



UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE

Facoltà di Ingegneria

Corso di laurea triennale in Ingegneria Meccanica

Indagine sulla protezione catodica ad anodi sacrificali di una barra
di acciaio in differenti configurazioni
mediante un sistema realizzato in laboratorio

Investigation of sacrificial anode cathodic protection of a steel bar in
different configurations using a laboratory-built system

Relatore:

Prof. Tiziano Bellezze

Tesi di laurea di:

Grifone Carmine

Correlatore:

Dott. Pietro Forcellese

A.A. 2023/2024

Sommario

Capitolo 1	4
Introduzione	4
1.1 Scopo della tesi	4
Capitolo 2	6
Principi dei processi di corrosione	6
2.1 Generalità sulla corrosione	6
2.2 Meccanismi di corrosione a umido	7
2.3 Diagrammi potenziale-pH di Pourbaix	10
2.4 Cinetica dei processi di corrosione	12
2.5 Processo di riduzione dell'ossigeno	14
2.6 Corrosione generalizzata	15
2.7 Corrosione galvanica	16
2.8 Concetti di protezione catodica	17
2.9 Protezione catodica con anodi sacrificali	18
Capitolo 3	19
Materiali e metodi	19
3.1 Introduzione	19
3.2 Composizione della stazione di misura	19
3.3 Circuito di misura	23
3.4 Condizioni di misura	25
3.5 Esecuzione delle misure	25
3.6 Parametri variati nelle misure	28
Capitolo 4	31
Risultati e discussione	31
4.1 Misure di potenziale con anodo di Alluminio	31
4.2 Misure di corrente con anodo di Alluminio	37
4.3 Misure di potenziale con anodo di Magnesio	41
4.4 Misure di corrente con anodo di Magnesio	45
Capitolo 5	49
Considerazioni conclusive	49
Bibliografia	51

Capitolo 1

Introduzione

1.1 Scopo della tesi

La necessità di effettuare questo lavoro di tesi è emersa dal bisogno di fornire agli studenti del corso di Corrosione e Protezione dei Materiali un'opportunità di apprendimento pratico su un sistema di protezione catodica ad anodi sacrificali.

A tal fine, è stato preso come riferimento e linea guida un articolo scientifico pubblicato nel 2018 [1], il quale adotta un approccio didattico simile a quello della sperimentazione eseguita ed un precedente lavoro di tesi [2].

Questo studio si focalizza sulla protezione catodica, una tecnica elettrochimica utilizzata per prevenire la corrosione, attraverso il monitoraggio del potenziale elettrochimico e la corrente di una barra di acciaio immersa in una soluzione elettrolitica, quando è accoppiata con un anodo sacrificale. La protezione catodica si basa sulla corrente elettrica che circola tra l'anodo sacrificale e la struttura metallica da proteggere, ovvero il catodo.

Durante lo studio, è stata valutata l'efficacia della protezione della barra in diversi setup di accoppiamento galvanico. A tal fine, è stato interposto in serie un potenziometro tra l'anodo e il catodo, permettendo di variare la resistenza del circuito e, di conseguenza, di regolare il flusso di corrente anodo-catodo. Sono stati utilizzati anodi galvanici di alluminio e magnesio, la resistenza è stata regolata in base alla risposta del potenziale della barra di acciaio. Inoltre, è stata variata la conducibilità dell'elettrolita, in modo da valutare la protezione catodica in differenti soluzioni, simulanti acqua di mare ed acqua potabile.

Generalmente la conducibilità dell'acqua di mare risulta essere elevata grazie ai sali disciolti in essa e quindi favorisce un'elevata conducibilità per i flussi di corrente dall'anodo alla superficie della struttura.

Capitolo 2

Principi dei processi di corrosione

2.1 Generalità sulla corrosione

La corrosione dei materiali metallici è un fenomeno spontaneo che provoca il deterioramento progressivo del materiale a causa dell'interazione con l'ambiente circostante attraverso un meccanismo elettrochimico. Questo fenomeno si verifica quando i metalli reagiscono con componenti presenti nell'ambiente, come ossigeno, acqua ed altri agenti corrosivi che indeboliscono la struttura del materiale, comportando una perdita irreversibile delle proprietà tecnologiche del materiale, quali chimiche, fisiche e meccaniche.

I danni causati dalla corrosione possono essere classificati in due categorie:

- **Danni diretti:** sostituzione di strutture, perdite di prodotto, costi di manutenzione;
- **Danni indiretti:** perdita di produzione, bonifica ambientale, riduzione della vita utile degli impianti.

2.2 Meccanismi di corrosione a umido

La corrosione in ambiente umido rappresenta un processo elettrochimico che si attiva in presenza di un'interfaccia tra una superficie metallica e un elettrolita, risultante di due reazioni complementari:

- Una **semireazione anodica** (ossidazione del metallo): il metallo si dissolve, liberando elettroni e formando uno ione positivo.



che per il caso del ferro equivale a:

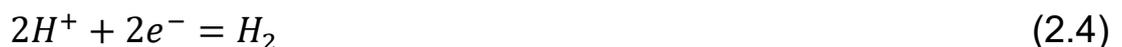


- Una **semireazione catodica** (processo di riduzione): dove gli elettroni rilasciati dall'ossidazione anodica vengono catturati dalla specie ossidante, promuovendone la riduzione:

- In un ambiente a pH neutro e contenente ossigeno si avrà la riduzione dell'ossigeno:



- In un ambiente a pH acido e "deaerata" si avrà la riduzione dell'idrogeno:



Tenendo conto della riduzione dell'ossigeno e andando a sommare le reazioni scritte sopra si ha un processo globale descritto da:



mentre in un ambiente acido "deaerato" l'equazione sarà:



Alla base del processo di corrosione c'è il concetto di semireazione:

- Semireazione anodica di ossidazione del metallo;
- Semireazione catodica di riduzione della specie ossidante.

Ciascuna semireazione può essere interpretata come “semireazione di ossido-riduzione (RedOx)”, a cui è attribuito un potenziale standard misurato rispetto all’elettrodo di riferimento a idrogeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode).

Tale potenziale di equilibrio può essere definito tramite l’equazione di Nernst:

$$E_{eq} = E_{eq}^0 + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[O_x]}{[R_d]} \quad (2.7)$$

- E_{eq}^0 rappresenta il potenziale standard dell’elettrodo;
- R è la costante universale dei gas (8,314 J/K·mol);
- T è la temperatura assoluta in Kelvin;
- F è la costante di Faraday;
- n è il numero di elettroni coinvolti nella reazione;
- $\ln \frac{[O_x]}{[R_d]}$ rapporto tra la concentrazione della specie ossidata e quella della specie ridotta.

Di seguito vengono riportati in tabella 2.1 i valori dei potenziali standard di alcuni semielementi.

Tabella 2.1: Potenziali standard di alcuni semielementi riferiti all'elettrodo standard d'idrogeno.

Semireazione	E_0 (V)	Semireazione	E_0 (V)
$Li^+ + e \rightleftharpoons Li$	-3,040	$S_4O_6^{2-} + 2e \rightleftharpoons 2S_2O_3^{2-}$	0,081
$K^+ + e \rightleftharpoons K$	-2,931	$S + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2S + 2H_2O$	0,142
$Ca^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ca$	-2,868	$Sn^{4+} + 2e \rightleftharpoons Sn^{2+} (HCl\ 1F)$	0,151
$Na^+ + e \rightleftharpoons Na$	-2,7109	$Cu^{+2} + e \rightleftharpoons Cu^+$	0,153
$Mg^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mg$	-2,372	$Hg_2Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Hg + 2Cl^-$	0,2687
$H_3O^+ + e \rightleftharpoons H_2O + H$	-2,10	$Cu^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cu$	0,342
$Al^{3+} + 3e \rightleftharpoons Al$	-1,662	$O_2 + 2H_2O + 4e \rightleftharpoons 4OH^-$	0,401
$Ti^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ti$	-1,630	$Cu^+ + e \rightleftharpoons Cu$	0,521
$ZnO_2^{2-} + 2H_2O + 2e \rightleftharpoons Zn + 4OH^-$	-1,215	$I_2 + 2e \rightleftharpoons 2I^-$	0,535
$Mn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Mn$	-1,185	$O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2O_2 + 2H_2O$	0,682
$Cr^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cr$	-0,913	$Fe^{3+} + e \rightleftharpoons Fe^{2+}$	0,771
$2H_2O + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2OH^-$	-0,8277	$Hg_2^{2+} + 2e \rightleftharpoons 2Hg$	0,7973
$Te + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Te + 2H_2O$	-0,783	$Ag^+ + e \rightleftharpoons Ag$	0,7996
$Zn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Zn$	-0,7618	$2NO_3^- + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons N_2O_4 + 6H_2O$	0,803
$Cr^{3+} + 3e \rightleftharpoons Cr$	-0,744	$NO_3^- + 3H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons HNO_2 + 4H_2O$	0,934
$As + 3H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons AsH_3 + 3H_2O$	-0,608	$NO_3^- + 4H_3O^+ + 3e \rightleftharpoons NO + 6H_2O$	0,957
$H_3PO_2 + H_3O^+ + e \rightleftharpoons P + 3H_2O$	-0,508	$Br_{2(aq)} + 2e \rightleftharpoons 2Br^-$	1,065
$Fe^{2+} + 2e \rightleftharpoons Fe$	-0,447	$Pt^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pt$	1,118
$Cr^{3+} + e \rightleftharpoons Cr^{2+}$	-0,407	$MnO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 6H_2O$	1,224
$Cd^{2+} + 2e \rightleftharpoons Cd$	-0,403	$O_2 + 4H_3O^+ + 4e \rightleftharpoons 6H_2O$	1,229
$Se + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2Se + 2H_2O$	-0,400	$Cr_2O_7^{2-} + 14H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons 2Cr^{3+} + 21H_2O$	1,232
$Tl^+ + e \rightleftharpoons Tl$	-0,336	$Cl_2 + 2e \rightleftharpoons 2Cl^-$	1,358
$Co^{2+} + 2e \rightleftharpoons Co$	-0,277	$ClO_3^- + 6H_3O^+ + 6e \rightleftharpoons Cl^- + 9H_2O$	1,451
$Ni^{2+} + 2e \rightleftharpoons Ni$	-0,257	$PbO_2 + 4H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons Pb^{2+} + 6H_2O$	1,455
$Mo^{3+} + 3e \rightleftharpoons Mo$	-0,200	$MnO_3^- + 8H_3O^+ + 5e \rightleftharpoons Mn^{2+} + 12H_2O$	1,507
$Sn^{2+} + 2e \rightleftharpoons Sn$	-0,1374	$HClO + H_3O^+ + e \rightleftharpoons 1/2Cl_2 + 2H_2O$	1,611
$Pb^{2+} + 2e \rightleftharpoons Pb$	-0,1263	$H_2O_2 + 2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons 4H_2O$	1,776
$2H_3O^+ + 2e \rightleftharpoons H_2 + 2H_2O$	0	$Co^{3+} + e \rightleftharpoons Co^{2+} (H_2SO_4\ 2F)$	1,83
$NO_3^- + H_2O + 2e \rightleftharpoons NO_2^- + 2OH^-$	0,01	$F_2 + 2e \rightleftharpoons 2F^-$	2,866

La conoscenza del potenziale di equilibrio consente di determinare la direzione in cui procede una semireazione quando è accoppiata con un'altra. In particolare, la semireazione con il potenziale più positivo (più nobile) tende verso la riduzione, agendo come ossidante nei confronti della specie corrispondente all'altra semireazione.

La spontaneità di un processo di corrosione dipende dalla disponibilità di energia motrice. Questa energia può essere quantificata attraverso la differenza di potenziale di equilibrio tra i due processi che compongono il fenomeno.

Denotando con $E_{eq,c}$ e $E_{eq,a}$ i potenziali di equilibrio associati rispettivamente ai processi catodico e anodico, calcolati mediante l'equazione di Nernst,

l'energia disponibile per il processo corrosivo può essere espresso come la differenza tra questi due potenziali:

$$\text{Forza elettromotrice} = E_{eq,c} - E_{eq,a} \quad (2.8)$$

2.3 Diagrammi potenziale-pH di Pourbaix

I diagrammi di Pourbaix illustrano le condizioni di equilibrio di un sistema elettrochimico riferito a un metallo specifico. Questi diagrammi consentono di identificare le condizioni nelle quali il metallo può corrodere, essere passivato o rimanere in uno stato di immunità.

In tali diagrammi viene riportato, sull'asse delle ordinate il potenziale redox, rispetto all'elettrodo di riferimento a idrogeno (SHE, Standard Hydrogen Electrode) e sull'asse delle ascisse la scala dei pH.

Poiché nei processi corrosivi, l'ossidazione del metallo è comunemente accompagnata dalla riduzione dell'idrogeno e/o dell'ossigeno, i potenziali di queste due semireazioni vengono sempre inclusi nei diagrammi di Pourbaix e sono rappresentati tramite due linee distinte:

- **La linea a:** descrive l'andamento del potenziale della reazione di riduzione dell'idrogeno in relazione al pH.
- **La linea b:** descrive l'andamento del potenziale di riduzione dell'ossigeno in relazione al pH.

Nella figura 2.2 è illustrato il diagramma di Pourbaix relativo al ferro, in cui le combinazioni di potenziale E e pH indicano i campi di stabilità delle diverse specie. Il potenziale elettrico associato a tale semireazione dipende dalla concentrazione degli ioni metallici, per cui nel diagramma di Pourbaix a questa semireazione corrisponde un fascio di rette orizzontali parallele.

