

Prove di laboratorio su anodi galvanici in acqua di mare sintetica in condizioni aerobiche e anaerobiche

F. Bolzoni, G. Contreras, L. Lazzari

La memoria illustra il comportamento di anodi galvanici per la protezione catodica in acqua di mare in condizioni anossiche (che generano un ambiente propizio per lo sviluppo di batteri solfato riduttori) e, come termine di paragone, in condizioni aerobiche. Il lavoro fa parte di una ricerca più ampia, che ha l'obiettivo di studiare le condizioni di protezione catodica, il comportamento degli anodi e la formazione del deposito calcareo, in condizioni che simulano quelle delle acque profonde.

I risultati presentati in questo articolo fanno riferimento a prove effettuate in laboratorio con acqua di mare sintetica utilizzando come anodi leghe commerciali di zinco, alluminio e magnesio, e catodi di acciaio al carbonio. I risultati ottenuti fino a questo momento hanno mostrato una scarsa influenza delle condizioni anaerobiche sulla densità di corrente di protezione.

Parole chiave: acciaio, corrosione, valutazione materiali

INTRODUZIONE

La protezione catodica è diffusamente impiegata per prevenire la corrosione di strutture in acciaio esposte all'acqua di mare; tra le applicazioni più importanti si trova la protezione di piattaforme e strutture sommerse (1). Negli ultimi anni la produzione di gas e petrolio si sta sviluppando in acque più profonde (da 500 m a 2000 m) dove la manutenzione è molto difficile, e pertanto è molto importante l'affidabilità dei materiali e dei sistemi di protezione; in questo senso è molto interessante anche determinare le condizioni di protezione ottimali (2).

A elevate profondità, sono previste condizioni ambientali severe, caratterizzate da assenza di ossigeno, e quindi condizioni anossiche favorevoli alla crescita di batteri solfato-riduttori, presenza di elevati tenori di solfuri, valori di pH da neutro a debolmente acido. Tutti questi fattori influenzano gli equilibri chimici (in particolare quello carbonati-bicarbonati), modificando le condizioni di protezione e influenzando il comportamento elettrochimico dei materiali anodici (3).

Lo scopo della ricerca, cofinanziata dal MIUR, è la valutazione dell'effetto dell'ambiente tipico delle acque di mare profonde sulle condizioni di protezione catodica; in particolare la ricerca svolta presso il Politecnico di Milano affronta le seguenti tematiche:

1. valutazione delle proprietà delle leghe anodiche commerciali in condizioni anossiche, e, per confronto, in condizioni aerobiche;
2. formazione del deposito calcareo: caratterizzazione chimica e microstrutturale;
3. valutazione dei parametri di protezione catodica, in particolare la densità di corrente e il potenziale di protezione.

La ricerca prevede anche prove di campo, non presentate in questa sede.

La letteratura sulla protezione catodica in acqua di mare è molto vasta. Ciò nonostante, sono pochi i lavori che hanno

approfondito il comportamento in condizioni anaerobiche oppure in fondali profondi (2-10). Di seguito si riportano alcuni risultati ottenuti da altri autori negli ultimi 15 anni.

1. In condizioni anaerobiche e in presenza di batteri solfato riduttori la richiesta di corrente per la polarizzazione è elevata (sono stati misurati valori di oltre 200 mA/m²) i potenziali di protezione sono più negativi (3); in questo caso sono state misurate anche concentrazioni significative di solfuri nell'acqua.
2. In acqua di mare sintetica con una quantità di solfuri uguali a 10 ppm e in condizione deaerate, la capacità di corrente degli anodi di alluminio non risulta praticamente modificata (2).
3. In acqua di mare naturale, per gli anodi di alluminio, se si lavora a densità di corrente anodica molto più elevata di 1 A/m² si promuove l'autocorrosione dell'anodo e pertanto diminuisce il rendimento anodico (4).
4. Il comportamento degli anodi dipende anche dalla quantità e dal tipo d'impurezze presenti; per esempio per gli anodi di alluminio il ferro, il rame e il silicio sono gli elementi che influenzano maggiormente il rendimento (4).
5. La formazione del deposito calcareo dipende dalla composizione dell'acqua di mare cioè dal grado di saturazione rispetto alla calcite (CaCO₃), e dalla temperatura (2). Secondo alcuni autori, per avere un buon deposito calcareo deve formarsi prima un precipitato di idrossido di magnesio che serve come ancoraggio per la calcite (5).

METODOLOGIA SPERIMENTALE

Ambiente di Prova

Le prove sono state realizzate per un periodo da 4 a 6 mesi, utilizzando acqua di mare sintetica (secondo la norma ASTM D-1141 [11]) in due ambienti diversi:

1. Ambiente aperto: si sono utilizzate celle di PMMA di capacità circa 3 L; gli anodi sono collegati galvanicamente con i catodi attraverso una resistenza ubicata nella parte esterna come si indica nella figura 1. Il potenziale di protezione si mantiene costante variando la resistenza.
2. Ambiente chiuso: i provini sono messi in due cilindri di PE della capacità di 20 L (figura 2) contenenti acqua di

F. Bolzoni, G. Contreras, L. Lazzari

Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria Chimica - Politecnico di Milano

Memoria presentata al 30° Convegno nazionale AIM, Vicenza 17-19 novembre 2004

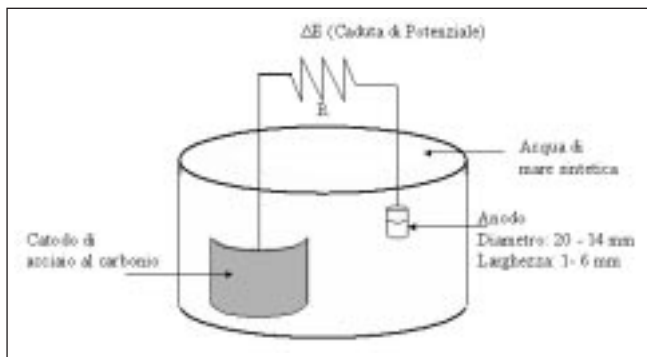


Fig. 1 – Celle usate per prove aperte.

