

POLITECNICO di MILANO

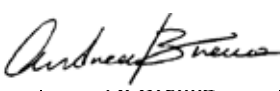
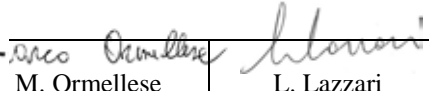


DIPARTIMENTO di CHIMICA, MATERIALI e INGEGNERIA CHIMICA "G. NATTA"

PoliLaPP – Laboratorio di Corrosione dei Materiali "Pietro Pedeferrì"

Interferenza da corrente alternata sulle strutture in protezione catodica

Associazione APCE

R0	ISSUE				
Rev.	Description	Prepared	Verified	Approved	Date
			M. Ormellese	L. Lazzari	21/12/2012

File: 12-05 APCE - ricerca AC.doc

Sede Leonardo

Piazza L. Da Vinci, 32 – 20133 Milano
Tel. ++39-02 2399.3200
Fax ++39-02 2399.3209

Cod. fisc. 80057930150
Partita IVA 04376620151
Sito web: www.chem.polimi.it

Sede Mancinelli

Via Mancinelli, 7 – 20131 Milano
Tel. ++39-02 2399.3100
Fax ++39-02 2399.3180



INDICE

1	Introduzione	3
2	Corrosione da corrente alternata	4
3	Diagramma del rischio di corrosione da corrente alternata	6
4	Meccanismo di corrosione a due fasi	7
4.1	Fase 1: Rottura del film di passività	7
4.2	Fase 2: Corrosione ad alto pH.....	8
5	Bibliografia	9



1 Introduzione

Il presente rapporto riassume i risultati delle prove di laboratorio effettuate nell’ambito della ricerca finanziata da APCE relativa allo studio del meccanismo di corrosione da corrente alternata.

È noto che la corrente alternata (CA) può causare corrosione delle strutture metalliche, come ad esempio le tubazioni per il trasporto di idrocarburi, anche se correttamente protette dalla corrosione da un sistema di protezione catodica (PC) e da un rivestimento isolante.

Nonostante il problema della corrosione da interferenza da correnti vaganti di tipo alternato sia noto da decenni, il meccanismo con cui la corrosione si manifesta è ancora oggetto di studio.

Ad oggi sono state avanzate alcune ipotesi su cui non è stato trovato comune accordo.

Nel presente rapporto si discute una proposta di modello di corrosione da CA in condizioni di PC. Il modello ipotizzato è costituito da due stadi:

- inizialmente la CA provocherebbe la rottura del film di passività che si forma sull’acciaio al carbonio in PC (Fase 1)
- successivamente, la corrosione avverrebbe a causa dell’alto pH (prossimo a 14) che elevate densità di corrente di protezione creano in prossimità della superficie del metallo da proteggere (Fase 2).



2 Corrosione da corrente alternata

Le strutture metalliche interrate, come ad esempio le tubazioni d'acciaio per il trasporto di idrocarburi, sono di norma protette dalla corrosione da un sistema di PC e da un rivestimento isolante che permette di limitare la superficie metallica da proteggere alle sole zone esposte al terreno, come i difetti o le zone danneggiate del rivestimento.

L'interferenza da CA può causare corrosione delle strutture metalliche, anche se correttamente provviste dei suddetti sistemi di protezione. L'interferenza si stabilisce tra la tubazione metallica e una sorgente d'interferenza con un meccanismo di conduzione o induzione elettromagnetica.

Le tipiche fonti d'interferenza sono le linee dell'alta tensione e le linee ferroviarie alta velocità/alta capacità elettrificate a 50 Hz di frequenza. Mentre nel primo caso l'interferenza è permanente nel tempo, nel secondo si parla di interferenza non stazionaria, generata solamente al momento al passaggio del treno.

I problemi sono più accentuati in presenza di rivestimenti altamente isolanti perché la densità di corrente che si scambia localmente in corrispondenza dei difetti o delle porosità del rivestimento può essere molto elevata. Occorre precisare che la corrosione avviene generalmente in presenza di densità di CA molto maggiori di quelle considerate pericolose parlando di corrente continua. Per esempio, la specifica tecnica CEN/TS 15280:2006 [1] riporta che una struttura metallica è da considerarsi protetta dalla corrosione se la densità di CA è inferiore a 30 A/m^2 . A questo proposito, la suddetta specifica riporta che non solo il valore di densità di CA deve essere monitorato e mantenuto sotto i valori soglia: occorre infatti considerare anche la tensione alternata remota indotta sulla tubazione (considerata il parametro di maggior importanza), il livello di protezione catodica, la composizione chimica e la resistività del terreno circostante l'area corrosa.

