

# Configurazione e parametri di esercizio di un sistema di protezione catodica a correnti impresse all'interno di scaldacqua domestici

T. Bellezze, R. Fratesi, R. Sampaolesi, A. Mancini, A. Stopponi

*La richiesta, da parte del mercato, di periodi di garanzia più lunghi per gli scaldacqua elettrici spinge le aziende produttrici ad effettuare una ricerca tecnico-scientifica volta al raggiungimento di standard qualitativi sempre più elevati. Essendo possibile la corrosione dei componenti a contatto con l'acqua, con conseguente riduzione della durabilità, questi prodotti necessitano innanzitutto di un'attenta selezione dei materiali metallici che formano le varie parti dello scaldacqua e dei trattamenti di superficie a cui tali materiali sono sottoposti; in secondo luogo è utile ottimizzare i sistemi di protezione catodica realizzata o tramite anodi sacrificali o anodi insolubili operanti a corrente impressa. In questo lavoro sono state studiate due configurazioni con cui è stata eseguita la protezione catodica a corrente impressa dello scaldacqua, tramite un anodo di titanio attivato, tenendo conto anche di altri parametri che possono influire su questi sistemi di protezione: durezza dell'acqua di alimentazione e corrente erogata dall'anodo. E' stato trovato in particolare che l'efficacia della protezione catodica è tanto maggiore quanto più la posizione dell'anodo di titanio si allontana dalla base della resistenza riscaldante, quanto più alta è la corrente di alimentazione e quanto più dura è all'acqua all'interno del serbatoio.*

**Parole chiave:** acciaio, corrosione, elettrochimica, rivestimenti

## INTRODUZIONE

L'esigenza di un'elevata durabilità degli scaldacqua elettrici comporta lo studio di sistemi di protezione sempre più efficaci per contrastare i fenomeni di corrosione, che possono interessare sia il serbatoio di acciaio per l'accumulo dell'acqua sanitaria che le corazze delle resistenze riscaldanti [1,2]. Tra i metodi impiegati per la protezione dalla corrosione di queste parti, oltre al trattamento di rivestimento a cui alcune di esse sono sottoposte, esiste la possibilità di effettuare una protezione catodica [3-5]. Questo sistema di protezione può essere effettuato sia con anodi galvanici che con anodi insolubili dai quali, tramite un alimentatore elettrico, viene erogata la corrente di protezione.

Nei boiler domestici sono comunemente previste entrambe le soluzioni ed in particolare come anodo galvanico viene utilizzato un cilindro di magnesio, mentre per il sistema a corrente impressa viene impiegato un filo di titanio attivato. Indipendentemente dal tipo, nella maggior parte dei boiler l'anodo viene installato nella flangia porta-resistenze. Ognuno di questi sistemi di protezione presenta i propri van-

taggi e svantaggi [4,5] e tra questi alcuni possono avere una maggiore importanza da un punto di vista pratico. In particolare, quando viene utilizzato l'anodo di magnesio, la corrente di protezione viene "autoregolata" dalla differenza di potenziale tra l'anodo stesso e le parti metalliche dello scaldacqua: tale corrente risulta piuttosto elevata all'inizio, quando la differenza di potenziale è più alta, e poi diminuisce quando il boiler va in condizioni di protezione. Condizioni analoghe si realizzano con l'anodo di titanio attivato che può erogare una corrente variabile dopo aver prefissato la differenza di potenziale tra lo stesso e le parti metalliche da proteggere. In quest'ultimo caso, un sistema di alimentazione potenziostatico, che prevede l'impiego anche di un elettrodo di riferimento, rappresenta indubbiamente una buona soluzione per la protezione catodica [6]: questa configurazione permette, infatti, di regolare in modo abbastanza preciso il potenziale delle parti metalliche da proteggere grazie alla presenza dell'elettrodo di riferimento (come ad esempio Ag/AgCl opportunamente costruito).

Qualsiasi sia il metodo di protezione, l'attenzione è di ridurre il rischio di sovrapprotezione delle parti da preservare dalla corrosione. Tale sovrapprotezione può infatti portare allo sviluppo di idrogeno gassoso per elettrolisi dell'acqua che, in caso di accumulo, potrebbe costituire un pericolo per l'utenza finale.

Con l'anodo di titanio è possibile effettuare anche una protezione catodica gestita in modo galvanostatico anziché a potenziale costante: si può applicare pertanto una corrente di protezione prefissata tra ciò che deve essere protetto nello scaldacqua ed il titanio senza l'ausilio dell'elettrodo di riferimento. Ovviamente l'eliminazione dell'elettrodo di riferimento comporta una notevole semplificazione nella realizzazione del boiler, ma contemporaneamente non permette un accurato controllo del potenziale di protezione. In questo lavoro la modalità operativa scelta è stata quella

**T. Bellezze, R. Fratesi**  
Dipartimento di Fisica e Ingegneria dei Materiali e del Territorio,  
Università Politecnica delle Marche, Via Brecce Bianche, 60131 Ancona.

**R. Sampaolesi**  
Sviluppo Prodotti Merloni TermoSanitari S.p.A.,  
Divisione Acqua Sanitaria, Via Aristide Merloni 45, 60044, Fabriano (AN).

**A. Mancini, A. Stopponi**  
Laboratorio Prove Merloni TermoSanitari S.p.A.,  
Divisione Acqua Sanitaria, Via Pascoli 1, 60044, Fabriano (AN).

Memoria presentata alle Giornate Nazionali Corrosione e protezione organizzate da AIM, Senigallia, 29 giugno-1 luglio 2005

galvanostatica allo scopo di studiare in quali condizioni è meglio operare per proteggere le parti metalliche interne al boiler e se possono verificarsi problemi di sovraprotezione. In maggior dettaglio, è stata esaminata l'efficacia del sistema di protezione catodica in funzione della posizione dell'anodo, della corrente da esso erogata e della durezza dell'acqua. Sono state allestite a tal proposito delle stazioni di lavoro per mezzo delle quali sono stati monitorati in continuo i potenziali e le correnti parziali relativi alle varie parti metalliche interne allo scaldacqua, il quale operava sia a pressione atmosferica ("boiler aperto") che alla normale pressione di esercizio ("boiler chiuso"). Gli scaldacqua, in questa sperimentazione, erano sottoposti ad una prova di servizio accelerata denominata prova "cicli-vita" (cicli frequenti di prelievo e ricarica di acqua), già impiegata in precedenti lavori [1,3].