Fig. 1 – Cell used for aerobic test.



Fig. 2 – Cella usata per prove in ambiente chiuso.

Fig. 2 – Cell used for anaerobic test.

mare sintetica e chiusi ermeticamente. In ogni cilindro sono stati posizionati 4 provini. All'inizio delle prove, è stata aggiunta ad ogni cilindro una certa quantità di argilla. Per garantire ancora di più le condizioni anaerobiche è stata posizionata nella parte superiore una rete di alluminio come trappola per l'ossigeno.

Anche in questo caso gli anodi sono collegati al catodo attraverso una resistenza ubicata nella parte esterna, variata per mantenere il potenziale di protezione voluto.

Materiali

Nel corso delle prove si è studiato il comportamento di diversi tipi di anodi (leghe commerciali) di produttori italiani (Tabella 1):

- quattro leghe di Alluminio (PA1, PA9, IA, TA): principali elementi di lega Zn e In;
- tre leghe di Zinco (SZ, PZ, TZ): principale elemento di lega alluminio;
- due leghe di Magnesio (SM, TM): principali elementi di lega Al e Zn.

Come catodi sono stati usati spezzoni di una tubazione di acciaio al carbonio (composizione chimica in Tabella 2)

Provini

Gli anodi sono di forma cilindrica: la superficie iniziale era pari 26 e 39 cm² (figura 1); i catodi sono pezzi di tubi che hanno una superficie approssimativamente uguale a 200 cm² (fig. 1 - 2). In queste condizioni la densità di corrente anodica era troppo piccola, lontana dai valori reali (da 1 a 5 A/m²), per cui l'area attiva degli anodi è stata ridotta, usando pittura epossidica: il rapporto finale di area tra il catodo e anodo è di circa 50 a 1.

I collegamenti elettrici agli anodi e ai provini di acciaio al carbonio sono stati protetti utilizzando resina epossidica per evitare il contatto con l'acqua di mare.

Condizioni delle prove

Il potenziale di protezione stabilito per le prove è pari a -800 mV vs. SCE (250 vs. Zn) per i catodi collegati agli anodi di alluminio e zinco, e -900 mV vs. SCE per quelli collegati agli anodi di magnesio.

Per le prove aerate, alcuni provini, collegati con le leghe anodiche PA9, PA1, SZ, PZ e SM sono stati collegati in inverno mentre i restanti in primavera. Le prove senza ossigeno sono iniziate al termine della primavera.

La misura di potenziale è stata effettuata rispetto a un elettrodo di riferimento al calomelano saturo SCE, oppure a un elettrodo di riferimento "pratico" di zinco (lega commerciale) che presenta un potenziale in acqua di mare di circa -1050 mV rispetto all'elettrodo SCE. La corrente è stata misurata attraverso la caduta di potenziale ai capi della resistenza.

Le misure sono state effettuate nei primi giorni con un'apparecchiatura di acquisizione dati comandata da un computer; dopo circa due mesi manualmente utilizzando un multimetro. Alla fine delle prove è stata misurata la perdita di peso degli anodi per il calcolo del loro rendimento. È stato caratterizzato, per alcuni campioni, il deposito formato sui catodi utilizzando: SEM e raggi -X.

Tipo di lega	Sigla	Al	Zn	Mg	Cd	Cu	Fe	Pb	In	Si	Mn
Zinco	SZ	0.34	99.60	-	0.04	0.001	0.002	0.002	0.01	-	-
	PZ	0.27	99.65	-	0.08	<10-5	0.002	0.002	-	-	-
	TZ	0.24	99.70	<10-4	0.06	0.001	<10-4	0.004	<10-4	-	0.0001
Alluminio	PA1	96.94	2.95	0.003	-	0.001	0.06	0.002	0.01	0.03	-
	PA9	95.89	3.32	0.64	-	0.0003	0.09	0.001	0.02	0.03	-
	IA	95.60	4.24	-	<10-3	<10-3	0.08	-	0.03	0.03	0.002
	TA	95.87	3.97	<10-3	0.003	0.0001	0.07	0.0001	0.02	0.07	0.001
Magnesio	SM	3.67	2.63	93.33	-	0.002	0.005	-	-	0.01	0.35
	TM	5.9	3.11	90.67	-	0.001	0.001	-	-	0.001	0.32

Tabella 1 – Composizione chimica degli anodi studiati (%peso).

Table 1 – Chemical composition of the anodes used (% w/w).

	C	Si	Mn	Cu	Cr	Ni	Mo	V	S	P
Catodo	0.13	0.28	1.24	0.22	0.15	0.11	0.04	0.03	0.005	0.019

Tabella 2 – Composizione chimica dell'acciaio al carbonio utilizzato come catodo (%peso).

Table 2 – Chemical composition of the carbon steel used as a cathode (% w/w).

RISULTATI

Condizioni di protezione

L'andamento del potenziale dell'acciaio al carbonio e della densità di corrente catodica nelle prove aerate è riassunto nelle figure 3-6.

Si osserva che per i provini collegati agli anodi di alluminio e zinco il potenziale varia tra 200 e 250 mV vs Zn (-850 e -800 vs SCE); a eccezione del provino collegato con l'anodo in lega PZ (fig. 4) che diminuisce fino a 150 mV. Il potenziale dei provini collegati agli anodi di magnesio (fig. 4) varia tra 0 e 50 mV vs Zn (-1000 e -1050 vs SCE).

La densità di corrente catodica dei provini collegati agli anodi di alluminio (fig. 5) varia da 0,01 a 0,02 A/m², per quelli collegati agli anodi di zinco da 0,01 a 0,05 A/m². I provini accoppiati agli anodi di magnesio presentano una densità di corrente catodica che varia da 0,01 a 0,07 A/m².

