

Prove di laboratorio su sonda di potenziale con elettrodo di zinco per il telecontrollo della protezione catodica

A. Brenna, L. Lazzari, M. Ormellese, L. Rigozzi

La memoria illustra i risultati di prove di laboratorio condotte su una sonda di potenziale con elettrodo di zinco. L'obiettivo principale della sperimentazione è la messa a punto di un opportuno backfill per lo zinco puro in grado di assicurare la condizione di attività dello zinco e il contatto ionico con il terreno.

Sono state provate miscele di gesso-bentonite-cellulosa e gesso-bentonite-fibre polimeriche.

Il ponte salino è stato realizzato con membrane polimeriche ioniche e membrane cellulosiche.

Sono riportati e discussi i risultati di dilavamento delle diverse composizioni di backfill e la stabilità della sonda in ambiente simulante terreni.

PAROLE CHIAVE:

acciaio, corrosione, elettrochimica, impianti e attrezzature, tecnologie

INTRODUZIONE

Il monitoraggio della protezione catodica (PC) comprende tutte le operazioni che hanno lo scopo di verificare il livello di protezione delle strutture. Il criterio universalmente impiegato per la verifica della protezione catodica di una struttura è basato sulla misura del potenziale, effettuata mediante un elettrodo di riferimento posto a contatto con il mezzo in cui è immersa la struttura.

Il potenziale misurato utilizzando un elettrodo di riferimento è funzione della posizione dell'elettrodo rispetto alla struttura. Il valore misurato, E_{on} , è somma di tre contributi, come schematizzato in Fig. 1:

$$E_{on} = E_{eq} + \eta + IR$$

dove E_{eq} è il potenziale di equilibrio del metallo rispetto al riferimento utilizzato, η è il contributo di sovratensione rispetto al potenziale di equilibrio e IR rappresenta la caduta ohmica che è funzione della distanza tra elettrodo e struttura e della conducibilità dell'elettrolita. Il termine:

$$E_{off} = E_{on} - IR = E_{eq} + \eta$$

è chiamato "potenziale vero" o "potenziale off". Il termine di caduta ohmica IR è dovuto alla circolazione di corrente nell'elettrolita, sia quella di protezione catodica sia quella derivante dalla presenza di correnti vaganti.

La misura del potenziale vero, cioè al netto delle cadute ohmiche, può essere effettuata mediante le cosiddette sonde di potenziale, costituite da un provino metallico e da un elettrodo di riferimento incorporato posti molto vicini per eliminare il contributo IR . Queste sonde sostituiscono in tutto la tecnica on-off [1].

Molte sonde commerciali utilizzano come elettrodo di riferimento il rame/solfato di rame (CSE) che, contenendo una soluzione con pH prossimo a quello del terreno, permette di ridurre l'insorgenza di contributi di potenziale interliquido. Il limite più evidente di questo elettrodo è la sua durata, di solito non superiore ai cinque anni,

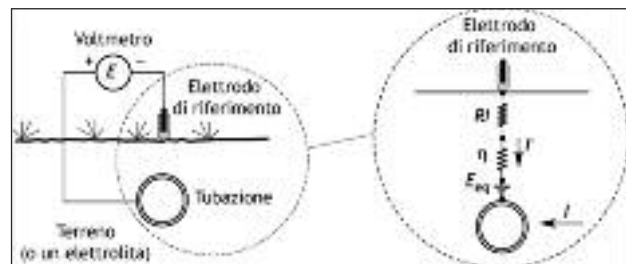


FIG. 1 **Misura di potenziale di strutture interrate [1].**
Potential measurement of a buried structure [1].

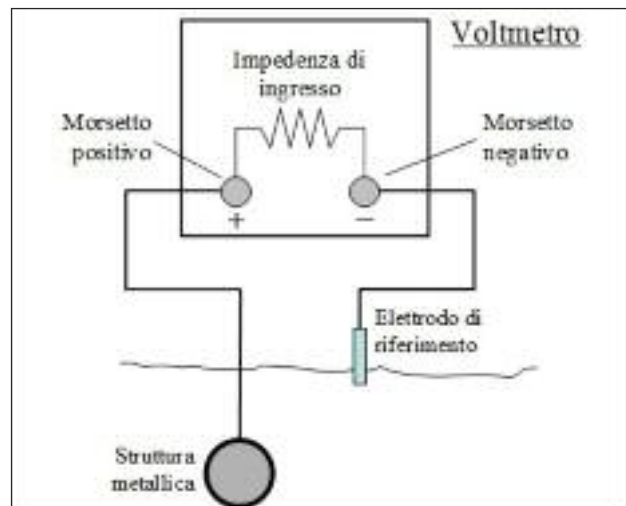


FIG. 2 **Schema di funzionamento di un voltmetro durante la misura di potenziale.**

Scheme of working of a voltmeter during the potential measure.

per due ragioni fondamentali: può seccarsi e può inquinarsi per ingresso di ioni cloruro e ioni calcio. Spesso è anche segnalata la risalita capillare della soluzione di solfato di rame. Per ovviare a

Andrea Brenna, Luciano Lazzari,
Marco Ormellese, Laura Rigozzi
Politecnico di Milano, Dipartimento Chimica, Materiali
e Ingegneria Chimica "G. Natta"
Via Mancinelli, 7 - 20131 Milano

questi problemi, sono state proposte altre sonde di potenziale. Una sonda di potenziale commerciale alternativa è la Sonda Stray-Probe™ [2], che utilizza un elettrodo di riferimento di titanio attivato (Ti-MMO, Titanium Mixed Metal Oxide, elettrodo di titanio rivestito di ossidi misti di metalli nobili) immerso insieme al provino in una malta cementizia. La sonda si è mostrata efficace nell'eliminare il contributo di caduta ohmica, ma ha presentato l'inconveniente della polarizzabilità dell'elettrodo di riferimento durante la misura di potenziale, in caso di misure prolungate nel tempo con voltmetri a bassa impedenza.