MODALITÀ SPERIMENTALI

La Fig. 1 mostra in modo schematico un boiler sottoposto a protezione catodica a corrente impressa per mezzo di un

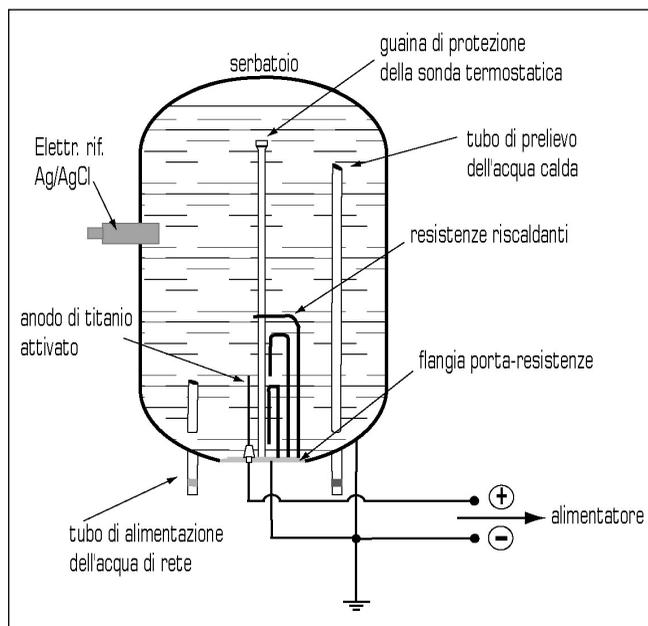


Fig. 1 - Schema di un boiler in protezione catodica a corrente impressa tramite un elettrodo di titanio attivato. Sulla parete del serbatoio è mostrato un elettrodo di riferimento Ag\AgCl per le misure di potenziale.

Fig. 1 - Scheme of a boiler submitted to a cathodic protection system, operating by impressed currents supplied with an activated titanium anode. On the water tank walls an Ag\AgCl reference electrode is installed for potential measurements.

anodo di titanio attivato. Per questa sperimentazione sono stati utilizzati dei boiler con una capienza volumetrica di 100 litri e la superficie del serbatoio internamente ricoperta di smalto vetroso.

La protezione catodica serve quindi a proteggere le parti del serbatoio dove lo smalto vetroso risulta difettoso e le parti metalliche non rivestite (corazza delle resistenze elettriche, flangia di chiusura e guaina della sonda termostatica). Allo scopo, come indicato in Fig. 1, sia il serbatoio che il gruppo di resistenze sono state collegate al polo negativo dell'alimentatore che era costituito, in questa sperimentazione, da un potenziostato (AMEL Mod. 2055) configurato come galvanostato, in grado quindi di erogare una corrente costante prefissata.

Per questo lavoro sono state adottate delle modalità sperimentali simulanti, in modo accelerato (prova "cicli-vita"), la situazione reale a cui lavora un boiler.

I test effettuati per le diverse configurazioni del boiler sono dettagliati in Tab. 1.

Il gruppo di resistenze che è stato maggiormente utilizzato è quello formato da 3 elementi da 2000 W aventi un profilo come quello schematizzato in Fig. 1. In alcuni casi è stato utilizzato un gruppo di resistenze riscaldanti 1000 + 2000 W. Indipendentemente dalla tipologia del gruppo di resistenze, nel corso della prova veniva alimentata solo una di esse, da 2000 W, in modo da avere sempre le stesse condizioni di riscaldamento. Le corazze delle resistenze erano costituite da Incoloy 800 e Incoloy 825; la loro diversità è poco influente ai fini della presente ricerca e pertanto la scelta dell'una o dell'altra lega è stata dettata esclusivamente dalla disponibilità del particolare riscaldante.

La prova accelerata cicli-vita per il boiler mostrato in Fig. 1, operante alla pressione di 3-4 bar (denominato in tabella "boiler chiuso"), è stata realizzata installando un'elettrovalvola al tubo di prelievo dell'acqua calda e collegandola all'alimentazione elettrica dell'unica resistenza riscaldante da 2000 W che è stata impiegata: in questo modo l'elettrovalvola si apriva e si chiudeva quando la resistenza, rispettivamente, si spegneva e si accendeva comandata dalla sonda termostatica situata all'interno della guaina mostrata in Fig. 1. Il prelievo di acqua calda dal serbatoio avveniva così quando la resistenza riscaldante veniva disattivata dal termostato; in seguito al prelievo, nuova acqua fredda veniva integrata dal tubo di entrata del serbatoio facendo così riattivare la resistenza riscaldante. La prova accelerata in oggetto procedeva ciclicamente in questo modo esasperando le condizioni di esercizio del boiler. La temperatura raggiunta dall'acqua in fase di prelievo era di 70-75 °C e la frequenza dei cicli era di circa uno ogni ora.

In alcune configurazioni di Tab. 1, il boiler era "aperto" (particolare non mostrato in Fig. 1) nel senso che sull'estremità superiore è stata praticata un'ampia apertura che consentiva di eseguire in modo agevole le misure di potenziale,

Prova n.	Gruppo resistenze riscaldanti	Materiale della corazza	Corrente di protezione (mA)	Boiler aperto (A) o chiuso (C)	Config. anodo Ti ("alto"/"basso")	Durezza acqua (° F)
1	1000 + 2000 W	Incoloy(*) 800	6	A	"basso"	33
2	1000 + 2000 W	Incoloy 800	6	A	"basso"	11
3	3 x 2000 W	Incoloy 825	6	C	"basso"	11 e 23 (*)
4	3 x 2000 W	Incoloy 825	6	A	"alto"	11
5	3 x 2000 W	Incoloy 825	6	C	"alto"	11
6	3 x 2000 W	Incoloy 825	15	C	"alto"	11
7	3 x 2000 W	Incoloy 825	6	C	"alto"	23

(\*) Incoloy è un marchio registrato dalla Inco Alloys International  
 (\*) dopo 13 giorni di sperimentazione, la durezza è stata aumentata a 23 °F.

