristiche (Paragrafo 5.4). Una possibile alternativa sarebbe stata l'impiego di un sistema d'alimentazione della CA e della CC di PC simile a quello utilizzato nell'ambito delle prove potenziostatiche (Paragrafo 3.2), scelta tuttavia non praticabile a causa dell'elevato numero di celle di prova.

### 5.5.2 Densità superficiale degli attacchi

Il numero di attacchi di corrosione (proporzionale alla densità di attacchi), suddivisi in classi dimensionali per ogni serie, è stato già riportato nel Paragrafo 4.2.2; in questo paragrafo ne è riportato l'andamento temporale. È conveniente mantenere la distinzione tra attacchi *centrali* e attacchi *di bordo* perché l'innescò di questi ultimi potrebbe essere favorito dalla maggior debolezza del film di passività nella zona di bordo dei provini: questa è infatti una zona di discontinuità in cui è possibile ipotizzare che il film presenti un maggior numero di difetti, quindi una maggior suscettibilità alla rottura secondo il meccanismo elettro-meccanico descritto nel Paragrafo 5.2. Considerando il numero di attacchi *di bordo*, non è possibile osservare una chiara relazione con la durata della prova: ciò è mostrato in Tabella 5.1: infatti, se si considera la media del numero totale di attacchi *di bordo* per ogni serie, non si nota una netta variazione in funzione del tempo.

**Tabella 5.1** – Media del numero totale di attacchi *di bordo* per ogni serie .

<b>Serie</b>	<i>B</i>	<i>C</i>	<i>D</i>	<i>E</i>
<b>Tempo (mesi)</b>	1	2	3	4
<b>Media del n° totale di attacchi <i>di bordo</i></b>	17	16	17	14

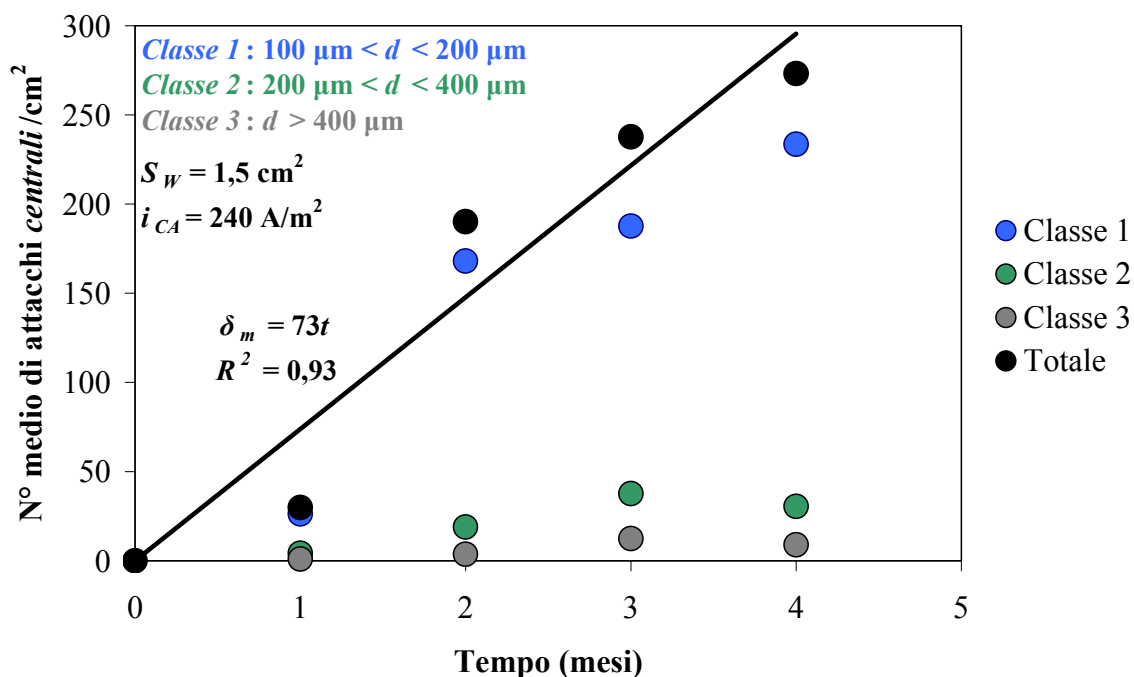
Differenti sono invece le considerazioni che è possibile compiere relativamente agli attacchi *centrali*. Nel Grafico 5.10 è riportata la media aritmetica della densità superficiale degli attacchi di ogni serie per classe dimensionale, oltre alla media della densità totale di attacchi per ogni serie ( $\delta_m$ ), in funzione della durata dell'interferenza da  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ . Si richiama il fatto che le classi si differenziano in base al valore massimo e minimo del diametro degli attacchi (assumendo che la loro area sia circolare). Considerando la media della densità totale degli attacchi e assumendo che il tempo di innescò della corrosione sia nullo, l'andamento è approssimabile con una retta passante per lo zero.



Essendo  $\delta_m$  espressa in  $\text{cm}^{-2}$  e il tempo,  $t$ , in mesi, si ottiene:

$$\text{(Eq. 5.5)} \quad \delta_m = 73 \cdot t$$

Il parametro  $R^2 = 0,93$  indica che l'approssimazione è buona. Il risultato ottenuto mostra che la densità degli attacchi *centrali* aumenta nel tempo con legge approssimativamente lineare.



**Grafico 5.10** – Densità superficiale media di attacchi per ogni serie in funzione del tempo.

## 5.6 APPROCCIO STATISTICO DI GUMBEL

### 5.6.1 Distribuzione di Gumbel dei valori massimi

La corrosione localizzata è un fenomeno di natura stocastica e, considerando il caso della corrosione localizzata da CA delle tubazioni interrate, il valore di maggiore interesse è la massima profondità dell'attacco di corrosione. Anche gli standard ASTM G46-94 e G16-95 [70, 71] indicano che, nel caso dello studio della corrosione localizzata, è opportuno elaborare i dati di profondità mediante statistiche dei valori estremi. Shibata [72] afferma che, tra le statistiche dei valori estremi, la distribuzione di Gumbel (statistica di tipo I) per i valori massimi (esiste infatti anche quella per i valori minimi, non utile in questo lavoro) è quella che più frequentemente approssima la distribuzione dei valori estremi di profondità di penetrazione nei casi di corrosione localizzata. In questo lavoro di tesi la distribuzione di

Gumbel è utilizzata per valutare la gravità della corrosione dei campioni sottoposti alle prove di propagazione della corrosione: la statistica dei valori estremi è quindi impiegata in alternativa alla media aritmetica, di cui si è fatto uso nel Paragrafo 5.5.1. In particolare, utilizzando la statistica di Gumbel sono considerati solo i valori massimi di profondità degli attacchi, quelli che per primi possono effettivamente determinare la perforazione della parete di un ipotetico tubo. Confrontando i risultati dell'elaborazione compiuta impiegando i valori medi aritmetici della profondità di penetrazione e i risultati della statistica di Gumbel si può verificare se il primo approccio può portare a sottostimare la gravità della corrosione.

Detta  $h_M$  la massima profondità degli attacchi di corrosione misurati per ogni campione di una serie di provini, Gumbel ha introdotto la funzione densità di probabilità della profondità massima degli attacchi,  $f(h_M)$ , definita come:

$$(Eq. 5.6) \quad f(h_M) = \frac{1}{\alpha} \exp\left\{-\left(\frac{h_M - \lambda}{\alpha}\right) - \exp\left[-\left(\frac{h_M - \lambda}{\alpha}\right)\right]\right\}$$

dove  $\alpha$  e  $\lambda$  sono il parametro di scala e di posizione rispettivamente. Introducendo la costante di Eulero-Mascheroni ( $\gamma = 0,58$ ), il valore medio secondo la statistica di Gumbel ( $\mu$ ) e la deviazione standard ( $\sigma$ ) sono correlate a  $\alpha$  e  $\lambda$  come segue:

$$(Eq. 5.7a) \quad \mu = \lambda + \gamma\alpha$$

$$(Eq. 5.7b) \quad \sigma = \left(\frac{\pi^{\frac{1}{2}}}{6}\right)\alpha = 1,28\alpha$$

La probabilità cumulata della profondità massima degli attacchi,  $F(h_M)$  è così definita:

$$(Eq. 5.8) \quad F(h_M) = \exp\left\{-\exp\left[-\left(\frac{h_M - \lambda}{\alpha}\right)\right]\right\}$$

Introducendo la variabile normalizzata  $y = [(h_M - \lambda)/\alpha]$ ,  $F(h_M)$  può essere riscritta come:

$$(Eq. 5.9a) \quad y = -\ln\{-\ln[F(h_M)]\} = \frac{h_M - \lambda}{\alpha} = \frac{1}{\alpha} h_M - \frac{\lambda}{\alpha}$$

Questa è l'equazione di una retta: un diagramma  $y - h_M$  può quindi essere utilizzato per rappresentare la funzione  $F(h_M)$  e, da esso, possono essere ricavati i due parametri  $\alpha$  e  $\lambda$ , nota la pendenza ( $\beta$ ) e l'intercetta ( $q$ ) della retta di interpolazione dei dati:

$$\text{(Eq. 5.9b)} \quad \alpha = m^{-1}$$

$$\text{(Eq. 5.9c)} \quad \lambda = -\alpha \cdot q$$

Noti  $\alpha$  e  $\lambda$  è così possibile calcolare il valor medio ( $\mu$ ) e la deviazione standard ( $\sigma$ ) dei valori estremi secondo le Eq. 5.7a e 5.7b.

Generalmente la statistica di Gumbel è impiegata per stimare la massima profondità di penetrazione degli attacchi di corrosione di una struttura soggetta a corrosione localizzata. Le misure di profondità degli attacchi sono compiute su provini, estratti dalla struttura o preparati in laboratorio, di area minore di quella della struttura stessa. Se  $S_1$  e  $S_2$  sono rispettivamente le aree dei provini e della struttura, introducendo un fattore di scala, detto periodo di ritorno,  $T = S_2/S_1$ , vale la seguente eguaglianza:

$$\text{(Eq. 5.10a)} \quad T = \frac{1}{1 - F(h_M)}$$

Fissando ad esempio  $T = 100$  si ha  $F(h_M) = 99\%$ ; in questo caso  $y = 4,6$  e il valore massimo atteso secondo la statistica di Gumbel,  $h_{max,G}$ , è dato da:

$$\text{(Eq. 5.10b)} \quad h_{max,G} = \lambda + 4,6\alpha$$

$h_{max,G}$  rappresenta il valore della massima profondità di penetrazione (secondo la statistica di Gumbel) per una struttura di area 100 volte maggiore di quella dei provini ricavati da essa (o preparati in laboratorio) su cui sono state compiute le misure di profondità degli attacchi localizzati [72].

