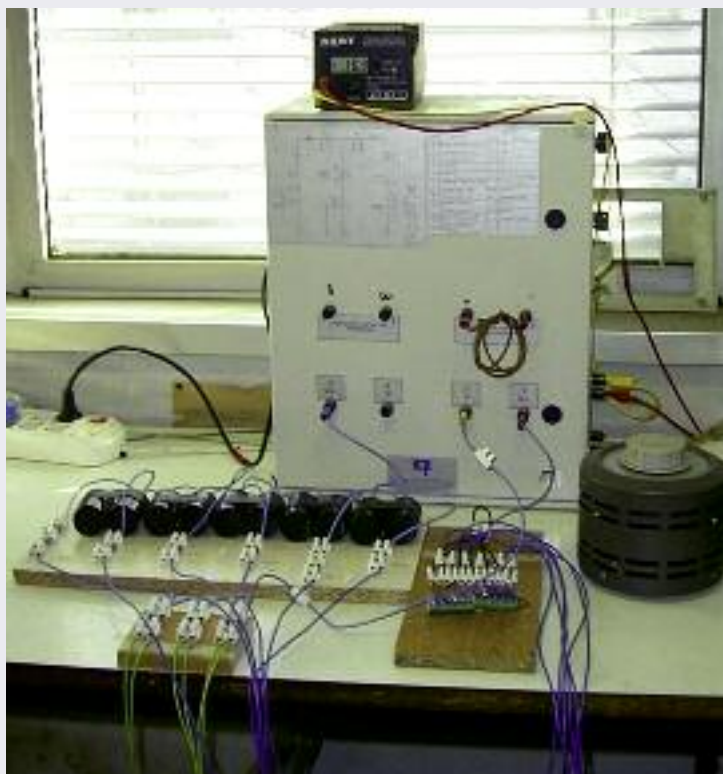




Giuseppe Festa
Politecnico di Milano
Dipartimento di Chimica, Materiali ed Ingegneria
Chimica "Giulio Natta"
festagiuseppe@libero.it

EFFETTO DELLA CORRENTE ALTERNATA

SULLA PROTEZIONE CATODICA DI STRUTTURE INTERRATE

La ricerca sperimentale, condotta presso il Dipartimento "Giulio Natta" del Politecnico di Milano, è stata finalizzata a valutare l'efficacia della protezione catodica nel mitigare i danni causati dall'interferenza da corrente alternata.

Le strutture di acciaio al carbonio interrate, se non adeguatamente protette, sono soggette a fenomeni corrosivi. La protezione catodica è una tecnica elettrochimica di prevenzione della corrosione che si può applicare a materiali metallici, posti a contatto con ambienti aggressivi aventi un'apprezzabile conducibilità elettrica. Tale tecnica si attua facendo circolare una corrente continua tra un elettrodo (anodo) e la superficie del metallo da proteggere (catodo), in modo da provocare l'abbassamento del potenziale della struttura protetta, riducendone la velocità di corrosione fino al suo arresto [1].

La "protezione catodica con anodi galvanici" è realizzata mediante l'accoppiamento della struttura da proteggere con un metallo meno nobile: per l'acciaio al carbonio, ad esempio, si utilizzano l'alluminio e lo zinco in acqua di mare, oppure il magnesio nel terreno e nelle acque dolci.

La "protezione catodica a corrente impressa" viene attuata, invece, collegando al polo positivo di un generatore di forza elettromotrice un opportuno dispersore costituito da anodi insolubili (grafite, titanio attivato, leghe Fe-Si o polimeri conduttivi), mentre a quello negativo è connessa la struttura da proteggere.

Criteri di protezione catodica

Per realizzare le condizioni di protezione, è necessario fornire un'adeguata densità di corrente continua, il cui valore dipende dal processo catodico, ovvero dal potere ossidante dell'ambiente [1].

Non essendo possibile un accumulo di cariche, gli elettroni resi disponibili, nell'unità di tempo, sulla superficie metallica, dalla corrente esterna (I_e) e dal processo anodico (I_a) devono essere consumati, contemporaneamente, dalla reazione catodica (I_c).