Questo significa che, se il metallo si trova nel campo di stabilità dei suoi ioni Fe^{2+} o Fe^{3+} , subirà corrosione, in tali condizioni la forma ossidata del ferro è stabile (condizioni di attività). Al contrario, se il metallo opera nel campo di stabilità del ferro metallico, non si verificherà corrosione (condizioni di immunità). Infine, se il ferro si trova in condizioni di potenziale e pH in cui un ossido, come Fe_3O_4 è stabile, si formerà uno strato di ossido sulla superficie metallica, che può fornire una protezione parziale al metallo (condizioni di passività):

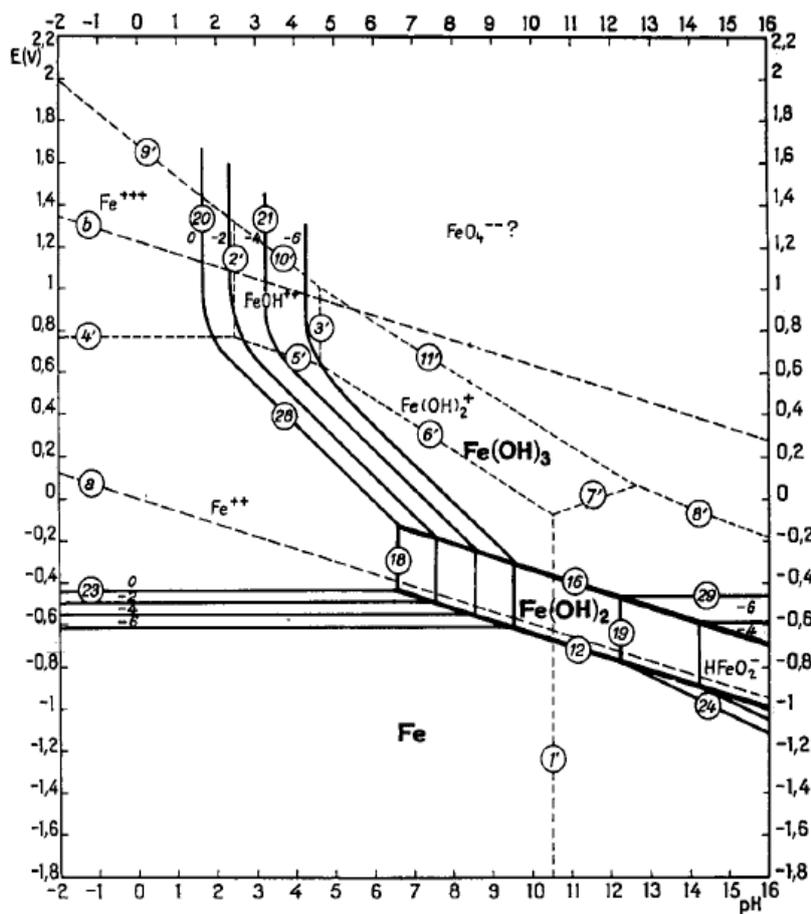


Figura 2.2: Diagramma potenziale/pH per il ferro in forma dettagliata

Il diagramma di Pourbaix presenta dei limiti da considerare:

- sono applicabili solo a metalli puri, senza considerare le leghe;

- i diagrammi sono relativi a condizioni di equilibrio ad una temperatura di 25 °C;

2.4 Cinetica dei processi di corrosione

Lo sviluppo del processo di corrosione comporta il procedere della semireazione catodica e anodica, ad ognuna delle semireazioni è associato un passaggio di cariche elettriche, determinando uno scostamento degli elettrodi dai rispettivi potenziali di equilibrio. Tale scostamento è definito come sovratensione (η) funzione della densità di corrente (i).

Il significato fisico della sovratensione (η) consiste nella dissipazione di energia per la realizzazione del fenomeno elettrochimico.

Quando l'elettrodo è polarizzato catodicamente, ovvero portato ad un potenziale inferiore rispetto al potenziale di equilibrio, la relazione è:

$$E_c = E_{eq,c} - |\eta_c| \quad (2.9)$$

Al contrario, se l'elettrodo viene polarizzato anodicamente, cioè ad un potenziale superiore rispetto al potenziale di equilibrio, si ha:

$$E_a = E_{eq,a} + |\eta_a| \quad (2.10)$$

I diagrammi di Evans (figura 2.3) mostrano l'andamento del potenziale in relazione al logaritmo della densità di corrente e vengono utilizzati per rappresentare in sintesi i processi elettrochimici. Questi grafici sono particolarmente utili per visualizzare come le curve di polarizzazione anodica e catodica si intersecano in condizioni di equilibrio ($E=E_{eq}$, $i_a=|i_c|=i_0$) creando una cuspid.

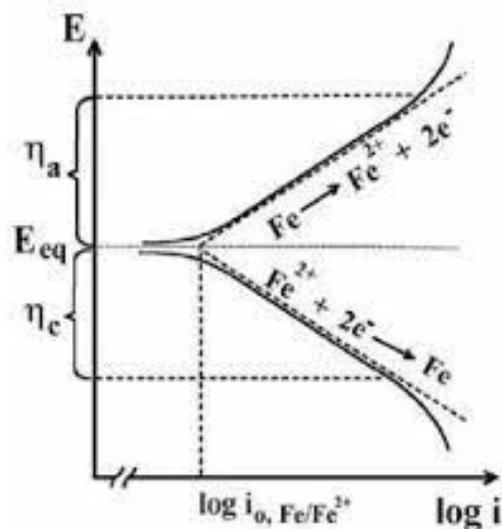


Figura 2.3: Diagramma di Evans per il sistema Fe^{2+}/Fe

Per valori sufficientemente elevati del logaritmo della corrente viene favorita una delle due semireazioni, la quale può essere linearizzata tramite la legge di Tafel:

$$\eta_c = a + b \log \frac{i_c}{i_0}; \quad \eta_a = a + b \log \frac{i_a}{i_0} \quad (2.11)$$

Dove i_0 è la corrente di libero scambio, a è una costante che dipende dal processo considerato, b è il coefficiente angolare che dipende dalla specie coinvolta nella reazione e dalla temperatura. I pedici a e c si riferiscono rispettivamente al processo anodico ed al processo catodico.

Quando un materiale metallico è esposto all'ambiente esterno e subisce corrosione, sulla sua superficie sono presenti contemporaneamente due processi elettrochimici (ossidazione e riduzione). In questo scenario si parla di elettrodo misto ed il potenziale di corrosione si colloca ad un potenziale comune, intermedio tra i potenziali di equilibrio del processo anodico e catodico.

Il diagramma in figura 2.4 rappresenta in sintesi i processi elettrochimici tra una generica reazione catodica e anodica;

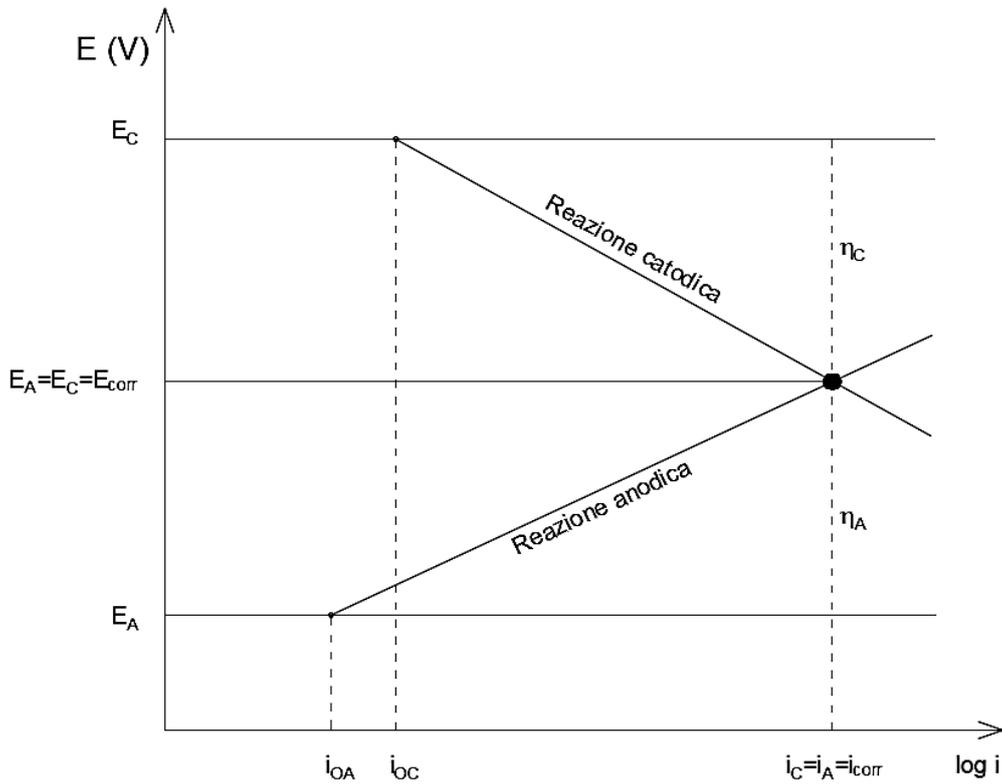


Figura 2.4: Diagramma di Evans tra una generica reazione catodica ed anodica

Esso è formato dalle rette di Tafel dei due processi elettrochimici che definiscono il processo intero di corrosione. Il diagramma permette di visualizzare il punto di incontro, dando una stima del potenziale di corrosione (E_{corr}) e della densità di corrente di corrosione (i_{corr}).

2.5 Processo di riduzione dell'ossigeno

L'ossigeno rappresenta una delle specie ossidanti più diffuse, essendo presente in soluzioni acquose con concentrazioni che variano in base a fattori come salinità e temperatura.

L'ossigeno disciolto (O_2) è una molecola non elettricamente carica, pertanto, la sua migrazione all'interno della soluzione non risente di nessun campo elettrico e dipende dai moti convettivi o da gradienti di concentrazione.

In figura 2.5 viene rappresentato l'andamento della curva catodica di polarizzazione dell'ossigeno. Abbassando il potenziale, a partire dal potenziale di equilibrio, si ha un primo tratto che segue l'andamento tipico della sovratensione di attivazione (legge di Tafel). Successivamente, si osserva una regione in cui la densità di corrente rimane circa invariata nonostante la diminuzione del potenziale. In questa fase, si stabilisce una densità di corrente di diffusione limite, causata dal processo di diffusione dell'ossigeno essendo più lento rispetto a quello di riduzione. Di conseguenza, il processo di corrosione è controllato dalla velocità con cui l'ossigeno raggiunge il sito catodico. Continuando a ridurre il potenziale, la densità di corrente riprende a crescere poiché si raggiungono valori di potenziale sufficienti per la riduzione dell'idrogeno

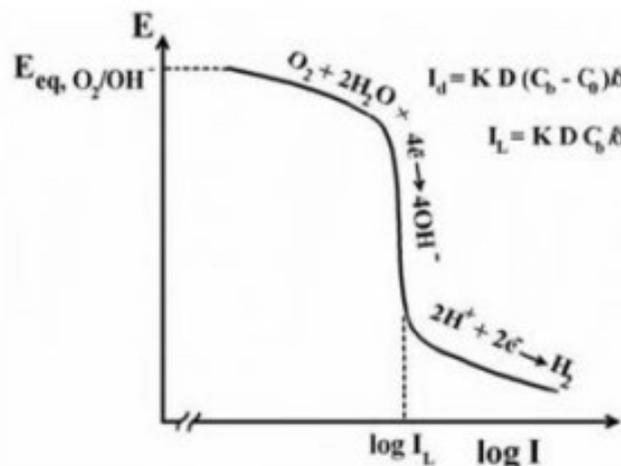


Figura 2.5: Curva di polarizzazione catodica dell'ossigeno

2.6 Corrosione generalizzata

La corrosione generalizzata coinvolge l'intera superficie del metallo esposta ad un ambiente corrosivo causando un assottigliamento progressivo del materiale che può manifestarsi in modo uniforme o irregolare. Nel caso di corrosione

uniforme, l'attacco si sviluppa in maniera omogenea su tutta la superficie; al contrario nella corrosione irregolare, il danno segue un andamento variabile. Questa disuniformità dipende dall'interazione tra le aree anodiche e catodiche, distribuite in modo casuale sul metallo. Tale meccanismo è tipico nei casi di acciai sotterrati o esposti direttamente agli agenti atmosferici, privi di rivestimenti protettivi.

2.7 Corrosione galvanica

La corrosione galvanica si verifica quando due metalli di natura differente, sono messi in continuità elettrica o in contatto diretto e collocati in un ambiente corrosivo, generando così una cella galvanica.

In tale configurazione, il metallo meno nobile (valore di potenziale elettrochimico più negativo) agisce da anodo, mentre quello più nobile assume il ruolo di catodo.

La velocità del processo corrosivo dipende in modo significativo dal rapporto tra le aree anodica e catodica: quando l'area anodica è molto ridotta rispetto a quella catodica, si osserva un'intensificazione della corrosione a causa dell'elevata densità di corrente anodica su una superficie limitata; al contrario, un'area anodica più ampia rispetto alla catodica attenua l'effetto corrosivo, distribuendo il fenomeno su una superficie maggiore.

Anche la conducibilità elettrica della soluzione elettrolitica influisce sul processo poiché un aumento di questo parametro consente alla corrosione di estendersi su una porzione più ampia dell'elettrodo.

2.8 Concetti di protezione catodica

La protezione catodica è diffusa per prevenire la corrosione dei metalli, soprattutto in ambienti naturali come acqua dolce, acqua marina e suolo. È una tecnica elettrochimica basata sull'abbassamento del potenziale del metallo al di sotto del suo potenziale di equilibrio. L'effetto benefico dovuto all'abbassamento del potenziale consiste nel portare tale potenziale all'interno delle aree di immunità, escludendo così il rischio di fenomeni corrosivi. Come si può osservare dal diagramma di Pourbaix relativo al ferro riportato in figura 2.6.

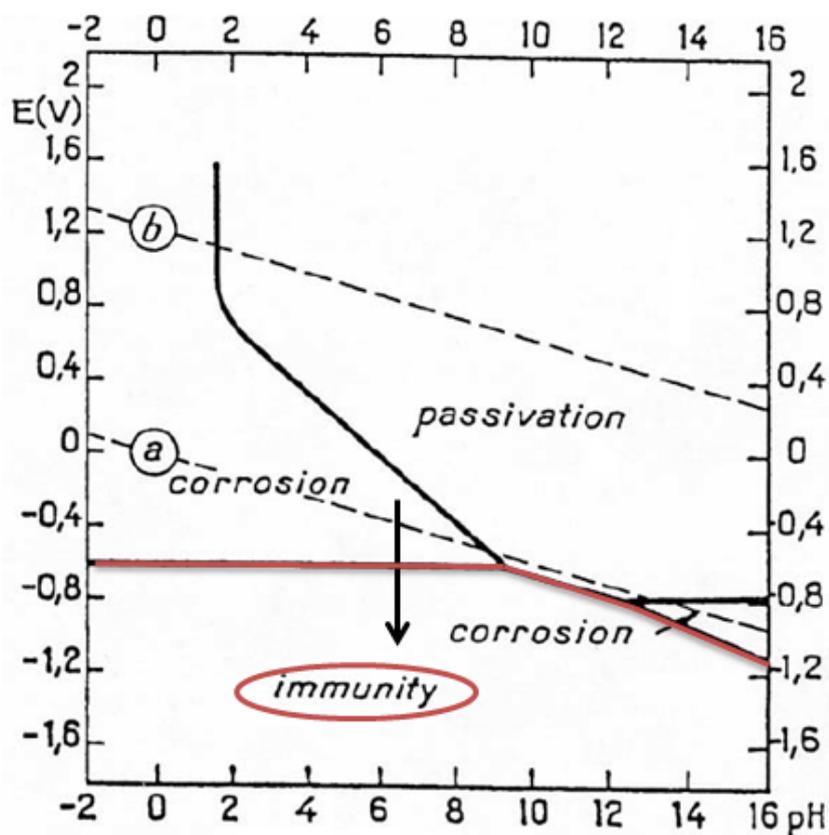


Figura 2.6: Diagramma potenziale/pH semplificato per il ferro in cui è evidenziato in rosso il limite della zona di immunità

Questa tecnica, applicabile per varie forme di corrosione è in grado in alcuni casi di arrestare del tutto il processo corrosivo, o comunque di rallentarlo significativamente. Per ottenere tale effetto il metallo riceve elettroni da una sorgente esterna, che ne inibiscono la corrosione facendo sì che esso si comporti come il catodo del sistema.

