

Sonda di potenziale con elettrodo di zinco incorporato per il monitoraggio delle condizioni di protezione catodica

A. Brenna, L. Lazzari, M. Ormellese

La memoria riporta i risultati di prove di laboratorio su una sonda di potenziale con elettrodo di zinco incorporato. Il lavoro sperimentale è suddiviso in due parti. Nella prima, sono state effettuate prove al fine di mettere a punto la composizione di un opportuno backfill per l'elettrodo di zinco. Sono state effettuate misure d'assorbimento d'acqua, di conducibilità elettrica e di perdita di massa su miscele a base di gesso e altri additivi aggiunti per migliorare le proprietà igroscopiche del backfill, limitando allo stesso tempo il dilavamento del gesso. Nella seconda parte, sono state fatte prove su una sonda prototipo per verificare la stabilità dell'elettrodo di zinco durante la misura in continuo del potenziale in condizioni di protezione catodica in ambienti a diversa secchezza.

Parole chiave:
corrosione, elettrochimica

INTRODUZIONE

Il criterio universalmente impiegato per la verifica della protezione catodica di una struttura, per esempio una tubazione, è basato sulla misura del potenziale, effettuata mediante un elettrodo di riferimento posto a contatto con il mezzo in cui è immersa la struttura [1]. Il potenziale misurato è funzione della posizione dell'elettrodo rispetto la struttura e contiene un contributo di caduta ohmica dovuto alla presenza di correnti elettriche nell'elettrolita, sia di protezione catodica sia d'interferenza. Il valore misurato, E_{ON} , è somma di tre contributi, come schematizzato in Fig. 1:

$$(1) \quad E_{ON} = E_{EQ} + \eta + RI$$

dove E_{EQ} è il potenziale d'equilibrio del metallo rispetto al riferimento utilizzato, η è il contributo di sovratensione e RI è il termine di caduta ohmica nell'elettrolita, che dipende dalla distanza tra l'elettrodo di riferimento e la struttura e dalla conducibilità dell'ambiente.

Per conoscere le reali condizioni di protezione, il contributo di

caduta ohmica deve essere eliminato dalla misura. Il potenziale al netto del termine di caduta ohmica è detto potenziale vero o potenziale OFF della struttura (E_{OFF}):

$$(2) \quad E_{OFF} = E_{ON} - RI = E_{EQ} + \eta$$

La misura del potenziale vero di una struttura può essere effettuata adottando diverse tecniche [1], aventi lo scopo di minimizzare (al limite annullare) il termine di caduta ohmica nell'elettrolita. Una di queste tecniche consiste nell'utilizzo di difetti artificiali, o piastrine, provvisti di elettrodo di riferimento incorporato. Questo dispositivo è detto sonda di potenziale (Fig. 2). In commercio sono disponibili sonde che utilizzano come elettrodo di riferimento il rame/solfato di rame (CSE) che, tuttavia, ha durata limitata, solitamente non superiore ai cinque anni. Sono state proposte altre sonde di potenziale, per esempio la sonda con elettrodo di riferimento interno di titanio attivato (Ti-MMO) immerso con la piastrina in una malta cementizia

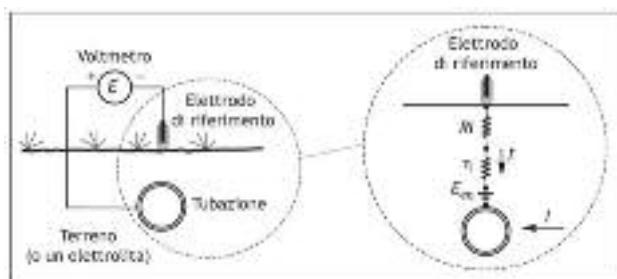


FIG. 1 Contributi nella misura del potenziale di una tubazione.

Potential measurement and its meaning.

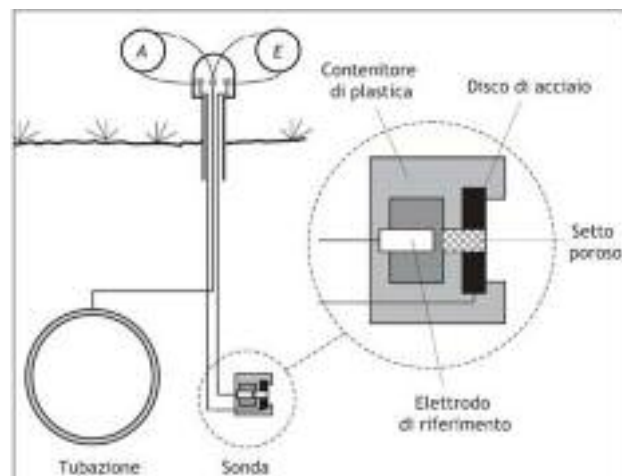


FIG. 2 Sonda di potenziale con elettrodo di riferimento incorporato.

Potential probe with incorporated reference electrode.