Tabella 1 - Configurazioni dello scaldacqua e modalità con cui sono state eseguite le prove sperimentali.

Table 1 - Boiler configurations and experimental conditions used during the execution of the tests.

immergendo dall'alto il gambo lungo di un elettrodo a calomelano saturo (SCE). Il boiler così operava a pressione atmosferica e, nel corso delle prove eseguite con questa configurazione, doveva essere collegato con un tubo dalla propria base alla base di un serbatoio d'accumulo dell'acqua di rete; questo serbatoio, posto nelle vicinanze, grazie al principio dei vasi comunicanti, manteneva il livello dell'acqua calda al di sopra del tubo di prelievo consentendo la fuoriuscita della stessa all'apertura dell'elettrovalvola.

La corrente di protezione, comunemente utilizzata per queste prove, è stata di 6 mA mentre in un caso essa è stata portata a 15 mA (prova n. 6, Tab. 1) per studiare l'effetto determinato da questo parametro sul raggiungimento delle condizioni di protezione del boiler. Inoltre, sono stati presi come parametri da esaminare, sia la durezza dell'acqua di alimentazione che la posizione dell'anodo di titanio. In particolare, per quanto riguarda la durezza sono stati impiegati tre tipi di acqua: una è l'acqua della rete idrica di Ancona che ha una durezza di 23 °F; le altre due sono state ottenute da quest'ultima rispettivamente dopo un trattamento di addolcimento fino a raggiungere la durezza di 11 °F e dopo un dosaggio di un opportuno sale di calcio, per raggiungere invece la durezza di 33 °F.

La protezione catodica è stata realizzata con l'anodo di titanio attivato in due diverse configurazioni (Fig. 2): la prima (anodo "basso" B) corrisponde a quella mostrata dallo schema di Fig. 1 da cui si capisce che esso è stato installato in prossimità del piatto porta-resistenze; la seconda prevedeva un anodo (anodo "alto" A) sempre di titanio attivato ma più lungo, installato nella stessa posizione di quello di Fig. 1 e caratterizzato da una porzione di superficie schermata con una guaina termo-restringente (tratto GT della Fig. 2), a partire dalla base, in modo che la superficie attiva (SA di Fig. 2) della parte superiore fosse la stessa di quella dell'anodo "basso". Entrambi gli anodi avevano un diametro di 2 mm ed una lunghezza di 9,5 cm quello "basso" e 35 cm quello "alto" (di cui naturalmente solo 9,5 cm non erano schermati).

Per tutte le configurazioni si è provveduto al monitoraggio in continuo dei potenziali e delle correnti. I valori di potenziale misurati con l'elettrodo di riferimento Ag/AgCl, nel caso del boiler chiuso, sono stati corretti e riferiti all'elettrodo SCE. Per le misure di corrente, invece, è stata inserita in serie a ciascun cavo di collegamento del porta-resistenze, del serbatoio e dell'anodo una resistenza da 1 ohm ai capi della quale è stata misurata la differenza di potenziale che è stata poi trasformata in un valore di corrente. In questo modo sono state misurate rispettivamente la corrente parziale che interessa il gruppo delle resistenze riscaldanti, la corrente parziale del serbatoio e la corrente totale erogata dall'anodo. Naturalmente, per eseguire queste misure, la flangia porta-resistenze era installata alla base del serbatoio interponendo tra loro una guarnizione elettricamente isolante.

L'acquisizione dei dati durante i monitoraggi è avvenuta utilizzando 2 strumentazioni diverse a seconda delle necessità:

- 1 unità di acquisizione multicanale Mod. 34970A, Agilent Technology, con un modulo multiplexer Mod. 34901A;
- 2 moduli amplificatori/multiplexer SCXI 1100 a 32 canali, National Instrument, di cui uno utilizzato per le misure delle correnti e l'altro per quelle dei potenziali.

I segnali provenienti dai moduli SCXI venivano letti mediante una scheda di acquisizione (DAQ) PCMCIA multifunzione I/O a 12 bit, inserita in un PC; mentre i dati provenienti dall'unità Agilent Technology venivano scaricati in un altro PC attraverso la porta RS-232.

Per valutare l'efficacia del sistema di protezione catodica a corrente impressa nelle varie condizioni riportate in Tab. 1, si è valutato il tempo necessario per portare tutte le parti metalliche del boiler al potenziale uguale o inferiore a -1,1 V vs SCE.

Tale valore è stato scelto perché sufficientemente al di sotto della condizione di immunità termodinamica [7] (-0,9 V [5])

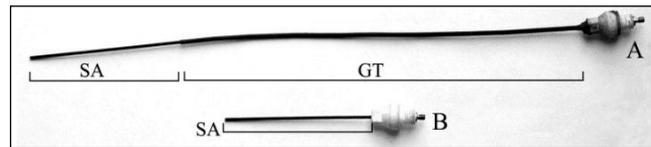


Fig. 2 – Comparazione dell'anodo "alto" (A) e dell'anodo "basso" (B) di titanio attivato. L'anodo "alto" ha la stessa superficie attiva (tratto SA) dell'anodo "basso" in quanto per gran parte della sua lunghezza è stato rivestito con guaina termo-restringente (tratto GT).

Fig. 2 – Comparison between the "high" (A) and the "low" (B) activated titanium anode. The "high" anode has the same active surface (segment SA) as the "low" anode because the majority of its length was coated with plastic heat-shrink sheathing (segment GT).