Pertanto, la struttura raggiunge un potenziale, in corrispondenza del quale risulta verificato il seguente bilancio:

$$I_a + I_e = I_c.$$

Per un metallo attivo, si definisce *corrente di protezione* (I_{prot}) quel valore di I_e che annulla I_a :

$$I_{prot} = I_c.$$

Negli ambienti naturali (terreni ed acque), sulla superficie della struttura da proteggere ha sempre luogo il processo catodico di riduzione di ossigeno, oppure, se il potenziale è inferiore a quello di equilibrio per lo sviluppo di idrogeno, si affianca anche quest'ultima reazione.

Nell'intervallo di potenziali che più interessa la protezione dell'acciaio al carbonio, la corrente catodica si attesta su un valore limite (I_{lim}), che dipende dalla quantità di ossigeno in grado di pervenire, per diffusione, sulla superficie metallica della struttura da proteggere, di conseguenza risulta:

$$I_{prot} = I_{lim}.$$

Per strutture protette catodicamente, i fenomeni corrosivi si ritengono trascurabili se il "potenziale vero" (al netto delle cadute ohmiche nell'elettrolita) risulta inferiore od uguale rispetto a quello di protezione (E_{prot}). Il valore del *potenziale di protezione*, fissato dalla normativa, è stato determinato, per ciascun materiale metallico, con una procedura sperimentale, in modo da ottenere una predefinita velocità di corrosione ritenuta accettabile da punto di vista ingegneristico: per strutture di acciaio al carbonio interrate, E_{prot} è pari a -0,85 V vs CSE, in condizioni aerobiche [2].

Problemi di interferenza da corrente alternata

Il sottosuolo è, spesso, sede di correnti disperse di natura continua od alternata, che possono trarre origine da messe a terra, linee dell'alta tensione od impianti di trazione ferrotranviari [3].

I problemi relativi all'interferenza da corrente continua sulle strutture interrate sono ben noti: c'è ampio accordo sui criteri da rispettare per limitare la corrosione e sono disponibili, da molti anni, norme internazionali specifiche [4]. I fenomeni corrosivi indotti da corrente alternata rappresentano, tuttora, un argomento controverso, di cui molti aspetti devono essere chiariti, soprattutto per quanto concerne la relazione tra la densità di corrente interferente

e la velocità di corrosione delle strutture metalliche interferite.

Ancora oggi, non vi è consenso unanime sui limiti imposti dalla normativa europea: attualmente, si ritiene che gli effetti diventino trascurabili, se non si supera il valore di soglia di 30 A/m² [5].

Inoltre, nonostante siano state avanzate diverse ipotesi (influenza del semiperiodo anodico, effetto sulle sovratensioni elettrodiche e rettificazione faradica), non è, ancora, del tutto chiaro il meccanismo di azione sui fenomeni corrosivi [6].

Durante gli ultimi vent'anni, in USA, Canada ed Europa, diverse forature su tubazioni metalliche interrate sono state attribuite all'interferenza da corrente alternata: 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 -0,85 V vs CSE [7-9].

Proprio per valutare il rischio di corrosione, è stato proposto, recentemente, l'utilizzo del rapporto tra la densità di corrente alternata interferente e la densità di corrente continua di protezione (i_{CA}/i_{CC}): la misura del potenziale, per quanto possa risultare di difficile interpretazione in presenza di interferenza elettrica, sembrerebbe rimanere, comunque, il parametro fondamentale per il monitoraggio della protezione catodica [10].

Metodologia sperimentale

Si è deciso, dunque, di effettuare delle prove sperimentali (Tab. 1), finalizzate a valutare:

- l'efficacia della protezione catodica, in diverse condizioni di interferenza da corrente alternata;
- l'affidabilità dei criteri finora proposti in letteratura, tramite il monitoraggio dei parametri di protezione e delle condizioni di interferenza;
- l'effetto della corrente alternata sul rendimento degli anodi galvanici (Tab. 2);
- i valori di soglia dei parametri elettrici.

Protezione catodica con anodi galvanici di Mg

Nella prima parte della sperimentazione, sono state messe a punto prove di protezione catodica dell'acciaio al carbonio con anodi galvanici di magnesio, in sabbia umida.