A. Brenna, L. Lazzari, M. Ormellese
Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica,
Materiali e Ingegneria Chimica "Giulio Natta",
Via Mancinelli 7, 20131 - Milano

[2, 3]. La sonda si è mostrata efficace nell'eliminare il contributo di caduta ohmica, ma ha presentato l'inconveniente della polarizzabilità dell'elettrodo di riferimento durante la misura di potenziale in continuo se il voltmetro ha un'impedenza inferiore a 10 GΩ. La corrente circolante durante la misura può causare, infatti, la polarizzazione dell'elettrodo, ossia la variazione del potenziale in senso anodico (o catodico) a seconda che il potenziale dell'elettrodo di riferimento è meno nobile (o più nobile) del potenziale della struttura. La corrente di polarizzazione durante la misura è data dal rapporto tra la tensione ai capi del voltmetro (differenza tra il potenziale della struttura metallica e il potenziale del riferimento) e la resistenza del circuito, che coincide con l'impedenza d'ingresso dello strumento di misura. Gli effetti di polarizzazione dell'elettrodo sono ridotti se si utilizza un voltmetro a impedenza elevata, poiché si riduce la corrente di polarizzazione: l'impedenza dello strumento deve essere almeno 10 MΩ per misure istantanee, o inferiori a 24 ore, e 10 GΩ per le misure in continuo, come nel caso del telecontrollo della protezione catodica.

Sonda di potenziale con elettrodo di zinco

La polarizzazione del titanio attivato è legata al comportamento elettrochimico dell'elettrodo che, operando in campo di passività, si polarizza in presenza di una densità di corrente di misura maggiore rispetto alla densità di corrente di passività. Per ovviare a questo problema, è stata messa a punto una sonda di potenziale con elettrodo di riferimento interno di zinco puro immerso in un letto di posa, detto backfill. Lo zinco è un materiale promettente per quest'applicazione, avendo una bassa sovratensione anodica. La sonda è costituita dai seguenti componenti (Fig. 3):

- la piastrina d'acciaio al carbonio (area superficiale 80 cm² circa) su cui sono state realizzate tre fessure di 50 mm di lunghezza e 2 mm di larghezza per garantire lo scambio elettrolitico tra backfill e terreno. La superficie interna della piastrina è stata prima sabbiata e pitturata con vernice epossidica bi-componente. La piastrina è collegata elettricamente a un cavo di rame con un rivetto d'acciaio e connettore capicorda. Il contatto elettrico è stato isolato con guaina auto-compattante in materiale polimerico;
- l'elettrodo di zinco puro (area superficiale 10 cm² circa) immerso all'interno del backfill. Come per la piastrina, l'elettrodo è stato collegato elettricamente a un cavo di rame e il contatto elettrico è stato opportunamente isolato;
- il backfill, ovvero il letto di posa dell'elettrodo di zinco puro. Il backfill è a base di gesso per assicurare la condizione d'attività dello zinco. Negli ambienti che non permettono l'allontanamento degli ioni di zinco, infatti, si possono formare prodotti di corrosione sulla superficie dello zinco con un effetto negativo sulla resistenza anodica. La presenza del gesso

(CaSO₄·2H₂O) è motivata dal fatto che i solfati riducono la tendenza alla formazione di strati resistivi;

- il setto poroso che garantisce il contatto elettrolitico tra backfill e piastrina e contemporaneamente impedisce fenomeni diffusivi di dilavamento del backfill. Il ponte salino è stato realizzato con un filtro di cellulosa applicato sulla superficie della piastrina a contatto con il backfill;
- lo strato di ricoprimento della piastrina che permette di mantenere condizioni controllate di umidità all'interno della sonda (ulteriori dettagli saranno forniti in seguito);
- il contenitore di PVC del backfill della sonda (diametro 120 mm, altezza 60 mm), in cui giungono i cavi di collegamento elettrico.

La memoria riporta i risultati di prove di laboratorio su una sonda di potenziale con elettrodo di zinco incorporato. Il lavoro sperimentale è suddiviso in due parti. Nella prima (Fase 1), sono state effettuate prove di laboratorio al fine di mettere a punto la composizione del backfill per l'elettrodo di zinco: sono state eseguite prove d'assorbimento, di conducibilità elettrica e di perdita di massa. Nella Fase 2, è stata realizzata una sonda prototipo utilizzando i due backfill più promettenti selezionati durante la Fase 1. Una prima sperimentazione sulla sonda era già stata effettuata [4]: i risultati avevano mostrato un buon comportamento della sonda ma avevano anche evidenziato dei problemi legati al comportamento del backfill in corrispondenza dei periodi di maggiore secchezza dell'ambiente a contatto con la sonda. La diminuzione del contenuto d'acqua nel backfill può causarne, infatti, il ritiro dimensionale, con la possibile perdita del contatto elettrolitico con la piastrina o con l'elettrodo. Questo, inevitabilmente, causa l'instabilità della misura del potenziale della piastrina. Lo scopo di questa sperimentazione è ottimizzare i primi risultati ottenuti, con particolare riferimento alla formulazione del backfill mediante l'aggiunta di altri additivi in miscela. Il comportamento della sonda è stato studiato in presenza di un ricoprimento della piastrina in grado di mantenere condizioni controllate di umidità nel backfill e al variare dell'orientamento della sonda nel terreno.

