



Università Politecnica delle Marche
Corso di Dottorato di Ricerca in Ingegneria Industriale
Curriculum in Ingegneria dei Materiali

Indagine sulla protezione catodica all'interno di scaldacqua domestici per la produzione di acqua sanitaria

Tutor:
Dott. Tiziano Bellezze

Tesi di dottorato di:
Ing. Antonio Mingo

Coordinatore:
Prof. Ferruccio Mandorli

XV ciclo - nuova serie

Ringraziamenti

Un ringraziamento speciale va alla mia famiglia, a mia madre Adriana ed a mio fratello Simone, i quali mi hanno supportato durante tutti questi anni di studi universitari e soprattutto durante questi tre anni di dottorato di ricerca. In particolar modo un ringraziamento sincero va a mia madre, vero faro e guida, senza la quale non sarei diventato la persona che sono oggi; questo traguardo, così come gli altri, è dedicato a lei.

Un'altra persona a cui devo porgere sinceramente i miei ringraziamenti è la professoressa Gigliola Giovagnoli, mio mentore e sempre disposta ad aiutarmi ogni qual volta la “rotta” veniva smarrita. Ovviamente devo ringraziare il mio tutor accademico, il Dott. Tiziano Bellezze, ed il Prof. Romeo Fratesi, senza i quali non avrei potuto conseguire questo magnifico traguardo nè approfondire questa fantastica disciplina e scienza che si chiama “corrosione”. Devo ringraziare tutto il dipartimento SIMAU dell’Università Politecnica delle Marche (Scienze e Ingegneria della Materia, dell’Ambiente ed Urbanistica), in particolare il tecnico Giampaolo Giuliani, la Prof.ssa Gabriella Roventi, le dottorande Chiara Giosuè ed Alessandra Mobili (ora dottore di ricerca), le quali hanno condiviso con me questo percorso di studi.

Un ringraziamento sincero va anche all’Ariston Thermo Group la quale ha cofinanziato e reso possibile questo lavoro di ricerca, in particolar modo ai tecnici del laboratorio di corrosione di Fabriano.

Non posso che rendere grazie anche alla mia fidanzata, la quale mi ha sempre sostenuto e dato coraggio nei momenti di sconforto, dandomi la forza per non mollare mai.

Infine, un ringraziamento lo vorrei fare anche a me, per aver creduto sempre in me stesso, per non aver mai abbandonato quei valori a cui sono stato educato e per non aver mai scelto “la strada più comoda”. Ho sempre ascoltato con attenzione e pazienza ogni suggerimento e critica ricevuta, ma alla fine, come sa chi mi conosce, ho sempre agito di “testa mia”.

La libertà non consiste tanto nel fare la propria volontà quanto nel non essere sottomessi a quella altrui

(Jean-Jacques Rousseau)

Abstract

In questo lavoro di ricerca, è stato studiato il grado di protezione catodica offerto da un sistema combinato di anodi, costituito da un anodo sacrificale di magnesio e da un anodo a corrente impressa di titanio attivato, installati all'interno di un boiler di capacità volumetrica di 60 L e 100 L. L'efficacia di tale sistema è stata esaminata in funzione della conducibilità specifica dell'acqua (50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$) e della temperatura (20 °C, 50 °C e 75 °C). A tale scopo, sono state realizzate sei sonde poste nei punti critici del serbatoio come le zone di saldatura. Esse hanno permesso di studiare l'efficacia della protezione catodica del boiler "in modo localizzato", tramite misure di potenziale relative a difetti simulati. Allo scopo è stata sviluppata una stazione di monitoraggio attraverso cui sono stati misurati in continuo i potenziali delle sei sonde, della flangia porta-resistenza elettrica e del serbatoio del boiler. Da questo studio, è emerso che il sistema di protezione esaminato protegge tutte le componenti metalliche del boiler, in tutte le condizioni sperimentali. Al fine di eliminare la sovraprotezione, il conseguente sviluppo di idrogeno e garantire una buona gestione della protezione catodica del boiler, è possibile utilizzare il sistema combinato, ma con l'anodo di titanio operante a corrente più bassa o sostituendo l'anodo sacrificale di magnesio con altri tipi di leghe con potenziali di lavoro più elevati rispetto alle tipiche leghe di magnesio impiegate all'interno dei serbatoio ad accumulo quali leghe di zinco adatte alle alte temperature (quindi che non subiscano l'inversione di coppia tipica degli anodi di zinco). Infine, in questo studio sono stati proposti due approcci di calcolo, uno empirico e uno agli elementi finiti, che si sono dimostrati dei validi strumenti per la progettazione dei sistemi di protezione catodica.

In this work, the efficiency of a combined cathodic protection system, composed by a magnesium sacrificial anode and an impressed current anode of titanium, both installed inside domestic boilers of 60 L and 100 L, was studied. The system was examined varying

the specific conductivity of the water (50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ and 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$) and the temperature (20 °C, 50 °C and 75 °C). For assessing the cathodic protection efficiency, six localized probes were developed and located on the critical points of the boiler tank such as welded joints. These probes were able to verify the efficiency of the cathodic protection system through localized measurement of potentials in correspondence of the simulated defects placed on the internal walls of the tank. A monitoring workstation was set up to measure continuously the potentials in correspondence of the six probes, the heating element flange and the tank walls. The study showed that the protection system was able to protect all the metallic parts of the boiler in each experimental condition. Furthermore, an overprotection condition of the system, determining a possible hydrogen evolution, was observed. In order to prevent overprotection and to guarantee a good management of the combined cathodic protection system, it could be helpful to decrease the current supplied by the impressed current anode or to replace alloys for the sacrificial magnesium anodes by other type of anodes, such as zinc alloys, for high temperature, or aluminum-indium alloys. Finally, in this study two calculation approaches were proposed, an empirical one and one based on finite element method, which can be considered substantial tools for the cathodic protection design.

Indice

Ringraziamenti	i
Abstract.....	v
Indice	I
Capitolo 1.	1
1. Introduzione.....	1
Capitolo 2.	4
2. Aspetti generali della corrosione	4
2.1. Definizione.....	4
2.2. Meccanismo elettrochimico della corrosione	5
2.3. Cenni sugli aspetti termodinamici del fenomeno di corrosione	6
2.4. Diagrammi di Pourbaix.....	8
2.5. Aspetti cinetici del fenomeno di corrosione	11
2.6. Caratteristiche cinetiche e diagrammi di Evans.....	12
2.7. Accoppiamento galvanico.....	19
2.8. Elettrodi di riferimento per la misura dei potenziali elettrici.....	21
Capitolo 3.	23
3. Protezione catodica.....	23
3.1. Generalità sulla protezione catodica	23
3.2. Potenziale di protezione.....	23
3.3. Densità di corrente di protezione	24
3.4. Anodi Galvanici	26
3.5. Anodi a corrente impressa	27
3.6. Monitoraggio della protezione catodica	28
3.6.1. Misure di potenziale	28
3.6.2. Sonde di potenziale.....	29
Capitolo 4.	31
4. Serbatoio ad accumulo acqua sanitaria.....	31
4.1. Generalità.....	31
4.2. Processo industriale	31
4.3. Corrosione e parametri di esercizio	36
Capitolo 5.	38

5.	Metodi sperimentali	38
5.1.	Introduzione	38
5.2.	Allestimento della stazione di monitoraggio nel boiler per analizzare l'efficacia della protezione catodica.....	39
5.2.1.	Sonde-difetto	41
5.2.2.	Elettrodi di riferimento Ag/AgCl/KCl sat.	42
5.3.	Unità di acquisizione dati	44
5.4.	Caratteristiche degli anodi utilizzati per il sistema combinato di protezione	50
5.5.	Prove sperimentali	50
Capitolo 6.	56
6.	Risultati e discussione	56
6.1.	Introduzione	56
6.2.	Risultati delle prove eseguite con acqua stagnante a conducibilità di 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con il boiler da 60 L	57
6.3.	Risultati delle prove eseguite con acqua stagnante a conducibilità di 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con il Boiler da 60 L	73
6.4.	Risultati delle prove eseguite con acque assimilabili a quelle reali con conducibilità variabile con il boiler da 100L	76
6.5.	Risultati delle prove eseguite effettuando "piccoli prelievi" su Boiler da 100 L con acqua di rete "Ancona"	79
6.6.	Definizione delle condizioni al contorno per le sonde-difetto, per il piatto flangia e per l'anodo.....	80
6.6.1.	Condizioni al contorno per le sonde-difetto di acciaio comune	81
6.6.2.	Condizioni al contorno per la flangia in acciaio inossidabile AISI 403	82
6.6.3.	Condizioni al contorno per l'anodo di magnesio in lega AZ31	84
6.7.	Stima approssimata della corrente erogata dall'anodo di magnesio e tentativo di ridimensionamento dello stesso	86
6.8.	Modellazione numerica.....	90
Capitolo 7.	94
7.	Conclusioni.....	94
Riferimenti.....	98

Capitolo 1.

1. Introduzione

La protezione catodica è una tecnica ampiamente usata e ben consolidata per la protezione delle strutture metalliche contro la corrosione [1]. Essa consiste nel polarizzare catodicamente un metallo attraverso l'accoppiamento elettrico con un metallo meno nobile (anodo sacrificale) o imponendo una corrente esterna, opportunamente scelta, fornita da un anodo inerte (metodo a corrente impressa) [2], [3], [4].

Il potenziale e la corrente di protezione di una data struttura metallica dipendono sia dal materiale che forma la struttura sia dall'ambiente corrosivo in cui essa si trova a operare [1], [2]. L'impiego pratico di tale tecnica copre una grande pluralità di soluzioni e la scelta finale è dettata da fattori economici ed ingegneristici [2], [4].

Come è emerso da studi precedenti [5], [6], [7], [8], [9], [10], [11], [12], [13], [14], [15], [16], nel caso specifico dei boiler domestici internamente smaltati, la protezione catodica, sia ad anodi sacrificali che a corrente impressa, viene utilizzata per polarizzare catodicamente la struttura affinché non avvenga il processo di dissoluzione anodica delle parti metalliche non rivestite dallo smalto vetroso soprattutto all'interno del serbatoio, a causa della presenza di zone difettose.

Affinché tale protezione sia efficace, la tipologia ed il corretto posizionamento degli anodi sono fondamentali per avere la giusta erogazione di corrente necessaria a proteggere il serbatoio in tutte le sue parti e per raggiungere nel più breve tempo possibile il potenziale di protezione in corrispondenza di eventuali difetti [3], [4].

Il potenziale di protezione dell'acciaio nudo in acqua è compreso nell'intervallo $-0,8 \div -0,9V$ SCE, in funzione della temperatura, ma la corrente di protezione varierà sia in funzione delle dimensioni dei difetti, sia in funzione della conducibilità dell'acqua [4].

La scelta della corrente di protezione quindi va effettuata tenendo in considerazione numerosi parametri e gli anodi (sacrificali e a corrente impressa) vanno scelti e posizionati

in modo tale per cui tutte le parti metalliche dei boiler siano protette catodicamente, evitando che vi sia sovraprotezione con conseguente sviluppo di idrogeno.

I prodotti esaminati sono serbatoi ad accumulo commercializzati in Cina, internamente smaltati (compresa la resistenza elettrica), i quali nascono originariamente con la sola protezione catodica a corrente impressa. Indagini di mercato e l'analisi dei rientri di tali prodotti hanno evidenziato che i serbatoi ad accumulo talvolta vengono riempiti e lasciati in queste condizioni, come per esempio in abitazioni di nuova costruzione, senza connetterli alla rete elettrica. In questo modo, la protezione catodica non viene impiegata in quanto la tipologia di protezione a corrente impressa necessita di una sorgente esterna di corrente di alimentazione; ciò determina l'innescarsi di fenomeni di corrosione all'interno dei serbatoi. Al fine di ovviare a tale problematica, i produttori hanno inserito un anodo sacrificale di magnesio il quale, sfruttando l'accoppiamento galvanico dei materiali metallici, non necessita di una sorgente di corrente esterna. Inoltre, l'anodo a corrente impressa viene attivato solo durante le fasi di riscaldamento, ovvero solo quando l'elemento riscaldante è attivo.

In questa configurazione, gli anodi si trovano a lavorare congiuntamente unendo pregi e difetti delle differenti tipologie di protezione catodica

Bisogna tenere conto però che nella realtà pratica del presente lavoro, dei due anodi considerati e facenti parte del sistema combinato studiato, quello che viene prevalentemente utilizzato è l'anodo di magnesio, in quanto l'anodo di Ti attivato viene impiegato solo nelle fasi di attivazione della resistenza riscaldante. Dalle precedenti sperimentazioni [5], [6], [12], [14], [16], si è notato che all'attivazione di questo elemento riscaldante le parti metalliche da proteggere fossero a rischio di corrosione, sebbene esse fossero collegate a un anodo di magnesio in acque a conducibilità di 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$. In queste circostanze pertanto, la presenza di un anodo a corrente impressa può risultare particolarmente importante. In definitiva, l'utilizzo combinato dei due sistemi garantisce la protezione dei boiler in modo continuato combinando gli aspetti positivi delle due soluzioni a fronte di una maggiore durabilità della struttura metallica da proteggere.

Scopo del presente lavoro è stato quello di indagare l'efficacia di un sistema di protezione catodica combinato ad anodo sacrificale di magnesio e a corrente impressa erogata da un anodo inerte di Ti attivato, all'interno di boiler domestici smaltato della capacità

volumetrica di 60L e 100L, operante a diverse temperature e a diverse conducibilità dell'acqua. Più in dettaglio, oltre all'efficacia del sistema proposto, si è voluto indagare se esso determinasse delle indesiderate sovrapprotezioni.

Infine, nel presente lavoro di tesi, dopo aver esaminato i dati sperimentali ottenuti, viene proposto un approccio di calcolo empirico e un approccio di calcolo agli elementi finiti utili alla progettazione dell'anodo sacrificale di magnesio.

Capitolo 2.

2. Aspetti generali della corrosione

2.1. Definizione

La corrosione è un processo chimico-fisico che porta i materiali metallici, a contatto con diversi ambienti, a degradarsi tornando allo stadio iniziale con cui si presentano in natura.

Difatti, può essere visto come *antimetallurgia* in quanto attraverso il processo corrosivo, il materiale restituisce all'ambiente l'energia acquisita durante i processi metallurgici, che conferiscono ai metalli l'aspetto e le proprietà per i quali vengono prodotti ed utilizzati.

I materiali metallici, ad esclusione di poche eccezioni come l'oro, non si trovano in natura nella forma e caratteristiche per cui vengono usati ogni giorno ma si trovano sotto forma di ossidi e composti. Solo attraverso processi metallurgici questi ossidi vengono poi trasformati in metalli ad uso industriale.

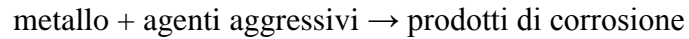
Si intuisce dunque come il fenomeno corrosivo sia un processo che si contrappone alle opere create dall'uomo il quale deve, attraverso un'opportuna conoscenza di tale meccanismo chimico-fisico, attuare tutte le azioni necessarie per contrastare e limitare i suoi effetti.

I danni provocati dalla corrosione sono ingenti, stime effettuate da numerosi enti accreditati indicano che l'entità di questi danni è compresa per i paesi industrializzati tra il 3% e il 4% del prodotto interno lordo [1].

Senza entrare troppo nel dettaglio del meccanismo elettrochimico che è alla base della corrosione, è opportuno illustrare, di seguito, i due principali processi che si instaurano durante il fenomeno corrosivo e le loro equazioni generali.

2.2. Meccanismo elettrochimico della corrosione

Generalmente la corrosione di un materiale metallico può essere schematizzata attraverso la seguente reazione:



In questo lavoro di tesi viene considerata solo un tipo di corrosione, la corrosione ad *umido*.

Tale processo viene descritto come risultante di due reazioni elettrochimiche: una reazione *anodica*, la quale è responsabile dell'ossidazione del metallo ovvero della cessione di elettroni dalla fase metallica e una reazione *catodica*, la quale è responsabile della riduzione di una o più specie chimiche (presenti nell'ambiente) sottraendo gli elettroni ceduti dalla fase metallica.

Considerando come materiale metallico il ferro posto in un ambiente neutro si può scrivere:

Reazione anodica Fe:



Reazione catodica:



Nelle due reazioni sopra scritte si può notare che la reazione catodica consuma un numero di elettroni pari a quelli ceduti dalla reazione anodica.

Considerando invece il ferro in un ambiente acido si può scrivere:

Reazione anodica Fe:



Reazione catodica:



Queste due reazioni sono responsabili della perdita di materiale metallico in un componente soggetto a corrosione; i due processi avvengono alla stessa velocità come indicato dal consumo dello stesso numero di elettroni.

In pratica dunque, un materiale metallico in un ambiente aggressivo libera elettroni della fase metallica i quali vengono utilizzati dalle specie chimiche disciolte nell'ambiente per ridursi, il tutto determina una perdita di materiale e il suo successivo degrado.

2.3. Cenni sugli aspetti termodinamici del fenomeno di corrosione

Affinché avvenga il processo corrosivo ovvero che le due reazioni presentate precedentemente possano verificarsi, è necessaria una certa quantità di energia da parte del sistema.

All'energia libera ΔG del processo chimico di corrosione, dato il meccanismo elettrochimico precedentemente illustrato, è associato un lavoro motore $E_{\text{eq}}^{\text{CA}}$ necessario affinché si possa instaurare un processo di corrosione.

$$E_{\text{eq}}^{\text{CA}} = \frac{\Delta G^{\text{CA}}}{zF} \quad \text{Eq. [2.5]}$$

L'esistenza di un lavoro motore positivo, ovvero $\Delta G < 0$, è condizione necessaria affinché possa verificarsi una reazione chimica; viceversa un lavoro motore nullo o negativo ($\Delta G > 0$) non permette alla reazione di verificarsi.

Pertanto la condizione necessaria affinché il processo corrosivo possa prodursi è $E_{eq}^{CA} < 0$ mentre per escludere tale possibilità $E_{eq}^{CA} \geq 0$.

E_{eq}^{CA} è la differenza tra il potenziale di equilibrio associato al processo catodico e quello associato al processo anodico, mentre z è il numero di elettroni scambiati da due processi e F è la costante di Faraday (96500 C/mole).

Dunque la differenza di potenziale tra la parte anodica A (dove avviene la reazione anodica di ossidazione) e la parte catodica C (E_{eq}^{CA}) esprime il lavoro motore ΔE^{CA} disponibile per far avvenire un processo di corrosione con conseguente circolazione di corrente attraverso il sistema.

Il lavoro motore di cui si è parlato sopra è in definitiva espresso da:

$$\Delta E^{CA} = E_{eq,c} - E_{eq,a} > 0 \quad \text{Eq. [2.6]}$$

Concludendo, la condizione necessaria affinché il processo corrosivo possa aver luogo è che il lavoro motore disponibile per il suo verificarsi sia positivo, e ciò avviene quando il potenziale di equilibrio del processo catodico, $E_{eq,c}$, è maggiore di quello del processo anodico, $E_{eq,a}$.

Si intuisce dunque che conoscere i potenziali di equilibrio delle singole reazioni elettrochimiche che avvengono alla superficie dei materiali permette di conoscere in anticipo se la corrosione possa o meno verificarsi.

2.4. Diagrammi di Pourbaix

Marcel Pourbaix (1904-1998) ha ideato una serie di diagrammi potenziale-pH in grado di precisare da un punto di vista puramente termodinamico gli intervalli di pH e di potenziale in cui si può avere la passivazione dei metalli, ovvero la copertura della loro superficie di ossidi o composti, l'ossidazione dei metalli per dare specie ioniche solubili, ovvero la loro corrosione, e la condizione di immunità in cui il fenomeno corrosivo non può avere luogo.

Questi diagrammi si riferiscono a condizioni di equilibrio a temperatura e pressione costanti ($T = 25^\circ$ e $P = 1$ atm) e per reazioni elettrochimiche in soluzioni acquose.

In linea generale, nei processi di corrosione ad umido, l'aggressività dell'ambiente è rappresentata dalla presenza di ossigeno e dall'acqua (con prevalenza di ione H^+ a $pH < 7$) nel sistema.

I potenziali di equilibrio del processo di riduzione o sviluppo ossigeno e il processo di ossidazione e sviluppo d'idrogeno al variare del pH sono rappresentati, in questi diagrammi, rispettivamente dalle rette *b* ed *a*, parallele tra loro (Figura 2.1).

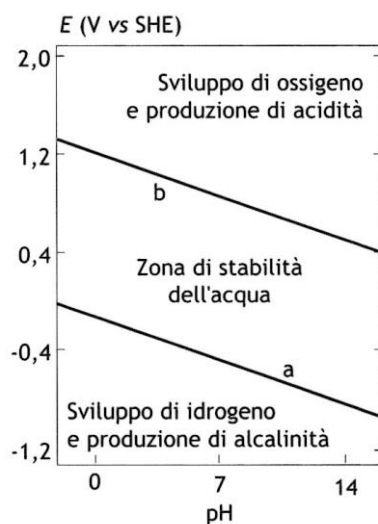


Figura 2.1. Diagramma di Pourbaix generico

Considerando che ci si trova in un ambiente acquoso, sopra la retta *b* si ha lo sviluppo di ossigeno gassoso O_2 con produzione di acidità, mentre sotto la retta *a* si ha sviluppo di idrogeno H_2 con produzione di alcalinità.

Nella zona compresa tra queste due rette si ottiene, sulla superficie del metallo, la riduzione di ossigeno e l'ossidazione dell'idrogeno (naturalmente esclusivamente quando questi gas siano sulla superficie del metallo).

Un metallo *M* soggetto a corrosione rilascia nell'ambiente circostante i suoi ioni M^{z+} i quali possono interagire o meno con le altre specie chimiche presenti in soluzione in base al pH della soluzione. Gli ioni M^{z+} a pH acido rimangono tali e quali mentre a pH neutro o alcalino possono reagire con le specie OH^- per dare prodotti di corrosione.

I prodotti derivanti possono costituire o meno un film sulla superficie del metallo il quale può essere protettivo (*passivazione*) o non protettivo (*corrosione*).

In Figura 2.2 e Figura 2.3 vengono rappresentati rispettivamente il diagramma di Pourbaix del ferro ed il suo corrispondente diagramma semplificato.

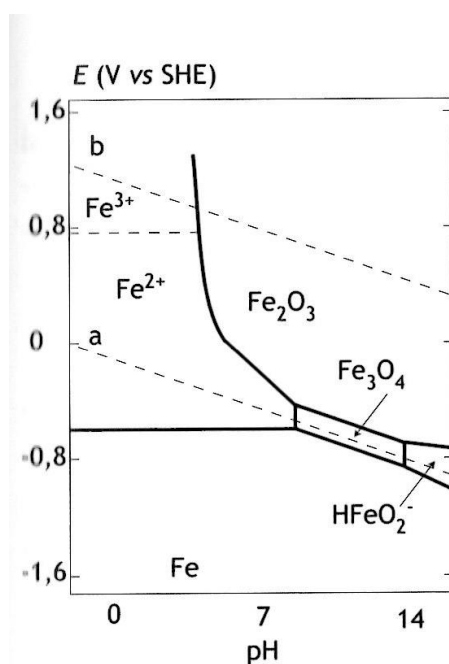


Figura 2.2. Diagramma di Pourbaix del ferro

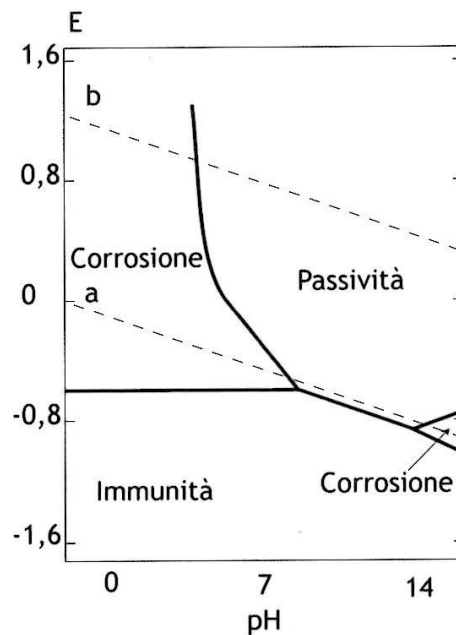


Figura 2.3. Diagramma di Pourbaix del ferro semplificato

In Figura 2.2 la presenza degli ioni Fe^{2+} ed Fe^{3+} (a pH bassi e neutro e per potenziali rispettivamente medio-bassi ed alti) e di HFeO_2^- (a pH alti e bassi potenziali) indica la possibilità di corrosione per il ferro in queste aree.

I composti Fe_2O_3 (ossido ferrico) ed Fe_3O_4 (magnetite) rappresentano quei film considerati sopra, ossia quelli che possono essere protettivi.

A bassi potenziali si trova la zona di immunità termodinamica del ferro, nella quale questo metallo non è nelle condizioni termodinamiche di ossidarsi e dare quindi luogo ad un processo di corrosione.

Il diagramma semplificato di Figura 2.3 illustra queste aree in modo più immediato da leggere.

2.5. Aspetti cinetici del fenomeno di corrosione

La presenza di un lavoro motore positivo è una condizione necessaria ma non sufficiente per l'instaurarsi di un processo di corrosione. Infatti, oltre alle considerazioni termodinamiche descritte nei paragrafi precedenti, è fondamentale considerare gli aspetti cinetici delle reazioni elettrochimiche che compongono il fenomeno corrosivo.

Tali reazioni, come già illustrato, comportano uno scambio di elettroni con un passaggio di corrente all'interno del sistema di corrosione.

Proprio questo passaggio di elettroni è alla base della cinetica del processo.

Infatti, non è detto che la corrosione si produca con velocità significativa poiché particolari resistenze (in seno alla superficie del metallo e/o nella soluzione) intervengono a impedire l'avanzamento del processo.

Tali resistenze possono addirittura mutare il comportamento a corrosione che ci si aspetterebbe considerando solo la termodinamica, come per esempio nel caso della formazione di film protettivi che si sviluppano sulla superficie del metallo: da un punto di vista termodinamico, si può prevedere che il metallo in questione tenderà ad ossidarsi, ma se il film che si formerà in seguito risulterà efficacemente protettivo, tale fenomeno di ossidazione avverrà con una cinetica così bassa da fornire una velocità di corrosione pressoché nulla.

In definitiva, oltre agli aspetti termodinamici bisogna chiedersi: se il lavoro motore per l'ossidazione degli elementi costitutivi di un materiale è positivo, con quale velocità avviene questo processo [3], [4], [17], [18]?

Il passaggio di corrente tra il metallo e la soluzione comporta uno scostamento del potenziale del metallo dal suo potenziale equilibrio, tale scostamento viene chiamato *sovratensione*; se questa differenza è positiva prende il nome di *sovratensione anodica* ($\eta_a = E - E_{eq} > 0$) ed il metallo passa in soluzione (comportamento anodico), se invece è negativa prende il nome di *sovratensione catodica* ($\eta_c = E - E_{eq} < 0$) e gli ioni del metallo si riducono (comportamento catodico)

Tali sovratensioni (anodiche e catodiche) rappresentano appunto le resistenze, sulla superficie del metallo, che il processo corrosivo deve vincere per il suo progredire.

Da quanto esposto risulta chiaro come sia importante conoscere le velocità del processo di corrosione, che tradotta nell'interfaccia metallo-soluzione diventa in sostanza la *corrente* di corrosione.

A tale scopo, è importante conoscere le velocità ovvero le correnti dei singoli processi anodici e catodici; i diagrammi *potenziale – densità di corrente* introdotti da Evans forniscono un valido aiuto in merito, mostrando anche la corrente di corrosione del sistema.

2.6. Caratteristiche cinetiche e diagrammi di Evans

Un processo elettrochimico si compone di una semireazione anodica e di una semireazione catodica ed è importante, per quanto detto nel paragrafo precedente, conoscere la velocità della reazione elettrochimica di corrosione e pertanto delle sue specifiche semireazioni. Per una generica semireazione, l'espressione generale della densità di corrente in funzione della sovratensione è data dall'equazione di *Butler – Volmer*:

$$i = i_0 \left(10^{\frac{E-E_{eq}}{b_a}} - 10^{\frac{E-E_{eq}}{b_c}} \right) \quad \text{Eq. [2.7]}$$

con i_0 corrente di libero scambio (la corrente che il sistema scambia al potenziale di equilibrio), $E-E_{eq}$ la sovratensione e b_a ed b_c le pendenze del processo anodico e catodico corrispondente ad una data semireazione elettrochimica.

I diagrammi di Evans ovvero i diagrammi potenziale-densità di corrente (E-log i) riportano le caratteristiche dei processi anodici e catodici delle singole semireazioni dalla cui combinazione si possono studiare le condizioni di funzionamento del processo di corrosione, infatti in un processo corrosivo sulla superficie del metallo avvengono due processi elettrochimici aventi due diversi potenziali di equilibrio, per cui il metallo si porta ad un potenziale intermedio tra questi. A questo potenziale, che prende il nome di *potenziale di corrosione* E_{corr} , la velocità del processo anodico uguaglia la velocità del

processo catodico e la relativa densità di corrente prende il nome di *densità di corrente di corrosione* i_{corr} [1].

La Figura 2.4 mostra il diagramma di Evans (grafico *potenziale – log i*) dello zinco in ambiente acido, ovvero illustra la cinetica dello zinco e dell'idrogeno che si sviluppa sulla sua superficie.

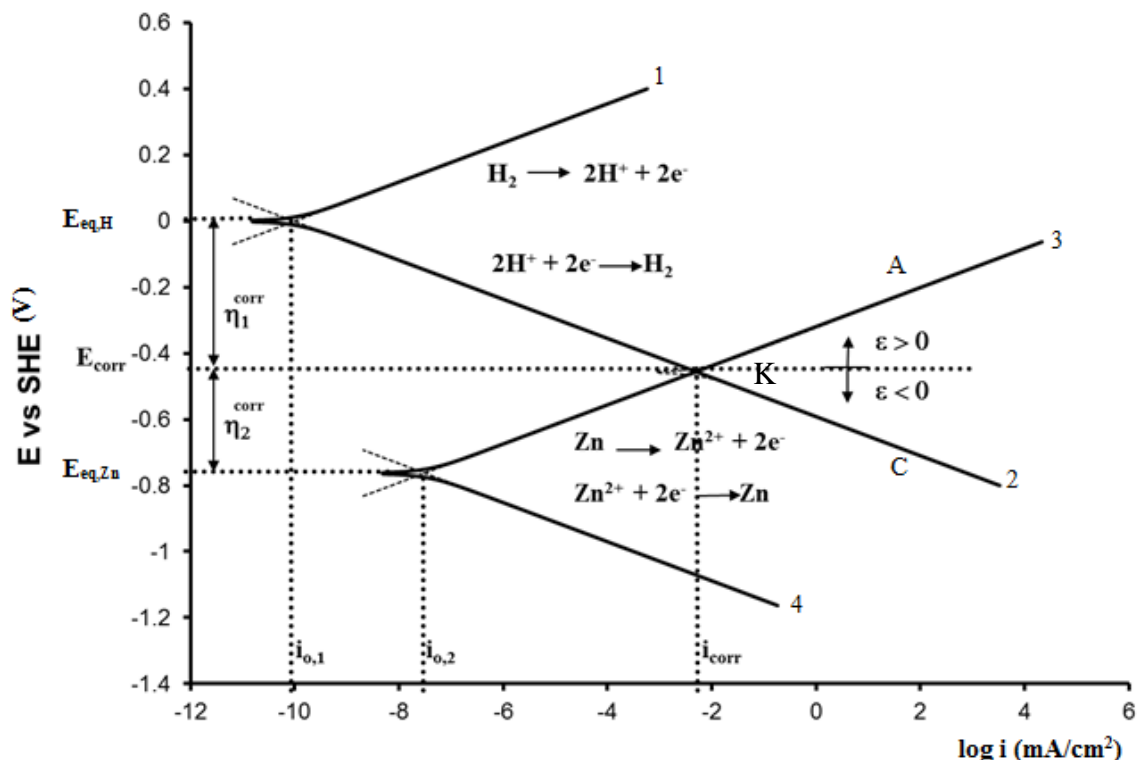


Figura 2.4. Diagramma di Evans dello zinco in ambiente acido

Per ogni specie che partecipa al processo di corrosione, si può scrivere la relativa equazione di *Butler-Volmer* e pertanto quella relativa al processo elettrochimico dell'idrogeno [Eq. 2.4] è:

$$i_H = i_{0,H} \left(10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{a,H}}} - 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \right) = i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{a,H}}} - i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [2.8]}$$

dove nella scrittura più a destra di questa equazione, il primo termine rappresenta il contributo anodico del processo elettrochimico, mentre il secondo termine rappresenta il contributo catodico.