2.9 Protezione catodica con anodi sacrificali

Per prevenire la corrosione di una struttura metallica, essa viene collegata elettricamente un materiale meno nobile, il quale assume il ruolo di anodo sacrificale. In questa configurazione, la struttura metallica agisce come catodo e resta protetta dalla corrosione, mentre l'anodo sacrificale si ossida al suo posto. Una volta esaurito l'anodo deve essere sostituito per mantenere la protezione attiva.

La protezione catodica con anodi sacrificali permette un controllo limitato, poiché questa è determinata univocamente dalla natura del materiale selezionato. È fondamentale distribuire gli anodi in modo uniforme lungo la struttura, evitando così aree non protette che potrebbero risultare esposte a corrosione.

Capitolo 3

Materiali e metodi

3.1 Introduzione

L'obiettivo dell'esperimento effettuato è stato quello di valutare la protezione catodica di una barra di acciaio in diverse condizioni di accoppiamento con l'anodo, inserendo in serie tra l'anodo e il catodo un potenziometro in grado di variare la resistenza ed utilizzando due soluzioni elettrolitiche aventi conducibilità differenti.

L'inserimento della resistenza nel circuito determina un minor flusso di corrente elettrica dall'anodo sacrificale al catodo. La resistenza consente di "modulare" il livello di protezione catodica della barra d'acciaio (parziale o completa) e, presa come "resistenza di shunt", permette di determinare la corrente tra anodo e catodo.

Il problema in questione è stato studiato attraverso la misurazione del potenziale e della corrente che si sviluppa nel sistema quando è attivato il sistema di protezione catodica.

In questo capitolo, verranno trattate le scelte effettuate durante la progettazione e le fasi esecutive per la realizzazione dell'esperimento.

3.2 Composizione della stazione di misura

Per condurre l'esperimento si è usufruito di una stazione di misura costituita da:

- **Vasca di contenimento dell'elettrolita in PVC:** dimensioni 1.1 x 1.1 x 0.2 m;
- **Supporti in PVC:** utilizzati per sostenere l'anodo, la barra di acciaio e le sonde;
- **Barra di Acciaio:** lunghezza 1.2 m e diametro 0.01 m;
- **Anodo cilindrico:** lunghezza 0.13 m e diametro 0.02 m;
- **Sonde di misura:** sonde di potenziale al Cu/CuSO₄ ($E = 0,318 \text{ V vs SHE}$);
- **Circuito elettrico.**

In figura 3.1 è visibile la barra d'acciaio sostenuta dai supporti in PVC, prima di essere immersa nella vasca.



Figura 3.1: guida, supporti per la barra e sonde in PVC

Per le sonde di misura, sono stati realizzati in laboratorio, sonde di potenziale al solfato di rame Cu/CuSO_4 (figura 3.2), utilizzando i seguenti materiali (figura 3.3):

- Tubo cilindrico di polietilene di diametro esterno 8 mm;
- N.2 tappi in silicone;
- Setaccio molecolare, come ponte salino;
- Filo di Rame;
- Soluzione satura solfato di rame.

In figura 3.4 viene mostrata una sonda di potenziale assemblata, la presenza di cristalli di solfato di rame permette di mantenere la soluzione satura all'interno del tubo di polietilene.



Figura 3.2: Sonde di potenziale



Figura 3.3: Materiali impiegati



Figura 3.4: Sonda al solfato di rame Cu/CuSO_4

Le sonde sono libere di scorrere lungo la guida rettilinea potendo così regolare la distanza tra una sonda e l'altra. Nelle misurazioni effettuate le sonde sono state poste ad una distanza rispettivamente di 0, 5, 15, 30, 45, 60, 75, 90, 120 cm dall'anodo (figura 3.5).

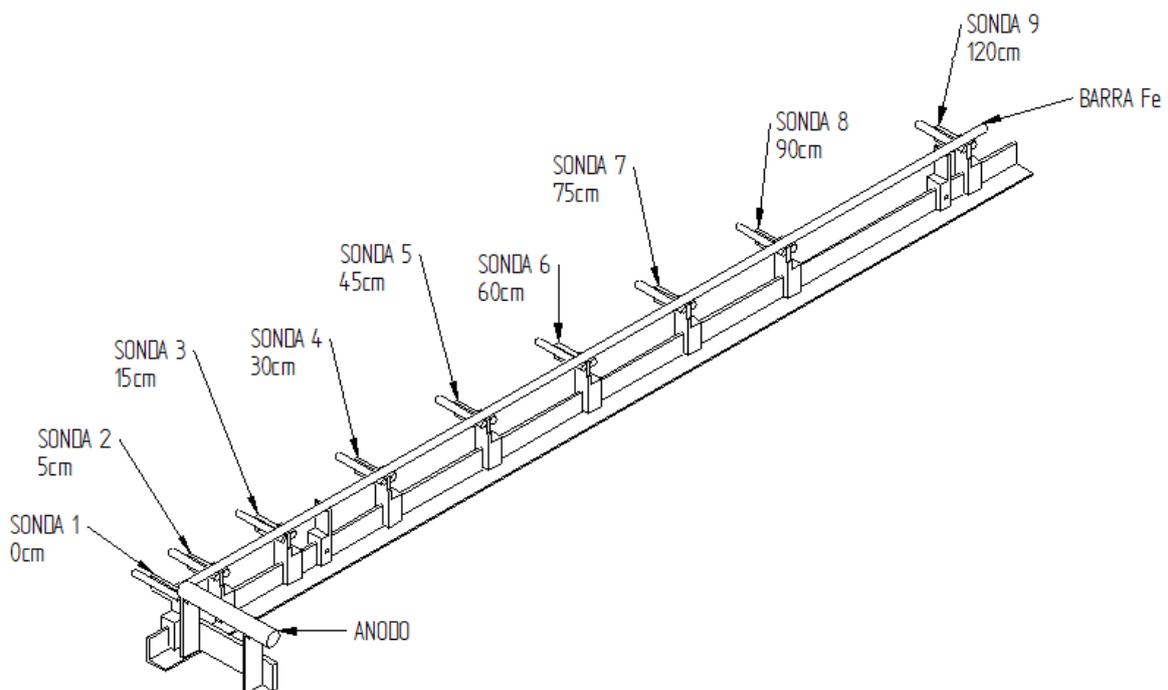


Figura 3.5: Rappresentazione della posizione delle sonde

Si può notare dalla figura 3.5 come le sonde non siano posizionate ad intervalli regolari, poiché in prossimità dell'anodo la polarizzazione della barra è più marcata rispetto all'estremità finale, provocando una variazione di potenziale maggiore allontanandosi anche di poco dall'anodo. Per cui verso l'estremità le sonde sono più distanziate.

3.3 Circuito di misura

Per il monitoraggio del potenziale si è usufruito di un circuito appositamente realizzato e presente in laboratorio.

La misura sul potenziale dell'elemento di acciaio viene effettuata registrando la differenza di potenziale tra la tensione dell'elettrodo al solfato di rame e la tensione dell'elemento di acciaio.

Mentre per la misura di corrente, viene acquisita la differenza di potenziale ai capi della resistenza interposta tra l'anodo e il catodo, per poi ricavarne il valore.

La misura della corrente è stata calcolata tramite la formula 3.1

$$I = d \cdot d \cdot p / R \quad (3.1)$$

In figura 3.6 viene riportato lo schema semplificato del sistema con una sola sonda ed in figura 3.7 lo schema del circuito per la misura del potenziale, Ogni sonda di riferimento al solfato di rame viene collegata all'ingresso LOW (L) di un canale di acquisizione, numerati da CH1 a CH9. In corrispondenza dell'ingresso HIGH (H) viene collegato il terminale della barra di acciaio ed inoltre viene assegnato un canale CH12 per la misura del potenziale dell'anodo rispetto alla prima sonda di riferimento

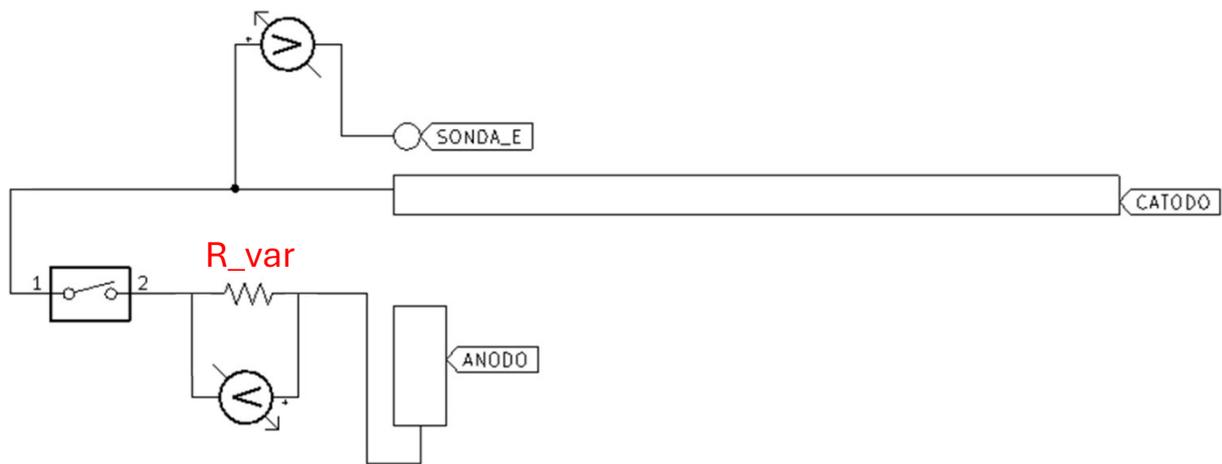


Figura 3.6: schema elettrico semplificato per una singola sonda

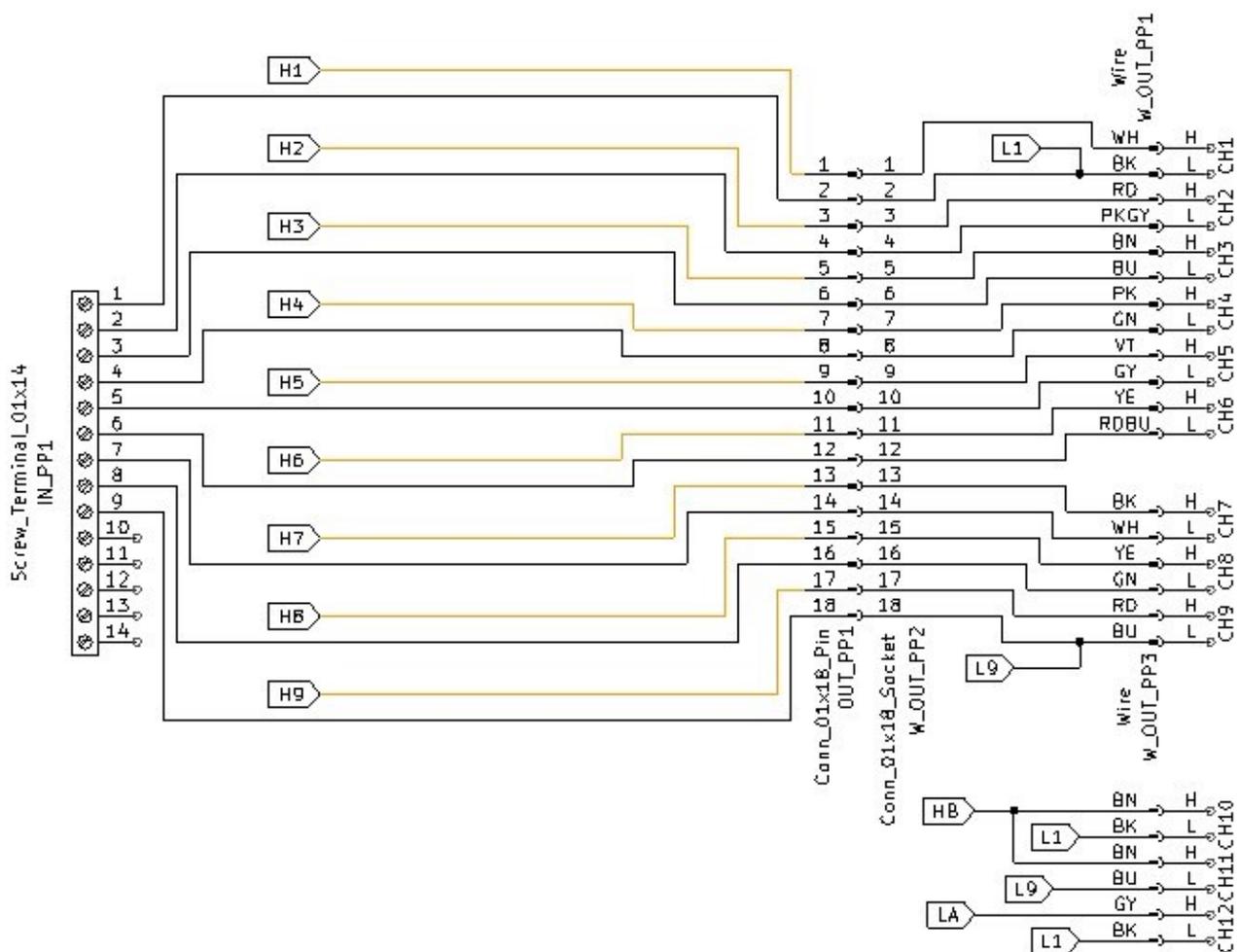


Figura 3.7: Schema elettrico per la misura dei potenziali

3.4 Condizioni di misura

Per simulare un'acqua di mare, si è preparata una soluzione salina, la quale è stata raggiunta mediante diluizione di una soluzione madre satura di sale, con una concentrazione approssimativa di 27 g/L. La soluzione concentrata è stata quindi aggiunta all'interno della vasca in PVC di dimensioni 1.1 x 1.1 x 0.2 m, integrando acqua dalla rete idrica fino a raggiungere un volume finale di 181 L, ovvero un'altezza di 0.15 m, assicurando un ambiente elettrolitico omogeneo per le condizioni sperimentali richieste.