Si può osservare anche che i provini collegati in primavera (IA, MA, TZ, TM) presentano una densità di corrente leggermente superiore a quelli collegati in inverno.

La densità di corrente di protezione osservata ha un valore simile a quello misurato in acqua di mare stagnante. Le differenze tra i diversi tipi di anodi sono minime.

Caratterizzazione del deposito sui catodi

Durante l'ispezione quotidiana è risultata evidente la progressiva formazione di un deposito sulla superficie dei catodi; il deposito è più compatto e aderente nei provini collegati agli anodi di zinco (Fig. 7a), mentre in quelli collegati agli anodi di magnesio è quasi invisibile (Fig. 7b). I catodi collegati agli anodi di alluminio presentano un deposito meno compatto e più irregolare (Fig. 7 c,d).

Alcuni dei depositi sono stati analizzati utilizzando diffrazione di raggi X. I risultati sono riportati nella tabella 3.

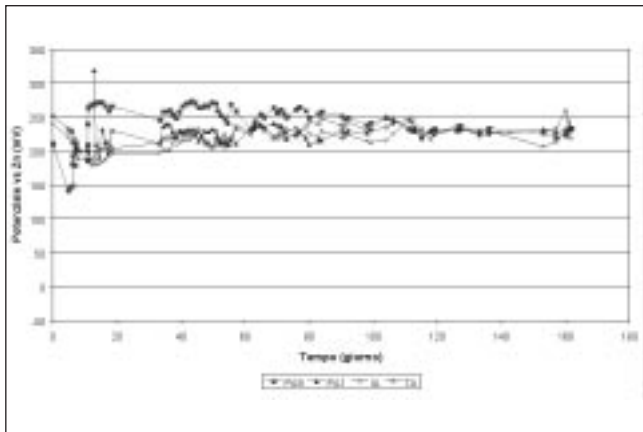


Fig. 3 - Potenziale dei provini collegati agli anodi di alluminio, misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); condizioni aerate.

Fig. 3 - Protection potential of samples connected to aluminium anodes, measured with respect to a zinc electrode (-1050 mV vs SCE), aerobic conditions.

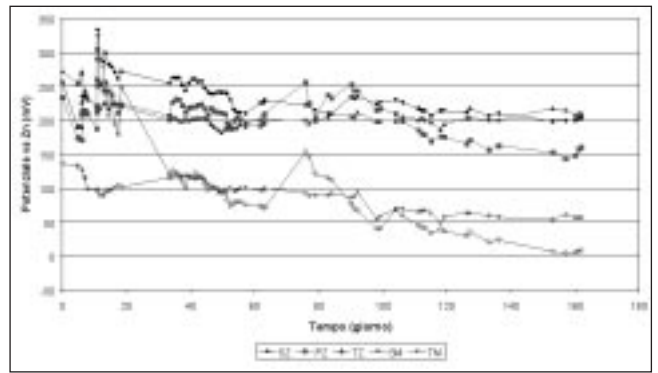


Fig. 4 - Potenziale dei provini collegati agli anodi di zinco (SZ, PZ, TZ) e magnesio (SM, TM), misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); condizioni aerate.

Fig. 4 - Protection potential of samples connected to zinc (SZ, PZ, TZ) and magnesium anodes (SM, TM), measured with a zinc electrode (-1050 mV vs SCE), aerobic conditions.

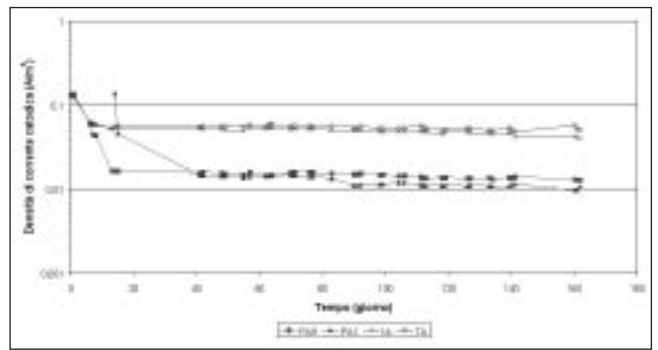


Fig. 5 - Densità di corrente catodica nei provini collegati agli anodi di alluminio; condizioni aerate.

Fig. 5 - Cathodic current density of samples connected to aluminium anodes, aerobic conditions.

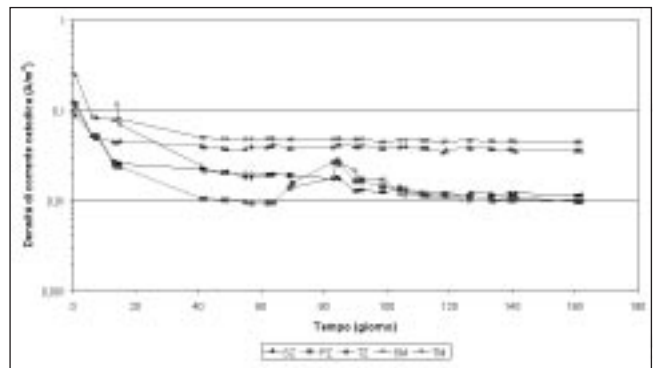


Fig. 6 - Densità di corrente catodica nei provini collegati agli anodi di zinco (SZ, PZ, TZ) e magnesio (SM, TM); condizioni aerate.

Fig. 6 - Cathodic current density of samples connected to zinc (SZ, PZ, TZ) and magnesium (SM, TM) anodes, aerobic conditions.

Tabella 3 - Caratteristiche dei depositi presenti sui catodi.

Table 3 - Characteristic of the deposit presents on cathodes.

