



Giuseppe Festa
Politecnico di Milano
Dipartimento di Chimica,
Materiali ed Ingegneria
Chimica "Giulio Natta"
gfesta@chem.polimi.it

EFFETTO DELLA CORRENTE ALTERNATA SULLA CORROSIONE DEI METALLI

In questo lavoro viene valutata l'influenza della corrente alternata sulla corrosione dell'acciaio al carbonio e delle leghe anodiche commerciali

di Al, Zn e Mg, generalmente impiegate, nella pratica industriale, per la protezione catodica degli acciai.

L'idea che la corrente alternata (CA) possa modificare i processi di corrosione dei metalli venne presa in considerazione fin dagli inizi del XX secolo [1], ma, per parecchi anni, non fu ritenuta dai ricercatori una tematica di particolare rilevanza.

Nel corso degli ultimi decenni, in USA, Canada ed Europa, diverse forature su tubazioni metalliche interrato, parallele a linee ad alta tensione e protette catodicamente, sono state attribuite all'interferenza da corrente alternata [2]. In particolare, sono stati accertati casi di corrosione, anche quando sembrano soddisfatti i criteri tradizionali di protezione catodica, come il mantenimento del "potenziale vero" a valori inferiori a -850 mV vs CSE [3].

Se, da un lato, la fenomenologia della corrosione da corrente continua è nota e da tempo regolamentata dalla normativa internazionale [4], dall'altro gli studi sull'interferenza da corrente alternata hanno avuto un impulso solo negli ultimi anni, offrendo materia di discussione. Di fatto, non è stato accertato quale valore di densità di corrente o di tensione alternata indotta sia in grado di causare danni significa-

tivi alle strutture interferite e, nonostante siano state avanzate diverse ipotesi (influenza del semiperiodo anodico, effetto sulle sovratensioni elettrochimiche, rettificazione faradica), non è, ancora, del tutto chiaro il meccanismo di azione della corrente alternata sui fenomeni corrosivi.

Metodologia sperimentale

Si è deciso di effettuare delle prove di laboratorio, con diversi livelli di interferenza da corrente alternata, sull'acciaio al carbonio e sulle leghe anodiche commerciali di Al, Zn e Mg, generalmente impiegate, nella pratica industriale, per la protezione catodica degli acciai. Le sperimentazioni sono state condotte, in condizioni aerate e termostate ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$), sia in sabbia umida che in soluzione elettrolitica, simulante la composizione chimica del terreno, preparata con 1,77 g/l di Na_2SO_4 (1.200 ppm di SO_4^{2-}) e con 0,41 g/l di $\text{CaCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (200 ppm di Cl^-).

Ciascun campione metallico, sgrassato in acetone e collegato ad un cavo di rame isolato, è stato rivestito con una resina epossidica ad alto potere isolante, in modo da lasciare esposta all'am-

biente aggressivo una superficie di area nota.

Il monitoraggio delle prove sperimentali ha incluso rilevazioni periodiche di corrente e di potenziale con metodologie consolidate nel campo dello studio della corrosione (tecniche elettrochimiche standard). Sono state, inoltre, effettuate misure di perdita di peso (seguendo la procedura ASTM

G1-03 [5]) e prove di polarizzazione potenziodinamica, al fine di caratterizzare il comportamento elettrochimico dei diversi materiali, nell'ambiente di prova.

Al termine di ciascuna sperimentazione, dopo il decapaggio, tutti i campioni metallici sono stati ispezionati con uno stereomicroscopio Wild M8, per analizzare la morfologia della corrosione.

Prove "ON-OFF" della CA

Le prove "ON-OFF" della CA hanno permesso di valutare l'influenza dell'interferenza elettrica sulla misura del potenziale dei provini interferiti.

Sono stati effettuati degli "ON-OFF" della durata di tre minuti, spegnendo, per un minuto, il generatore di tensione alternata, monitorando il potenziale con un acquisitore portatile (StrayLog®), in grado di registrare i dati con un'elevata frequenza (50 Hz).