Utilizzando un conduttimetro (figura 3.8) è stata rilevata una conducibilità di 40.6 mS/cm, in linea con il valore atteso.

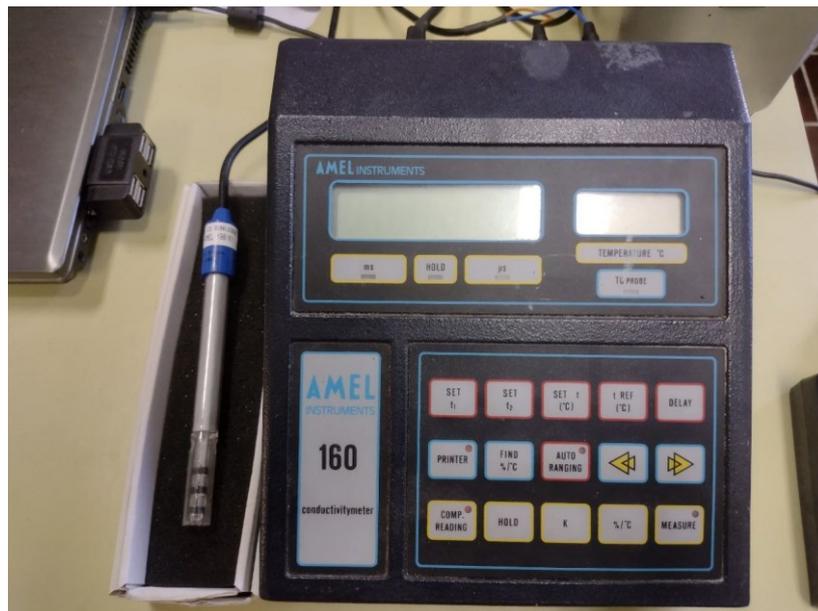


Figura 3.8: Conduttimetro utilizzato per la misura della conducibilità

3.5 Esecuzione delle misure

Al fine di garantire la riproducibilità e l'affidabilità dei risultati sperimentali, ogni prova è stata preceduta da una serie di operazioni standardizzate:

La prima consisteva nel rimuovere dalla superficie dell'elettrodo metallico ogni forma di impurità presente, come ossidi o incrostazioni di calcare. Stesso trattamento è stato adottato per l'anodo sacrificale.

In secondo luogo, si procedeva con la verifica del potenziale delle sonde di solfato di rame (Cu/CuSO_4), attraverso l'utilizzo di un multimetro e un elettrodo di riferimento commerciale al calomelano, con potenziale noto. Veniva posto il multimetro in modalità "DC" (corrente continua) e connettendo il terminale "COM" (terminale negativo) all'elettrodo al calomelano saturo (SCE, $E = 0,241 \text{ V vs SHE}$) mentre l'altro terminale alla sonda di solfato di rame, si ricavava una d.d.p tra i due elettrodi compresa tra $65 \text{ e } 75 \text{ mV} \pm 10 \text{ mV}$ (figura 3.9). I valori registrati sono poi serviti per stabilire un offset di misura per riportare tutti i potenziali rispetto all'elettrodo SCE e per valutare se fosse necessario sostituire o optare per una rigenerazione, nel caso di contaminazione della soluzione interna all'elettrodo.

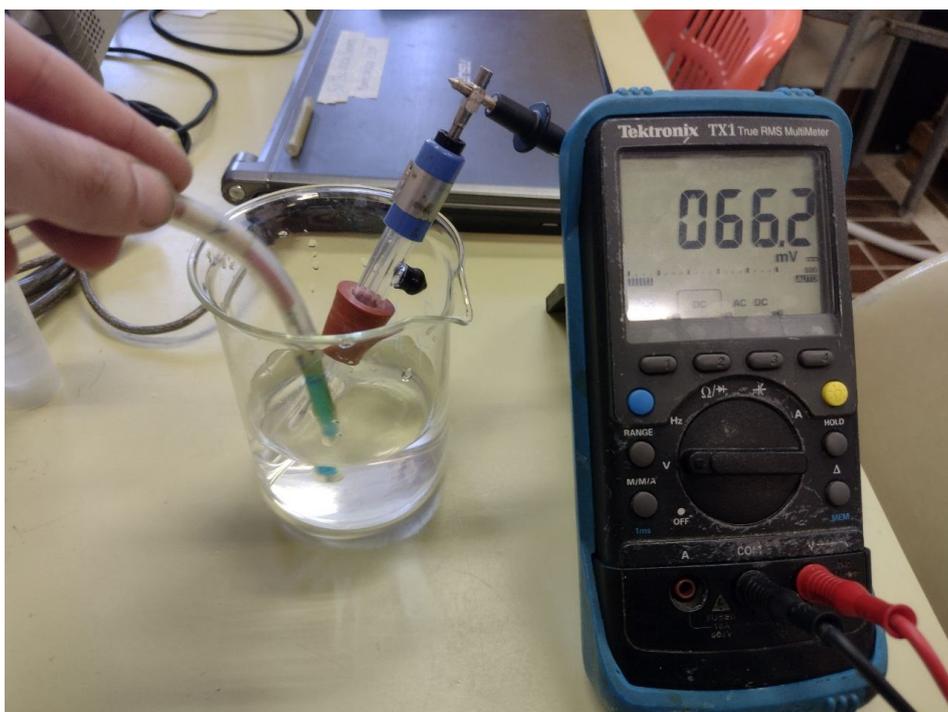


Figura 3.9: Multimetro, elettrodo SCE e d.d.p con sonda (Cu/CuSO_4)

Dopo queste operazioni, le sonde venivano collocate nei rispettivi supporti così come per l'anodo e il catodo, procedendo al monitoraggio ed all'acquisizione dati.

Inizialmente, il sistema anodo-catodo era disaccoppiato e si aspettava una condizione di stabilità del potenziale di libera corrosione, procedendo con acquisizione dati ogni 15 secondi per circa 5-10 minuti. In seguito all'accoppiamento tramite potenziometro, lo strumento veniva impostato per l'acquisizione dei dati ad intervalli di tempo di 15 minuti.

In primo momento l'intervallo di acquisizione dati era impostato su 15 secondi poiché nell'accoppiamento anodo e catodo si osserva un transiente, durante il quale i valori del potenziale variano rapidamente.

In figura 3.10 viene riportato il setup con cui sono state condotte le misure di potenziale lungo la barra d'acciaio.

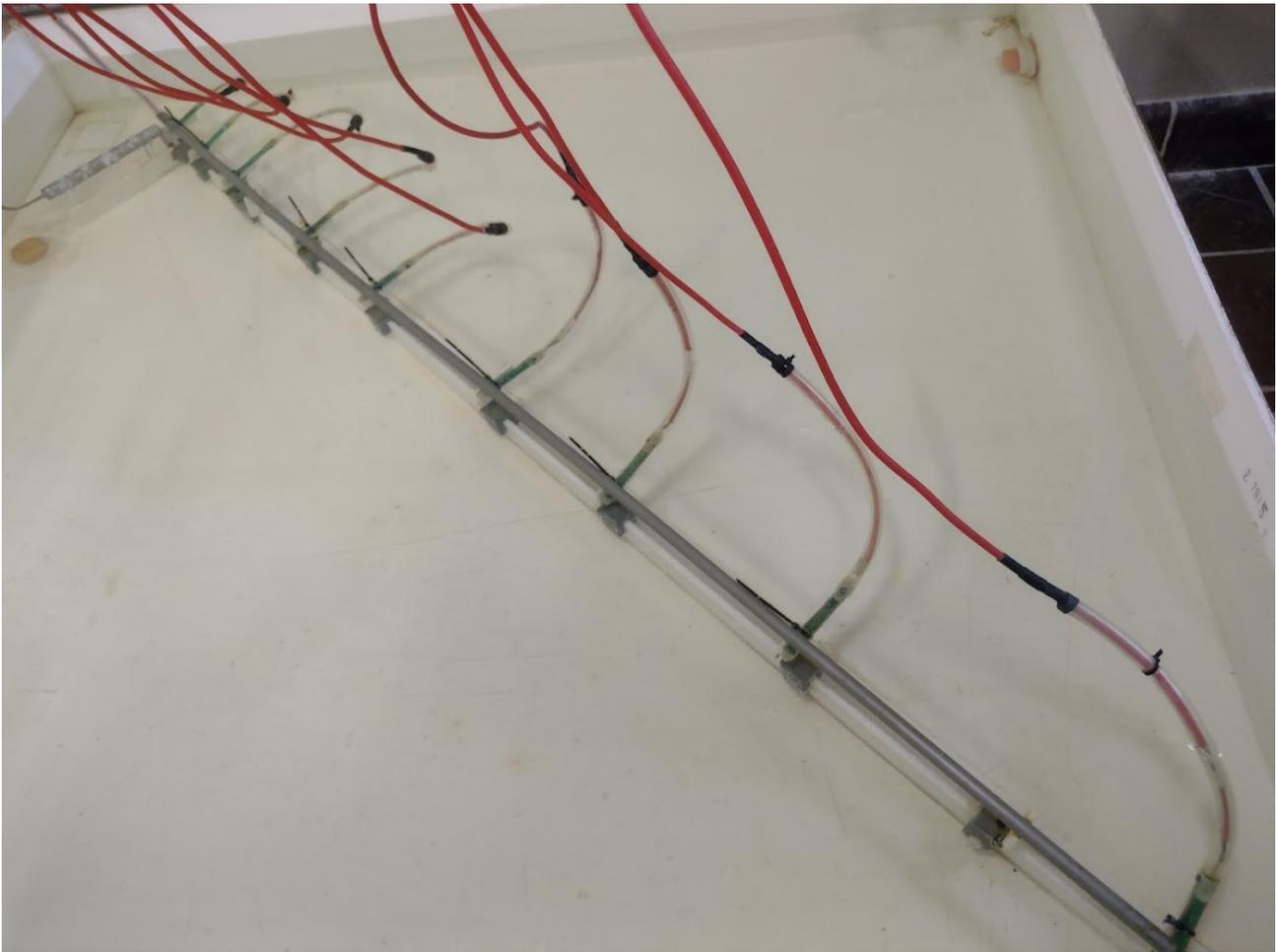


Figura 3.10 Configurazione iniziale per ogni prova con barra, anodo e sonde

3.6 Parametri variati nelle misure

Durante l'esecuzione delle prove, sono stati variati tre parametri: il tipo di anodo (lega di Al o lega di Mg, da qui in poi semplicemente Al e Mg), la conducibilità dell'elettrolita e la resistenza interposta tra anodo e catodo, quest'ultima mediante regolazione del potenziometro.

La fase preliminare delle prove ha previsto due gruppi di misurazioni: uno con anodo in alluminio e uno con anodo in magnesio. Entrambi gli anodi avevano una configurazione cilindrica, lunghezza 0.13 m e con un diametro di 0.02 m.

In merito alla conducibilità, per ogni tipo di anodo sono state eseguite due prove utilizzando un elettrolita simulante acqua di mare (conducibilità 40,6 mS/cm) e un altro costituito da acqua della rete idrica (0,57 mS/cm). Questa

scelta ha consentito di analizzare l'influenza della diversa conducibilità dell'elettrolita sulle condizioni di protezione, potendo valutare l'efficacia della protezione catodica sia in ambiente marino che in condizioni di acqua potabile.

Per quanto riguarda la regolazione della resistenza, è stata stabilita inizialmente una resistenza di riferimento di circa 5 ohm. Tale valore è stato scelto come condizione di partenza, procedendo poi con aumento graduale della resistenza.

Di seguito riportate in tabella 3.11 le condizioni delle prove.

Tabella 3.11: modalità di esecuzione delle prove

<i>Numero Prova</i>	<i>Anodo Utilizzato</i>	<i>Conducibilità Elettrolita</i>	<i>Resistenza Potenziometro</i>
1.	Alluminio	40,6 mS/cm	5 ohm
2.	Alluminio	40,6 mS/cm	43 ohm
3.	Alluminio	0,57 mS/cm	5 ohm
4.	Magnesio	40,6 mS/cm	5 ohm
5.	Magnesio	40,6 mS/cm	43 ohm
6.	Magnesio	0,57 mS/cm	5 ohm

Gli anodi sacrificali utilizzati nelle prove sono riportati in figura 3.12



Figura 3.12: Anodo di alluminio (a sinistra), anodo di magnesio (a destra)

Capitolo 4

Risultati e discussione

4.1 Misure di potenziale con anodo di Alluminio

Sono ora riportati i grafici di potenziale acquisiti con i test eseguiti mediante l'anodo di alluminio.