Quanto detto descrive il comportamento generale della reazione elettrochimica dell'idrogeno, ma quando il potenziale si scosta sensibilmente dal potenziale di equilibrio, qualora uno dei due processi fosse predominante sull'altro, l'equazione si semplificherebbe in questa maniera:

per $E \gg E_{eq,H}$ (ovvero quando il processo anodico è predominante su quello catodico, tratto 1)

$$i_H \sim i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{a,H}}} \quad \text{Eq. [2.9]}$$

per $E \ll E_{eq,H}$ (ovvero quando il processo catodico è predominante di quello anodico, tratto 2)

$$i_H \sim -i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [2.10]}$$

Le stesse considerazioni valgono anche per la reazione elettrochimica dello zinco:

per $E \gg E_{eq,Zn}$ tratto 3

$$i_{Zn} \sim i_{0,Zn} 10^{\frac{E-E_{eq,Zn}}{b_{a,Zn}}} \quad \text{Eq. [2.11]}$$

per $E \ll E_{eq,Zn}$ tratto 4

$$i_{Zn} \sim -i_{0,Zn} 10^{\frac{E-E_{eq,Zn}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [2.12]}$$

In condizioni di corrosione il tratto 2 incrocia il tratto 3 di Figura 2.4, quindi per $E = E_{corr}$, la corrente di corrosione i_{corr} sarà descritta da:

$$i_{corr} = \left| -i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \right| = i_{0,Zn} 10^{\frac{E-E_{eq,Zn}}{b_{a,Zn}}} \quad \text{Eq. [2.13]}$$

L'Eq. [2.13] rappresenta la corrente di corrosione al potenziale di corrosione (punto K in Figura 2.4). Per un valore di potenziale E_{corr} non troppo prossimo ad entrambi i potenziali di equilibrio associati alle due specie considerate, si può esprimere la corrente associata al processo di corrosione come segue:

$$i = i_a + i_c = i_{0,Zn} 10^{\frac{E-E_{eq,Zn}}{b_{a,Zn}}} - i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [2.14]}$$

aggiungendo e sottraendo E_{corr} nelle due espressioni ad esponente, si ottiene:

$$i = i_{0,Zn} 10^{\frac{E-E_{corr}+E_{corr}-E_{eq,Zn}}{b_{a,Zn}}} - i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{corr}+E_{corr}-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [2.15]}$$

segue:

$$i = i_{0,Zn} 10^{\frac{E_{corr}-E_{eq,Zn}}{b_{a,Zn}}} 10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{a,Zn}}} - i_{0,H} 10^{\frac{E_{corr}-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} 10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [2.16]}$$

Utilizzando l'Eq. [2.15] e raccogliendo si perviene all'Eq. [2.16] dove la corrente del processo di corrosione (quindi di due specie diverse) viene descritta da i_{corr} :

$$i = i_{corr} \left(10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{a,Zn}}} - 10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{c,H}}} \right) \quad \text{Eq. [2.17]}$$

Ricordando che la differenza $E-E_{eq}$ rappresenta la sovratensione η delle semireazioni che partecipano al processo di corrosione mentre la differenza $E-E_{corr}$ la polarizzazione ε (Figura 2.4).

Riassumendo, il tratto anodico A in (Figura 2.4) può essere descritto matematicamente come:

$$i_a = i_{0,Zn} 10^{\frac{E-E_{eq,Zn}}{b_{a,Zn}}} \quad \text{per } E \gg E_{eq,Zn} \quad \text{Eq. [2.18]}$$

$$i_a = i_{corr} 10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{a,Zn}}} \quad \text{per } E \gg E_{corr} \quad \text{Eq. [2.19]}$$

Mentre il tratto catodico C in Figura 2.4 può essere descritto matematicamente come:

$$i_H = i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{a,H}}} \quad \text{per } E \ll E_{eq,H} \quad \text{Eq. [2.20]}$$

$$i_0 = i_{corr} 10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{a,H}}} \quad \text{per } E \ll E_{corr} \quad \text{Eq. [2.21]}$$

Quanto illustrato precedentemente vale quando il processo corrosivo è determinato principalmente dalla riduzione dell'idrogeno, ovvero quando il sistema di corrosione opera sotto la linea b di Figura 2.1; quando invece il processo corrosivo coinvolge anche la riduzione dell'ossigeno (è il caso dell'acciaio comune in acqua) bisogna tenerne conto nel descrivere il ramo catodico del relativo processo.

Infatti, come illustrato in Figura 2.5, nel ramo catodico si avrà una corrente limite dovuta alla corrente di diffusione dell'ossigeno i_{limO_2} in soluzione, la quale sarà la stessa per un determinato intervallo di potenziali ed assume il significato di i_{corr} in quanto è proprio l'ossigeno il responsabile del fenomeno corrosivo ($i_{corr} = i_{limO_2}$). Quindi per l'acciaio comune ("Fe"), l'Eq. [2.15] diventa:

$$i_{Fe} = i_{corr} 10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{a,Fe}}} - i_{limO_2} = i_{limO_2} (10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{a,Fe}}} - 1) \quad \text{Eq. [2.22]}$$

considerando anche lo sviluppo dell'idrogeno a potenziali più bassi, l'Eq. [2.22] risulta:

$$i_{Fe} = i_{limO_2} \left(10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{a,Fe}}} - 1 \right) - i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [2.23]}$$

Questa equazione è quella che dà origine alla curva rossa mostrata in Figura 2.5.

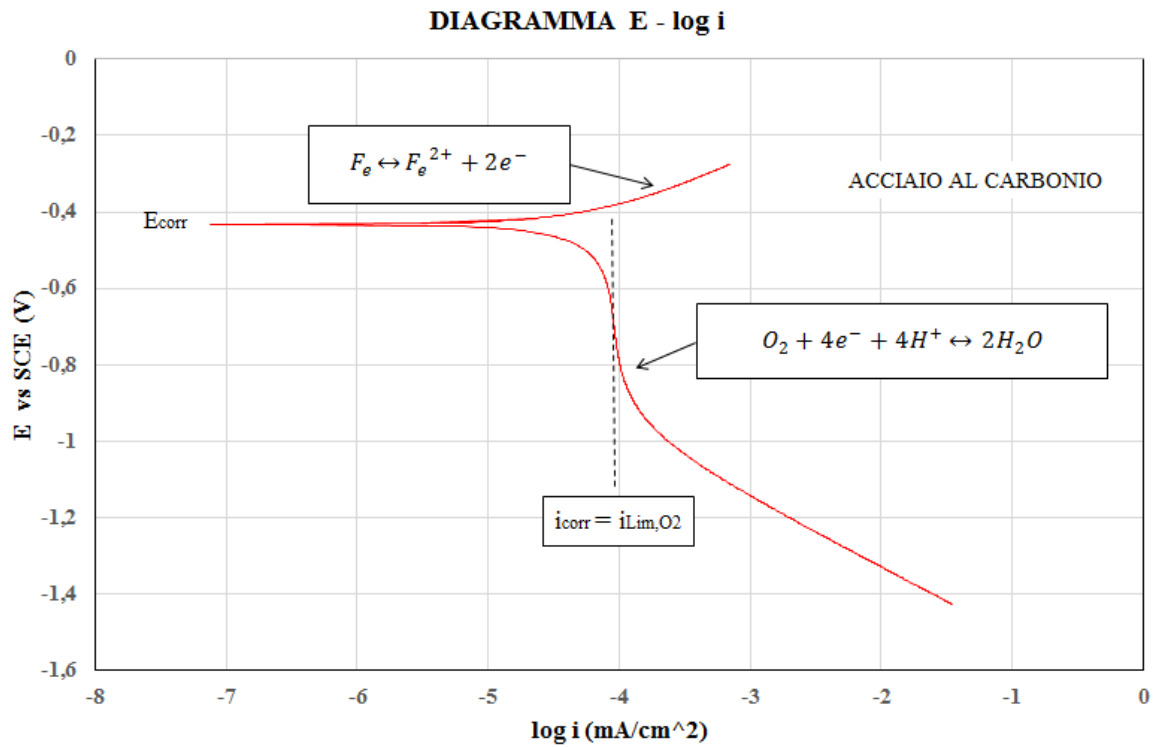


Figura 2.5. Diagramma E-log i acciaio al carbonio

In Figura 2.6 viene illustrato invece il diagramma $E - \log i$ relativo ad un acciaio inossidabile in ambiente acquoso aerato, con un comportamento passivo; per descrivere tale comportamento bisogna considerare tutte le caratteristiche elettrochimiche delle specie che partecipano al processo di corrosione, ovvero il tratto passivo, il tratto di trasferimento di carica ed il tratto di diffusione dell'ossigeno ed infine il tratto di riduzione dell'idrogeno. Indicando con i_{pass} la densità di corrente di passivazione dell'acciaio inox e considerando che in questo caso essa corrisponde alla densità di corrente di corrosione i_{corr} , la densità di corrente del processo globale che avviene sulla superficie di questo materiale è data da:

$$i_{inox} = i_{pass} - \frac{1}{\frac{1}{i_{tc,O_2}} + \frac{1}{i_{limO_2}}} - i_H \tag{Eq. [2.24]}$$

dove i_{tc,O_2} rappresenta il contributo di trasferimento di carica della curva catodica dell'ossigeno. Questa equazione scritta in modo esteso, diventa:

$$i_{inox} = i_{pass} - \frac{1}{\frac{1}{i_{pass}10^{\frac{E-E_{corr}}{b_{c,O_2}}} + \frac{1}{i_{limO_2}}}} - i_{0,H(inox)}10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \tag{Eq. [2.25]}$$

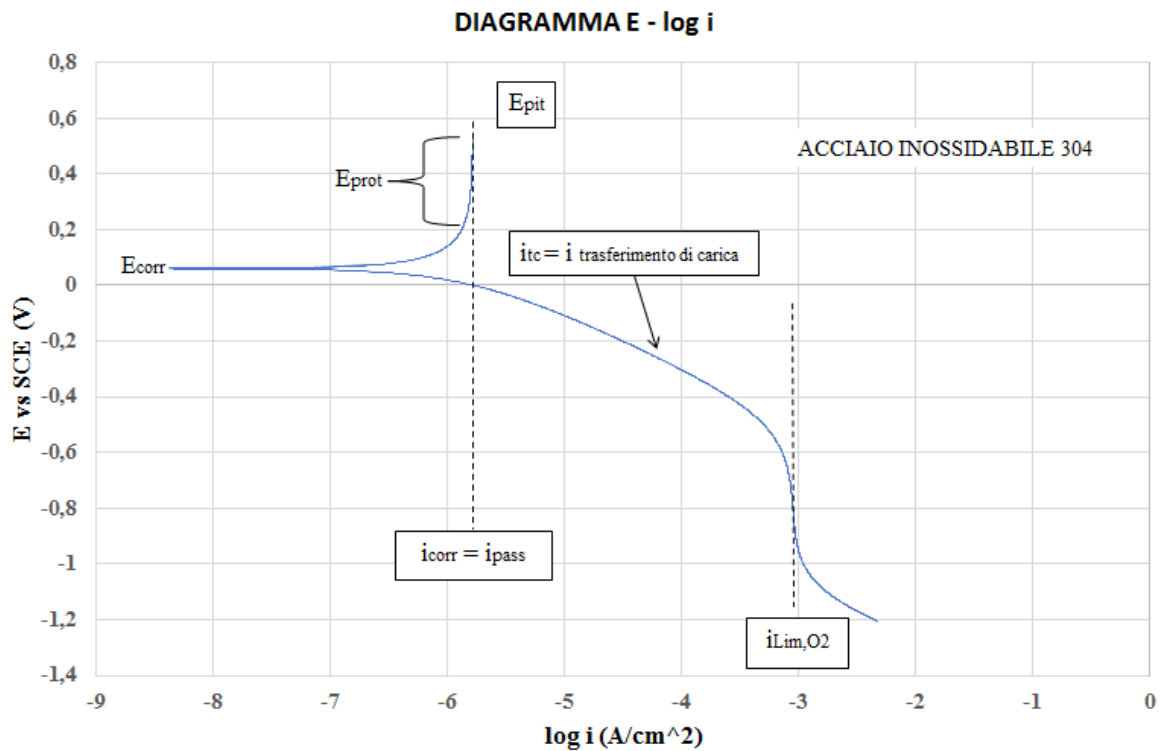


Figura 2.6. Diagramma E-log i acciaio inossidabile

Quanto illustrato fino ad ora fornisce una base che permette di comprendere i processi di corrosione che possono verificarsi all'interno dei boiler domestici studiati in questo lavoro di tesi. Inoltre, le equazioni riportate sopra saranno utilizzate per un primo approccio alla modellizzazione agli elementi finiti della protezione catodica che è stata esaminata all'interno di tali boiler.

2.7. Accoppiamento galvanico

I fenomeni corrosivi che si verificano sulla superficie dei materiali metallici sono dovuti a diversi meccanismi, in questo lavoro di tesi si prenderà in considerazione solo il meccanismo corrosivo dovuto all'accoppiamento galvanico tra un metallo più nobile e uno meno nobile.

La nobiltà di un metallo rispetto ad un altro può essere dedotta innanzitutto dai potenziali di equilibrio che si ottengono dai diagrammi di Pourbaix, considerando naturalmente sistemi a base acquosa a pH variabile, mentre in termini pratici è bene prendere in esame i potenziali di corrosione che i materiali metallici assumono in determinati ambienti. La Figura 2.7 illustra la scala della nobiltà termodinamica e nobiltà pratica dei metalli più comuni. Quello che accade quando si collegano elettricamente due materiali di diversa nobiltà, immersi in una soluzione elettrolitica, è l'ossidazione (quindi la corrosione) del metallo meno nobile e la successiva protezione del metallo più nobile, ovvero con un potenziale di corrosione più positivo rispetto al metallo che si ossida.

Il materiale più nobile viene protetto poiché assorbe gli elettroni ceduti dal metallo con potenziale di equilibrio più negativo e questi stessi elettroni vengono poi ceduti al sistema per ridurre eventuali specie chimiche presenti; appare dunque chiaro che sulla superficie del metallo meno nobile si verifica il processo anodico mentre sulla superficie del metallo più nobile si sviluppa il processo catodico.

Un ruolo importante nei fenomeni di accoppiamento galvanico è svolto dal rapporto tra le aree catodiche ed anodiche dei due materiali metallici accoppiati. Una lastra di acciaio immersa in una soluzione di cloruro di sodio produce un attacco uniforme della superficie metallica, se invece questa lastra di acciaio fosse per metà rivestita di rame, quello che si otterrebbe è una corrosione dell'acciaio più veloce rispetto al caso precedente poiché, la riduzione dell'ossigeno continua a prodursi sull'intera superficie metallica, sia sulla parte non rivestita sia su quella ricoperta di rame, ma l'attacco si produce solo sulla metà non rivestita della lastra. Per cui la corrosione dell'acciaio sarà maggiore (in questo caso doppia) rispetto al caso della lastra non rivestita.

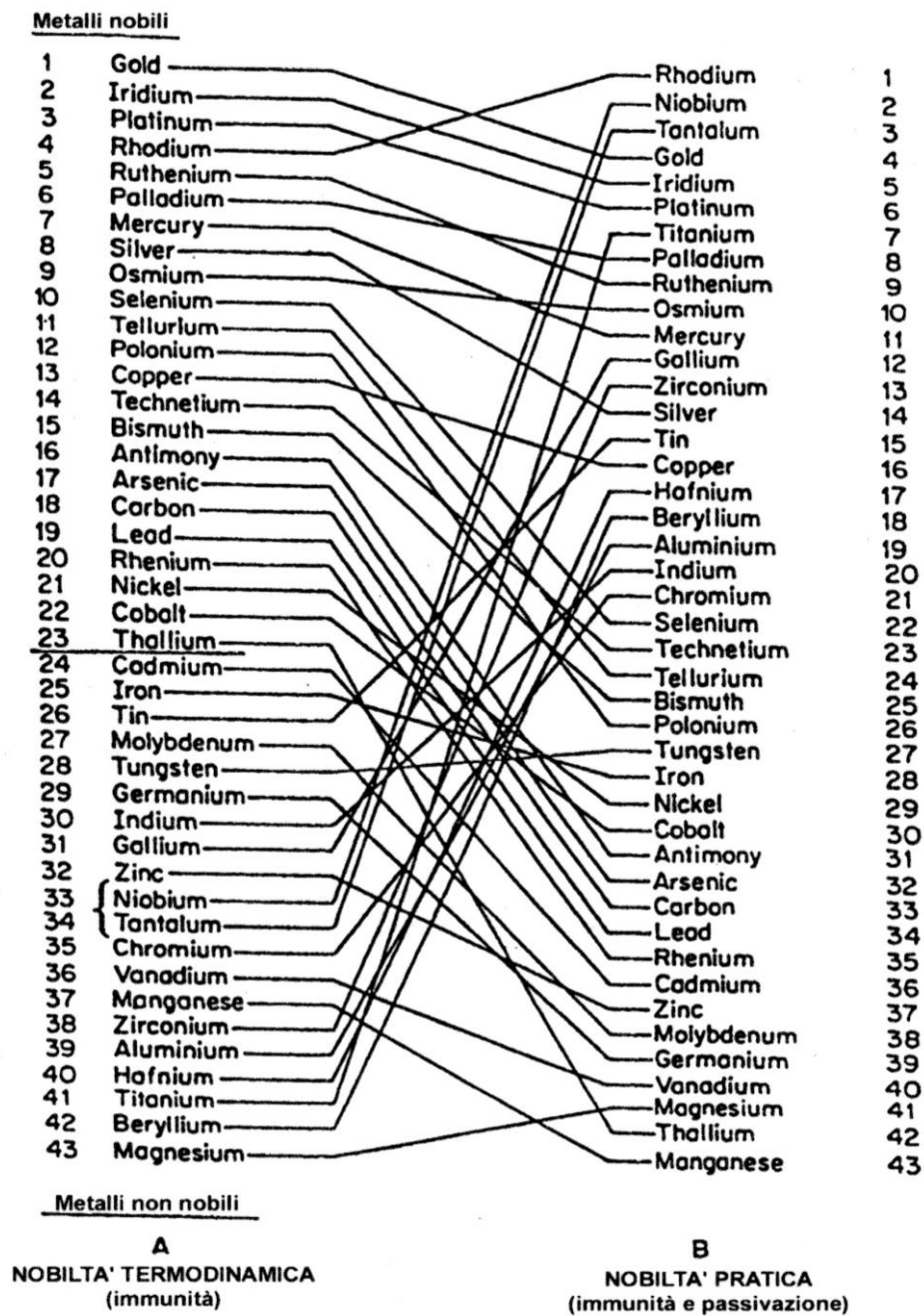


Figura 2.7. Nobiltà termodinamica e nobiltà pratica dei metalli

2.8. Elettrodi di riferimento per la misura dei potenziali elettrici

Da quanto detto nei paragrafi precedenti, risulta chiaro quanto sia importante conoscere il potenziale elettrico assunto da un metallo immerso in una soluzione elettrolitica. Tale misura viene eseguita attraverso un elettrodo di riferimento posto, per quanto possibile, in prossimità della superficie di un metallo a contatto con un certo ambiente elettrolitico.

Se durante la misura, l'elettrodo di riferimento in quanto tale risulta impolarizzabile assumerà un potenziale costante, corrispondente al potenziale di equilibrio della semireazione elettrochimica che lo caratterizza.

Esistono vari tipi di elettrodi di riferimento, ma qui sostanzialmente si prenderanno in considerazione quelli di prima specie e quelli di seconda specie.

I primi sono costituiti da un metallo immerso in una soluzione elettrolitica contenente i suoi ioni: è il caso dell'elettrodo di riferimento rame/solfato di rame, ovvero Cu/CuSO_4 .

Gli elettrodi di riferimento di seconda specie invece, sono costituiti da un metallo ricoperto da un suo sale insolubile ed immerso in una soluzione elettrolitica contenente gli anioni sale: questo è il caso dell'elettrodo di riferimento di argento/cloruro di argento, ovvero Ag/AgCl immerso in una soluzione di KCl 3M comunemente, che corrisponde all'incirca alla concentrazione di saturazione di questo sale.

Questo tipo di elettrodo di riferimento in particolare è un buon elettrodo che può essere realizzato in laboratorio, anche in alloggiamenti costruiti appositamente e per questo che nel presente lavoro di tesi è stato utilizzato.

La Tabella 2.1 illustra i principali elettrodi di riferimenti utilizzati nelle comuni misure del potenziale di corrosione.

Nel capitolo 5, verrà trattato in maniera dettagliata la realizzazione degli elettrodi di riferimento utilizzati per questo lavoro di ricerca.

Tabella 2.1. Tipologie di elettrodi di riferimento

Tipo di elettrodo (Reazione elettrodica)	Sigla	Potenziale a 25 °C (V SHE)	Impiego/note
Calomelano Hg/Hg ₂ Cl ₂ ; Cl ⁻ Hg ₂ Cl ₂ + 2e ⁻ = 2Hg + 2Cl ⁻	SCE	$E = 0,2676 - 0,0591 \log a_{Cl^-}$ KCl saturo $E = 0,244$ Coeff. di temp. = $-0,65 \text{ mV}/^\circ\text{C}$	Usato in laboratorio e come elettrodo di riferimento campione per gli elettrodi impiegati in campo.
Mercurio/solfato mercurioso Hg/Hg ₂ SO ₄ ; SO ₄ ²⁻ Hg ₂ SO ₄ + 2e ⁻ = Hg + SO ₄ ²⁻	SSE	$E = 0,6151 - 0,0295 \log a_{SO_4^{2-}}$ (K ₂ SO ₄ saturo $E = 0,710$)	Usato in laboratorio.
Argento/cloruro d'argento Ag/AgCl; Cl ⁻ AgCl + e ⁻ = Ag + Cl ⁻ Di solito ottenuto per via elettrolitica in una soluzione di NaCl, dove il filo di argento viene fatto funzionare da anodo.	AAC	$E = 0,2224 - 0,0591 \log a_{Cl^-}$ Coeff. di temp. $-0,6 \text{ mV}/^\circ\text{C}$ 0,1 MKCl $E = 0,288$ 1M KCl $E = 0,222$ Acqua di mare $E = 0,250$	Impiegato soprattutto in acqua di mare anche come elettrodo fisso, sebbene sia sensibile all'inquinamento e di stabilità limitata. Richiede periodiche rigenerazioni. In acque salmastre bisogna calcolare il valore del potenziale.
Rame/solfato di rame Cu/CuSO ₄ ; Cu ²⁺ Cu ²⁺ + 2e ⁻ = Cu È costituito da una barretta di rame immersa in soluzione satura di solfato di rame; il contatto elettrolitico è assicurato mediante un ponte salino di legno o ceramico.	CSE	$E = 0,340 + 0,029 \log a_{Cu^{2+}}$ CuSO ₄ saturo $E = 0,318$ Elettrodi di uso pratico $E = 0,3$	Usato soprattutto nei terreni. Facile da preparare, è anche molto stabile. La presenza di cloruri lo inquina: ne è perciò sconsigliato l'uso in acqua di mare. Usato anche come elettrodo fisso nei terreni.
Zinco/acqua di mare Reazione di corrosione	ZN	Potenziale di corrosione $E = -0,80$	Usato in acqua di mare come elettrodo di riferimento fisso. È usato anche nel terreno.
Biossido di manganese MnO ₂ Biossido MnO ₂ in KOH (elettrolita) a pH 13.	MNO	$E = +0,35$	Usato nel calcestruzzo come elettrodo di riferimento fisso.
Titanio attivato Titanio ricoperto di ossidi di metalli nobili, quali iridio e rutenio. Elettrolita basico a pH e contenuto di ossigeno costanti.	TIO	$E = +0,30$ immerso in calcestruzzo.	Usato nel calcestruzzo e nei terreni come elettrodo di riferimento fisso, incapsulato in elettrolita invariante. Se il pH è costante può fungere da elettrodo di misura del contenuto di ossigeno.

Capitolo 3.

3. Protezione catodica

3.1. Generalità sulla protezione catodica

Una delle tecniche più diffuse per proteggere i materiali metallici dalla corrosione è l'applicazione della protezione catodica. Storicamente, si attribuisce la scoperta di tale tecnica a sir Humphry Davy nel 1824, ma già Alessandro Volta in alcuni suoi trattati descriveva gli effetti di tale protezione.

La protezione catodica è una tecnica elettrochimica di prevenzione della corrosione che si applica ai materiali metallici a contatto con elettroliti; in pratica la protezione catodica si attua facendo circolare una corrente continua fra un elettrodo (anodo) posto nell'ambiente (elettrolita) e la superficie della struttura da proteggere (catodo): la corrente, provocando l'abbassamento del potenziale del materiale metallico da proteggere, riduce la velocità di corrosione, fino al suo completo arresto o fino ad un valore a cui la corrosione è ingegneristicamente trascurabile.

Questa circolazione di corrente può essere realizzata mediante l'accoppiamento galvanico con un metallo meno nobile, oppure mediante un generatore di corrente il cui polo positivo è collegato ad un opportuno dispersore ed il polo negativo è collegato alla struttura da proteggere.

3.2. Potenziale di protezione

Da un punto di vista termodinamico, la protezione catodica, consiste nel diminuire il potenziale della struttura da proteggere al di sotto del suo potenziale di equilibrio affinché non avvenga il processo di corrosione [2], [3], [17], [18].

Ricordando quanto detto nel capitolo 2 relativamente ai diagrammi di Pourbaix, si capisce che la protezione catodica si applica portando il metallo da proteggere nella zona di immunità o a ridosso di essa. In termini elettrochimici, con questa tecnica si cerca di annullare il lavoro motore disponibile affinché si verifichi il processo corrosivo.

Nello specifico, il potenziale di protezione dell'acciaio nudo in acqua è di $-0.8 \div -0.9$ V vs SCE, quindi lo scopo della protezione catodica, all'interno di uno scaldacqua, è pertanto quello di portare l'acciaio a questi valori di potenziale.

Infatti, ricordando la Figura 2.2 e la Figura 2.3, si nota che sotto questi valori di potenziale il ferro è immune, termodinamicamente parlando, alla corrosione.

In questo lavoro di tesi viene trattato con particolare attenzione la protezione catodica dell'acciaio nudo, ma è bene ricordare che la protezione catodica viene impiegata anche nei metalli con comportamento attivo-passivo, è il caso dell'acciaio inossidabile, ed in questi casi si porta il metallo da proteggere nella zona di passività perfetta.

3.3. Densità di corrente di protezione

Per realizzare le condizioni di protezione è necessario inviare un'adeguata densità di corrente, detta *densità di corrente di protezione*, alla superficie della struttura da proteggere; il suo valore dipende dal processo catodico e quindi dall'ambiente [2].

Come già evidenziato nel secondo capitolo, il potenziale della struttura investita dalla corrente catodica " i_c " si porta ad un valore rispettivamente inferiore rispetto a E_{corr} , e si stabilisce la seguente relazione:

$$i = i_c - i_a$$

Se la corrente esterna i , cioè la differenza tra le velocità con cui si producono i processi catodici e anodici ($i_c - i_a$) cresce, diminuisce il potenziale e la velocità di corrosione " i_a ". Per $i = i_c$ la velocità di corrosione si annulla. La corrente esterna che realizza alla superficie della struttura condizioni tali per cui la velocità di corrosione si porta al di sotto

di valori accettabili è detta *corrente di protezione* o *densità di corrente di protezione* se ci si riferisce a un'area unitaria.

Nella Figura 3.1 è riportato il diagramma schematico potenziale-corrente inerente al processo anodico di ossidazione del ferro e catodico di riduzione dell'idrogeno.

Essendo $i = i_c - i_a$, la corrente di corrosione " i_a " diviene trascurabile quando la corrente esterna " i " diviene praticamente uguale alla velocità dei processi catodici al potenziale di protezione per cui $i_{prot} \approx i_c$. La densità di corrente di protezione " i_{prot} " dipende quindi, come la " i_c ", dalle condizioni ambientali (tenore di ossigeno disciolto, stato di agitazione dell'ambiente, temperatura, presenza di depositi o di rivestimenti).

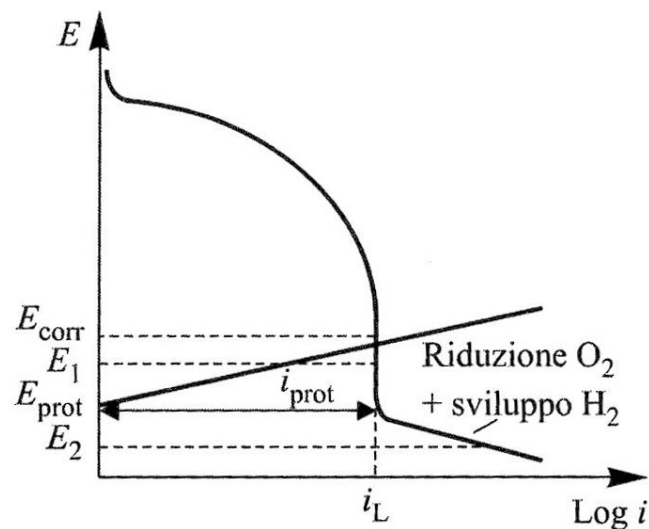


Figura 3.1. Diagramma schematico potenziale/corrente che mostra l'influenza di una polarizzazione esterna catodica o anodica

3.4. Anodi Galvanici

Una delle metodologie utilizzate per abbassare il potenziale del metallo da proteggere, al di sotto del suo potenziale di equilibrio, consiste nell'accoppiare tale materiale con un metallo a minore nobiltà pratica, ovvero un metallo con un potenziale di corrosione libera minore. Operando in questo modo, ovvero sfruttando i principi e gli effetti dell'accoppiamento galvanico, il metallo più nobile vede diminuire il suo potenziale e il metallo meno nobile vede aumentarlo per effetto della circolazione della corrente di macrocoppia [19], [20], [21], [22].

Ricordando le caratteristiche elettrochimiche e i diagrammi di Evans illustrati nel capitolo 2, si capisce che il "macrosistema" formato dall'accoppiamento dei due metalli, si porta ad un potenziale compreso tra i potenziali di tali metalli.

In acqua dolce, si utilizza lo zinco per proteggere l'acciaio nudo ma fino ad una temperatura di 60 °C circa; superata questa temperatura, lo zinco si passiva e cessa la sua azione protettiva nei confronti dell'acciaio, il quale inizia a corrodersi per proteggere l'anodo di zinco. Quello che accade è una inversione di coppia, il metallo che inizialmente costituiva l'anodo diviene il catodo e viceversa.

Sempre in acqua dolce, l'alluminio, il quale è molto utilizzato in acqua di mare, non si "attiva", ovvero non assume un comportamento anodico atto a proteggere il metallo con cui è accoppiato.

Gli anodi di magnesio invece risultano adatti a proteggere l'acciaio nudo in acqua dolce, anche alle alte temperature ma, per contro, avendo il magnesio un potenziale di equilibrio molto basso, circa -1.5 V vs SCE, questi anodi possono portare a condizioni di sovrapprotezione le strutture/i componenti da proteggere con possibile sviluppo di idrogeno. La riduzione dell'idrogeno avviene ad un potenziale sotto -1.1 V vs SCE; dovendo portare l'acciaio nudo a potenziali di -0.8 ÷ -0.9 V vs SCE, si capisce come sia concreto il rischio di incorrere in condizioni di sovrapprotezione.

Gli anodi galvanici costituiscono una soluzione molto efficace e di facile utilizzo ed installazione, in quanto richiedono solo l'accoppiamento galvanico con il metallo da proteggere. Inoltre, se opportunamente sostituiti a fine vita, garantiscono una protezione continua e duratura della struttura senza difficoltà di installazioni o modifiche.

Per contro, è necessario sostituirli quando non sono più in grado di proteggere la struttura metallica poiché ormai consumati e corrosi; non è possibile regolare la corrente di protezione nel tempo che risulta fissa per un dato anodo in un determinato ambiente.

3.5. Anodi a corrente impressa

Un altro possibile metodo di protezione è l'utilizzo di anodi a corrente impressa.

Il principio chimico-fisico di base rimane inalterato, ovvero, far circolare una corrente all'interno del sistema in condizioni di corrosione, affinché il potenziale della struttura da proteggere si trovi in condizioni di immunità (o quasi immunità) o in condizioni passive per metalli a comportamento attivo-passivo.

La differenza con gli anodi galvanici risiede nel fatto che la corrente di protezione non scaturisce dall'accoppiamento galvanico di due metalli ma da un generatore esterno di corrente.

L'anodo in questo caso rappresenta un dispersore il quale eroga una corrente generata da una sorgente esterna [12], [23], [24], [25], [26], [27], [28].

Uno dei maggiori benefici di questa tipologia di protezione catodica risiede nella possibilità di poter variare, nel corso del tempo, la corrente di protezione potendo quindi tenere in considerazione i cambiamenti dell'ambiente in cui opera la struttura da proteggere.

Gli aspetti negativi invece risiedono nella maggior complessità del sistema di protezione catodica, infatti si ha la necessità di un generatore di corrente esterno e di una maggiore complessità di installazione.

Anche se è possibile utilizzare anodi consumabili come l'acciaio al carbonio, generalmente gli anodi per sistemi a corrente impressa sono insolubili, ovvero la corrente di protezione non determina un processo anodico di degrado dell'anodo.

3.6. Monitoraggio della protezione catodica

Avendo illustrato i principi e le tipologie di applicazione della protezione catodica, si rende ora necessario illustrare come tale tecnica di protezione dalla corrosione venga monitorata. Da quanto presentato nei precedenti paragrafi, è chiaro che per conoscere se la struttura che deve essere protetta risulti effettivamente tale, è indispensabile conoscere il suo potenziale infatti, la conoscenza del potenziale del metallo da proteggere, permette di valutare l'efficacia della protezione catodica.

3.6.1. Misure di potenziale

La misura del potenziale di un metallo, sottoposto ad una protezione catodica, è di fondamentale importanza per la verifica del criterio di protezione.

Solo attraverso la conoscenza del potenziale della struttura da proteggere si può determinare se essa sia in condizioni di corrosione o meno.

Le misure di potenziale vengono effettuate attraverso un elettrodo di riferimento (v. cap. 2). Entrando più nel dettaglio, la misura di potenziale viene effettuata mediante un voltmetro collegato ad un elettrodo di riferimento e al metallo di cui si vuole conoscere il potenziale. Il confronto di questo potenziale, misurato in assenza e in presenza di protezione catodica, permette di determinare se la struttura oggetto di studio si trovi a lavorare in qualità di catodo, ovvero sia o meno soggetta un processo corrosivo.

Ci sono molte tecniche di misura e monitoraggio della protezione catodica come il criterio dello swing, dei 100 mV e la tecnica on/off, per indicarne alcuni, ma si rimanda la trattazione di queste metodologie a testi più specializzati [2], [3], [4], [17], [18].

In questo lavoro di tesi, viene considerata in particolar modo, la tecnica di misura e di monitoraggio che si ottiene mediante l'utilizzo di sonde che simulano dei difetti nella struttura da proteggere; esse sono affiancate da elettrodi di riferimento per la misura del potenziale di queste sonde.

È opportuno precisare che, affinché la misura di potenziale sia la più attendibile possibile ed affidabile, l'elettrodo di riferimento sia collocato molto vicino al metallo di cui si vuole conoscere il potenziale. Questo è necessario affinché si elimini il contributo di caduta ohmica, il quale porterebbe ad un valore di potenziale non corretto.

L'utilizzo delle sonde di potenziale consente una misura più affidabile del potenziale rispetto ad altre metodologie, ed inoltre non risente di possibili interferenze esterne [1], [29].

3.6.2. Sonde di potenziale

Le sonde di potenziale rappresentano un efficace espediente per ottenere misure di potenziale affidabili, non soggette ad interferenze elettriche ed agli effetti capacitivi e reattivi che possono avere altre tecniche di misurazione (criterio dello swing, tecnica on/off etc..) [4].