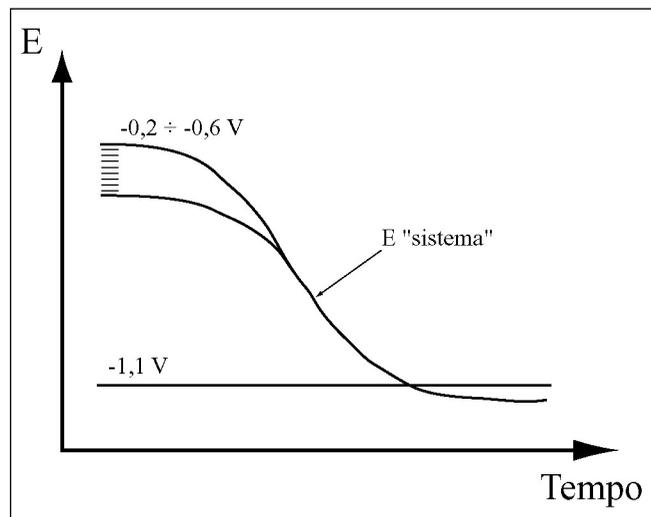


Fig. 3 – Andamento generale e schematico del potenziale del "sistema-boiler" nel corso di una prova cicli-vita. Con "sistema-boiler" si intende l'insieme formato dal serbatoio, dalle corazzette delle resistenze riscaldanti, dalla flangia e dalla guaina della sonda termostatica.

Fig. 3 – General and schematic trend of the "boiler-system" potential during the execution of a "life-cycles" test. "Boiler-system" means the assembly formed by the tank, the heating-element sheathings, the heating-elements holder and the thermostatic probe sheathing.

ed anche perché rappresenta il valore limite al di sotto del quale si ha un consistente sviluppo di idrogeno per elettrolisi dell'acqua [5]. Pertanto la corrente erogata dall'anodo deve essere tale da non determinare pericolose sovraprotezioni.

All'inizio di tutte le prove, il boiler si trovava a potenziali compresi tra -0,2 V e -0,6 V vs SCE come schematizzato in Fig. 3 e, a seconda delle condizioni di prova "cicli-vita", si portava in corrispondenza o al di sotto della linea di riferimento di -1,1 V. Minore era il tempo necessario per polarizzare il boiler a valori di potenziale prossimi a -1,1 V, più efficace era considerato il sistema di protezione catodica.

La prova veniva considerata conclusa quando il potenziale rimaneva pressoché stabile nell'intorno o al di sotto di -1,1 V come è mostrato nella parte a destra della Fig. 3.

## RISULTATI E DISCUSSIONE

Nelle Fig. 4-9 sono riportati i grafici relativi ai monitoraggi in continuo del potenziale e delle correnti parziali effettuati nel corso delle prime tre prove cicli-vita riportate in Tab. 1. Nel caso delle altre quattro prove, per brevità, è stato preso in considerazione solo il tempo necessario al raggiungimento del potenziale di -1,1 V (Tab. 2).

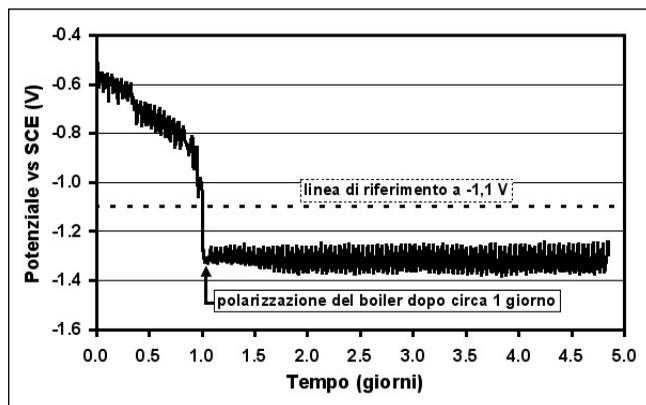


Fig. 4 – Monitoraggio del potenziale registrato nel corso della prova n. 1 (da Tab. 1: corrente erogata 6 mA; boiler “aperto”; Ti “basso”; acqua a 33 °F) in corrispondenza di un punto intermedio del serbatoio. Nel grafico sono riportati inoltre la linea di riferimento a -1,1 V vs SCE ed il tempo che è stato necessario per il raggiungimento del potenziale di protezione.

Fig. 4 – Potential monitoring during test number 1 (from Table 1: supplied current 6 mA; “opened” boiler; “low” Ti; water hardness 33 °F) in correspondence of an intermediate point of the tank. In the plot, the reference potential line at -1.1 V vs SCE and the time necessary to reach the protection potential are reported.

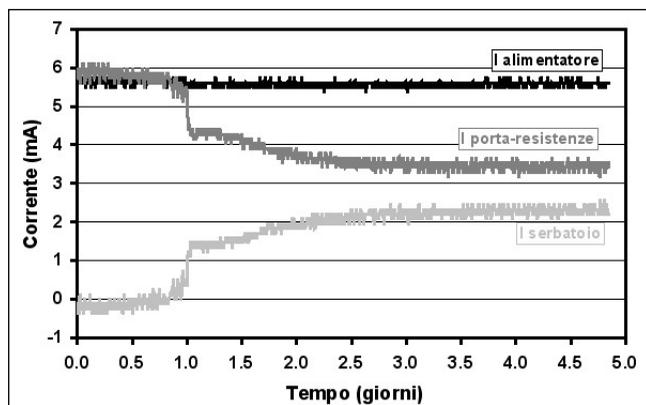


Fig. 5 – Monitoraggio delle correnti parziali e totale registrate nel corso della prova n. 1 (da Tab. 1: corrente erogata 6 mA; boiler “aperto”; Ti “basso”; acqua a 33 °F).

Fig. 5 – Partial and total currents monitoring during test number 1 (from Table 1: supplied current 6 mA; “opened” boiler; “low” Ti; water hardness 33 °F).

L’aspetto “seghettato” delle curve nelle Fig. 4-9 è strettamente legato ai cicli freddo-caldo che si succedono nel corso della prova cicli-vita.