### 5.6.2 Esempio di applicazione della statistica di Gumbel

In questo paragrafo, a scopo esemplificativo, è riportato il procedimento seguito per elaborare i dati di profondità di corrosione mediante la statistica di Gumbel (le linee guida sono tratte da letteratura [72]). Si considerino i dati di profondità degli attacchi dei

*working*, ad esempio della *Serie C* (Paragrafo 4.2.1, Tabella 4.3b). Per ogni serie è stato individuato il valore massimo di profondità degli attacchi ( $h_M$ ) per ciascun provino  $i$ -esimo; i valori estremi così individuati sono stati ordinati in modo crescente, associando ad ognuno un numero intero positivo ( $i$ ) da 1 a  $N$  ( $N$  è il numero di provini). Per ricavare l'equazione della retta  $y - h_M$  è necessario costruire un grafico in cui sull'asse delle ascisse sono riportati i valori di  $h_M$  e sull'asse delle ordinate sono riportati i corrispondenti valori di  $y$ . Per calcolare  $y$  è necessario definire la posizione sull'asse delle ordinate della probabilità cumulata,  $F(i)$ , in corrispondenza di ognuno dei valori di  $h_M$  ordinati in modo crescente:

$$(Eq. 5.11a) \quad F(i) = \frac{i}{(1 + N)}$$

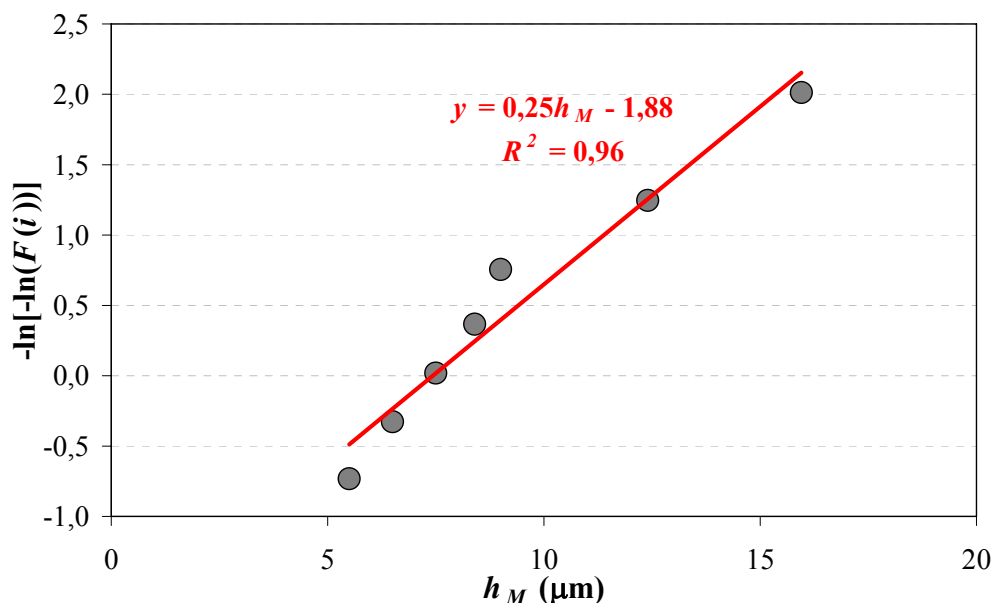
Da  $F(i)$  è quindi possibile calcolare  $y$ , la variabile normalizzata, secondo l'espressione:

$$(Eq. 5.11b) \quad y = -\ln\{-\ln[F(i)]\}$$

**Tabella 5.2** – Foglio di lavoro utilizzato per rappresentare il foglio di probabilità di Gumbel per la *Serie C*.

$i$	Cella	$h_M$ ( $\mu\text{m}$ )	$F(i)$	$y = -\ln[-\ln[F(i)]]$
1	C1	5,5	0,125	-0,732
2	C4	6,5	0,250	-0,327
3	C6	7,5	0,375	0,019
4	C5	8,4	0,500	0,367
5	C3	9,0	0,625	0,755
6	C7	12,4	0,750	1,246
7	C2	16,0	0,875	2,013

Rappresentando  $y$  in funzione di  $h_M$  (i valori numerici sono mostrati in Tabella 5.2) si ottengono punti interpolabili con una retta, in accordo con Eq. 5.9a, come mostra il Grafico 5.11. Della retta sono ricavabili il coefficiente angolare ( $\beta = 0,25$ ) e l'intercetta ( $q = -1,88$ ), per cui, da Eq. 5.9b e 5.9c, sono calcolati il fattore di scala ( $\alpha = 4$ ) e di posizione ( $\lambda = 7,4$ ).



**Grafico 5.11** – Foglio di probabilità di Gumbel per la Serie C.

Secondo Eq. 5.7a, 5.7b sono calcolate la media dei valori estremi ( $\mu = 9,7 \mu\text{m}$ ) e la deviazione standard ( $\sigma = 5,1 \mu\text{m}$ ) secondo la statistica di Gumbel. Se si calcola il massimo dei valori estremi di profondità di penetrazione, ad esempio per una superficie 100 volte più grande di quella dei campioni ( $150 \text{ cm}^2$ ), si ottiene  $h_{max,G} = 25,6 \mu\text{m}$  da Eq. 5.10b.

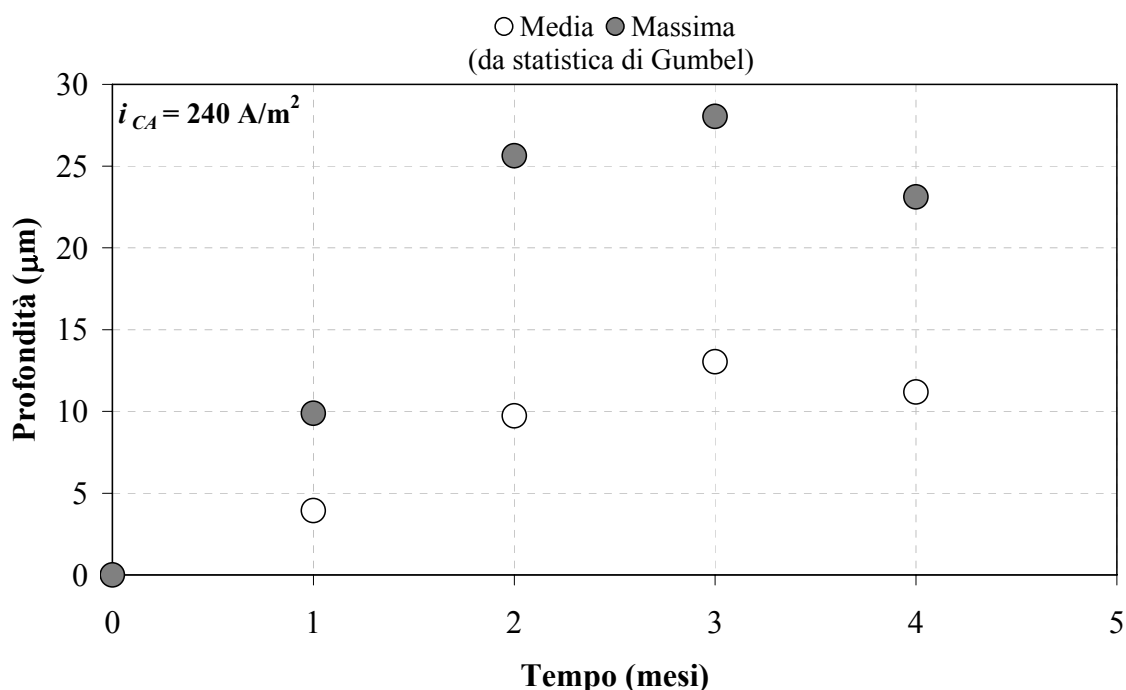
### 5.6.3 Risultati dell'elaborazione statistica di Gumbel

Seguendo un procedimento analogo a quello riportato nell'esempio precedente, sono stati calcolati i valori medi e massimi degli estremi di profondità, secondo la statistica di Gumbel, per le serie da B a E (i *working* di queste serie sono stati sottoposti ad interferenza da  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$ ). I valori sono riportati in funzione dei rispettivi tempi di prova nel Grafico 5.12a.

Sia il valore medio che quello massimo secondo Gumbel non mostrano una chiara dipendenza dal tempo: è stata tentata l'approssimazione con una retta e con una funzione logaritmica ma, in entrambi i casi, il risultato non è stato soddisfacente. Il motivo è che i dati ottenuti per i provini della Serie E sono in parziale disaccordo con quelli ottenuti per tempi di prova minori: ad esempio, il massimo degli estremi secondo Gumbel ottenuto a quattro mesi è inferiore a quello ottenuto sia a tre che a due mesi, in contrasto con il fatto che era atteso un andamento crescente nel tempo.

È tuttavia possibile confrontare i risultati dell'elaborazione secondo la statistica di Gumbel con quelli ottenuti nel Paragrafo 5.5.1. Il Grafico 5.12b mostra il confronto tra la media

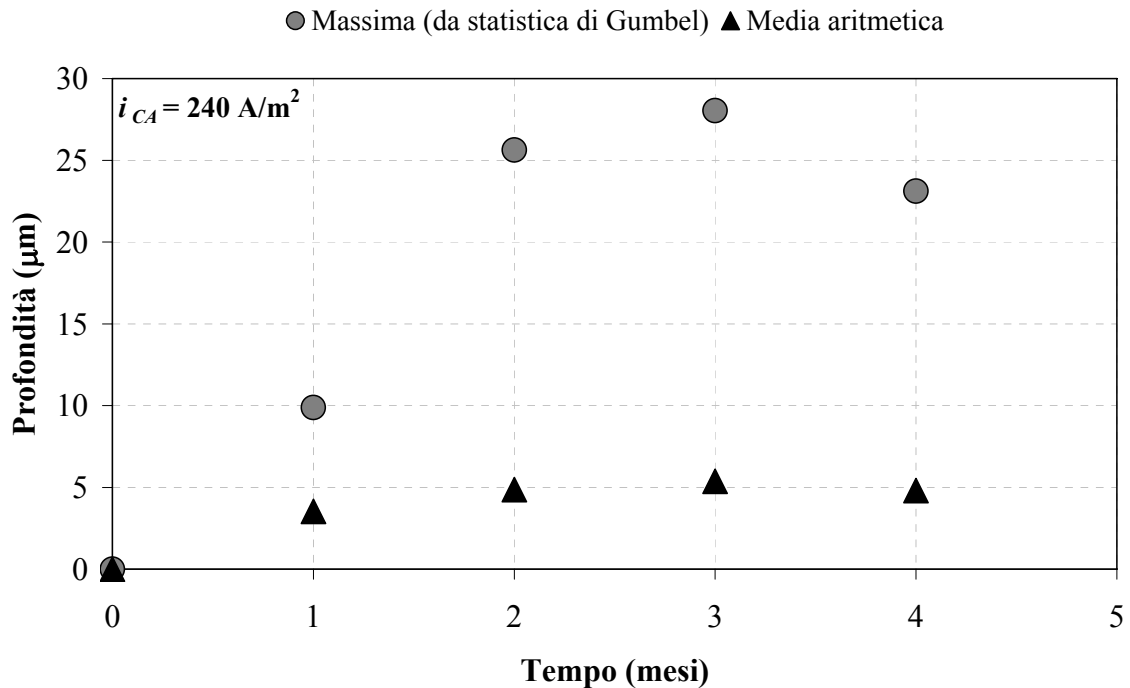
aritmetica dei valori di profondità di penetrazione degli attacchi per ogni serie (già riportati nel Grafico 5.8a) e il valore massimo secondo Gumbel per ogni serie, riportati in funzione dei rispettivi tempi di prova.



**Grafico 5.12a** – Profondità di penetrazione media e massima secondo Gumbel in funzione del tempo.

Per ogni tempo di prova, i massimi calcolati secondo la statistica di Gumbel sono sempre maggiori delle medie aritmetiche e la differenza è notevole: ad esempio, a tre mesi (per la Serie C), la media aritmetica (circa 5 µm) è più di cinque volte minore rispetto al massimo secondo Gumbel (28 µm). Questo fatto implica che, se fossero considerate le velocità di corrosione per stimare il rischio di corrosione (la procedura sarebbe analoga a quella esposta nel Paragrafo 5.1.1), l'utilizzo della media aritmetica porterebbe a considerare il rischio basso (in accordo con quanto affermato nel Paragrafo 5.5.1). Però, utilizzando i risultati dell'elaborazione statistica di Gumbel, si otterrebbero valori di velocità di penetrazione maggiori (approssimativamente anche di un ordine di grandezza) a cui potrebbe corrispondere un rischio di corrosione elevato. Nel caso specifico studiato, anche i valori di profondità massima ottenuti dalla statistica di Gumbel sono modesti e ciò è in accordo con il fatto che le condizioni sperimentali delle prove di propagazione della corrosione cadono al limite dell'area di basso rischio nel Grafico 5.9. Invece, nel caso in cui le condizioni di PC e d'interferenza da CA determinino un rischio di corrosione elevato, i valori di profondità di penetrazione ottenuti mediante statistiche tradizionali (ad

esempio la media aritmetica) porterebbero a sottostimare la gravità della corrosione. Quindi, per evitare di sottostimare la gravità della corrosione localizzata, è più corretto utilizzare l'approccio statistico di Gumbel per elaborare i dati di profondità di penetrazione ottenuti sperimentalmente.