Polarizzabilità dell'elettrodo di riferimento

Il potenziale di un metallo a contatto con un mezzo conduttore (elettrolita) è misurato rispetto a un elettrodo di riferimento che deve essere impolarizzabile, ossia il suo potenziale non deve variare durante la misura, cioè quando scambia corrente con l'elettrolita. Infatti, durante la misura, circola una corrente attraverso la resistenza interna del voltmetro, come mostrato in Fig. 2. Tale corrente è data dal rapporto tra la tensione ai capi dei due morsetti (differenza tra il potenziale della struttura metallica e il potenziale dell'elettrodo di riferimento) e la resistenza del circuito, che coincide con l'impedenza di ingresso del voltmetro.

Per esempio, se la differenza di potenziale misurata è di 1 V, il voltmetro ha una impedenza di 1 MΩ e la superficie dell'elettrodo di riferimento è 10 cm², la densità di corrente scambiata dall'elettrodo di riferimento è 1 mA/m², che è più piccola della densità di corrente di scambio dei metalli attivi, come rame, zinco e ferro, ma è almeno un ordine di grandezza superiore alla densità di corrente di passività del titanio attivato. Per questa ragione, l'elettrodo di titanio subisce una rapida polarizzazione se il voltmetro impiegato ha una impedenza inferiore a 10 MΩ; per misure continue o superiori a 24 ore, è necessario che l'impedenza sia almeno 10 GΩ.

Per superare l'inconveniente della polarizzabilità dell'elettrodo di titanio, pur mantenendo le caratteristiche geometriche, si è fatto ricorso a un elettrodo alternativo costituito da zinco puro che, avendo una densità di corrente di scambio dell'ordine di 1 A/m², può sopportare una corrente durante la misura fino a 1 mA senza sensibili effetti di polarizzazione; ciò consente di impiegare voltmetri con una impedenza di soli 10 kΩ.

Lo zinco puro è usato come elettrodo di riferimento sia nel mare tal quale, sia nel terreno con un backfill a base di gesso (CaSO₄·2H₂O) che ne assicura la condizione di attività per la presenza degli ioni solfato.

La sonda è costituita da una piastrina di acciaio che separa il terreno dal backfill della sonda ed il contatto elettrolitico è assicurato dalla presenza di una o più fessure. Un setto poroso impedisce il dilavamento del backfill attraverso le fessure della piastrina (Fig. 3).

SPERIMENTAZIONE

Sono state effettuate due serie di prove di laboratorio: 1) messa a punto della composizione di un opportuno letto di posa (backfill) per l'elettrodo di zinco, in grado di diminuire gli effetti di polarizzazione e impedire l'insorgenza di fenomeni di passivazione dello zinco, assicurando elevata conducibilità; 2) prove per verificare la stabilità del ponte salino costituito da membrane polimeriche e cellulose. Sono state in seguito effettuate prove di polarizzabilità dell'elettrodo di zinco in ambiente simulante terreni.

Preparazione del backfill - Prove di dilavamento

Il backfill, a base di gesso per assicurare l'attività dello zinco, deve possedere alcune proprietà per renderlo utilizzabile: un pH simile a quello del terreno, una fluidità per facilitare la colata prima del processo di presa, una sufficiente igroscopicità per mantenere il contatto elettrolitico. Tutte queste caratteristiche sono facilmente

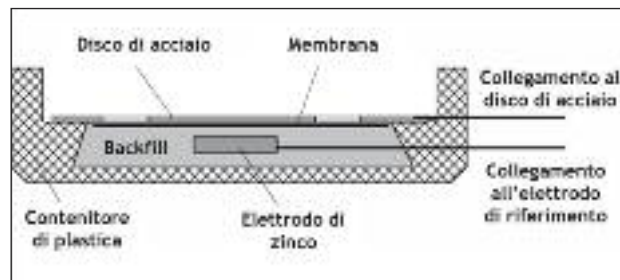


FIG. 3 Schema di una sonda prototipo con elettrodo di zinco.

Sketch of a new probe with zinc electrode.

ottenibili mediante la miscelazione del gesso da presa con un filler come la bentonite e uno smagrante, aggiunto per garantire stabilità dimensionale all'impasto indurito, e infine con l'aggiunta di fibre polimeriche, di tipo naturale e sintetico: resta, però, il pericolo di dilavamento a causa della non trascurabile solubilità del gesso in acqua.