Questa tecnica di monitoraggio della protezione catodica consiste nell'ottenimento di "sonde" metalliche, dello stesso materiale della struttura da proteggere, le quali vengono poste molto vicino alla struttura protetta e collegate elettricamente ad essa. In questo modo, vengono eliminati eventuali interferenze elettriche, inoltre non è necessario disattivare la protezione catodica della struttura da proteggere, basta infatti scollegare la sonda di potenziale dalla struttura madre per effettuare le misurazioni di potenziale in assenza e presenza di protezione catodica.

Inoltre, per eliminare le cadute ohmiche dalla misurazione del potenziale, ogni sonda viene generalmente dotata di un elettrodo di riferimento "localizzato".

Si pensi ad una tubazione sotterranea protetta da protezione catodica. Per verificare che la tubazione sia effettivamente protetta si deve procedere alla misura del suo potenziale, ma, viste le dimensioni elevate che possono avere tipicamente queste tubazioni, si capisce come tali misure siano soggette a molte criticità: basti pensare che la misura del potenziale in un punto può essere affetta dalla presenza o meno di un difetto nel rivestimento della tubazione; pertanto la localizzazione di tale difetto risulta piuttosto difficile e dedurre se la protezione catodica sia efficace oppure no.

L'utilizzo di "sonde" di potenziale di dimensioni note elimina queste criticità e permette di mappare la distribuzione del potenziale lungo la tubazione; naturalmente queste "sonde" devono essere collocate in prossimità, ovvero nelle immediate vicinanze, della struttura in protezione catodica.

In Figura 3.2 viene riportata una schematizzazione di una "sonda" di potenziale con elettrodo di riferimento localizzato [4].

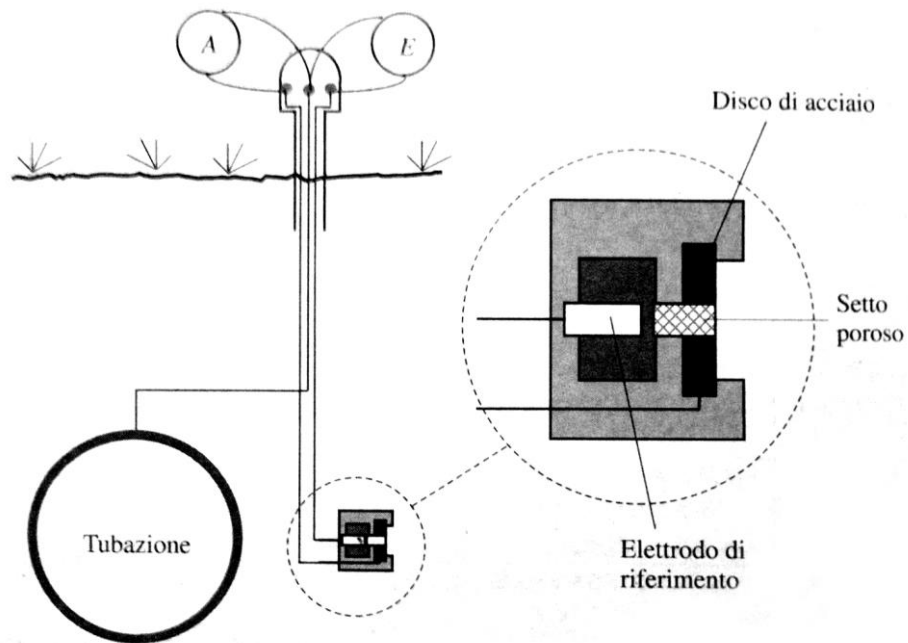


Figura 3.2. Schema di una "sonda" di potenziale con elettrodo di riferimento localizzato

Capitolo 4.

4. Serbatoio ad accumulo acqua sanitaria

4.1. Generalità

I serbatoi ad accumulo per la produzione di acqua sanitaria ricoprono un ruolo molto importante all'interno del mercato dei prodotti per il riscaldamento di acqua ad uso domestico soprattutto nei paesi dove il costo dell'energia elettrica è basso, in quanto questi prodotti utilizzano una resistenza elettrica per il processo di riscaldamento dell'acqua. Generalmente, la superficie interna di questi prodotti viene rivestita da smalti vetrosi per proteggere il metallo dall'attacco corrosivo; questi rivestimenti non sono mai perfetti, infatti sono tipicamente affetti da zone di difettosità le quali lasciano il materiale metallico del serbatoio scoperto e soggetto all'attacco corrosivo. Per tale motivo viene utilizzata la protezione catodica ad anodi sacrificali e ad anodi a corrente impressa per garantire la durabilità delle parti metalliche di questi prodotti. In questo capitolo, viene trattato il processo produttivo dei serbatoi ad accumulo, oggetto di questo lavoro di tesi, e le tipologie di protezioni contro il fenomeno corrosivo.

4.2. Processo industriale

I serbatoi ad accumulo, sono costituiti da un corpo in acciaio detto appunto serbatoio, dal gruppo flangia – resistenza elettrica e dagli anodi (sacrificali e/o a corrente impressa).

Nel capitolo 5, dedicato alla descrizione delle metodologie sperimentali, vengono illustrate e descritte nel dettaglio le parti dei serbatoi utilizzati per questo lavoro di tesi; in questo paragrafo, invece, viene descritto il processo produttivo del serbatoio, che tipicamente rappresenta l'elemento a maggior rischio di corrosione.

La struttura del serbatoio di uno scaldacqua ad accumulo è costituito tipicamente da tre parti fondamentali:

- virola;
- duomo;
- calotta.

La lamiera che costituisce le superfici del serbatoio è di acciaio.

Per la realizzazione della virola, cioè la parte centrale del serbatoio, un quadrotto viene prima calandrato e poi saldato mantenendo i lembi paralleli senza sovrapporli, utilizzando la tecnica TIG (Tungsten Inert Gas) con elettrodi in tungsteno (Figura 4.1). Sul versante interno del cordone di saldatura viene effettuata una operazione di spazzolatura che permette il più possibile di uniformare la superficie, rendendo meno difficoltosa la successiva smaltatura ed abbassando di conseguenza la probabilità di avere zone non rivestite interessate da attacchi corrosivi. Sui perimetri circolari superiori e inferiori viene eseguita un'operazione di levigazione al fine di facilitare l'unione con la calotta ed il duomo. Queste ultime due parti sono realizzate per imbutitura. Una volta forzate alla virola, viene assicurato il collegamento stabile con due cordoni di saldatura circolarmente ottenuti mediante la tecnica MIG (Metal Inert Gas) con materiali d'apporto. Sempre con saldatura MIG vengono collegati al serbatoio i due manicotti di prelievo e di mandata dell'acqua e le sedi delle flange. Sono quindi aggiunti manualmente in corrispondenza dei rispettivi incroci delle saldature con gas inerte MIG e TIG due punti di saldatura.

La Figura 4.1 mostra i cordoni di saldatura circolarmente MIG e verticale TIG.

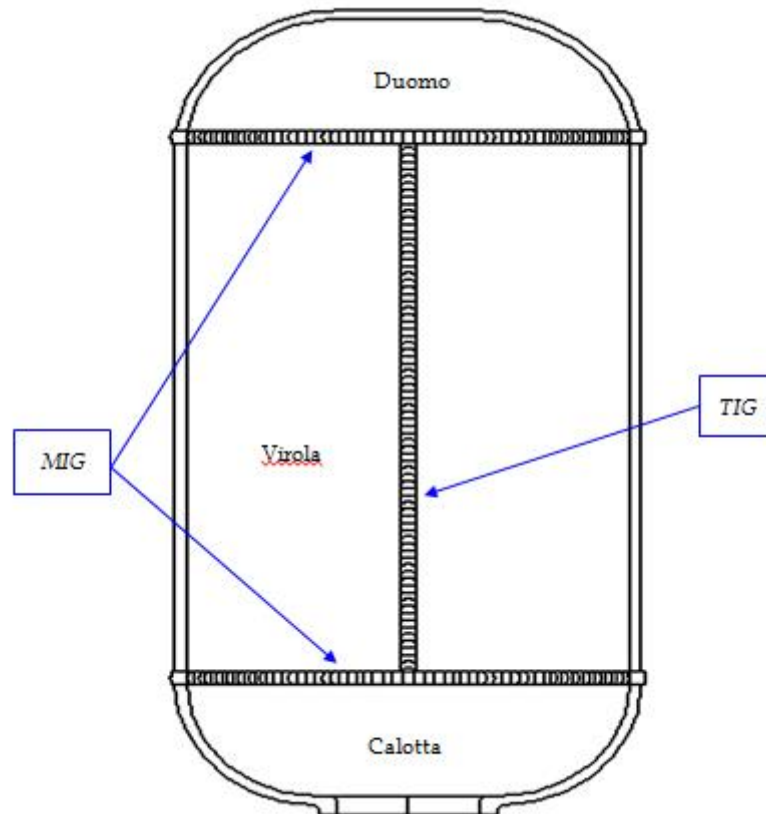


Figura 4.1. Cordoni di saldatura che uniscono la viola alla calotta e al duomo

Il passo successivo alla realizzazione del serbatoio consiste in un collaudo di tenuta: si valuta la presenza o meno di bolle che fuoriescano dal serbatoio indicando eventuali imperfezioni. La prova viene effettuata soffiando aria in pressione a 3÷4 bar all'interno del serbatoio immerso in una vasca trasparente riempita con acqua e, mediante ispezione visiva, si valuta l'eventuale fuoriuscita di bolle dal serbatoio.

A questo punto del processo produttivo, il serbatoio grezzo è pronto per la smaltatura. In questo stadio è prevista l'esecuzione di tre fasi consecutive e cronologicamente distinte.

Sabbiatura: è il miglior pretrattamento meccanico per la preparazione delle superfici mediante il quale vengono asportati sia gli ossidi che si formano con l'esecuzione del cordone di saldatura sia eventuali particelle d'olio rimaste sull'acciaio. Si utilizzano differenti tipologie di lance che proiettano a circa 6 bar di pressione della graniglia metallica contro la superficie interna del boiler: le prime sparano graniglia di elevata

granulometria, le ultime fanno passare attraverso i loro ugelli solamente aria con lo scopo di ripulire in modo ottimale le superfici.

Caricamento elettrostatico della polvere: lo smalto porcellanato è un prodotto di natura vetrosa ottenuto dalla fusione di diverse materie prime inorganiche. Tali materie prime sono separabili in tre categorie in base alle diverse funzioni svolte:

- materie base del vetro: costituiscono la matrice vetrosa dello smalto. Comprendono gli ossidi acidi, gli ossidi basici, gli ossidi anfoteri e alcuni agenti ossidanti (SiO_2 , B_2O_3 , Na_2O , K_2O , Li_2O , CaO , MgO , BaO , SrO , feldspati; borace; silicati alcalini; composti ossidi dell'alluminio; ossido di zinco; nitrati);
- agenti di aderenza: creano il legame chimico-fisico tra smalto e supporto metallico. Sono l'ossido di cobalto, l'ossido di nichel e l'ossido di molibdeno;
- opacizzanti e coloranti: tra questi si possono nominare il biossido di titanio, il biossido di Zirconio, il biossido di Stagno, il biossido di Cerio e alcuni composti di Antimonio.

Dalla fusione di questi costituenti si originano le fritte, cioè i composti che si ottengono dopo questa prima fase del processo, alle quali possono aggiungersi materie ausiliarie come sostanze argillose, sali fissatori e pigmenti introdotti in fase di macinazione. In particolar modo, tra i componenti, si trova il biossido di silicio (SiO_2) che costituisce il fondamento di ogni smalto porcellanato. Questo componente presenta un'elevata durezza e resistenza alla compressione, buone proprietà elastiche, notevole resistenza agli sbalzi di temperatura grazie alla bassa dilatazione termica, e un'ottima resistenza chimica all'acqua e agli acidi.

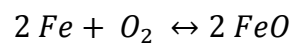
Le pistole a spruzzo vengono alimentate da particolari pompe il cui principio di funzionamento è basato sull'effetto Venturi: la depressione che si crea facendo passare l'aria di trasporto della polvere in un opportuno ugello aspira attraverso il pescante la polvere dal letto fluido. Il letto fluido è il cuore del sistema di alimentazione. Esso è costituito da un contenitore avente come fondo un setto poroso, sotto il quale viene convogliato un flusso di aria compressa che, attraversando la porosità del setto, mette in

sospensione lo smalto. Nel letto fluido di alimentazione viene indirizzato sia lo smalto vergine che arriva dal caricamento, sia tutti i ricicli provenienti dalla cabina e dal sistema di filtrazione. La pistola a spruzzo svolge principalmente due funzioni:

- carica elettrostaticamente la polvere;
- fornisce una geometria all'applicazione.

Cottura in forno: il semi-prodotto realizzato nelle fasi precedentemente descritte, viene fatto passare in un forno a tubi radianti per circa 30 ÷ 35 minuti ad una temperatura di 835 °C. Lo smalto porcellanato è una massa vetrosa solidificata, con una struttura solida prevalentemente di tipo non cristallino ed in cui prevalgono legami di tipo ionico. L'acciaio è invece un materiale a struttura cristallina, i cui atomi sono ordinati in un reticolo con legami di tipo metallico. Il legame chimico-fisico tra questi due materiali così differenti tra loro si sviluppa attraverso un meccanismo a due stadi:

- il metallo di supporto si ossida grazie al trattamento termico in atmosfera ossidante del forno di vetrificazione secondo la reazione:



- lo smalto di fondo diventa liquido e scioglie l'ossido di ferro formatosi che satura lo smalto e reagisce con gli ossidi di nichel e cobalto secondo reazioni di ossido riduzione.

Lo strato di ossido di ferro si forma quindi nel momento in cui l'acciaio da rivestire viene introdotto nel forno, e nel giro di pochi minuti raggiunge lo spessore di circa $1\mu m$. Lo smalto porcellanato, nell'intervallo della temperatura di cottura, fonde e bagna lo strato di ossido di ferro che si dissolve nello smalto e, in fase liquida, reagisce con gli ossidi di aderenza dello smalto di fondo. Dopo circa due minuti di cottura lo strato di ossido di ferro si dissolve completamente nella fase liquida dello smalto fuso. Il metallo base è ora attaccato direttamente ed ossidato dagli ossidi di aderenza. Sull'interfaccia acciaio/smalto, a seguito di queste reazioni, si forma una superficie rugosa, lo smalto in fase liquida

penetra nella rugosità e in seguito, durante il ciclo di raffreddamento, solidifica sviluppando anche un'aderenza di natura fisica tra acciaio e smalto. Tale aderenza è funzione di diversi parametri quali la composizione chimica dell'acciaio, la temperatura e il tempo di cottura, la quantità e la qualità degli ossidi di aderenza dello smalto, la bagnabilità/fluidità dello smalto e il coefficiente di espansione dello smalto.

Infine, il serbatoio viene poi sottoposto ad alcune verifiche. Lo strato di smalto deve presentare una superficie regolare, priva di zone scoperte o forature. Lo spessore deve essere compreso tra 180÷350 µm ad eccezione delle zone circostanti il foro-flangia, purché alla prova di pressione non siano presenti rotture dello smalto. Lo spessore dello smalto non deve in nessun caso superare il valore di 1 mm.

Le regioni con maggiore quantità di difetti sono quelle in corrispondenza delle saldature, in particolare quelle circonferenziali realizzate con la tecnica MIG che uniscono la virola al duomo e alla calotta. Sono proprio queste zone che necessitano di una protezione catodica.

4.3. Corrosione e parametri di esercizio

Il serbatoio e il gruppo flangia-resistenze, possono essere interessati da diversi fenomeni di corrosione.

La temperatura e l'acqua sono dei parametri chiave del processo corrosivo dei serbatoi, infatti la temperatura elevata ed acque ricche di cloruri promuovono degli attacchi corrosivi localizzati come pitting.

La concentrazione di cloruri nell'acqua, contenuta all'interno dei serbatoi ad accumulo, è un parametro che influenza non solo l'aggressività dell'attacco corrosivo (un contenuto elevato di cloruri determina un ambiente aggressivo per il metallo del serbatoio) ma anche l'efficacia della protezione catodica, in quanto influisce sulla conducibilità dell'acqua.

Un'acqua poco conduttiva, quindi con una concentrazione di cloruri bassa, possiede delle resistenze maggiori al passaggio della corrente di protezione, per cui a parità di corrente di protezione, acque poco conduttive non garantiscono che le linee di corrente di protezione interessino tutta la struttura da proteggere, soprattutto quando questa presenti delle geometrie complesse.

La temperatura inoltre influisce sulla quantità di ossigeno disciolto nell'acqua: a temperature più elevate la concentrazione di ossigeno diminuisce, comunque, considerando che all'interno del serbatoio l'acqua riscaldandosi produce vapore e quindi un aumento di pressione, la sua concentrazione in effetti potrebbe non subire notevoli cambiamenti in questo sistema. La permanenza di ossigeno nell'acqua è pertanto una condizione affinché si verifichino i processi di corrosione che molte volte vengono riscontrati nell'utilizzo dei serbatoi sul campo. Questo genera i rientri dei prodotti venduti con notevoli danni economici per le aziende che realizzano questi componenti.

La protezione catodica come il riscaldamento dell'acqua porta inoltre alla formazione di calcare che per molti aspetti rappresenta un protettivo per le parti metalliche del serbatoio e del gruppo flangi-resistenza. In certi casi però, esso può generare corrosione in fessura, la quale se avviene sul materiale inossidabile che costituisce l'elemento riscaldante può dar luogo alla formazione di cricche a causa dei cicli caldo-freddo (corrosione sotto sforzo). Un fenomeno del genere porta il sistema di produzione di acqua sanitaria fuori uso anche al di sotto dei periodo di garanzia stabiliti dalle aziende.

Quindi, temperatura, aggressività dell'acqua ed eventuali accoppiamenti galvanici all'interno di questi prodotti concorrono a determinare le condizioni per un attacco corrosivo. La conoscenza di questi parametri permette di progettare un'adeguata protezione catodica al fine di garantire la durabilità del prodotto.

Capitolo 5.

5. Metodi sperimentali

5.1. Introduzione

In questo capitolo, viene illustrata tutta la procedura utilizzata nella sperimentazione eseguita, ovvero la sua descrizione e gestione, l'allestimento dei vari componenti impiegati e le soluzioni tecniche adottate.

Lo scopo di questo lavoro di tesi è quello di verificare ed ottimizzare la protezione catodica combinata, ad anodi sacrificali di magnesio e ad anodi a corrente impressa di titanio, all'interno di serbatoi ad accumulo di acqua sanitaria. I prodotti esaminati sono serbatoi ad accumulo commercializzati in Cina, i quali nascono originariamente con la sola protezione catodica a corrente impressa. Indagini di mercato e l'analisi dei rientri di tali prodotti hanno evidenziato che i serbatoi ad accumulo talvolta vengono riempiti e lasciati in queste condizioni, come per esempio in abitazioni di nuova costruzione, senza connetterli alla rete elettrica. In questo modo, la protezione catodica non viene impiegata in quanto la tipologia di protezione a corrente impressa necessita di una sorgente esterna di corrente di alimentazione; ciò determina l'innescarsi di fenomeni di corrosione all'interno dei serbatoi. Al fine di ovviare a tale problematica, i produttori hanno inserito un anodo sacrificale di magnesio il quale, sfruttando l'accoppiamento galvanico dei materiali metallici, non necessita di una sorgente di corrente esterna. Inoltre, l'anodo a corrente impressa viene attivato solo durante le fasi di riscaldamento, ovvero solo quando l'elemento riscaldante è attivo.

In questa configurazione, gli anodi si trovano a lavorare congiuntamente unendo pregi e difetti delle differenti tipologie di protezione catodica.

5.2. Allestimento della stazione di monitoraggio nel boiler per analizzare l'efficacia della protezione catodica

Il serbatoio ad accumulo, sia quello di 60 L che quello di 100 L, è stato preparato in maniera tale da poter collocare sulle sue pareti sei sonde che simulano i difetti della smaltatura interna al serbatoio. Più nel dettaglio: sono state realizzate le sedi per l'alloggio dei supporti in polipropilene delle sonde, che da qui in poi saranno chiamate “sonde-difetto” o per semplicità “ferri” nella parte dove sarà illustrato il procedimento di gestione dei numerosi test che sono stati eseguiti.

Poiché, come accennato nel capitolo 4, le zone maggiormente colpite da corrosione sono le saldature circonferenziali, si è scelto di collocare le sei sonde-difetto utilizzate in questa sperimentazione lungo i cordoni di saldatura disponendole a gruppi di tre, a 120° le une dalle altre, per ciascuna saldatura. La Figura 5.1 illustra il disegno tecnico dei serbatoi analizzati.

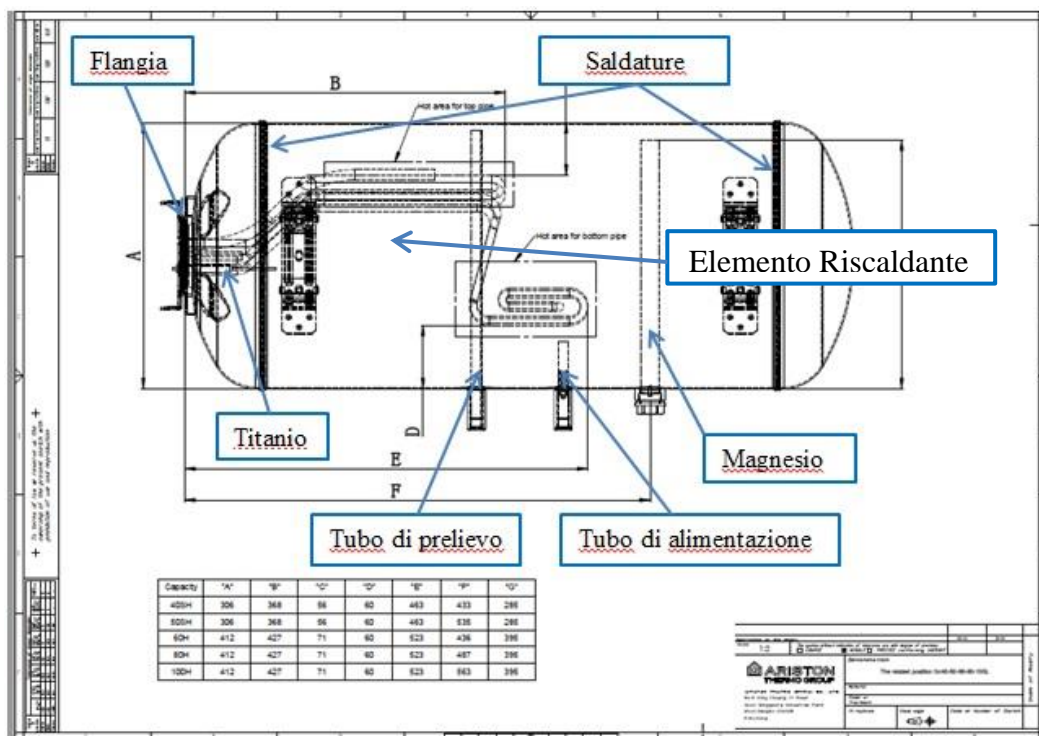


Figura 5.1. Disegno tecnico dei prodotti utilizzati per il progetto di ricerca

La Figura 5.1 illustra la disposizione dei vari componenti metallici all'interno del boiler: elemento riscaldante, anodo sacrificale di magnesio, anodo a corrente impressa (Ti attivato), flangia porta resistenza elettrica, tubo di prelievo e di alimentazione acqua, saldature circolari.

Sul serbatoio sono stati effettuati 6 fori con una punta a tazza per l'installazione di 6 elementi di supporto in polipropilene per ognuno dei quali era presente una sonda-difetto ed un elettrodo di riferimento di Ag/AgCl/KCl sat.. Questi elementi sono posizionati sulla circonferenza del serbatoio (Figura 5.2):

- 3 (1, 2, 3 nella figura) disposti in prossimità della circonferenza di saldatura, tra virola e calotta (vicine all'anodo di titanio attivato a corrente impressa) a 120° l'una dall'altra;
- 3 (4, 5, 6) disposti in prossimità della circonferenza di saldatura, tra virola e duomo (vicine all'anodo sacrificale di Mg) a 120° l'una dall'altra e allineate longitudinalmente alle prime..

Come illustrato in Figura 5.1 e Figura 5.2 l'anodo di magnesio è posizionato a destra, in prossimità del duomo e quindi le sonde collocate in questa zona, risentono maggiormente il suo effetto di campo elettrico rispetto a quelle collocate in prossimità della calotta.

Sulla flangia porta resistenze, sono installate due resistenze, una da 2000 W e l'altra da 3000 W anche se in questo lavoro per praticità è stata utilizzata solo la prima.

L'anodo di titanio attivato (anodo a corrente impressa) è avvitato sulla flangia ed entra in funzione solo quando la resistenza da 2000 W viene attivata per il riscaldamento dell'acqua. Al contrario il magnesio è sempre in funzione a meno degli eventi descritti in Tabella 5.1. Inoltre, sulla flangia è stato inserito un ulteriore elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl sat. per analizzare il potenziale di questo componente.

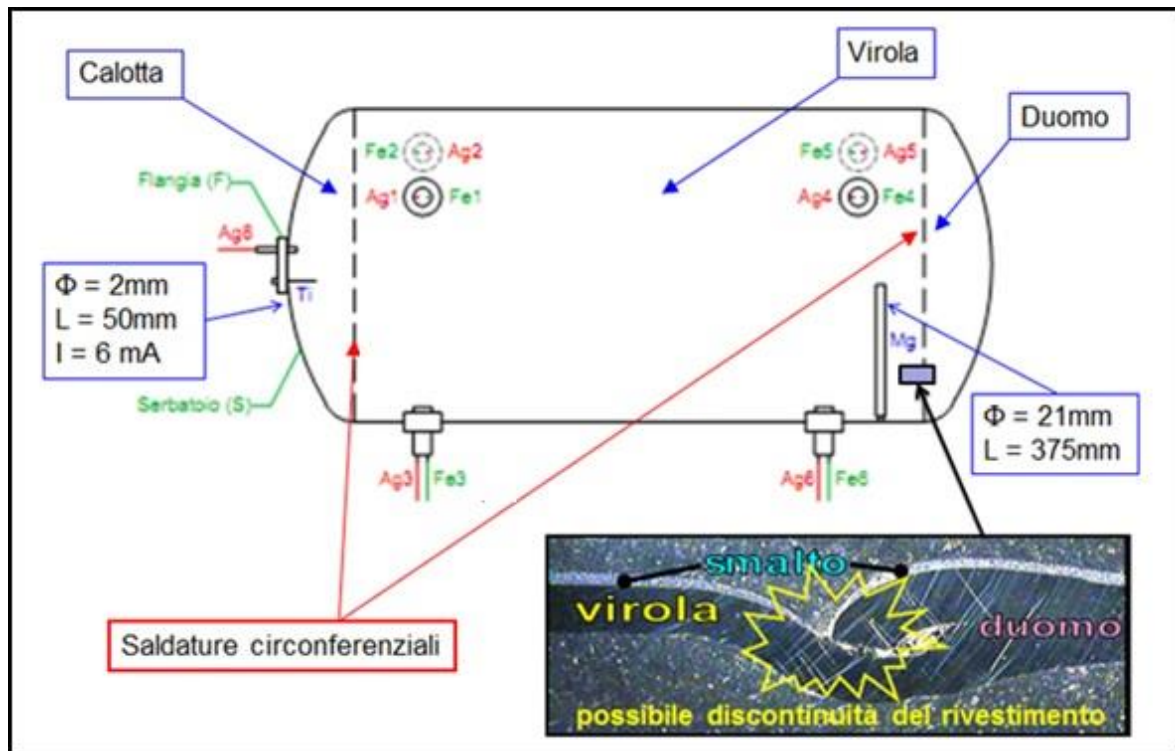


Figura 5.2. Schema semplificato del serbatoio ad accumulo, dove con Ag_i e Fe_i (i=1, ...,6) rappresentano le coppie di elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl e sonda-difetto installati nello stesso elemento di supporto in polipropilene. In particolare, gli elementi Fe2-Ag2 e Fe5-Ag5 sono illustrati nello schema con delle linee tratteggiate per indicare che si trovano dietro la parte frontale del boiler, rappresentata in figura.

5.2.1. Sonde-difetto

Le sonde-difetto sono inserite all'interno di opportuni elementi di supporto in polipropilene (Figura 5.3) resistente alle temperature utilizzate in questa sperimentazione e realizzati in maniera tale da garantire la perfetta tenuta del serbatoio operante a pressioni relativamente elevate (max 6 bar).

Le sonde-difetto sono costituite da un tondino di acciaio ($\phi = 5\text{ mm}$) la cui sola superficie trasversale è esposta all'acqua.

All'interno di ciascun supporto di plastica, è inserito un elettrodo di riferimento di Ag/AgCl/KCl sat.

La Figura 5.4 illustra il disegno tecnico delle sonde difetto, comprensivi del loro supporto in plastica, relative guarnizioni ed elettrodo di riferimento.

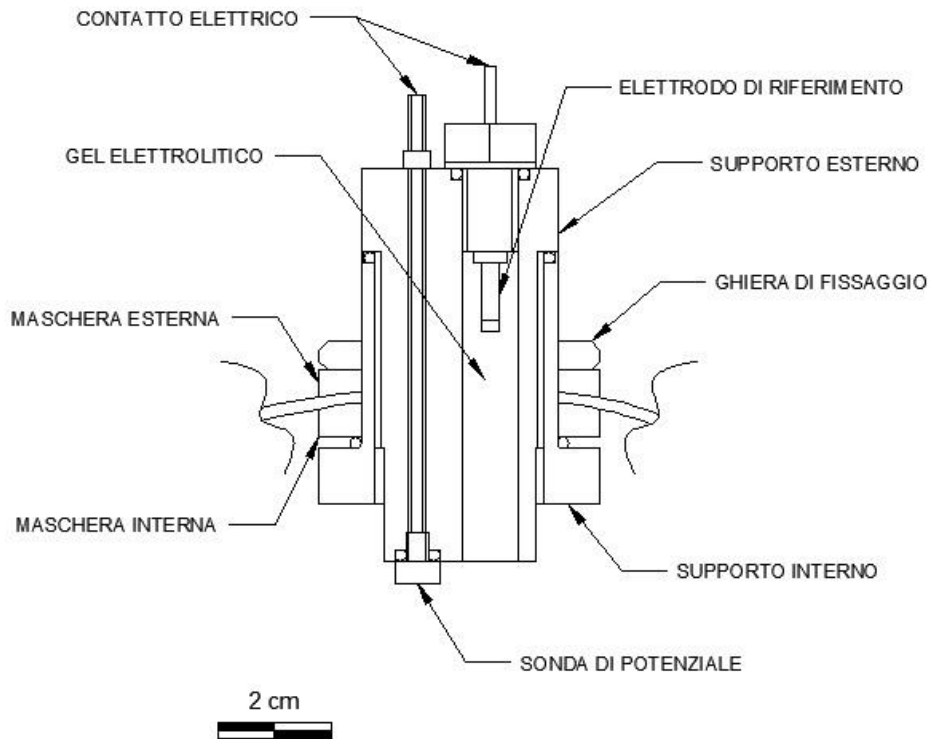


Figura 5.3. Disegno tecnico sonda di potenziale con relativo elettrodo di riferimento e supporto

5.2.2. Elettrodi di riferimento Ag/AgCl/KCl sat.

Nel capitolo 2, sono stati descritti i principali elettrodi di riferimento utilizzati per le misure di corrosione. Per questo lavoro di tesi, è stato scelto un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl/KCl sat. poiché questa particolare tipologia di elettrodi risultano indicati per le misure ad alte temperature.

Viste le “elevate” pressioni con cui operano i serbatoi ad accumulo, massimo 6 bar, come elettrolita dell’elettrodo di riferimento è stato utilizzato un gel di agar-agar saturo di KCl, al posto di una soluzione acquosa saturo di KCl. Nello specifico, l’elettrodo di riferimento utilizzato è composto da un filo di argento rivestito attraverso elettrodeposizione di AgCl. Tale filo è poi inglobato in una pasticca di AgCl. Quanto descritto costituisce l’elemento

sensibile dell'elettrodo di riferimento, il quale, viene poi immerso in un gel di agar- agar saturo di KCl affinché l'acqua all'interno del serbatoio non entri in diretto contatto con la parte sensibile dell'elettrodo.

Al fine di ottenere delle misure di potenziale localizzate, è stato dedicato per ogni sonda- difetto, un elettrodo di riferimento. Inoltre, come già accennato, è stato installato un ulteriore elettrodo di riferimento sulla flangia in acciaio inox, che fa da supporto per gli elementi riscaldanti (Figura 5.1); la Figura 5.4 illustra il disegno tecnico della sonda di potenziale utilizzata per la sperimentazione, mentre la Figura 5.5 illustra l'elemento sensibile dell'elettrodo di riferimento.

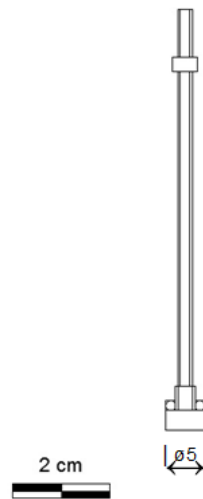


Figura 5.4. Schema delle sonde di potenziale

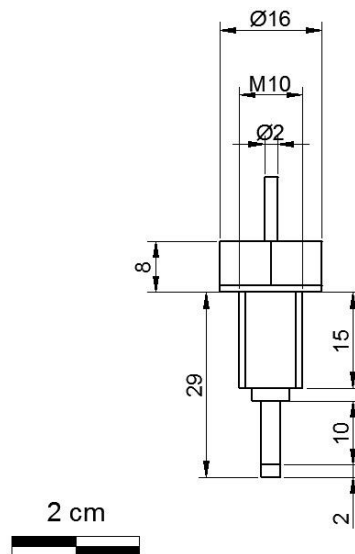


Figura 5.5. Schema dell'elemento sensibile dell'elettrodo di riferimento

5.3. Unità di acquisizione dati

Per poter misurare i potenziali relativi ad ogni singola sonda-difetto, si è realizzato un quadro elettrico ed un cablaggio che, unitamente al sistema di acquisizione dati, ha permesso di ottenere le informazioni necessarie per questa sperimentazione.