Ciascun campione metallico, sgrassato in acetone e collegato ad un

Tab. 1 - Prove sperimentali effettuate

Tipo di prova		Ambiente
Protezione catodica di provini in acciaio al carbonio, in presenza di interferenza da corrente alternata	Protezione catodica con anodi galvanici di Mg	Sabbia umida, in condizioni aerate e non termostate
	Protezione catodica con anodi galvanici di Zn	Soluzione simulante i terreni, in condizioni aerate e termostate a 20 °C
	Protezione catodica a corrente impressa (0,5 A/m ²) con anodi insolubili di Ti attivato	
	Protezione catodica a corrente impressa (1 A/m ²) con anodi insolubili di Ti attivato	Sabbia umida in condizioni aerate e termostate a 20 °C

Tab. 2 - Composizione chimica dei provini di acciaio al carbonio e degli anodi galvanici (% in peso)

Lega metallica	Mg	Al	Zn	Mn	Fe	Si	Cu	Be	Ni	Cd	Pb	Ti	C	P	S	N
Acciaio al carbonio	-	-	-	-	99,637%	-	-	-	-	-	-	-	0,24%	0,055%	0,055%	0,013%
Lega di Zn	-	0,235%	99,6982%	0,0001%	-	-	0,0017%	-	-	0,0602%	0,0037%	0,0011%	-	-	-	-
Lega di Mg	90,5532%	6,0%	3,11%	0,33%	0,002%	0,001%	0,0017%	0,0011%	0,001%	-	-	-	-	-	-	-

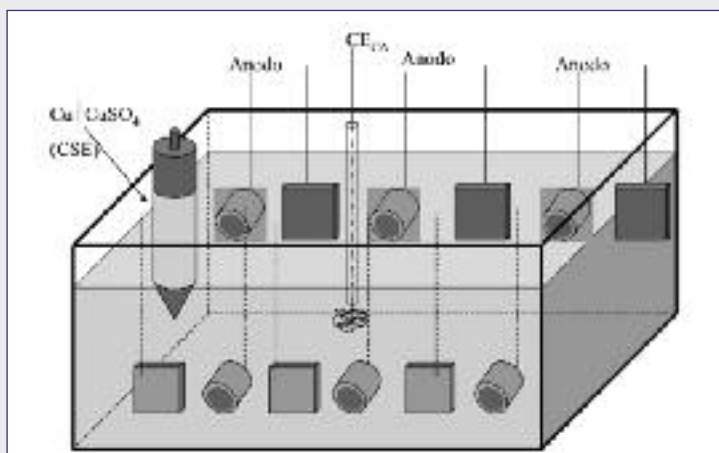


Fig. 1 - Configurazione delle prove di protezione catodica con anodi galvanici di Mg, in sabbia umida

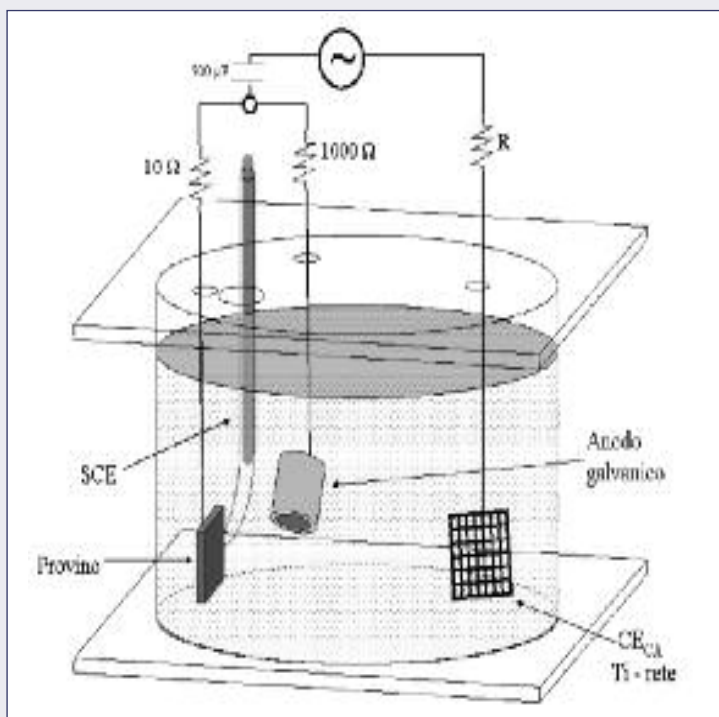


Fig. 2 - Configurazione delle prove di protezione catodica con anodi galvanici di Zn, in soluzione

cavo di rame isolato, è stato rivestito con una resina epossidica ad alto potere isolante, in modo da lasciare esposta all'ambiente aggressivo una superficie di area nota.