In tutte le prove sperimentali il potenziale misurato prima di spegnere la CA (E_{CA-ON}) non si discosta significativamente dai valori rilevati subito dopo l'interruzione della CA (E_{CA-OFF}). Si può, dunque, concludere che il valore di potenziale, misurato nel corso delle prove, mediante capillare di Luggin, in presenza di CA, corrisponde al reale livello di polarizzazione dei campioni metallici, indipendentemente dal livello di interferenza elettrica (Fig. 1)

Analisi dei risultati sperimentali

Ai fini della valutazione della corrosione in presenza di interferenza da CA, è prassi comune suddividere i metalli, su cui verte principalmente l'interesse dei ricercatori [6, 7], in due gruppi:

- acciaio al carbonio, rame, zinco e piombo sono soggetti ad attacchi elettrochimici localizzati a carattere penetrante, con valori di "DC equivalent percentage" abbastanza bassi;
 - alluminio, titanio e magnesio sono più facilmente corrodibili, anche con deboli densità di CA (dell'ordine di qualche decina di A/m^2), con valori di "DC equivalent percentage" particolarmente elevati.
- I risultati sperimentali ottenuti sono assolutamente in linea con tale suddivisione.

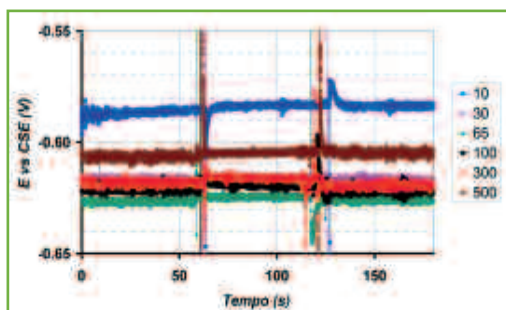


Fig. 1 - Andamento del potenziale dei provini di acciaio al carbonio, durante le prove "ON-OFF", con densità di CA comprese tra 10 e 500 A/m^2 (tempo di OFF di 1 minuto)

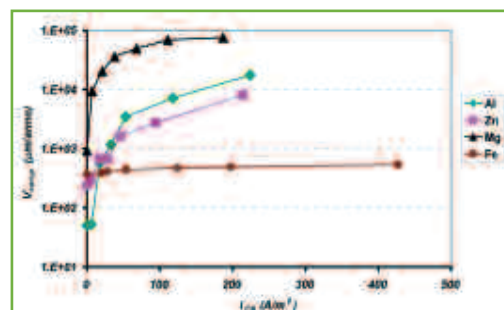


Fig. 2 - Velocità di corrosione dei diversi metalli, in funzione della densità di CA interferente (Al e Zn in soluzione simulante i terreni, Mg e Fe in sabbia umida)

Velocità di corrosione

Le velocità di corrosione, stimate con misure di perdita di peso, risultano più elevate per il magnesio e per l'alluminio, mentre sono più contenute per lo zinco e per l'acciaio al carbonio (Fig. 2).

Nel caso dell'alluminio, in soluzione simulante i terreni, la perdita di spessore del metallo cresce in modo significativo all'aumentare della densità di CA: è trascurabile in assenza di interferenza elettrica (0,05 mm/anno), mentre può arrivare fino a 18 mm/anno con 200 A/m^2 . Per il campione di Zn maggiormente interferito, la velocità di corrosione è inferiore alla metà di quella dell'Al, nelle medesime condizioni operative.

In ogni caso, per entrambi i metalli, gli attacchi corrosivi, di natura localizzata, risultano più aggressivi all'aumentare del livello di interferenza da CA (Fig. 3).

Per quanto riguarda, invece, il magnesio in sabbia umida, al momento dell'estrazione dalle celle, i tre campioni più interferiti (68, 111 e 187 A/m^2) risultavano totalmente consumati (Fig.