In particolare la strumentazione per il monitoraggio ha previsto:

- unità di acquisizione multicanale mod. 34970 della Agilent Technology (Figura 5.6) con tre moduli multiplexer (Figura 5.7 e Figura 5.8). Questa unità permette di monitorare grandezze come temperatura, differenze di potenziale e di convertirle, tramite il collegamento con un PC, in file di testo per la successiva elaborazione dati;
- personal computer ed un software dedicato appositamente all'acquisizione delle misure di potenziale.



Figura 5.6. Unità acquisizione dati Agilent Technology mod. 34970

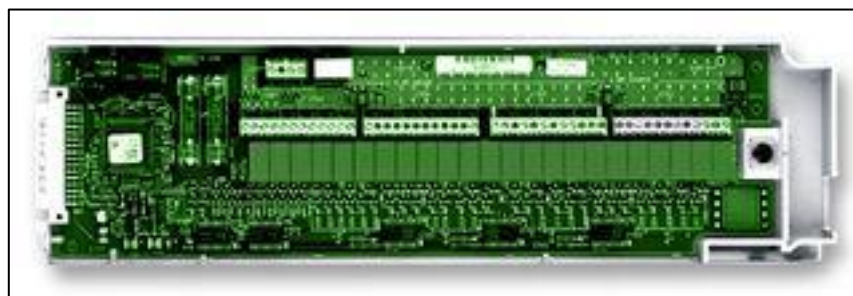


Figura 5.7. Modulo multiplexer

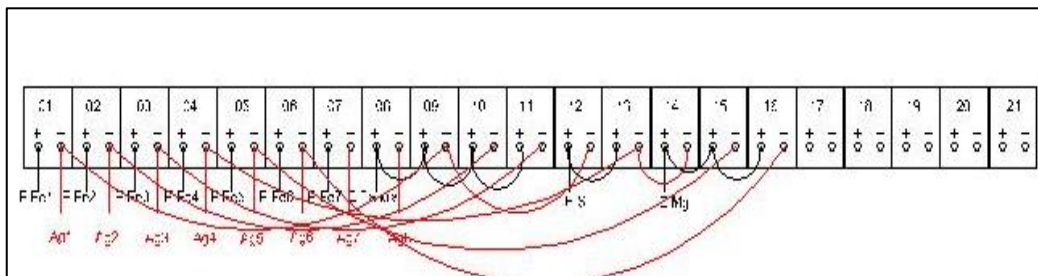


Figura 5.8. Moduli multiplexer delle correnti e dei potenziali visti nel dettaglio

In primo luogo si è realizzato il quadro elettrico schermato, in modo tale da evitare eventuali interferenze dovute a disturbi di segnale esterni al sistema di misura; nel quadro elettrico arrivavano i cavi coassiali provenienti dalle sonde-difetto, dagli elettrodi di riferimento, dalla flangia, dal serbatoio e dagli anodi.

Per poter misurare la corrente assorbita dal serbatoio e dalla flangia, e la corrente erogata dagli anodi, si è collegato in serie a questi componenti una resistenza di shunt da 1 ohm (con precisione dell'1%).

In questo modo, all'interno del quadro, venivano ristabiliti esternamente al boiler i collegamenti tra le varie parti dello stesso, precedentemente isolate, realizzando così tutti i collegamenti necessari per effettuare le misure.

I cavi coassiali sono stati fissati singolarmente sulle varie parti metalliche che compongono il boiler (sonde-difetto, serbatoio, flangia, elettrodi di riferimento Ag/AgCl) da una estremità, mentre dall'altra, tramite uno spinotto RCA, il cavo era collegato al quadro.

Il quadro elettrico (Figura 5.9) inoltre è servito anche per automatizzare le operazioni di ON e di OFF delle varie componenti metalliche del boiler nel circuito di protezione catodica, grazie ad un sistema di relè e grazie a un software dedicato sviluppato in ambiente LabView.

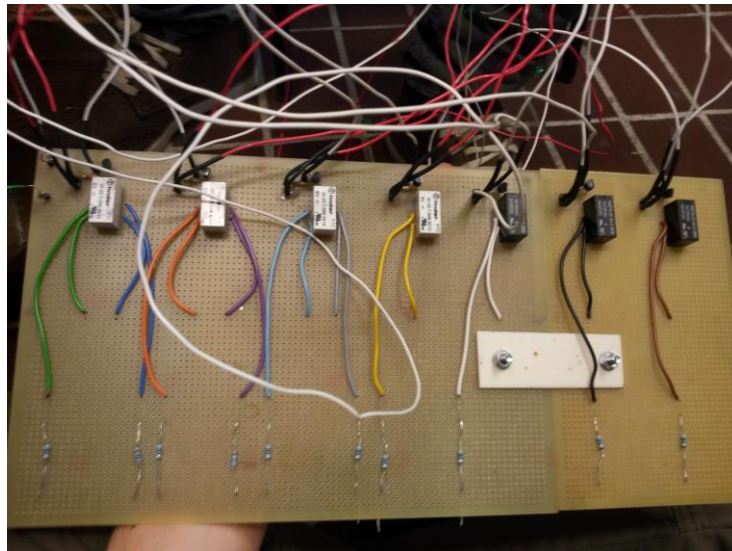


Figura 5.9. Relè comandati da un codice LabView per l'automatizzazione degli stati ON-OFF nel circuito di protezione

In Figura 5.10 si riporta lo schema elettrico semplificato delle connessioni elettriche utilizzate per la sperimentazione.

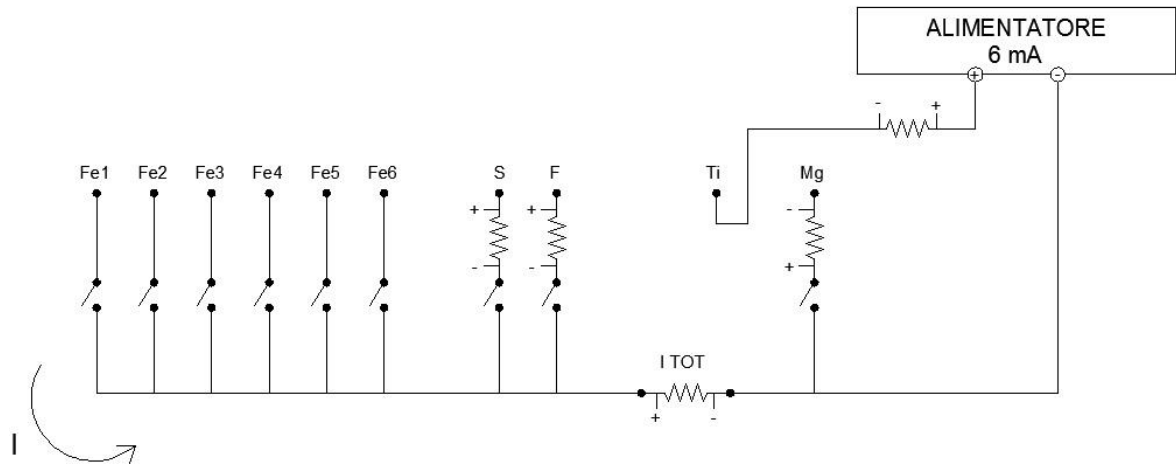


Figura 5.10. Schema elettrico semplificato delle connessioni elettriche utilizzate per la sperimentazione

In questo modo si è realizzato un sistema per monitorare le condizioni di lavoro del boiler durante la protezione catodica. La Figura 5.11, la Figura 5.12 e la Figura 5.13 mostrano la postazione di gestione della sperimentazione presso i laboratori Ariston Thermo Group.



Figura 5.11. Boiler allestito e pronto per la sperimentazione

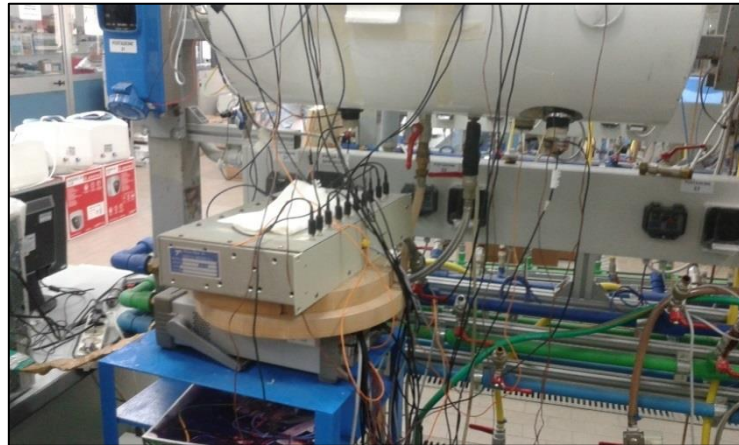


Figura 5.12. Boiler attrezzato e pronto per la sperimentazione con modulo di acquisizione dati



Figura 5.13. Boiler attrezzato e pronto per la sperimentazione con modulo di acquisizione dati e postazione di controllo e gestione della prova

Per portare i vari punti in cui eseguire le misure dal circuito del quadro elettrico ai moduli multiplexer dell'unità di acquisizione, si è utilizzato un cavo multipolare coassiale a 10 poli.

Per quanto riguarda il monitoraggio delle temperature, sono state utilizzate delle termocoppie, posizionate sulla parete esterna del serbatoio, in corrispondenza delle varie sonde, ed in corrispondenza del tubo di prelievo.

5.4. Caratteristiche degli anodi utilizzati per il sistema combinato di protezione

L'anodo a corrente impressa di titanio attivato è collocato sulla flangia porta resistenza elettrica con una lunghezza di 50 mm ed un diametro di 2 mm. La corrente di protezione erogata da questo anodo era di 6 mA solo ad elemento riscaldante attivo, altrimenti non veniva erogata nessuna corrente.

Per quanto riguarda invece l'anodo sacrificale di magnesio, esso è posizionato in prossimità del duomo per una lunghezza di 375 mm ed un diametro di 21 mm. La lega utilizzata per questo tipo di anodo è quella AZ31.

Dopo una prima sperimentazione sul serbatoio di capienza 60 L, poiché si è notata una sovrapprotezione del sistema, si è preferito ridurre le dimensioni dell'anodo sacrificale nonostante si passasse ad un serbatoio di capienza maggiore, 100 L.

Le dimensioni e la collocazione di questi anodi costituiscono dei parametri chiave per la corretta efficacia della protezione catodica. Infatti, la capacità di erogazione di corrente per un anodo sacrificale dipende dalle sue dimensioni e dalla sua forma geometrica. Inoltre, anche la sua collocazione all'interno della struttura da proteggere riveste un ruolo chiave, in quanto la corrente di protezione deve risultare uniformemente distribuita su tutta la struttura onde evitare zone scoperte dalla protezione. Per quanto riguarda l'anodo a corrente impressa, è fondamentale che la corrente erogata non risulti troppo elevata con rischio di sovrapprotezione e conseguente possibile sviluppo di idrogeno.

5.5. Prove sperimentali

Al fine di verificare il grado e l'efficienza della protezione catodica combinata di questi prodotti, sono state condotte delle prove sperimentali con lo scopo di "mappare" il campo dei potenziali dei componenti metallici interessati dalla protezione catodica. Attraverso l'utilizzo di opportune sonde di potenziale, è stato possibile conoscere, in maniera localizzata, i potenziali in presenza e in assenza di protezione catodica, di modo da poter

valutare la sua efficacia e studiarne la sua distribuzione allo scopo di ottimizzare eventuali nuove soluzioni tecniche.

Sono stati testati due serbatoi ad accumulo di 60 L e 100 L rispettivamente, gestendo la sperimentazione nella stessa maniera per entrambi i prodotti, ovvero sono stati acquisiti e analizzati i potenziali dei componenti metallici interessati dalla protezione catodica combinata, in funzione della conducibilità dell'acqua all'interno del serbatoio ed in funzione della temperatura fissata con il termostato di controllo del boiler. Sono state analizzate le seguenti tipologie di acque in ordine crescente di conducibilità: 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; queste conducibilità sono state ottenute in laboratorio aggiungendo quantità note di KCl ad acqua distillata, pertanto sono state analizzate acque prive di carbonati ed altri minerali generalmente presenti nelle acque dolci.

Le prove sperimentali effettuate in queste acque a conducibilità variabile sono state condotte in condizioni stazionarie, ovvero senza nessun prelievo d'acqua, poiché non si disponeva di impianti per ottenere acqua ad una data conducibilità.

Sono state testate anche acque con caratteristiche chimico-fisiche di alcuni paesi dove questi serbatoi vengono commercializzati, ovvero "acqua di Cagliari": 1180 $\mu\text{S}/\text{cm}$, "acqua di Calcutta" 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ed acqua di Fabriano (sede dell'Ariston Thermo Group) 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Questi test sono stati svolti solo per il serbatoio da 100 L (che rappresenta il prodotto più critico viste le dimensioni maggiori) installato all'interno dei laboratori sperimentali dell'Ariston Thermo Group, Figura 5.14, di modo da indagare come la formazione di carbonato di calcio influenzasse la protezione catodica.

Inoltre per il boiler di capienza 100L e per le conducibilità di 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$, ottenute aggiungendo acqua KCl ad acqua distillata, sono state condotte prove sperimentali simulanti un utilizzo accelerato del prodotto, ovvero effettuando piccoli prelievi di acqua. Nello specifico, ogni volta che il serbatoio raggiungeva la temperatura impostata con il termostato, un'elettrovalvola, posta sul tubo di prelievo, entrava in funzione permettendo il prelievo di acqua calda ed il contemporaneo ingresso di acqua fredda. Una volta che la temperatura interna del serbatoio scendeva sotto una determinata soglia, il termostato interveniva inviando un segnale che chiudeva l'elettrovalvola di prelievo e riavviava un nuovo ciclo di riscaldamento.

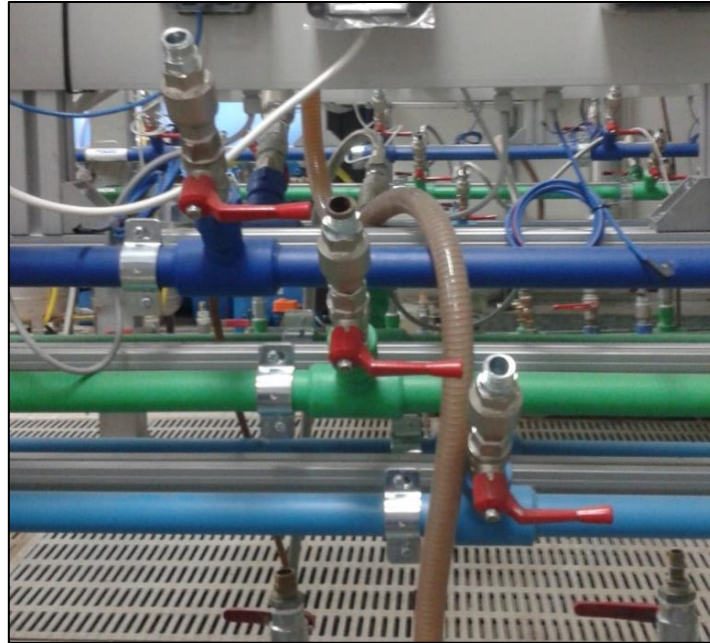


Figura 5.14. Sistema di alimentazione acqua presso Ariston Thermo Group di Fabriano

L'influenza della temperatura è stata esaminata per ogni conducibilità dell'acqua variando in maniera crescente il suo valore: 20 - 25 °C (T. ambiente), 50 °C e 75 °C.

Quanto descritto fornisce un quadro generale di quali tipologie di prove sperimentali sono state condotte. Al fine di studiare l'efficacia della protezione catodica, le parti metalliche dell'intero sistema di riscaldamento dell'acqua sono state isolate elettricamente e ricollegate in modo controllato all'interno di un quadro elettrico, da cui, con opportuni cablaggi, è stato possibile eseguire il monitoraggio in continuo del potenziale di tali componenti metallici. In questo modo è stato possibile accoppiare queste componenti, come nel reale utilizzo di questo sistema, e di disaccoppiarle in modo da vedere l'effetto di eventuali fenomeni di corrosione galvanica e l'effetto prodotto dagli anodi utilizzati per la protezione catodica.

Tra le componenti metalliche di cui si è parlato, sono state installate sulle pareti del serbatoio delle sonde metalliche di acciaio comune a superficie uguale e nota, appositamente sviluppate per questa sperimentazione. Esse sono state supportate su degli elementi in polipropilene (Figura 5.3), opportunamente costruiti e installati dopo aver forato la lamiera del boiler. Queste simulavano dei difetti del serbatoio come quelli che

potrebbero causarsi per mancanza dello smalto vetroso. Come verrà mostrato più avanti, le sonde in questione erano posizionate nelle zone critiche del serbatoio, in corrispondenza delle saldature circolari, dove possono determinarsi con maggiore probabilità la discontinuità dello smalto vetroso e quindi i fenomeni corrosivi responsabili del rientro del boiler. Nell' stesso supporto in polipropilene è stato ricavato un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl/KCl sat. Con il setto poroso posto in prossimità del difetto sonda, in modo da eseguire delle misure localizzate di potenziale.

Nello specifico le prove venivano condotte come spiegato di seguito.

Il serbatoio veniva riempito con l'acqua opportunamente preparata per raggiungere la conducibilità prefissata, la cui verifica veniva effettuata prelevando un campione d'acqua proveniente dal tubo di prelievo. Con il boiler ancora spento, si avviava l'acquisizione dati a temperatura ambiente (20-25 °C). Dopo circa 24 ore la temperatura veniva portata intorno ai 50 °C attivando la resistenza riscaldante. Il boiler veniva mantenuto in condizioni di regime a 50 °C per circa 48 ore, nelle quali si effettuava una serie di cicli di riscaldamento/raffreddamento naturali, dovuti alle perdite di calore del sistema, senza quindi effettuare dei prelievi di acqua calda con successivi reintegri di quella fredda. Il termostato veniva portato nell'ultima parte della sperimentazione a 75 °C, che diventava il nuovo limite del ciclo di riscaldamento, a cui rimaneva per altre 48 ore prima di considerare la prova terminata, quando cioè avveniva la disattivazione di tutto il sistema e lo svuotamento del serbatoio.

Al termine della prova si controllava che tutti gli elementi di misura (sonde ed elettrodi di riferimento) fossero integri.

Le sonde che simulavano i difetti venivano pesate sia prima che subito dopo la fine della prova, in modo da valutare l'eventuale corrosione da esse subita, dopo averli trattati con acido ed inibitore di corrosione per l'acciaio comune. Dalla differenza di peso si poteva così stabilire se la protezione catodica fosse stata più o meno efficace nelle varie zone del boiler dove le sonde erano state posizionate. Dopo aver controllato lo stato delle sonde, la conducibilità dell'acqua recuperata dalla prima prova, la quale aveva la conducibilità più bassa nell'intervallo precedentemente considerato, veniva modificata mediante l'aggiunta di KCl fino a raggiungere la nuova conducibilità richiesta per una nuova prova eseguite con lo stesso procedimento sperimentale descritto sopra. Nelle prove con piccoli prelievi,

la gestione della sperimentazione è analoga, ma alla fine di ogni ciclo di riscaldamento, veniva effettuato un prelievo in maniera automatica grazie all'intervento di un'elettrovalvola montata sul tubo di prelievo.

Le prove sperimentali sono state svolte con la tecnica ON/OFF, utile a verificare tramite le misure di potenziale l'efficacia della protezione catodica. Questo metodo consiste nell'agire su appositi relè i quali permettono di cortocircuitare e scollegare le varie parti metalliche del boiler (Tabella 5.1).

Tabella 5.1. Sequenza degli eventi in funzione della temperatura (con la parola "ferri", per semplicità di esposizione, sono state indicate le sonde di acciaio comune che simulano i difetti sulla parete del boiler)

Sequenza di eventi	Temperatura
Tutti gli elementi scollegati	25°C
ON Ferri	25°C
ON Serbatoio	25°C
ON Flangia	25°C
ON Mg	25°C
OFF Mg	25°C
OFF Flangia	25°C
OFF Serbatoio	25°C
OFF Ferri	25°C
ON Ferri	25°C
ON Serbatoio	25°C
ON Flangia	25°C
ON Mg	25°C
Riscaldamento	Da 25°C a 50°C
Prelievo	50°C (solo per il relativo test)
OFF Mg	50°C
OFF Flangia	50°C
OFF Serbatoio	50°C
OFF Ferri	50°C

Sequenza di eventi	Temperatura
ON Ferri	50°C
ON Serbatoio	50°C
ON Flangia	50°C
ON Mg	50°C
Riscaldamento	Da 50° a 75°C
Prelievo	75°C (solo per il relativo test)
OFF Mg	75°C
OFF Flangia	75°C
OFF Serbatoio	75°C
OFF Ferri	75°C
ON Ferri	75°C
ON Serbatoio	75°C
ON Flangia	75°C
ON Mg	75°C
Prelievo	75°C (solo per il relativo test)

Per la prova a piccoli prelievi, è opportuno precisare che essi venivano effettuati dopo un ampio intervallo di tempo, di almeno 24 ore, dal momento in cui l'elemento riscaldante era stato attivato dal termostato per portare l'acqua ad una temperatura più elevata di quella a cui essa si trovava precedentemente. Il prelievo di acqua portata a questa nuova temperatura produceva naturalmente un reintegro di acqua fredda e dopo circa 4-5 minuti la nuova riattivazione dell'elemento riscaldante, secondo un programma presente nel termostato di gestione del boiler. La riattivazione dell'elemento riscaldante determinava pertanto la chiusura dell'elettrovalvola nel tubo di prelievo e l'inizio di un nuovo ciclo. Questo ciclo veniva ripetuto appunto ogni 24 ore fino al momento in cui si doveva passare ad un nuovo livello di temperatura tra quelli prestabiliti per questa sperimentazione (50 e 75 °C). Questo passaggio veniva realizzato bypassando la logica dell'elettrovalvola di prelievo.

Capitolo 6.

6. Risultati e discussione

6.1. Introduzione

In questo capitolo, vengono illustrati e discussi i risultati delle sperimentazioni condotte nel corso di questo lavoro di tesi. Verranno prima esaminate le prove eseguite con acqua stagnante a conducibilità controllata con il boiler di capacità pari a 60L. Questi test sono stati effettuati nei laboratori dell'Università Politecnica delle Marche (UNIVPM). Sono mostrati inizialmente i diagrammi ottenuti dalle acquisizioni in continuo dei potenziali delle sonde-difetto, del serbatoio, della flangia e dell'anodo sacrificale ed inoltre i diagrammi relativi alle correnti circolate nel serbatoio, nella flangia e negli anodi. Successivamente, per una più agevole lettura dei risultati ottenuti da ciascuna prova, i dati sono presentati in modo sintetico sotto forma di istogrammi, in cui di tutte le variabili precedentemente elencate si riportano solo i valori medi calcolati in condizioni di stazionarietà, al variare della conducibilità e della temperatura. Segue poi l'illustrazione dei risultati ottenuti dalle prove eseguite con il serbatoio di capacità pari a 100L, condotte presso i laboratori dell'Ariston Thermo Group di Fabriano, con acque simulanti condizioni di esercizio reale; infine sono mostrati i risultati delle le prove effettuate a piccoli prelievi con il boiler di capacità 100L, presso i laboratori dell'UNIVPM.

Nei grafici di potenziale è riportata un'importante linea di riferimento al valore $-0,85V$ vs SCE che corrisponde al potenziale di equilibrio del ferro con una concentrazione di ioni $Fe^{2+} = 10^{-6}$ M. Sotto tale valore, l'acciaio è termodinamicamente immune mentre al di sopra di esso può essere a rischio di corrosione. Inoltre è riportata un'altra linea a $-1,1V$ vs SCE che è quella al di sotto della quale inizia un significativo sviluppo di idrogeno gassoso (v. Figura 2.5).

6.2. Risultati delle prove eseguite con acqua stagnante a conducibilità di 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con il boiler da 60 L

Dal grafico dei potenziali (Figura 6.1) si nota che prima di portare ad ON i due anodi, le sonde-difetto (indicate con “Fe” nei grafici; v. Figura 5.2 per capire come erano disposte queste sonde) si trovano sopra la linea di immunità e questo vuol dire che si corroderebbero se non ci fosse la presenza del sistema di protezione catodica all’interno del serbatoio.

Con l’attivazione dell’anodo di magnesio, i potenziali scendono sotto la linea di immunità, rimanendo in parte sopra quella che rappresenta la soglia di formazione dell’idrogeno perché nel caso delle sonde-difetto 4, 5 e 6, che sono le più vicine a questo anodo, i potenziali si portano sotto -1,1 V in quanto esse risentono maggiormente dell’effetto di campo elettrico prodotto dall’anodo.

Con l’attivazione del titanio, i potenziali scendono significativamente visibilmente sotto la linea di produzione di idrogeno, determinando una non necessaria sovraprotezione.

Questo risultato permette di affermare subito che il serbatoio è protetto dalla corrosione, ma si potrebbe formare idrogeno il cui accumulo può portare ad una serie di problemi, soprattutto quando il boiler dovesse rimanere non utilizzato per lunghi periodi di tempo, in cui l’utenza domestica non effettuata prelievi di acqua.

Con l’OFF del titanio i potenziali risalgono, rimanendo comunque sotto la linea verde, ad indicare che con il solo magnesio si verificano condizioni di sovraprotezione.

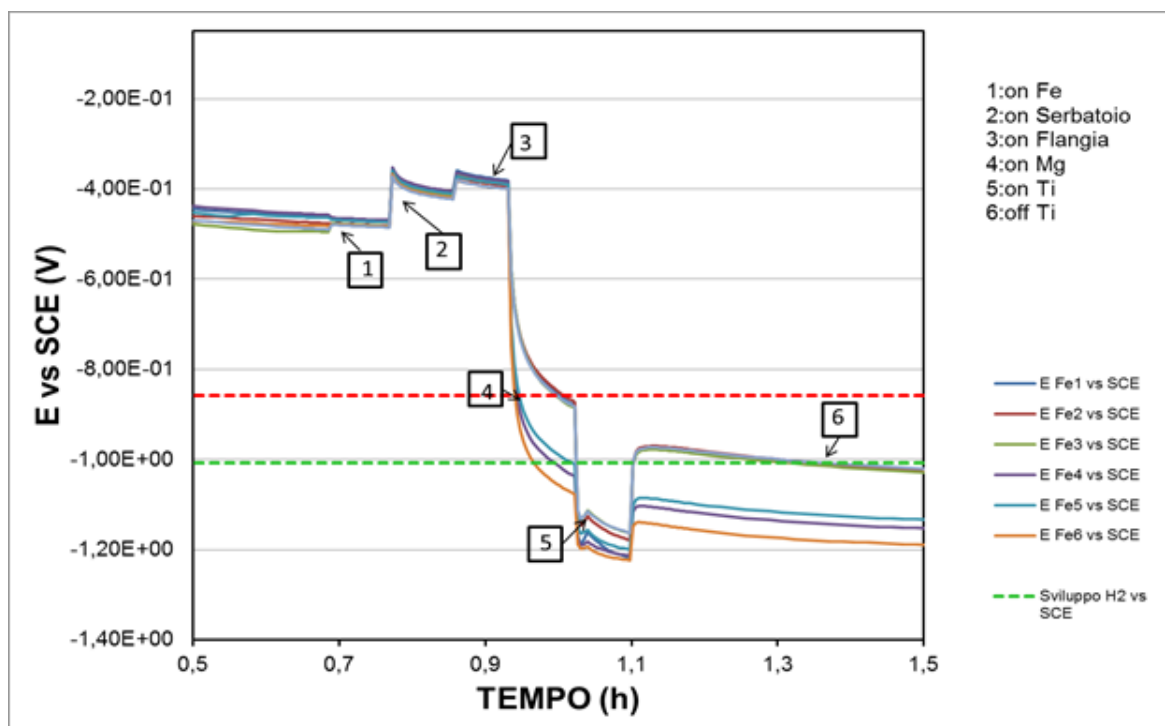


Figura 6.1. Potenziali delle sonde-difetto (Fei) con acqua a 25 °C e conducibilità 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Nella Figura 6.2 è interessante far notare che in corrispondenza della flangia (linea gialla vs Ag8, ossia l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl installato su di essa) il potenziale misurato è sopra la linea di sviluppo di idrogeno, per cui tale superficie completamente scoperta non è sede di un possibile sviluppo di idrogeno. Inoltre è utile evidenziare come sia importante misurare il potenziale di un componente metallico di un qualsiasi sistema in studio, sottoposto a protezione catodica, come la flangia nel “sistema” boiler, con un elettrodo posto in modo localizzato a tale componente: in Figura 6.2 si vede come la linea gialla dà un'informazione da cui non emerge una condizione di sovraprotezione, cosa che invece si sarebbe concluso andando a leggere i potenziali con le sonde più lontane alla flangia, come Ag1, Ag2 e Ag3 (v. Figura 5.2 per capire come sono disposti questi elettrodi di riferimento Ag/AgCl). Questo dimostra l'importanza di poter disporre di misure di potenziale localizzato poiché non influenzate dalle resistenze ohmiche interne al sistema in condizioni di protezione catodica. È facile constatare che questa osservazione risulta abbastanza scontata, ma, nell'ambito dei laboratori di ricerca e sviluppo aziendale, essa non lo è affatto, perché le misure di potenziale vengono eseguite nella maggioranza dei casi con un unico elettrodo posto nella posizione “più comoda possibile” per

un'installazione rapida da parte di un operatore. Pertanto, i tempi di ottenimento dei primi dati sperimentali sono rapidi, ma l'informazione restituita dalle sonde installate per effettuare un monitoraggio di controllo possono essere significativamente fuorvianti per l'azienda che deve fare delle scelte di soluzioni migliori per i prodotti che in futuro saranno immessi sul mercato.

Nel serbatoio, in corrispondenza di Ag4 (Serbatoio vs Ag4 in Figura 6.2), c'è una maggior possibilità che si formi idrogeno rispetto ad Ag1, considerando che la zona dove è disposta la prima di queste due sonde è più vicina all'anodo di magnesio. Nel complesso, il serbatoio segue indicativamente gli stessi andamenti di potenziale delle sonde-difetto, questo poiché il serbatoio è costituito di acciaio comune come queste sonde, ma essendo stato trattato per l'applicazione del rivestimento vetroso, presenta un potenziale più nobile dell'acciaio comune; naturalmente, il potenziale del serbatoio indica che in alcuni punti lo smalto vetroso di rivestimento interno non è perfetto e che ci sono delle zone scoperte, sottolineando l'importanza della protezione catodica anche in strutture metalliche rivestite.

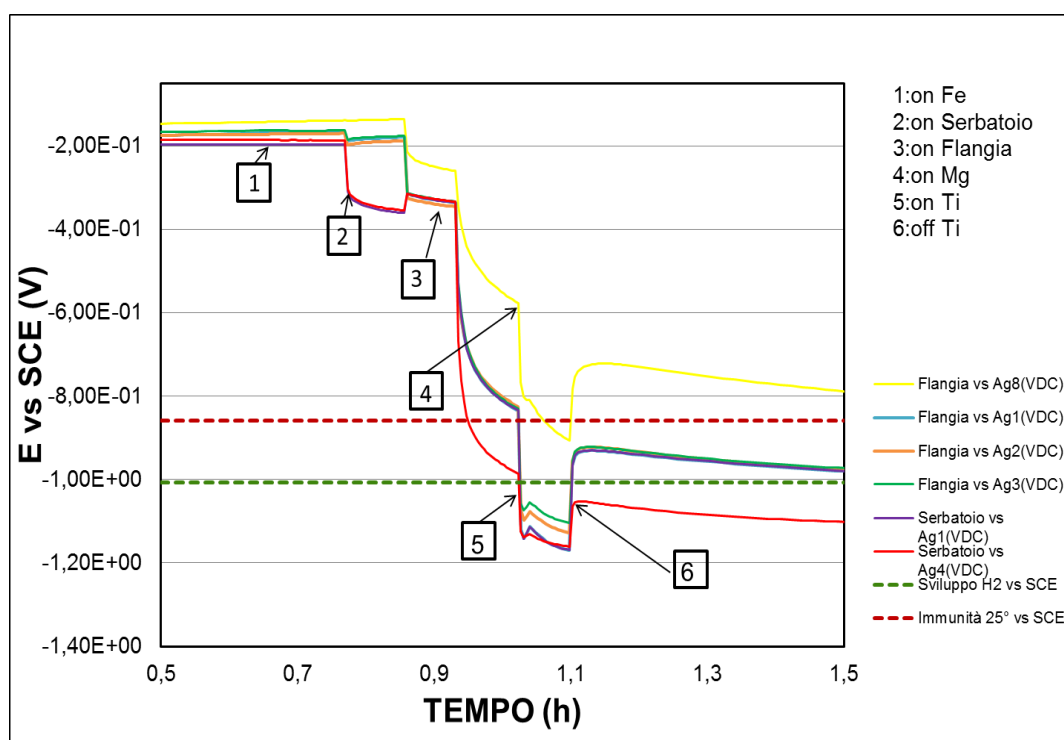


Figura 6.2. Potenziali della flangia e del serbatoio con acqua a 25 °C e conducibilità 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Le correnti relative alla flangia e al serbatoio inizialmente hanno l'andamento mostrato in Figura 6.3 e che non ha senso fisico perché non sono cortocircuitate con le altre parti del boiler, poi, una volta attivata la protezione catodica, si osserva che le correnti assumono valori negativi, ad indicare un comportamento catodico. All'attivazione del titanio le correnti assorbite diventano ancora più negative dato che la protezione catodica è offerta contemporaneamente da entrambi gli anodi.