Catodo	Tipo di anodo	Sigla	Composizione del deposito calcareo	Apparenza fisica
1	Zinco	SZ	Sale complesso di zinco, cloruro di sodio, aragonite (CaCO ₃)	Mostra una cappa molto aderente bianca ed uniforme, anche mostra superficie polverosa
2	Alluminio	PA9	Cloruro di sodio, idrossido alluminico di magnesio, quarzo	Deposito poco aderente poco uniforme
6	Alluminio	PAI	Brucite (Mg(OH) ₂), cloruro di sodio, idrossido di alluminio magnesio	Deposito poco aderente e poco uniforme

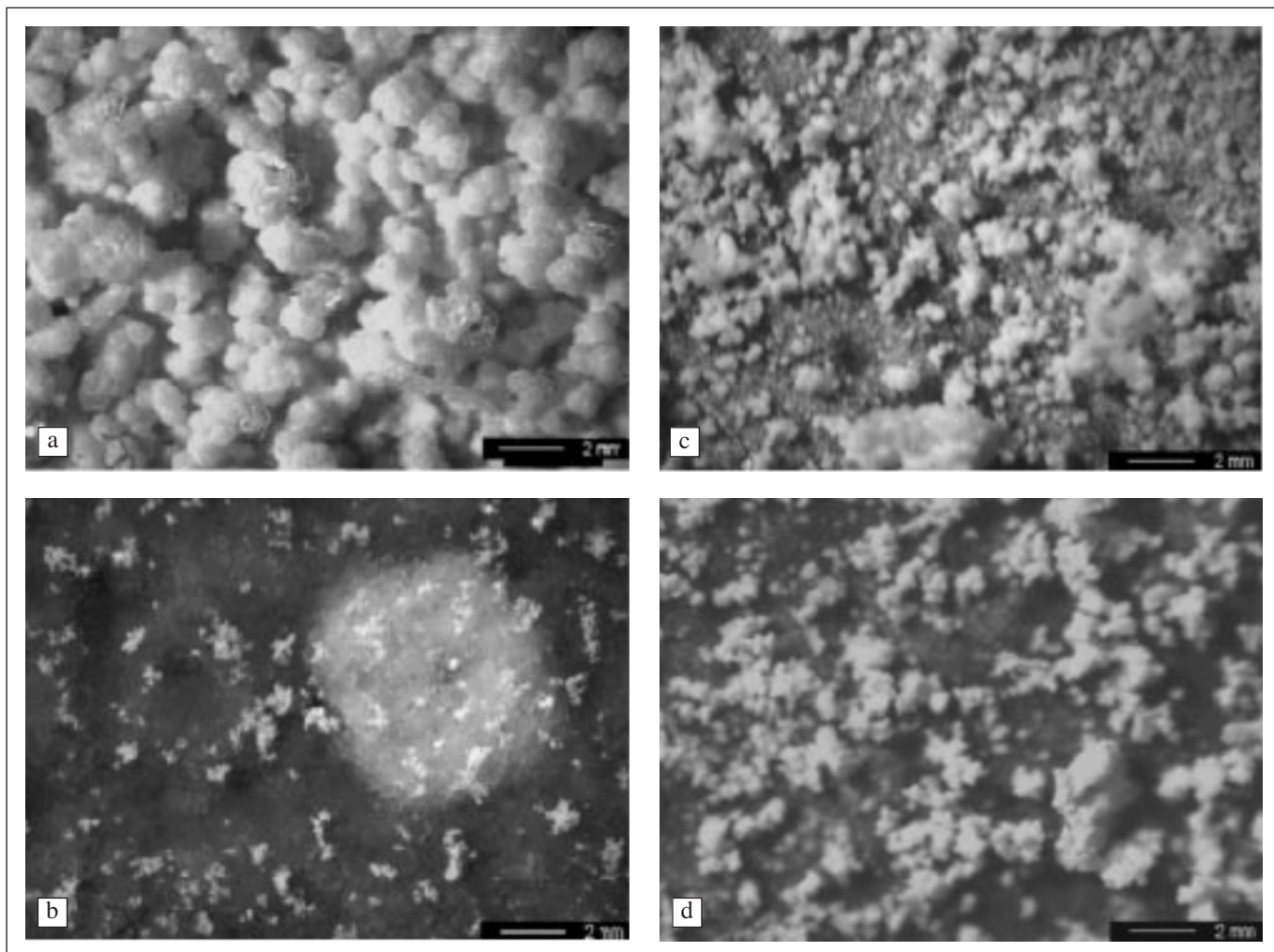


Fig. 7 – Deposito “calcareo” presente sulla superficie catodica collegata a: anodo di zinco SZ (a) anodo di magnesio SM (b), anodi di alluminio PA9 (c) e PA1 (d).

Fig. 7 – “Calcareous” deposit present on the cathodic surface of the samples connected to: (a) zinc anode SZ, (b) magnesium anode SM, (c) aluminium anode PA9 and (d) aluminium anode PA1.

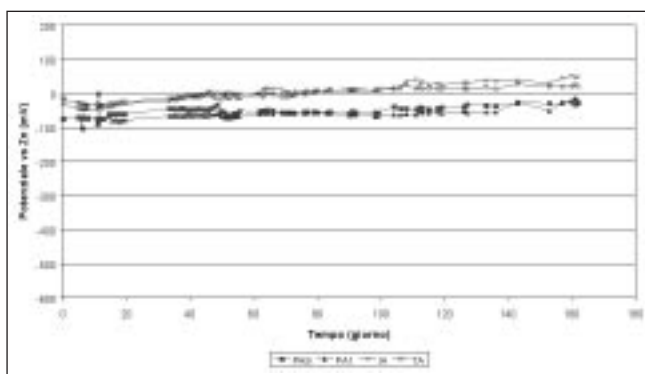


Fig. 8 – Potenziale degli anodi di alluminio misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); condizioni aerate.

Fig. 8 – Potential of aluminium anodes, measured with a zinc electrode (-1050 mV vs SCE), aerobic conditions.

