

Sonde di potenziale per applicazioni in protezione catodica: accuratezza della misura del potenziale IR-free

A. Brenna, S. Beretta, M. Ormellese

Le sonde di potenziale sono sensori costituiti da un elettrodo di riferimento e da una piastrina metallica prossima all'elettrodo, utilizzati per la misura del potenziale di protezione di strutture metalliche interrate in protezione catodica. Consentono la lettura del potenziale depurato dal contributo di caduta ohmica, detto potenziale IR-free, parametro utile per valutare l'efficacia di un impianto di protezione catodica. Scopo di questo lavoro è confrontare l'accuratezza della misura del potenziale di tre sonde commerciali, che si differenziano per geometria, estensione del setto poroso e posizione del coupon metallico. Sono state eseguite misure di stabilità del potenziale dell'elettrodo di riferimento in presenza di protezione catodica e misure per valutare la capacità di compensare la caduta ohmica. I risultati mostrano che non tutte le tre sonde sono in grado di misurare efficacemente il potenziale IR-free, in quanto la misura contiene un contributo di caduta ohmica, maggiore per valori di polarizzazione catodica più negativi.

PAROLE CHIAVE: PROTEZIONE CATODICA, MONITORAGGIO, SONDA DI POTENZIALE, CADUTA OHMICA.

INTRODUZIONE

La protezione catodica (PC) è una tecnica elettrochimica di prevenzione della corrosione, che si attua facendo circolare una corrente continua fra un elettrodo (anodo) posto nell'ambiente e la struttura da proteggere (catodo): tale corrente provoca l'abbassamento del potenziale del materiale metallico e riduce la velocità di corrosione, fino al suo arresto [1]. Se si considerano strutture interrate, tubazioni o serbatoi, la norma ISO 15589-1 [2] illustra i principi di progettazione, installazione, collaudo e gestione dei sistemi di PC. Nella sezione dedicata alla gestione degli impianti, la norma indica due approcci per valutare l'efficacia della PC:

- valutazione generale (o general assessment): un impianto è funzionante su il potenziale ON della struttura è minore del potenziale di libera corrosione;
- valutazione dettagliata e completa (detailed and comprehensive assessment): la PC è efficace se il poten-

A. Brenna, S. Beretta, M. Ormellese

Politecnico di Milano, Dipartimento di Chimica, Materiali e Ingegneria
Chimica "G. Natta", Milano, Italy.

ziale depurato dalle cadute ohmiche (detto potenziale IR-free, $E_{IR-free}$) è minore del potenziale di protezione, quest'ultimo legato al tipo di metallo e alle caratteristiche del terreno. Per l'acciaio al carbonio in terreno aerato il potenziale di protezione è -0.85 V CSE (CSE: elettrodo rame/solfato di rame saturo, $Cu/CuSO_{4,sat}$, +0,318V rispetto all'elettrodo a idrogeno).

Una delle possibili modalità di misura del potenziale IR-free è rappresentata dall'utilizzo di sonde di potenziale [3], ossia sensori costituiti da un provino metallico (o coupon) collegato alla struttura in PC e da un elettrodo di riferimento posto nelle sue immediate vicinanze. Oggigiorno sono disponibili in commercio sensori con una o più piastrine di acciaio al carbonio di dimensione compresa tra 1 e 10 cm², fissate in prossimità di un elettrodo di riferimento CSE inserito in un contenitore di plastica. Un setto in materiale ceramico poroso garantisce la continuità elettrolitica tra l'elettrodo interno e il terreno esterno. Tale dispositivo consente, almeno in linea teorica, di annullare le cadute ohmiche principalmente per due motivi: l'elettrodo di riferimento è posto in vicinanza del provino di cui si vuole misurare il potenziale; la presenza dell'involucro di plastica consente di isolare elettricamente l'elettrolita interno dove è alloggiato l'elettrodo di riferimento, eliminando pertanto

le cadute ohmiche associate alla circolazione di corrente nel terreno.

I dispositivi disponibili sul mercato si differenziano tra loro per la dimensione della piastrina metallica, la distanza piastrina-setto poroso e la posizione e grandezza del setto poroso. Pertanto, si potrebbe ipotizzare che, a parità di campo elettrico indotto dalla PC, l'eliminazione del contributo di caduta ohmica sia legato alla differente geometria della sonda. In questo lavoro sono state confrontate alcune configurazioni di sonde di potenziale commerciali, mediante valutazione del contributo di caduta ohmica residua misurata dalla sonda stessa.