In Fig. 4 è riportato l’andamento del potenziale registrato con il boiler aperto sottoposto alla prova cicli-vita (prova n. 1 di Tab. 1) impiegando un’acqua di alimentazione di durezza pari a 33 °F e 6 mA di corrente per la protezione catodica realizzata con l’anodo di titanio attivato “basso”. L’intero sistema si è polarizzato al di sotto del potenziale scelto come riferimento (linea tratteggiata in Fig. 4) in 1 giorno circa. Si nota inoltre che il potenziale si è attestato intorno a -1,3 V che corrisponde ad una certa sovrapprotezione da evitare per lo sviluppo di idrogeno che ne deriva. Una volta raggiunta la polarizzazione desiderata, la corrente di 6 mA è risultata troppo elevata per il mantenimento delle condizioni di protezione.

Alla variazione di potenziale mostrato in Fig. 4 corrisponde (Fig. 5) una diminuzione della corrente parziale relativa alle resistenze riscaldanti installate sulla flangia ed un contemporaneo aumento della corrente parziale che interessa invece il serbatoio smaltato. Questa evidenza sperimentale è imputabile al fatto che le corazzate delle resistenze riscaldanti si

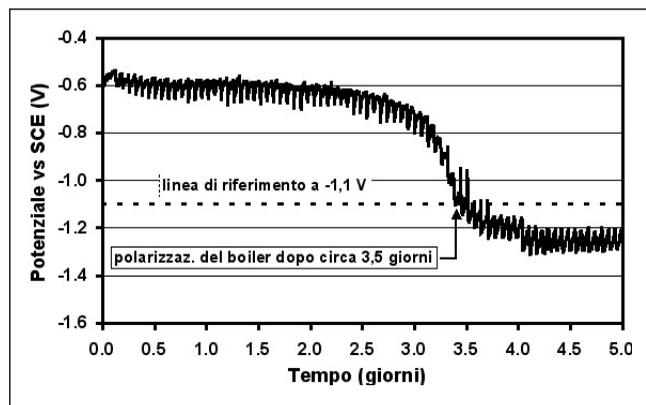


Fig. 6 – Monitoraggio del potenziale nel corso della prova n. 2 (da Tab. 1: corrente di alimentazione 6 mA; boiler “aperto”; Ti “basso”; acqua a 11 °F) in corrispondenza di un punto intermedio del serbatoio. Nel grafico sono riportati inoltre la linea di riferimento a -1,1 V vs SCE ed il tempo che è stato necessario per il raggiungimento del potenziale di protezione.

Fig. 6 – Potential monitoring during test number 2 (from Table 1: supplied current 6 mA; “opened” boiler; “low” Ti; water hardness 11 °F) in correspondence of an intermediate point of the tank. In the plot, the reference potential line at -1.1 V vs SCE and the time necessary to reach the protection potential are reported.

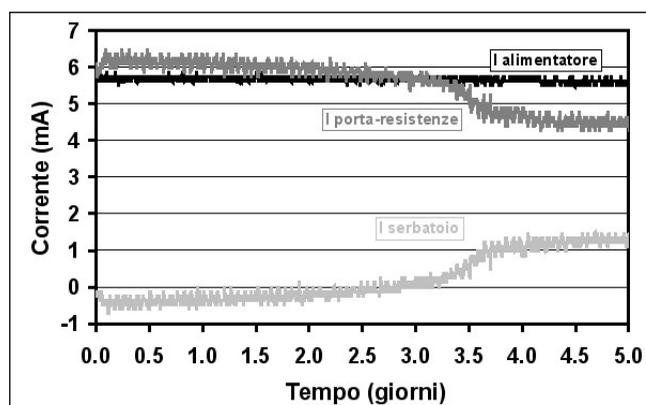


Fig. 7 – Monitoraggio delle correnti parziali e totale nel corso della prova n. 2 (da Tab. 1: corrente di alimentazione 6 mA; boiler “aperto”; Ti “basso”; acqua a 11 °F).

Fig. 7 – Partial and total currents monitoring during test number 2 (from Table 1: supplied current 6 mA; “opened” boiler; “low” Ti; water hardness 11 °F).

ricoprono di uno strato di calcare che, aumentando l’impedenza di superficie delle stesse, provoca una redistribuzione delle correnti.

È da notare inoltre, in Fig. 5, che la corrente totale erogata dall’anodo è uguale alla somma algebrica della corrente parziale del serbatoio e della corrente parziale della flangia porta-resistenze. In questo grafico tutte le correnti sono state rappresentate nel senso convenzionale, indipendentemente dal fatto che esse erano catodiche o anodiche.

Alla luce della redistribuzione delle correnti imputabile alla schermatura delle corazzate, è evidente che un’acqua di alimentazione più incrostante può determinare una più rapida precipitazione di depositi di calcare sugli elementi riscaldanti. Infatti, eseguendo una prova (la n. 2 di Tab. 1) con un boiler del tutto analogo a quello impiegato per la prova precedente, ma utilizzando un’acqua di alimentazione meno dura (11 °F), per la stessa polarizzazione è stato necessario un tempo più lungo (Fig. 6): 3,5 giorni contro 1 giorno riscontrato con la prova n. 1. Inoltre, una volta che la polarizzazione al di sotto di -1,1 V è avvenuta (lato destro della Fig. 6), le parti metalliche del boiler si attestano ad un potenziale prossimo a -1,2 V portando così l’intero sistema in

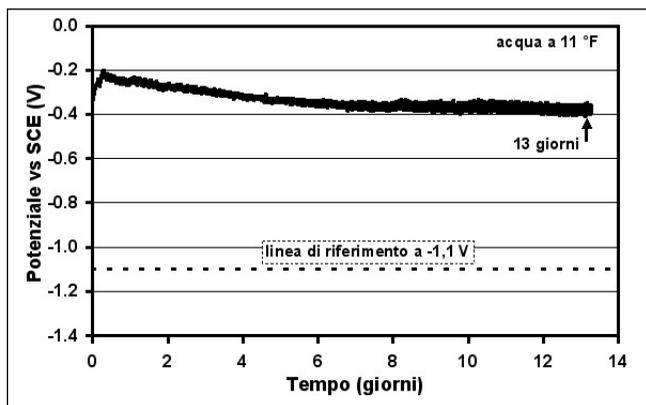


Fig. 8 – Monitoraggio del potenziale nel corso della prova n. 3 (da Tab. 1: corrente di alimentazione 6 mA; boiler “chiuso”; Ti “basso”; acqua a 11 °F) in corrispondenza del punto intermedio del serbatoio. Nel grafico sono riportati inoltre la linea di riferimento a -1,1 V vs SCE ed il tempo in corrispondenza del quale la prova è stata interrotta (13 giorni).