**Grafico 5.12b** – Profondità massima secondo Gumbel e media aritmetica in funzione del tempo.

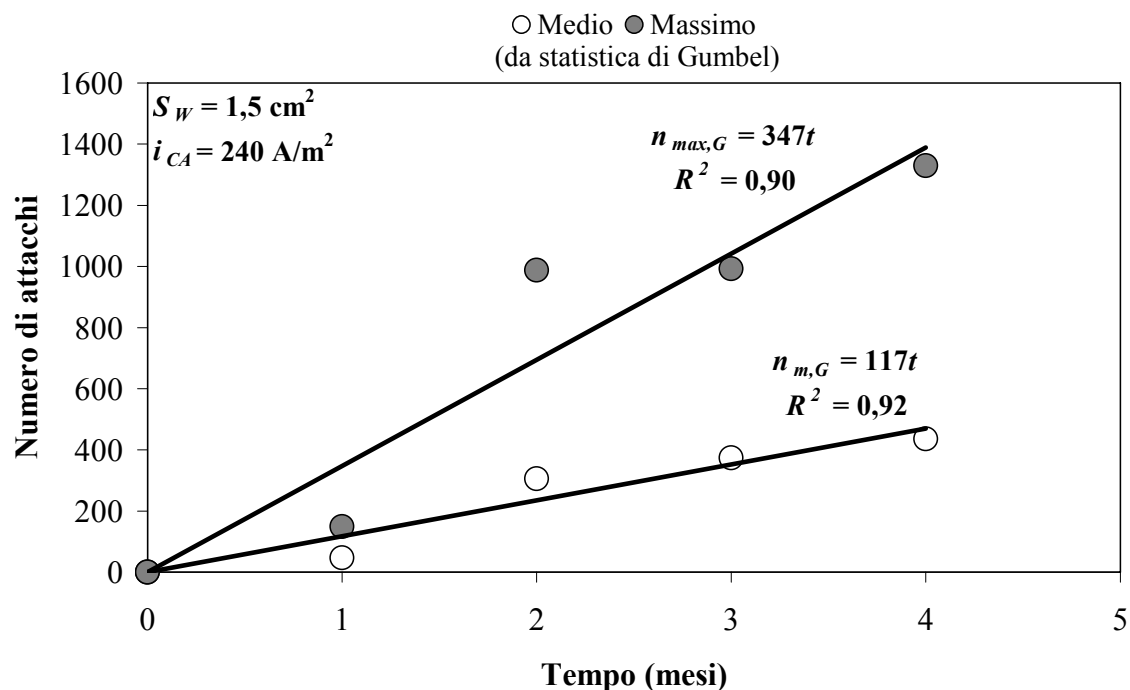
### 5.6.4 Elaborazione statistica di Gumbel del numero di attacchi

Seguendo una procedura analoga a quella descritta nel Paragrafo 5.6.2, anche i dati relativi al numero di attacchi *centrali* (è stato considerato il numero totale) sono stati elaborati mediante statistica di Gumbel. Il numero medio ( $n_{m,G}$ ) e il numero massimo ( $n_{max,G}$ ) degli attacchi, calcolati secondo la statistica di Gumbel per ogni serie, sono riportati in funzione del tempo nel Grafico 5.13. Anche in questo caso si assume che il tempo di innesco della corrosione sia nullo. In accordo con quanto ottenuto nel Paragrafo 5.5.3 (considerando il fatto che la densità di attacchi è proporzionale al loro numero), i due andamenti possono essere approssimati da una funzione lineare passante per zero:

$$(Eq. 5.12a) \quad n_{m,G} = 117 \cdot t \quad (R^2 = 0,92)$$

$$(Eq. 5.12b) \quad n_{max,G} = 347 \cdot t \quad (R^2 = 0,90)$$

In Tabella 5.3, oltre al numero medio ( $n_{m,G}$ ), alla deviazione standard ( $\sigma$ ) e al massimo ( $n_{max,G}$ ) calcolati secondo la statistica dei valori estremi, è riportata, per ogni serie, la media aritmetica del numero totale di attacchi ( $n_m$ ).



**Grafico 5.13** – Numero di attacchi medio e massimo secondo Gumbel in funzione del tempo.

**Tabella 5.3** – Risultati dell’elaborazione statistica di Gumbel del numero di attacchi *centrali*.

Serie	t (mesi)	$n_{m,G}$	$\sigma$	$n_{max,G}$	$n_m$
B	1	46	33	149	45
C	2	306	217	987	285
D	3	374	197	992	357
E	4	436	284	1329	410

I valori medi calcolati secondo la statistica di Gumbel sono confrontabili con i valori medi aritmetici, pur considerando il fatto che  $\sigma$  è elevata indicando una grande dispersione dei valori estremi. I massimi dei valori estremi sono invece nettamente maggiori della media aritmetica, il cui utilizzo può quindi portare ad errori di sottostima nel valutare la gravità della corrosione in termini di quantità degli attacchi. Anche in questo caso è dimostrato che per valutare la gravità della corrosione di tipo localizzato è più corretto ricorrere alla statistica di Gumbel.

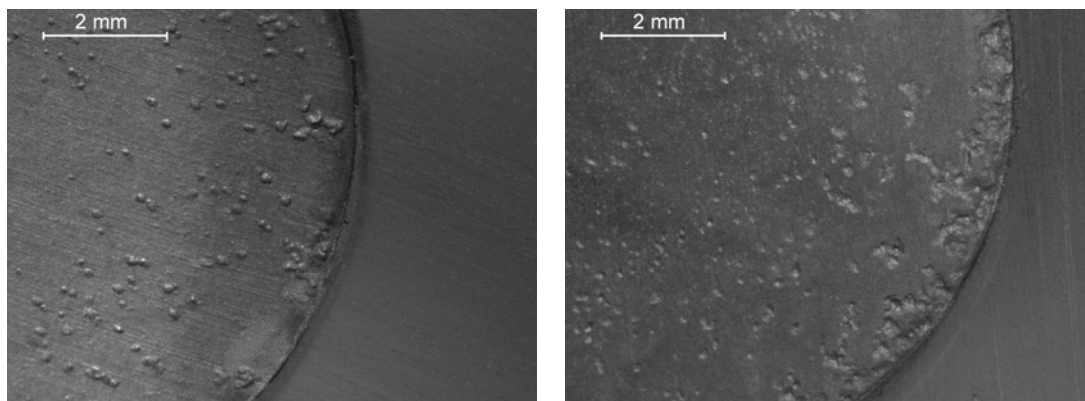


## 5.7 MORFOLOGIA DI CORROSIONE

Le fotografie macroscopiche dei *working* di acciaio riportate nell'Allegato 1 e nel Paragrafo 4.4.1, oltre che i risultati delle analisi *XRD* riportati nel Paragrafo 4.6, mostrano che sulla superficie del metallo si ha la formazione non solo dei prodotti di corrosione del ferro ma anche di materiale differente. Questo materiale è costituito sia dalla sabbia silicea costituente l'ambiente di prova, sia da composti contenenti specie presenti nell'elettrolita (ad esempio l'*anortite*, un composto di *Ca*, probabilmente presente nella sabbia e passato in soluzione, o l'*albite*, un composto di *Na*, specie presente nella soluzione elettrolitica). Altri composti sono costituiti da specie disciolte in soluzione probabilmente a seguito della corrosione degli anodi di lega di magnesio (ad esempio il *clinocloro*, un composto contenente anche *Mg*). La presenza di prodotti che coprono la superficie del metallo è in accordo con quanto esposto nel Paragrafo 1.6: era stato infatti affermato che la presenza di prodotti aderenti al metallo in prossimità della zona dell'attacco corrosivo è spesso osservata nei casi di corrosione attribuibile a CA. In particolare, la formazione di precipitati potrebbe essere dovuta all'elevata alcalinità prodotta dalle reazioni catodiche in prossimità della superficie del metallo (Paragrafo 5.3). Nel Paragrafo 1.5.4 è stato affermato che la precipitazione di prodotti insolubili sulla superficie del metallo può provocare un aumento della resistenza locale con diminuzione della densità di CA interferente (e probabilmente anche del rischio di corrosione), a parità di tensione alternata. Nell'ambito delle prove di propagazione della corrosione, la densità di CA ( $i_{CA}$ ) è stata mantenuta costante regolando la tensione alternata ( $V_{CA}$ ) imposta dai *variac*. In particolare, per tempi di prova più lunghi è stato necessario aumentare  $V_{CA}$  per mantenere costante  $i_{CA}$ : questa è una possibile indicazione del fatto che i prodotti osservati sulla superficie dei provini hanno probabilmente causato un aumento della resistenza locale all'interfaccia tra metallo ed elettrolita. La presenza di precipitati sulla superficie metallica potrebbe influenzare la propagazione della corrosione, ma questa affermazione necessita di conferme sperimentali.

Dalle fotografie ottenute allo stereoscopio e riportate nel Paragrafo 4.4.2 e nell'Allegato 2 è invece possibile affermare che la corrosione è di tipo localizzato, in accordo con quanto esposto nel Paragrafo 1.6. La presenza di zone in cui la corrosione appare generalizzata (ad esempio per la *Cella C4*, per cui, a causa di ciò, non è stato possibile contare il numero di attacchi *centrali*) potrebbe essere imputabile alla coalescenza di attacchi localizzati. Le fotografie in Figura 5.4a e 5.4b, ottenute ad ingrandimento 12X allo stereoscopio,

mostrano un particolare della superficie dei provini delle celle *D1* e *D4* rispettivamente. La Figura 5.4a mostra una evidente localizzazione degli attacchi, molti dei quali hanno forma emisferica, in accordo con quanto esposto nel Paragrafo 1.6. La Figura 5.4b mostra invece un esempio di coalescenza degli attacchi in prossimità del bordo che hanno generato un attacco *di bordo* contato come esteso ( $d > 1$  mm) secondo le modalità descritte nel Paragrafo 3.1.8.2.



**Figura 5.4** – Particolare del *working* decapato: a) della *Cella D1* ; b) della *Cella D4* .

## 5.8 CONSUMO ANODICO: INFLUENZA DELLA CORRENTE ALTERNATA

In questo paragrafo è discussa l'influenza della CA sul consumo degli anodi di lega di magnesio AZ 63 (la composizione è riportata nel Paragrafo 3.1.1), impiegati nelle prove di propagazione della corrosione per realizzare la protezione catodica dei *working* di acciaio al carbonio in sabbia satura. Dai dati di velocità di perdita di massa riportati nel Paragrafo 4.3 è possibile affermare che la CA causa un aumento della velocità di consumo anodico rispetto alle condizioni di riferimento (solo PC). Questa osservazione sperimentale può essere spiegata considerando separatamente due possibili effetti causati dalla CA:

- l'aumento della densità di corrente di protezione, ovvero della densità di corrente erogata dagli anodi rispetto alle condizioni di riferimento;
- la diminuzione del rendimento anodico, ovvero un aumento dell'autocorrosione della lega di magnesio, rispetto alle condizioni di riferimento.

Per valutare questi effetti è necessario confrontare la velocità di consumo degli anodi di riferimento con quella degli anodi interferiti da CA (si considera il periodo d'interferenza da  $i_{CA} = 240 \text{ A/m}^2$  subita dai *working*, corrispondente a  $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$  rispetto alla superficie anodica).

Prima di procedere è necessario valutare, in base ai risultati sperimentali, il rendimento degli anodi non interferiti ( $\eta_0$ ) di ogni serie perché, anche in assenza di CA, la lega di

magnesio subisce autocorrosione, ovvero il suo rendimento è minore del 100% [13]. Questo è il motivo per cui, nella fase di dimensionamento degli anodi (Paragrafo 3.1.2), è stato considerato un consumo pratico tratto da letteratura (poi corretto per tenere conto anche dell'effetto della CA).  $\eta_0$ , espresso in percentuale, può essere calcolato come:

$$(Eq. 5.13) \quad \eta_0 = 100 \cdot \frac{v_{m,th}}{v_{m,0}}$$

dove:  $v_{m,0}$  è la velocità di consumo sperimentale degli anodi di riferimento, espressa in mdd ( $\text{mg}/\text{dm}^2\text{day}$ );  $v_{m,th}$  (in mdd) è la velocità di consumo che si avrebbe se il rendimento anodico fosse idealmente del 100%, ovvero una quantità teorica, calcolata come segue:

$$(Eq. 5.14) \quad v_{m,th} = \frac{C_{a,th} \cdot I_{PC,media}}{S_a}$$

$C_{a,th}$  è il consumo anodico teorico nell'ipotesi di rendimento del 100%; nel Paragrafo 3.1 sono stati riportati il consumo pratico (8 kg/Ay) e il rendimento elettrico (50%) degli anodi in assenza di CA, tratti da letteratura. In base a questi dati,  $C_{a,th}$  è uguale a 4 kg/Ay, equivalente a 11  $\text{mg}/\text{m}^2\text{day}$ .  $I_{PC,media}$  (in mA) è la corrente di protezione media nel periodo di prova per le celle di riferimento di ogni serie, nota dalle misure di monitoraggio della corrente.  $S_a$  ( $0,283 \text{ dm}^2$ ) è la superficie anodica.