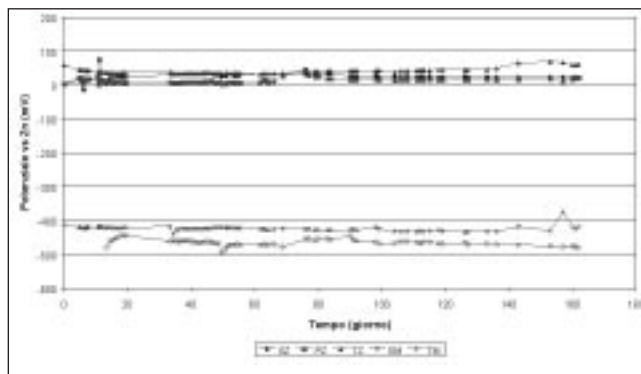


Fig. 9 – Potenziale degli anodi di zinco (SZ, PZ, TZ) e magnesio (SM, TM) misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); condizioni aerate.

Fig. 9 – Potential of zinc (SZ, PZ, TZ) and magnesium anodes (SM, TM), measured with a zinc electrode (-1500 mV vs SCE), aerobic conditions.

Comportamento anodico

L'andamento del potenziale anodico e della densità di corrente anodica nel tempo nelle prove aerate sono mostrati nelle figure 8-11.

In generale si osserva che gli anodi di zinco e alluminio lavorano a potenziale tra -100 e 50 mV vs Zn (-1100 e -1150 vs SCE) (figure 8 e 9), mentre gli anodi di magnesio lavora-

no a un potenziale tra -500 e -400 mV vs Zn (-1450 e -1550 vs SCE).

La variazione della densità di corrente dopo i primi 60 giorni per le leghe PA9, PA1, SZ, PZ, SM (Figura 10-11) corrisponde alla riduzione della superficie attiva.

La densità di corrente anodica (fig. 10 e 11) varia tra 0,1 a 0,8 A/m² nelle prove iniziate in inverno, da 2 a 3 A/m² per le

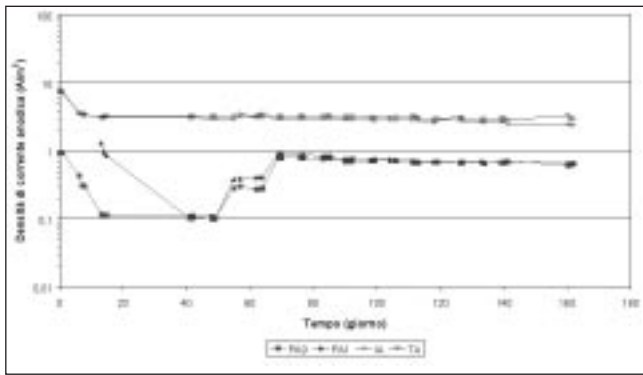


Fig. 10 – Densità di corrente degli anodi di alluminio; condizioni aerate.

Fig. 10 – Current density of aluminium anodes, aerobic conditions.

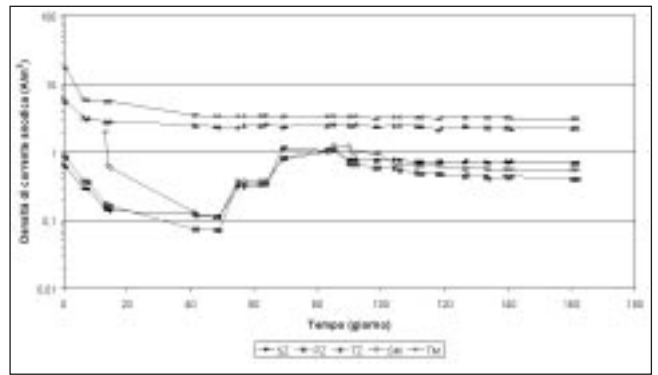


Fig. 11 – Densità di corrente degli anodi di zinco (SZ, PZ, TZ) e magnesio (SM, TM); condizioni aerate.

Fig. 11 – Current density of zinc (SZ, PZ, TZ) and magnesium (SM, TM) anodes, aerobic conditions.

Anodi	Lega	Capacità Pratica (Ah/Kg)	Capacità del produttore (Ah/Kg)	Capacità teorica (Ah/Kg)
Zinco	SZ	757	780	820
	PZ	776	780	
	TZ	811	780	
Alluminio	PAI	2757	2700	2981
	PA9	1537*	2600	
	IA	1382	2600	
	TA	2614	2600	
Magnesio	SM	794	1130	2206
	TM	1274	1100	

*Questo valore non è affidabile perché è stata osservata perdita di resina durante l'operazione.

Tabella 4 – Rendimento degli anodi in condizioni aerate.

Table 4 – Anodes efficiency in aerobic conditions.

prove iniziate in primavera.

Il rendimento (o meglio la capacità pratica) delle leghe anodiche è stato calcolato con le misure di perdita di peso, integrando la corrente erogata nel tempo (Tabella 4).

Effetto dell'ambiente anaerobico

Come si osserva nelle figure 12-13, il potenziale dei provini collegati agli anodi di alluminio e zinco si trova tra 150 e 200 mV vs Zn (-900 e -850 mV vs SCE), mentre per i catodi collegati agli anodi di magnesio il potenziale si trova fra 50 e 100 mV (-1000 e -950 mV vs SCE).

La densità di corrente catodica dei provini collegati agli anodi di Alluminio e Zinco varia tra 0,02 e 0,04 A/m² (figura 14 e 15), e per quelli collegati agli anodi di magnesio fra 0,05 e 0,06 A/m² (figura 15).

Il potenziale di lavoro degli anodi è mostrato nelle figure 16 e 17. Per gli anodi di alluminio il potenziale varia tra -20 e

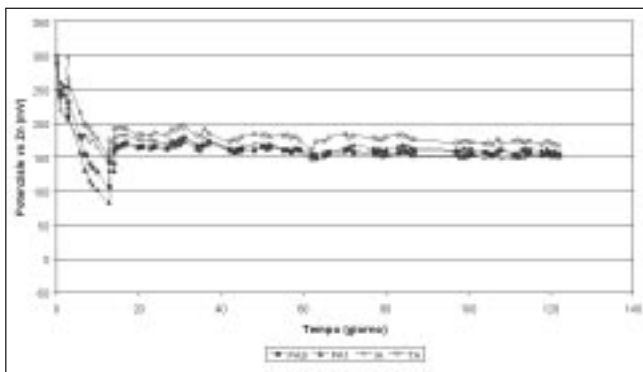


Fig. 12 – Potenziale dei provini collegati agli anodi di alluminio misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); prove in ambiente chiuso.