I provini di acciaio al carbonio, collegati elettricamente agli anodi galvanici di Mg, sono stati posizionati all'interno di un'unica cella (Fig. 1), utilizzando come contro elettrodo una rete di Ti attivato (CE_{Ca}): il campione non interferito è stato protetto con una rete metallica (*gabbia di Faraday*), in modo da assicurarne l'isolamento dai campi elettromagnetici esterni.

Protezione catodica con anodi galvanici di Zn

Le prove di protezione catodica con anodi galvanici di zinco sono state, invece, effettuate in una soluzione simulante i terreni, in condizioni aerate e termostate ($T=20\text{ }^{\circ}\text{C}$).

L'elettrolita è stato preparato 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^-).

Sono state utilizzate delle celle da 3 litri (Fig. 2) mantenute alla temperatura di $20\text{ }^{\circ}\text{C}$, facendo circolare in una camicia esterna acqua distillata proveniente da un criostato.

Nel corso della sperimentazione, il potenziale di ciascun campione metallico è stato monitorato rispetto ad un elettrodo di riferimento al calomelano saturo (SCE), mediante un capillare di Luggin, in modo da eliminare i contributi di caduta ohmica nell'elettrolita.

Protezione catodica a corrente impressa

Per le prove di protezione catodica a corrente impressa, è stato utilizzato il circuito elettrico schematizzato nella Fig. 3, che consente di erogare, contemporaneamente ed in modo indipendente, la corrente continua di protezione (CE_{CC}) e quella alternata interferente (CE_{CA}).

Tale configurazione è stata messa a punto nel corso di precedenti sperimentazioni [11], in collaborazione con i proff. Ottoboni e Zaninelli del Dipartimento di Elettrotecnica del Politecnico di Milano.

Misure di perdita di peso

Al termine di ciascun set di prove sperimentali, sono state effettuate delle misure di perdita di peso, secondo la procedura ASTM G1-03 [12].

Al fine di garantire un'accurata valutazione del consumo effettivo, è importante rimuovere i prodotti di corrosione senza intaccare il metal-

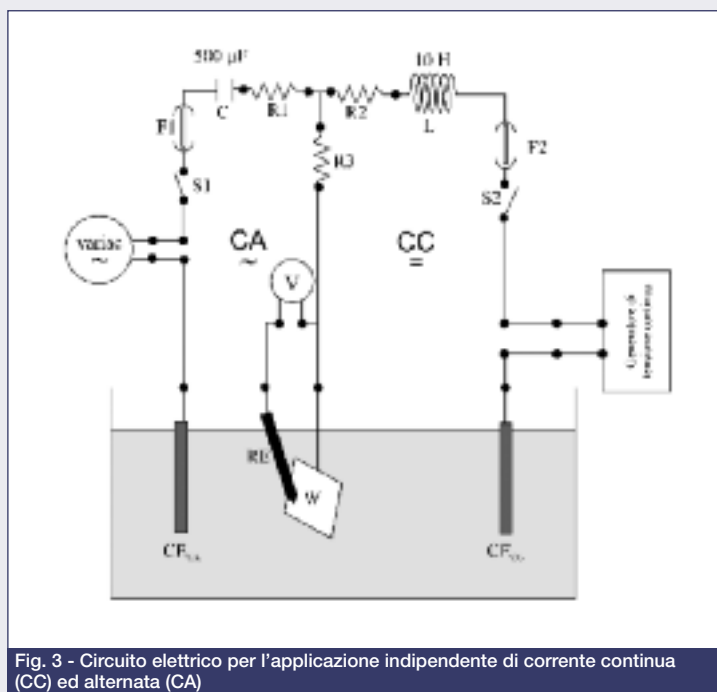


Fig. 3 - Circuito elettrico per l'applicazione indipendente di corrente continua (CC) ed alternata (CA)

lo rimasto intatto. A tale scopo, tutti i provini, appena asportati dalle celle, sono stati sciacquati accuratamente, pesati ed immersi in soluzioni acide, con pulitura ad ultrasuoni.