Fig. 8 – Potential monitoring during test number 3 (from Table 1: supplied current 6 mA; “closed” boiler; “low” Ti; water hardness 11 °F) in correspondence of an intermediate point of the tank. In the plot, the reference potential line at -1.1 V vs SCE and the time corresponding to the interruption of the test (13 days) are reported.

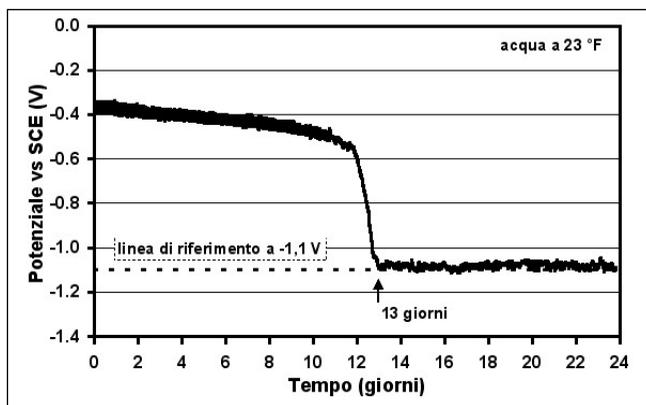


Fig. 9 – Monitoraggio del potenziale nel corso della prova n. 3 (da Tab. 1 – prosecuzione della prova a cui si riferisce il grafico di Fig. 8: corrente di alimentazione 6 mA; boiler “chiuso”; Ti “basso”; acqua a 23 °F) in corrispondenza del punto intermedio del serbatoio. Nel grafico sono riportati inoltre la linea di riferimento a -1,1 V vs SCE ed il tempo che è stato necessario per il raggiungimento del potenziale di protezione.

Fig. 9 – Potential monitoring during test number 3 (from Table 1 – continuation of the test corresponding to plot of Fig. 8: supplied current 6 mA; “closed” boiler; “low” Ti; water hardness 23 °F) in correspondence of an intermediate point of the tank. In the plot, the reference potential line at -1.1 V vs SCE and the time necessary to reach the protection potential are reported.

condizioni di sovrapprotezione meno spinte rispetto a quelle considerate nel caso precedente.

Per quanto riguarda le correnti parziali infine, dall’osservazione della Fig. 7 si possono fare considerazioni del tutto analoghe a quelle già fatte per la Fig. 5. In particolare, in Fig. 7 si possono notare le variazioni di corrente in corrispondenza dello stesso tempo, dall’inizio della prova, per il quale è avvenuto l’abbassamento del potenziale evidenziato in Fig. 6.

Nella prova n. 3, per la quale è stata usata, all’inizio, l’acqua di alimentazione addolcita (11 °F) ed il boiler “chiuso”, ovvero nella versione con cui viene commercializzato, si è notata la difficoltà di tutto il sistema a portarsi a potenziali al di sotto di -1,1 V (Fig. 8). Infatti, dopo 13 giorni circa di prova cicli-vita, il potenziale si è abbassato solo di 0,2 V, rimanendo pressoché costante a circa -0,4 V. Successivamente la prova è proseguita escludendo dal circuito di alimentazione dell’acqua l’addolcitore in modo che nel boiler entrasse direttamente l’acqua della rete idrica di Ancona che ha una durezza di 23 °F. Il monitoraggio del potenziale dopo questa modifica è riportato in Fig. 9; la polarizzazione a -1,1 V è avvenuta dopo altri 13 giorni di prova, per cui si è assunto che per questa prova sono stati necessari un totale di 26 giorni al fine di portare il sistema in condizioni di protezione, nonostante questo intervallo di tempo non sia appropriato per valutare l’efficacia del sistema di protezione date le modalità sperimentali adottate.

Sebbene l’utilizzo di un boiler aperto sulla sommità agevoli le misure che possono essere fatte al suo interno, esso non permette di dare delle chiare indicazioni sul reale comportamento in servizio del boiler, che nel suo comune impiego è chiuso. Dal confronto dei risultati ottenuti dalla prova n. 2 e dalla prova n. 3 (Tab. 2) si è potuto constatare che a parità di acqua di alimentazione (a 11 °F) e con l’anodo nella stessa posizione (Ti “basso”), con il boiler chiuso è necessario molto più tempo ed anche l’ausilio di un’acqua di alimentazione più dura per andare in condizioni di protezione. Questa differenza può essere spiegata con le reazioni che prendono parte all’equilibrio carbonico: la decomposizione dei bicarbonati in ioni carbonato e anidride carbonica viene depressa a causa della pressione più elevata del boiler chiuso; da ciò ne segue un più lento processo di incrostazione degli elementi riscaldanti con conseguente ritardo nella redistribuzione delle correnti parziali.

L’efficacia del sistema di protezione tuttavia risente anche della posizione dell’anodo all’interno del boiler, come dimostra il confronto dei risultati della polarizzazione ricavati dalla prova n. 3 con quelli della prova n. 5 (Tab. 2): con il boiler chiuso e con l’acqua di alimentazione addolcita a 11 °F, è bastato l’impiego dell’elettrodo di Ti “alto” per rendere più rapida la polarizzazione dell’intero sistema che si è portato a potenziali prossimi a -1,1 V in 14 giorni senza dover incrementare la durezza dell’acqua di alimentazione. L’anodo in

Tabella 2 – Condizioni sperimentali essenziali delle prove cicli-vita eseguite e risultati del tempo che è stato necessario per la polarizzazione del boiler al di sotto di -1,1 V.

Table 2 – Basic experimental conditions of the executed life-cycle tests and results of the time necessary for the boiler polarization under -1.1 V.