Pertanto, sono state effettuate prove di dilavamento delle miscele studiate, riportate in Tabella 1, aventi tre rapporti gesso-bentonite (4:1, 1:1, 1/2:1) e, per ciascuno di essi, è stata variata la percentuale di fibre polimeriche (2% e 5% in peso). L'effetto dei vari costituenti è stato studiato utilizzando come riferimento una miscela costituita da solo gesso. I costituenti usati sono:

- Gesso: è stato utilizzato gesso commerciale costituito da una miscela di solfato di calcio semi-idrato (CaSO₄ · 1/2H₂O) e anidrite (CaSO₄).
- Bentonite: argilla di composizione media Al₂O₃ - 4SiO₂ - 4H₂O costituita prevalentemente da montmorillonite. Permette di avere un impasto facilmente lavorabile e plastico e di ritardare il tempo di presa del gesso.
- Fibre polimeriche: sono state aggiunte all'impasto fibre naturali di cellulosa e fibre polimeriche acriliche con proprietà superassorbenti. Oltre ad avere caratteristiche riempitive, le fibre massimizzano l'assorbimento di acqua mantenendo il backfill igroscopico e elettricamente conduttore. È stato studiato l'effetto delle fibre sull'assorbimento e sul rilascio di acqua da parte del backfill. Le fibre utilizzate sono state ottenute da prodotti commerciali.
- Smagranti: alcune miscele sono state formulate con un agente smagrante inerte avente lo scopo di ridurre la quantità di bentonite in miscela e garantire una maggiore stabilità all'impasto indurito, contrastando ritiri dimensionali in fase di solidificazione dell'impasto. È stata utilizzata sabbia silicea in rapporto 1:1 con la quantità di argilla aggiunta.
- Acqua di impasto: è stata utilizzata acqua di acquedotto in percentuale variabile dal 30% all'80% (rispetto al peso dell'impasto anidro), tale da mantenere per ogni miscela una lavorabilità costante.

I campioni usati sono di forma cilindrica (diametro 30 mm, altezza 40 mm).

Ciclo di dilavamento

Ciascun campione è stato sottoposto a un ciclo di dilavamento mediante completa immersione in acqua distillata, secondo la sequenza:

- periodo di bagnamento di 7 giorni e quotidiana rigenerazione della soluzione per assicurare la non stazionarietà delle condizioni di scambio ionico;
- essiccazione dei provini in atmosfera per 24 ore e determinazione della quantità di acqua trattenuta con misure di perdita di peso (±0,1 mg);

- essiccamento dei provini in forno alla temperatura di 50°C fino al raggiungimento di un peso costante.

Al termine della prova è stata determinata la perdita di peso dei campioni per unità di superficie esposta (mg/cm^2).

Sonda prototipo

La prova di dilavamento ha permesso di individuare la miscela migliore per la formulazione del backfill. Con tale miscela sono state assemblate 9 sonde da sottoporre alla verifica della stabilità dell'elettrodo di zinco, al variare della corrente di polarizzazione e delle membrane.

Le sonde (Fig. 4) sono composte dei seguenti costituenti:

- Contenitore: di pvc con diametro di 120 mm e altezza di 60 mm in cui è alloggiato l'elettrodo di zinco immerso nel backfill.
- Provino di acciaio: costituito da una piastrina in acciaio di circa 60 cm^2 su cui sono state realizzate tre fessure di circa 5 cm di lunghezza per garantire contatto elettrolitico tra backfill e terreno. La superficie interna della piastrina è stata precedentemente sabbata e verniciata con resina epossidica bi-componente.
- Setto poroso: garantisce contatto elettrolitico e contemporaneamente impedisce fenomeni diffusivi di dilavamento del backfill. Il ponte salino è stato realizzato con una membrana polimerica ionica e con una membrana di cellulosa pressata.

Un tubicino flessibile in materiale plastico (diametro 10 mm) è stato inserito nella parte posteriore della sonda per evitare contributi di natura ohmica nella misura di potenziale (Fig. 5).

Prove di polarizzazione dell'elettrodo di Zn

Cella di prova: costituita da un contenitore (diametro 30 cm) in materiale plastico (PVC) al cui interno è stata collocata la sonda e

l'anodo di Mg (Fig. 6). La cella è stata riempita con sabbia silicea mantenuta in condizioni di saturazione con l'aggiunta periodica di acqua distillata (Fig. 7). La resistività della sabbia impiegata in condizioni di saturazione è di $40 \Omega\text{m}$. Sono state effettuate prove



FIG. 4 Sonda dopo assemblaggio.

Probe after assembly.



FIG. 5 Tubicino per la misura di potenziale.

Tube for the potential measure.

| G/B | S/B | F (% in peso) | H (% in peso) | |
|------------|-----|---------------|---------------|----|
| 100% GESSO | 0 | 0 | 50 | |
| | | 2 | 50 | |
| | | 5 | 60 | |
| 4:1 | 0 | 0 | 50 | |
| | | 2 | 60 | |
| | | 5 | 70 | |
| | 1 | 0 | 0 | 50 |
| | | | 2 | 60 |
| | | | 5 | 80 |
| 1:1 | 0 | 0 | 60 | |
| | | 2 | 60 | |
| | | 5 | 80 | |
| | 1 | 0 | 0 | 50 |
| | | | 2 | 60 |
| | | | 5 | 80 |
| 0.5:1 | 0 | 0 | 40 | |
| | | 2 | 50 | |
| | | 5 | 60 | |
| | 1 | 0 | 0 | 40 |
| | | | 2 | 50 |
| | | | 5 | 60 |

TAB. 1 Composizione backfill (G = gesso; B = bentonite; S = sabbia silicea; F = fibre polimeriche; H = acqua d'impasto).