La procedura è stata ripetuta più volte e la perdita di peso (determinata dopo ogni operazione di decapaggio) è stata diagrammata, in funzione del numero di cicli di pulizia, come mostrato nella Fig. 4. Il tratto BC corrisponde alla dissoluzione del materiale metallico, dopo la rimozione dei prodotti di corrosione: la perdita di peso effettiva Δm_{reale} si ricava dall'ordinata del punto B.

Il valore di Δm_{reale} permette di stimare la velocità media di penetrazione degli attacchi corrosivi $v_{\text{corr,p}}$, espressa in mm/anno:

$$v_{\text{corr,p}} = \Delta m_{\text{reale}} / (A \rho t) \quad (1)$$

indicando con A la superficie del campione esposta all'ambiente aggressivo, con ρ la densità del metallo e con t il tempo di esposizione.

È stato, inoltre, possibile valutare il rendimento delle leghe anodiche, calcolato come rapporto tra il consumo teorico (ricavato dalle legge di Faraday) e quello sperimentale:

$$\text{Rendimento (\%)} = (\Delta m_{\text{teorica}} / \Delta m_{\text{reale}}) 100 = (e_{\text{ech}} Q / \Delta m_{\text{reale}}) 100 = [(i t A M / \Delta m_{\text{reale}} F z)] 100 \quad (2)$$

indicando con e_{ech} l'equivalente elettrochimico del metallo, con M la massa molare, con z il numero di elettroni coinvolti, con F la costante di Faraday

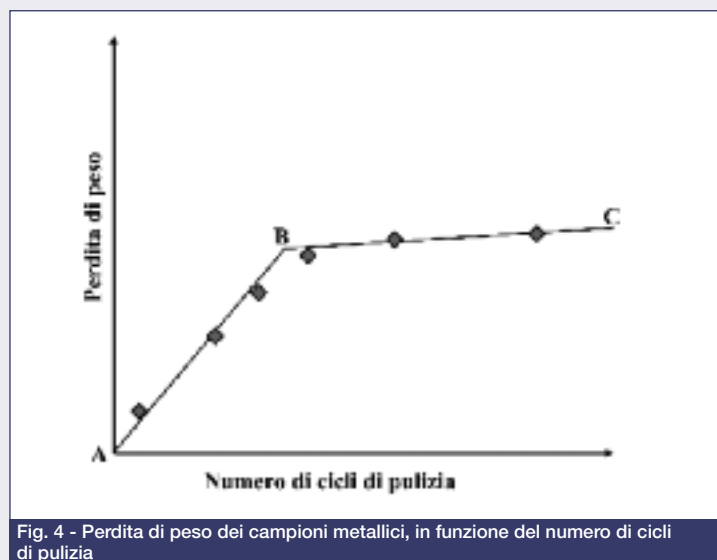


Fig. 4 - Perdita di peso dei campioni metallici, in funzione del numero di cicli di pulizia

($F=96.500 \text{ C/mol}$) e con i la densità di corrente continua media erogata dagli anodi.

Analisi dei risultati sperimentali

Le sperimentazioni effettuate hanno permesso di studiare gli effetti dell'interferenza da corrente alternata sulla protezione catodica di strutture di acciaio al carbonio interrate, riproducendo le condizioni di condotte metalliche, limitrofe a linee dell'alta tensione od a sistemi di trazione ferroviari veloci (TAV).

Le prove di laboratorio sono state condotte sia in sabbia umida che in una soluzione elettrolitica, simulante la composizione chimica del terreno, preparata con 1.200 ppm di SO_4^{2-} e 200 ppm di Cl^- .