Prova n.	Corrente di protezione (mA)	Serbatoio aperto (A) o chiuso (C)	Config. anodo Ti (“alto”/“basso”)	Durezza acqua (° F)	Tempo necessario per la polarizzazione a 1,1 V (giorni)
1	6	A	“basso”	33	1,0
2	6	A	“basso”	11	3,5
3	6	C	“basso”	11 e 23 (*)	26
4	6	A	“alto”	11	3,8
5	6	C	“alto”	11	14,0
6	15	C	“alto”	11	3,0
7	6	C	“alto”	23	2,1

(\*) dopo 13 giorni di sperimentazione, la durezza è stata aumentata a 23 °F.

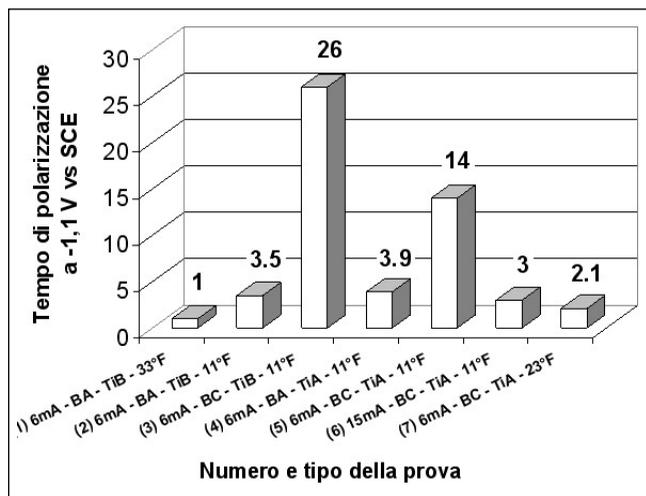


Fig. 10 – Istogramma riassuntivo del tempo che è stato necessario per la polarizzazione del boiler a potenziali minori di -1,1 V, in funzione delle varie condizioni sperimentali. La chiave di lettura delle sigle poste nell'asse delle ascisse è la seguente: tra parentesi tonde è indicato il numero della prova riportato in Tab. 1 ed in Tab. 2; 6 o 15 mA è la corrente di protezione; “BA” e “BC” indicano rispettivamente il boiler “aperto” e “chiuso”; “TiB” e “TiA” indicano rispettivamente l’anodo di Ti attivato in posizione “bassa” e “alta”; il numero espresso in °F indica la durezza dell’acqua di alimentazione utilizzata nella prova.

Fig. 10 – Histogram summarizing the time necessary for the boiler polarization at potential values under -1.1 V, as a function of the different experimental conditions. The legend of the labels on the x-axis is the following: the test number reported in Table 1 and in Table 2 is in round brackets; 6 or 15 mA is the protection current; “BA” and “BC” indicate the “opened” and the “closed” boiler, respectively; “TiB” and “TiA” indicate the activated Ti anode in the “low” and “high” position, respectively; the number given in °F indicates the hardness of the supplying water used during the test.

posizione più alta, quasi al centro del serbatoio, probabilmente determina una migliore omogeneità del campo elettrico, distribuendo le correnti in modo da interessare meno gli elementi riscaldanti e più le pareti del serbatoio con il risultato di una polarizzazione del sistema in tempi più brevi.

Tuttavia, quando la formazione di incrostazione di calcare è favorita, come succede nel caso di caldaie aperte (prova n. 2 e 4), la posizione bassa o alta dell’anodo è risultata influente dal momento che i tempi per il raggiungimento del potenziale di protezione sono risultati praticamente uguali (Tab. 2).

Anche dal confronto delle condizioni della prova n. 4 con quelle della n. 5, così come dall’analisi dei risultati della prova n. 7, si può confermare che chi gioca il ruolo importante nel raggiungimento veloce della protezione è la formazione di calcare sulle superfici riscaldanti; ne consegue che l’esecuzione della sperimentazione con boiler aperti, sebbene agevoli la conduzione degli esperimenti, fornisce delle indicazioni significativamente diverse da quelle ottenute con boiler chiusi, che rappresentano invece una condizione di reale utilizzo.

Con acque a bassa durezza (come ad esempio quella a 11 °F), e in boiler chiusi con capacità di 100 litri, per fare in modo che le condizioni di protezione si raggiungano in tempi relativamente brevi, oltre alla posizione “alta” dell’anodo di titanio rispetto alla flangia porta-resistenze può essere necessaria una corrente di alimentazione più alta rispetto ai 6 mA. Infatti, passando da 6 mA (prova n. 5) a 15 mA (prova n. 6) si possono raggiungere condizioni di protezione in tempi realmente più bassi: 3 giorni contro 14 giorni. È bene comunque precisare che tanto più la corrente di alimentazione è elevata tanto più basso sarà il potenziale di protezione

che sarà raggiunto dal sistema con conseguente rischio di sovraprotezione e pericoloso sviluppo di idrogeno. Nel caso specifico, il valore finale del potenziale nella prova n. 6 è stato di -1,3 V, mentre nella prova n. 5, dove la corrente di alimentazione era di 6 mA, a parità di altre condizioni, il potenziale ha raggiunto il valore di -1,1 V. In simili circostanze, una volta raggiunta la condizione di protezione, deve essere studiato un sistema per l’abbassamento della corrente di alimentazione e gestire in modo intelligente il sistema di protezione catodica.

L’istogramma di Fig. 10 mostra una sintesi grafica dei risultati ottenuti in questo lavoro. In esso viene rappresentato il tempo necessario per raggiungere il potenziale di protezione in funzione dei vari parametri che sono stati variati da una prova all’altra.

Dalla Fig. 10 si può concludere che la protezione catodica a corrente impressa di un boiler chiuso, come viene realmente usato, è tanto più efficace quanto più l’anodo si allontana dalla flangia porta-resistenze, quanto più alta è la corrente di alimentazione e quanto più elevata è la durezza dell’acqua.