Inizialmente con l'elettrolita simulante una soluzione salina al 3,5% NaCl e con resistenza in serie da 5 ohm, successivamente portata a 43 ohm. (fig. 4.1, 4.2)

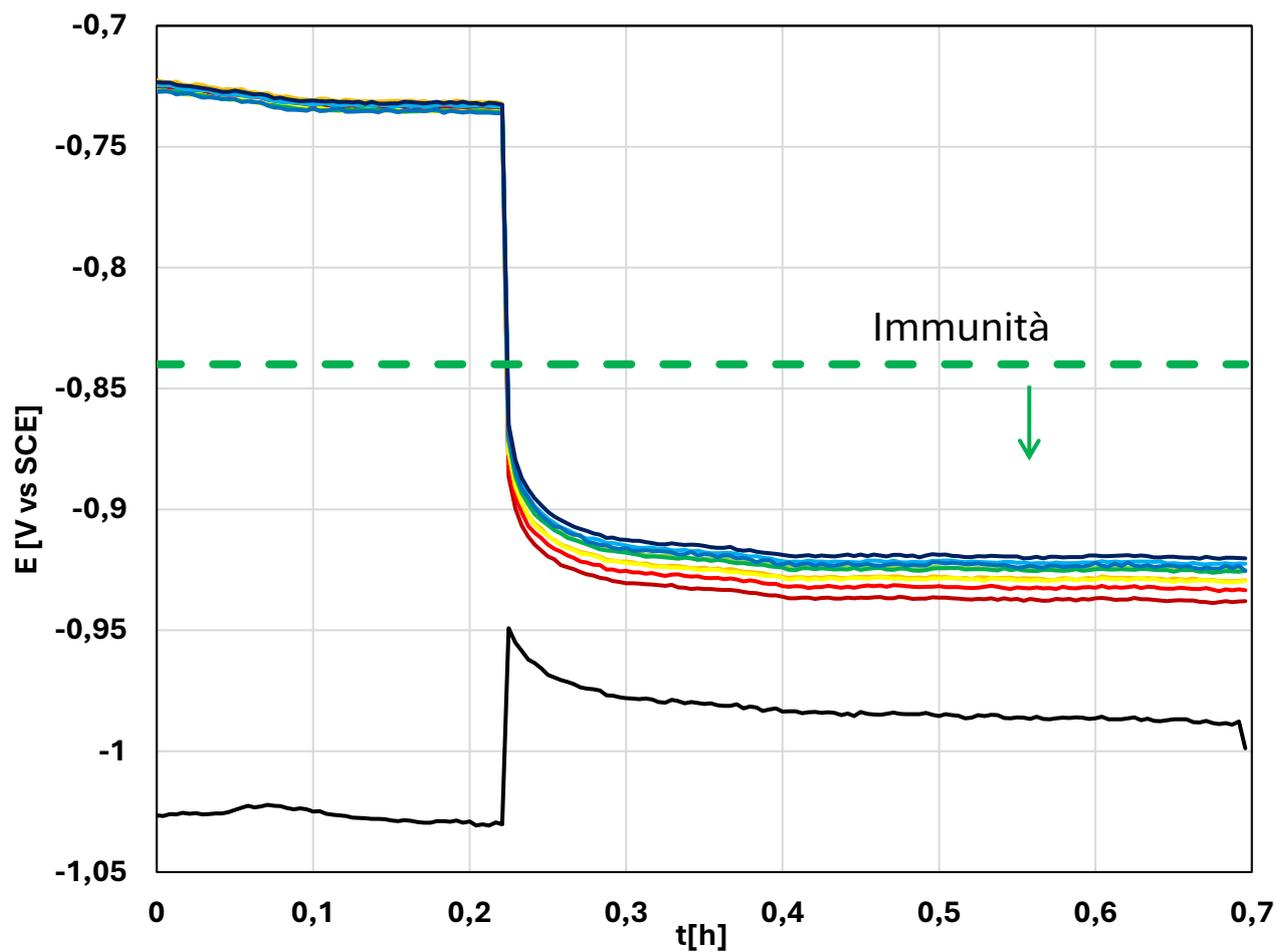


Figura 4.1: Grafico potenziale/tempo con anodo di Al e resistenza 5 ohm sol. concentrata

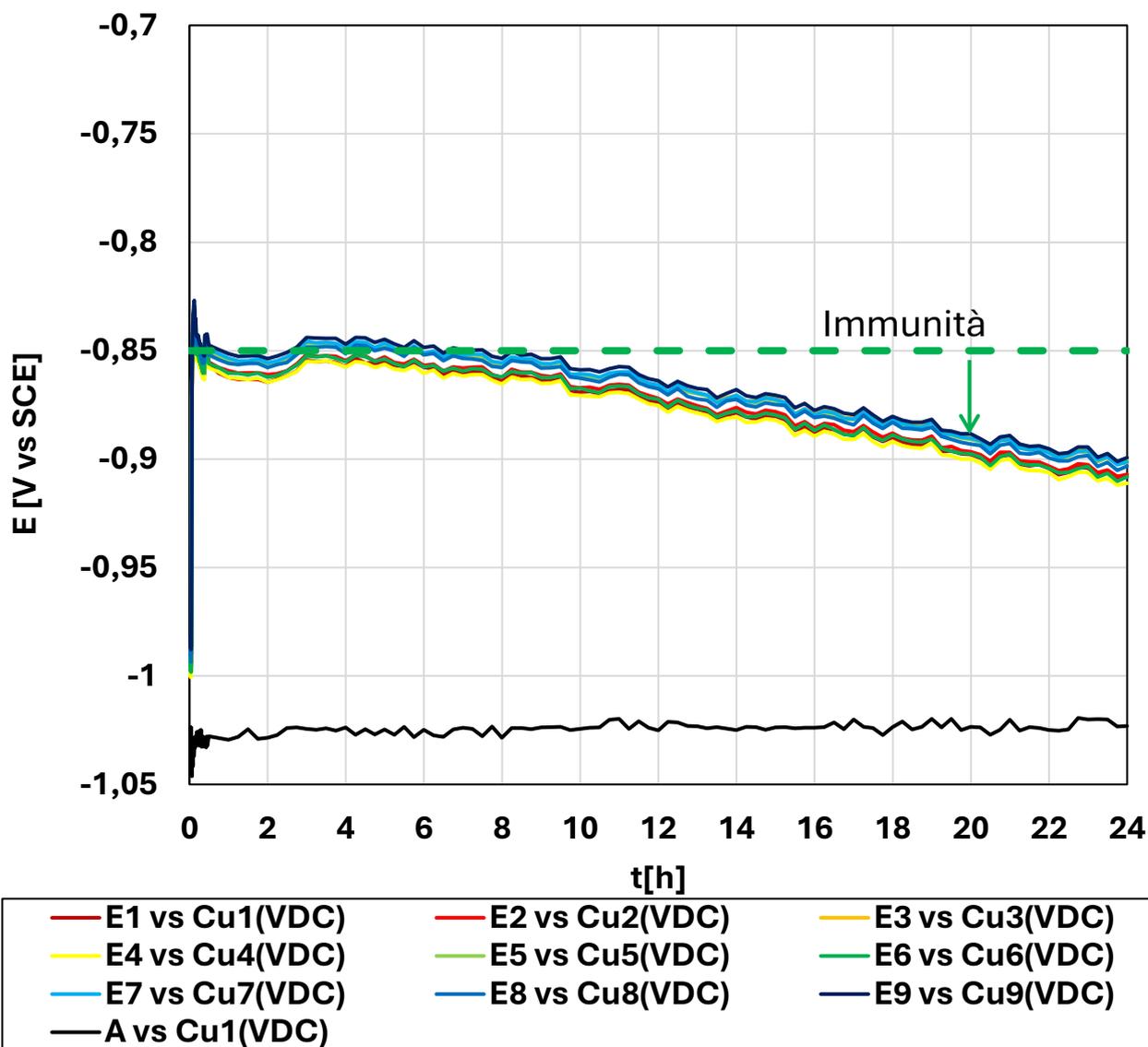


Figura 4.2: Grafico potenziale/tempo con anodo di Al e resistenza 43 ohm sol. concentrata

Nella figura 4.2 si osserva come il valore di potenziale della barra di acciaio cresca verso valori di potenziale più positivi, ciò è dovuto all'incremento della resistenza portata da 5 a 43 ohm.

In seguito, l'anodo di alluminio è stato posto in una soluzione di acqua potabile ed è stata impostata la resistenza a 5 ohm. (fig. 4.3)

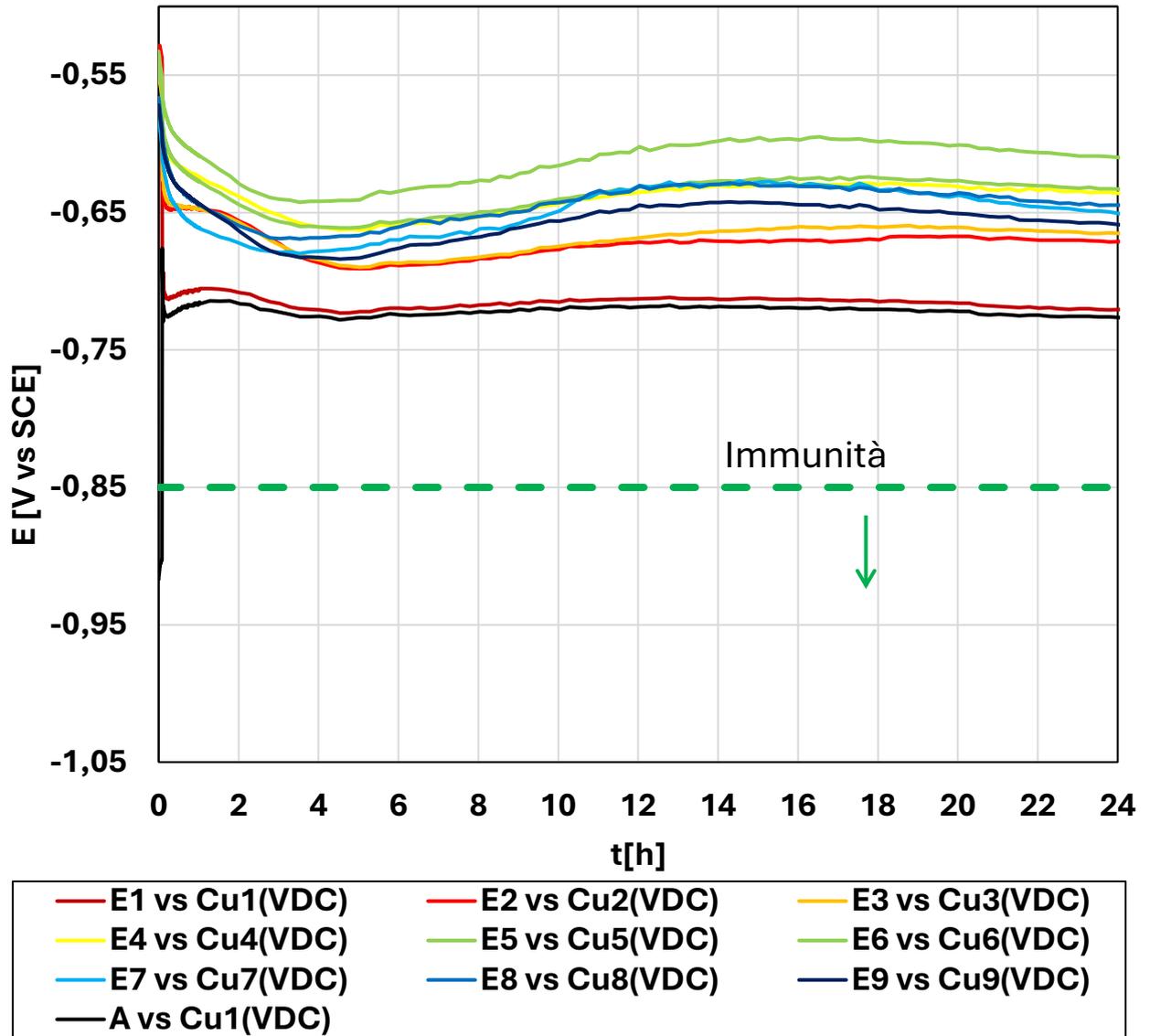


Figura 4.3: Grafico potenziale/tempo con anodo di Al, resistenza 5 ohm, sol. diluita

Dai grafici si può notare come nel momento di accoppiamento tra anodo e catodo, il potenziale della barra di acciaio si sposta verso valori più negativi, ovvero risulta polarizzata catodicamente. Al contrario l'anodo si porta verso potenziali più positivi.

Il potenziale della barra di acciaio, per le misurazioni condotte con la soluzione concentrata è stato portato sotto (fig. 4.1) la zona di immunità per la prova con 5 ohm ed in prossimità (fig. 4.2) dell'immunità a circa -0,85V vs

SCE, per la prova con 43 ohm. Per cui non si è osservato nessun fenomeno di corrosione sulla superficie della barra.

Al contrario, per la prova condotta in soluzione diluita, il potenziale di equilibrio della barra si è portato sopra la zona di immunità (fig. 4.3), potendo osservare la barra in libera corrosione.

La barra di acciaio al termine delle misurazioni in soluzione concentrata presentava un deposito di calcare, che permetteva alla barra di rimanere in protezione. (fig. 4.4)

Mentre in soluzione diluita, la superficie della barra di acciaio si è corrosa completamente. (fig. 4.5)



Figura 4.4: L'immagine mostra la barra, ricoperta dello strato di calcare



Figura 4.5: L'immagine mostra la barra interamente corrosa

Per quanto riguarda l'anodo d'alluminio dopo le prove, anch'esso presentava uno strato di prodotti di corrosione molto probabilmente riconducibili a idrossido di alluminio (fig. 4.6)



Figura 4.6: L'immagine mostra l'anodo di alluminio dopo le misure

Aumentando i valori di resistenza, il potenziale di equilibrio del sistema si colloca a valori meno elettronegativi. In termini pratici, questo significa che si sta riducendo l'efficacia della protezione catodica.

Quando la resistenza aumenta, la corrente tra l'anodo e il catodo si riduce, dovuta alla presenza dell'elemento circuitale passivo che dissipa più energia elettrochimica di quella che fornirebbe l'accoppiamento diretto tra i due elettrodi.

Questo si traduce in un minore flusso di elettroni necessari a mantenere il potenziale in una zona di immunità.

Con un minore afflusso di elettroni, il sistema elettrochimico si stabilizza ad un potenziale più positivo, spostandosi verso la zona di protezione parziale o addirittura verso valori più prossimi al potenziale di libera corrosione (assenza di polarizzazione).

La principale differenza, nei risultati ottenuti nelle due configurazioni è dovuta alla conducibilità dell'elettrolita, la quale in acqua potabile (0,57 mS/cm) è circa 100 volte inferiore alla conducibilità della soluzione concentrata (40,6 mS/cm).

4.2 Misure di corrente con anodo di Alluminio

Vengono riportati i grafici inerenti ai dati di corrente in funzione del tempo, per le prove effettuate con l'anodo di alluminio, illustrate nel paragrafo precedente.