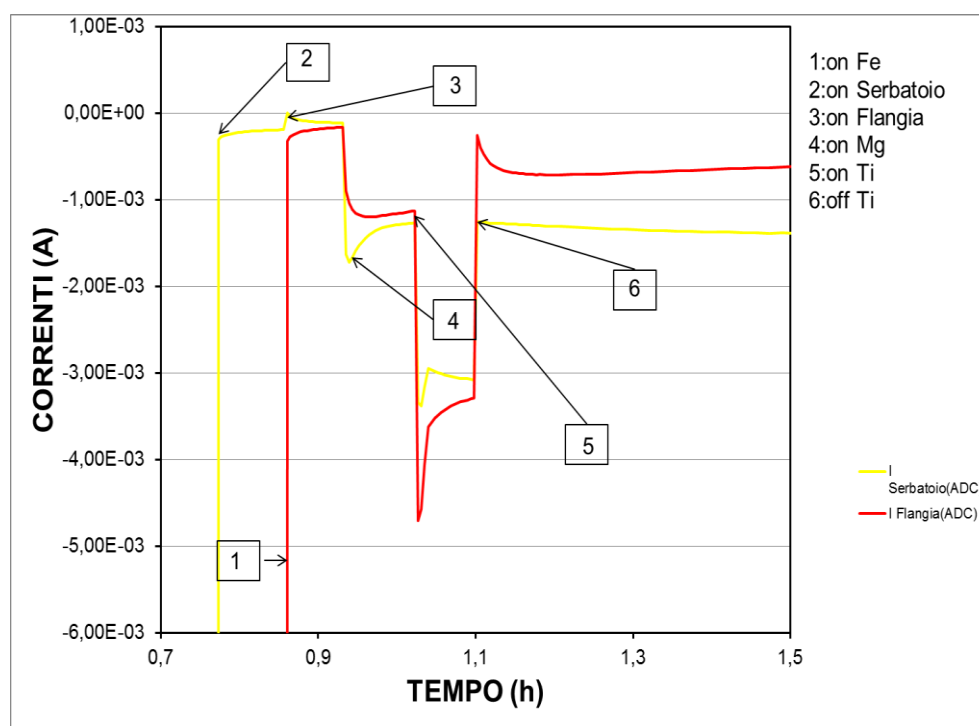


Figura 6.3. Correnti flangia e serbatoio a 25°C e 50μS/cm

La Figura 6.4 mostra le correnti di protezione erogate dagli anodi: è facile individuare come all'attivazione del titanio, l'anodo di magnesio viene relativamente influenzato diminuendo seppur di poco la sua corrente di erogata.

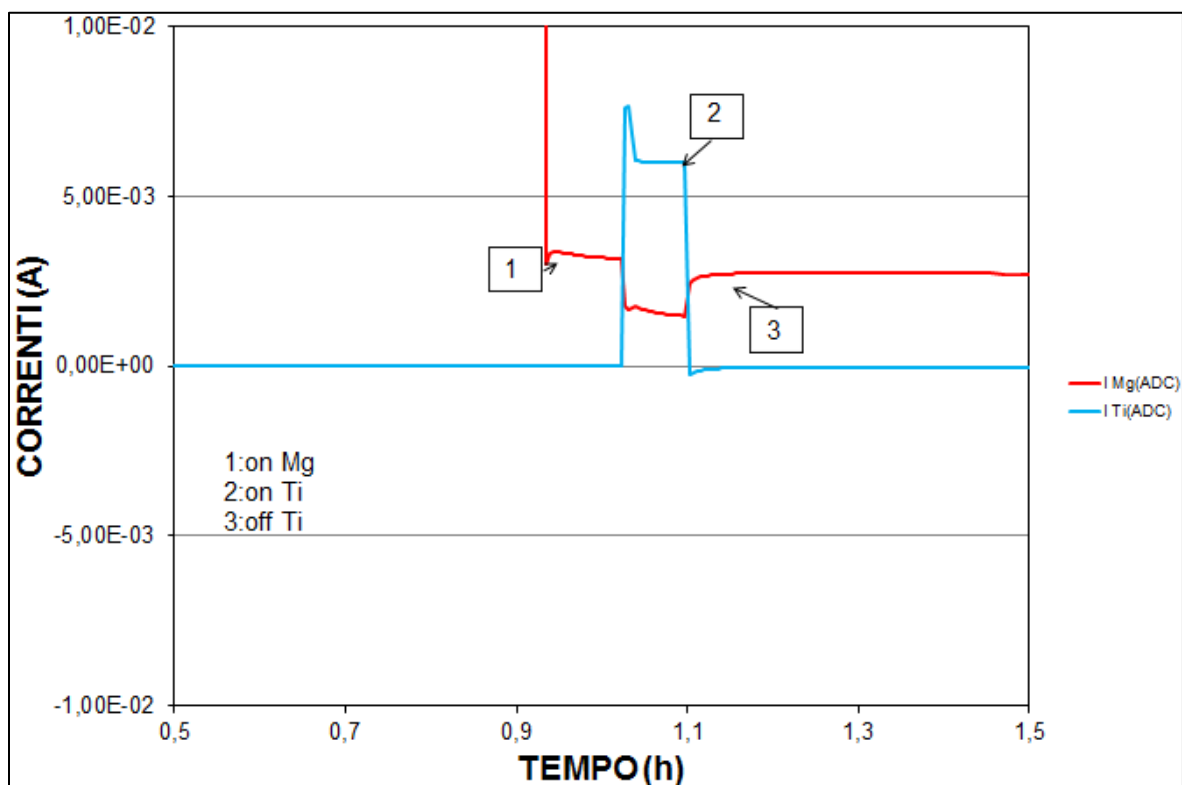


Figura 6.4. Correnti anodo magnesio e di titanio con acqua a 25 °C e conducibilità 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Dal grafico riportato in Figura 6.5 e Figura 6.6, si può notare che durante il riscaldamento da temperatura ambiente a 50 °C, quindi con il titanio attivo durante questa fase come specificato nel capitolo precedente, i potenziali delle sonde-difetto, del serbatoio e della flangia, scendono al di sotto dell'immunità e anche sotto la linea di formazione dell'idrogeno.

Questo rafforza quanto visto nei grafici mostrati sopra e relativi alla prova eseguita a 25 °C: con l'attivazione del titanio i potenziali scendono sotto il valore di -1 V con la possibilità di formazione di idrogeno sulle parti metalliche interessate dalla protezione catodica.

Le figure mostrano come i potenziali tendano ad assumere valori più positivi all'aumentare della temperatura.

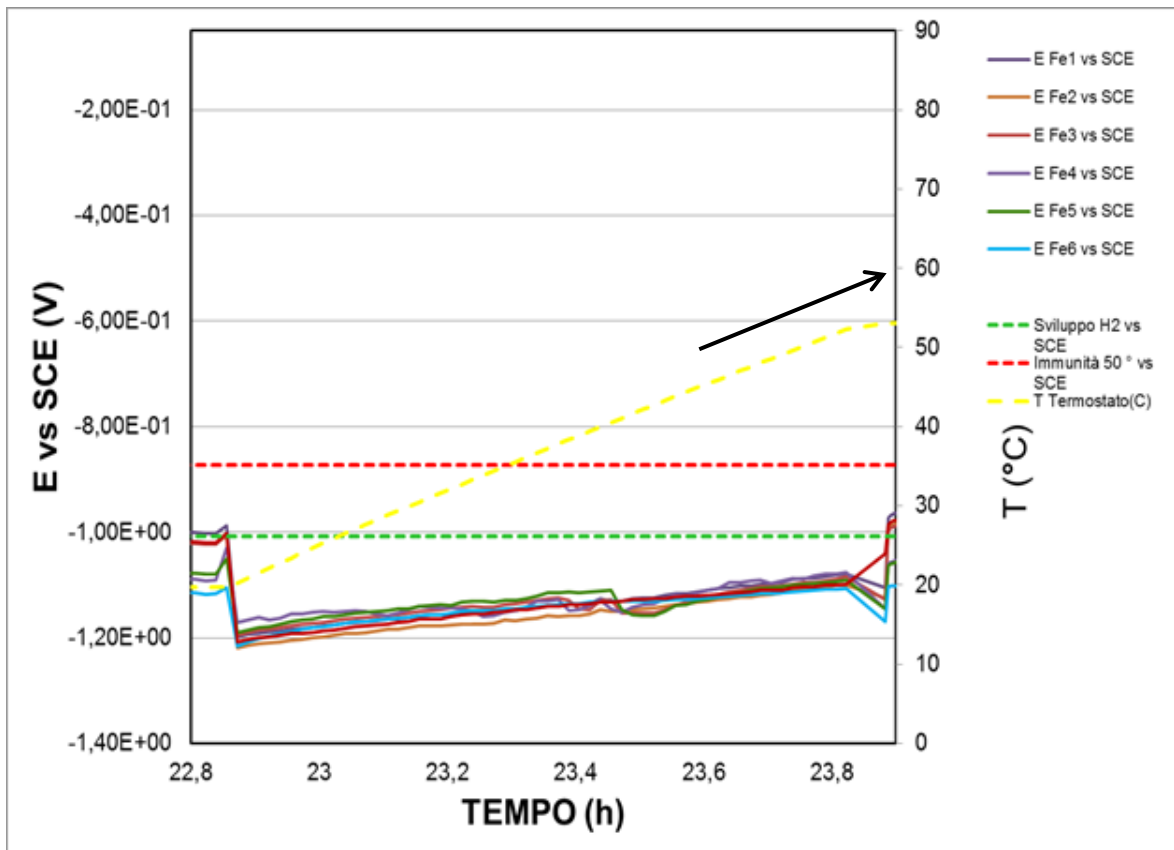


Figura 6.5. Potenziali delle sonde-difetto (Fei) con acqua a 50 °C e conducibilità 50 µS/cm

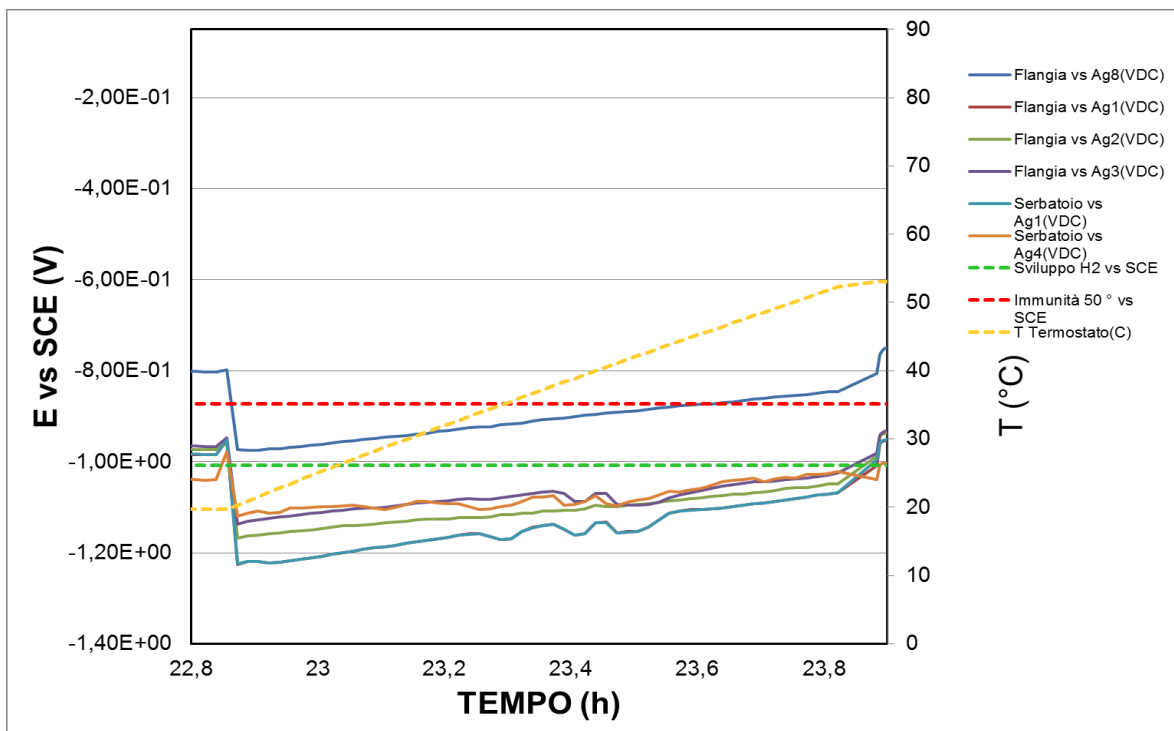


Figura 6.6. Potenziali della flangia e del serbatoio con acqua a 55 °C e conducibilità 50 µS/cm

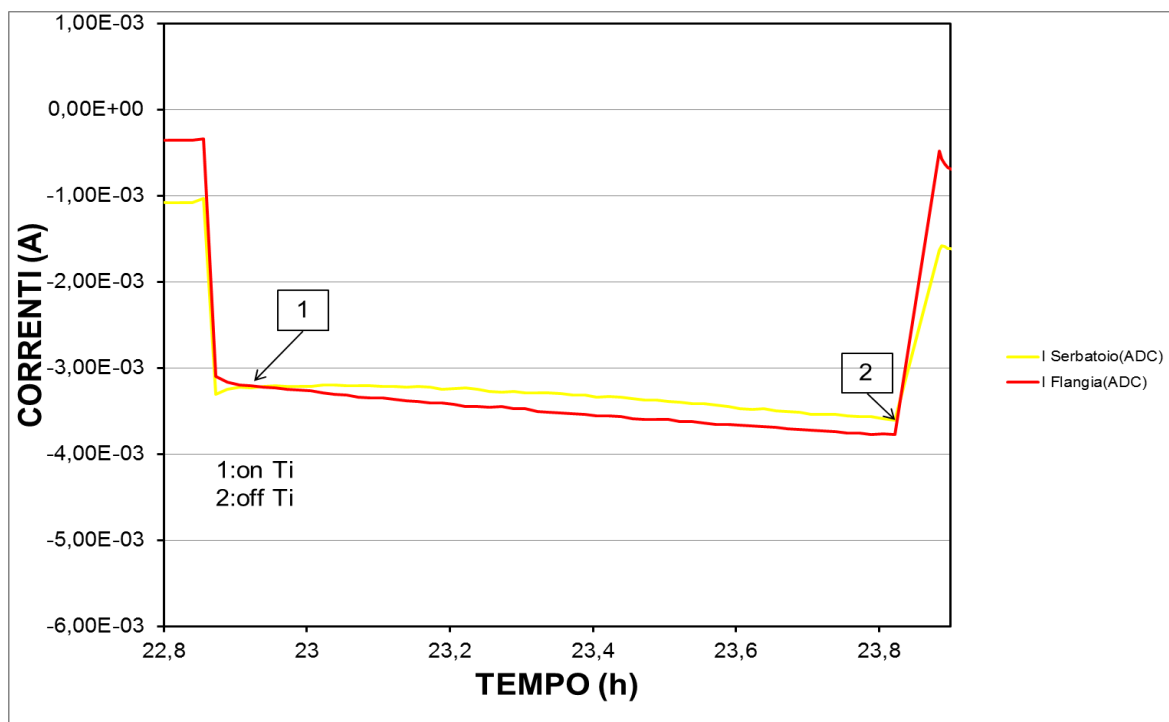


Figura 6.7. Correnti flangia e serbatoio con acqua a 50 °C e conducibilità 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

La Figura 6.7 mostra l'andamento della corrente del serbatoio e della flangia durante il riscaldamento. Anche qui viene mostrato l'aumento della corrente assorbita da queste parti metalliche perché essenzialmente la corrente di protezione erogata è maggiore in quanto anche l'anodo di titanio è attivo.

La Figura 6.8 invece mostra l'andamento della corrente di protezione erogata dagli anodi. Come si vede da questo diagramma, all'attivazione dell'anodo a corrente impressa durante il riscaldamento, la corrente erogata dall'anodo di magnesio diminuisce facendo pensare ad una possibile diminuzione del consumo di questo elemento, come talvolta auspicato dall'azienda con cui si è collaborato per l'esecuzione di questo lavoro sperimentale. In realtà, questo periodo di contemporaneo funzionamento di entrambi gli anodi (ossia durante le fasi di riscaldamento dell'acqua, per come è stata pensata questa gestione della protezione catodica), se sommati tutti insieme e se rapportati al tempo-vita di un boiler portano ad una percentuale non particolarmente elevata e quindi tale da non poter dedurre un effetto di diminuzione del consumo dell'anodo. Inoltre, qui non si tiene conto dell'autocorrosione a cui va soggetto un comune anodo di magnesio che contribuisce fino

al 50% al suo consumo, restando totalmente non quantificata dalla corrente ad esso associata nelle misure illustrate in Figura 6.8 e in quelle che seguiranno.

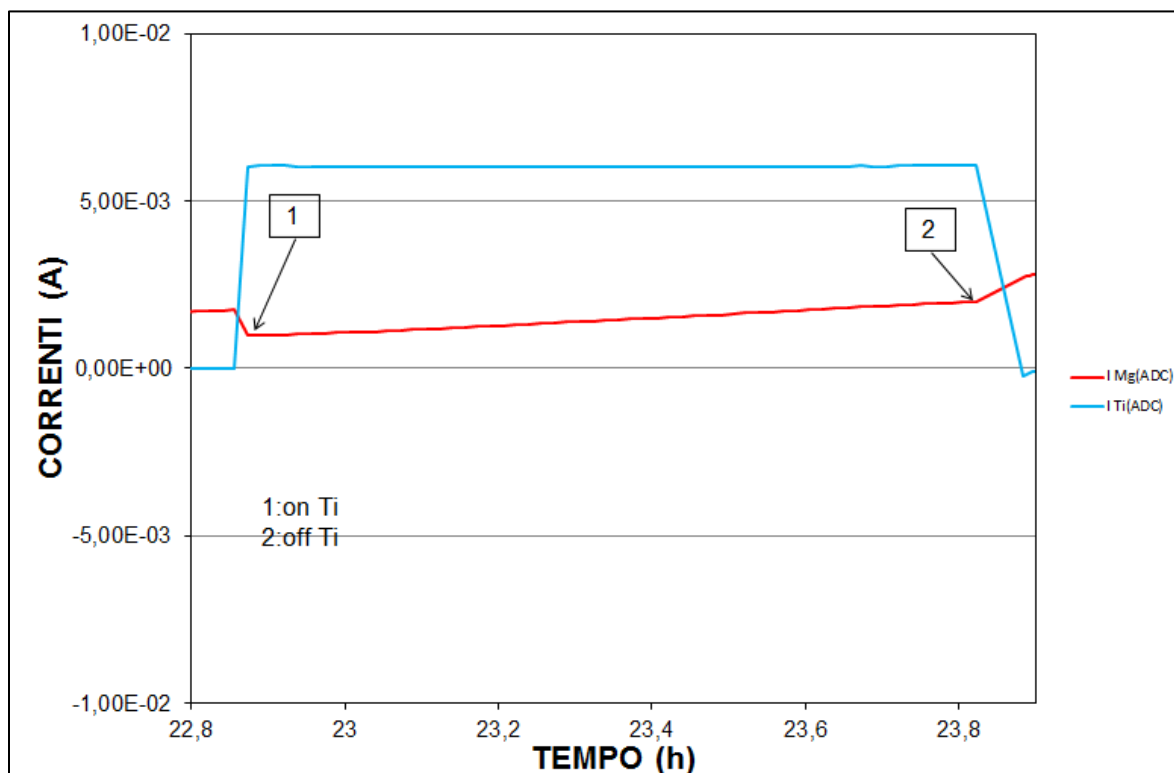


Figura 6.8. Correnti anodo magnesio e di titanio con acqua a 50 °C e conducibilità 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Nei grafici successivi viene riportato invece il comportamento dei vari elementi a regime, cioè quando la temperatura è stabile a 50 °C. I picchi che si vedono sono relativi all'attivazione della resistenza riscaldante, che riportava la temperatura intorno ai 50 °C, quando quest'ultima scendeva sotto un certo valore per le normali perdite di calore. La riattivazione avveniva ad un valore di circa 46 °C.

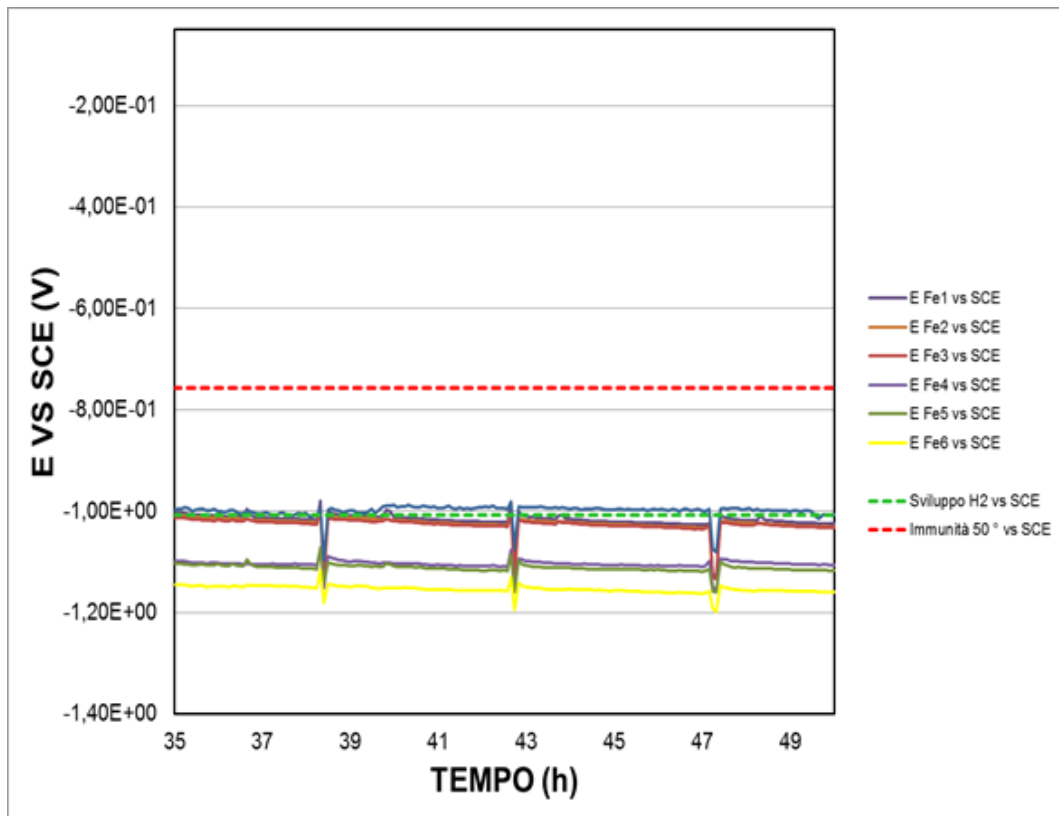


Figura 6.9. Potenziali delle sonde-difetto (Fei) con acqua a 50 °C e conducibilità 50 μS/cm a regime

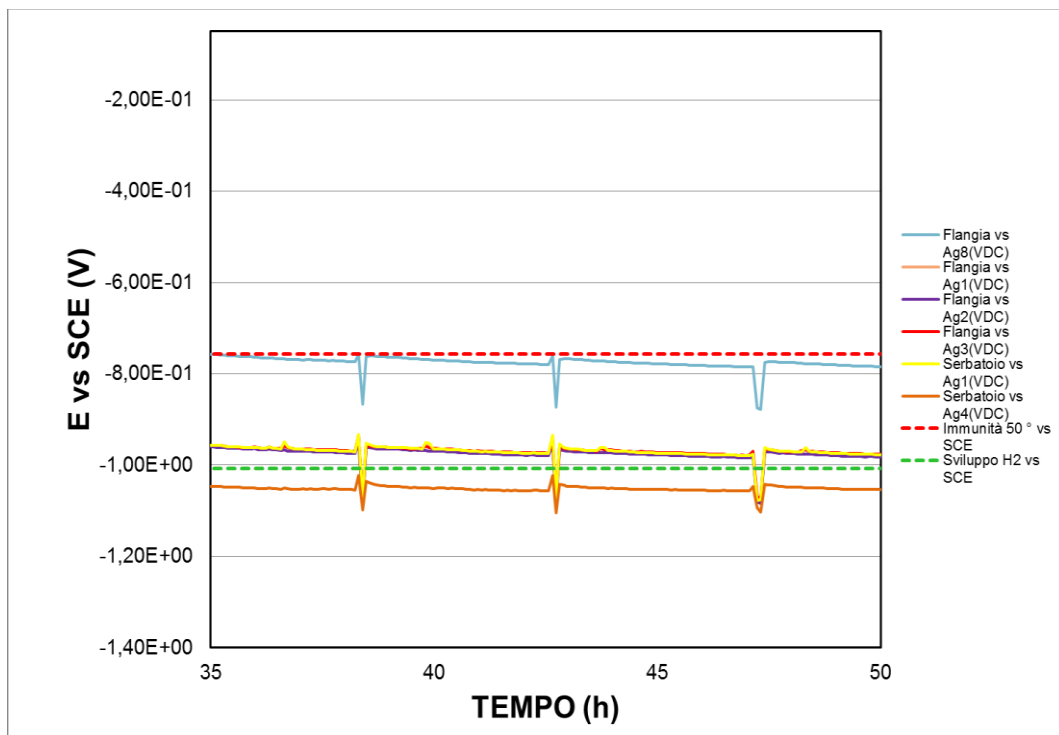


Figura 6.10. Potenziali flangia e serbatoio a regime a 50 °C e 50 μS/cm

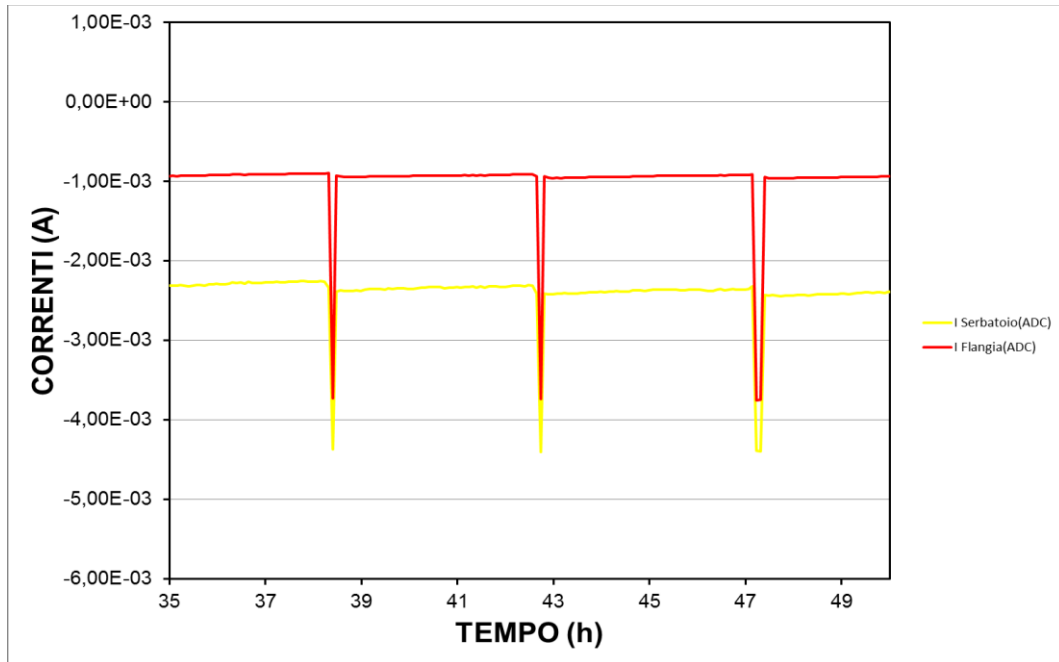


Figura 6.11. Correnti flangia e serbatoio a regime a 50 °C e 50 $\mu\text{S/cm}$

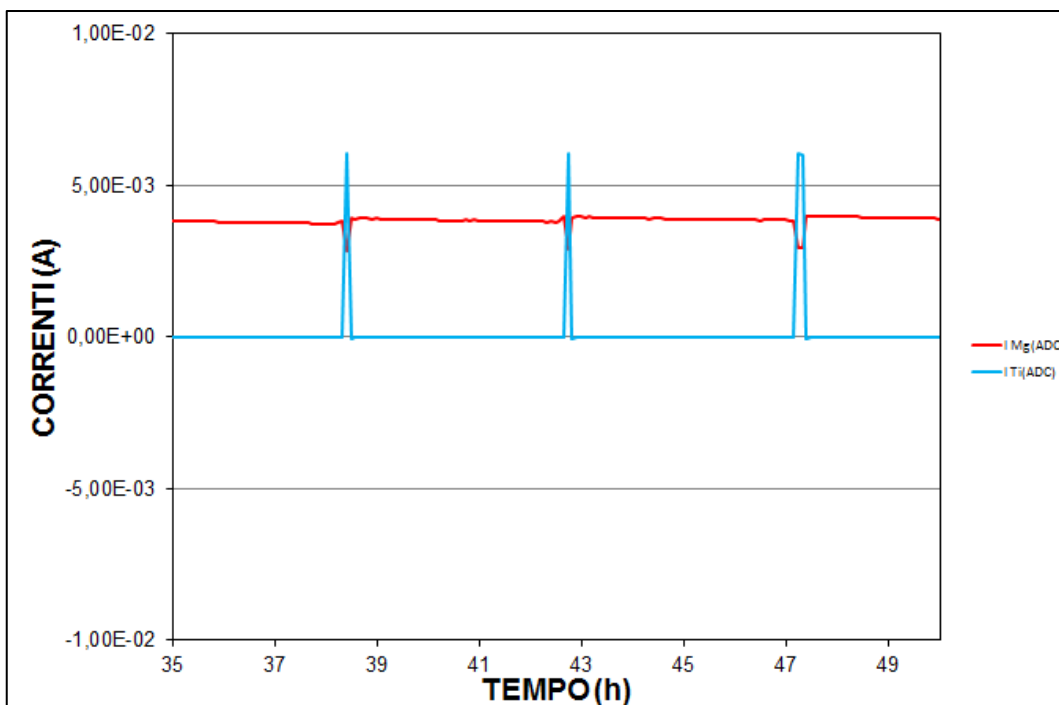


Figura 6.12. Correnti anodi di magnesio e di titanio a regime a 50 °C e 50 $\mu\text{S/cm}$

Di seguito vengono riportati i diagrammi relativi agli esperimenti eseguiti a 75 °C che sono simili a quelli del riscaldamento a 50 °C, l'unica differenza è che i potenziali assumono valori ancora più positivi in seguito all'ulteriore incremento di temperatura.

