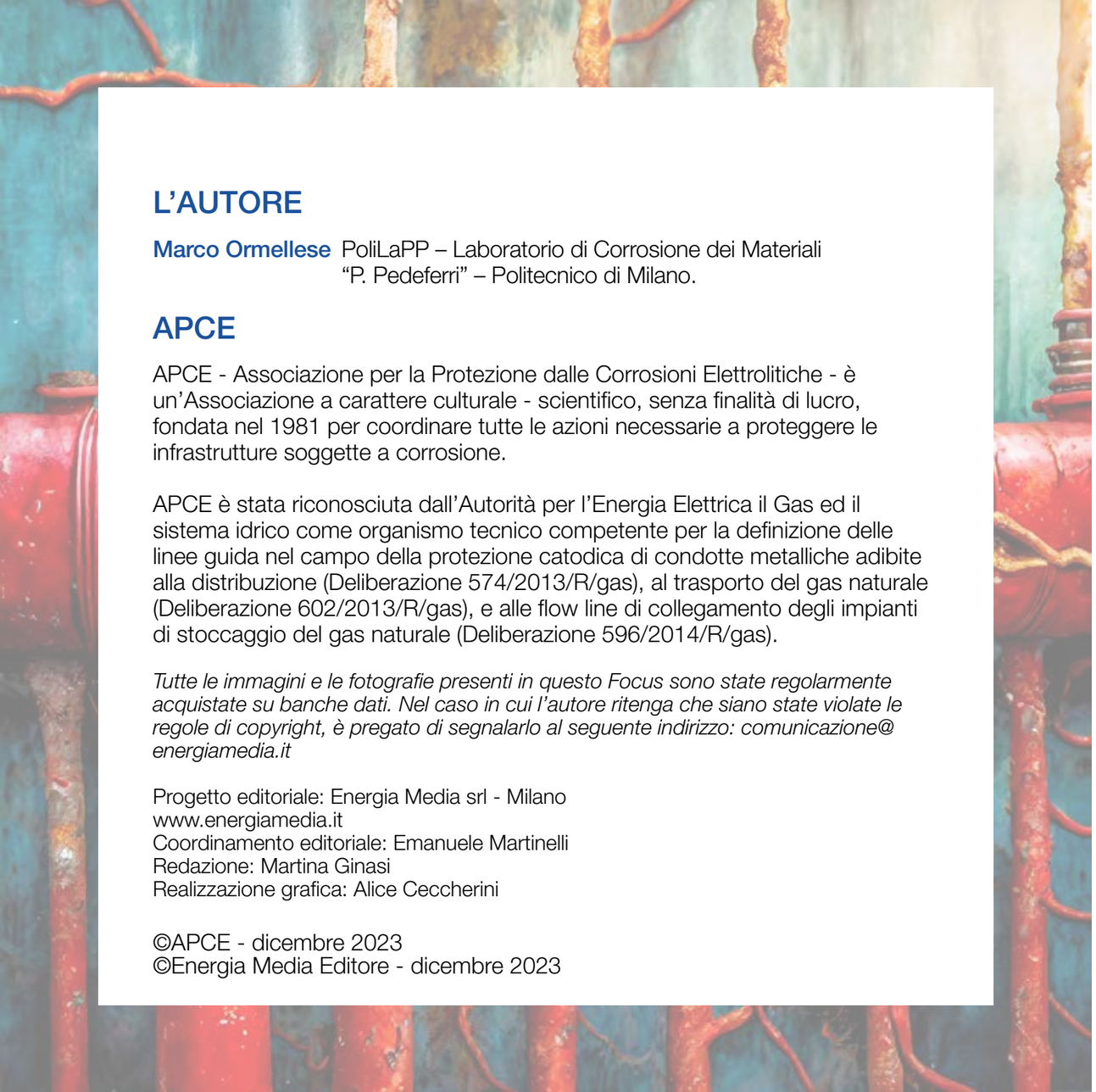
APCE e gli impegni nella ricerca con gli Atenei

Prof. Marco Ormellese



L'AUTORE

Marco Ormellese PoliLaPP – Laboratorio di Corrosione dei Materiali
"P. Pedeferri" – Politecnico di Milano.