Inizialmente con una soluzione concentrata e con resistenza in serie da 5 ohm, successivamente portata a 43 ohm. (fig. 4.7, 4.8)

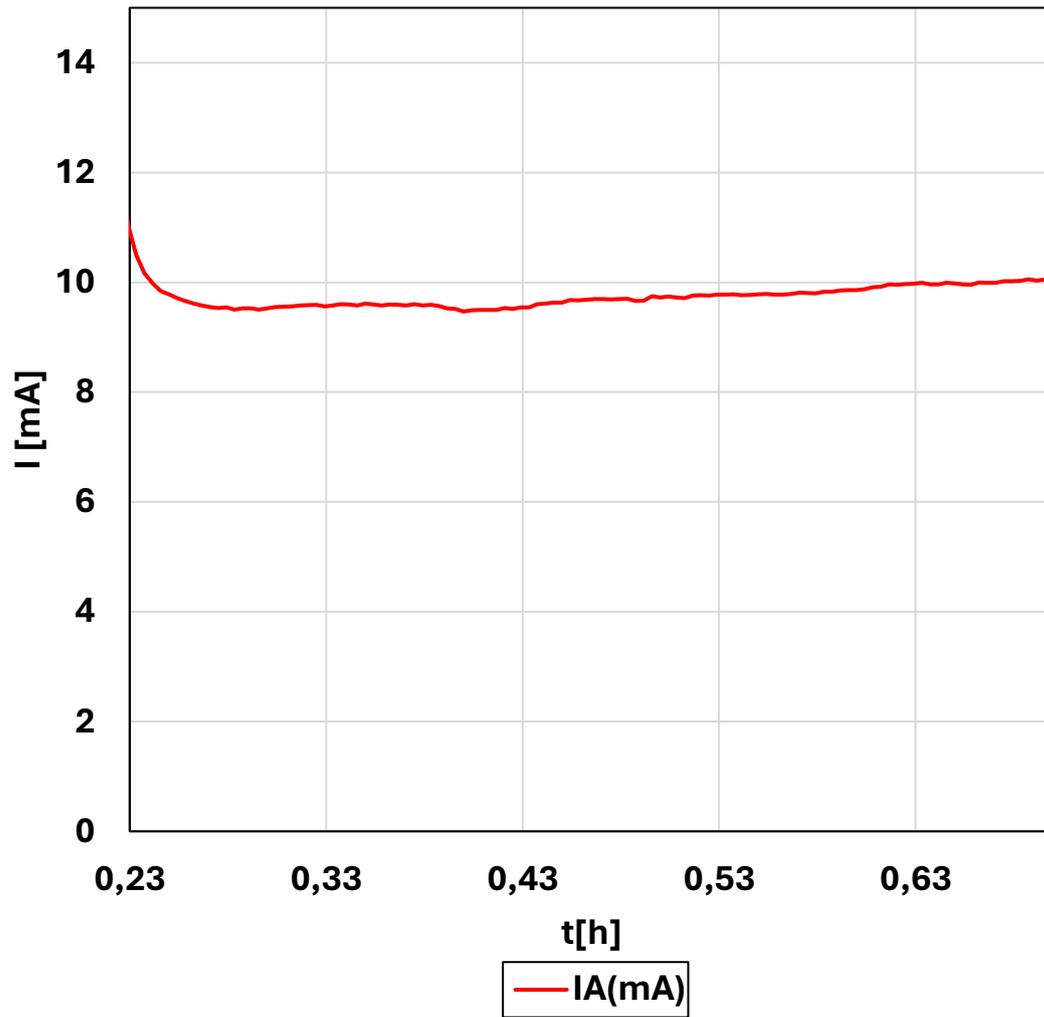


Figura 4.7: Grafico corrente/tempo con anodo di Al, resistenza 5 ohm e sol. concentrata

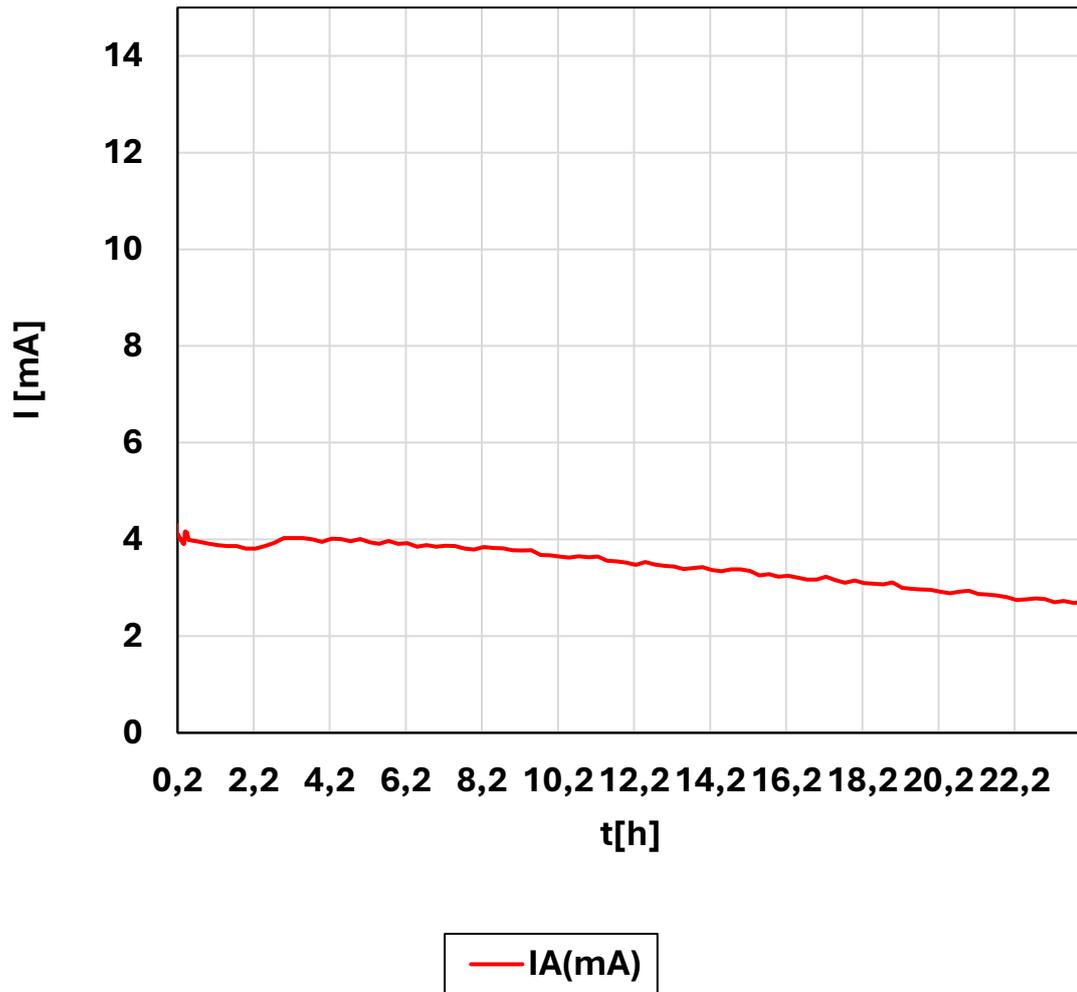


Figura 4.8: Grafico corrente/tempo con anodo di Al, resistenza 43 ohm e sol. concentrata

In seguito, l'anodo di alluminio è stato posto in una soluzione diluita ed è stata impostata la resistenza a 5 ohm. (fig. 4.9)

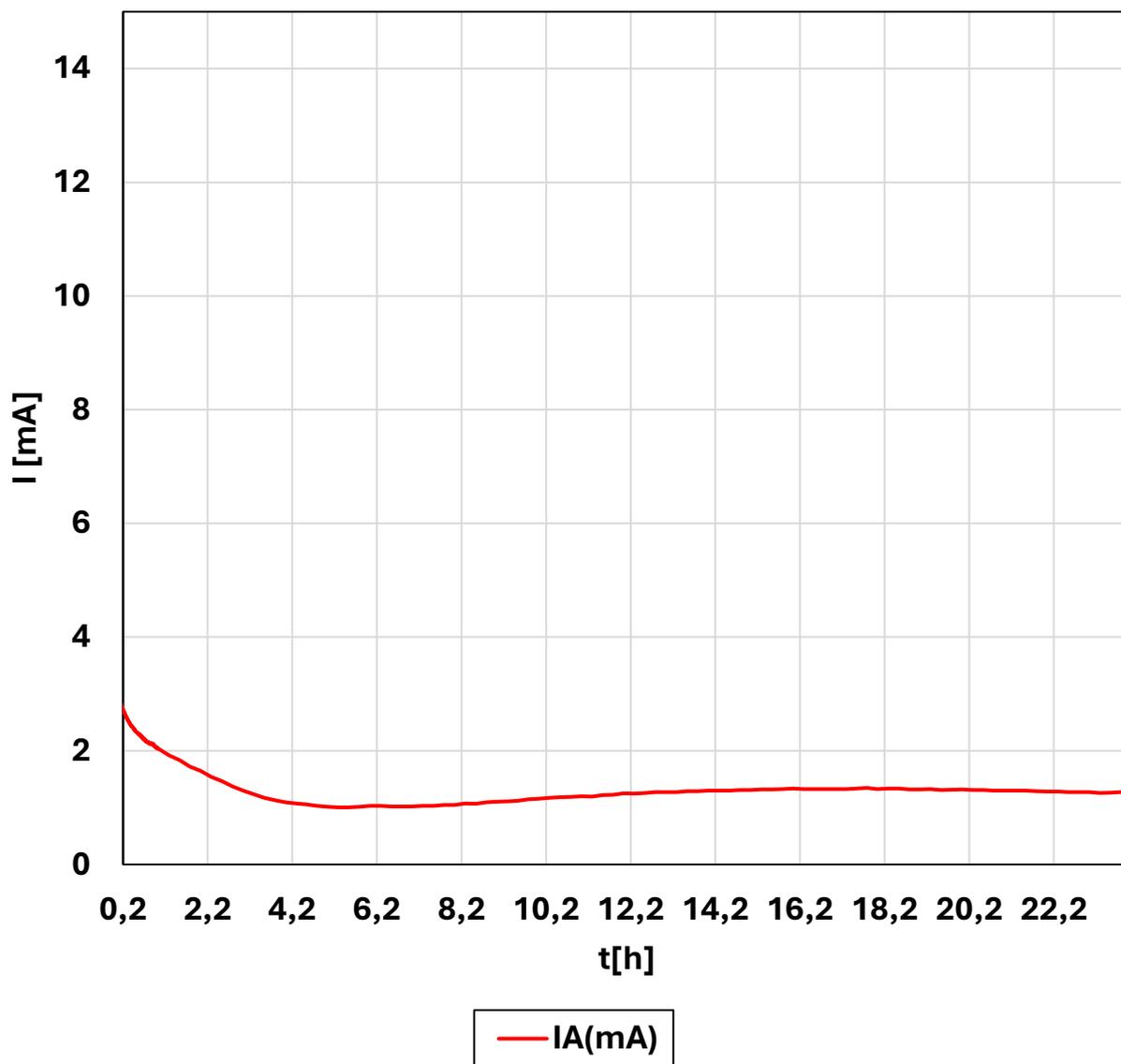


Figura 4.9: Grafico corrente/tempo con anodo di Al, resistenza 5 ohm e sol. diluita

La corrente del sistema rappresenta la corrente totale che scorre tra anodo e catodo. Al momento della chiusura del circuito, ossia all'avvio della protezione catodica, si registra valore iniziale di corrente che diminuisce progressivamente, fino a raggiungere una condizione di stazionarietà. Il valore della corrente diminuisce con il passare del tempo, dovuto alla concomitanza di fattori che limitano lo scambio di corrente catodica, come la formazione del deposito calcareo sulla superficie del metallo.

Si osserva dai grafici della corrente in funzione del tempo, come aumentando la resistenza si registra un valore di corrente minore, dovuto alla natura del componente passivo che limita il flusso di corrente.

4.3 Misure di potenziale con anodo di Magnesio

Anche per l'anodo di magnesio sono riportati i grafici di potenziale, in funzione del tempo. Procedendo nello stesso modo come per le prove con l'anodo di alluminio.

Inizialmente con l'elettrolita simulante una soluzione salina al 3,5% NaCl con una resistenza in serie da 5 ohm, successivamente portata a 43 ohm (fig. 4.10, 4.11).

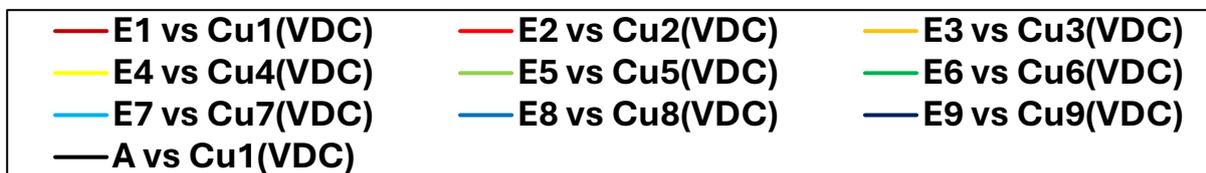
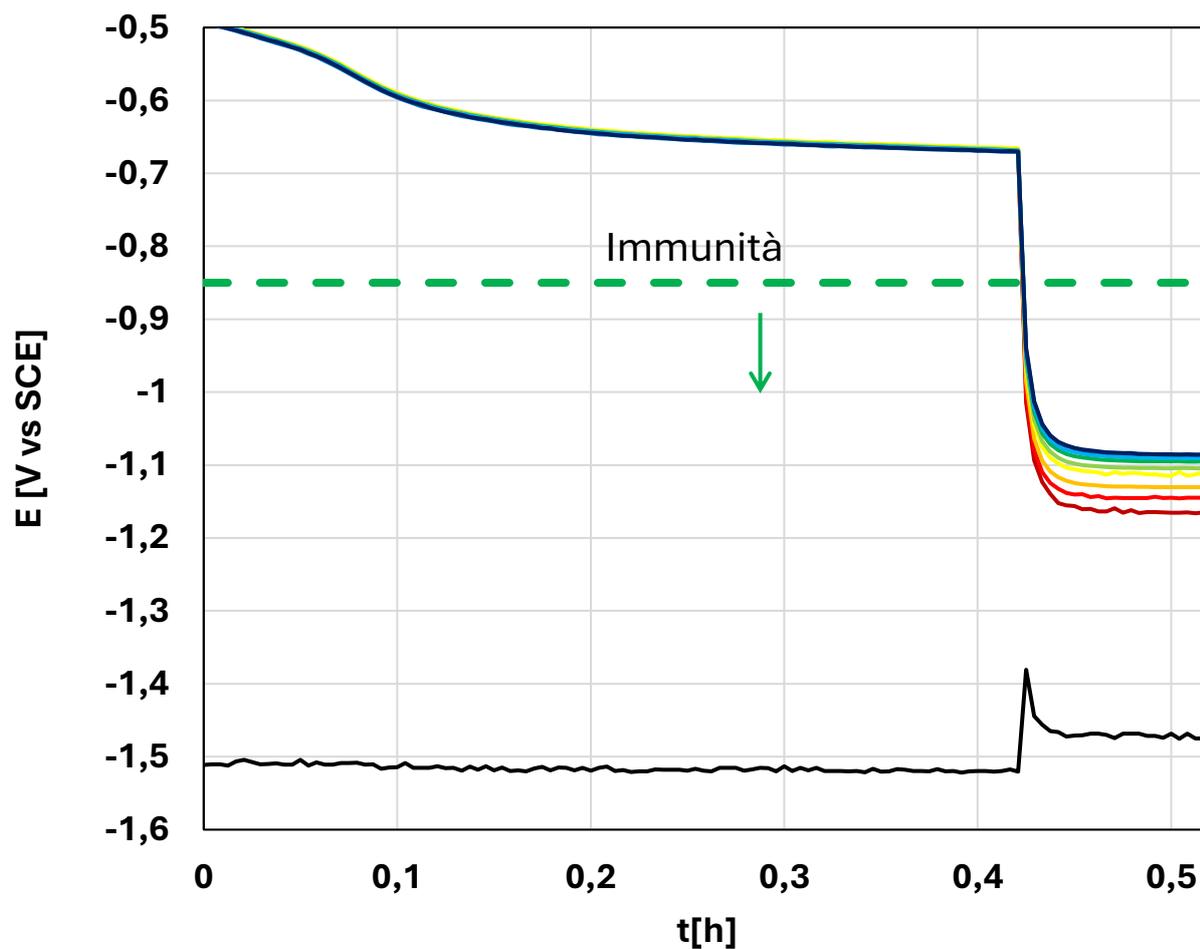