SPERIMENTAZIONE

Fase 1 - Scelta del backfill

Come detto, il backfill è a base di gesso in quanto i solfati riducono la tendenza alla formazione di strati resistivi sullo zinco, mantenendolo in condizione d'attività. Inoltre, il backfill deve essere colabile nella sonda ed essere conduttivo per garantire il contatto elettrolitico. Per ottenere queste caratteristiche e per limitare allo stesso tempo la perdita di massa dovuta alla solubilità del gesso, sono stati aggiunti al gesso degli additivi. Oltre al backfill con solo gesso, sono state preparate miscele con due rapporti gesso-bentonite e poi, per ciascuna di esse, sono stati aggiunti gli altri costituenti (Tabella 1).

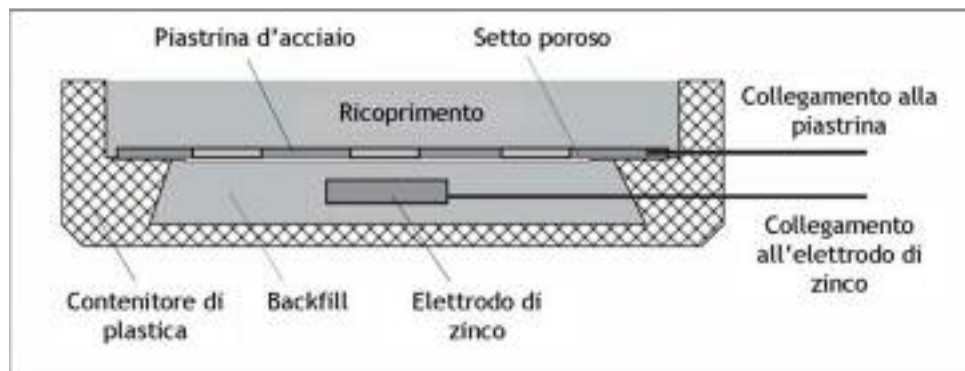


FIG. 3

Schema della sonda con elettrodo di zinco.

Potential probe with internal zinc reference electrode.

I costituenti delle miscele sono:

- gesso: è stato utilizzato gesso commerciale scagliola costituito da una miscela di solfato di calcio semi-idrato ($\text{CaSO}_4 \cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$) e anidro (CaSO_4);
- bentonite: argilla di composizione media $\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 4\text{SiO}_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ costituita prevalentemente da montmorillonite. Essendo molto igroscopica, permette di mantenere umida la miscela assorbendo l'umidità del terreno circostante anche nei periodi più secchi; la bentonite è un ritardante di presa del gesso;
- fibre polimeriche: sono state aggiunte all'impasto delle fibre naturali di pura cellulosa (prodotto commerciale) con elevate proprietà assorbenti con lo scopo di massimizzare l'assorbimento d'acqua e la conducibilità elettrolitica del backfill;
- additivo schiumogeno: è stato utilizzato un additivo per calcestruzzi disponibile in commercio (Mapeplast La polvere©) costituito da tensioattivi ad alto potere schiumogeno. La sua presenza permette di creare all'interno del backfill una distribuzione omogenea di cavità di dimensioni micrometriche. È stato aggiunto in fase di miscelazione secondo il dosaggio consigliato dal produttore: $0,5 \text{ kg/m}^3$;
- vetro espanso: è stato utilizzato un prodotto commerciale (Povaver®) costituito da granuli di vetro espanso con granulometria compresa tra 1 e 4 mm. All'interno i granuli presentano una struttura di tipo cellulare. I granuli di vetro espanso sono stati aggiunti per provare ad incrementare le caratteristiche d'igroscopicità della miscela sfruttando l'elevata porosità e leggerezza del vetro;
- smagrante: alcune miscele sono state formulate con un agente smagrante inerte avente lo scopo di ridurre la quantità di bentonite in miscela e garantire una maggiore stabilità dimensionale all'impasto indurito, contrastando i ritiri dimensionali in fase di solidificazione dell'impasto. È stata utilizzata sabbia silicea in rapporto 1:1 con la quantità d'argilla aggiunta;
- acqua d'impasto: è stata utilizzata acqua d'acquedotto in quantità variabile con la quantità di gesso aggiunto

(rispetto al peso dell'impasto anidro). Sono stati utilizzati 2 rapporti gesso/acqua per avere miscele con diversa porosità. Le miscele sono state sottoposte a una prova d'assorbimento e di conducibilità. Sono stati realizzati provini di forma cubica (lato 50 mm, Fig. 4), colando le miscele all'interno di casseri di pvc. Sono stati preparati 3 provini per ogni miscela. Dopo essiccazione in atmosfera, i cubetti sono stati estratti dai casseri, pesati e sottoposti alla prova. I cubetti sono stati sottoposti ad un ciclo d'assorbimento d'acqua secondo la seguente sequenza:

- essiccazione in forno per 24 ore alla temperatura di $105 \text{ }^\circ\text{C}$ per eliminare l'umidità nella miscela e misura del peso iniziale del provino (peso secco iniziale);
- posizionamento in camera climatica in condizioni controllate (umidità relativa 95%, temperatura $20 \text{ }^\circ\text{C}$) per sette giorni;
- misura periodica del peso d'ogni provino dopo 30, 60 e 90 minuti per il primo giorno e quotidianamente per i successivi 6 giorni;
- misura della conducibilità elettrica al termine della settimana d'esposizione in camera climatica mediante conduttimetro a piastre AMEL 160;
- essiccazione in forno per 24 ore alla temperatura di $105 \text{ }^\circ\text{C}$ e misura della perdita di massa d'ogni campione (differenza tra peso secco finale e peso secco iniziale).

Fase 2 - Realizzazione della sonda prototipo

Le prove effettuate durante la Fase 1 hanno permesso di individuare le due miscele migliori per la formulazione del backfill. Con queste miscele sono state realizzate delle sonde prototipo successivamente testate in laboratorio per verificare la stabilità



FIG. 4 *Provini per la prova di scelta del backfill.*

Specimen for backfill selection.



FIG. 5 *Preparazione della sonda: colata del backfill.*

Probe preparation: backfill casting.

TAB. 1

Composizione backfill (G = gesso; B = bentonite; C = cellulosa; A = acqua d'impasto; V = vetro espanso; S = smagrante; ADD = additivo schiumogeno).

Backfill composition (G = gypsum; B = bentonite; C = cellulose; A = mixing water; V = glass; S = silica; ADD = foaming additive).

Backfill	G/B	G/A	C (% in peso)	ADD	V (% in peso)	S/B
1	100% gesso	1	0	0	0	0
2	100% gesso	1	5%	0	0	0
3	100% gesso	1	0	$0,5 \text{ kg/m}^3$	0	0
4	100% gesso	1	0	0	5%	0
5	100% gesso	2	0	0	0	0
6	100% gesso	2	5%	0	0	0
7	100% gesso	2	0	$0,5 \text{ kg/m}^3$	0	0
8	100% gesso	2	0	0	5%	0
9	4/1	1	0	0	0	0
10	4/1	1	5%	0	0	0
11	4/1	1	0	0	0	1/1
12	4/1	1	5%	0	0	1/1
13	2/1	1	0	0	0	0
14	2/1	1	5%	0	0	0
15	2/1	1	0	0	0	1/1
16	2/1	1	5%	0	0	1/1

dell'elettrodo di zinco. Dopo aver effettuato i collegamenti elettrici alla piastrina e all'elettrodo di zinco, il backfill è stato colato all'interno della sonda fino a completo riempimento (Fig. 5). Il contatto tra piastrina e backfill e tra zinco e backfill è assicurato dall'aumento di volume del gesso (0,3-1,5%) durante l'indurimento della miscela. Trascorso il tempo d'indurimento, al di sopra della piastrina è stato colato un riempitivo costituito dal legante epossidico Mapefloor I 910© e da quarzo sferoidale in granulometria controllata, secondo le dosi consigliate dal produttore.

L'impasto è stato steso sulla piastrina mediante una spatola, formando uno spessore di circa 10 mm (Fig. 6). Il ricoprimento utilizzato ha un'efficienza, calcolata utilizzando la relazione:

$$(3) \quad i_{\text{PROT}} = i_0(1-\xi)$$

dove i_0 è la densità di corrente di protezione del metallo nudo, i_{PROT} è la densità di corrente di protezione della piastrina con ricoprimento e ξ è l'efficienza. Per calcolare l'efficienza, la piastrina è stata polarizzata catodicamente a -0,9 V CSE prima e dopo aver applicato il ricoprimento ed è stata misurata la corrente di protezione necessaria per polarizzare il metallo: il ricoprimento equivale a un rivestimento con un'efficienza compresa tra il 94 e il 95%.

Sono state effettuate prove in condizioni di protezione catodica in ambiente simulante terreni al variare della posizione della sonda all'interno della cella e delle condizioni d'esposizione ambientale (contenuto d'acqua nell'elettrolita). La protezione catodica è stata applicata alla piastrina con un anodo galvanico di lega di magnesio AZ63. Le sonde e l'anodo sono stati collocati all'interno di celle cilindriche (diametro 20 cm, altezza 20 cm, Fig. 7) riempite con sabbia e acqua di acquedotto. La resistività elettrica della sabbia satura d'acqua è 20 Ωm .