MATERIALI E METODI

Sono state considerate tre configurazioni di sonda di potenziale, schematizzate in Tabella 1 (in verde il contenitore di plastica, in grigio il setto poroso ceramico, in nero le piastrine metalliche): la sonda A ha un setto poroso di superficie minore di 70 cm² e una distanza piastrina-setto poroso contenuta. La sonda B ha il setto poroso di estensione maggiore e una distanza elettrodo-piastrine di circa 4 cm. La sonda C ha un setto poroso di estensione intermedia ma una distanza piastrina-setto pari a 15 cm. In tutte le sonde l'elettrodo di riferimento interno è a base di rame/solfato di rame.

Tab.1 - Sonde di potenziale studiate – Tested potential probes

SONDA	PIASTRINA METALLICA		Estensione setto poroso (cm ²)	Distanza piastrina-setto (cm)	SCHEMA SONDA
	Numero	Estensione (cm ²)			
A	2	1-10	50-70	< 2 cm	
B	3	2.5-2.5-5	100-200	4 cm	
C	1	10	80-140	15 cm	

Ogni sonda è stata sottoposta a due serie di prove: verifica della stabilità dell'elettrodo di riferimento, valutazione della caduta ohmica residua.

La stabilità dell'elettrodo interno di ciascuna sonda di potenziale è stata valutata mediante misura del potenziale dell'elettrodo di riferimento CSE rispetto ad un elettrodo

master in argento-argento cloruro (AAC: $Ag/AgCl/KCl_{sat}$, +0,2 V rispetto l'elettrodo a idrogeno) (Fig. 1). La misura è stata effettuata in tre condizioni: 1) elettrodo di riferimento CSE in immersione senza collegamenti (cioè scollegato a qualsiasi coupon o altro elettrodo); 2) elettrodo di riferimento CSE collegato ad un anodo di zinco, interponendo

una resistenza elettrica di 10 M Ω che simuli l'impedenza di ingresso di un voltmetro; 3) elettrodo di riferimento CSE collegato ad un anodo di magnesio, interponendo una resistenza elettrica di 10 M Ω che simuli l'impedenza di ingresso di un voltmetro. Gli anodi di zinco e magnesio sono stati collegati dopo 1,5 e 2,5 giorni di immersione: hanno lo scopo di simulare una struttura metallica in PC ad un potenziale costante di circa -1,0 V CSE e -1,5 V CSE, rispettivamente. Tali misure consentono di valutare se l'elettrodo interno alla sonda si polarizza in presenza di protezione catodica in condizioni di monitoraggio permanente. Le prove sono state eseguite in una vasca contenente una soluzione con resistività 50 $\Omega \cdot m$. La durata delle prove è di cinque giorni. Le misure di potenziale sono state eseguite due volte al giorno. La valutazione della caduta ohmica residua consente di verificare l'effettiva capacità delle sonde di misurare il potenziale IR-free. Le prove sono state eseguite in una vasca

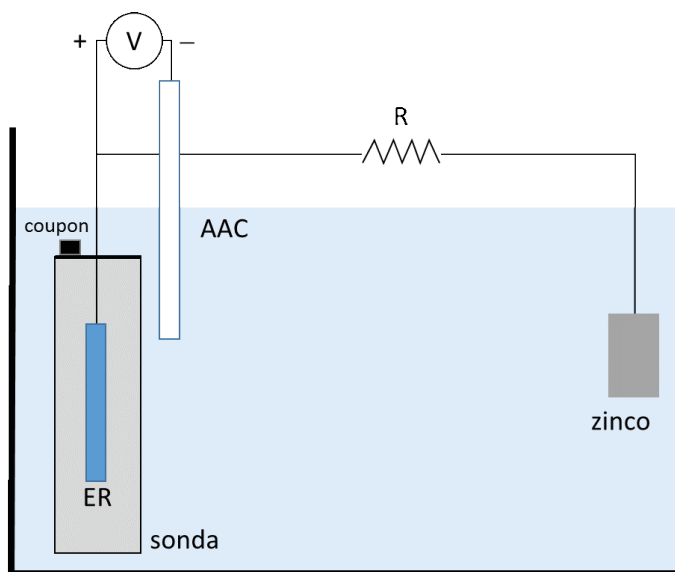


Fig.1 - Cella di prova per la verifica della stabilità dell'elettrodo di riferimento – Test cell for checking reference electrode stability.

RISULTATI E DISCUSSIONE

In Fig. 3 sono riportate le misure di potenziale effettuate sulle tre sonde nei 5 giorni di prova in accordo con la procedura descritta: le linee verticali indicano il momento in cui l'anodo di zinco e di magnesio sono stati collegati all'elettrodo. La linea tratteggiata rappresenta la differenza teorica di potenziale tra un elettrodo CSE e un elettrodo AAC, pari a +118 mV. La sonda C mostra oscillazioni di pochi mV rispet-

to al valore teorico, pertanto è la più stabile. Le altre due sonde inizialmente hanno un valore che si discosta di circa 30 mV, anche se tale differenza si riduce a meno di 20mV. La presenza di un anodo galvanico non induce alcun effetto di polarizzazione dell'elettrodo. Si ritiene pertanto che gli elettrodi di riferimento di tutte le sonde testate siano stabili e accettabili, poiché una variazione nell'intervallo $\pm 30mV$ si può ritenere trascurabile.