Figura 4.10: Grafico potenziale/tempo con anodo di Mg e resistenza 5 ohm sol. concentrata

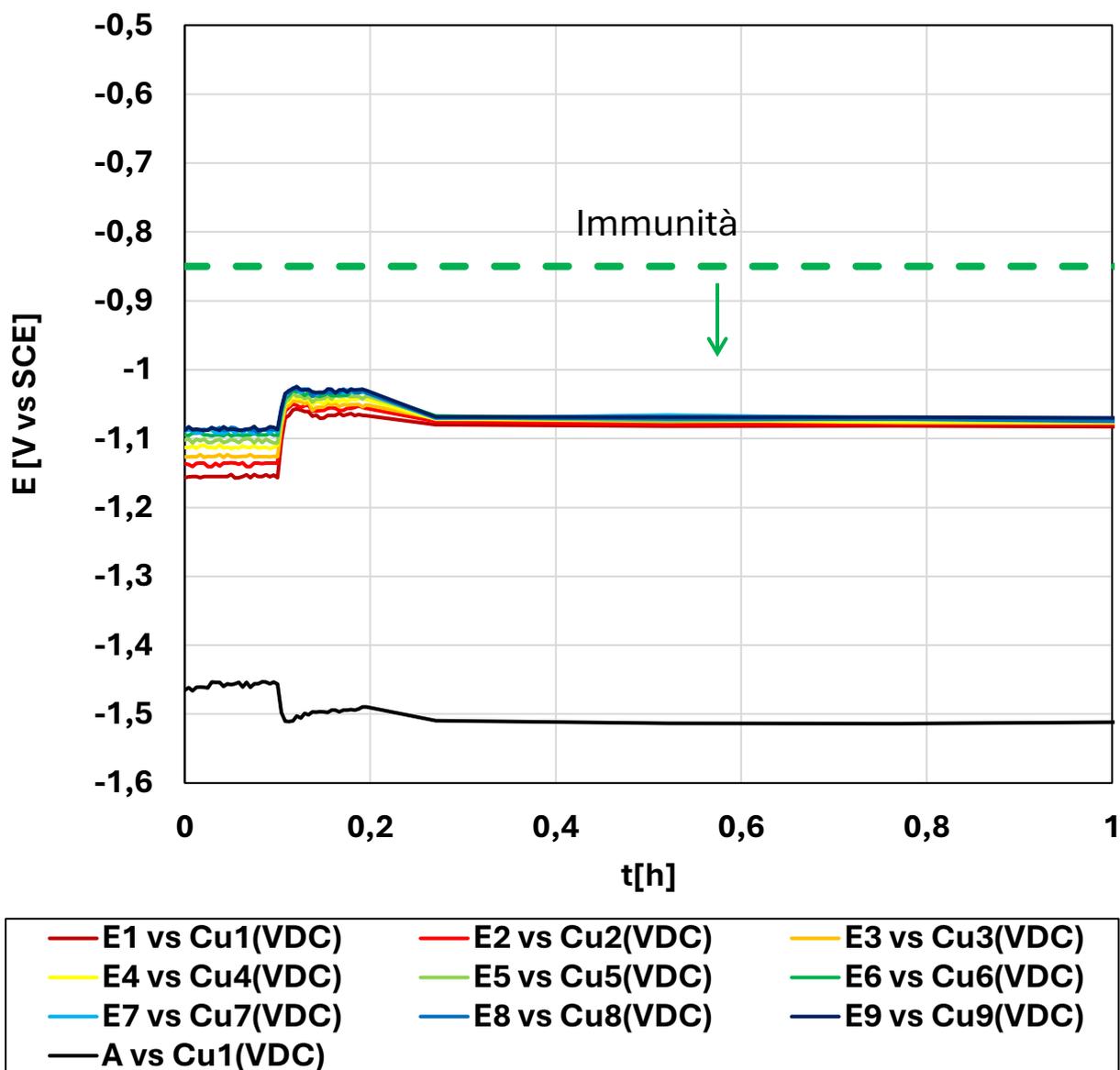


Figura 4.11: Grafico potenziale/tempo con anodo di Mg e resistenza 43 ohm sol. concentrata

Dalla figura 4.11 si osserva la presenza di un gradino dovuto all'aumento della resistenza da 5 a 43 ohm, come effettuato in precedenza con l'anodo di alluminio. L'aumento della resistenza determina una minore polarizzazione catodica, con raggiungimento di potenziali più positivi per la barra di acciaio ed una minore polarizzazione anodica con abbassamento di potenziale per l'anodo

In seguito, con l'anodo di magnesio posto in una soluzione di acqua potabile con una resistenza da 5 ohm. (fig. 4.12)

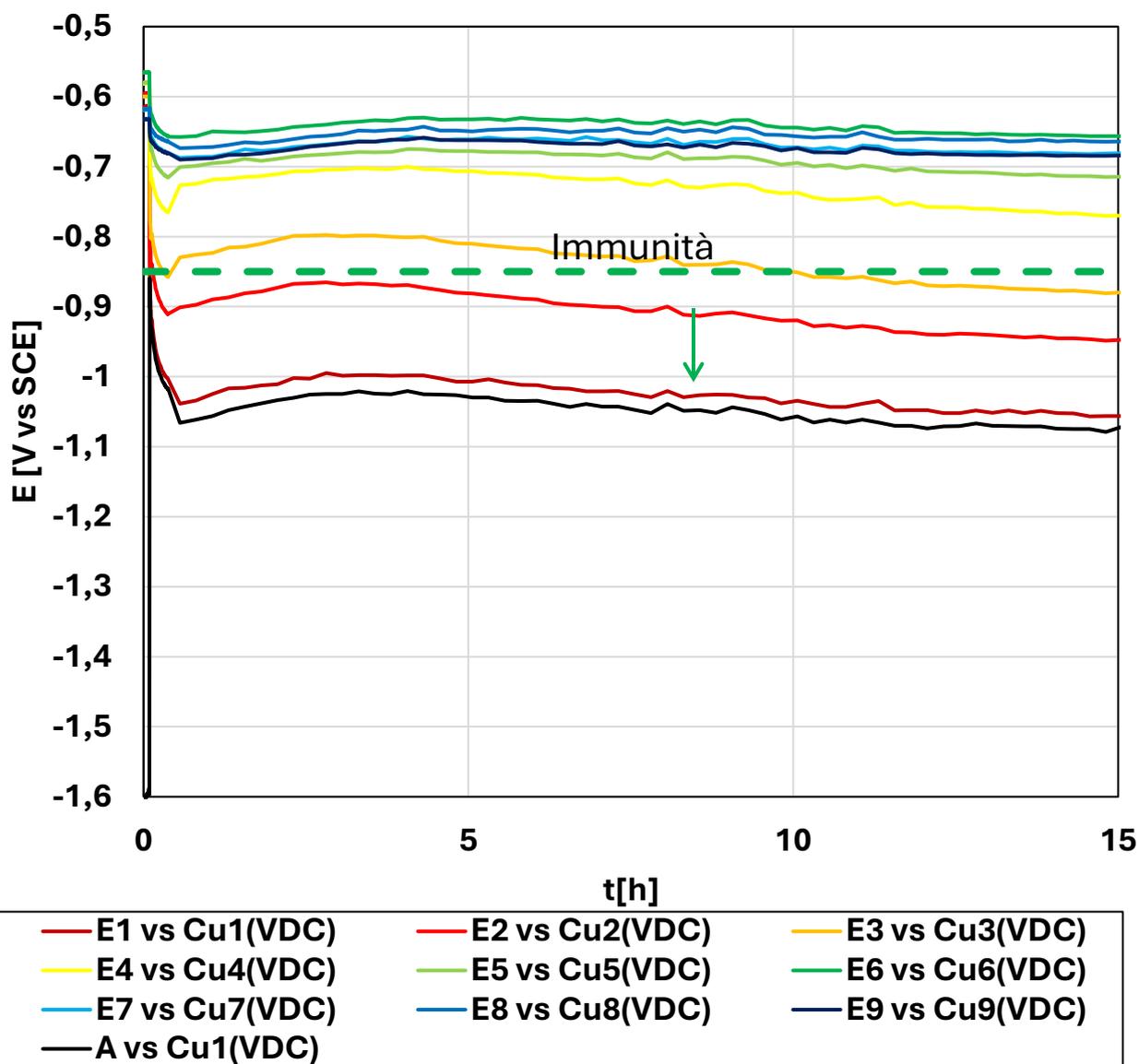


Figura 4.12: Grafico potenziale/tempo con anodo di Mg, resistenza 5 ohm, sol. diluita

Utilizzando l'anodo di magnesio con la soluzione concentrata, la barra risulta protetta e portata al di sotto della zona di immunità (fig. 4.10, 4.11), non osservando corrosione sulla sua superficie. Mentre nella configurazione con la soluzione diluita (fig. 4.12), la barra risulta parzialmente protetta con potenziali che variano dalla zona di immunità, osservabile fino alla terza sonda di

riferimento, collocata a 15 cm dall'anodo, fino alla zona di corrosione libera dalla quarta sonda di riferimento fino alla fine (fig. 4.13).

Al termine delle prove nella soluzione concentrata, sulla superficie della barra di acciaio, la quale si trova al di sotto dell'immunità (fig. 4.10, 4.11), si è formato uno strato calcareo compatto, fenomeno osservato anche nelle prove condotte attraverso l'anodo di alluminio.

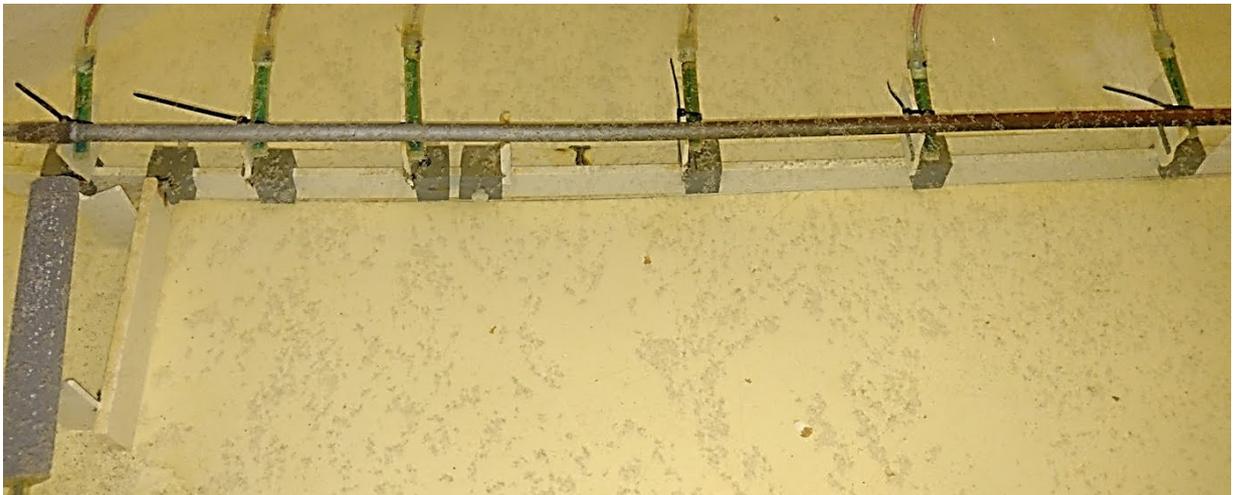


Figura 4.13: L'immagine mostra la barra parzialmente protetta

4.4 Misure di corrente con anodo di Magnesio

Sono ora riportati i grafici relativi ai dati di corrente in funzione del tempo, per le prove effettuate con l'anodo di magnesio, illustrate nel paragrafo **4.3 "Misure di potenziale con anodo di magnesio"**.