Sono state preparate otto celle, quattro per ognuno dei due backfill. Nella cella, la sonda è stata collocata in posizione verticale o orizzontale (con la superficie rivestita rivolta verso l'alto). La sabbia è stata mantenuta in due diverse condizioni per studiare il comportamento della sonda in ambienti a diversa secchezza, aggiungendo periodicamente acqua d'acquedotto all'interno della cella fino a condizioni di saturazione con tempistiche differenti:

- Condizione d'esposizione 1: l'aggiunta è stata effettuata ogni 48 ore per simulare ciò che accade in terreni a bassa resistività elettrica;
- Condizione d'esposizione 2: l'aggiunta è stata effettuata ogni sette giorni per studiare il comportamento della sonda anche in ambienti secchi.

La piastrina è stata mantenuta per tre giorni in libera corrosione; successivamente, è stata applicata la protezione catodica cortocircuitando la piastrina con l'anodo di magnesio. Dopo tre giorni di protezione catodica, l'elettrodo di zinco e la piastrina d'acciaio sono stati collegati attraverso un'impedenza da 10 M Ω , allo scopo di simulare le condizioni elettriche nella misura in continuo del potenziale con un voltmetro. La prova è durata 42 giorni durante i quali è stato monitorato il potenziale della piastrina rispetto all'elettrodo di zinco.

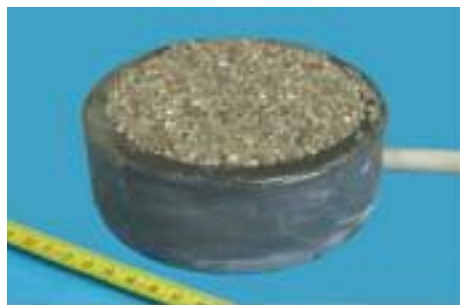


Fig. 6 Sonda prototipo con elettrodo di zinco.

Prototype of the zinc probe.



FIG. 7 Cella di prova: sonda e anodo di magnesio.

Test cell: probe and magnesium anode.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Fase 1 - Scelta del backfill

Prova d'assorbimento

L'obiettivo della prova è individuare la miscela migliore in grado di massimizzare l'assorbimento d'acqua e l'igroscopicità. Tre provini cubici per ogni miscela sono stati sottoposti a un ciclo d'assorbimento d'acqua secondo la sequenza già descritta. La Fig. 8 riporta i valori percentuali d'assorbimento d'acqua calcolati utilizzando le curve sperimentali d'assorbimento. Tale valore è la variazione percentuale di massa (rispetto alla condizione iniziale) a seguito del processo d'idratazione in camera climatica. Per ogni miscela è riportato il valore medio e la barra di dispersione dei valori d'assorbimento ottenuti per i tre provini. Si osserva che, per tutte le miscele, la dispersione dei dati è molto ristretta, data la buona ripetibilità all'interno d'ogni serie dei valori d'assorbimento. Per quanto riguarda le miscele contenenti solo gesso (Backfill da 1 a 8), non si osservano grosse variazioni dei valori d'assorbimento medio al variare del rapporto tra la quantità di gesso e l'acqua di miscela (di seguito indicato con G/A). In presenza di un rapporto G/A pari a 1 (Backfill 1), l'assorbimento medio è del 7,8%, mentre con un rapporto G/A pari a 2 (Backfill 5), è del 6,0%. All'aumentare del contenuto d'acqua d'impasto, aumenta la porosità del backfill e quindi l'assorbimento d'umidità dall'ambiente a contatto con la miscela. Rispetto alla miscela confezionata con solo gesso, in presenza del 5% in peso di fibre di cellulosa aumenta l'igroscopicità della miscela: l'assorbimento è del 8,1% e del 6,9% in presenza di un rapporto G/A di 1 e 2, rispettivamente. La presenza di fibre di cellulosa all'interno dell'impasto permette di migliorare le proprietà d'assorbimento, ma l'aumento non è molto significativo.

Nel caso delle miscele confezionate con rapporto G/A pari a 1 (Backfill da 1 a 4), i valori d'assorbimento sono inferiori in presenza dell'additivo schiumogeno (Backfill 3) e del vetro espanso (Backfill 4). Ciò può essere dovuto a minori proprietà igroscopi-

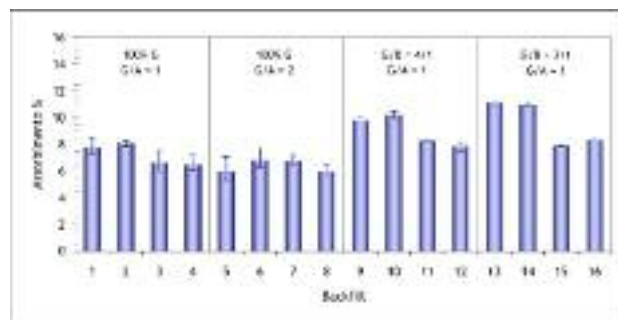


FIG. 8 Assorbimento d'acqua delle miscele (Tabella 1).