Backfill composition (G = gypsum; B = bentonite; S = silica sand; F = polymeric fibers; W = mixed water).



FIG. 6 Sonda e anodo di Mg.

Probe and magnesium anode.



FIG. 7 Cella di prova.
Test cell.

di protezione catodica in ambiente simulante terreni utilizzando un anodo galvanico di Mg in corto circuito con la piastrina attraverso uno shunt di 10 Ω per la misura della densità di corrente di protezione.

L'elettrodo di Zn è stato cortocircuitato con la piastrina attraverso una resistenza da 0,1; 1 e 10 MΩ, allo scopo di simulare le condizioni elettriche nella misura del potenziale con un voltmetro. Sia il potenziale della piastrina che il potenziale dello zinco sono stati misurati rispetto a un elettrodo di riferimento esterno al rame/solfato di rame (CSE, Copper Sulphate Electrode) mediante un tubicino flessibile inserito in un foro praticato sul fondo della sonda. La sonda è stata mantenuta per tre giorni in condizione di corrosione libera, poi è stata applicata la protezione catodica per 7 giorni e successivamente sono stati collegati elettricamente l'elettrodo di Zn e la piastrina di acciaio attraverso l'impedenza. La durata totale delle prove è di 40 giorni. Il comportamento delle sonde con elettrodo di riferimento di Zn è stato confrontato con quello di due sonde con elettrodo di Ti-MMO, per le quali sono state utilizzate due impedenze da 10 MΩ e da 10 GΩ. Le sonde utilizzate sono riportate in Tabella 2.

RISULTATI E DISCUSSIONE

Prove di dilavamento

Ogni miscela è stata sottoposta a un ciclo di dilavamento per immersione in acqua distillata per 7 giorni, con rigenerazione quotidiana della soluzione. I provini sono stati poi essiccati in atmosfera per 24 ore e in forno alla temperatura di 50°C fino al raggiungimento di un peso costante. In ogni prova sono stati determinati:

- l'acqua assorbita dall'impasto durante il contatto permanente con acqua;
- l'umidità trattenuta dopo essiccamento in atmosfera;
- la perdita di peso a seguito della dissoluzione del gesso.

La Fig. 8 mostra i valori di acqua assorbita per unità di superficie esposta durante il periodo di immersione per le miscele aventi rapporto gesso/bentonite 4:1 e 1:1.

Con rapporto gesso/bentonite 4:1 si osserva un aumento della quantità di acqua assorbita dall'impasto rispetto alla miscela confezionata con solo gesso in assenza e in presenza di fibre polimeriche. Questo probabilmente è dovuto alle maggiori proprietà igroscopiche dell'argilla. Le fibre polimeriche sembrano essere efficaci sull'assorbimento di acqua soprattutto se presenti in quantità pari al 5% in peso. Tuttavia, la presenza di fibre in grosse quantità provoca un peggioramento delle proprietà allo stato fluido del backfill, con perdita di lavorabilità e di omogeneità. L'aggiunta di bentonite provoca un aumento della quantità di acqua di impasto da aggiungere per avere buona lavorabilità e del tempo di presa rispetto alla miscela con solo gesso. L'aggiunta di smagrante non sembra influenzare l'assorbimento ma migliora la compattezza e la stabilità dell'impasto indurito, riducendone la plasticità.

All'aumentare del contenuto di argilla (gesso/bentonite 1:1), cresce il tempo di presa dell'impasto e diminuiscono le proprietà leganti dovute alla presenza di gesso. In particolare, le miscele confezionate con il 5% di fibre polimeriche non induriscono. Anche in questo caso, la presenza di un agente smagrante non sembra avere influenza sulla quantità di acqua assorbita.

Dopo il periodo di immersione in acqua, i provini sono stati sottoposti a essiccamento in atmosfera per 24 ore. Durante questo periodo è stato monitorato il peso del campione fino al raggiungimento di un peso costante. La Fig. 9 mostra i valori di acqua trattenuta dagli impasti per unità di superficie esposta, a seguito del periodo di essiccamento in atmosfera per le miscele aventi rapporto gesso/bentonite 4:1 e 1:1.

All'aumentare del contenuto di fibre igroscopiche, a parità di rapporto gesso/bentonite, aumenta la quantità di acqua trattenuta dall'impasto. La quantità di acqua rilasciata in atmosfera è quindi indipendente dalla quantità di acqua assorbita e il rilascio avviene con la stessa velocità per tutte le miscele considerate. Questo conferma le proprietà igroscopiche delle fibre aggiunte all'impasto. Un aumento meno significativo è osservato all'aumentare della quantità di bentonite aggiunta. È possibile quindi concludere che la presenza di costituenti igroscopici migliora le proprietà di assorbimento e ritenzione di acqua dell'impasto. Dopo l'essiccamento in atmosfera e in forno, i provini sono stati pesati ed è stata determinata la perdita massica degli impasti dopo il periodo di immersione in acqua. La Fig. 10 mostra i valori di perdita massica per unità di superficie esposta per le miscele aventi rapporto

| Elettrodo | Backfill | Setto poroso | Impedenza [MΩ] |
|-----------|---|----------------------------|-----------------------|
| Ti-MMO | Malta cementizia | No | 10 10 ⁴ |
| | | No | 0,1 1 10 |
| Zn | Gesso Bentonite Fibre polimeriche | Membrana polimerica ionica | 0,1 1 10 |
| | | | 0,1 1 10 |
| | | Cellulosa | 0,1 1 10 |

TAB. 2
Sonde utilizzate durante la sperimentazione.