APCE

APCE - Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche - è un'Associazione a carattere culturale - scientifico, senza finalità di lucro, fondata nel 1981 per coordinare tutte le azioni necessarie a proteggere le infrastrutture soggette a corrosione.

APCE è stata riconosciuta dall'Autorità per l'Energia Elettrica il Gas ed il sistema idrico come organismo tecnico competente per la definizione delle linee guida nel campo della protezione catodica di condotte metalliche adibite alla distribuzione (Deliberazione 574/2013/R/gas), al trasporto del gas naturale (Deliberazione 602/2013/R/gas), e alle flow line di collegamento degli impianti di stoccaggio del gas naturale (Deliberazione 596/2014/R/gas).

Tutte le immagini e le fotografie presenti in questo Focus sono state regolarmente acquistate su banche dati. Nel caso in cui l'autore ritenga che siano state violate le regole di copyright, è pregato di segnalarlo al seguente indirizzo: comunicazione@energiamedia.it

Progetto editoriale: Energia Media srl - Milano
www.energiamedia.it
Coordinamento editoriale: Emanuele Martinelli
Redazione: Martina Ginasi
Realizzazione grafica: Alice Ceccherini

©APCE - dicembre 2023
©Energia Media Editore - dicembre 2023

APCE E GLI IMPEGNI NELLA RICERCA CON GLI ATENEI

Prof. Marco Ormellese

Il Politecnico di Milano, ed in particolare il gruppo di Corrosione e Protezione dei Materiali (ora gruppo PoliLaPP - ***http://polilapp.chem.polimi.it/***) guidato storicamente dal prof. Pietro Pedeferri, ha da sempre collaborato con APCE. A partire dagli anni '90 la collaborazione ha principalmente riguardato l'erogazione di corsi di formazione per il personale addetto di protezione catodica. Negli anni i corsi sono andati via via perfezionandosi e nell'ultimo decennio si sono allineati alle regole dettate dalle norme di settore, in particolare alla norma ISO 15257 e ISO 15589-1. Oltre ai cicli storici di corsi dedicati alla protezione catodica di strutture interrate sono stati erogati negli anni anche corsi nel settore mare e calcestruzzo, quest'ultimo addirittura in lingua inglese. Ma sull'organizzazione dei corsi torneremo in un prossimo "focus".
A partire dal 2013, il presidente APCE, l'Ing. Mauro Cannizzo, coadiuvato dal suo segretario Lucio Venturini, ha iniziato un percorso di finanziamento della ricerca che ha portato negli anni a supportare diverse attività i cui risultati sono stati poi utilizzati dai soci per adeguare i propri sistemi di protezione catodica e le relative tecniche di monitoraggio.
Questo spirito di supporto alla ricerca è poi proseguito negli anni a seguire, sia con la presidenza di Giuseppe Landi, che con l'attuale presidente Paola Rocchetti. APCE

ha inoltre finanziato ben tre dottorati di ricerca, uno presso l'Università di Bergamo e due presso il Politecnico di Milano.
In questo focus si illustrarono i principali temi di ricerca sviluppati in questi ultimi 10 anni.