Water absorption test (Table 1).

che dei due costituenti che, pur avendo un'elevata porosità, non consentono di avere elevati valori d'assorbimento a causa della dimensione e della distribuzione dei pori. Le proprietà igroscopiche dipendono, infatti, non solo dalla porosità del backfill (definita dalla frazione di volume occupata dai vuoti) ma anche dalle dimensioni e dalla distribuzione delle porosità. È possibile che l'additivo aerante e il vetro espanso creino un'elevata porosità, in cui tuttavia l'umidità esterna ha difficoltà a penetrare a causa della tortuosità e delle ridotte dimensioni dei pori stessi rispetto ai pori capillari che si formano durante il processo di miscela tra gesso e acqua.

Il comportamento migliore è mostrato dalle miscele contenenti, oltre al gesso, anche bentonite. La bentonite, infatti, permette di avere un impasto maggiormente igroscopico: l'assorbimento d'acqua maggiore è stato misurato per la miscela con rapporto tra gesso e bentonite (G/B) pari a 2 (Backfill 13). L'assorbimento medio di questa miscela è superiore all'11%, mentre con un rapporto G/B di 4 (Backfill 9) il valore scende a 9.9%. Anche per queste miscele, in presenza dell'additivo schiumogeno e del vetro espanso sono stati misurati valori d'assorbimento inferiori imputabili, come nel caso precedente, alla minore dimensione dei pori creati dai due costituenti.

Misura della conducibilità elettrica e della perdita di massa

Al termine del periodo in camera climatica, i campioni sono stati estratti ed è stata misurata la conducibilità elettrica d'ogni campione. La Fig. 9 riporta il valore medio di conducibilità elettrica d'ogni miscela. I valori di conducibilità sono in accordo con i dati d'assorbimento mostrati prima e questo perché la conducibilità è di tipo ionico e dipende dal contenuto d'acqua presente all'interno dei pori del backfill. Il comportamento migliore è mostrato dalle miscele contenenti un'elevata quantità di bentonite (G/B = 2/1), in quanto l'argilla permette di avere un impasto maggiormente umido. La miscela che mostra il maggior valore di conducibilità elettrica (0.82 mS/cm) è confezionata con rapporto G/B = 2/1 e il 5% di fibre di cellulosa (Backfill 14).

Dopo la misura di conducibilità elettrica, i campioni sono stati essiccati in stufa per eliminare l'acqua assorbita durante i precedenti sei giorni. Al termine dell'essiccamento, i campioni sono stati pesati nuovamente per determinare la perdita di massa as-

sociata alla solubilità del gesso. La Fig. 10 riporta il valore medio di perdita di massa per ogni miscela. Per tutte le miscele confezionate, la dispersione dei dati è molto ristretta, data la buona ripetibilità all'interno d'ogni serie dei valori di perdita di massa. L'aggiunta del 5% di fibre di cellulosa al solo gesso (Backfill 2) permette di dimezzare la perdita di massa. Il miglior comportamento è mostrato dalle miscele confezionate con rapporto tra gesso e bentonite (G/B) pari a 4. Il backfill 10 (G/B = 4 e 5% di cellulosa) ha mostrato una perdita di massa percentuale del 0.36%, circa la metà rispetto a quella della miscela di riferimento confezionata con solo gesso (0.75%). Le miscele confezionate con un elevato contenuto di bentonite (G/B = 2/1) mostrano invece il comportamento peggiore: l'elevata plasticità dell'argilla rende la miscela poco compatta e i cubetti, a contatto con un ambiente molto umido, hanno una maggiore tendenza a sfaldarsi.

Sulla base dei risultati di laboratorio, sono state selezionate due miscele per la realizzazione del backfill di una sonda prototipo con elettrodo di zinco. I due backfill sono stati scelti sulla base di due criteri: massimo assorbimento d'acqua (e quindi massima conducibilità elettrica) e minima perdita di massa a causa del dilavamento. I due backfill selezionati sono:

- Backfill 14: massimo valore d'assorbimento e di conducibilità elettrica; G/B = 2/1 + 5% di fibre di cellulosa
- Backfill 10: miscela con minimo valore di perdita di massa; G/B = 4/1 + 5% di fibre di cellulosa.

Fase 2 - Realizzazione della sonda prototipo

I due backfill selezionati sono stati utilizzati per realizzare una sonda prototipo con elettrodo di zinco. La stabilità dello zinco è stata testata con prove di monitoraggio del potenziale della piastrina d'acciaio in condizione di protezione catodica, al variare della posizione della sonda e del contenuto d'acqua nella cella. La Tabella 2 riassume le condizioni studiate, già descritte in dettaglio precedentemente.