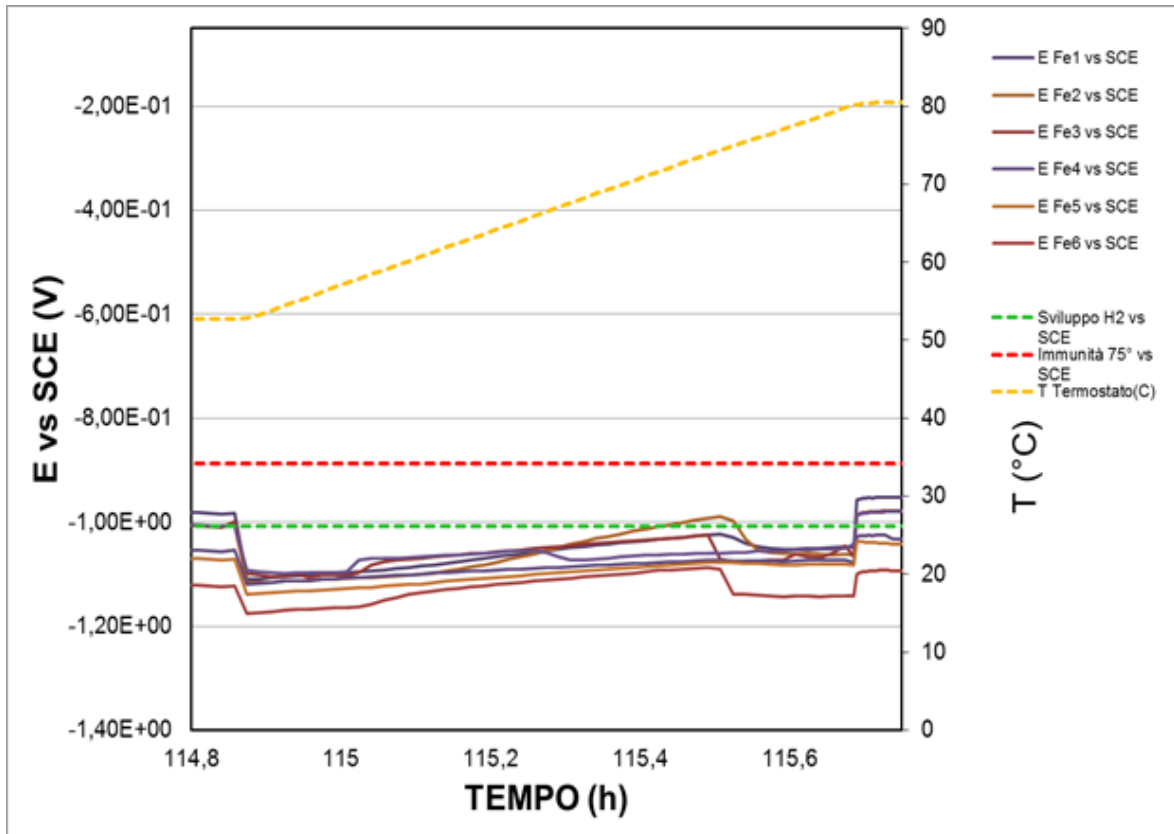


Figura 6.13. Potenziali delle sonde (Fe) durante il riscaldamento a 75 °C e 50 μS/cm

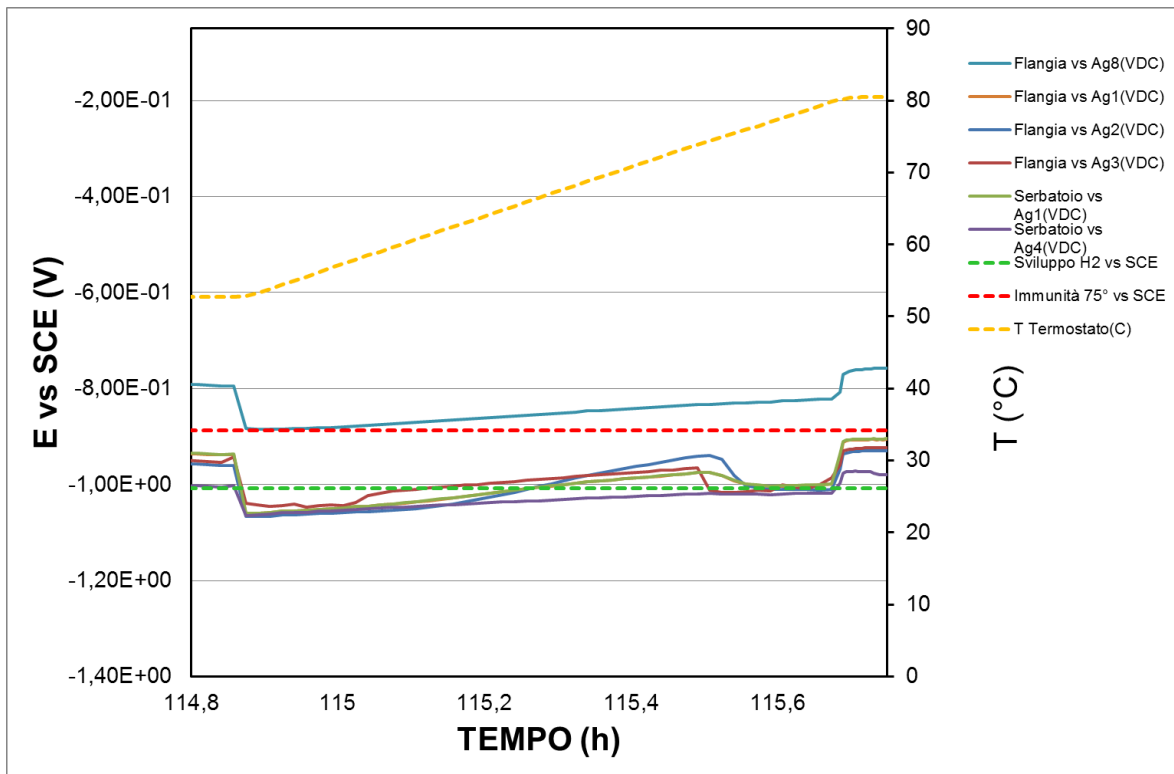


Figura 6.14. Potenziali flangia e serbatoio durante riscaldamento a 75 °C e 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

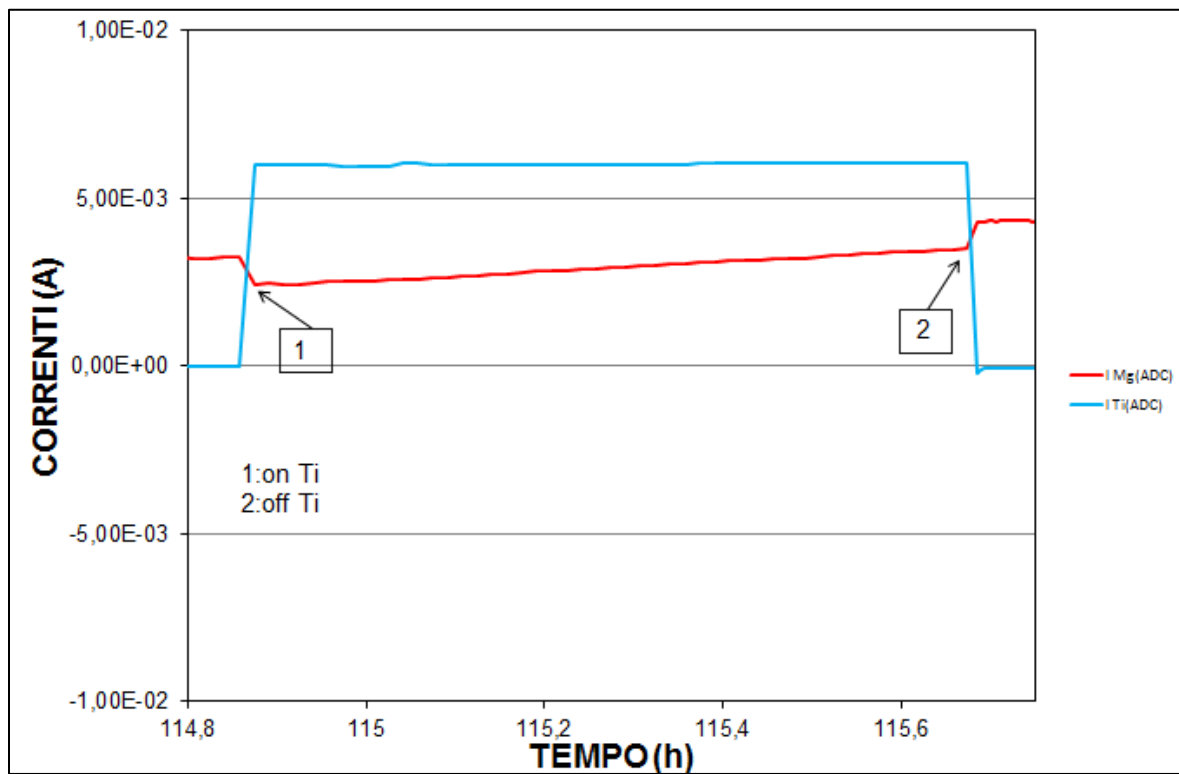


Figura 6.15. correnti anodo di magnesio e di titanio durante riscaldamento a 75 °C e 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

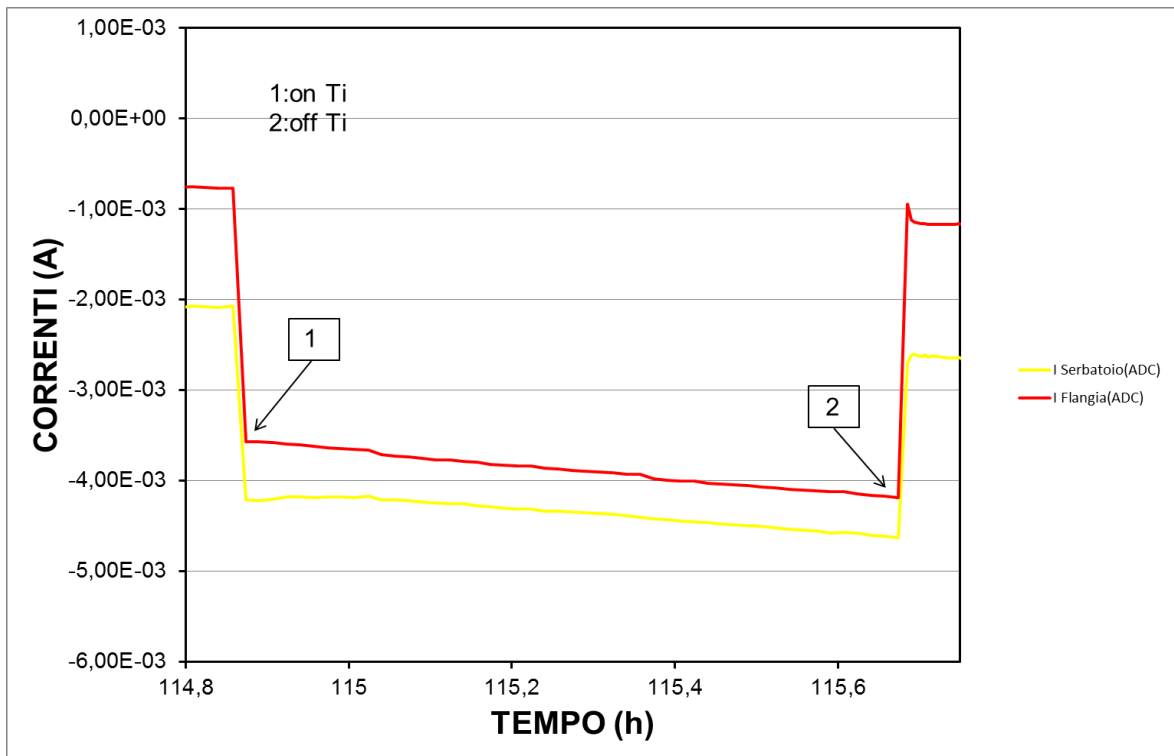


Figura 6.16. Correnti flangia e serbatoio durante il riscaldamento a 75 °C e 50 μS/cm

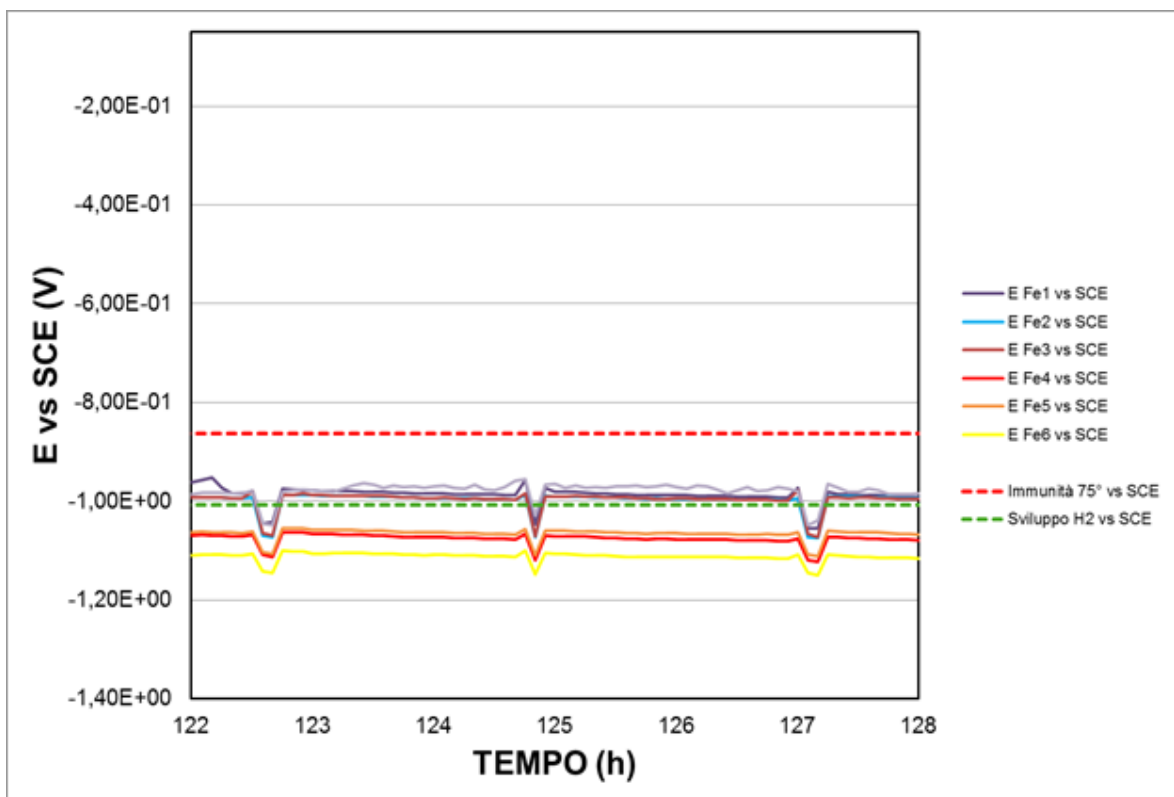


Figura 6.17. Potenziali delle sonde (Fe) a regime a 75°C e 50μS/cm

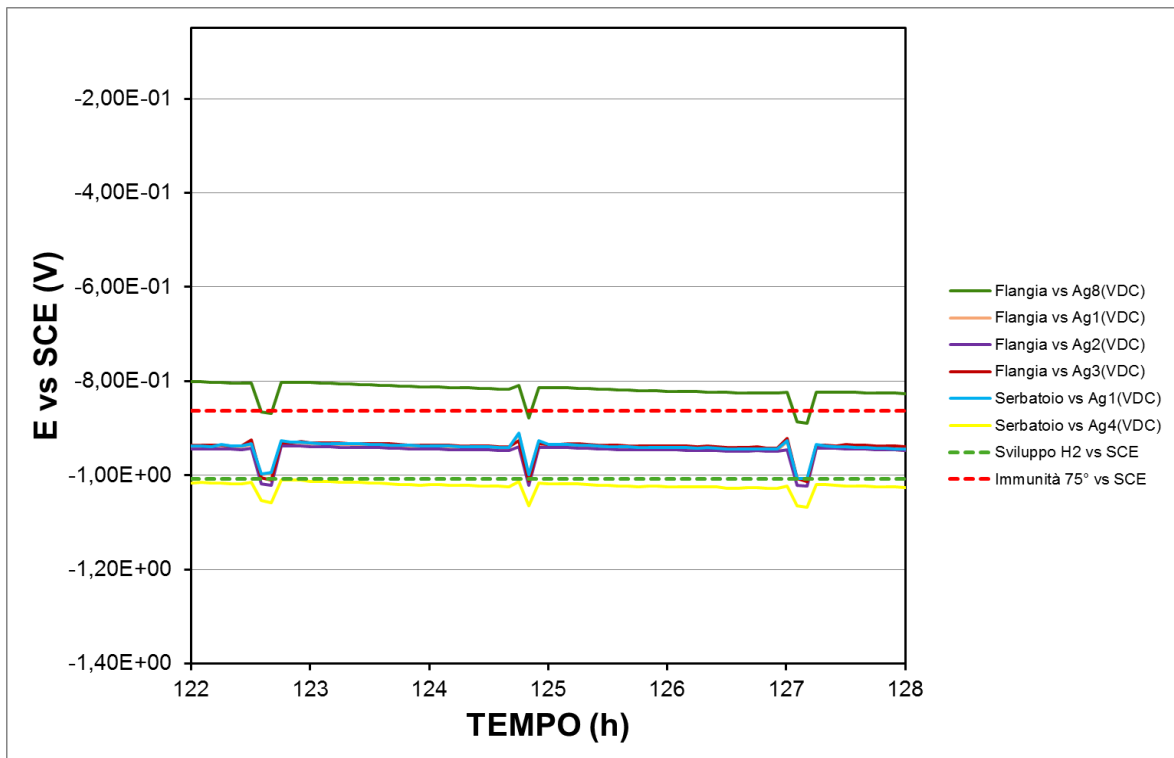


Figura 6.18. Potenziali flangia e serbatoio a regime 75 °C e 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

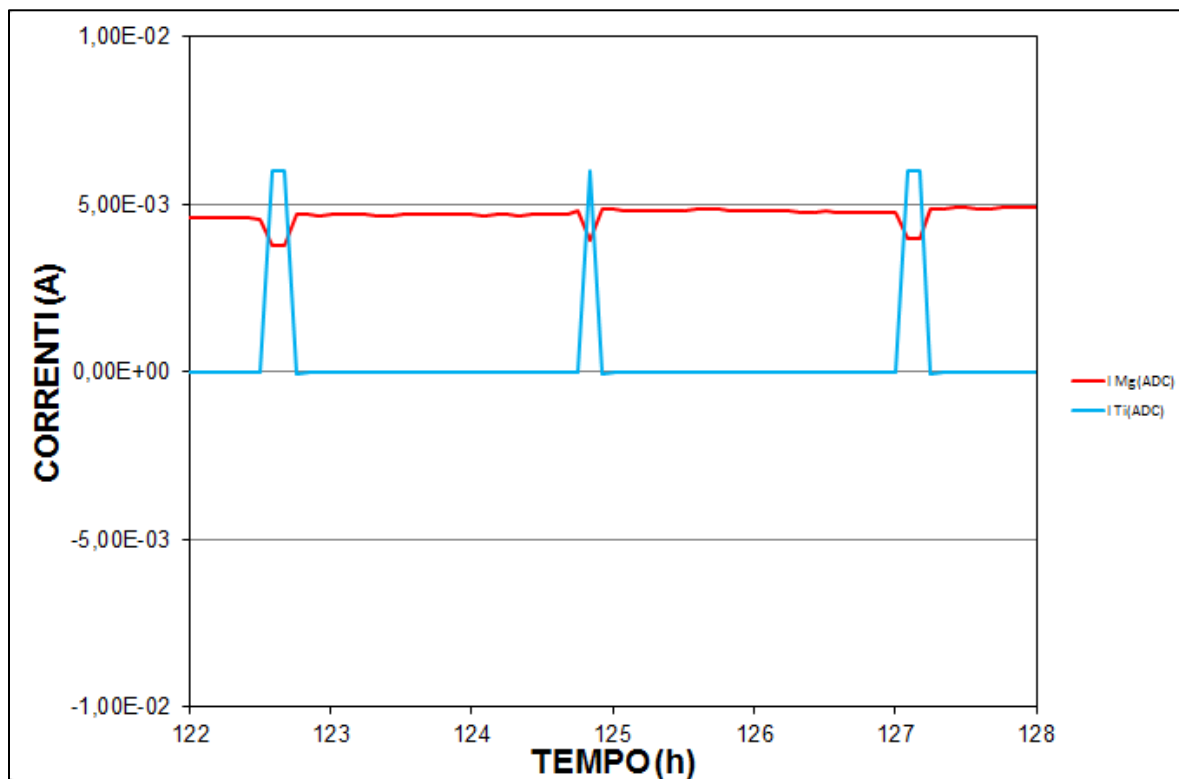


Figura 6.19. Correnti flangia e serbatoio a regime 75 °C e 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

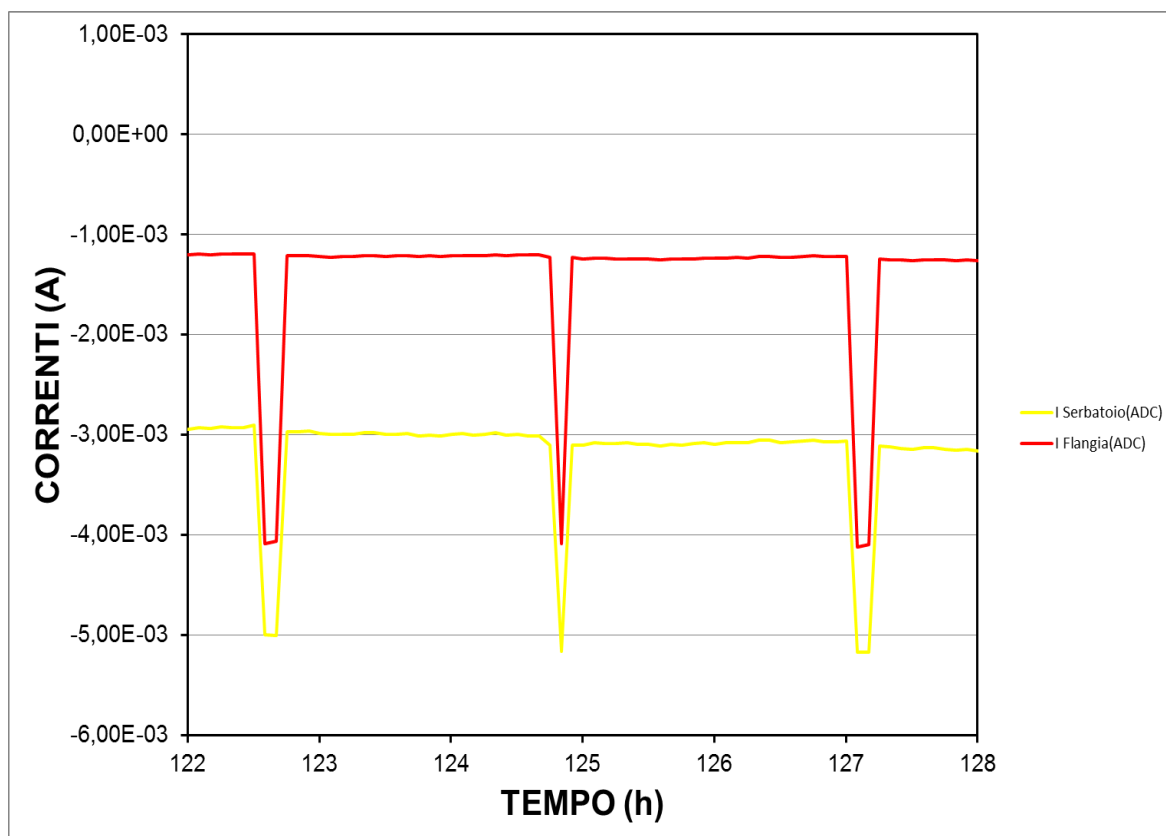


Figura 6.20. Correnti flangia e serbatoio a regime 75 °C e 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$

Dai grafici illustrati e descritti precedentemente, si può dedurre che alla conducibilità di 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, le parti metalliche interessate dalla protezione catodica risultano protette; la protezione catodica combinata inoltre determina una condizione di sovraprotezione con possibile sviluppo di idrogeno. Come sintesi dei grafici precedentemente illustrati, viene mostrato di seguito (Figura 6.21) un grafico ad istogramma riassuntivo della prova sperimentale condotta alla conducibilità di 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e alle varie temperature prefissate in questo studio (temperatura ambiente, 20-25 °C, 50 °C e 75 °C): esso riporta i potenziali delle sonde-difetto e della flangia, i quali rendono conto della distribuzione della protezione catodica combinata all'interno del serbatoio. Il potenziale del serbatoio non viene riportato in Figura 6.21 perché una volta che esso è cortocircuitato con le sonde-difetto assume potenziali del tutto confrontabili con quelli di queste ultime.

Facendo una sintesi finale dei risultati ottenuti dopo questa prova, sulla base di quando mostra la Figura 6.21, si può concludere che il solo anodo di magnesio porta il serbatoio in condizioni di sovraprotezione a tutte le temperature a cui sono stati condotti i monitoraggi,

nelle zone più vicine ad esso (FE4, FE5, FE6; v. Figura 5.2 per capire la loro collocazione all'interno del serbatoio). Solo in corrispondenza della flangia non si giunge a condizioni di sovrapprotezione, ma si ha una protezione di questo elemento metallico di materiale inossidabile il cui potenziale si porta abbondantemente sotto il suo potenziale di libera corrosione (visibile in Figura 6.21 sotto l'indicazione "Serb OC"). L'attivazione del titanio attivato esaspera le condizioni di sovrapprotezione anche nelle sonde-difetto precedentemente non interessate a questo fenomeno (FE1, FE2 e FE3). In effetti, se esso non venisse utilizzato, queste sonde-difetto, meno interessate dall'effetto di campo elettrico dell'anodo di magnesio, si troverebbero sopra la linea di immunità come si vede in Figura 6.21 alla temperatura ambiente e alla temperatura di 50 °C. Però la loro vicinanza a questa linea farebbe pensare che la corrosione di queste zone del serbatoio potrebbe essere in effetti molto limitata. In conclusione, si potrebbe osservare che l'anodo di magnesio potrebbe essere ridotto di dimensioni per evitare sovrapprotezione nelle zone prossime ad esso. Inoltre, l'anodo di titanio potrebbe essere utile quando utilizzato in maniera combinata, ma dovrebbe essere prevista una minore erogazione di corrente, che per questo lavoro è stata fissata a 6 mA, sulla base delle indicazioni fornite dall'azienda produttrice dei boiler testati.

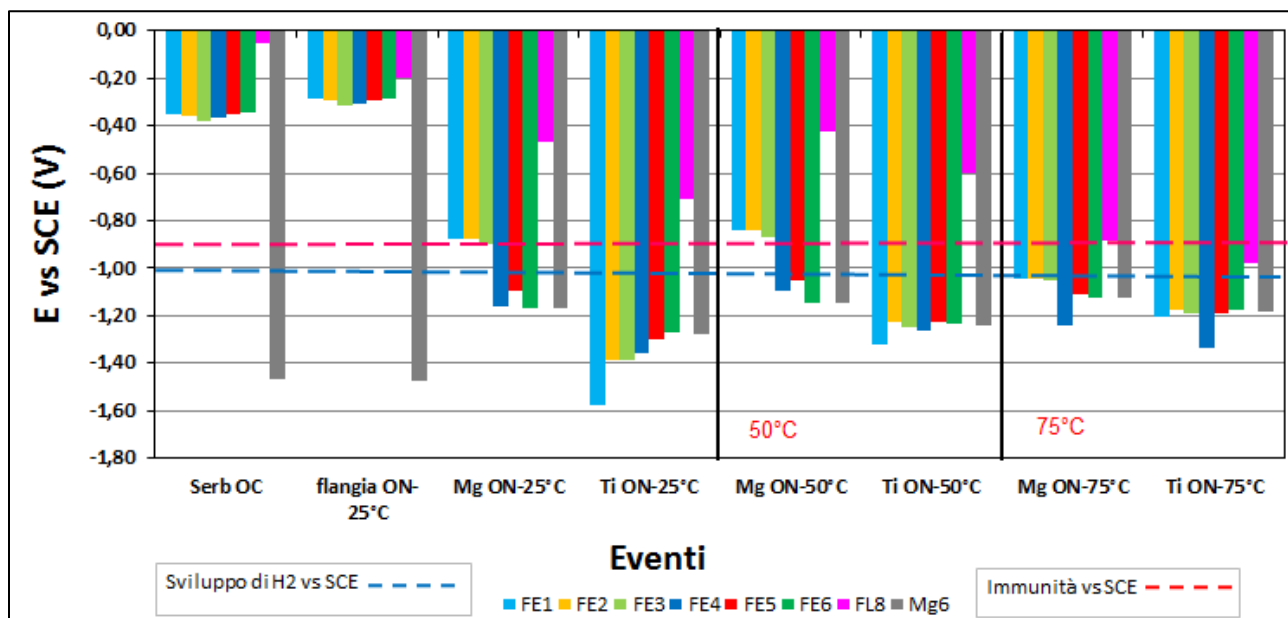


Figura 6.21. Potenziali sonde difetto 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, Serb OC (difetti scollegati elettricamente), flangia ON (cortocircuito flangia), Mg ON (cortocircuito magnesio), Ti ON (cortocircuito titanio)

6.3. Risultati delle prove eseguite con acqua stagnante a conducibilità di 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$ con il Boiler da 60 L

I grafici di seguito riportati mostrano i potenziali delle sonde-difetto e della flangia misurati eseguendo le prove con acqua a conducibilità maggiore di quella iniziale di 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Dall'analisi di tali istogrammi emerge come all'aumentare della conducibilità dell'acqua, i potenziali delle varie parti metalliche del serbatoio assumano valori sempre più negativi, fino quasi ad annullare l'effetto di campo elettrico prodotto dai due anodi rispetto alla posizione che hanno le sei sonde-difetto. Questo risultato può considerarsi atteso in un certo senso, dato che all'aumentare della conducibilità dell'acqua si riducono le cadute ohmiche tra le parti metalliche del boiler. In particolare, si osservano quasi sempre condizioni di sovraprotezione che diventano chiare alle conducibilità più elevate di 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Tale fenomeno interessa in tutte le condizioni di temperatura anche la flangia alla conducibilità dell'acqua di 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$.

Da queste ulteriori sperimentazioni viene confermato che questa soluzione di protezione catodica risulta nella maggior parte dei casi eccessiva per il boiler da 60 L.

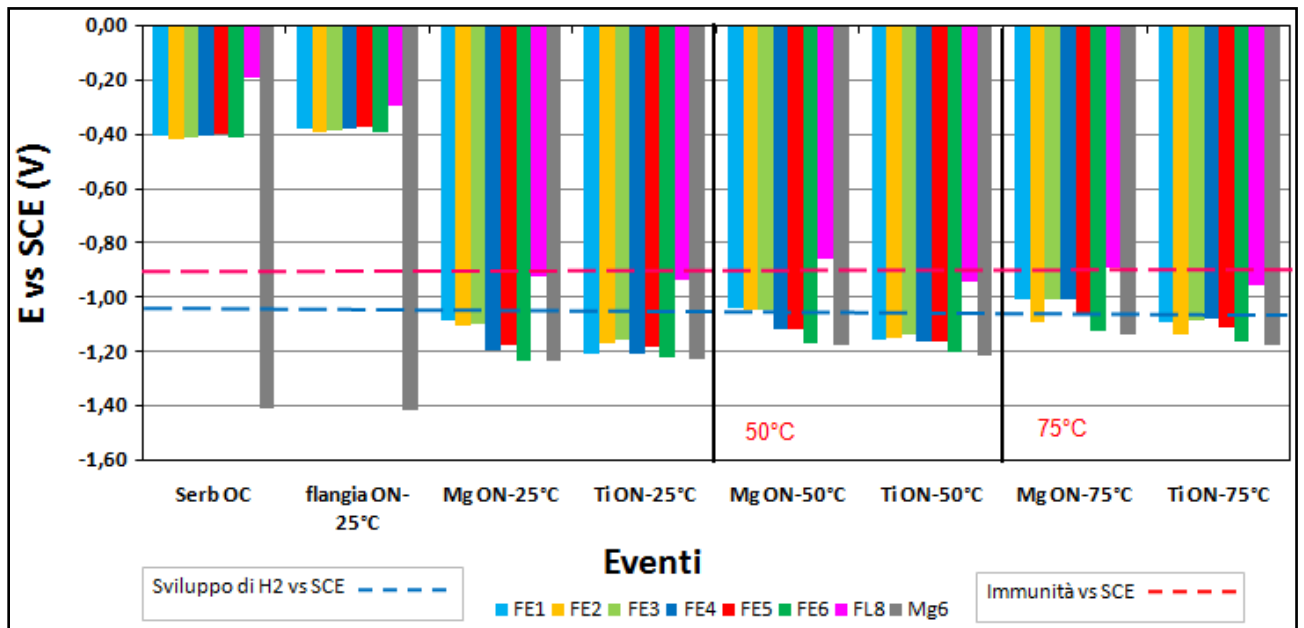


Figura 6.22. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C, 50 °C, 75 °C e 250 µS/cm

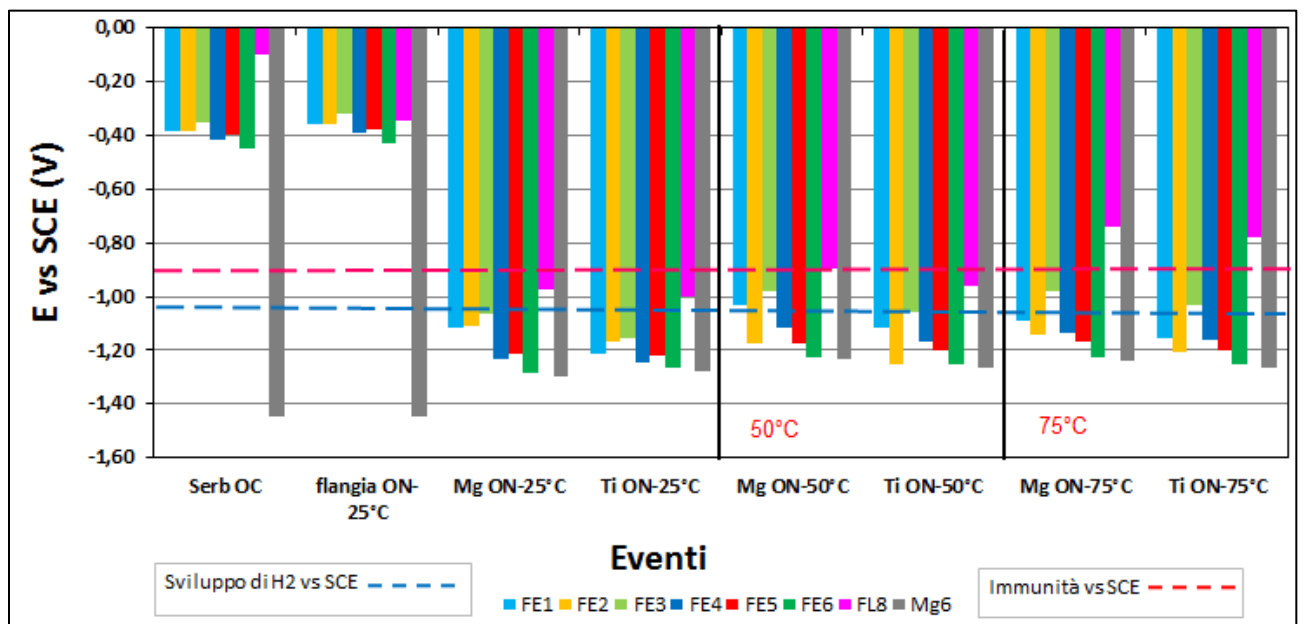


Figura 6.23. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C, 50 °C, 75 °C e 500 µS/cm

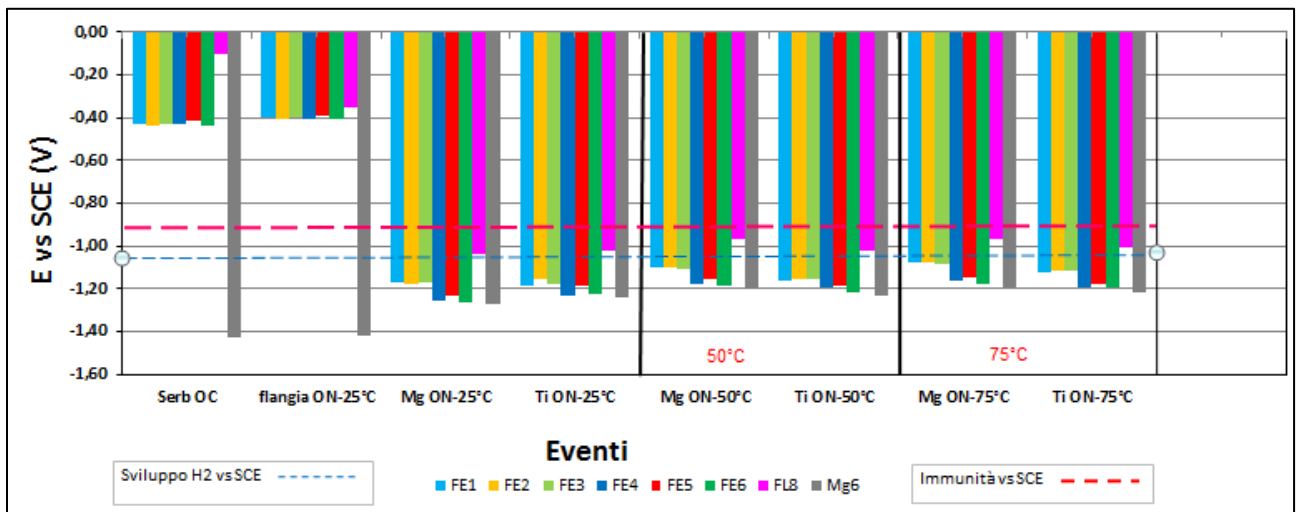


Figura 6.24. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C , 50 °C , 75 °C e 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$

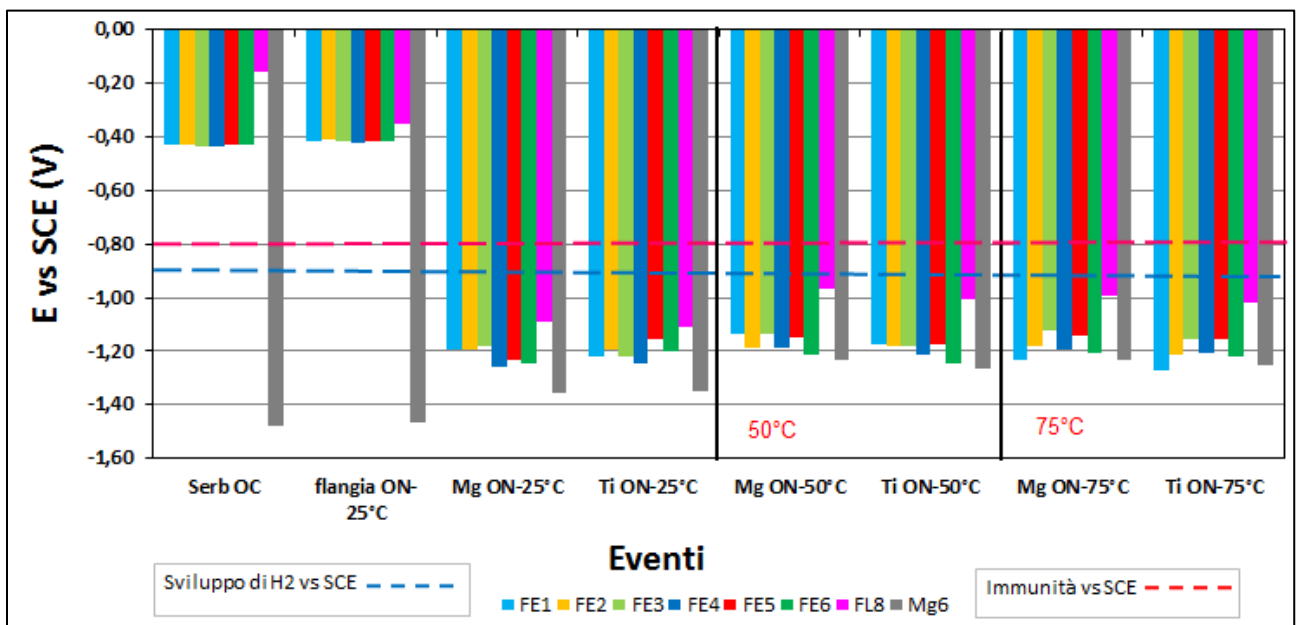


Figura 6.25. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C , 50 °C , 75 °C e 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$

6.4. Risultati delle prove eseguite con acque assimilabili a quelle reali con conducibilità variabile con il boiler da 100L

Dato quanto ottenuto con le prove precedenti, la sperimentazione eseguita nei laboratori dell'Ariston Thermo di Fabriano con un boiler più grande, di capacità pari a 100 L, e con acque assimilabili a quelle reali che si trovano nelle zone più critiche del mercato dell'azienda, hanno previsto l'impiego di un anodo di magnesio di dimensioni più ridotte perché la sua altezza è passata da 375 mm a 210 mm, lasciando invariato il diametro. La gestione di queste prove è stata la medesima di quelle illustrate nel paragrafo precedente, con la sola eccezione di effettuare un prelievo di circa 5 minuti, sufficiente a prelevare una percentuale di acqua pari a circa il 70%, per esaminare come un prelievo di acqua potesse influenzare il campo di potenziali all'interno del serbatoio.