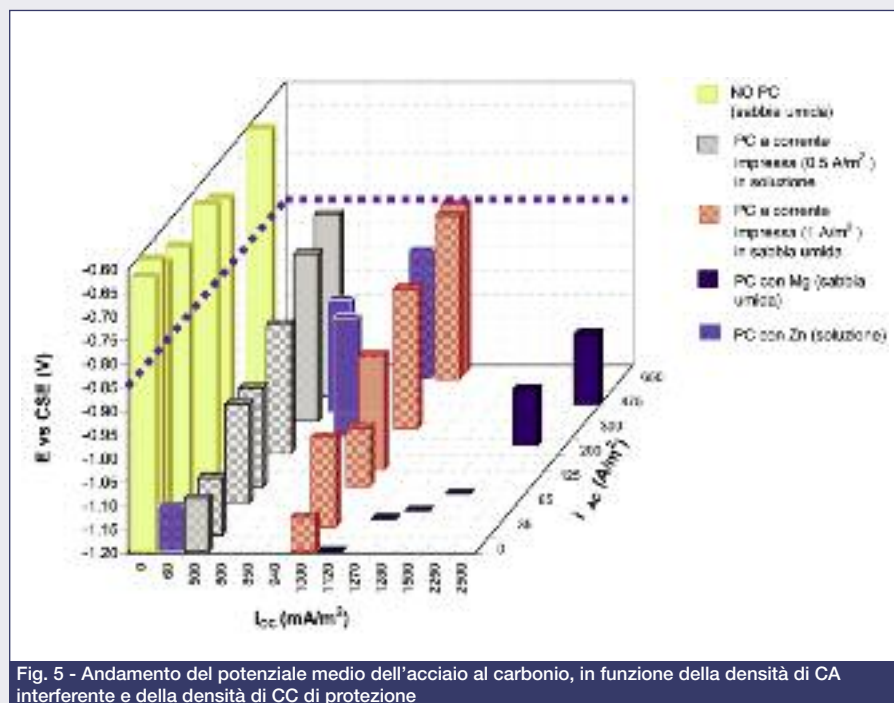


Fig. 5 - Andamento del potenziale medio dell'acciaio al carbonio, in funzione della densità di CA interferente e della densità di CC di protezione

Lo scopo principale è stato quello di valutare l'efficacia della protezione catodica (sia a corrente impressa che con anodi galvanici) nel mitigare i danni causati dalla corrente alternata, verificando l'affidabilità delle metodologie e dei criteri finora proposti in letteratura, tramite il monitoraggio dei parametri di protezione e delle condizioni di interferenza. Tali prove hanno, inoltre, permesso di stimare i valori di soglia delle grandezze elettriche, confrontandoli con quelli suggeriti dalle attuali linee guida internazionali.

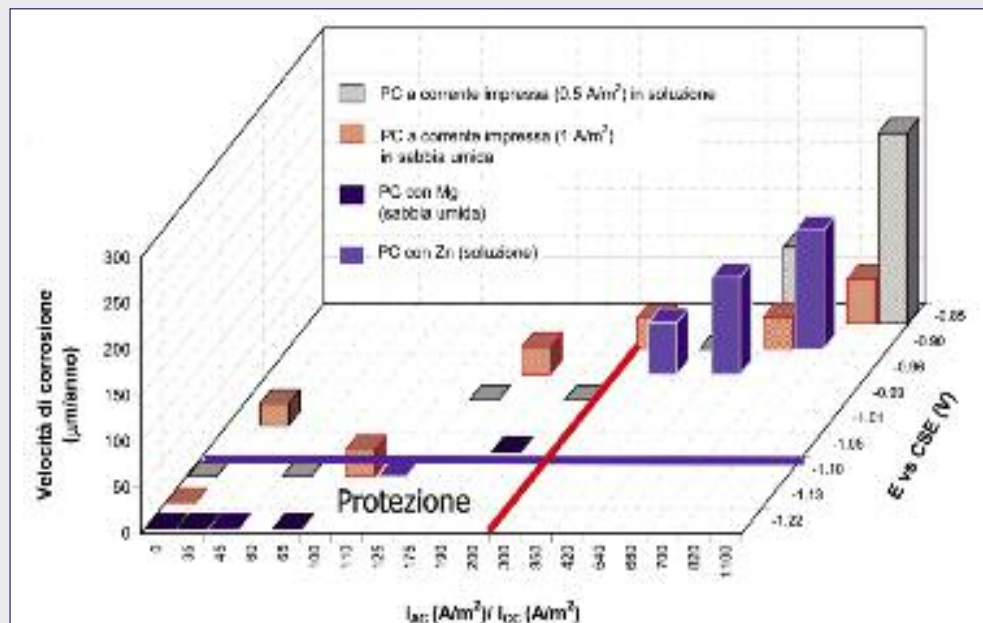


Fig. 6 - Velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio protetto catodicamente, in funzione del potenziale medio e del rapporto i_{CA}/i_{CC}