Inizialmente con una soluzione concentrata e con resistenza in serie da 5 ohm, successivamente portata a 43 ohm. (fig. 4.14, 4.15)

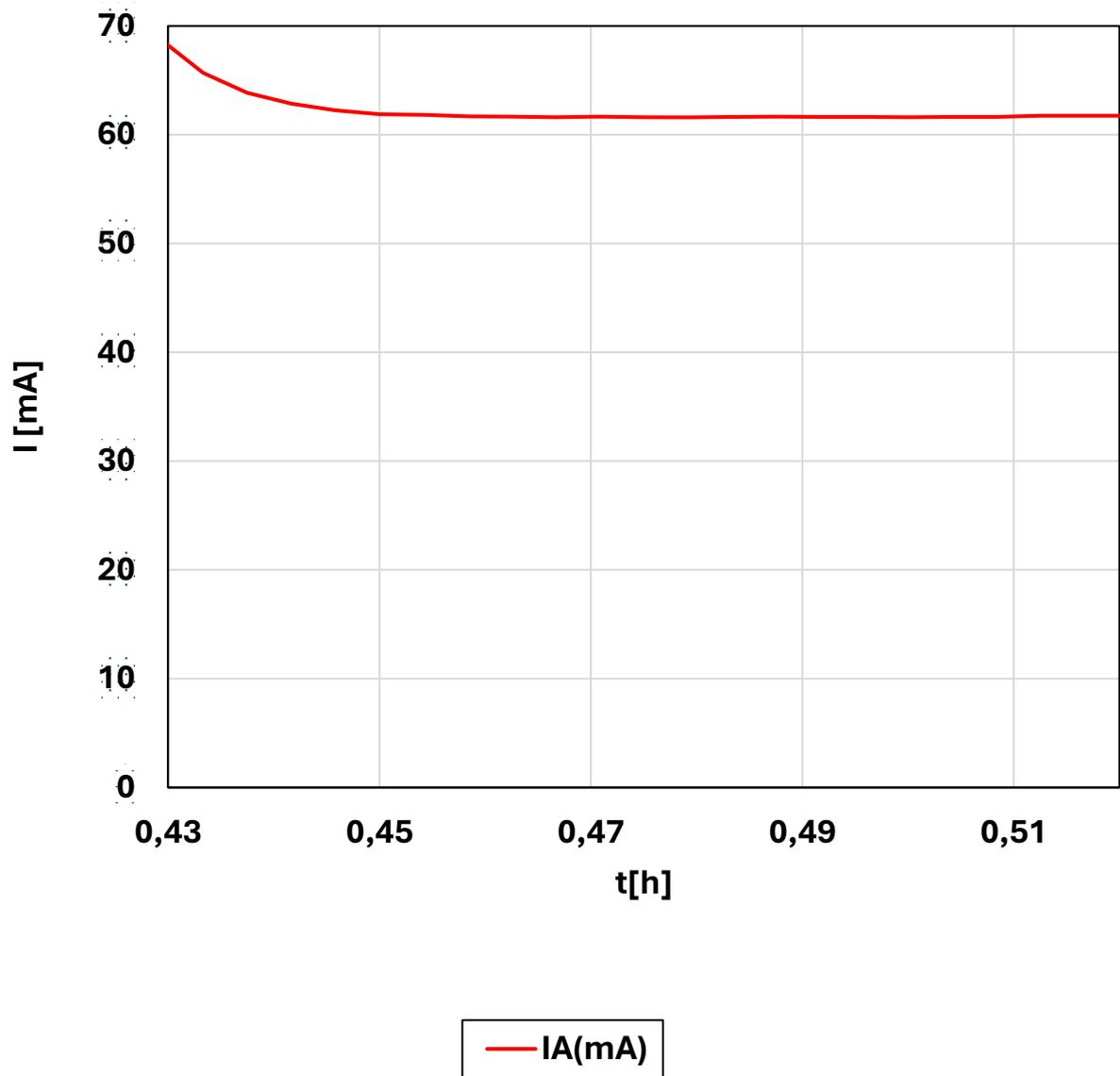


Figura 4.14: Grafico corrente/tempo con anodo di Mg, resistenza 5 ohm e sol. concentrata

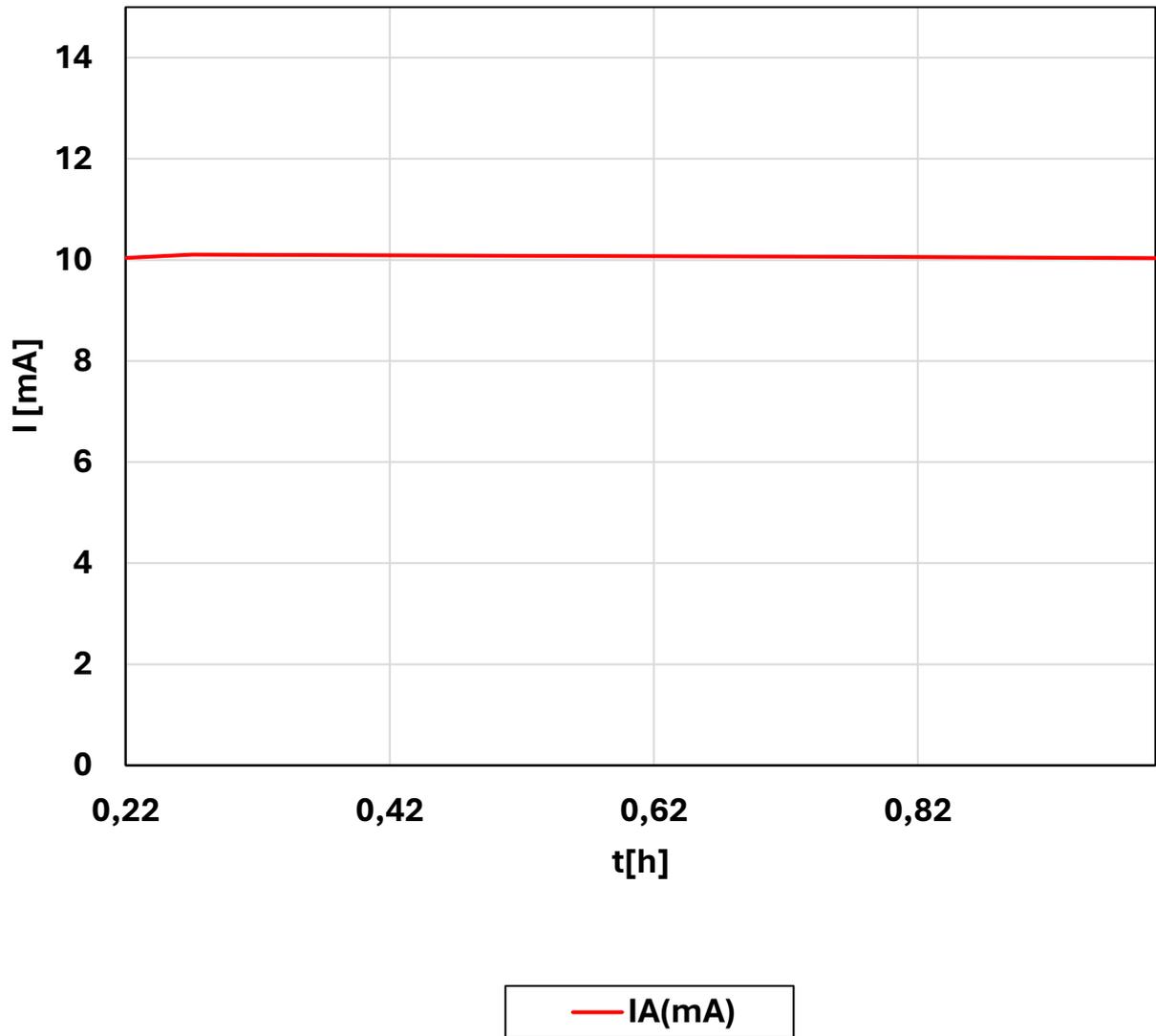


Figura 4.15: Grafico corrente/tempo con anodo di Mg, resistenza 43 ohm e sol. concentrata

In seguito, l'anodo di magnesio è stato posto in una soluzione diluita ed è stata impostata la resistenza a 5 ohm. (fig. 4.16)

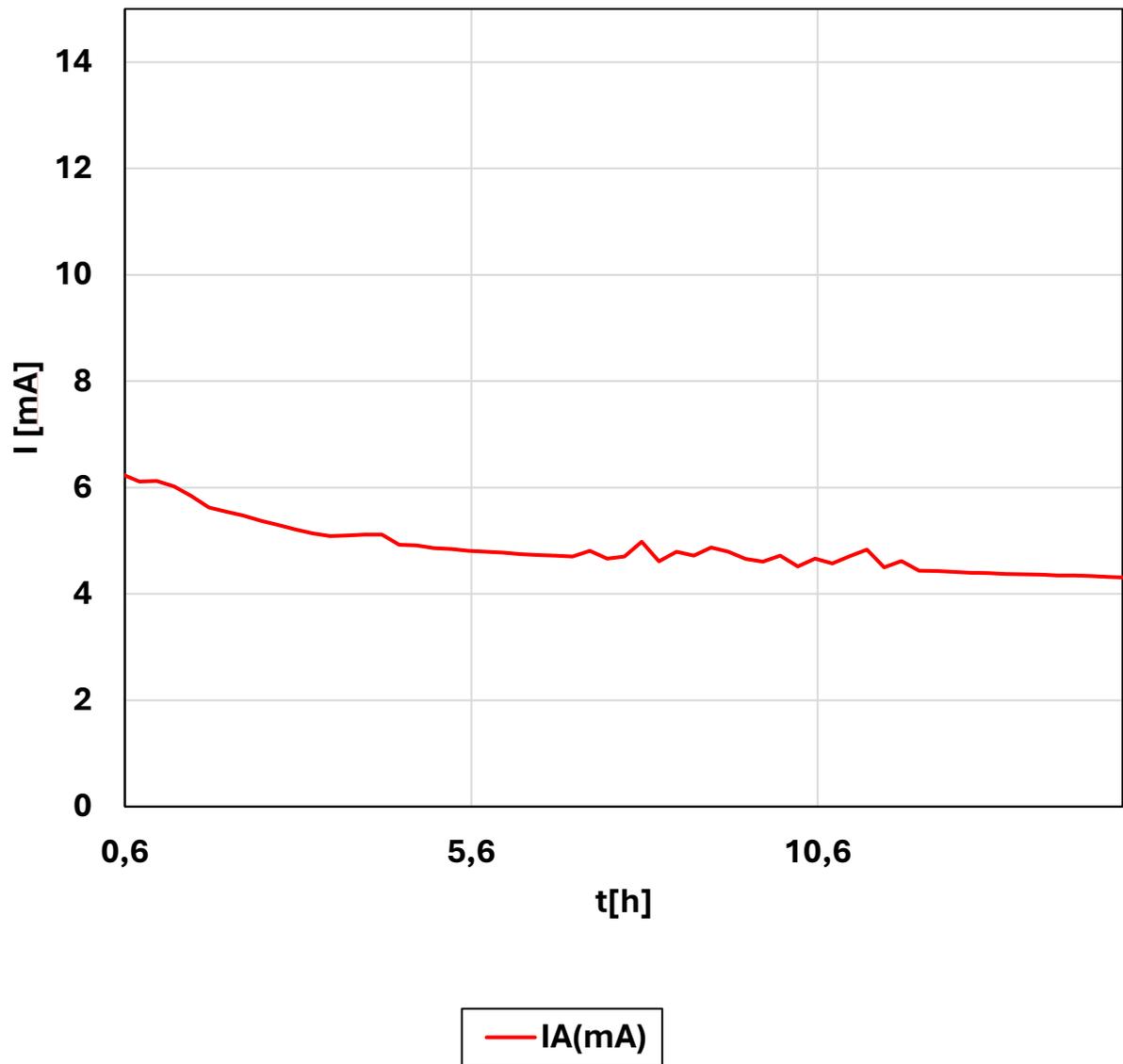


Figura 4.16: Grafico potenziale/tempo con anodo di Mg, resistenza 5 ohm, sol. diluita

Anche per queste prove si osserva un valore decrescente di corrente all'aumentare della resistenza.

Confrontando i precedenti grafici, relativi all'anodo di magnesio, con quelli relativi all'anodo di alluminio, si osserva una corrente del sistema più elevata, dovuta alla maggiore forza elettromotrice generata dal magnesio, portando la barra di acciaio nella zona dello sviluppo d'idrogeno, fenomeno osservato soprattutto nelle prove con soluzione concentrata.

Capitolo 5

Considerazioni conclusive

5.1 Conclusioni

Questo lavoro di tesi è stato condotto con l'obiettivo principale di sviluppare competenze pratiche nell'ambito della corrosione e delle metodologie di protezione catodica dell'acciaio con anodi sacrificali.

Per monitorare il potenziale e la corrente della barra di acciaio protetta catodicamente, è stata utilizzata una stazione di misura realizzata in laboratorio.

Sono state eseguite tre prove con un anodo di alluminio e altrettante con un anodo di magnesio, variando tra una prova e l'altra il valore della conducibilità dell'elettrolita o il valore della resistenza interposta in serie tra anodo e catodo.

Per le prove condotte con l'elettrolita simulante acqua di mare, sia per l'anodo di alluminio che per quello di magnesio, la barra di acciaio risultava protetta catodicamente. Mentre per le prove in acqua potabile, utilizzando l'anodo di alluminio, si è osservata la completa corrosione della barra di acciaio a causa della scarsa conducibilità dell'elettrolita. Con l'anodo di magnesio, a parità di condizioni, la corrosione è stata osservata nella parte finale, precisamente dalla quarta alla nona sonda, esattamente da 30 a 120 cm dall'anodo, mentre fino alla terza sonda, collocata a 15 cm dall'anodo, la barra risultava protetta.

Con l'impiego dell'anodo di magnesio, si è ottenuta una polarizzazione verso potenziali inferiori, con potenziale sviluppo di idrogeno, al di sotto di -1 V vs

SCE. La generazione di idrogeno se non monitorata, può favorire fenomeni di fragilità strutturale, soprattutto per acciai altoresistenziali. L'anodo di magnesio può generare pertanto una sovraprotezione con conseguente danneggiamento del componente metallico sottoposto a protezione catodica con questo anodo.

Aumentando la resistenza interposta tra l'anodo e catodo, si è visto come il valore della corrente di circuito diminuisca da una prova all'altra, portando la barra di acciaio verso potenziali meno negativi. Infatti, aumentando il valore della resistenza si ha un minor flusso di corrente, il quale si traduce in una minor efficacia della protezione catodica. Con la variazione dell'elettrolita, si è osservato l'effetto della conducibilità sul flusso di corrente anodica, al fine di valutare diversi scenari di protezione.

Dalle prove condotte sono stati riscontrati alcuni fenomeni che hanno influenzato quanto osservato sperimentalmente: tra questi, in frequenza maggiore, l'inquinamento delle sonde di misura, dovuto all'interazione tra la soluzione salina e l'elettrolita all'interno delle sonde; la formazione di calcare sulla barra ha limitato la diffusione dell'ossigeno verso la superficie metallica con conseguente riduzione della corrente limite.

Bibliografia

[1] Luís Carlos Matos, José Inácio Martins. Analysis of an Educational Cathodic Protection System with a Single Drainage Point: Modeling and Experimental Validation in Aqueous Medium, Materials, 2018.

[2] Paolo Giacchetta. Studio della protezione catodica dell'acciaio mediante anodi sacrificali in acqua simulante acqua di mare[3] Dispense del corso di "Corrosione e protezione dei materiali", tenuto dal Prof. T. Bellezze dell'Università Politecnica delle Marche.