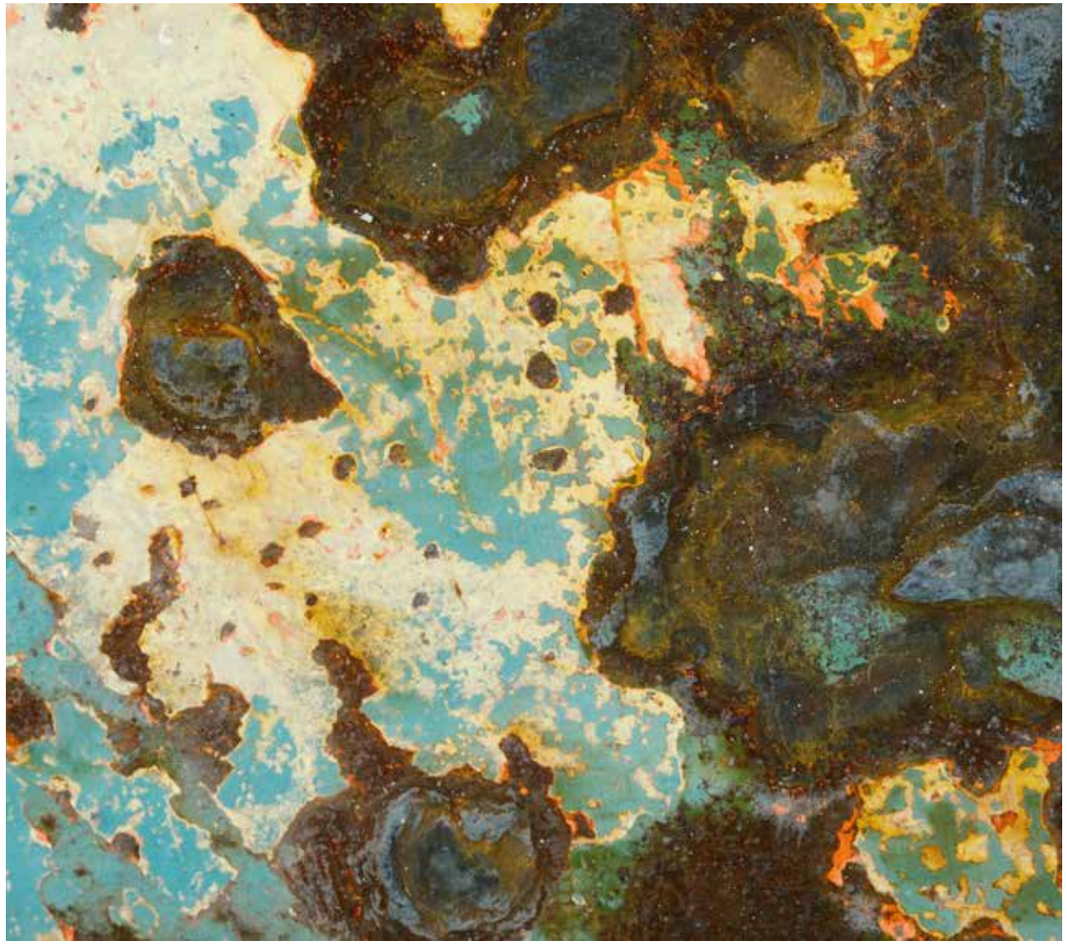
2012-2013 - Effetto dei picchi anodici sulle condizioni di protezione

In questi due anni il Politecnico di Milano ha condotto una serie di prove di laboratorio per valutare l'effetto di picchi anodici da interferenza elettrica non stazionaria sulle condizioni di protezione catodica. Il problema nasce dal fatto che, fino al 2012, la presenza di un solo picco anodico che portava il potenziale al di sopra delle condizioni di protezione era causa di non conformità di un sistema. Ovviamente questa era una situazione estrema, e anche inverosimile: non è pensabile che un solo picco faccia "crollare" un impianto di protezione.
Era pertanto opportuno chiarire la pericolosità dell'interferenza anodica in condizioni di protezione catodica. Sono state condotte prove preliminari su provini in acciaio al carbonio al variare del livello di protezione (densità di corrente catodica: 0.03 – 2 A/m^2) e di interferenza (densità di corrente anodica: 0.1 – 1 – 10 A/m^2), determinando la velocità di corrosione come velocità di perdita di massa. Le prove hanno mostrato che l'interferenza elettrica giornaliera di 60 minuti continuativi (cioè un'ora di interferenza seguita da 23 ore di PC) provoca corrosione dell'acciaio con velocità di corrosione sempre inferiori a quelle teoriche, previste cioè dalla legge di Faraday, comunque a valori non accettabili. Viceversa, picchi anodici di durata totale 1 ora ma