La Tabella 5.4 mostra che  $\eta_0$  ha valori prossimi al 30%, tranne che per l'anodo di riferimento della *Serie E* che presenta un rendimento del 52%, in accordo con il valore del 50% riportato in letteratura [13]. In letteratura [13] è affermato che gli anodi in lega di magnesio non hanno mai rendimenti maggiori del 50%, quindi anche rendimenti compresi tra il 30 e il 40%, misurati in assenza di CA per le serie *B*, *C* e *D*, possono essere considerati in accordo con la letteratura. Le deviazioni standard non sono riportate perché per ogni serie è stata preparata una sola cella di riferimento (Paragrafo 3.1.5).

### 5.8.1 Effetto dell'aumento della corrente di protezione erogata

Nel Paragrafo 4.3 è stato mostrato che la CA provoca un aumento della densità di corrente erogata dagli anodi, ovvero di  $I_{PC,media}$ , e che la velocità di consumo degli anodi di riferimento era minore di quella degli anodi interferiti da CA. Si potrebbe quindi ipotizzare

che l'aumento della velocità di consumo, osservato sperimentalmente in presenza di CA, sia causato unicamente dall'aumento della densità di corrente continua erogata mediamente nel periodo d'interferenza ( $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$ ).

Per ciascun anodo interferito è possibile calcolare  $v_m^*$ , la velocità di consumo nell'ipotesi che la CA non influisca sull'autocorrosione anodica ma provochi solo un aumento della corrente continua erogata: ciò equivale ad assumere che il rendimento rimanga uguale a quello calcolato in Eq. 5.13 per gli anodi non interferiti ( $\eta_0$ ). Nota sperimentalmente la corrente di protezione erogata mediamente dagli anodi in presenza di CA ( $I_{PC,media}$ ) e detta  $S_a$  l'area anodica, vale che:

$$(Eq. 5.15) \quad v_m^* = \frac{\left( \frac{C_{a,th}}{\eta_0} \right) \cdot I_{PC,media}}{S_a}$$

Il Grafico 5.14 riporta per ogni serie il valor medio di  $v_m^*$  in funzione della corrispondente  $I_{PC,media}$  (nel periodo d'interferenza da  $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$ ). In modo analogo, per ogni serie, è riportato il valor medio della velocità di perdita di massa degli anodi interferiti, misurata sperimentalmente, denominata  $v_{m,CA}$ . Infine, per ogni serie, sono riportati i valori di  $v_{m,0}$  (misurata sperimentalmente senza CA) in funzione delle rispettive correnti erogate. Il grafico mostra che i valori medi per ogni serie di  $v_m^*$  (circa 40 mdd) sono indicativamente doppi rispetto a quelli di  $v_{m,0}$  (circa 20 mdd). È però possibile notare che le medie per ogni serie di  $v_{m,CA}$  (circa 150 mdd) sono maggiori di quelle fittizie calcolate ipotizzando che il rendimento anodico non subisca variazioni in presenza CA (circa 40 mdd).

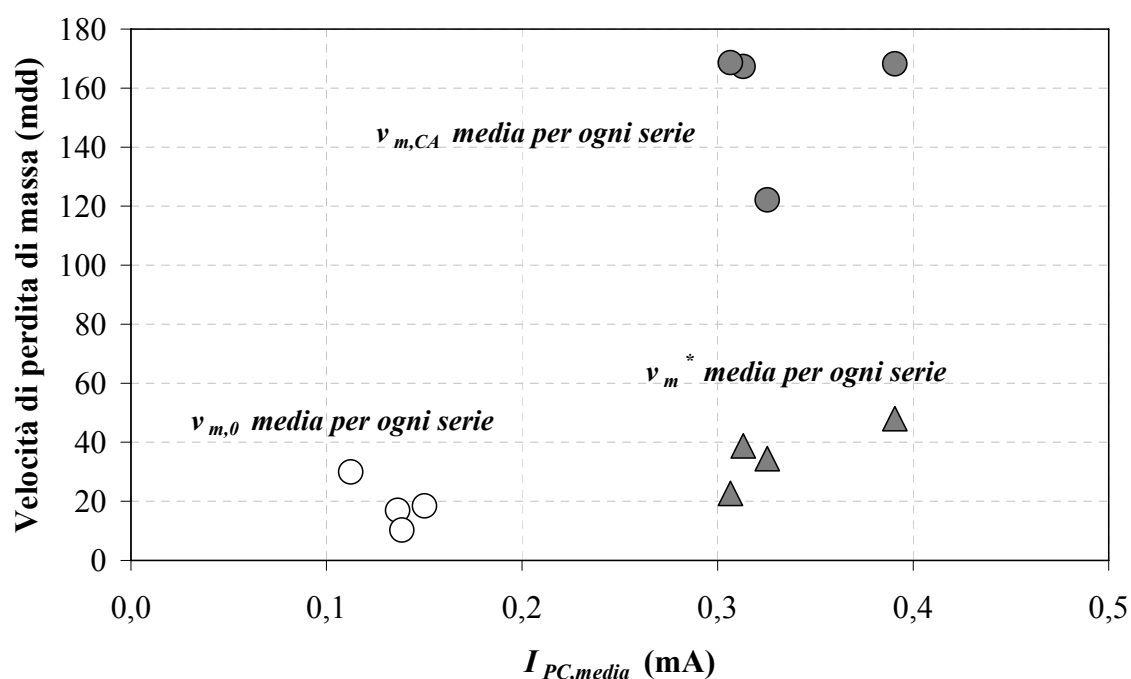
Un tale aumento sembra insufficiente a giustificare la differenza tra le velocità di perdita di massa sperimentali degli anodi interferiti e quelle degli anodi di riferimento: infatti i valori numerici riportati nel Paragrafo 4.3 mostrano che la differenza è approssimativamente pari ad un ordine di grandezza. Questo fatto può essere spiegato ipotizzando che la CA provochi sia un aumento della corrente erogata dagli anodi, che un'accelerazione dell'autocorrosione della lega anodica. Una possibile spiegazione è che la CA, oltre a causare un aumento del consumo dell'anodo a causa dell'aumento della corrente di protezione, provochi un aumento della velocità di corrosione del magnesio, ovvero una diminuzione dell'efficienza. Ulteriori spiegazioni sono fornite nel paragrafo seguente.

### 5.8.2 Effetto sull'efficienza anodica

È possibile calcolare l'efficienza percentuale associata all'effetto della CA sull'autocorrosione dell'anodo di magnesio ( $\eta_{CA}$ ):

$$(Eq. 5.16) \quad \eta_{CA} = 100 \cdot \frac{v_{m,0}}{v_{m,CA} - v_m^*}$$

I termini  $v_{m,0}$ ,  $v_{m,CA}$ ,  $v_m^*$  hanno lo stesso significato assunto in precedenza.



**Grafico 5.14** – Consumo anodico in funzione della CC erogata, in assenza e in presenza di CA.

In Tabella 5.4 sono riportati i valori medi per ogni serie di  $\eta_{CA}$  e le rispettive deviazioni standard ( $\sigma$ ): l'efficienza dell'anodo di magnesio in presenza di CA varia tra l'8% e il 18%.

**Tabella 5.4** –  $\eta_0$  e valori medi e deviazione standard di  $\eta_{CA}$  per ogni serie.

Serie	$\eta_0$ (%)	Media di $\eta_{CA}$ (%)	$\sigma$ (%)	$\eta_{CA}/\eta_0$
B	31	16	4	1,9
C	36	18	9	2,0
D	31	17	11	1,8
E	52	8	4	6,5

I valori medi di  $\eta_{CA}$  riportati in Tabella 5.4 indicano che la velocità di corrosione dell'anodo è indicativamente doppia in presenza di CA rispetto alle condizioni di riferimento (solo nel caso della *Serie E* l'aumento è di circa sette volte).

L'aumento dell'autocorrosione degli anodi causato dalla CA può essere giustificato considerando l'effetto della corrente alternata sulle curve caratteristiche. Dalle curve ottenute mediante scansione potenziodinamica per la lega anodica (già descritte nel Paragrafo 5.4.4) in assenza di CA e per  $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$ , seguendo indicazioni tratte da letteratura [12] è possibile determinare la densità di corrente di corrosione libera,  $i_{corr}$  (e il corrispondente potenziale di corrosione,  $E_{corr}$ ), nell'ambiente considerato (sabbia satura). Dalle curve ottenute sperimentalmente, è possibile ricavare le rette di Tafel dei processi anodico e catodico che si svolgono nell'ambiente di prova. Le curve sperimentali sono ottenute misurando il potenziale del metallo ( $E$ ) e la corrispondente densità di corrente ( $i$ ); questa però non rappresenta la densità di corrente scambiata in senso esclusivamente anodico ( $i_a$ ) o catodico ( $i_c$ ), bensì la somma algebrica delle due ( $i_a - i_c$  o  $i_c - i_a$  se  $E > E_{corr}$  o  $E < E_{corr}$ ). Se però  $E$  è sufficientemente maggiore di  $E_{corr}$  (almeno 50 mV),  $i_c$  è trascurabile e  $i$  coincide con  $i_a$ . Analogamente, se  $E$  è minore di almeno 50 mV rispetto a  $E_{corr}$ ,  $i$  coincide con  $i_c$ . Per cui, le rette di Tafel possono essere estrapolate dai tratti delle curve sperimentali per potenziali maggiori o minori di 50 mV rispetto a  $E_{corr}$ : l'intersezione della retta estrapolata dal tratto anodico con quella estrapolata dal tratto catodico delle curve è il punto di funzionamento del sistema ( $i_{corr}$ ,  $E_{corr}$ ).

Si considerino i Grafici 5.15a e 5.15b: in essi sono riportate le curve  $E - \text{Log}(i)$  della lega anodica, ottenute in assenza di CA e per  $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$ . I tratti anodico e catodico delle curve a potenziali rispettivamente maggiori e minori di 50 mV rispetto al potenziale di corrosione libera possono essere interpolati ciascuno con una funzione logaritmica (che nel grafico in scala semilogaritmica appare come una retta, indicata in colore rosso a tratto continuo): l'intersezione delle due rette ottenute permette di stimare la densità di corrente di corrosione libera. Entrambi i grafici mostrano che l'intersezione si ha approssimativamente in corrispondenza di  $E_{corr}$ , ad indicare la correttezza del metodo.

Nel caso di assenza d'interferenza da CA, la densità di corrente di corrosione libera è pari a circa  $40 \text{ mA/m}^2$ , minore di 2,5 volte rispetto a quella misurata in presenza di CA (circa  $100 \text{ mA/m}^2$ ). Si consideri il rapporto tra i valori medi di  $\eta_0$  e di  $\eta_{CA}$  riportati in Tabella 5.4 per ogni serie: esso indica quanto l'efficienza di consumo anodico in condizioni di riferimento

è maggiore dell'efficienza di consumo in presenza di una densità di CA di  $13 \text{ A/m}^2$ . Il valore del rapporto è pari a circa 2 per le serie B, C, D, in buon accordo con il risultato dell'elaborazione delle curve ottenute da scansione potenziodinamica. Ciò può essere considerato come una conferma del fatto che effettivamente la CA provoca l'aumento dell'autocorrosione degli anodi in lega di magnesio nell'ambiente considerato.

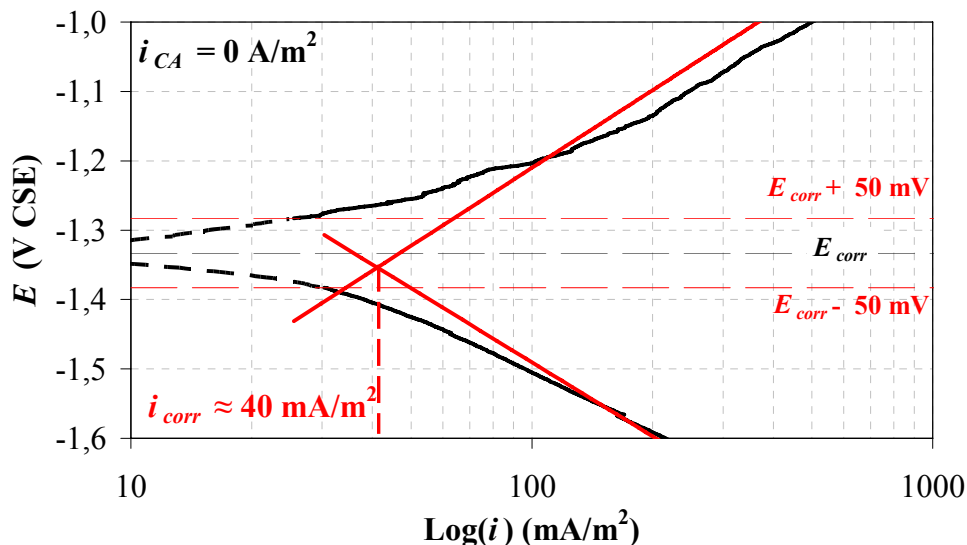


Grafico 5.15a – Stima della densità di corrente di corrosione libera degli anodi in presenza di  $i_{CA} = 0 \text{ A/m}^2$ .