Le acque utilizzate per questa nuova sessione di prove sono: acqua di pozzo (Fabriano) di conducibilità 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$, "acqua di Cagliari" di conducibilità 1180 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e "acqua di Calcutta" di conducibilità 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$. I risultati delle prove effettuate con questo nuovo boiler forniscono sempre dei diagrammi, riportati in Figura 6.26, Figura 6.27 e Figura 6.28, che danno sempre indicazioni di sovrapprotezione, nonostante le dimensioni ridotte dell'anodo di magnesio.

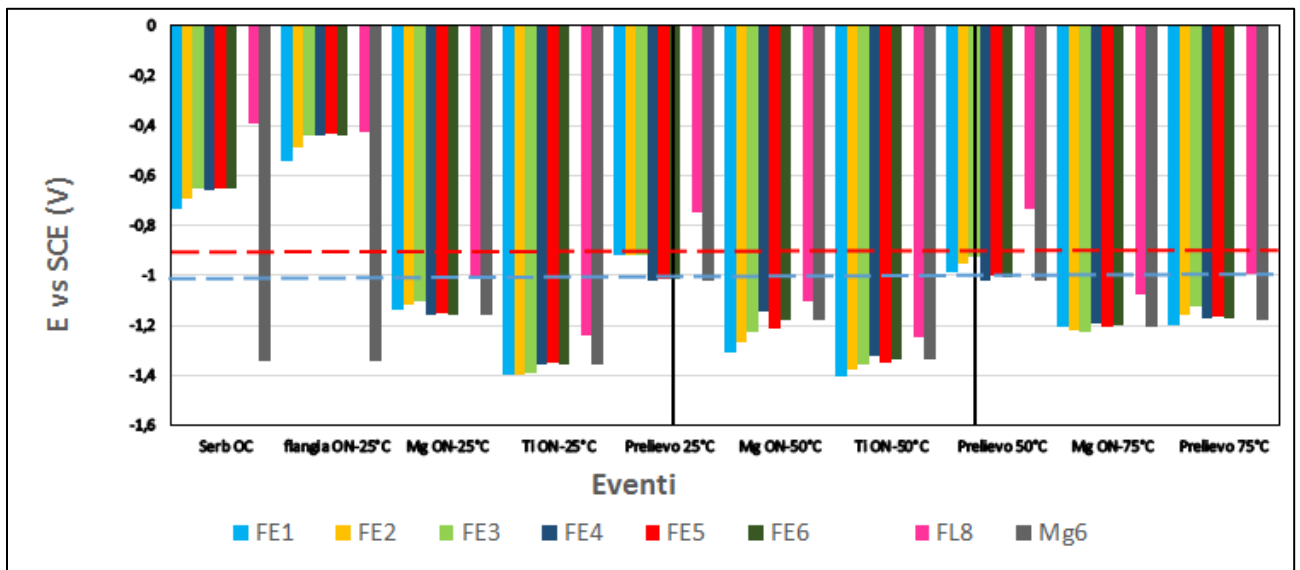


Figura 6.26. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C, 50 °C, 75 °C e 700 μS/cm

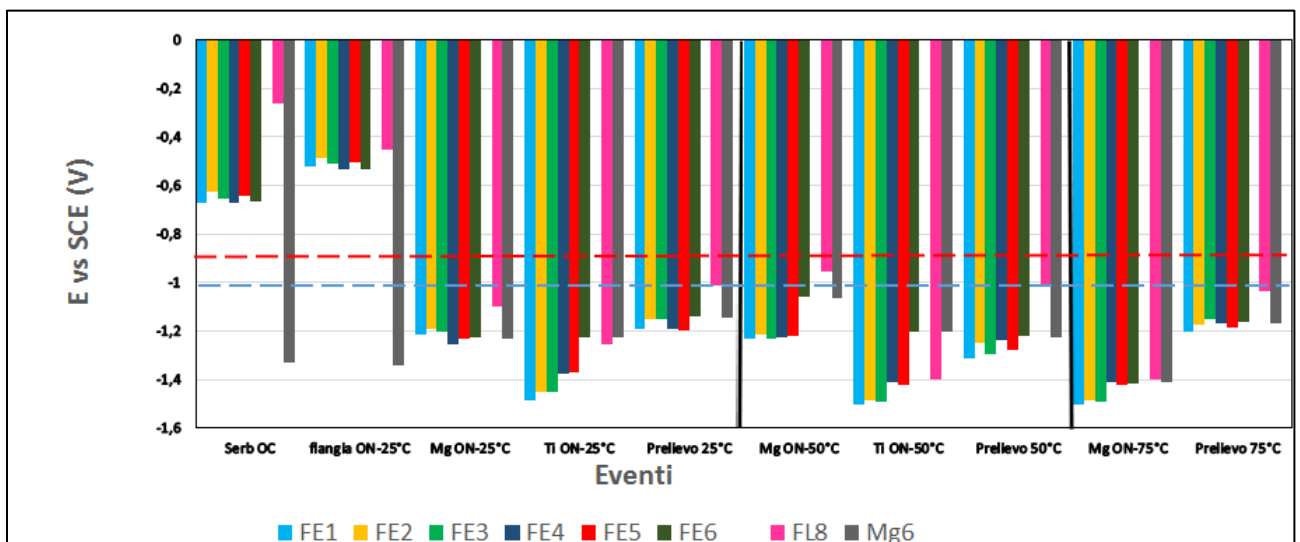


Figura 6.27. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C, 50 °C, 75 °C e 1180 μS/cm

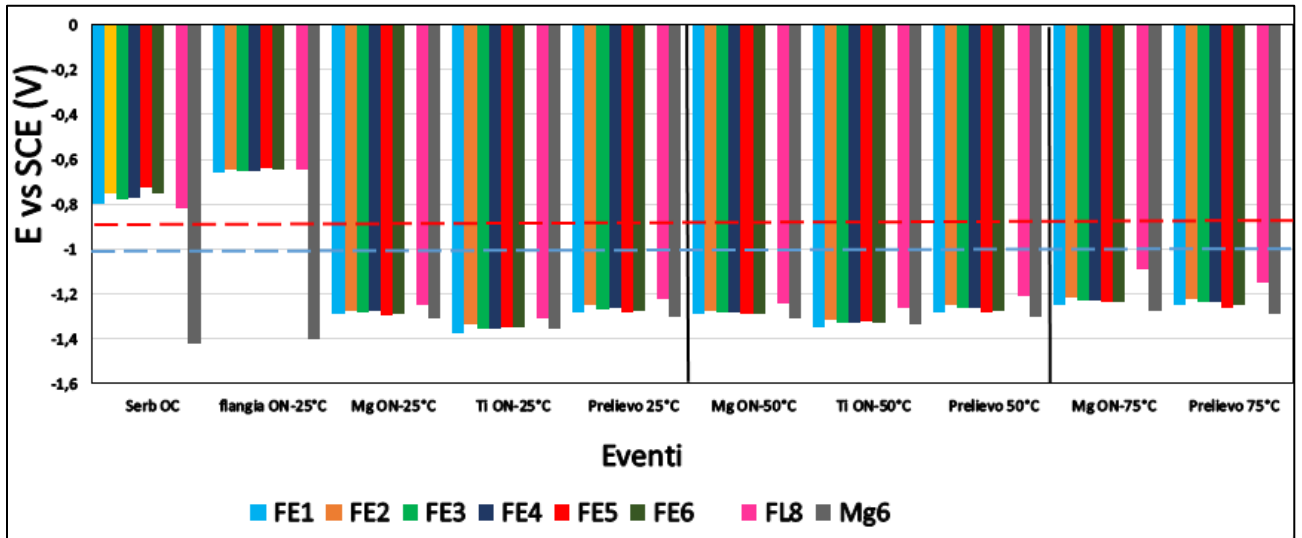


Figura 6.28. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C, 50 °C , 75 °C e 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$

6.5. Risultati delle prove eseguite effettuando “piccoli prelievi” su Boiler da 100 L con acqua di rete “Ancona”

Per indagare anche l'effetto prodotto dalla formazione di carbonato di calcio nelle zone lasciate scoperte dallo smalto vetroso ed interessate dalla protezione catodica, si sono condotte delle prove presso i laboratori dell'UNIVPM utilizzando acqua di rete, che ha una conducibilità di circa $500 \mu\text{S}/\text{cm}$, ed effettuando piccoli prelievi, in maniera continuativa, facendo ciclare il serbatoio su una prefissata temperatura. I risultati ottenuti indicano che la formazione di calcare, rilevate ad occhio nudo sulla superficie delle sonde-difetto al termine di ogni prova, non è stata tale da ricoprire in maniera protettiva le stesse e pertanto si rende comunque necessaria la protezione catodica. Anche con acqua incrostante e con conducibilità intermedia tra quelle utilizzate inizialmente in questa sperimentazione eseguita nei laboratori UNIVPM, nonostante fossero state ridotte le dimensioni dell'anodo di magnesio, tra l'altro utilizzato in un serbatoio più grande, il fenomeno della sovraprotezione è risultato predominante anche in questo caso.

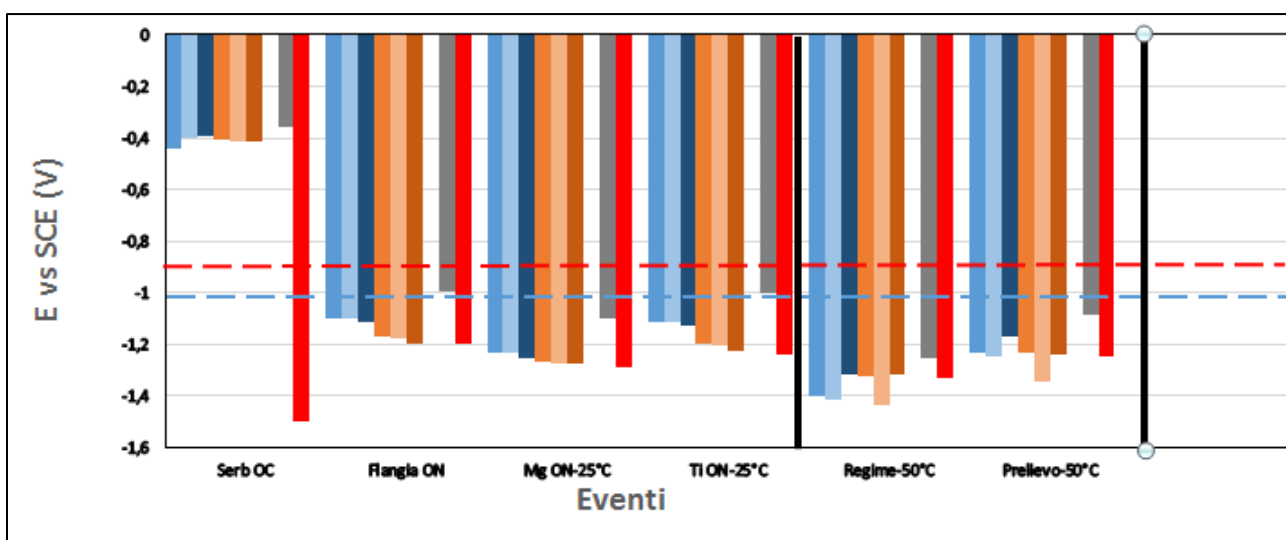


Figura 6.29. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C, 50 °C e acqua di rete Ancona

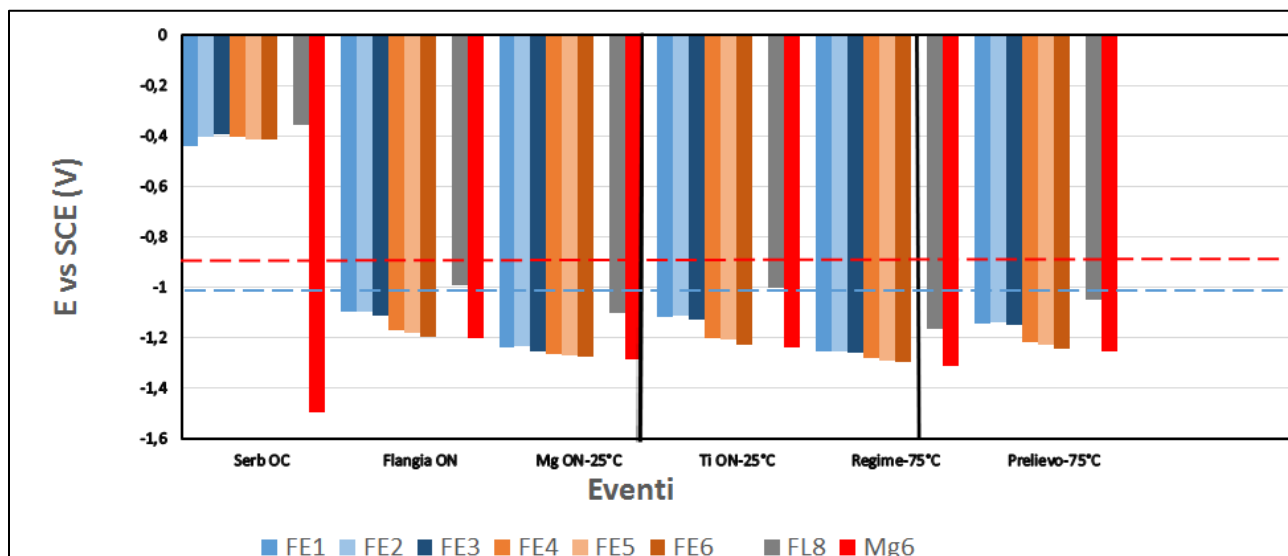


Figura 6.30. Potenziali sonde difetto (Fe) e flangia a 25 °C, 75 °C e acqua di rete Ancona

Date le indicazioni di sovrapprotezione avute dopo l'esecuzione delle misure sperimentali, si è visto che in particolare l'anodo di magnesio potrebbe essere di dimensioni troppo elevate. Quindi, nella parte finale di questo lavoro di tesi, si cercherà di definire le condizioni al contorno per un primo approccio di calcolo con il metodo degli elementi finiti (FEM), in modo da verificare se riducendo la dimensione dell'anodo di magnesio in modo appropriato sia possibile ridurre la sovrapprotezione.

Dopo l'illustrazione delle condizioni al contorno, saranno mostrati dei calcoli empirici che possono fornire delle linee guida utili a fare delle considerazioni di natura pratica sull'anodo di magnesio, per finire con i calcoli FEM che invece dovrebbero fornire delle indicazioni più precise.

6.6. Definizione delle condizioni al contorno per le sonde-difetto, per il piatto flangia e per l'anodo

Per ottenere i parametri necessari alla modellazione FEM, sono state eseguite a temperatura ambiente delle curve di polarizzazione in acqua a conducibilità di 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (ottenuta con una quantità opportuna di KCl disciolto in acqua distillata), alla velocità di

0.166 mV/s per le sonde-difetto e per la flangia, mentre data l'elevata velocità di corrosione del magnesio per questo componente la velocità utilizzata per la polarizzazione è stata di 1 mV/s. Tutte le curve sono state compensate della caduta ohmica.

6.6.1. Condizioni al contorno per le sonde-difetto di acciaio comune

Questa condizione al contorno è quella espressa dall'Eq. [2.23] riportata in precedenza che viene mostrata qui di nuovo:

$$i_{Fe}(E) = i_{limO_2} \left(10^{\frac{E-E_{corr,Fe}}{b_{a,Fe}}} - 1 \right) - i_{0,H} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [6.1]}$$

dove i_{Fe} rappresenta la densità di corrente sulla singola sonda-difetto in acciaio comune in funzione del potenziale E applicato dall'esterno.

In Figura 6.31 è mostrato il confronto tra la curva sperimentale e la curva teorica, da cui si possono ottenere i parametri dell'Eq. [6.1], riportati in Tabella 6.1.

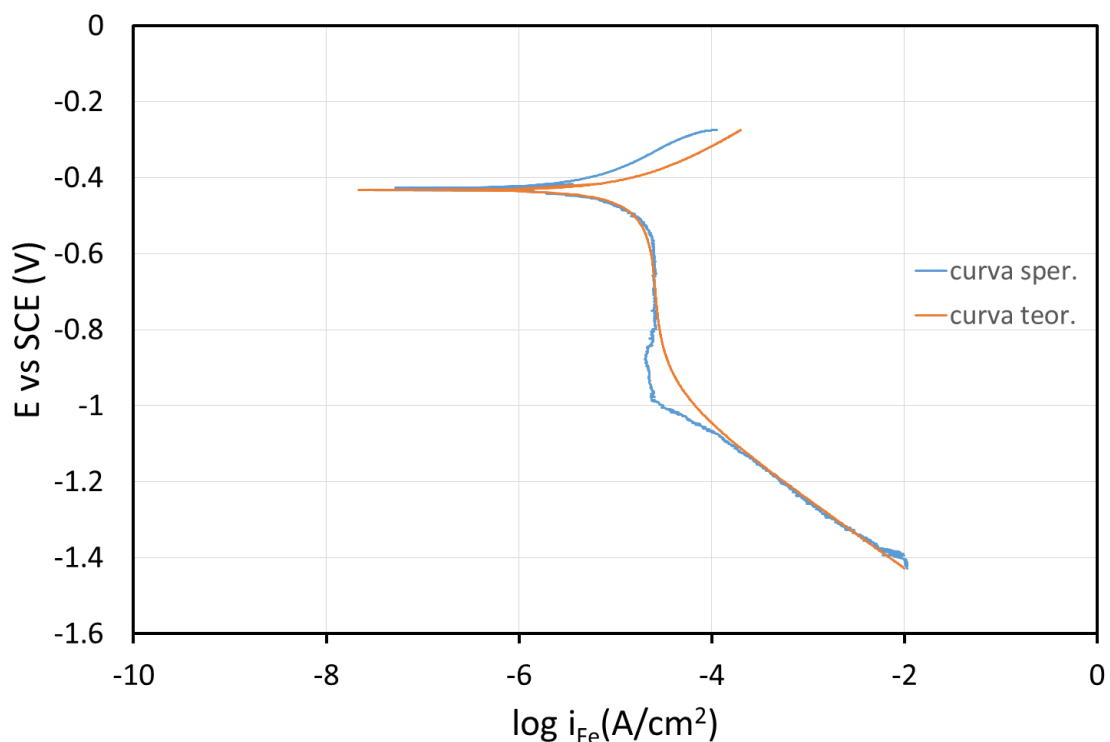


Figura 6.31. Confronto tra la curva di polarizzazione dell'acciaio comune delle sonde-difetto, ottenuta a 25 °C con acqua a conducibilità di 500 μS/cm, e la corrispondente curva teorica calcolata con l'Eq. [6.1]

Tabella 6.1. Parametri caratteristici dell'Eq. [6.1] (i potenziali sono riferiti all'elettrodo SCE)

$i_{limO2}=i_{corr,Fe}$	$E_{corr,Fe}$	$b_{a,Fe}$	$E_{eq,H}$	$i_{0,H}$	$b_{c,H}$
A/cm ²	V	V/decade	V	A/cm ²	V/decade
$2.58 \cdot 10^{-5}$	-0.433	0.168	-0.655	$4.98 \cdot 10^{-7}$	-0.180

6.6.2. Condizioni al contorno per la flangia in acciaio inossidabile AISI 403

Per questa componente metallica del boiler è stata definita la curva di polarizzazione teorica data dall'Eq. [2.25], riportata nuovamente di seguito:

$$i_{inox}(E) = i_{pass} - \frac{1}{\frac{1}{i_{pass}^{10}} + \frac{1}{\frac{E-E_{corr,inox}}{b_{c,O_2}} + i_{limO_2}}} - i_{0,H(inox)} 10^{\frac{E-E_{eq,H}}{b_{c,H}}} \quad \text{Eq. [6.2]}$$

Anche in questo caso, in Figura 6.32 è riportato il diagramma di confronto tra la curva teorica e quella sperimentale. Si osserva un certo scostamento rispetto alla curva sperimentale, soprattutto nel ramo catodico, perché si è fatto in modo che la corrente di diffusione dell'ossigeno fosse la stessa ottenuta precedentemente per l'acciaio comune (Tabella 6.1). Il fatto che la corrente di diffusione corrispondente alla scarica di ossigeno sulla flangia (curva sper. In Figura 6.32) è risultata maggiore di quella determinata in precedenza per l'acciaio (curva teorica in Figura 6.32, nel tratto di diffusione) può essere dovuta all'ottenimento di campioni geometricamente irregolari dal piatto flangia e pertanto da una non completamente precisa stima dell'area degli stessi. Per il resto i nuovi parametri che compaiono nell'Eq. [6.2] sono stati stimati e riportati nella Tabella 6.2. La i_{pass} , che rappresenta la corrente di passivazione e contemporaneamente la i_{corr} di questo materiale a comportamento puramente passivo in acqua, è stata stimata facendo una media del tratto passivo visibile in Figura 6.32.

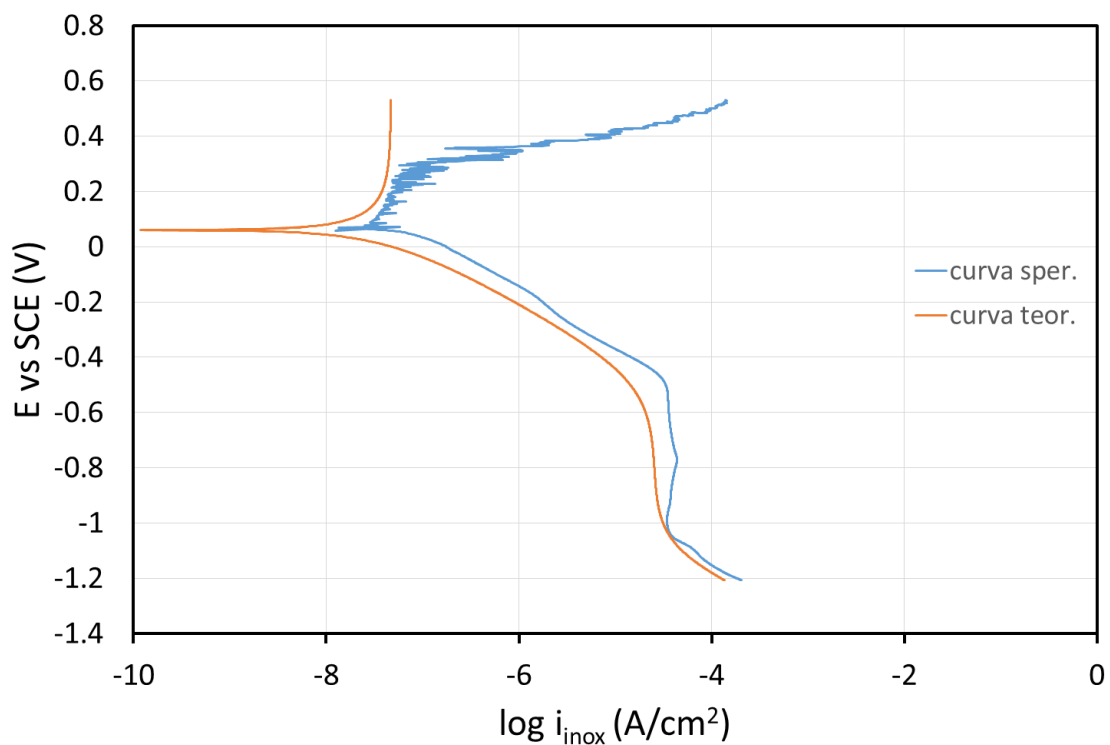


Figura 6.32. Confronto tra la curva di polarizzazione dell'acciaio inox della flangia, ottenuta a 25 °C con acqua a conducibilità di 500 μS/cm, e la corrispondente curva teorica calcolata con l'Eq. [6.2]

Tabella 6.2. parametri caratteristici dell'Eq. [6.2] (i potenziali sono riferiti all'elettrodo SCE)

i_{limO2} A/cm ²	$E_{corr,inox}$ V	$i_{pass}=i_{corr,inox}$ A/cm ²	$E_{eq,H}$ V	$i_{0,H}$ A/cm ²	$b_{c,H}$ V/decade
$2.58 \cdot 10^{-5}$	0.060	$4.70 \cdot 10^{-8}$	-0.655	$4.01 \cdot 10^{-8}$	-0.160

6.6.3. Condizioni al contorno per l'anodo di magnesio in lega AZ31

Infine, per l'anodo di magnesio, è stata considerata la seguente equazione, formalmente analoga all'equazione di Butler-Volmer, ma costruita con $i_{corr,Mg}$ e $E_{corr,Mg}$:

$$i_{Mg}(E) = i_{corr,Mg} \left(10^{\frac{E-E_{corr,Mg}}{b_{a,Mg}}} - 10^{\frac{E-E_{corr,Mg}}{b_{c,Mg}}} \right) \quad \text{Eq. [6.3]}$$

In Figura 6.33 è illustrato il confronto tra la curva teorica e la curva sperimentale mentre in Tabella 6.3 sono riportati i valori dei parametri caratteristici dell’anodo di magnesio utilizzato in questa sperimentazione.

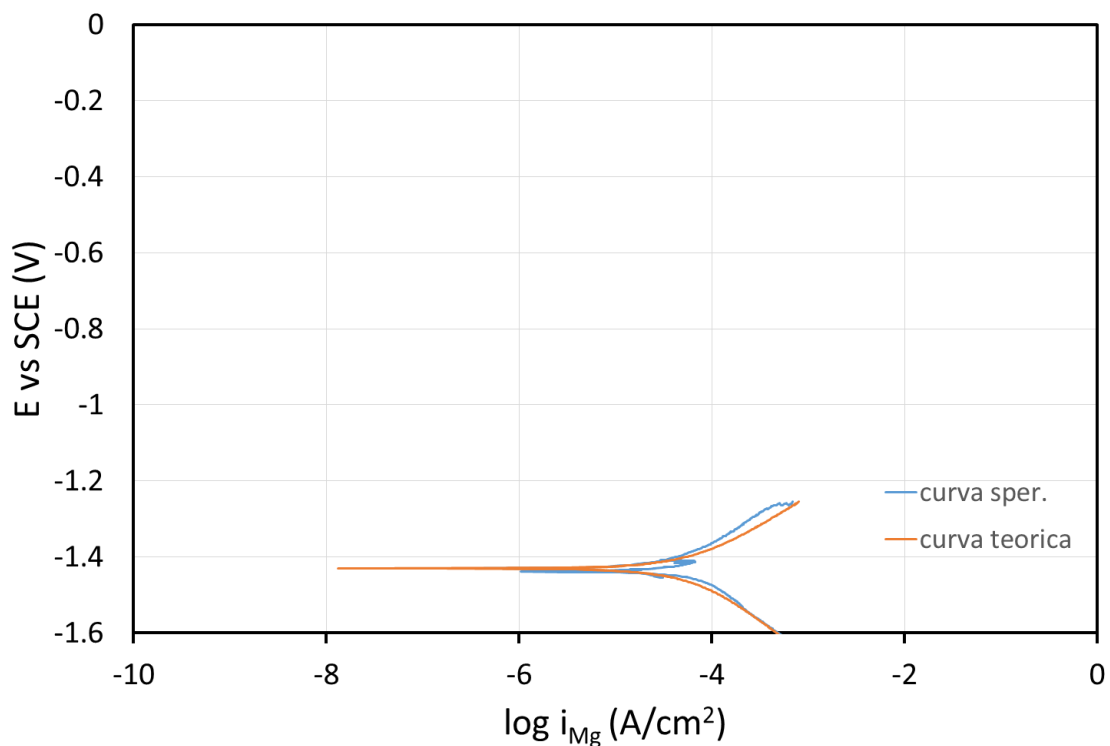


Figura 6.33. Confronto tra la curva di polarizzazione dell’anodo di magnesio, ottenuta a 25 °C con acqua a conducibilità di 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, e la corrispondente curva teorica calcolata con l’Eq. [6.3]

Tabella 6.3. Parametri caratteristici dell’Eq. [6.3] (i potenziali sono riferiti all’elettrodo SCE)

$E_{corr,Mg}$	$i_{corr,Mg}$	$b_{a,Mg}$	$b_{c,Mg}$
V	A/cm^2	V	V/decade
-1.430	$6.22 \cdot 10^{-5}$	0.192	-0.157

6.7. Stima approssimata della corrente erogata dall'anodo di magnesio e tentativo di ridimensionamento dello stesso

Tenendo conto della forma geometrica semplice delle sonde-difetto (superficie piana circolare), della flangia (superficie quasi piana circolare) e dell'anodo (superficie cilindrica) è possibile calcolare la resistenza catodica delle sonde-difetto e della flangia e la resistenza anodica dell'anodo di magnesio. Le equazioni che a tale scopo possono essere utilizzate si trovano sui testi specialistici [1], [2], [3], [4], [17], [18]. È bene tenere conto che gli elementi riscaldanti all'interno dei serbatoi testati sono smaltati e quindi non attivi elettrochimicamente e pertanto non vengono considerati in questo calcolo. Inoltre, è bene precisare che la flangia, nonostante sia approssimabile ad una superficie quasi piana di forma circolare, presenta vari elementi che fuoriescono da essa e che rappresentano una complicazione per questo calcolo: i gusci cilindrici smaltati degli elementi riscaldanti; il guscio cilindrico smaltato, sede della sonda termostatica; la sede dell'elettrodo di Ti attivato. Pertanto, allo scopo di semplificare il calcolo, è stata considerata comunque una superficie piana circolare con "raggio equivalente" in modo che essa fosse uguale alla superficie bagnata effettiva della flangia, a meno degli elementi elencati sopra.

Per questi calcoli sono state utilizzate le seguenti equazioni:

piano circolare per il calcolo delle resistenze catodiche:

$$R_c = \frac{\rho}{4\pi r_0} \quad \text{Eq. [6.4]}$$

dove ρ è la resistività dell'acqua considerata e cioè 2000 Ωcm (corrispondente alla conducibilità specifica di 500 $\mu\text{S/cm}$), invece r_0 è il raggio del componente circolare metallico che vale 0.4 cm nel caso delle sonde-difetto e 3.35 cm per il raggio equivalente della flangia;

“verticale superficiale” [1], [3] ($L \gg D$) per il calcolo della resistenza anodica:

$$R_a = \frac{\rho}{2\pi L} \ln \frac{4L}{D} \quad \text{Eq. [6.5]}$$

dove L è l'altezza dell'anodo di magnesio e D il suo diametro. Prendendo come riferimento il caso dell'anodo utilizzato nel boiler da 60 L, questi parametri geometrici erano rispettivamente uguali a 37.5 cm e 2.1 cm.