non continuativi, oltre a confermare valori di perdita di massa minori rispetto a quanto previsto dalla legge di Faraday, hanno mostrato velocità di corrosione accettabili.
Queste prove hanno permesso di adeguare il criterio di ammissibilità delle interferenze anodiche, in particolare hanno portato alla stesura del nuovo criterio presente nel D.M. 23/02/1971 n. 2445 “Norme tecniche per gli attraversamenti e per i parallelismi di condotte e canali convoglianti liquidi e gas con ferrovie ed altre linee di trasporto” che recita: “i valori di potenziale più positivi di quello di riferimento devono essere conteggiati nella loro durata determinando il tempo complessivo in cui tali fenomeni si sono manifestati nell’arco delle 24 ore. La misura del potenziale registrata è considerata conforme se nelle 24 ore il tempo totale di permanenza di questi valori è uguale o minore a 3600 secondi, purché non continuativi.”
Il motivo è legato agli effetti benefici della protezione catodica: l’eliminazione dell’ossigeno e il conseguente aumento dell’alcalinità del terreno vicino al metallo. Tale alcalinità, mantenuta per un breve periodo (da qualche secondo a qualche minuto in funzione della densità di corrente anodica) anche durante un picco d’interferenza anodica, consente di garantire condizioni di “protezione” durante l’interferenza caratterizzata da picchi anodici di breve durata.
Sull’effetto benefico dell’alcalinità torneremo in un prossimo paragrafo.

2014 - Dispersori profondi

Nella realizzazione di un impianto a corrente impressa in cui il sistema anodico è costituito da un dispersore profondo, è prevista una fase di trivellazione del terreno



ad una profondità di -100 m p.c., inserimento dell'anodo e riempimento del foro con materiale specifico, che prende il nome di letto di posa.
Il principale problema si riscontra in fase di trivellazione, laddove sono presenti falde acquifere.
Le aziende di settore e le amministrazioni comunali necessitano di un documento che descriva le tecniche di trivellazione, illustri la normativa di riferimento, elenchi i materiali utilizzabili per i sistemi anodici, per i letti di posa e descriva le reazioni chimiche che avvengono in fase di erogazione della corrente.
APCE ha pertanto ritenuto opportuno, in collaborazione con il Politecnico di Milano, produrre un documento tecnico fruibile a tutti i soci che descriva:

1) gli elementi di un impianto di protezione catodica a corrente impressa
2) i materiali impiegati per gli anodi profondi e i relativi letti di posa
3) la modalità di esecuzione del foro
4) gli aspetti ambientali legati alla trivellazione e posa del sistema anodico (questi ultimi aspetti sono stati approfonditi in collaborazione con la società TETHIS, di Milano).

Tra le conclusioni meritano di essere ricordate le seguenti:

- I materiali più utilizzati per la realizzazione dei dispersori sono in ferro, lega Fe-Si e titanio attivato (Ti-MMO)
- A contatto con la parte attiva della catena anodica si deve realizza un letto di posa (detto backfill) costituito da bentonite per i dispersori in lega di ferro, e da carbon-coke nel caso di dispersori inerti o semi-inerti, costituiti da leghe di Ti-MMO o Fe-Si.

- Il buon funzionamento del sistema anodico dipende da una corretta installazione dell'anodo e adeguata compattazione del backfill.
- Il backfill carbonioso necessita di una attenta fase di iniezione e compattazione. Un errato posizionamento del backfill compromette il corretto funzionamento del dispersore profondo. In particolare sono di fondamentale importanza la preparazione di una miscela opportuna polvere di carbone / acqua / surfattanti; l'iniezione del materiale dal fondo del foro.
- La scelta del sistema ottimale di perforazione e di sostentamento delle pareti del foro in cui sarà alloggiato il dispersore profondo richiede la conoscenza della natura dei terreni attraversati; per questo motivo, la realizzazione del dispersore non può, generalmente, prescindere dai risultati di un'apposita indagine geognostica preventiva, che potranno anche condizionare la tipologia del dispersore da realizzare.
- Qualora si operi in contesti idrogeologici di falde sovrapposte che possono essere messe in comunicazione attraverso la perforazione necessaria alla realizzazione del dispersore, è necessario ricorrere ad idonee tecnologie di isolamento fra le falde e di sigillatura con garanzia di tenuta, adottate di volta in volta in base alle risultanze della predetta indagine geognostica. In linea generale l'impiego della bentonite o comunque di un materiale argilloso fortemente rigonfiante garantisce l'assenza di comunicazione fra falde sovrapposte.
- Durante il loro funzionamento, i materiali impiegati non rilasciano sostanze inquinante nei terreni: i dispersori solubili rilasciano ioni ferro; i dispersori inerti o semi-inerti sviluppano gas, quali ossigeno e in certe condizioni cloro, che sono evacuati grazie al tubo di sfiato; il letto di posa bentonitico è non reattivo; il letto di posa in