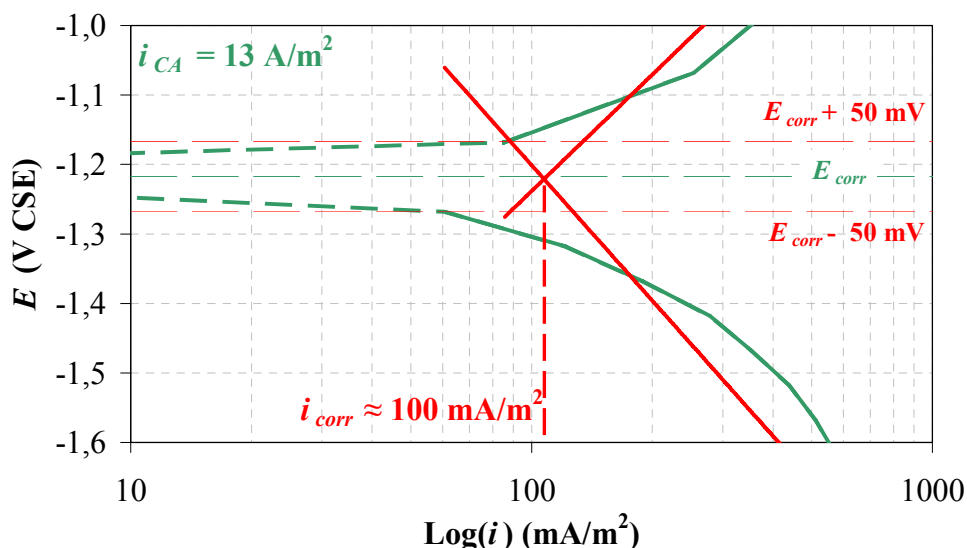


Grafico 5.15b – Stima della densità di corrente di corrosione libera degli anodi in presenza di  $i_{CA} = 13 \text{ A/m}^2$ .

Per la Serie E il rapporto è pari a 6,5: rispetto ai risultati ottenuti per altre serie, questo valore appare eccessivo. Si può ipotizzare che l'anodo impiegato nella cella di riferimento

della *Serie E* non sia stato pulito in modo corretto prima di pesarlo dopo l'estrazione, secondo le modalità descritte nel Paragrafo 3.1.9; ciò potrebbe aver portato a sottostimarne la perdita di massa, generando un disaccordo dei risultati rispetto a quelli ottenuti per le altre serie.



# Conclusioni

Il lavoro di tesi svolto si colloca nell'ambito di un'ampia ricerca finalizzata a studiare l'innesco e la propagazione della corrosione da corrente alternata (CA) dell'acciaio al carbonio in condizioni di protezione catodica (PC). Scopo della ricerca è proporre un meccanismo di corrosione da CA, oltre che individuare le soglie di protezione catodica da adottare in presenza di interferenza da CA.

Le due prove sperimentali principali condotte in questo lavoro di tesi sono le seguenti:

## Prova di propagazione della corrosione

La prova è stata condotta, in sabbia satura, sull'acciaio al carbonio interferito da CA e protetto catodicamente mediante accoppiamento con anodi galvanici in lega di magnesio. Sono state studiate la propagazione della corrosione dell'acciaio (anche mediante la statistica di Gumbel dei valori massimi) e l'influenza della presenza di CA sul consumo degli anodi galvanici. Sono stati inoltre analizzati i risultati del monitoraggio del potenziale e della densità di corrente di protezione e delle misure di pH dell'ambiente di prova. Anche gli aspetti morfologici della corrosione da CA sono stati considerati.

## Prova potenziostatica

La prova è stata condotta, in soluzione simulante il terreno, sull'acciaio al carbonio sottoposto a differenti livelli di PC e d'interferenza da CA. Lo scopo è stato l'ottenimento di dati di velocità di corrosione da aggiungere ad un diagramma del rischio di corrosione da CA dell'acciaio in PC ottenuto nell'ambito di precedenti lavori.

Per confermare i risultati del monitoraggio dei parametri di PC, ottenuti nell'ambito della *prova di propagazione della corrosione*, sono state compiute anche prove potenziodinamiche per studiare l'influenza della CA sulle curve caratteristiche delle leghe metalliche impiegate.

I principali risultati della *prova di propagazione della corrosione* sono di seguito riassunti:

- la velocità di corrosione diminuisce nel tempo. La profondità di penetrazione degli attacchi di corrosione aumenta nel tempo con legge logaritmica;

- la corrosione avviene a valori del potenziale di corrosione al di sotto della soglia di -0,85 V CSE, valore di riferimento per la protezione catodica dell'acciaio al carbonio in condizioni aerate;
- la corrosione è di tipo localizzato, con formazione di attacchi di corrosione circondati da zone non corrose; per questo motivo si ritiene utile stimare il rischio di fallimento di tubazioni dovuto alla corrosione da CA con un approccio statistico che tenga conto delle condizioni di maggiore criticità (massime profondità di penetrazione della corrosione), ad esempio attraverso la statistica degli eventi estremi di Gumbel;
- il numero di attacchi di corrosione per unità di area cresce nel tempo con legge lineare;
- la CA causa un aumento del potenziale e della densità di corrente di PC, in accordo con i risultati delle prove potenziodinamiche, confermando l'effetto della CA sulle curve caratteristiche potenziale-corrente dei metalli considerati;
- in presenza di CA si osserva la diminuzione dell'efficienza degli anodi galvanici di magnesio, a causa dell'aumento della corrente erogata e dell'autocorrosione.

I principali risultati della *prova potenziostatica* sono di seguito riassunti:

- i risultati sono in accordo con quelli ottenuti e riportati nel diagramma del rischio di corrosione da CA nell'ambito della ricerca che comprende anche questo lavoro di tesi;
- il rischio di corrosione da CA aumenta al diminuire del potenziale di protezione e al crescere del rapporto tra la densità di corrente alternata e di protezione. Le condizioni di sovraprotezione catodica (alte densità di corrente di protezione) sono da evitare;

I risultati ottenuti necessitano di future conferme sperimentali.

Nel prossimo futuro la ricerca si porrà l'obiettivo di studiare in maggiore dettaglio il meccanismo di corrosione da CA in protezione catodica, in riferimento a quanto proposto fino ad ora sulla base de risultati sperimentali. Prove in campo sono in corso per avvalorare i risultati di laboratorio.

## *Working* e anodi: fotografie macroscopiche

### *Serie B*

Tempo di interferenza: 1 mese.

Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, prima del decapaggio.

Anodi di magnesio in presenza di CA, dopo pulizia.



*Cella B1 - Working*



*Cella B1 - Anodo*



*Cella B2 - Working*



*Cella B2 - Anodo*



*Cella B3 - Working*



*Cella B3 - Anodo*



*Cella B4 - Working*



*Cella B4 - Anodo*



*Cella B5 - Working*



*Cella B5 - Anodo*



*Cella B6 - Working*



*Cella B6 - Anodo*



*Cella B7 - Working*



*Cella B7 - Anodo*



*Cella B8 - Working*



*Cella B8 - Anodo*



*Cella B9 (solo PC) - Working*



*Cella B9 (solo PC) - Anodo*

### **Serie C**

Tempo di interferenza: 2 mesi.

Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, prima del decapaggio.

Anodi di magnesio in presenza di CA, dopo pulizia.



*Cella C1 - Working*



*Cella C1 - Anodo*



*Cella C2 - Working*



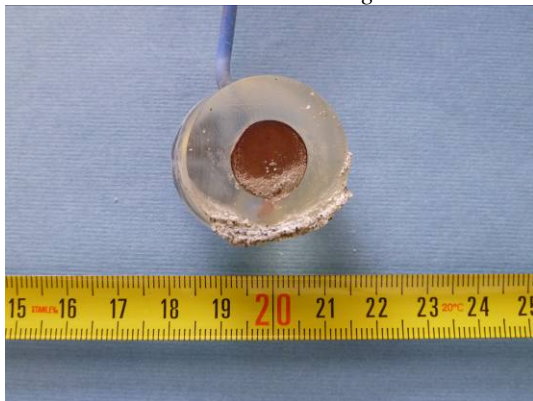
*Cella C2 - Anodo*



*Cella C3 - Working*



*Cella C3 - Anodo*



*Cella C4 - Working*



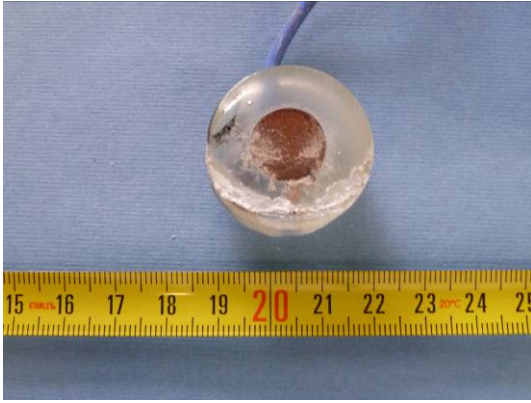
*Cella C4 - Anodo*



*Cella C5 - Working*



*Cella C5 - Anodo*



*Cella C6 - Working*



*Cella C6 - Anodo*



*Cella C7 - Working*



*Cella C7 - Anodo*



*Cella C9 (solo PC) - Working*



*Cella C9 (solo PC) - Anodo*

**Serie D**

Tempo di interferenza: 3 mesi.

Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, prima del decapaggio.

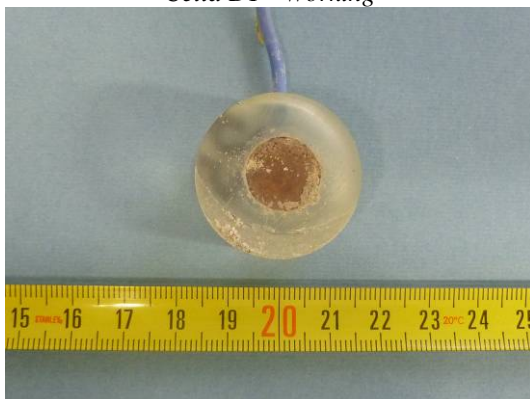
Anodi di magnesio in presenza di CA, dopo pulizia.



*Cella D1 - Working*



*Cella D1 - Anodo*



*Cella D2 - Working*



*Cella D2 - Anodo*



*Cella D3 - Working*



*Cella D3 - Anodo*

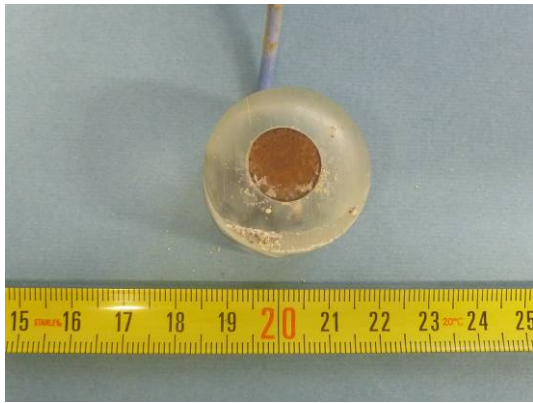


*Cella D4 - Working*



*Cella D4 - Anodo*





*Cella D5 - Working*



*Cella D5 - Anodo*



*Cella D6 - Working*



*Cella D6 - Anodo*



*Cella D7 - Working*



*Cella D7 - Anodo*



*Cella D9 (solo PC) - Working*



*Cella D9 (solo PC) - Anodo*

**Serie E**

Tempo di interferenza: 4 mesi.

Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, prima del decapaggio.

Anodi di magnesio in presenza di CA, dopo pulizia.