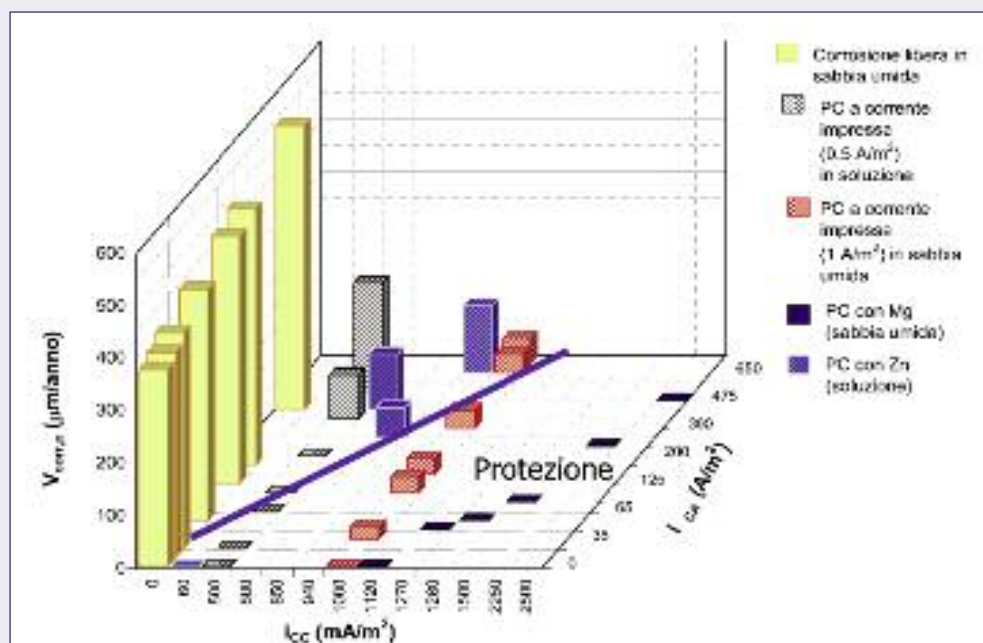


Fig. 7 - Velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio, in funzione della densità di CA interferente (A/m^2) e della densità di CC di protezione (mA/m^2)

Potenziale

In Fig. 5 è riportato l'andamento del potenziale medio dei provini, in funzione della densità di CA interferente e della densità di CC di protezione.

Come termine di confronto, sono stati inseriti anche i risultati ottenuti, nel corso di precedenti sperimentazioni [6], in assenza di protezione catodica (NO PC).

In generale, è stato possibile riscontrare, all'aumentare del livello di interferenza, un incremento della densità di corrente continua di protezione (per le prove con anodi galvanici) ed una variazione del potenziale dell'acciaio al carbonio (catodo) verso valori più nobili.

Non essendo, mai, stati superati i limiti di protezione convenzionali ($E < -0,85$ V vs CSE), i fenomeni corrosivi dovrebbero essere, in ogni caso, trascurabili.

Velocità di corrosione

La Fig. 6 mostra, in realtà, che la velocità di corrosione dell'acciaio al carbonio protetto catodicamente è trascurabile per valori di potenziale inferiori a $-1,1$ V vs CSE, ma non nell'intervallo tra $-1,1$ e $-0,85$ V vs CSE.

Di conseguenza, in presenza di interferenza da CA, il criterio basato sul potenziale di protezione pari a $-0,85$ V vs CSE non sembrerebbe più affidabile.

All'aumentare del rapporto i_{CA}/i_{CC} si incrementano, dunque, i fenomeni corrosivi: per valori maggiori di 200, la protezione catodica non risulta efficace.

Corrente di protezione

Se in assenza di CA la densità di corrente continua di protezione necessaria (i_{prot}) può essere considerata pari alla densità di corrente limite di diffusione di ossigeno (i_{lim}), in presenza di interferenza da CA, invece, i_{prot} cresce all'aumentare di i_{CA} , con dipendenza di tipo lineare (Fig. 7).

Rendimento degli anodi galvanici

Si è osservata, infine, all'aumentare del livello di interferenza elettrica, una diminuzione del rendimento degli anodi galvanici (più significativa per lo Zn), dovuta ad un incremento dei fenomeni di "autocorrosione" delle leghe anodiche, per effetto della CA sulla cinetica elettrochimica [6].