Probes used during the experimentation.

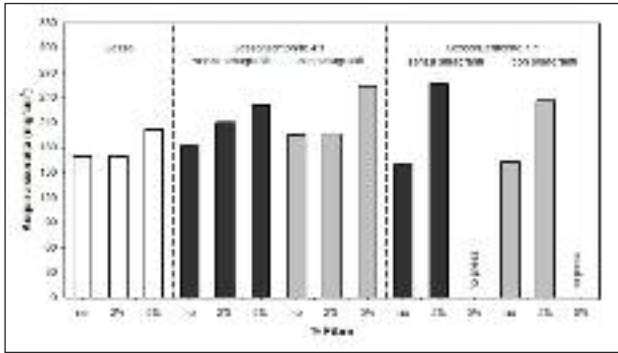


FIG. 8 *Acqua assorbita dai backfill durante il periodo di immersione.*

Absorbed water by the backfill during the immersion period.

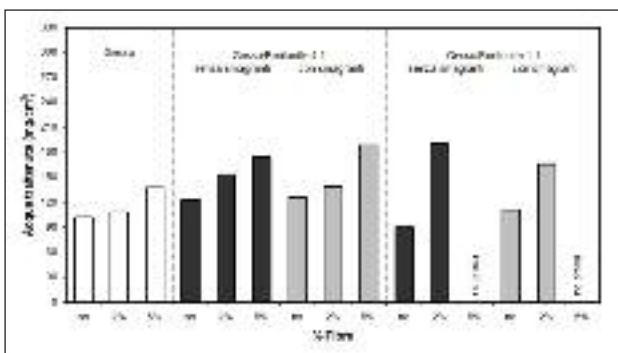


FIG. 9 *Acqua trattenuta dai backfill durante il periodo di essiccazione in atmosfera.*

Water retention of the backfill during the desiccation period in atmosphere.

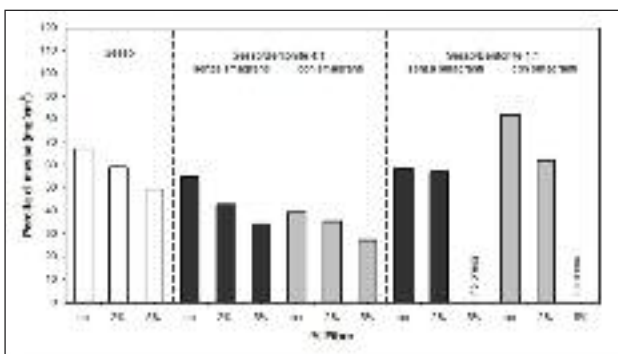


FIG. 10 *Perdita di massa (dilavamento) dei backfill sperimentati.*

Mass loss of the backfill.

gesso/bentonite 4:1 e 1:1.

I risultati migliori sono stati ottenuti utilizzando un rapporto gesso/bentonite 4:1. Rispetto alla miscela con solo gesso, infatti, il dilavamento dell'impasto è minore e questo è conseguenza della minore quantità di gesso solubile in miscela. Tuttavia, aumentando la quantità di argilla (gesso/bentonite 1:1) si osserva una maggiore perdita massica della miscela legata non alla solubilità del gesso ma alla perdita di consistenza dell'impasto eccessivamente plastico. La presenza di fibre in miscela migliora le proprietà dell'impasto con una diminuzione del dilavamento all'aumentare del loro contenuto. La presenza di un agente smagrante (in rapporto 1:1

con la quantità di bentonite) sembra inoltre migliorare le caratteristiche dell'impasto a parità di altri fattori; ciò può essere dovuto alla maggior compattezza e stabilità che il backfill acquista in presenza di sabbia.

Il miglior comportamento è mostrato dalla miscela con rapporto gesso/bentonite 4:1 e il 5% in peso di fibre polimeriche. La perdita massica associata a questa miscela è infatti dimezzata rispetto alla miscela confezionata con solo gesso, a pari contenuto di fibre polimeriche. Questa miscela è stata selezionata come backfill per le successive prove di stabilità dell'elettrodo di Zn al variare della corrente di polarizzazione.

Prove di polarizzazione dell'elettrodo di Zn

La prova di dilavamento ha permesso di individuare la miscela migliore per la formulazione del backfill. La miscela selezionata presenta un rapporto gesso/bentonite 4:1 e il 5% in peso di fibre polimeriche. Con questa miscela sono state assemblate 9 sonde da sottoporre alla verifica della stabilità dell'elettrodo di zinco al variare della corrente di polarizzazione e delle membrane utilizzate. Sono state effettuate misure di potenziale dell'elettrodo di zinco e di Ti-MMO, del potenziale di protezione della piastrina ed è stata monitorata la densità di corrente di protezione e la densità di corrente di polarizzazione degli elettrodi di riferimento interni (Zn e Ti-MMO). La Fig. 11 mostra per le varie sonde assemblate l'andamento del potenziale dell'elettrodo di zinco misurato rispetto a un elettrodo di riferimento esterno CSE (+300 mV SHE). Si osserva un andamento costante nel tempo del potenziale dello zinco anche dopo aver effettuato il collegamento elettrico con la piastrina attraverso le impedenze da 0,1; 1 e 10 MΩ.