*Cella E1 - Working*



*Cella E1 - Anodo*



*Cella E2 - Working*



*Cella E2 - Anodo*



*Cella E3 - Working*



*Cella E3 - Anodo*



*Cella E4 - Working*



*Cella E4 - Anodo*



*Cella E5 - Working*



*Cella E5 - Anodo*



*Cella E6 - Working*



*Cella E6 - Anodo*



*Cella E7 - Working*



*Cella E7 - Anodo*



*Cella E9 (solo PC) - Working*



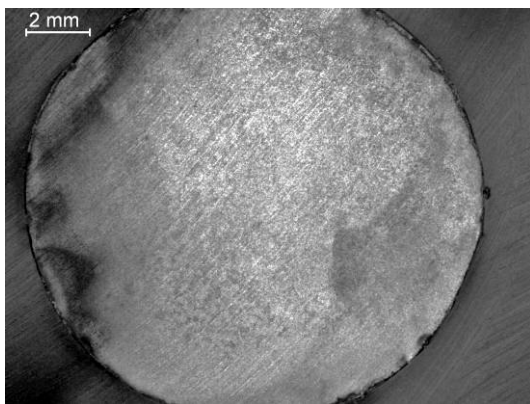
*Cella E9 (solo PC) - Anodo*

## Fotografie allo stereoscopio dei *working*

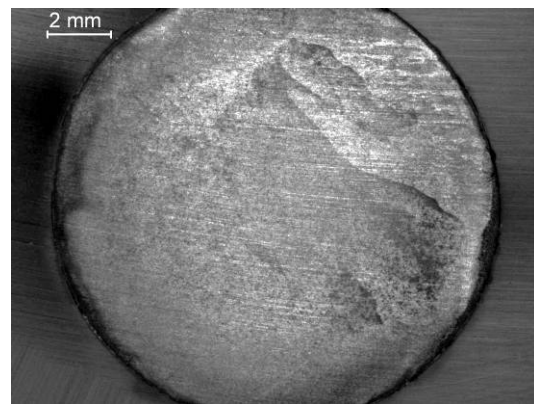
### *Serie B*

Tempo di interferenza: 1 mese.

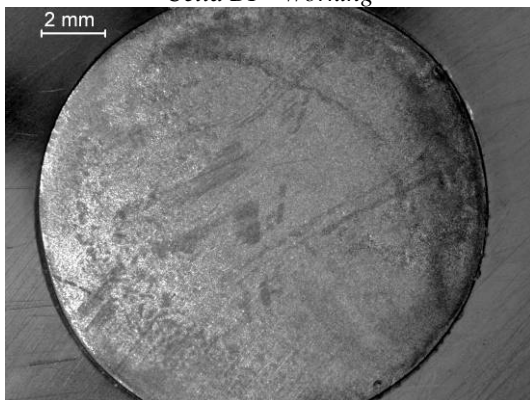
Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, dopo decapaggio.



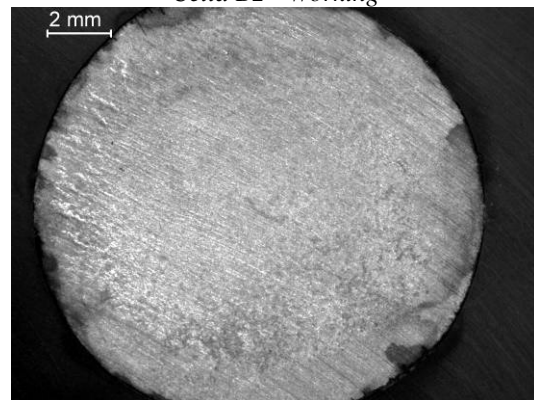
*Cella B1 - Working*



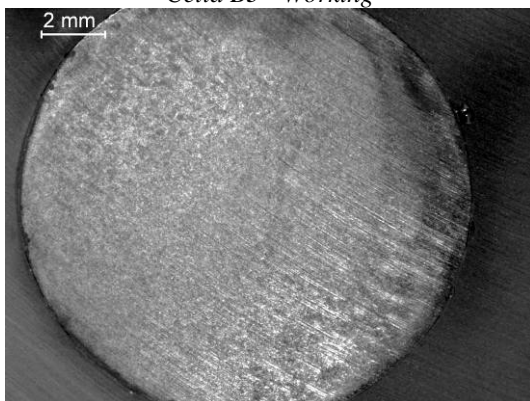
*Cella B2 - Working*



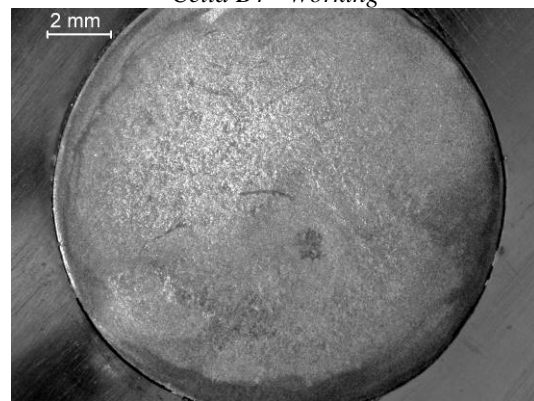
*Cella B3 - Working*



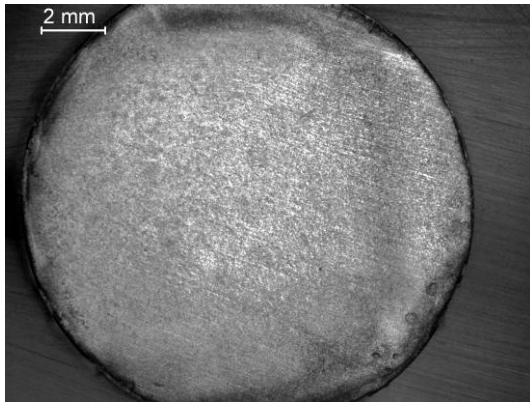
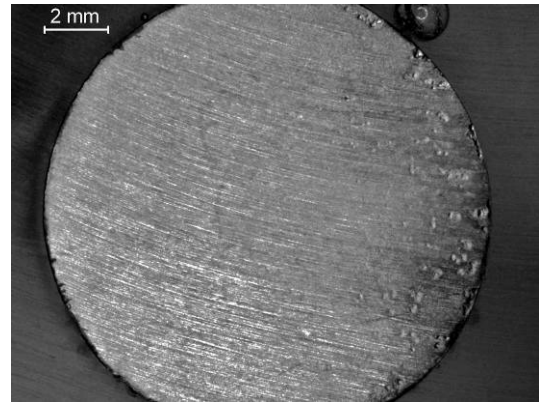
*Cella B4 - Working*



*Cella B5 - Working*

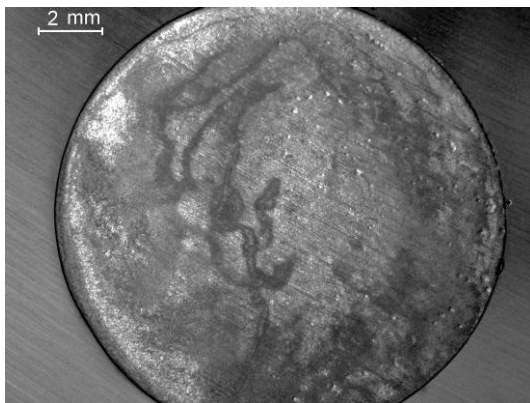
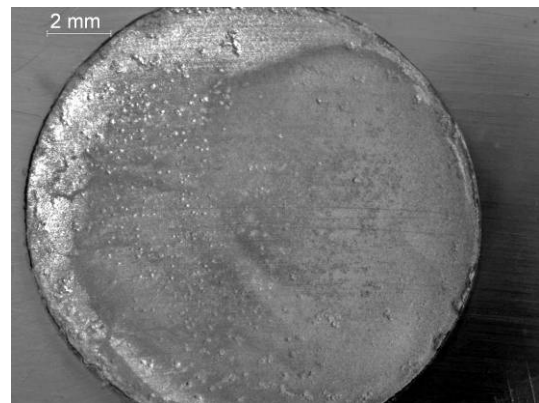
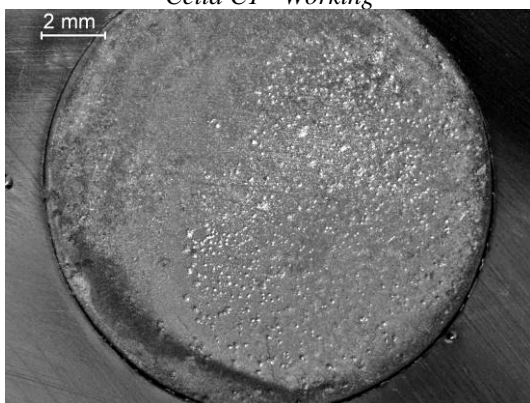
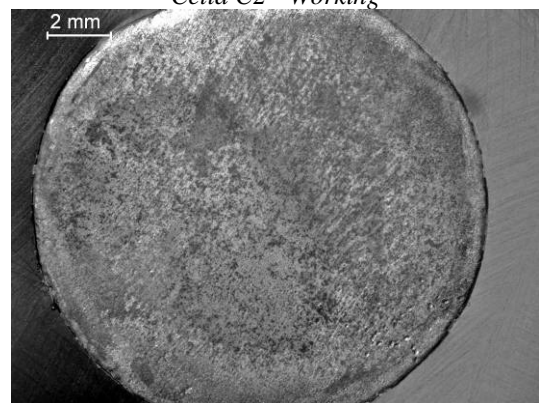


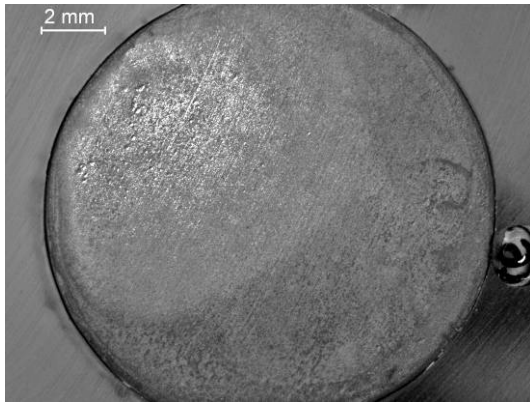
*Cella B6 - Working*

*Cella B7 - Working**Cella B8 - Working***Serie C**

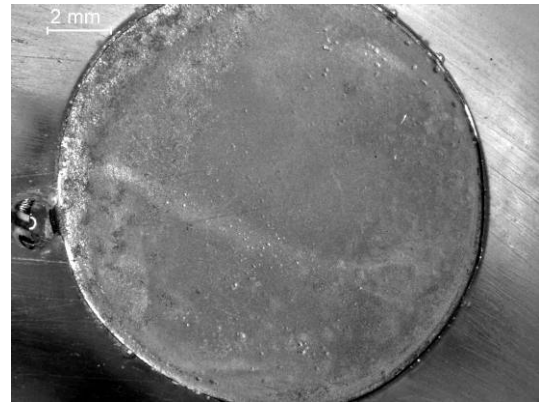
Tempo di interferenza: 2 mesi.

Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, dopo decapaggio.

*Cella C1 - Working**Cella C2 - Working**Cella C3 - Working**Cella C4 - Working*



*Cella C5 - Working*



*Cella C6 - Working*

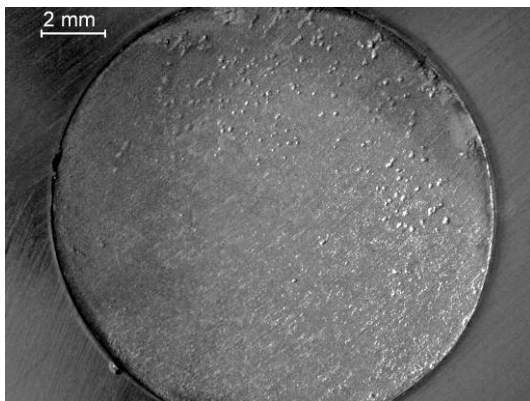


*Cella C7 - Working*

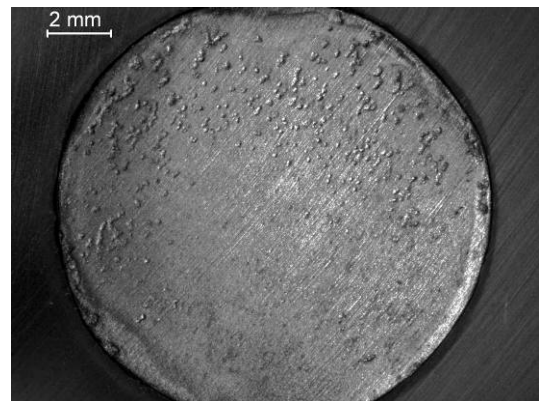
**Serie D**

Tempo di interferenza: 3 mesi.

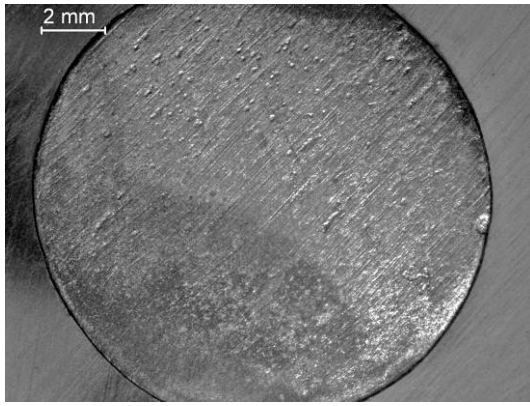
Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, dopo decapaggio.