Fig. 12 – Protection potential of samples connected to aluminium anodes, measured with a zinc electrode (-1050 mV vs SCE), anaerobic conditions.

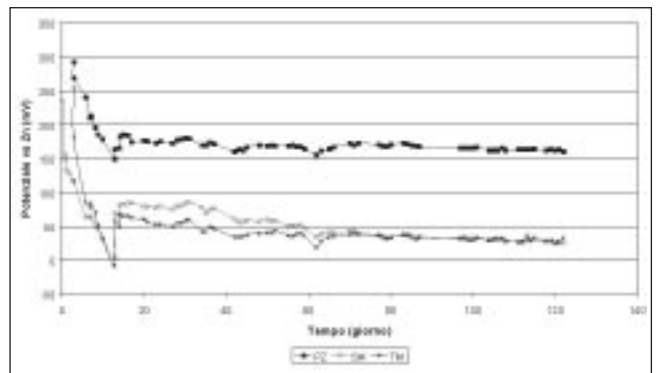


Fig. 13 – Potenziale dei provini collegati agli anodi di zinco (PZ) e magnesio (SM, TM) misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); prove in ambiente chiuso.

Fig. 13 – Protection potential of samples connected to zinc (PZ) and magnesium anodes (SM, TM), measured with a zinc electrode (-1050 mV vs SCE), anaerobic conditions.

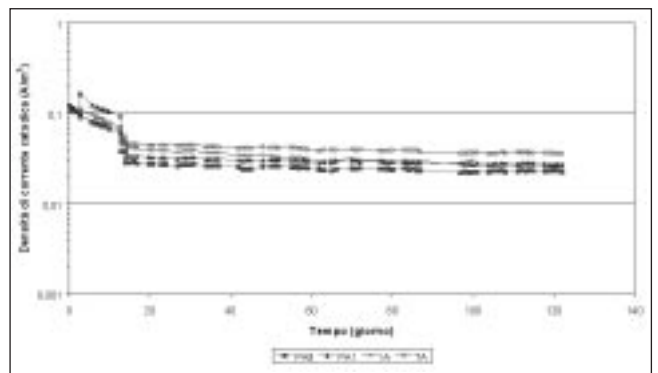


Fig. 14 – Densità di corrente catodica per le prove collegate agli anodi di alluminio; prove in ambiente chiuso.

Fig. 14 – Cathodic current density of sample connected to aluminium anodes, anaerobic conditions.

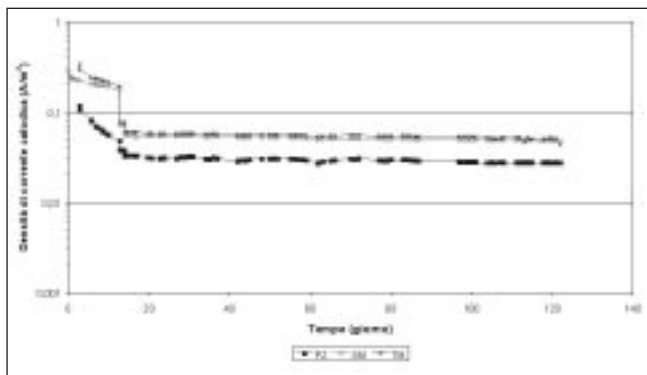


Fig. 15 – Densità di corrente catodica per le prove collegate agli anodi di zinco (PZ) e magnesio (SM, TM); prove in ambiente chiuso.

Fig. 15 – Cathodic current density of samples connected to zinc (PZ) and magnesium (SM, TM) anodes, anaerobic conditions.

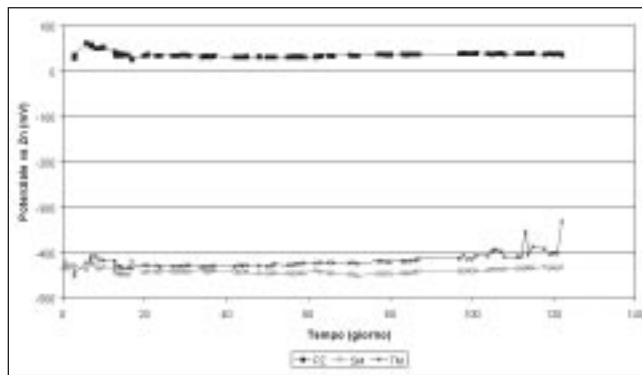


Fig. 17 – Potenziale degli anodi di zinco (PZ) e magnesio (SM, TM) misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); prove in ambiente chiuso.

Fig. 17 – Potential of zinc (PZ) and magnesium anodes (SM, TM), measured with respect to zinc electrode (-1050 mV vs SCE), anaerobic conditions.

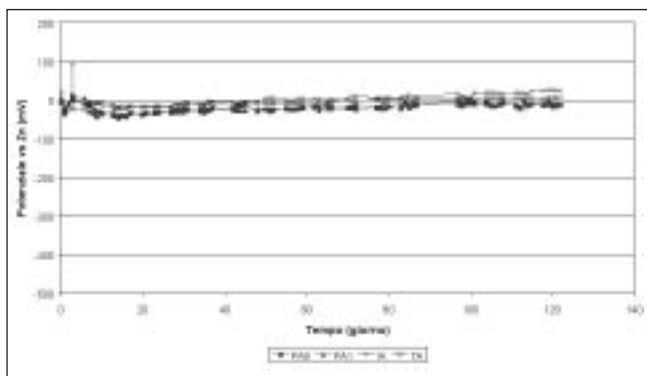


Fig. 16 – Potenziale degli anodi di alluminio misurato con un elettrodo di zinco (-1050 mV vs SCE); prove in ambiente chiuso.