carbon coke rilascia CO e CO_2, gas evacuati con il tubo di sfiato; il letto di posa in carbon coke deve essere puro e non inquinato da composti volatili.

2015-2018 – Protezione catodica intermittente e corrente pulsata

In questo quadriennio è stata finanziata un'attività di ricerca il cui obiettivo era verificare la possibilità di proteggere le condotte con un sistema a corrente pulsata, sfruttando, nei periodi di OFF, l'effetto benefico dell'alcalinità prodotta dalle reazioni catodiche che avvengono sulla superficie metallica a impianto acceso.
Infatti, in PC alla superficie del metallo avviene prevalentemente la reazione di riduzione (eliminazione) di ossigeno con sviluppo localmente di pH alcalino, anche superiore a 11, che promuove la passività dell'acciaio al carbonio, in accordo con quanto dice la teoria termodinamica dei diagrammi di Pourbaix. Si potrebbe pensare di sfruttare pertanto l'alcalinità prodotta durante il periodo di PC e la lenta cinetica di diffusione dell'ossigeno per garantire condizioni di bassa corrosione anche in assenza di PC.
Questo concetto può essere utilizzato per impianti a corrente impressa in assenza di un facile collegamento alla rete elettrica (per esempio su una piattaforma) o laddove si pensa di ricorrere all'utilizzo di pannelli fotovoltaici, nelle condizioni in cui il loro utilizzo possa rappresentare un vantaggio.
Si potrebbe ricorrere anche a una "***protezione catodica intermittente***", ossia applicata solo durante alcune ore del giorno; infatti, l'alcalinità prodotta durante il periodo di protezione può mantenere condizioni di passività sulle strutture in acciaio al car-

bonio, rendendo pertanto non necessaria una protezione continuativa nel tempo.
Per confermare questa ipotesi, sono state svolte prove di PC intermittente con cicli ON – OFF di varia durata (12h - 12h, 6h - 18h, 18h - 6h), sia in terreno che in acqua di mare. I risultati dimostrano che esiste un intervallo di tempo, variabile da qualche minuto a qualche ora, in cui, dopo lo spegnimento della PC, l'acciaio al carbonio mostra una corrosione ingegneristicamente trascurabile.

2018-2023 – Protezione catodica e passività

Le attività condotte negli anni precedenti hanno portato APCE a finanziare un ambizioso progetto di ricerca avanzata, per lo studio della presenza di film di passività in condizioni di protezione catodica su acciaio al carbonio. Il tema è di notevole interesse, non solo in ambito scientifico, ma anche ai tavoli tecnici normativi. Questa attività è stata svolta grazie alla collaborazione tra il Politecnico di Milano e l'Università degli Studi di Palermo (dal gruppo di ricerca coordinato dalla prof.ssa Monica Santamaria e dal prof. Francesco Di Franco).
Il contesto è il presente: come noto, in base alle normative vigenti, una struttura interrata è in condizioni di protezione catodica se il suo potenziale al netto delle cadute ohmiche nel terreno, detto potenziale IR-free, è inferiore a –0.85 V CSE in terreni aerati a media-bassa resistività. Un effetto secondario della protezione catodica è legato all'aumento di alcalinità sulla superficie del metallo; la corrente di protezione, oltre ad abbassare il potenziale e la velocità di corrosione del metallo, e a consumare l'ossigeno provoca infatti un locale aumento di pH. L'aumento di pH ha effetti ben