La Fig. 12 mostra i valori di densità di corrente di polarizzazione circolante tra l'elettrodo di zinco e la piastrina di acciaio al carbonio. La corrente di polarizzazione è data dal rapporto tra la differenza di potenziale ai capi dell'impedenza inserita nel circuito e l'impedenza stessa. I valori di densità di corrente circolante sono di gran lunga più bassi della corrente di scambio dello zinco ($> 10^3$ mA/m²). Ciò significa che anche con uno strumento a bassa impedenza di ingresso difficilmente si raggiungono correnti di misura tali da provocare la polarizzazione dell'elettrodo. Il potenziale dello zinco non sembra essere influenzato dalla presenza di correnti di polarizzazione circolanti tra la piastrina di acciaio e l'elettrodo stesso durante la misura del potenziale. Anche nel caso delle sonde in cui è stata utilizzata la resistenza minore (0,1 MΩ), il potenziale dell'elettrodo di zinco rimane costante nel tempo e compreso tra -0,90 e -0,95 V CSE. Solo nel caso della sonda senza membrana e

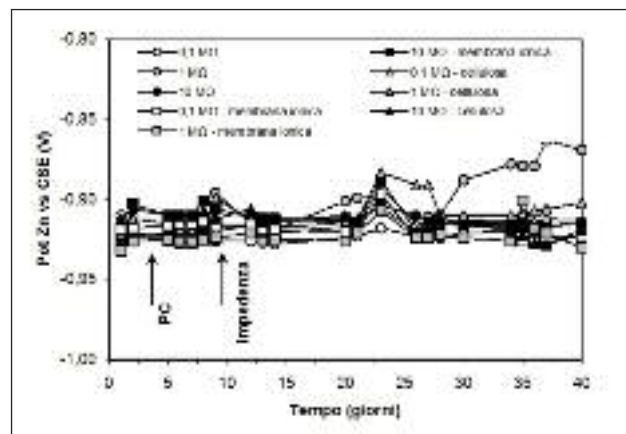


FIG. 11 *Potenziale dell'elettrodo di zinco vs CSE (+300 mV SHE).*

Potential of zinc electrode with respect to CSE (+300 mV SHE).

con impedenza da 1 MΩ, si osserva un aumento del potenziale dello zinco dopo circa 30 giorni di sperimentazione. Tuttavia, ciò può essere imputabile non a effetti di polarizzazione dell'elettrodo ma a un contributo spurio nella misura di potenziale dovuto probabilmente a un non perfetto contatto elettrico tra zinco e backfill. L'ispezione visiva al termine della prova ha confermato la non perfetta adesione tra elettrodo interno e backfill, a causa probabilmente di effetti di ritiro del backfill stesso. Non si osservano variazioni di comportamento tra le sonde che impiegano setti porosi differenti (membrana polimerica ionica o cellulosica).

Le Fig. 14, 15 e 16 mostrano l'andamento nel tempo del potenziale della piastrina di acciaio misurato rispetto all'elettrodo di riferimento interno di zinco nelle tre condizioni di polarizzazione studiate, e cioè rispettivamente utilizzando una resistenza tra piastrina e riferimento da 0,1; 1 e 10 MΩ. In tutte le condizioni monitorate, il potenziale della piastrina in libera corrosione è compreso tra 0,3 e 0,4 V, essendo lo zinco meno nobile rispetto all'acciaio. A seguito del collegamento con l'anodo galvanico di magnesio, il potenziale di protezione della piastrina scende a valori prossimi a 0,1 V. Anche con un'impedenza da 10 MΩ (Fig. 16), è possibile osservare che il potenziale di protezione della piastrina subisce delle oscillazioni e non si mantiene costante nel tempo; si osservano infatti aumenti del valore del potenziale anche dell'ordine di 200 mV. Questo comportamento tuttavia non sembra essere legato a effetti di polarizzazione dell'elettrodo di zinco, il cui potenziale misurato con un elettrodo di riferimento esterno rimane stabile nel tempo (Fig. 11) bensì a una variazione del potenziale della piastrina, dovuto a un maggiore apporto di ossigeno in condizioni di non saturazione. Concentrazioni maggiori o minori di ossigeno all'interno del backfill (dovute rispettivamente a un minore o maggiore contenuto d'acqua nei periodi di secchezza e bagnamento del terreno) comportano valori diversi del potenziale di corrosione della piastrina in acciaio, in quanto varia il potere ossidante dell'ambiente e quindi la caratteristica catodica di riduzione dell'ossigeno che determina le condizioni di corrosione. Nel caso dello zinco non sono state misurate variazioni di potenziale significative in quanto, a differenza dell'acciaio, lo zinco è un metallo con una caratteristica potenziale-corrente piatta, per cui il valore del potenziale di corrosione è meno sensibile alle variazioni del potere ossidante dell'ambiente. Non si osservano variazioni di comportamento tra le sonde che impiegano setti porosi differenti (membrana polimerica ionica o cellulosica).