Fig. 16 – Potential of aluminium anodes, measured with a zinc electrode (-1050 mV vs SCE), anaerobic conditions.

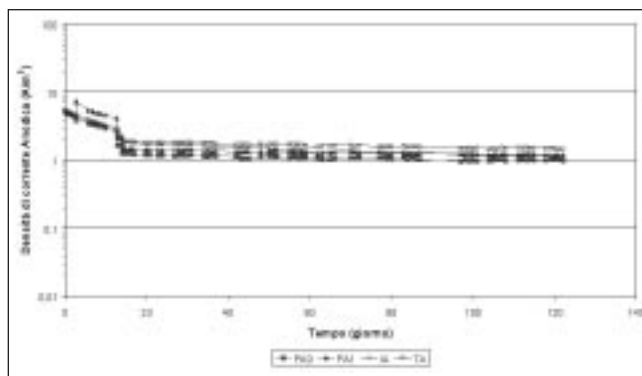


Fig. 18 – Densità di corrente degli anodi di alluminio; prove in ambiente chiuso.

Fig. 18 – Current density of aluminium anodes, anaerobic conditions.

10 mV vs Zn (-1070 e -1040 mV vs SCE, figura 16), per l'anodo di zinco è praticamente costante e uguale a -20 mV vs Zn (-1070 vs SCE, figura 17), e per gli anodi di magnesio il potenziale varia tra -420 e -400 mV vs Zn (-1450 e -1470 mV vs SCE, figura 17).

La densità di corrente per gli anodi di alluminio varia tra 1 - 2 A/m², è di circa 2 A/m² per la lega di zinco mentre varia da 2 a 3 A/m² per gli anodi di magnesio (figura 18-19).

DISCUSSIONE

Nelle prove aerate, il potenziale dei campioni è stato portato sempre in condizioni di protezione, cioè a valori di -850 mV vs SCE o inferiori (-950 o inferiori per i provini collegati con anodi di magnesio)⁽¹⁾. Per raggiungere questo potenziale, è stato necessario erogare una densità di corrente compresa tra 0,01 e 0,06 A/m² per anodi di alluminio, 0,01 e 0,05 A/m² per anodi di zinco, fino a 0,07 A/m² per anodi di magnesio. Questi valori sono tipici di condizioni stagnanti (1).

Il deposito formato sulla superficie del catodo è risultato in genere più compatto e aderente per i provini collegati agli anodi di zinco. Nei provini collegati con anodi di alluminio è invece meno aderente e più irregolare. Nel caso dei provini accoppiati con anodi di magnesio si sono osservati sia depositi poco aderenti sia, in un solo caso, deposito aderente e compatto. Fino a questo momento è stato possibile caratte-

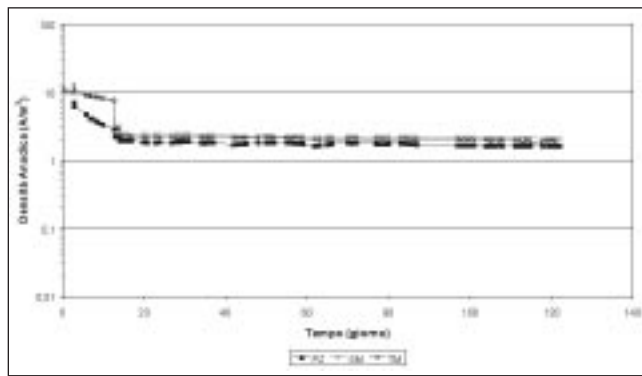


Fig. 19 – Densità di corrente degli anodi di zinco (PZ) e magnesio (SM, TM); prove in ambiente chiuso.

Fig. 19 – Current density of zinc (PZ) and magnesium (SM, TM) anodes, anaerobic conditions.

zzare solo alcuni dei depositi con tecniche microscopiche (SEM-EDS) e raggi X. E' stata riscontrata la presenza di:
 - sale complesso di zinco, cloruro di sodio e aragonite, CaCO₃, sul provino polarizzato con anodo di zinco;
 - cloruro di sodio, idrossido misto di Al e Mg e, solo su uno dei campioni, brucite (Mg(OH)₂) sui provini polarizzati con anodo di alluminio.

I composti dello zinco hanno un prodotto di solubilità molto inferiore rispetto al carbonato di calcio e all'idrossido di magnesio: nel corso delle prove effettuate in celle di piccole dimensioni lo zinco che si scioglie all'anodo può essere suffi-

⁽¹⁾ Si ricorda che il potenziale di protezione per l'acciaio al carbonio in acqua di mare è di circa -800 mV vs SCE

ciente a provocare la precipitazione di composti sulla superficie catodica. Comunque, il numero di analisi microscopiche e ai raggi X è limitato e non è possibile giungere a conclusioni affidabili per quanto riguarda la formazione e la composizione del deposito.

Il potenziale di lavoro degli anodi è risultato in accordo con quanto previsto: infatti per gli anodi di zinco e di alluminio si sono osservati valori tra -1000 e -1150 e rispetto a SCE, per gli anodi di magnesio tra -1450 e -1550 vs SCE. La densità di corrente anodica è risultata, nella fase finale delle prove, compresa tra 0,8 e 4 A/m² per gli anodi di alluminio e di zinco, fino a 6 A/m² per gli anodi di magnesio.

Il rendimento delle leghe anodiche provate (rispetto ai valori pratici riportati dai produttori) è risultato:

- simile per gli anodi di zinco (variazioni di ±3%);
- più elevato (+ 11%) per una e più basso (-30%) per l'altra lega di magnesio; è noto comunque che l'utilizzo del magnesio è piuttosto limitato in acqua di mare;
- variabile per le leghe di alluminio: due leghe (PA1 e TA) hanno una capacità pratica di poco superiore a quella dichiarata (1% e 6% in più), le altre hanno una capacità pratica inferiore (47% in meno per IA, 41% in meno per PA9); per queste leghe la riduzione della capacità pratica può essere dovuta a un'elevata percentuale di ferro, come noto e anche confermato recentemente in letteratura (4)².