Conclusioni

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

Di recente, in Italia, per le nuove linee ferroviarie veloci, si è scelto di adottare un sistema di elettrificazione monofase a corrente alternata da 25 kV con frequenza di 50 Hz, innovativo rispetto a quello a corrente continua da 3 kV, con cui è stata alimentata, finora, l'intera rete ferroviaria italiana [11]. Tutto ciò ha portato a prendere in considerazione eventuali incrementi dei fenomeni di corrosione, sulle strutture metalliche interrate (metanodotti ed acquedotti) e sulle opere civili in calcestruzzo armato (viadotti, cavalcavia, gallerie e ponti ferroviari). Nonostante, negli ultimi decenni, il numero delle pubblicazioni su questo argomento sia aumentato, sussistono, ancora, molti aspetti da chiarire.

Dall'analisi dei risultati ottenuti, sembra indubbio che l'interferenza da CA sia causa di un aumento del potenziale dell'acciaio al carbonio protetto catodicamente, accompagnato, nelle prove con anodi galvanici, da un incremento della densità di corrente continua di protezione e da una significativa diminuzione del rendimento delle leghe anodiche.

Non risultano, dunque, più validi i criteri tradizionali di monitoraggio: i risultati ottenuti portano a proporre -1,1 V vs CSE come potenziale di protezione in presenza di CA, in condizioni aerobiche.

Con $i_{CA} > 30 \text{ A/m}^2$, per l'acciaio al carbonio non rivestito nel terreno, la densità di corrente continua di protezione (mA/m^2) potrebbe essere calcolata con la seguente formula empirica (Fig. 7):

$$i_{\text{prot}} = i_{\text{lim}} + K_{CA} i_{CA}$$

indicando con i_{lim} la densità di corrente limite di diffusione di ossigeno (mA/m^2), con i_{CA} la densità di corrente alternata interferente (A/m^2) e con K_{CA} una costante determinabile sperimentalmente, il cui valore, in base ai risultati ottenuti nelle prove effettuate, potrebbe essere compreso tra 2 e 5 mA/A .

Sono, comunque, necessarie ulteriori sperimentazioni, oltre a misure effettuate direttamente in campo, per verificare la validità generale di tali conclusioni.



Bibliografia

- [1] L. Lazzari, P. Pedferri, Cathodic protection, Polipress, Milano, 2006.
- [2] UNI EN 12954, "Protezione catodica di strutture metalliche interrate o immerse - Principi generali e applicazione per condotte", Normativa italiana, 2002.
- [3] P. Pedferri, Corrosione e protezione dei materiali metallici, Città Studi Edizioni, Torino, 1978.
- [4] RP0169-1996, "Control of external corrosion on underground or submerged metallic piping systems", NACE International, Houston, TX/1996.
- [5] DIN 50925, "Verification of the effectiveness of the cathodic protection of buried structures", German Standard, 1992.
- [6] G. Festa, *Chimica e Industria*, 2007, **89**(1), 126.
- [7] R.G. Wakeling, R.A. Gummow, S.M. Segall, "AC Corrosion - Case History, test procedures & mitigation", CORROSION/98, NACE expo, Sand Diego California, Paper 564, 1998.
- [8] Y. Hosokawa, F. Kajiyama, "New CP criteria for elimination of the risks of AC corrosion and overprotection on cathodically protected pipeline", CORROSION/02, NACE expo, Denver Colorado, Paper 111, 2002.
- [9] Ragault, "AC corrosion induced by V.H.V. electrical lines on polyethylene coated steel gas pipelines", CORROSION/98, NACE expo, Sand Diego California, Paper 557, 1998.
- [10] E. Collet, B. Delores, M. Gabillard, I. Ragault, "Corrosion due to AC influence of very high voltage power lines on polyethylene-coated steel pipelines: evaluation of risks - preventive measures", Anti-Corrosion methods and materials, 2001, **48**(4), pp. 221-226.
- [11] G. Festa, *Chimica e Industria*, 2006, **88**(4), 58.
- [12] ASTM G1-03, "Standard practice for preparing, cleaning and evaluating corrosion test specimens", ASTM International, 2003.