La Fig. 17 mostra l'andamento del potenziale della piastrina rispetto all'elettrodo di riferimento di titanio attivato. Nel caso della sonda con impedenza di 10 MΩ, il potenziale di protezione della piastrina aumenta di circa 100 mV in corrispondenza del collegamento elettrico tra piastrina ed elettrodo. Ciò è dovuto alla polarizzazione catodica dell'elettrodo di titanio attivato, a seguito della circolazione di una corrente di polarizzazione molto maggiore della corrente di scambio dell'elettrodo stesso. Successivamente, i valori di potenziale di protezione si mantengono costanti nel tempo nell'intervallo tra -1,1 V e -1,2 V CSE. Diversamente dalla sonda con elettrodo di zinco, nel caso della sonda con elettrodo di titanio la malta cementizia permette il mantenimento delle condizioni di umidità a contatto con la piastrina essendo il tempo di rilascio dell'umidità molto maggiore del tempo di assorbimento. Inoltre, la porosità della malta garantisce nel tempo un ottimale contatto elettrolitico tra l'elettrolita e la piastrina interna.

CONCLUSIONI

Sono state effettuate prove di laboratorio al fine di mettere a punto la composizione di un opportuno backfill di una sonda per la misura del potenziale con elettrodo di zinco puro. Sono state effettuate prove di polarizzabilità dell'elettrodo di zinco in ambiente simulante terreni ed è stata verificata la stabilità del ponte salino,

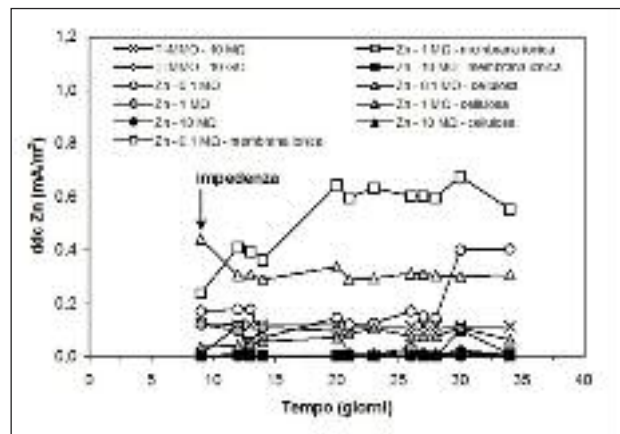


FIG. 12 Densità di corrente di polarizzazione dell'elettrodo di zinco e dell'elettrodo Ti-MMO.

Polarization current density on zinc and Ti-MMO electrodes.

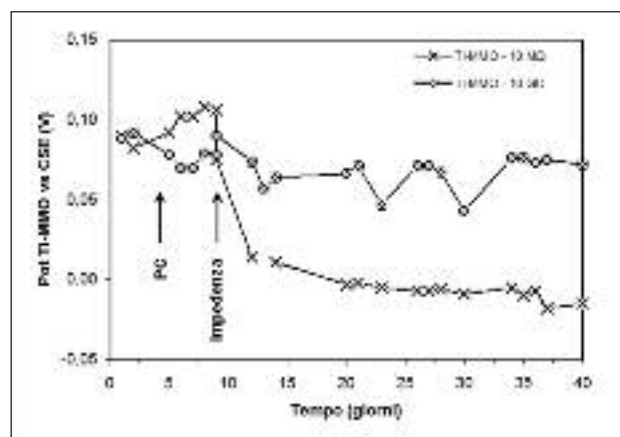


FIG. 13 Potenziale dell'elettrodo di Ti-MMO vs CSE (+300 mV SHE).

Potential of Ti-MMO electrode with respect to CSE (+300 mV SHE).

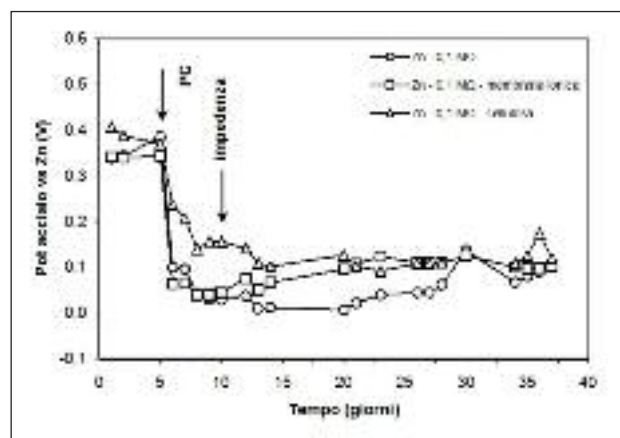


FIG. 14 Potenziale della piastrina rispetto allo zinco con impedenza da 0,1 MΩ.

Potential of the steel coupon with respect to zinc electrode using an impedance of 0,1 MΩ.

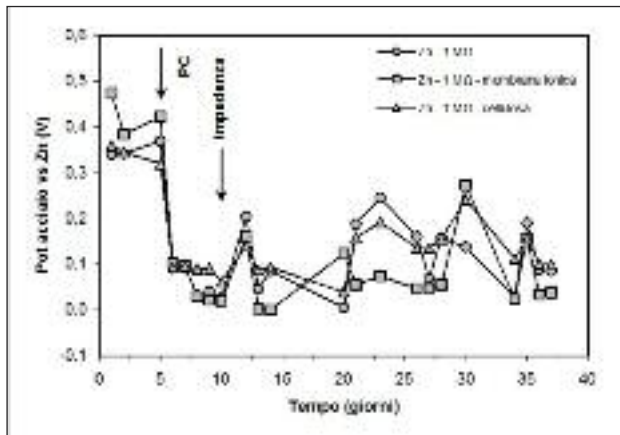


FIG. 15 *Potenziale della piastrina rispetto allo zinco con impedenza da 1 MΩ.*

Potential of the steel coupon with respect to zinc electrode using an impedance of 1 MΩ.