La procedura di prova è la seguente (Fig. 2):

- Immersione della sonda e applicazione della PC a corrente impressa in controllo di potenziale. Il coupon è stato polarizzato impostando i seguenti valori di potenziale: -0,7 / -0,8 / -0,9 / -1,1 / -1,3 V AAC. Questa misura, convertita in V vs CSE, corrisponde al potenziale IR-free in quanto l'elettrodo di riferimento esterno è stato posto a una distanza di pochi millimetri (max. 5 mm) dalla superficie del coupon (potenziale V_1 in Fig. 2),
- Misura del potenziale del coupon rispetto all'elettrodo di riferimento CSE interno (V_2);
- La differenza tra il potenziale applicato (V_1) e quello misurato (V_2) fornisce la caduta ohmica residua.

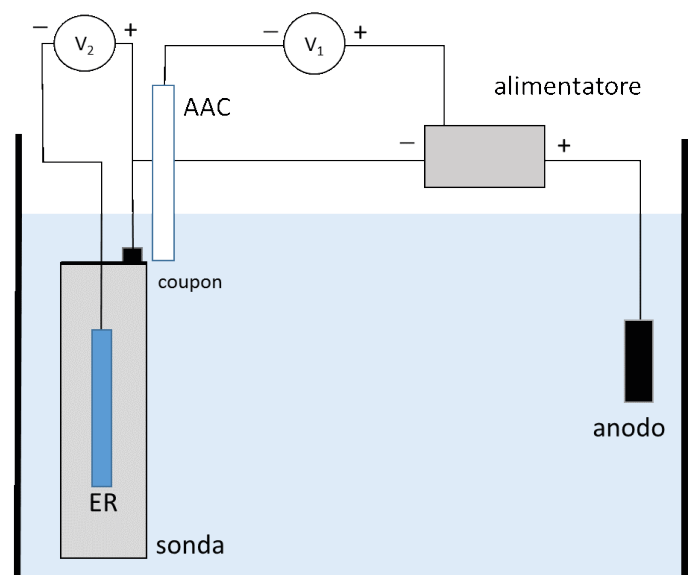


Fig.2 - Cella di prova per la misura della caduta ohmica residua - Test cell for measuring the residual ohmic drop.

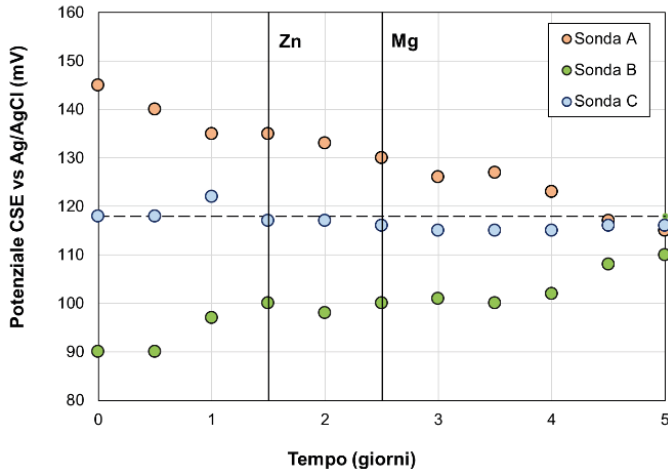


Fig.3 - Misure di stabilità del potenziale – Measurement of potential stability.

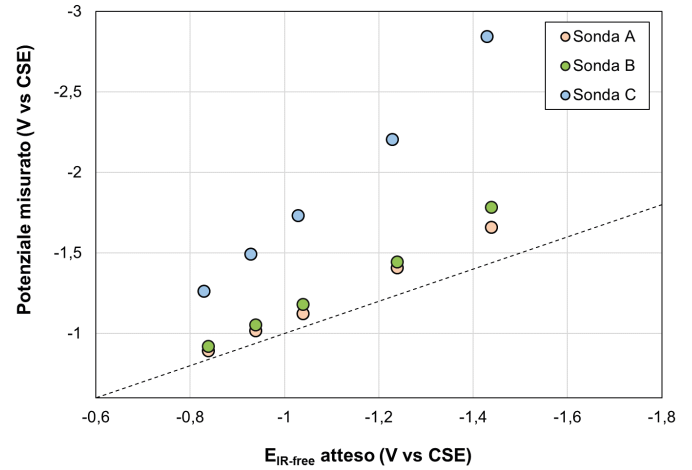



Fig.4 - Confronto tra la misura di potenziale eseguita con sonda e il valore di potenziale IR-free atteso – Comparison between the measured potential performed with the probe and the expected IR-free potential.