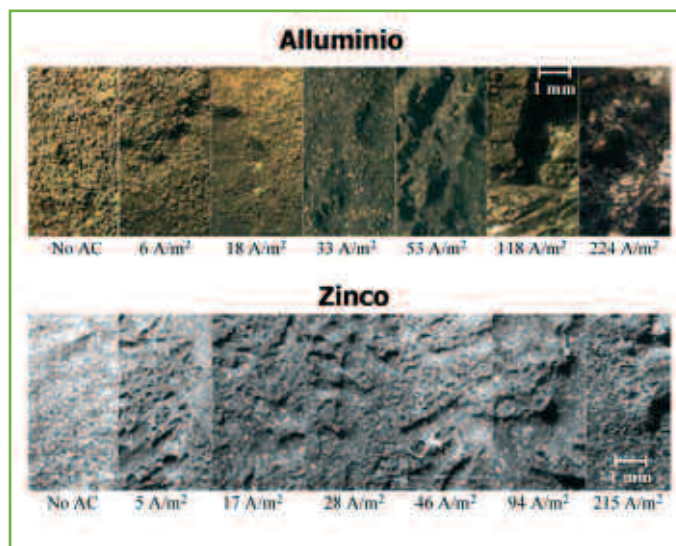


Fig. 3 - Provini di Al e di Zn, immersi in soluzione simulante i terreni per 34 giorni, con diversi livelli di interferenza da CA



Fig. 4 - Provine di Mg, immerse in sabbia umida per 36 giorni, con diversi livelli di interferenza da CA

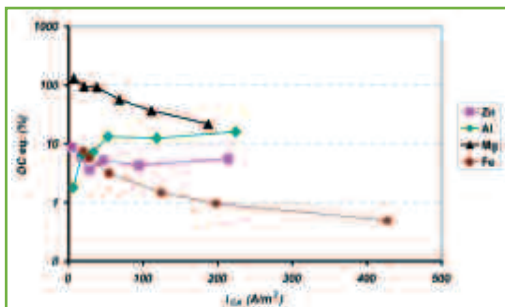


Fig. 5 - Valori di "DC equivalent percentage" dei diversi metalli, in funzione della densità di corrente alternata interferente (Al e Zn in soluzione simulante i terreni, Mg e Fe in sabbia umida)

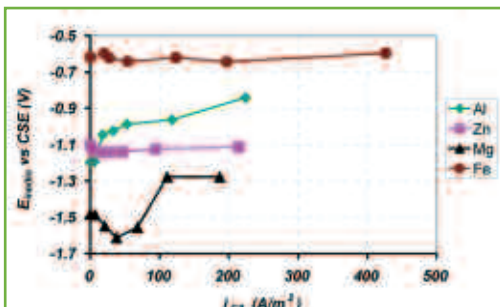


Fig. 6 - Andamento del potenziale medio dei diversi metalli, in funzione della densità di corrente alternata interferente (Al e Zn in soluzione simulante i terreni, Mg e Fe in sabbia umida)

4): per la stima della velocità di penetrazione dei fenomeni corrosivi si è considerata completa la corrosione, rispettivamente, dopo 26, 19 e 9 giorni, ovvero quando il potenziale si è stabilizzato intorno a -0,4 V vs CSE. Dall'esame dei risultati ottenuti, si può osservare che il magnesio è il metallo più facilmente corrodibile, anche con basse densità di CA: la perdita di spessore aumenta da 0,9 mm/anno, in assenza di interferenza elettrica, fino a 75,5 mm/anno (con 187 A/m²) e con soli 7 A/m² cresce già di 10 volte.

Dei quattro materiali studiati, l'acciaio al carbonio è quello che risente di meno dell'interferenza elettrica, con velocità di penetrazione della corrosione decisamente inferiori, per tutte le densità di CA indagata.

DC equivalent percentage

In relazione alla teoria che si basa sull'influenza del semiperiodo anodico si definisce "DC equivalent percentage" il rapporto tra la perdita di peso reale del metallo durante l'interferenza e la massa che teoricamente si scioglierebbe per effetto della carica elettrica scambiata nei semiperiodi anodici della CA [8].