La Fig. 11 riporta per le otto sonde l'andamento del potenziale della piastrina d'acciaio rispetto all'elettrodo interno di zinco. Dopo tre giorni in condizione di libera corrosione, la piastrina è stata collegata all'anodo di protezione catodica. Dopo ulteriori tre giorni, l'elettrodo di zinco e la piastrina d'acciaio sono stati collegati attraverso un'impedenza da 10 MΩ, allo scopo di si-

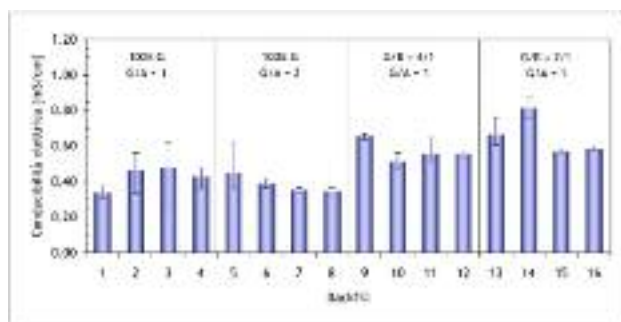


FIG. 9 **Conducibilità elettrica delle miscele (Tabella 1).**
Electrical conductivity measurement (Table 1).

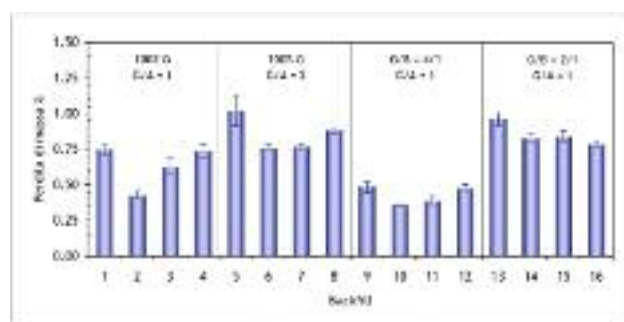


FIG. 10 **Perdita di massa delle miscele (Tabella 1).**
Mass loss test (Table 1).

TAB. 2
Prove di stabilità dell'elettrodo di zinco: condizioni studiate.

Tests for stability control of zinc electrode.

Backfill	Sonda	Posizione sonda nella cella	Condizione d'esposizione
14 G/B = 2/1 + 5% di fibre di cellulosa	1	Verticale	1
	2	Orizzontale	1
	3	Verticale	2
	4	Orizzontale	2
10 G/B = 4/1 + 5% di fibre di cellulosa	5	Verticale	1
	6	Orizzontale	1
	7	Verticale	2
	8	Orizzontale	2

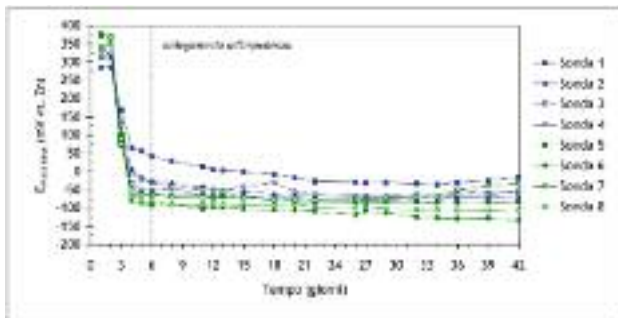


FIG. 11 Monitoraggio del potenziale della piastrina con l'elettrodo di zinco incorporato.

Steel coupon potential monitoring by means of the internal zinc electrode.

mulare le condizioni elettriche nella misura in continuo del potenziale con un voltmetro.

In condizioni di corrosione libera, il potenziale della piastrina è compreso tra +0.30 e +0.37 V vs. Zn. Il potenziale è positivo in quanto lo zinco è un metallo meno nobile del ferro. Dopo tre giorni è stata applicata la protezione catodica: il potenziale dell'acciaio diminuisce per via della polarizzazione. Il potenziale della piastrina d'acciaio al carbonio misurato rispetto all'elettrodo di zinco è stabile per tutte le sonde. Dopo aver cortocircuitato la piastrina con lo zinco mediante l'impedenza, il potenziale non subisce variazioni dovute a effetti di polarizzazione dell'elettrodo. Viceversa con lo stesso valore d'impedenza (10 M) era stato osservato un effetto di polarizzazione dell'elettrodo di Ti-MMO [4]. Solo nel caso della Sonda 1 (Tabella 2) il potenziale della piastrina è circa 50 mV più nobile rispetto a quello misurato con le altre sonde. Per tutte le altre sonde, il potenziale della piastrina d'acciaio al carbonio in condizioni di protezione catodica rispetto all'elettrodo di zinco interno è compreso nell'intervallo tra -50 e -120 mV. In queste condizioni la piastrina è in protezione catodica.

La Fig. 11 mostra inoltre che, in presenza del Backfill 10 (sonde da 5 a 8), il potenziale della piastrina è inferiore, seppur di poco, a quello misurato in presenza del Backfill 14 (sonde da 1 a 4). È probabile che questa differenza sia dovuta al diverso valore che assume il potenziale dello zinco nei due diversi backfill.