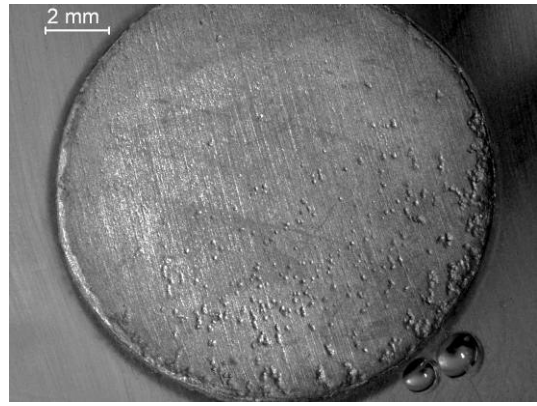
*Cella D1 - Working*



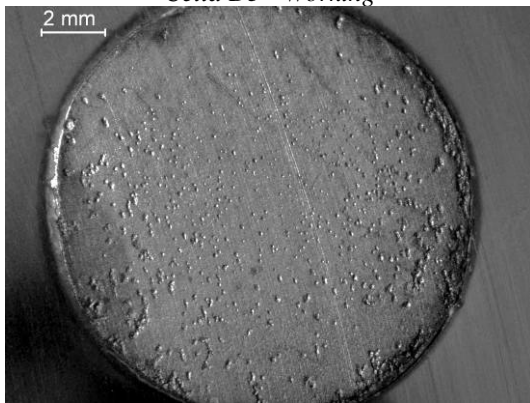
*Cella D2 - Working*



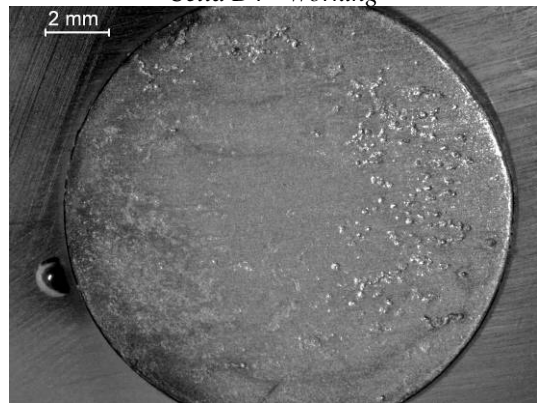
*Cella D3 - Working*



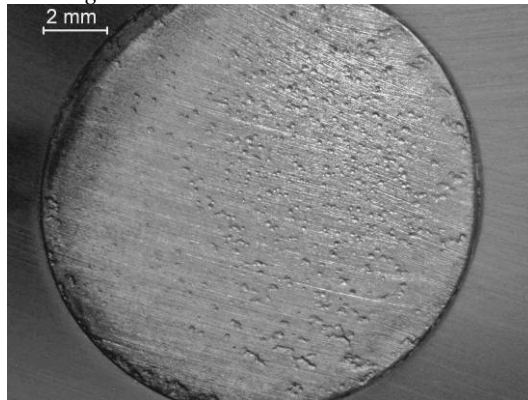
*Cella D4 - Working*



*Cella D5 - Working*



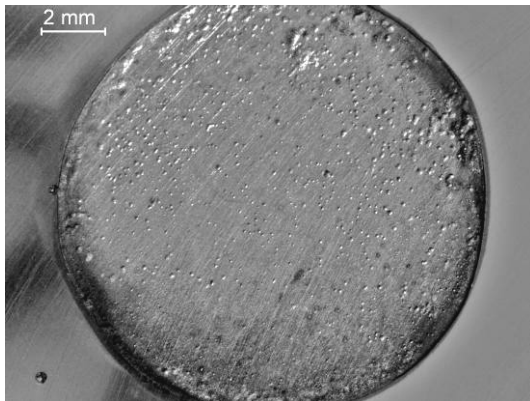
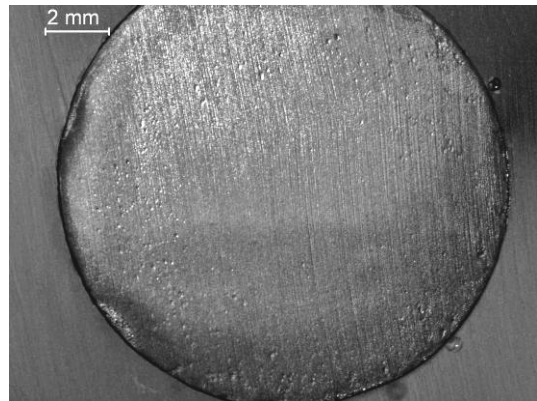
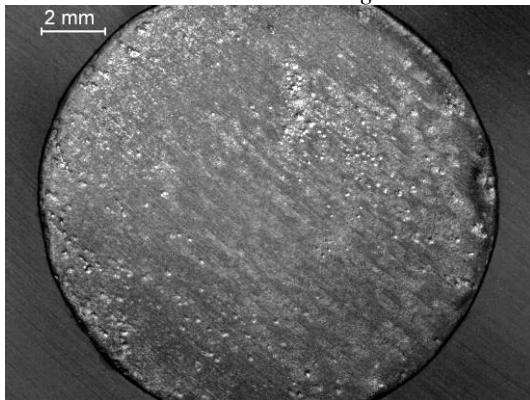
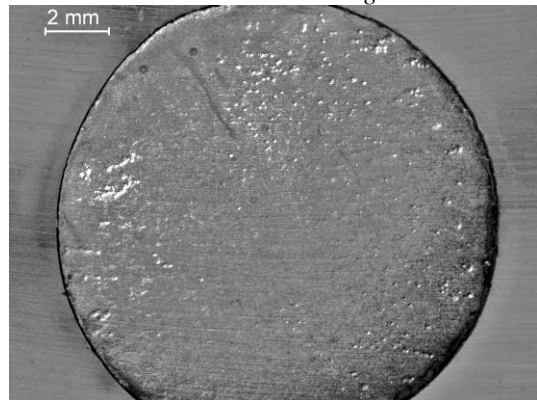
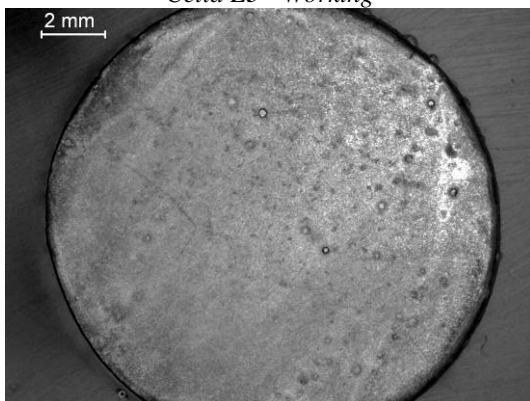
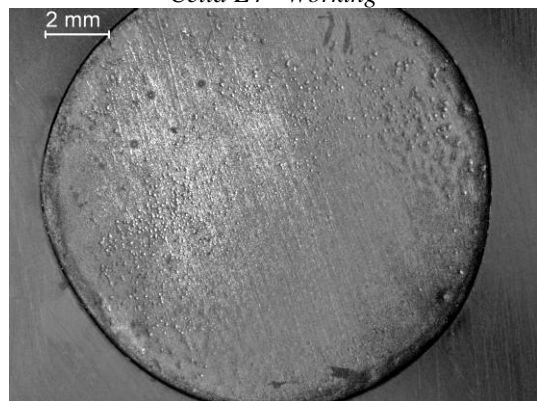
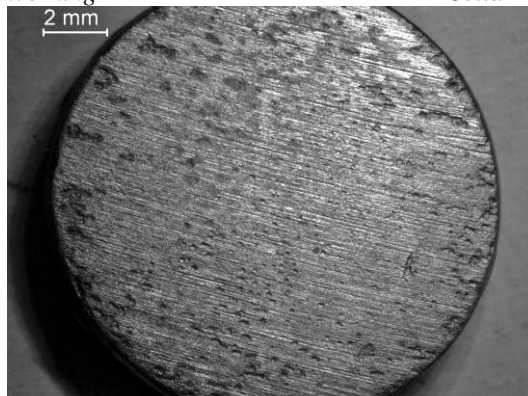
*Cella D6 - Working*



*Cella D7 - Working*

**Serie E**

Tempo di interferenza: 4 mesi.

Provini d'acciaio al carbonio (*working*) in PC e in presenza di CA, dopo decapaggio.*Cella E1 - Working**Cella E2 - Working**Cella E3 - Working**Cella E4 - Working**Cella E5 - Working**Cella E6 - Working**Cella E7 - Working*



## Bibliografia

- [1] R.G. Wakelin, R.A. Gummow, S.M. Segall, “AC corrosion - Case histories, test procedures, and mitigation”, CORROSION/98, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, San Diego, CA, USA, paper 98565, 1998.
- [2] Y. Hosokawa, F. Kajiyama, Y. Nakamura, “New CP criteria for elimination of the risks of AC corrosion and overprotection on cathodically protected pipelines”, CORROSION/2002, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, Denver, CO, USA, paper 02111, 2002.
- [3] A. Pourbaix, Ph. Carpentiers, R. Gregoor, “Detection of AC corrosion”, EUROCORR - The European Corrosion Congress, Riva del Garda, Italia, 2001.
- [4] S.R. Pookote, D.T. Chin, “Effect of alternating current on the underground corrosion of steels”, Materials Performance 17 (3), pp. 9-15, 1978.
- [5] R.W. Bonds, “The effect of overhead AC power lines paralleling ductile iron pipelines”, DIPRA publication, DIPRA - Ductile Iron Pipe Research Association, 1997.
- [6] Y. Hosokawa, F. Kajiyama, Y. Nakamura, “New cathodic protection criteria based on direct and alternating current densities measured using coupons and their application to modern steel pipelines”, Corrosion 60 (3), pp. 304-312, 2004.
- [7] M. Alberizzi, D. Gentile, “La presenza di corrente alternata sulle tubazioni metalliche interrate: la situazione attuale e le problematiche relative alla protezione catodica”, memoria presentata alla giornata di studio “I sistemi di trazione ad alta velocità eserciti in corrente alternata e le condutture metalliche interrate”, Milano, Italia, 1995.
- [8] CeoCor, “A.C. Corrosion on cathodically protected pipelines - Guidelines for risk assessment and mitigation measures”, CeoCor - European Committee for the study of corrosion and protection of pipes and pipeline systems - Drinking water, waste water, gas and oil, APCE publication, APCE - Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche, 2001.
- [9] L.V. Nielsen, K.V. Nielsen, B. Baumgarten, H. Breuning-Madsen, P. Cohn, H. Rosenberg, “AC-induced corrosion in pipelines: detection, characterization, and

- mitigation”, CORROSION/2004, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, New Orleans, LA, USA, paper 04211, 2004.
- [10] N. Kioupis, K. Maroulis, “AC-corrosion detection on electrical resistance probes connected to a natural gas transmission pipeline”, Public Gas Corporation of Greece S.A publication, 2006.
- [11] Y. Hosokawa (main author), “Overcoming the new threat to pipeline integrity - AC corrosion assessment and its mitigation”, 23rd World Gas Conference, Amsterdam, Netherlands, 2006.
- [12] P. Pedferri, “Corrosione e protezione dei materiali metallici”, pp. 336, ISBN: 9788873980322, Polipress, 2007.
- [13] L. Lazzari, P. Pedferri, M. Ormellese, “Protezione catodica”, pp. 496, ISBN: 8873980287, Polipress, 2006.
- [14] D. Gentile, F. Martini, L. Mosca, “Effetti delle interferenze elettromagnetiche su alimentatori e dispositivi di protezione catodica”, 2° convegno APCE - Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche, Roma, Italia, 1996.
- [15] UNI 11094, “Protezione catodica di strutture metalliche interrato - Criteri generali per l’attuazione, le verifiche e i controlli ad integrazione della UNI EN 12954 anche in presenza di correnti disperse”, UNI - Ente Nazionale Italiano di Unificazione, 2004.
- [16] CEI EN 50162, “Protezione contro la corrosione da correnti vaganti causate dai sistemi elettrici a corrente continua”, CEI - Comitato Elettrotecnico Italiano, 2005.
- [17] NACE SP0169, “Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems”, NACE International Standard Practice, NACE - National Association of Corrosion Engineers, 2007.
- [18] CEN/TS 15280, “Evaluation of a.c. corrosion likelihood of buried pipelines - Application to cathodically protected pipelines”, Technical Specification, CEN - European Committee for Standardization, 2006.
- [19] RFI website, “<http://www.rfi.it/>”, RFI - Rete Ferroviaria Italiana, Gruppo Ferrovie dello Stato Italiane Spa.
- [20] W.B. Moore, “The influence of AC on natural corrosion rates”, UK Corrosion 88- With EUROCORR - The European Corrosion Congress, Vol. I, Brighton, UK, pp. 181-195, 1988.