In accordo con le velocità di corrosione riscontrate anche i valori di "DC

equivalent percentage" risultano più elevati per il magnesio e per l'alluminio (Fig. 5): per tali materiali è, dunque, maggiore la percentuale di carica elettrica dei semiperiodi anodici del segnale interferente, che è effettivamente impiegata per la reazione di dissoluzione del metallo.

Variazioni di potenziale in seguito all'applicazione di CA

Come riportato in letteratura, il potenziale dei metalli diminuisce istantaneamente, in seguito all'applicazione di CA: tale variazione è, in genere, seguita

da un aumento, fino a raggiungere un valore stazionario che può essere minore o maggiore di quello in assenza di interferenza elettrica.

Dall'analisi dei risultati sperimentali ottenuti (Fig. 6), si può osservare che il potenziale medio dello zinco si mantiene pressoché costante, indipendentemente dal livello di interferenza elettrica, attestandosi su valori intorno a -1,1 V vs CSE.

Il potenziale dell'alluminio, invece, aumenta significativamente al crescere della densità di CA, fino a raggiungere -0,84 V vs CSE, con 224 A/m².

Il potenziale del magnesio non ha un andamento regolare: diminuisce, con basse densità di corrente alternata interferente, mentre aumenta significativamente, per i campioni maggiormente interferiti ($i_{CA} > 100$ A/m²), fino a superare -1,3 V vs CSE.

Il potenziale dell'acciaio al carbonio, in sabbia umida, diminuisce leggermente all'aumentare del livello di interferenza.

Confronto dei dati sperimentali con la teoria di rettificazione faradica

Secondo i modelli che si basano sull'effetto faradico di rettificazione [9,10], il parametro che regola la suscettibilità alla corrosione

Influence of Alternating Current on Metals Corrosion

The aim of this research was to study the influence of AC interference on carbon steel, zinc, aluminium and magnesium corrosion, in soil simulating solution (1,200 ppm of SO_4^{2-} and 200 ppm of Cl⁻) or in wet sand. It can be stated that alternating current interference leads to a considerable increase of metals corrosion rate: the highest values of thickness loss have been revealed for aluminium (18 mm/y with 200 A/m²) and magnesium (76 mm/y with 200 A/m²).

da CA è il rapporto tra le pendenze delle caratteristiche anodica e catodica ($r = \beta_a/\beta_c$).

Per un metallo il cui comportamento cinetico è sotto controllo di attivazione:

- i coefficienti angolari delle rette di Tafel sono indipendenti dal valore della tensione alternata V_{CA} ;
- al crescere di V_{CA} , il potenziale di corrosione tende ad aumentare, diminuire o rimanere inalterato, con r , rispettivamente, maggiore di 1, inferiore di 1 o pari a 1;
- la velocità di corrosione cresce esponenzialmente all'aumentare della tensione V_{CA} , indipendentemente dal valore di r .

Per poter confrontare i risultati sperimentali ottenuti con la teoria di rettificazione faradica, è stato, dunque, necessario determinare il rapporto r , per ciascun metallo: sono state, a tale scopo, effettuate delle prove di polarizzazione potenziodinamica.

Pur essendo difficile stimare esattamente i valori dei coefficienti angolari delle rette di Tafel anodica e catodica (in quanto non è sempre possibile identificare chiaramente un tratto rettilineo nelle curve), si può, comunque, osservare che il rapporto $r = \beta_a/\beta_c$ risulta, in tutti i casi, inferiore a 1 (Fig. 7). Ciò significa che il potenziale di corrosione, in presenza di CA, dovrebbe diminuire: i dati del Mg e dell'Al risultano, quindi, in evidente contrasto con la teoria di rettificazione (Fig. 6).