La Fig. 12 riporta l'andamento del valore medio del potenziale della piastrina misurato rispetto all'elettrodo di zinco nelle varie condizioni esaminate. Ogni punto rappresenta il valore medio dei valori di potenziale della piastrina della sonda nelle diverse condizioni. Il grafico riporta anche la deviazione standard associata a ogni misura. Non si osservano grandi variazioni di comportamento al variare della posizione della sonda all'interno della cella (orizzontale o verticale) e del grado di umidità della sabbia. In tutti i casi, il potenziale della piastrina rimane sta-

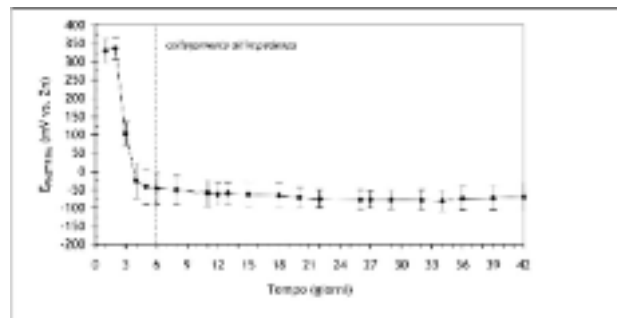


FIG. 12 Potenziale medio della piastrina e deviazione standard.

Average value of steel coupon potential and standard deviation.

bile nel tempo e non sembra risentire del contenuto d'umidità dell'ambiente circostante. Ciò può essere dovuto alla presenza del ricoprimento applicato sulla piastrina, in quanto permette di mantenere nel backfill un contenuto costante d'umidità che non risente delle variazioni di secchezza dell'ambiente esterno.

CONCLUSIONI

I risultati di laboratorio hanno mostrato una buona stabilità dell'elettrodo di zinco durante la misura in continuo del potenziale in presenza di uno strumento con impedenza interna di 10 M. L'elettrodo di zinco mantiene il suo potenziale stabile durante la misura senza effetti di polarizzazione e conferma le attese riguardo a un suo possibile utilizzo come elettrodo di riferimento interno in una sonda di potenziale. La sonda potrebbe rappresentare una valida alternativa alle sonde attualmente commercializzate. È necessaria, tuttavia, una sperimentazione in campo per verificare il loro funzionamento nelle reali condizioni d'esposizione.

RINGRAZIAMENTI

Gli autori ringraziano la società Cescor srl per la fornitura del materiale necessario per la preparazione delle sonde di potenziale.

RIFERIMENTI

- [1] L. LAZZARI, P. PEDEFERRI, M. ORMELLESE, Protezione catodica, Polipress, Milano, Italia, (2006).
- [2] CESCOR SRL, Italian Patent Application N. MI2001A 001260, (2001).
- [3] L. LAZZARI, M. ORMELLESE, MP. PEDEFERRI, Proc. Int. Conf. Corrosion/02, Paper N. 02105, Nace Int., Houston, TX, (2002).
- [4] A. BRENNI, L. LAZZARI, M. ORMELLESE, L. RIGOZZI, La Metallurgia Italiana, No. 5 (2010), p. 13.

Abstract

Sonda di potenziale con elettrodo di zinco incorporato per il monitoraggio delle condizioni di protezione catodica

Keyword: corrosion, electrochemistry

The general criteria used to verify cathodic protection of a structure is based on potential measurements, performed through the use of a reference electrode placed in contact with the environment surrounding the structure (soil, water, electrolyte, concrete). The measured potential is a function of electrode position with respect to the structure; it contains an ohmic drop contribution,

due to the presence of currents flowing in the electrolyte for the presence of cathodic protection and/or stray current. This contribution must be eliminated or reduced in order to know the real conditions of protection of a structure. The true potential of a structure, that is a potential ohmic drop free, can be measured by means of potential probes, consisting of a metal coupon and a reference electrode embedded into the probe in a very close position to the coupon in order to physically eliminate the ohmic drop contribution. Many commercial probes used as a copper / copper sulfate reference electrode (CSE), which, however, is of limited duration (usually no more than five years). Alternatively, other probes use a Ti-MMO reference electrode embedded in an alkaline mortar. This probe is really effective in eliminating the ohmic drop contribution, but it has the disadvantage of the electrode polarization when it is used for continuous protection potential measurement if the internal impedance of the voltmeter is lower than 10 M Ω .

To overcome this drawback, a new probe was made with a pure zinc internal reference electrode, immersed in a suitable backfill, since from an electrochemical point of view zinc is an active, and it is less sensitive to polarization.

In the paper, laboratory tests results are shown. Aim of the tests was to develop a suitable backfill for pure zinc to ensure both zinc activity behavior and good soil- probe electrolytic contact. Several mixtures were tested (varying gypsum, clay, cellulose and other additives dosage) in order to improve hygroscopic properties of the backfill and reducing sulfate dissolution. Absorption and electrical conductivity tests allow selecting two most promising mixtures to produce potential probe prototypes. Then stability of zinc internal reference was checked verified by cathodic protection test performed on potential probes in a soil simulating condition.