noti ad esempio in acqua di mare, dove provoca nel tempo la precipitazione sulla superficie e la crescita di uno strato di carbonato di calcio e magnesio.
In accordo al diagramma di Pourbaix del sistema ferro-acqua, l'aumento locale di pH provocherebbe la formazione di condizioni di passività dell'acciaio. Sebbene l'effetto "chimico" della protezione catodica sia ampiamente conosciuto, la formazione degli ossidi di passività formati sull'acciaio in protezione catodica è ancora oggetto di studio e solo recentemente, grazie all'ausilio di tecniche elettrochimiche sempre più sofisticate, è possibile caratterizzare ali ossidi di passività.
Mediante prove di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS), di spettroscopia Raman in-situ (ossia durante la presenza di una corrente catodica di protezione) e di spettroscopia di foto-corrente, è stato possibile confermare la presenza di un film di ossidi misti di ferro, di spessore qualche nanometro, che si forma in seguito ad un meccanismo di dissoluzione e precipitazione. Al di là delle analisi raffinate di laboratorio, l'attività condotta ha portato a confermare con certezza che è presente un film passivo, validando definitivamente anche tutte le ipotesi fatte negli anni precedenti in merito ai picchi anodici e alla protezione catodica intermittente.

2019-oggi – Le sonde di potenziale

Dal 2019 è iniziata una fitta campagna sperimentale al fine di caratterizzare questi dispositivi introdotti nel mercato italiano per la gestione e il monitoraggio degli impianti di protezione catodica.
Una sonda di potenziale (in inglese "*potential probe*") è un dispositivo costituito da

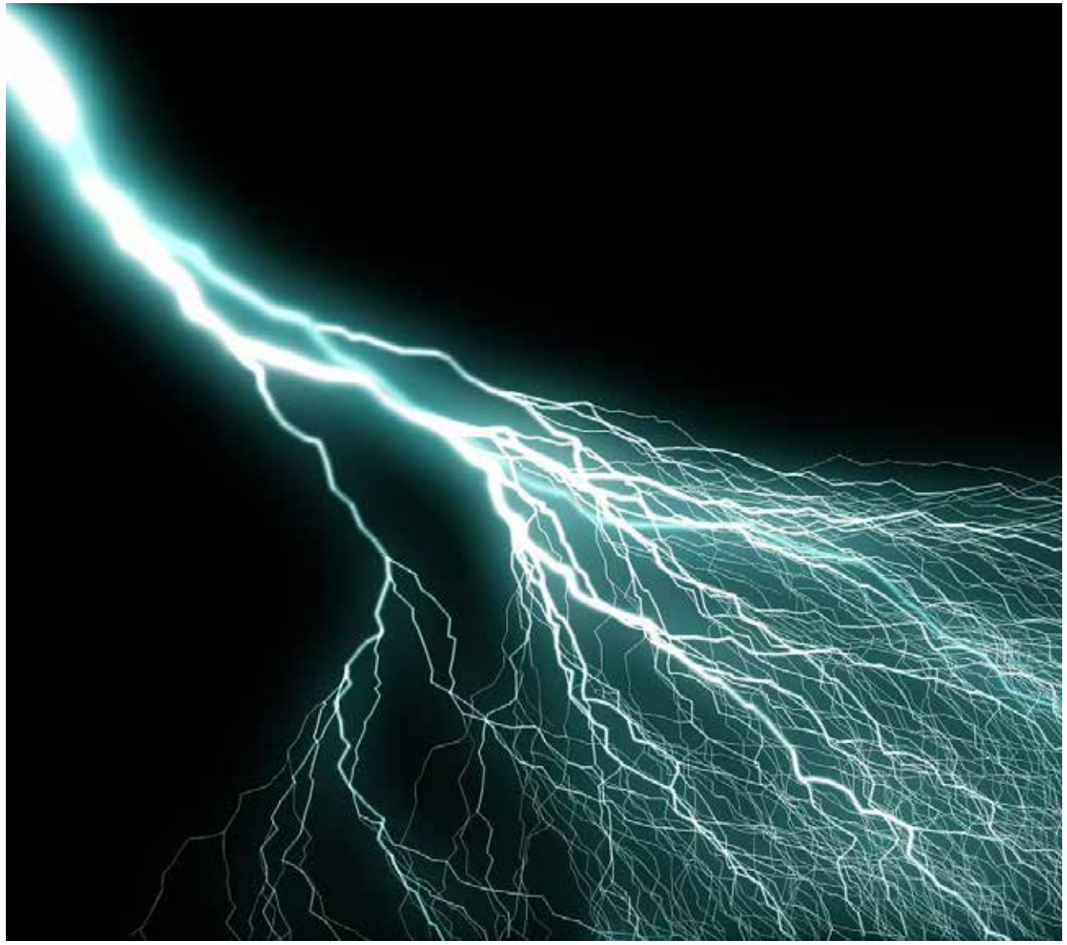
uno o più piastrini metallici e da un elettrodo di riferimento interno, tipicamente in rame/solfato di rame. Il sensore è stato ideato per misurare il potenziale IR-free ($E_{IR\text{-}free}$) di una struttura interrata in condizioni di protezione catodica, ossia il potenziale della struttura privo del contributo di caduta ohmica nel terreno, dovuto alla circolazione di corrente (di protezione o di altra natura); tale valore consente di valutare l'efficacia di dettaglio della protezione catodica, in accordo alla normativa UNI EN ISO 15589-1 e UNI 11094.