In presenza di condizioni anaerobiche la situazione è complessa: infatti, in assenza di batteri solfato riduttori, o di solfuri, la densità di corrente di protezione dovrebbe essere inferiore, come dimostrano i valori utilizzati per il progetto della protezione catodica delle parti immerse nel fango di fondo. In presenza di batteri solfato riduttori (il cui sviluppo è promosso da condizioni anaerobiche) e di solfuri, la densità di corrente di protezione può invece aumentare molto come descritto in letteratura (3). Fino a questo momento nelle prove sperimentali eseguite (ancora in corso) non si sono verificati questi effetti. Quindi l'effetto di questo ambiente non è molto significativo.

Il calcolo del rendimento anodico e l'analisi dei depositi presenti sul catodo saranno effettuati alla fine delle prove in ambiente chiuso.

Nell'ambito delle prove effettuate è stata verificata la stabilità degli "elettrodi di riferimento" in lega anodica di zinco. Questo non sorprende perché è stato riportato più volte in letteratura, specialmente per acque di mare naturali (1, 3).

² Per una delle due leghe (PA9) il dato di capacità pratica è influenzato anche da errori di misura (vedi Tab. 4)

CONCLUSIONI E SVILUPPI FUTURI

Le condizioni di protezione per le prove realizzate in ambiente aerato sono in accordo con il comportamento atteso. La densità di corrente di protezione misurata è tipica di condizioni stagnanti.

Il rendimento è stato elevato per le leghe di zinco, basso per le leghe di magnesio e variabile per le leghe di alluminio.

I depositi presenti sui provini protetti con leghe di Zinco hanno le migliori caratteristiche morfologiche.

Fino ad ora non è stato osservato alcun effetto significativo sulla densità di corrente nelle prove realizzate in ambiente chiuso.

La sperimentazione prosegue con prove di laboratorio, che saranno dedicate all'influenza dei solfuri aggiunti direttamente in soluzione, della temperatura e del pH. Parallelamente sono in corso prove di campo che dovrebbero terminare tra circa sei mesi (marzo 2005). I risultati presentati in questo articolo serviranno come riferimento per tutte le prove successive.

BIBLIOGRAFIA

- 1) L. LAZZARI, P. PEDEFERRI, "Protezione catodica", McGraw Hill, Milano, 2000.
- 2) K. P. FISCHER, W. THOMASON AND S. ELIASSEN, Corrosion 1996, NACE, Houston Texas (1996), paper 548.
- 3) L. LAZZARI, P. PASTORE and F. BARZAGHI, Giornate nazionali sulla corrosione e protezione, AIM, 1992, pag. 199-208.
- 4) B. ESPELID, B. SCHEI and T. SYDBERGER, Corrosion 1996, NACE, Houston Texas (1996), paper 551.
- 5) K.E. MANTEL, W.H. HARTT AND T.Y. CHEN, Corrosion 48 (1992), p.489.
- 6) W. HARTT, S. CHEN AND S. WOLFSON, Corrosion 2002, NACE, Houston Texas (2002), paper 2020.
- 7) P. FELTON, J. W. OLDFIELD AND M. PEET, Corrosion 2002, NACE, Houston Texas (2002), paper 2015.
- 8) S. CHEN, W. H. HARTT, Corrosion, 58 (2002), p.38-58.
- 9) K. P.FISCHER, Corrosion 1999, NACE, Houston Texas (1999), paper 361.
- 10) S. ELIASSEN, N.H. PETERSEN, Corrosion 1996, NACE, Houston Texas (1996), paper 549.
- 11) ASTM D 1141-98 "Standard practice for the preparation of substitute ocean water" (1998).

A B S T R A C T

LABORATORY TESTS FOR GALVANIC ANODES IN SYNTHETIC SEA WATER IN ANAEROBIC AND AEROBIC CONDITIONS.

Keywords:
steel, corrosion, materials evaluation

The paper illustrates the behaviour of galvanic anodes for cathodic protection in seawater under anaerobic conditions and, as a comparative term, in aerobic ones. The objective of this research, co-financed by MIUR (Italian Ministry for

Education, University and Research), is to study cathodic protection conditions in a simulated deep-water environment.

Deep-water conditions, from the corrosion standpoint, are expected to be severe; they are characterised by the absence of oxygen, which favours the growth of sulphate-reducing bacteria, and low pH (for example until 6, with respect to 8,2 of shallow sea water). These factors combined with high pressure and low temperature could affect the chemical equilibrium (in particular carbonate-bicarbonate equilibrium), change protection conditions and influence the elec-

trochemical behaviour of anodic materials.

The results of this paper are related to a first series of laboratory tests done in synthetic seawater (ASTM D 1141-98), in anaerobic and aerobic conditions at room temperature. Other laboratory tests are also planned in different conditions: changing the pH and the temperature and adding sulphides. A second part of the research, currently in progress, includes field tests and should be finished on march 2005.

The anodes were made of commercial alloys for seawater: zinc, aluminium and magnesium; the cathodes were pipe piece of carbon steel. A SCE electrode and zinc electrodes (anodic alloy) were used as reference electrodes. The protection potential imposed was -800 or -900 mV vs SCE, and

it was regulated using a variable "shunt" resistance. The tests had a duration of 4 to 6 months. PMMA cells of 3 litres of capacity were used in the aerobic tests, and for the anaerobic conditions, containers of 20 litres hermetically sealed were used.

The tests showed that:

- the protection current density measured in aerobic medium is typical of stagnant conditions;
- the anode efficiency was high for zinc alloy, low for magnesium and variable for aluminium ones;
- the deposit observed on the cathodes connected to the zinc anodes, has the best morphologic characteristics;
- no significant effect on the protection current density has been noticed in anaerobic conditions.