Conclusioni

I risultati sperimentali ottenuti hanno messo in luce che la velocità di corrosione dei metalli aumenta significativamente al crescere della densità di CA interferente: acciaio al carbonio e zinco sono soggetti ad attacchi corrosivi a carattere penetrante, con

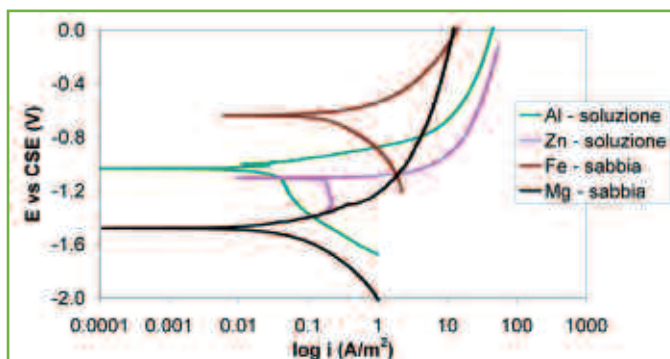


Fig. 7 - Curve di polarizzazione potenziodinamica dei diversi metalli (Al e Zn in soluzione simulante i terreni, Mg e Fe in sabbia umida)

valori di “DC equivalent percentage” abbastanza bassi, mentre alluminio e magnesio sono più facilmente corrodibili, anche con deboli densità di CA (dell'ordine di qualche decina di A/m^2), con valori di “DC equivalent percentage” particolarmente elevati. Tali dati vanno assolutamente presi in considerazione nel caso in cui si decidesse di impiegare leghe di Mg, Al o Zn, per la protezione catodica di strutture in acciaio al carbonio nel terreno, in zone in cui si sospettano problemi di interferenza da CA, in quanto gli anodi galvanici potrebbero essere soggetti ad un consumo nettamente più marcato.

Inoltre, in contraddizione con la teoria basata sull'effetto faradico di rettificazione, il solo valore del parametro $r = \beta_a/\beta_c$, ottenuto da curve di polarizzazione in assenza di CA, non sembra permettere di prevedere l'influenza della CA sul potenziale di corrosione dei metalli interferiti. Si è verificato, tra l'altro, un aumento della velocità di corrosione che non è assolutamente esponenziale, al contrario di quanto previsto dal modello di rettificazione faradica.

Bibliografia

- [1] B. McCollum, G.H. Ahlborn, Influence of Frequency of Alternating or Infrequently Reversed Current on Electrolytic Corrosion, Paper No. 72, National Bureau of Standards, Washington DC, 1916.
- [2] H.R. Hanson, J. Smart, AC Corrosion on a Pipeline Located in a HVAC Utility Corridor, CORROSION/04, Paper No. 209, NACE Expo, New Orleans, Louisiana, 2004.
- [3] I. Ragault, AC Corrosion Induced by V.H.V. Electrical lines on polyethylene coated steel gas pipelines, Proc. Int. Conf. CORROSION/98, Paper No. 557, NACE International, Houston TX, 1998.
- [4] RP0169-1996, Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems, NACE International, Houston TX, 1996.
- [5] ASTM G1-03, Standard Practice for Preparing, Cleaning and Evaluating Corrosion Test Specimens, ASTM International, 2003.
- [6] J.F. Williams, *Materials Protection and Performance*, 1966, **4**(2), 52.
- [7] T.J. Grovas, T. Pérez, J. Genescà, Effect of Alternating Current on Corrosion of Zn-22Al Alloy and Galvanized Steel Wires in Synthetic Sea Water, CORROSION/96 NACE expo, Denver Colorado, Paper No. 520, 1996.
- [8] S.Z. Fernandes, S.G. Mehendale, S. Venkatachalam, *Journal of Applied Electrochemistry*, 1980, **10**, 649.
- [9] S.B. Lalvani, X.A. Lin, *Corrosion Science*, 1994, **36**(6), 1039.
- [10] U. Bertocci, *Corrosion*, 1979, **35**(5), 211.