Nonostante questo approccio rappresenti un valido strumento per una progettazione empirica della protezione catodica del boiler, sono state fatte due approssimazioni significative:

- è stata considerata l'erogazione della corrente da parte dell'anodo di magnesio in “modo separato”, considerando dapprima l'anodo accoppiato a una delle sei sonde-difetto, senza le altre sonde e senza la flangia e successivamente l'anodo con quest'ultima senza considerare le sonde-difetto, in modo da semplificare i calcoli e avere alla fine delle indicazioni quantitative sulla corrente che interessa queste componenti del boiler;
- le cadute ohmiche sono state considerate prevalentemente localizzate negli “elettrodi” del sistema in studio, ossia nelle sue componenti metalliche che generano il campo elettrico per accoppiamento galvanico.

L'ultima approssimazione utilizzata risulta valida in particolare quando il dominio dove si sviluppa il campo elettrico è infinito o, in termini pratici, molto grande e questo non è realistico nel caso dei boiler esaminati in questo lavoro e soprattutto nel caso del boiler da 60 L.

Procedendo in questo senso, a prescindere dalle considerazioni fatte qui sopra, si può scrivere quanto segue sia per ciascuna delle sei sonde-difetto che per la flangia:

sonde-difetto:

$$E_{c,Fe}(I_{Fe}) - E_{a,Mg}(|I_{Fe}|) = (R_a + R_{c,Fe})|I_{Fe}| \quad \text{Eq. [6.6]}$$

flangia:

$$E_{c,flangia}(I_{flangia}) - E_{a,Mg}(|I_{flangia}|) = (R_a + R_{c,flangia})|I_{flangia}| \quad \text{Eq. [6.7]}$$

dove $E_{c,Fe}(I_{Fe})$ ($I_{Fe} < 0$, catodica) è il potenziale assunto dalla generica sonda-difetto in funzione della corrente che interessa questo elemento, che pertanto viene ottenuto dalla sua specifica “legge di polarizzazione”, espressa dall’Eq. [6.1], dopo aver eliminato la componente anodica e averlo scritto in forma esplicita; invece $E_{a,Mg}(|I_{Fe}|)$ rappresenta il potenziale dell’anodo di magnesio in funzione del valore assoluto della corrente che interessa la generica sonda-difetto (escludendo in questo calcolo la flangia e le rimanenti sonde-difetto, la corrente che eroga il magnesio corrisponde, cambiata di segno, alla corrente che raggiunge la sonda-difetto presa in esame). Questo valore di potenziale può essere esplicitato dall’Eq. [6.3] considerando il solo ramo anodico.

In pratica, se si riporta in grafico il primo ed il secondo termine dell’Eq. [6.6], separatamente, si ottengono due curve il cui punto di incrocio fornisce la corrente che dovrebbe erogare l’anodo di magnesio a una sonda-difetto. Quanto qui espresso è illustrato con le linee di colore nero di Figura 6.34. La corrente che dovrebbe erogare l’anodo di magnesio alla sonda-difetto risulta di circa 1 mA, mentre il potenziale da esse assunto è indicato dalla freccia nera che punta sulla corrispondente curva di potenziale al valore di circa -1.15 V. Un lavoro del tutto analogo può essere svolto con l’Eq. [6.7], per la quale però non è possibile esplicitare dall’Eq. [6.2] il potenziale della flangia. Si può comunque trovare una soluzione con il metodo grafico usato in precedenza, utilizzando l’incrocio delle linee grigie di Figura 6.34: la corrente che dovrebbe erogare l’anodo di magnesio alla flangia è chiaramente più elevata (avendo questa una superficie maggiore e quindi una R_c più bassa della sonda-difetto) ed è pari a circa 4 mA, mentre il potenziale da essa raggiunto è di circa -1.19 V.

Del fatto che questo calcolo sia “grossolano” lo si può verificare confrontando questi risultati con quelli sperimentali ottenuti con l’acqua avente la conducibilità di 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ (Figura 6.23): se da un lato, l’informazione emersa da questo calcolo può considerarsi soddisfacente per le sonde-difetto visto che la leggera sovrapprotezione prevista è quella osservata sperimentalmente, nel caso della flangia invece, dal calcolo essa risulta

maggiormente sovraprotetta delle sonde quando le prove sperimentali hanno mostrato che il potenziale di questo componente non scende al di sotto della soglia critica di sviluppo di idrogeno.

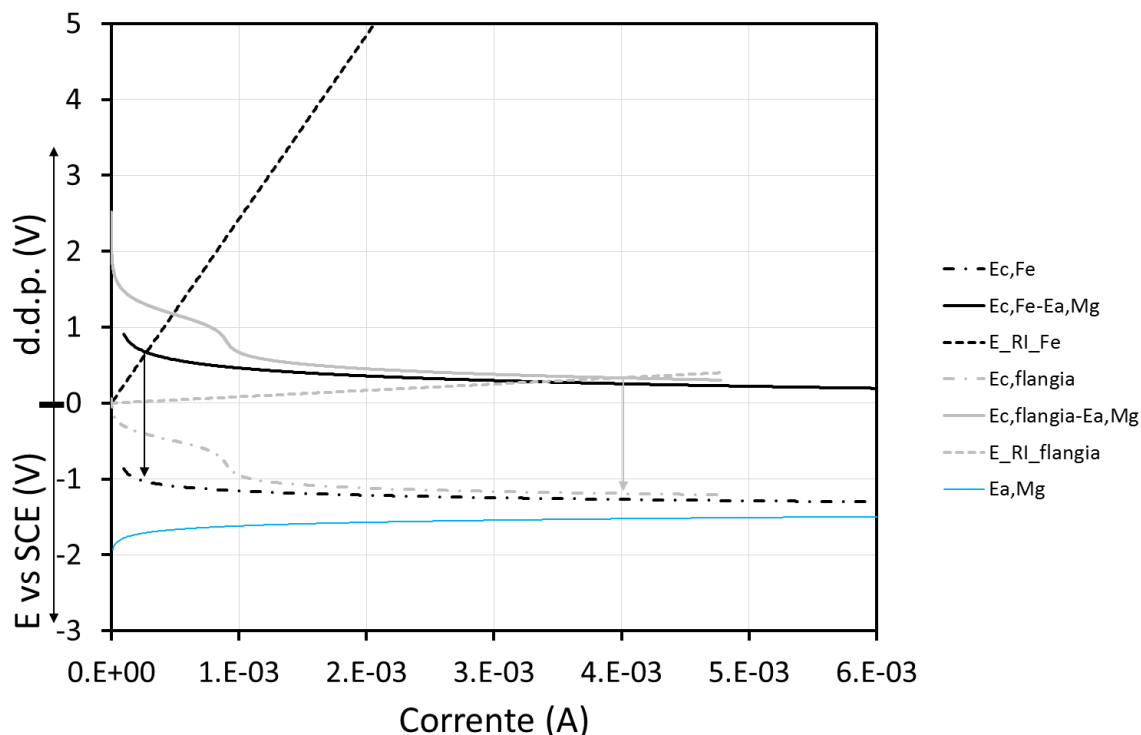


Figura 6.34. Rappresentazione grafica delle condizioni di uguaglianza espresse dalla Eq. [6.6] (linee nere) e dalla Eq. [6.7] (linee grigie)

Da quanto emerso da questo lavoro, si potrebbe tentare di vedere se c'è margine di riduzione delle dimensioni dell'anodo per cercare di limitare la sovraprotezione che interessa in particolare le sonde-difetto, visto che nel caso della flangia, il calcolo eseguito non ha restituito un'immagine realistica di quello accade all'interno del serbatoio protetto catodicamente dall'anodo di magnesio. Se per esempio, si dovesse ridurre a metà l'altezza dell'anodo (18.75 cm) non si ottengono notevoli variazioni del diagramma di Figura 6.34. Infatti, nonostante la resistenza dell'anodo aumenti, essa risulta comunque significativamente più piccola rispetto a quella associata alla sonda-difetto e, pertanto, poco influente nel loro contributo congiunto nel secondo termine dell'Eq. [6.6]. Quello che

si otterrebbe è una leggera riduzione della sovraprotezione con un potenziale che passa da -1.19 V a -1.14 V.

Nell'eventuale riduzione delle dimensioni dell'anodo, bisogna comunque tenere presente che secondo delle linee guida fornite in letteratura [30], l'anodo deve possedere una massa da 200 a 250 g per m² di superficie interna smaltata da proteggere del serbatoio. Considerando quindi l'anodo tal quale, come è stato utilizzato nella sperimentazione, esso pesava 230 g per proteggere una superficie interna del boiler da 60 L di circa 0.8 m² e pertanto in accordo con le suddette linee guida. L'anodo ridotto ipotizzato avrebbe pesato 115 g e quindi al di fuori delle indicazioni fornite.

6.8. Modellazione numerica

I dati ottenuti attraverso le prove sperimentali condotte sui boiler forniscono una serie di informazioni molto importanti per capire se il sistema di protezione catodica adottato risulti più o meno efficace e se si verificano delle situazioni di sovraprotezione, come quelle riscontrate in questo lavoro di tesi.

Un approccio che non sostituisce completamente la sperimentazione, ma che rappresenta un valido strumento per ottenere informazioni talvolta complementari ad essa e che sicuramente consente di approfondire lo studio di un dato sistema, è quello basato sulla modellazione numerica [31]. Una volta definito il modello e successivamente validato per confronto tra i dati ottenuti dal calcolo e quelli ottenuti sperimentalmente, è possibile provare nuove configurazioni del sistema in esame per verificare se certe soluzioni sono fattibili da un punto di vista pratico, risparmiando così tempo e denaro necessari per metter in piedi nuove e complesse sperimentazioni. La simulazione numerica diventa allora uno strumento molto importante soprattutto nelle fasi iniziali di qualunque ciclo produttivo industriale, perché consentirebbe di effettuare in maniera più consapevole la scelta di soluzioni applicative più efficaci, sia in termini funzionali che economici.

In questo lavoro di tesi è stata realizzata una modellazione numerica, utilizzando le condizioni al contorno riportate nel paragrafo 6.6.

Per semplicità, è stato simulato il serbatoio ad accumulo di capienza 60L con acqua a conducibilità di 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ a temperatura ambiente, protetto dal solo anodo di magnesio; i risultati ottenuti dalla modellazione sono stati poi confrontati con i dati sperimentali ottenuti nelle stesse condizioni (Tabella 6.4). Dal confronto dei dati di questa tabella, si osserva che i potenziali ottenuti con il calcolo FEM, considerando lo stesso anodo che era presente nel boiler durante la sperimentazione, risultano leggermente più negativi per le sonde più lontane (4, 5, 6) ad esso mentre leggermente più positivi per sonde più vicine (1, 2, 3). Per quanto riguarda la flangia, invece, il calcolo fornisce un potenziale più positivo rispetto a quello delle sonde-difetto proprio come era stato ottenuto sperimentalmente (visibile anche in Figura 6.23). Quindi, come previsto, il calcolo FEM è sicuramente uno strumento più affidabile del calcolo proposto in precedenza con il metodo empirico, con il quale si era ottenuto che la flangia veniva polarizzata a potenziali più bassi di quelli delle sonde-difetto.

Andando a ridurre anche in questo caso l'altezza dell'anodo (v. terza colonna della Tabella 6.4, con l'intento di diminuire l'effetto di polarizzazione dello stesso, si osserva un innalzamento sensibile dei potenziali solo per le sonde più lontane (1, 2, 3), mentre per quelle più vicine (4, 5, 6) i valori rimangono pressoché immutati.

Tabella 6.4. Confronto dei potenziali (V vs SCE) delle sonde-difetto e della flangia ottenuti dalla sperimentazione e dai calcoli FEM con il boiler da 60 L riempito con acqua a 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$ e temperatura ambiente

Componenti metallici	Dati sperimentali Anodo ($\phi = 21$ mm; h=375 mm)	Dati ottenuti con calcolo FEM Anodo ($\phi = 21$ mm; h=375 mm)	Dati ottenuti con calcolo FEM Anodo ($\phi = 21$ mm; h=187.5 mm)
Fe1	-1.117	-1.129	-1.106
Fe2	-1.107	-1.146	-1.091
Fe3	-1.064	-1.139	-1.114
Fe4	-1.232	-1.173	-1.149
Fe5	-1.213	-1.150	-1.151
Fe6	-1.287	-1.164	-1.167
Flangia	-0.974	-0.965	-0.903

La Figura 6.35 e la Figura 6.36 mostrano la rappresentazione tridimensionale dei potenziali ottenuti dalla modellazione numerica eseguita rispettivamente con l'anodo di magnesio tale quale e con quello avente l'altezza dimezzata, installati all'interno del boiler da 60L riempito con acqua a $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ e temperatura ambiente.

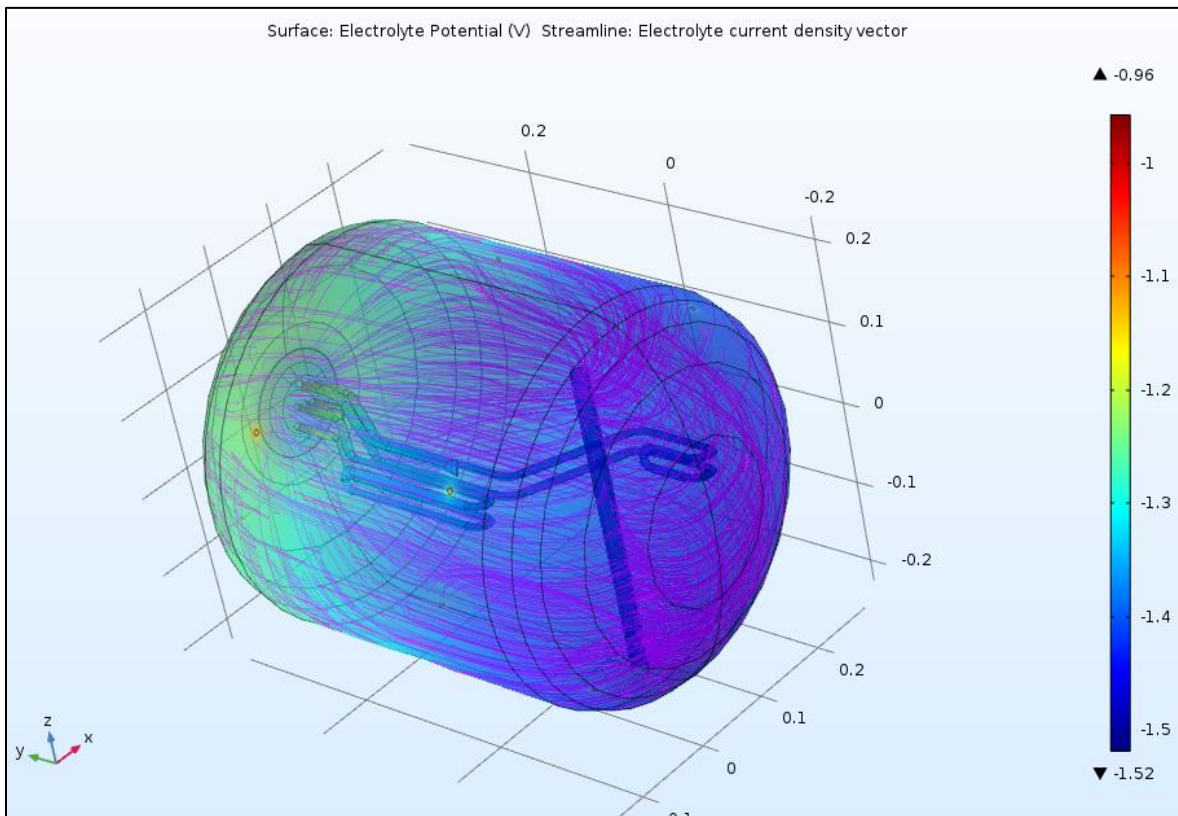


Figura 6.35. Distribuzione dei potenziali all'interno del boiler da 60 L riempito con acqua a temperatura ambiente e conducibilità $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ (anodo Mg $\phi=21 \text{ mm}$ e $h=375 \text{ mm}$)

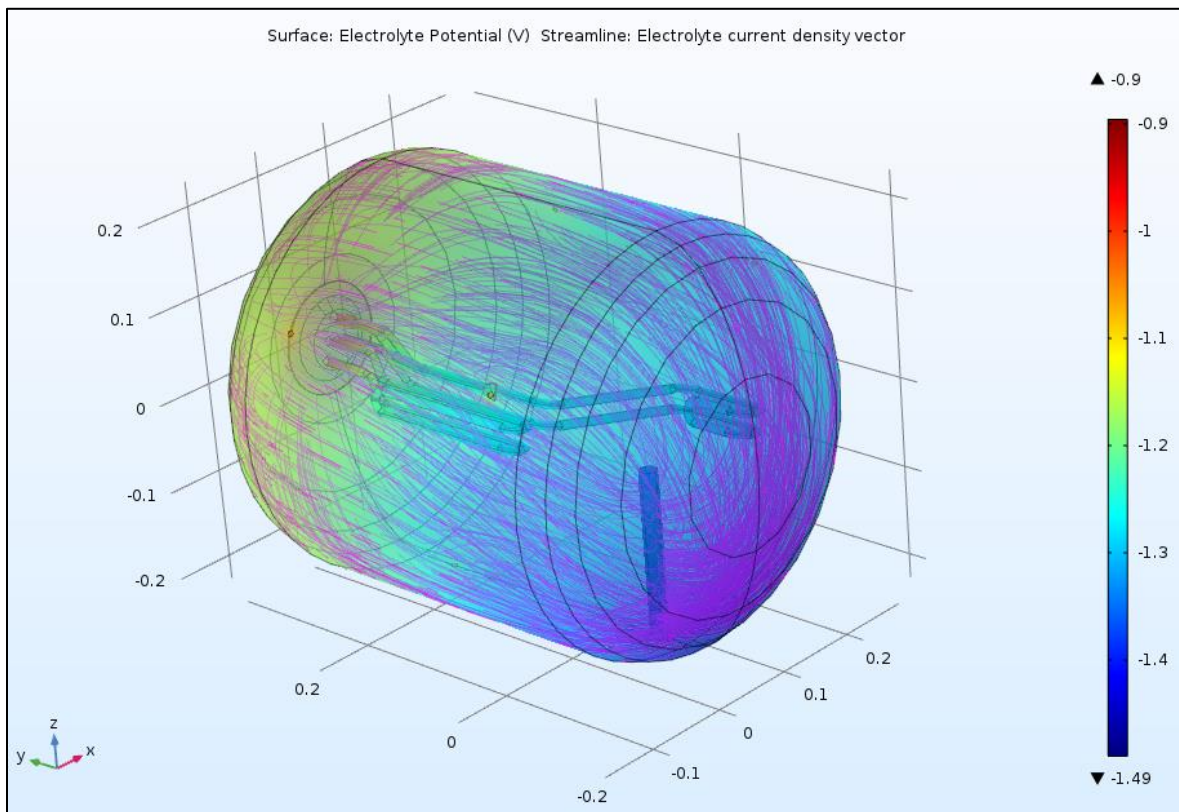


Figura 6.36. Distribuzione dei potenziali all'interno del boiler da 60 L riempito con acqua a temperatura ambiente e conducibilità $500 \mu\text{S}/\text{cm}$ (anodo Mg $\phi=21 \text{ mm}$ e $h=187.5 \text{ mm}$)

Capitolo 7.

7. Conclusioni

In questo lavoro di tesi è stata studiata l'efficienza della protezione catodica combinata mediante anodo sacrificale di magnesio e anodo a corrente impressa di titanio, all'interno di scaldacqua per la produzione di acqua sanitaria. Lo studio ha riguardato nello specifico due boiler di capienza rispettivamente di 60 L e 100 L prodotti dall'Ariston Thermo Group e commercializzati in Cina.

Allo scopo di indagare l'efficacia della protezione catodica, sono state installate sulle pareti del serbatoio delle sonde metalliche di acciaio comune a superficie uguale e nota, appositamente sviluppate per questa sperimentazione e chiamate sonde-difetto. Esse sono state supportate su degli elementi in polipropilene opportunamente costruiti e installati dopo aver forato la lamiera del boiler. Queste simulavano dei difetti del serbatoio come quelli che potrebbero causarsi per mancanza dello smalto vetroso sulla superficie interna del boiler. Le sonde in questione erano posizionate nelle zone critiche del serbatoio, in corrispondenza delle saldature circolari, dove possono determinarsi con maggiore probabilità la discontinuità dello smalto vetroso e quindi i fenomeni corrosivi responsabili del rientro in fabbrica dei boiler. Nello stesso supporto in polipropilene è stato ricavato un elettrodo di riferimento ad Ag/AgCl/KCl sat. con il setto poroso posto in prossimità del difetto sonda, in modo da eseguire delle misure localizzate di potenziale.

Al fine di verificare il grado e l'efficienza della protezione catodica combinata di questi prodotti, sono state condotte delle prove sperimentali con lo scopo di "mappare" il campo dei potenziali dei componenti metallici interessati dalla protezione catodica. Attraverso l'utilizzo delle sonde di cui si è parlato sopra, è stato possibile conoscere, in maniera localizzata, i potenziali in presenza e in assenza di protezione catodica, di modo da poter valutare la sua efficacia e studiarne la sua distribuzione allo scopo di proporre eventuali nuove soluzioni tecniche.

I serbatoi oggetto di questo lavoro di tesi sono stati testati gestendo la sperimentazione nella stessa maniera per entrambi i prodotti, ovvero sono stati acquisiti e analizzati i potenziali dei componenti metallici interessati dalla protezione catodica combinata, in funzione della conducibilità dell'acqua all'interno del serbatoio ed in funzione della temperatura fissata con il termostato di controllo del boiler. Sono state analizzate le seguenti tipologie di acque in ordine crescente di conducibilità: 50 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 250 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 750 $\mu\text{S}/\text{cm}$, 1000 $\mu\text{S}/\text{cm}$; queste conducibilità sono state ottenute in laboratorio aggiungendo quantità note di KCl ad acqua distillata, pertanto sono state analizzate acque prive di carbonati ed altri minerali generalmente presenti nelle acque della distribuzione domestica.

Le prove sperimentali effettuate in queste acque a conducibilità variabile sono state condotte in condizioni stazionarie, ovvero senza nessun prelievo d'acqua.

Sono state fatte anche delle prove con acque aventi caratteristiche chimico-fisiche simili a quelle di alcuni luoghi dove questi serbatoi vengono commercializzati, ovvero "acqua di Cagliari" 1180 $\mu\text{S}/\text{cm}$, "acqua di Calcutta" 3260 $\mu\text{S}/\text{cm}$ ed acqua di Fabriano (sede dell'Ariston Thermo Group) 700 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Questi test sono stati svolti solo per il serbatoio da 100 L (che rappresenta il prodotto più critico viste le dimensioni maggiori) installato all'interno dei laboratori sperimentali dell'Ariston Thermo Group.

Inoltre per il boiler di capienza 100L, presso i laboratori dell'UNIVPM, sono state condotte delle prove a piccoli prelievi con l'acqua di rete di Ancona che aveva una conducibilità di circa 500 $\mu\text{S}/\text{cm}$. Dopo aver riempito il serbatoio con l'acqua stabilita per una data prova e facendo i dovuti prelievi, qualora previsti, si avviava l'acquisizione dati a temperatura ambiente (20-25°C), alla temperatura di 50 °C e alla temperatura di 75 °C. Al termine della prova si controllava che tutti gli elementi di misura (sonde ed elettrodi di riferimento) fossero integri.

Dai risultati ottenuti, si può dedurre che alle conducibilità analizzate, le parti metalliche interessate dalla protezione catodica risultano protette; la protezione catodica combinata inoltre determina una condizione di sovraprotezione con possibile sviluppo di idrogeno. Il solo anodo di magnesio porta il serbatoio in condizioni di sovraprotezione a tutte le temperature a cui sono stati condotti i monitoraggi, nelle zone più vicine ad esso (FE4, FE5, FE6). Solo in corrispondenza della flangia non si giunge a condizioni di

sovraprotezione, ma si ha una protezione di questo elemento metallico di materiale inossidabile il cui potenziale si porta abbondantemente sotto il suo potenziale di libera corrosione. L'attivazione del titanio attivato esaspera le condizioni di sovraprotezione anche nelle sonde-difetto precedentemente non interessate a questo fenomeno (FE1, FE2 e FE3). In effetti, se esso non venisse utilizzato, queste sonde-difetto, meno interessate dall'effetto di campo elettrico dell'anodo di magnesio, si troverebbero sopra la linea di immunità alla temperatura ambiente e alla temperatura di 50 °C. Però la loro vicinanza a questa linea farebbe pensare che la corrosione di queste zone del serbatoio potrebbe essere in effetti molto limitata.

L'uso combinato dell'anodo di titanio porta ad una diminuzione della corrente erogata dall'anodo di magnesio determinando un potenziale aumento della durabilità di quest'ultimo. In realtà, questo si verifica limitatamente poiché il titanio viene attivato in corrispondenza dell'attivazione dell'elemento riscaldante, che corrisponde ad una quantità di tempo bassa rispetto alla vita di servizio dello scaldacqua.

In queste condizioni, l'anodo di titanio sembrerebbe avere scarsa utilità. Prima di concludere che sarebbe bene rimuoverlo dallo scaldacqua, sarebbe necessario verificare se in sua assenza tutte le componenti metalliche risultino protette catodicamente soprattutto in casi di accensione della resistenza riscaldante.

All'aumentare della conducibilità dell'acqua, i potenziali delle varie parti metalliche del serbatoio assumano valori sempre più negativi, fino quasi ad annullare l'effetto di campo elettrico prodotto dai due anodi rispetto alla posizione che hanno le sei sonde-difetto. Questo risultato può considerarsi atteso in un certo senso, dato che all'aumentare della conducibilità dell'acqua si riducono le cadute ohmiche tra le parti metalliche del boiler.

Dalle prove sperimentali effettuate, dai calcoli di progettazione e dalla simulazione numerica, si può concludere che la sovraprotezione si verifica anche in presenza del solo anodo di magnesio; si potrebbe osservare che l'anodo di magnesio potrebbe essere ridotto di dimensioni per evitare sovraprotezione nelle zone prossime ad esso. Nell'eventuale riduzione delle dimensioni dell'anodo, bisogna comunque tenere presente che secondo delle linee guida fornite in letteratura l'anodo deve possedere una massa da 200 a 250 g per m² di superficie interna smaltata da proteggere del serbatoio. Considerando quindi l'anodo tal quale, come è stato utilizzato nella sperimentazione, esso pesava 230 g per proteggere

una superficie interna del boiler da 60L di circa $0,8 \text{ m}^2$ e pertanto in accordo con le suddette linee guida. L'anodo ridotto ipotizzato avrebbe pesato 115 g e quindi al di fuori delle indicazioni fornite.

La sola protezione catodica offerta dall'anodo di titanio non è possibile in quanto questi prodotti vanno incontro a dei periodi di inutilizzo durante i quali vengono staccati dalla rete elettrica, necessaria per la protezione catodica a corrente impressa, essendo però riempiti d'acqua.

L'anodo di titanio potrebbe essere utile quando utilizzato in maniera combinata, ma dovrebbe essere prevista una minore erogazione di corrente, che per questo lavoro è stata fissata a 6 mA, sulla base delle indicazioni fornite dall'azienda produttrice dei boiler testati.

Concludendo, per eliminare la sovrapprotezione generata dall'anodo di magnesio, si potrebbe ricorrere ad altre leghe quali: leghe di zinco adatte alle alte temperature (quindi che non subiscano l'inversione di coppia tipica degli anodi di zinco); queste sono leghe con potenziali di lavoro più elevati rispetto alle tipiche leghe di magnesio impiegate all'interno dei serbatoio ad accumulo, e quindi possono dare meno problemi di sovrapprotezione.

Riferimenti

- [1] Pedferri P. “Corrosione e protezione dei materiali metallici” Ed. Clup, 1978.
- [2] Fontana M. G. “Corrosion engineering” Ed. McGraw-Hill Book Company, 1986.
- [3] Roberge P.R. “Handbook of Corrosion Engineering” Ed. McGraw-Hill, 1999.
- [4] Lazzari L., Pedferri P. “Protezione catodica” Ed. McGraw-Hill, 2000.
- [5] Bellezze T., Fratesi R., Ruffini N., Mancini A., “Indagine sull’efficacia di un sistema di protezione catodica ad anodi di magnesio all’interno di boiler domestici”, Atti della 8° edizione delle Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione, Udine, 24-26 giugno 2009, CD-ROM.
- [6] Bellezze T., Fratesi R., “Assessing the efficiency of galvanic cathodic protection inside domestic boilers by means of local probes”, Corros. Sci., Vol. 52 (2010) p. 3023-3032.
- [7] Mingo A., Bellezze T., Roventi G., Mancini A., Fratesi R., “Indagine sull’efficacia di un sistema di protezione catodica combinato ad anodi di magnesio e a corrente impressa all’interno di scaldacqua domestici ad accumulo”, Atti della 11° edizione delle Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione, Ferrara, 15-17 giugno 2015.
- [8] Bellezze T., Fratesi R., “Comportamento a corrosione di corazze di resistenze elettriche utilizzate per la produzione di acqua sanitaria”, Atti del 6° Convegno Nazionale AIMAT, Modena, 8-11 Settembre 2002, CD-ROM.
- [9] Bellezze T., Roventi G., Fratesi R., “Electrochemical characterization of three corrosion-resistant alloys after processing for heating-element sheathing”, Electrochim. Acta, Vol. 49 (2004) p. 3005-3014.
- [10] Bellezze T., Fratesi R., Mancini A., “Corrosion of AISI 321 thermostat sheath in boilers employed for hot water production: a case history”, Atti del 7° Convegno Nazionale AIMAT, Ancona, 29 Giugno – 2 Luglio 2004, CD-ROM.

- [11] Bellezze T., Roventi G., Fratesi R., Stopponi A., “Effect of the surface finishing on the corrosion resistance of heating-element sheathing”, Atti del 7° Convegno Nazionale AIMAT, Ancona, 29 Giugno – 2 Luglio 2004, CD-ROM.
- [12] Bellezze T., Fratesi R., Sampaolesi R., Mancini A., Stopponi A., “Configurazione e parametri di esercizio di un sistema di protezione catodica a correnti impresse all’interno di caldaacqua domestici”, Atti della 6° edizione delle Giornate Nazionali di Corrosione e Protezione 2005, Senigallia, 29 Giugno - 1 Luglio 2005, CD-ROM. Pubblicato su “la metallurgia italiana” a cura dell’AIM, n. 6, 2006, p. 47-53.
- [13] Bellezze T., Fratesi R., Sampaolesi R., Mancini A., Stopponi A., “Analisi dei casi di ‘failure’ di corazze di resistenze riscaldanti in condizioni di prova accelerata”, Atti della 6° edizione delle Giornate Nazionali di Corrosione e Protezione 2005, Senigallia, 29 Giugno - 1 Luglio 2005, CD-ROM.
- [14] Bellezze T., Fratesi R., Sampaolesi R., Mancini A., Stopponi A., “Protezione catodica di boiler per la produzione di acqua calda sanitaria in condizioni simulanti un impiego reale”, Atti del 31° Convegno Nazionale AIM, Milano, 22-24 Novembre 2006, CD-ROM.
- [15] Bellezze T., Roventi G., Quaranta A., Fratesi R., “Improvement of pitting corrosion resistance of AISI 444 stainless steel to make it a possible substitute for AISI 304L and 316L in hot natural waters”, Mater. Corros./Werkst Korros. Vol. 59(9) (2008) p. 727-731.
- [16] Bellezze T., Fratesi R., Ruffini N., Mancini A., “Protezione catodica all’interno di boiler domestici”, APCE notizie, n. 41 Ottobre 2010, p. 12-15.
- [17] Morgan J. H. “Cathodic Protection, 2nd edition” Ed. NACE International 2010.
- [18] von Baeckmann W., Schwenk W., Prinz W., “Handbook of Cathodic Corrosion Protection, Theory and Practise of Electrochemical Protection Processes”, third ed., Gulf Publishing Company, Houston, Texas, 1997.

- [19] Andrei M., di Gabriele F., Bonora P.L., Scantlebury D., “Corrosion behaviour of magnesium sacrificial anodes in tap water”, *Mater. Corros.* 54 (2003) p. 5–11.
- [20] Campillo B., Rodriguez C., Genesca J., Juarez-Islas J., Flores O., Martinez L., “Effect of heat treatment on the efficiency of Mg anodes”, *J. Mater. Eng. Perform.* 6 (1997) p. 449–453.
- [21] Kim J., Joo J., Koo S., “Development of high-driving potential and high-efficiency Mg-based sacrificial anodes for cathodic protection”, *J. Mater. Sci. Lett.* 19 (2000) p. 477–479.
- [22] C. de Waard, “Influence of anode–cathode distance on sacrificial anode resistance”, *Mater. Perform.* 33 (1994) p. 17–21.
- [23] Bellezze T., Fratesi R., Roventi G., “Field tests on the cathodic protection of a ship propeller system”, *Metall. Ital.*, Anno 105 (6) (2013) pp. 31-36.
- [24] Bellezze T., Roventi G., Fratesi R., “Localised Corrosion and Cathodic Protection of 17 4PH Propeller Shafts”, *Corros. Eng., Sci. Technol.*, Vol. 48(5) (2013) p. 340-345.
- [25] Bellezze T., Fratesi R., Roventi G., “Cathodic protection of a ship propeller shaft by impressed current anodes”, *Metall. Ital.*, Anno 106 (n.7-8) (2014) p. 3-7.
- [26] Rickert H., Holzaepfel G., “Water tank having electric heating element and cathodic corrosion protection”, Patent US4255647, 1981-03-10.
- [27] Saatchi A., Dehghanian Ch., Esfandiari M., “Determining CP current requirements for domestic water heaters using electrochemical techniques”, *Mater. Perform.* 40 (2001) p. 24–27.
- [28] Saatchi A., Dehghanian Ch., Esfandiari M., “Investigation into cathodic protection design for a water heater”, *Mater. Perform.* 42 (2003) p. 22–24.
- [29] Lazzari L., Ormellese M., “Eliminazione della caduta nella misura del potenziale mediante sonde di potenziale in presenza di correnti vaganti”, *Giornate Nazionali di Corrosione e Protezione*, 5° edizione, AIM, Bergamo, 21-22 Maggio 2002.

- [30] DIN 4753-3 “Corrosion protection on the water side by enamelling and cathodic protection – requirements and testing”.
- [31] Lorenzi S., Pastore T., Bellezze T., Fratesi R., “Cathodic protection modelling of a propeller shaft”, *Corros. Sci.*, Vol. 108 (2016) p. 36-46.