Le sonde di potenziale in commercio differiscono per il numero, la forma e la dimensione dei coupon metallici, la dimensione della sonda stessa, la distanza tra coupon metallico e setto poroso dell'elettrodo di riferimento.

L'attività di ricerca ha riguardato e riguarda attualmente diversi aspetti: stabilità dell'elettrodo di riferimento interno, natura del backfill interno (liquido, gel o solido), capacità di ridurre il contributo di caduta ohmica, determinazione della distanza equivalente elettrodo-coupon, durata del sensore, effetto della geometria del setto poroso.

Tutti questi temi, indagati negli anni, hanno portato nel 2022 alla predisposizione di un "protocollo di qualità" che consente verificare se una sonda di potenziale è stabile ed in grado di filtrare adeguatamente la caduta ohmica. Il protocollo proposto dal Politecnico di Milano è ora al vaglio del comitato tecnico APCE che lo approverà entro il 2023, o nei primi mesi del 2024.

Nel futuro prossimo dovrà essere verificato il comportamento di tali sensori in aree soggette ad interferenza elettrica anodica, come anche il loro utilizzo come elettrodi per pilotare gli alimentatori a controllo di potenziale.



Dottorati di ricerca

APCE ha finanziato anche due dottorati di ricerca al Politecnico di Milano. Il primo nel triennio 2017-2020, sul tema “Utilizzo di modelli agli elementi finiti (FEM) per la progettazione e la gestione degli impianti di protezione catodica” (dottorando Mehdi Attarchi), il secondo, attivato nel 2020 e attualmente in corso, sul tema “compatibilità delle infrastrutture esistenti con il trasporto e la distribuzione di miscele metano/idrogeno” (dottorando Luca Paterlini).
Anche questi temi meritano uno spazio dedicato, per cui dedicheremo un focus alla descrizione dei risultati ottenuti da queste due importanti ricerche.
In conclusione, riprendendo quanto esposto nella premessa a questo focus, non si può che ringraziare APCE per aver finanziato, a partire dal 2013 la ricerca universitaria. I risultati pratici di questi investimenti sono evidenti a tutti i livelli, agli operatori di campo, ai gestori delle reti, ai tecnici ed esperti che siedono ai tavoli normativi e ovviamente a tutti i soci APCE.

*A nome del gruppo di ricerca **PoliLaPP** (Laboratorio di Corrosione dei Materiali “Pietro Pedeferri” del Politecnico di Milano) non posso che ringraziare i presidenti APCE che hanno promosso questi finanziamenti e tutti i soci che li hanno approvati credendo nelle nostre capacità. Spero e credo che questa collaborazione fruttuosa possa continuare anche nei prossimi anni.*

ENERGIAMEDIA EDITORE