In Fig. 4 si confronta la misura di potenziale eseguita con l'elettrodo interno CSE della sonda (misura V_2 in Fig. 2) dopo applicazione della PC sul coupon metallico, con la misura di potenziale attesa, ossia il valore di potenziale applicato con un elettrodo esterno in argento cloruro ($V_1 = E_{IR-free}$ in Fig. 2) opportunamente convertita rispetto all'elettrodo CSE. Minore è la differenza tra questi due valori, migliore è la capacità di una sonda di ridurre o eliminare il contributo di caduta ohmica. La linea tratteggiata indica la condizione ottimale, ossia le due misure si eguagliano e pertanto la caduta ohmica è completamente annullata. Si osserva che sia la sonda A che la sonda B hanno un minimo scostamento dall'andamento ideale, per potenziali inferiori a $-1,2$ V CSE; la caduta ohmica residua sale a circa 200 mV per valori di potenziale più negativi. La sonda C, quella con la maggior

distanza coupon-setto poroso, mostra ad ogni livello di potenziale una caduta ohmica superiore a 400 mV, pertanto non è in grado di depurare correttamente il contributo di caduta ohmica. I valori di caduta ohmica sono riassunti in Tabella 2. Minore è il potenziale maggiore sarà la caduta ohmica, soprattutto in condizioni di sovra-protezione catodica ($E < -1,2$ V CSE), quando alla riduzione di ossigeno si somma la reazione catodica di sviluppo di idrogeno. È possibile pertanto concludere che non tutte le sonde disponibili in commercio sono in grado di eliminare in modo efficace il contributo di caduta ohmica, così come dichiarato sulla scheda tecnica. L'errore è tanto maggiore quanto maggiore è la distanza piastrina-setto poroso, come nel caso della sonda C.

Tab.2 - Caduta ohmica residua – Residual ohmic drop

SONDA		$-0,85 V_{CSE}$	$-0,95 V_{CSE}$	$-1,05 V_{CSE}$	$-1,25 V_{CSE}$	$-1,45 V_{CSE}$
A		0,05	0,07	0,08	0,16	0,22
B		0,08	0,11	0,14	0,20	0,34
C		0,43	0,56	0,70	0,97	1,41

CONCLUSIONI

Sono state eseguite prove di laboratorio su tre sonde di potenziale commerciali che si differenziano per forma, numero ed estensione dei coupon metallici, grandezza del setto poroso e distanza setto-piastrina. Dai risultati emerge che l'elettrodo di riferimento delle sonde è stabile, anche se non tutte le sonde sono in grado di misurare efficacemente il potenziale IR-free, in quanto la misura contiene comunque un contributo di caduta ohmica. In particolare, maggiore è la distanza tra piastrina ed elettrodo di riferimento, maggiore è il contributo di caduta ohmica non depurato. Nel caso peggiore è stato rilevato un contributo di

caduta ohmica di anche 400 mV, soprattutto in presenza di valori molto negativi del potenziale di protezione, associati quindi ad elevate correnti catodiche.

Al fine di completare lo studio sull'affidabilità di queste sonde, saranno eseguite in futuro delle misure in presenza di interferenza elettrica. L'obiettivo finale è quello di mettere a punto un protocollo di prova utile per certificare il funzionamento di una sonda di potenziale.

RINGRAZIAMENTI

Questo lavoro è stato finanziato da APCE, Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche.

BIBLIOGRAFIA

- [1] L. Lazzari, P. Pedferri, M. Ormellese, Protezione Catodica, PoliPrint, 2006.
- [2] ISO 15589-1, Petroleum, petrochemical and natural gas industries — Cathodic protection of pipeline systems — Part 1: On-land pipelines.
- [3] UNI EN 13509, Tecniche di misurazione per la protezione catodica.

Potential probes for applications in cathodic protection: accuracy of the measurement of the IR-free potential

Potential probes are sensors consisting of a reference electrode and a metal plate close to the electrode used for measuring the protection potential of underground metal structures in cathodic protection. They allow the reading of the potential purified from the contribution of ohmic drop, the so-called IR-free potential, a useful parameter for assessing the effectiveness of a cathodic protection system. Aim of this work is to compare the accuracy of the potential measurements of three commercial probes, which differ in geometry, extension of the porous septum and position of the metal coupon. Measurements of reference electrode potential stability in the presence of cathodic protection and ability of the probes to compensate the ohmic drop were performed. The results show that not all three probes are able to effectively measure the IR-free potential, as the measurement contains an ohmic drop contribution, greater for more negative cathodic polarization values.

KEYWORDS: CATHODIC PROTECTION, MONITORING, POTENTIAL PROBE, OHMIC DROP.