Per ognuno di questi parametri sono forniti dei valori soglia, dettati più dall'esperienza ingegneristica che dalla accurata conoscenza del fenomeno. Peraltro, non si nascondono perplessità riguardo l'influenza di alcuni fattori riportati dalla specifica sul fenomeno corrosivo, con particolare riferimento alla composizione chimica dell'elettrolita e alla misura della tensione remota indotta sulla tubazione, come ampiamente discusso in [2].



Il tema della corrosione da CA è stato affrontato ad ampio spettro nell’ultimo decennio all’interno del gruppo PoliLaPP del Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica del Politecnico di Milano nell’ambito di programmi di ricerca sia ministeriali sia finanziati da aziende esterne, partendo dallo studio degli effetti della CA sul comportamento elettrochimico dei metalli (effetto sul potenziale e sulla velocità di corrosione e sulle sovratensioni elettrodiche) fino al più recente approfondimento del meccanismo di corrosione che, anche a scopi pratici, desta maggior interesse.

Non da ultimo anche il contributo di APCE ha permesso sia di eseguire prove di laboratorio che di partecipare in ambito Europea a meeting di discussione delle normative relative agli effetti della CA sulle strutture interrate in PC.

3 Diagramma del rischio di corrosione da corrente alternata

La comprensione del meccanismo di corrosione proposto necessita di considerazioni preliminari riguardo le condizioni di maggior rischio in presenza di interferenza da CA su una tubazione protetta catodicamente. Prove sperimentali di laboratorio di tipo elettrochimico su provini di acciaio al carbonio in ambiente simulante terreno hanno portato a individuare il così detto diagramma del rischio di corrosione da CA, di tipo empirico, che riporta il potenziale al netto delle cadute ohmiche (E_{OFF}) del metallo rispetto il rapporto tra le densità di corrente alternata e di protezione (i_{CA}/i_{PROT}), parametro adimensionale indipendente dalla superficie di metallo interferita (Figura 1). In assenza di CA, la corrosione non avviene: il metallo è protetto dalla corrente di protezione. Il diagramma mostra che le condizioni più gravose (velocità di corrosione superiore a 0.01 mm/anno) si riscontrano per potenziali inferiori a -1.1 V CSE (condizioni dette di sovraprotezione catodica). In presenza di CA non sono importanti solamente le condizioni di interferenza (definite ad esempio dalla densità di CA) ma anche quelle di PC, espresse dal potenziale e dalla densità di corrente di protezione. Sorprendentemente, le condizioni di sovraprotezione sono le più pericolose: in presenza di CA, la protezione dalla corrosione non è raggiunta rafforzando le condizioni di protezione (aumentando la corrente continua di protezione) ma, al contrario, il rischio di corrosione aumenta all'aumentare della corrente erogata.

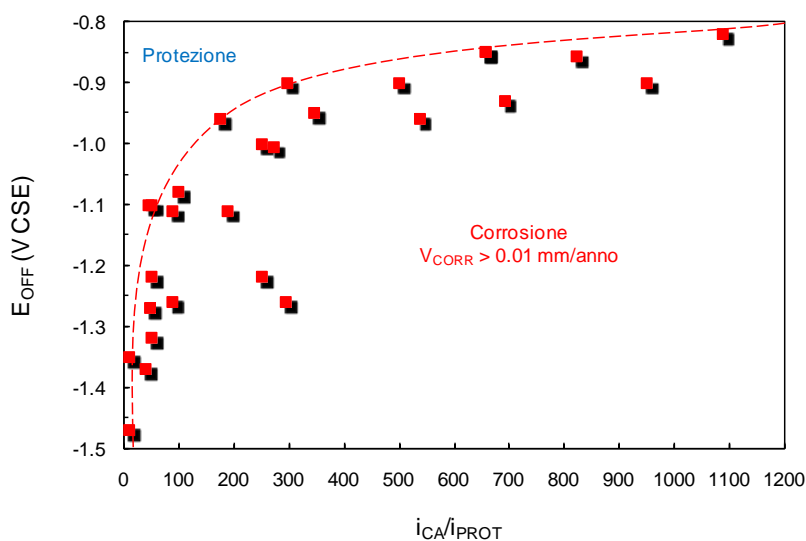


Figura 1 – Diagramma del rischio di corrosione da CA



4 Meccanismo di corrosione a due fasi

Il modello di corrosione ipotizzato consiste in due fasi:

- Fase 1: rottura localizzata da parte della CA del film di passività che si forma in protezione catodica sulla superficie dell'acciaio;
- Fase 2: corrosione dell'acciaio in presenza di elevati valori di pH (prossimi a 14) all'interfaccia tra metallo ed elettrolita.

4.1 Fase 1: Rottura del film di passività

L'evoluzione delle reazioni che avvengono sul metallo in protezione catodica (riduzione di ossigeno e sviluppo di idrogeno) crea un aumento locale di pH del terreno a contatto con il metallo che permette la formazione di un film di ossidi di passività sull'acciaio di spessore nanometrico. Il film d'ossido fornisce protezione dalla corrosione ma può essere rotto localmente dalla corrente alternata. Prove su materiali a comportamento attivo-passivo (ad esempio su acciai inossidabili) hanno mostrato che la CA ha un effetto deleterio sulla resistenza a corrosione del film di passività, causandone un indebolimento e la rottura localizzata al di sopra di un valore soglia, che dipende dalla robustezza e dalle caratteristiche del film stesso. In particolare, è ipotizzato che la rottura del film avvenga a causa di sforzi interni al film indotti dal segnale elettrico alternato, secondo un meccanismo di elettrostrizione, cioè la deformazione dell'ossido dovuta alla presenza di un campo elettrico che causa la polarizzazione dell'ossido stesso. Se questo è soggetto a vincoli (all'interfaccia ossido-metallo per esempio), la deformazione produce sforzi interni che dipendono dalle proprietà dielettriche del film e dal suo spessore. Tali sforzi, se superiori alla resistenza del film, causano la rottura dell'ossido. Il campo elettrico che causa la rottura del film a causa di sforzi di elettrostrizione è dell'ordine di 10⁶-10⁷ V/cm [3, 4]. Al lettore può risultare più chiaro considerare l'ossido (con la dovuta consapevolezza di approssimazione) un condensatore a facce piane e parallele il cui isolante interno giunge a rottura al di sopra di una tensione limite, detta tensione di breakdown. Questi concetti, pur essendo già noti in ambito scientifico [4], trovano spazio per la prima volta nella comprensione del meccanismo di corrosione da CA.



4.2 Fase 2: Corrosione ad alto pH

La rottura del film di passività formato sull'acciaio in protezione catodica lascia esposto il metallo sottostante alla soluzione a contatto con il metallo il cui pH dipende, come discusso in precedenza, dal procedere delle reazioni catodiche che aumentano (almeno localmente) l'alcalinità. La corrosione dell'acciaio sottostante può avvenire solo se il pH dell'elettrolita a contatto con il metallo è elevato (prossimo a 14), secondo un meccanismo di tipo chimico, indipendente cioè dal potenziale assunto dal metallo. Un'alcalinità così spinta può essere raggiunta solo in presenza di elevate densità di corrente di protezione catodica (dell'ordine di 10 A/m²) che corrispondono a condizioni di sovraprotezione catodica. Il modello sembra essere quindi in buon accordo con il diagramma del rischio discusso in precedenza.



5 Bibliografia

- [1] 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.
- [2] A. Brenna, “A proposal of AC corrosion mechanism in catodic protection condition”, Tesi di dottorato in Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Milano, 2012.
- [3] N. Sato, “A theory for breakdown of anodic oxide films on metals”, *Electrochimica Acta*, Vol. 16, No. 10, pp. 1683-1692, 1971.
- [4] H-H. Strehblow, “Mechanism of pitting corrosion”, in: “Corrosion mechanisms in theory and practice. Second edition, revised and expanded. Edited by P. Marcus”, pp. 243-285, ISBN: 0824706668, Marcel Dekker, Inc., 2002.