### CONCLUSIONI

In questo lavoro di ricerca è stato affrontato lo studio della protezione catodica a corrente impressa, eseguita tramite un anodo di titanio attivato, all’interno di scaldacqua elettrici, in funzione della posizione dell’anodo, della corrente da esso erogata e della durezza dell’acqua. L’indagine è stata effettuata operando in diverse condizioni sperimentali e l’efficacia del sistema di protezione è stata valutata rilevando, dall’inizio del test, il tempo necessario affinché il potenziale dell’intero sistema si portasse al valore di riferimento di -1,1 V. I risultati ottenuti hanno evidenziato che:

- con acque aventi una durezza più elevata, la protezione catodica polarizza il boiler al potenziale di riferimento di -1,1 V in tempi più brevi rispetto a quanto determinano con acque addolcite;
- per questo tipo di sperimentazione sarebbe bene utilizzare sempre un boiler chiuso, come quelli realmente impiegati in servizio, perché con un boiler aperto (operante a pressione atmosferica) sono state ottenute indicazioni che si discostano molto da quelle ottenute con i primi;
- a parità di superficie attiva, se l’anodo di titanio attivato viene posto sufficientemente al di sopra della flangia porta-resistenze, la polarizzazione di tutte le parti metalliche risulta più rapida;
- l’utilizzo di una corrente più elevata porta lo scaldacqua in condizioni di protezione più velocemente, anche con acque di durezza relativamente bassa.

Sulla base dell’ultima affermazione, va detto che l’impiego di una corrente di protezione più alta mostra indubbiamente il vantaggio di essere efficace con qualsiasi tipo di acqua di alimentazione, tuttavia l’ottimizzazione del sistema richiede un’autoregolazione della corrente erogata per non far scendere il potenziale di protezione a valori in cui si può sviluppare idrogeno.

### RIFERIMENTI BIBLIOGRAFICI

- 1) T. BELLEZZE, R. FRATESI, M. MALAVOLTA e N. RUFFINI, Atti della 5a ed. delle Giornate Nazionali sulla “CORROSIONE e PROTEZIONE”, Bergamo (2002), a cura dell’Associazione Italiana di Metallurgia, p. 125.
- 2) T. BELLEZZE, G. ROVENTI e R. FRATESI, *Electrochimica Acta* 49 (2004) p. 3005.
- 3) T. BELLEZZE, R. FRATESI e A. MANCINI, Atti del 7°

- Congresso Nazionale AIMAT, Ancona (2004), a cura della segreteria scientifica, CD ROM.
- 4) W. VON BAECKMANN, W. SCHWENK e W. PRINZ (Editors), Handbook of Cathodic Corrosion Protection, Theory and Practise of Electrochemical Protection Process, 3rd edition, Gulf Publishing Company, Houston (1997).
  - 5) L. LAZZARI e P. PEDEFERRI, Protezione Catodica, McGraw-Hill, Milano (2000).
  - 6) H. RICKERT e G. HOLZÄPFEL, Water Tank Having Electric Heating Element and Cathodic Corrosion Protection, US patent n. 4255647, 10 marzo 1981.
  - 7) M. POURBAIX, Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions, Pergamon Press, Oxford (1966).

A B S T R A C T

**SERVICE PARAMETERS AND CONFIGURATION  
OF A CATHODIC PROTECTION SYSTEM  
USING IMPRESSED CURRENT TECHNIQUE  
INSIDE DOMESTIC BOILERS**

**Key words: steel, corrosion,  
electrochemistry, coatings**

*The necessity for highly durable electric boilers used for domestic purposes implies the study of cathodic protection systems with higher efficiency against corrosion phenomena, responsible for the failure of both the steel tank for the accumulation of hot water, internally coated with a vitreous enamel, and of the heating-elements sheathing made of stainless alloys. Among the different methods used for the corrosion protection of these metallic materials, other than the possible superficial treatments, there is the possibility to apply a cathodic protection. In the case of domestic boilers, this type of protection can be performed both by sacrificial anodes and by an impressed current technique.*

*In this work, a cathodic protection system, using an impressed current supplied with an activated titanium anode, commonly used inside domestic boilers, was studied (Fig. 1). In more detail, the efficiency of the cathodic protection was examined as a function of the anode "low" (B) and "high" (A) position, of the current supplied by itself and of the water hardness (Tab. 1). With this aim, different workstations were installed in order to monitor the potential and partial current values corresponding to the several metallic parts which make up the boilers submitted to an accelerated "life-cycles" test, where the service pressure was higher than the atmospheric pressure ("closed" boilers, "C" Tab. 1) and therefore the same as that present in common domestic applications (3 ÷ 4 bar). In some cases, a given number of tests*

*were executed with "opened" boilers ("A" Tab. 1) on the top, operating at atmospheric pressure; as a consequence, the potential measurements inside these last boilers were performed by immersion of a long-stemmed saturated calomel reference electrode. Instead, in the case of common "closed" boilers the potential measurements were performed by an Ag\AgCl reference electrode installed in the water tank walls (Fig. 1).*

*All the boilers used in this investigation were submitted to an accelerated "life-cycles" test which consisted in cyclic hot water withdrawal when the temperature value set in the thermostat was reached, thanks to the opening of an electromagnetic valve suitably connected with the electric power supply of the heating-element used. Subsequently, with replacement of water in the tank with new cold water, the thermostatic probe reached a minimum temperature which caused the reactivation of the heating-element in parallel with the electromagnetic valve closure thus determining the onset of a new heating cycle. With all these steps, the test continued with a series of subsequent "hot-cold" cycles.*

*From this investigation, the cathodic protection was effective for the different metallic parts of the boiler within a few days from the beginning of the test. This efficiency is higher with increasing water hardness, with the titanium anode farther from the heating-elements base and when the current of the cathodic protection system is highest (Table 2 and Fig. 10). Furthermore, if this experimentation is performed with "opened" boilers, the data obtained from the tests are not suitable for studying their behaviour during their real service life, where "closed" boilers are normally used. In fact, where some experimental conditions resulted critical for the cathodic protection of the "closed" boilers, these same conditions gave no problems for the cathodic protection of the "opened" boilers.*