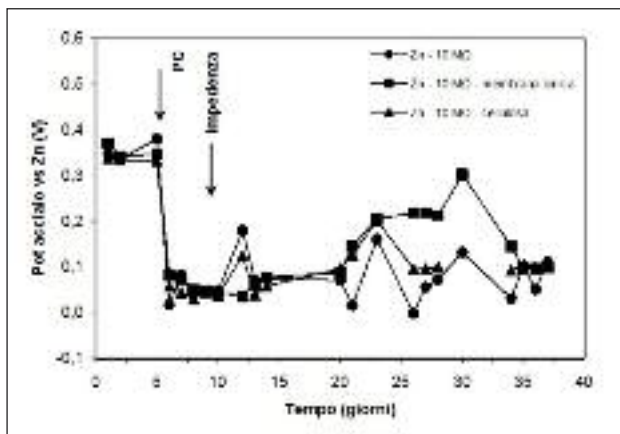


FIG. 16 *Potenziale della piastrina rispetto allo zinco con impedenza da 10 MΩ.*

Potential of the steel coupon with respect to zinc electrode using an impedance of 10 MΩ.

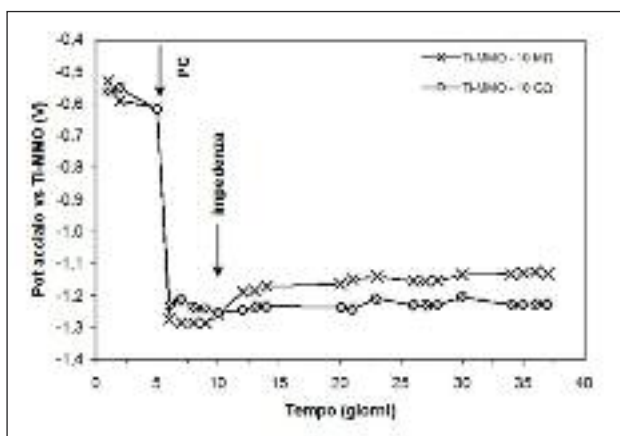


FIG. 17 *Potenziale della piastrina rispetto all'elettrodo interno di Ti-MMO con impedenza 10 MΩ e 10 GΩ.*

Potential of the steel coupon with respect to Ti-MMO using an impedance of 10 MΩ and 10 GΩ.

tra elettrodo di zinco e piastrina, costituito da membrane polimeriche ioniche e cellulose.

Le prove sperimentali hanno mostrato che:

- una miscela gesso/bentonite 4:1 con aggiunta di 5% in peso di fibre naturali e polimeriche igroscopiche è risultata accettabile sia per le caratteristiche di fluidità e igroscopicità, sia per il dilavamento;
- lo zinco ha mostrato una buona stabilità durante la misura del potenziale anche con impedenze molto basse (0,1 MΩ); il potenziale dell'elettrodo di zinco rimane costante nel tempo e compreso tra -0,90 e -0,95 V CSE;
- non si osservano variazioni di comportamento tra le sonde che impiegano membrane differenti;
- è stato confermato che le sonde con elettrodo incorporato di titanio attivato mostrano effetti di polarizzazione non trascurabili con impedenza di 10 MΩ, mentre sono trascurabili con impedenza da 10 GΩ.

RIFERIMENTI

- [1] L. Lazzari, P. Pedferri, M. Ormellese, Protezione catodica, Polipress, Milano, 2006.
- [2] Cescor srl, Italian Patent Application No. MI2001A 001260 (15-06-2001).

Abstract

Laboratory tests on a potential probe with zinc reference electrode for remote monitoring system of cathodic protection

Keywords: cathodic protection monitoring, remote monitoring, potential probes, cathodic protection.

Protection condition of a structure is ascertained by means of potential measurements, which inevitably include ohmic drop contribution. Potential probes, which consist of a steel coupon with an incorporated reference electrode, are used to reduce this contribution in the presence of stray currents during cathodic protection monitoring of a structure. The paper presents laboratory tests carried out on a new potential probe with a zinc reference electrode embedded in a backfill of calcium sulphate.

The main objective is study the stability of zinc reference electrode in contact with a suitable backfill in the presence of polarization current density during continuous monitoring of cathodic protection. The backfill was selected to ensure the condition of activity of the zinc electrode and the electrolytic conductivity inside the probe. Mixtures of gypsum-bentonite-cellulose and gypsum-bentonite-polymeric fibers were tested. Absorption tests were carried out. Results allow to evaluate the efficiency of the backfill tested in terms of water absorption and mass loss in contact with water.

Probes were assembled with an incorporated zinc reference electrode embedded in the selected backfill. Electrolytic conduction between the backfill and the soil was ensured with ionic polymeric membranes and cellulosic membranes. Cathodic protection tests by means of magnesium anodes were performed in soil-simulating environment for a period of 40 days. Tests showed that, in a backfill of gypsum and bentonite (ratio 4:1) with addition of 5% by weight of polymeric fibers, zinc reference electrode shows a good stability in the presence of polarization current during the continuous monitoring of protection potential.