- [21] NACE SP0177, "Mitigation of alternating current and lightning effects on metallic structures and corrosion control systems", NACE International Standard Practice, NACE - National Association of Corrosion Engineers, 2007.
- [22] R.A. Gummow, S.M. Segall, W. Fieltsch, "Pipeline AC mitigation misconceptions", NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, Northern Area Western Conference, Calgary, Alberta, Canada, 2010.
- [23] V&C website, "<http://www.Vc-austria.com/>", V&C - Vögl & Cschötz Kathodischer Korrosionsschutz GmbH.
- [24] M.A. Riordan, "Response of Pipeline Networks to AC Transmission Effects", *Materials Protection and Performance* 11 (11), pp. 41-44, 1972.
- [25] J. Dabkowski, "A probabilistic approach to calculating AC induction levels on power line collocated pipelines", *CORROSION/95*, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, paper 358, 1995.
- [26] E.L. Kirkpatrick, "Basic Concepts of Induced AC Voltages on Pipelines", *Materials Performance* 34 (7), pp. 14-18, 1995.
- [27] NACE Technical Committee Report 35110, "AC corrosion state-of-the-art: corrosion rate, mechanism, and mitigation requirements", NACE International Task Group 327 Publication, NACE - National Association of Corrosion Engineers, 2010.
- [28] M. Büchler, H.G. Schöneic, "Investigation of alternating current corrosion of cathodically protected pipelines: development of a detection method, mitigation measures, and a model for the mechanism", *Corrosion* 65 (9), pp. 578-586, 2009.
- [29] R. Ellis, "AC induced corrosion on onshore pipelines, a case history", UKOPA publication, UKOPA - United Kingdom Onshore Pipeline Operators' Association, 2001.
- [30] Y. Hosokawa, F. Kajiyama, "New CP maintenance concept for buried steel pipelines - Current density-based CP criteria, and on-line surveillance system for CP rectifiers", *CORROSION/2004*, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, New Orleans, LA, USA, Paper 04047, 2004.
- [31] M. Yunovich, N.G. Thompson, "AC corrosion: corrosion rate and mitigation requirements", *CORROSION/2004*, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, New Orleans, LA, USA, paper 04206, 2004.

- [32] Ph. Carpentiers, R. Gregoor, A. Pourbaix, "AC corrosion: detection, investigations and mechanisms", EUROCORR - The European Corrosion Congress, Budapest, Hungary, paper 307, 2003.
- [33] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, "AC corrosion. Part 2: parameters influencing corrosion rate", Corrosion Science 52, pp. 916-922, 2010.
- [34] A. Pourbaix, Ph. Carpentiers, R. Gregoor, "Detection of AC corrosion. Interpretation of instantaneous IR-free potential, current density and phase angle measurements", CEBELCOR publication, CEBELCOR - Belgian Centre for Corrosion Study, RT. 327, 2002.
- [35] M. Büchler, C.H. Voûte, H.G., Schöneich, F. Stalder, "Characteristics of potential measurements in the field of AC corrosion", CeoCor 2003, CeoCor - European Committee for the study of corrosion and protection of pipes and pipeline systems - Drinking water, waste water, gas and oil, Giardini Naxos, Italia, Sector A, Title 15, 2003.
- [36] R.A. Gummow, R.G. Wakelin, S.M. Segall, "AC corrosion - A new challenge to pipeline integrity", CORROSION/98, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, San Diego, CA, USA, paper 98566, 1998.
- [37] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, "AC corrosion - Part 1: effects on overpotentials of anodic and cathodic processes", Corrosion Science 52, pp. 491-497, 2010.
- [38] G. Camitz, C. Johansson, A. Marbe, "Alternating current corrosion on cathodically protected steel in soil - A long-term field investigation", CeoCor 2000, CeoCor - European Committee for the study of corrosion and protection of pipes and pipeline systems - Drinking water, waste water, gas and oil, Bruxelles, Belgium, 2000.
- [39] I. Ragault, "AC corrosion induced by V.H.V. electrical lines on polyethylene coated steel gas pipelines", CORROSION/98, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, San Diego, CA, USA, paper 98557, 1998.
- [40] H. Song, Y. Kim, S. Lee, Y. Kho, Y. Park, "Competition of AC and DC current in AC corrosion under cathodic protection", CORROSION/2002, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, Denver, CO, USA, paper 02117, 2002.

- [41] L.V. Nielsen, F. Galsgaard, "Sensor technology for on-line monitoring of AC induced corrosion along pipelines", CORROSION/2005, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, paper 05375, 2005.
- [42] H.R. Hanson, J. Smart, "AC corrosion on a pipeline located in a HVAC utility corridor", CORROSION/2004, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, New Orleans, LA, USA, paper 04209, 2004.
- [43] L.S. Nielsen, "Monitoring cathodic protection efficiency and AC induced corrosion using new high-sensitive electrical resistance technology", EUROCORR - The European Corrosion Congress, Riva del Garda, Italia, paper 20, 2001.
- [44] A.M. Vishnevskii, P.O. Zakharov, Yu.Ya. Iossel, E.A. Svyadoshch, "Analytical calculation of rates of corrosion of metals under the influence of alternating current", Protection of Metals 20 (1), pp. 77-82, 1984.
- [45] E. Fucini, "Influenza di componenti alternate sui fenomeni di corrosione", Convegno AEI - Associazione Elettrotecnica ed Elettronica Italiana, Milano, Italia, pp. 50-62, 1987.
- [46] S.B. Lalvani, X.A. Lin, "A theoretical approach for predicting AC-induced corrosion", Corrosion Science 36 (6), pp. 1039-1046, 1994.
- [47] S.Z. Fernandes, S.G. Mehendale, S. Venkatachalam, "Influence of frequency of alternating current on the electrochemical dissolution of mild steel and nickel", Journal of Applied Electrochemistry 10 (5), pp. 649-654, 1980.
- [48] M. Yunovich, N.G. Thompson, "AC corrosion: mechanism and proposed model", Proceedings of IPC - International Pipeline Conference, ASME International, ASME - American Society of Mechanical Engineers, Calgary, Canada, paper IPC2004-0574, pp. 183-195, 2004.
- [49] A.W. Hamlin, "Alternating Current Corrosion", Materials Performance 25 (1), pp. 55-58, 1986.
- [50] A. Pourbaix, Ph. Carpentiers, "Measurements of the importance of AC induced corrosion", EUROCORR - The European Corrosion Congress, London, UK, Topic 16, 2000.
- [51] F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, "Laboratory test results of interference on polarized steel", CORROSION/2003, NACE International, NACE

- National Association of Corrosion Engineers, San Diego, CA, USA, paper 03704, 2003.
- [52] L.V. Nielsen, P. Cohn, "AC corrosion and electrical equivalent diagrams", CeoCor 2000, CeoCor - European Committee for the study of corrosion and protection of pipes and pipeline systems - Drinking water, waste water, gas and oil, Bruxelles, Belgium, 2000.
- [53] J.F. Williams, "Corrosion of metals under the influence of alternating current", *Materials Protection* 5 (2), pp. 52-53, 1966.
- [54] L. Lazzari, M. Ormellese, P. Pedefferri, "Effetto della corrente alternata sulle strutture metalliche interrate in protezione catodica", *notizie APCE - Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche*, n° 35, pp. 14-20, 2008.
- [55] F. Bolzoni, S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, M.P. Pedefferri, "Laboratory testing on the influence of alternated current on steel corrosion", *CORROSION/2004*, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, New Orleans, LA, USA, paper 04208, 2004.
- [56] P. Linhardt, G. Ball, "AC corrosion: results from laboratory investigations and from a failure analysis", *CORROSION/2006*, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, San Diego, CA, USA, paper 06160, 2006.
- [57] L.V. Nielsen, "Role of alkalization in AC induced corrosion of pipelines and consequences hereof in relation to CP requirements", *CORROSION/2005*, NACE International, NACE - National Association of Corrosion Engineers, Houston, TX, USA, paper 05188, 2005.
- [58] G. Lucca, L. Di Biase, M. Moro, "AC corrosion on buried pipelines: a probabilistic approach", CeoCor 2003, CeoCor - European Committee for the study of corrosion and protection of pipes and pipeline systems - Drinking water, waste water, gas and oil, Giardini Naxos, Italia, Sector A, Title 15, 2003.
- [59] C.H. Voûte, F. Stalder, "Influence of soil composition on the spread resistance and of A.C. corrosion on cathodically protected measuring probes", CeoCor 2000, CeoCor - European Committee for the study of corrosion and protection of pipes and pipeline systems - Drinking water, waste water, gas and oil, Bruxelles, Belgium, 2000.
- [60] L.V. Nielsen, B. Baumgarten, P. Cohn, "On-site measurements of AC induced corrosion: effect of AC and DC parameters - A report from the Danish activities",

- CeoCor 2004, CeoCor - European Committee for the study of corrosion and protection of pipes and pipeline systems - Drinking water, waste water, gas and oil, Dresden, Germany, Sector A, 2004.
- [61] S.B. Lalvani, X. Lin, "A revised model for predicting corrosion of materials induced by alternating voltages", *Corrosion Science* 38 (10), pp. 1709-1719, 1996.
- [62] H. Xiao, S.B. Lalvani, "A linear model of alternating voltage-induced corrosion", *Journal of The Electrochemical Society* 155 (2), pp. 69-74, 2008.
- [63] S. Goidanich, L. Lazzari, M. Ormellese, M.P. Pedferri, "Effect of AC on cathodic protection of carbon steel in soil simulated conditions", *EUROCORR - The European Corrosion Congress*, Maastricht, Netherlands, 2006.
- [64] ASTM G187-05, "Standard test method for measurement of soil resistivity using the two-electrode soil box method", ASTM - American Society for Testing and Materials, 2005.
- [65] ASTM G1-03, "Standard practice for preparing, cleaning, and evaluating corrosion test specimens", ASTM - American Society for Testing and Materials, 2003.
- [66] A. Brenna, S. Beretta, L. Lazzari, M. Ormellese, M.P. Pedferri, "Ipotesi di meccanismo della corrosione da corrente alternata in condizioni di protezione catodica", *Giornate nazionali AIM sulla corrosione e protezione*, AIM - Associazione Italiana di Metallurgia, Monte Porzio Catone, Roma, Italia, 2011.
- [67] H.H. Strehblow, "Mechanisms of pitting corrosion", *Corrosion mechanisms in theory and practice*, Second edition, revised and expanded, Cap. 8, pp. 243-285, ISBN: 0-8247-06668, edited by Philippe Marcus, Marcel Dekker, Inc., 2002.
- [68] N. Sato, "A theory for breakdown of anodic oxide films on metals", *Electrochimica Acta*, Vol. 16, pp. 1683-1692, Pergamon Press, 1971.
- [69] M. Pourbaix, "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions", NACE Cebelcor edition, NACE - National Association of Corrosion Engineers, CEBELCOR - Belgian Centre for Corrosion Study, 1974.
- [70] ASTM G46-94, "Standard guide for examination and evaluation of pitting corrosion", ASTM - American Society for Testing and Materials, 2005.
- [71] ASTM G16-95, "Standard guide for applying statistics to analysis of corrosion data", ASTM - American Society for Testing and Materials, 2004.

- [72] T. Shibata, "Corrosion probability and statistical evaluation of corrosion data", Uhlig's corrosion handbook, Second edition, Cap. 22, pp. 367-392, ISBN: 0-471-15777-5, edited by R. Winston Revie, ©2000 John Wiley & Sons. Inc., 2000.



# Ringraziamenti

Desidero ringraziare il Prof. Marco Ormellese per avermi dato la possibilità di scegliere questo lavoro di tesi.

Ringrazio inoltre l'Ing. Andrea Brenna la cui assistenza è stata indispensabile per svolgere questo lavoro.

Ringrazio anche l'Ing. Silvia Beretta, l'Ing. Mattia Ronchi, l'Ing. Franco Traisci per la preziosa collaborazione.