

Verifica della passività su acciaio in protezione catodica mediante tecniche elettrochimiche e spettroscopiche in-situ

L. Casanova, M. Menegazzo, G. Bussetti, A. Brenna, M. Ormellese, F. Di Franco, M. Santamaria

La protezione catodica, in combinazione con i rivestimenti, è una tecnica di protezione dalla corrosione dell'acciaio ampiamente consolidata e diffusa in molti settori. La protezione è garantita dalla circolazione di una corrente continua tra un anodo e la struttura da proteggere; la corrente causa l'abbassamento del potenziale del metallo e conseguentemente della velocità di corrosione. La corrente catodica sul metallo ha come effetto secondario un locale aumento di alcalinità, fino anche a valori piuttosto elevati in funzione della densità di corrente applicata e dei moti diffusivi, influenzando e modificando le condizioni superficiali dell'acciaio. Nello specifico, in accordo con i diagrammi di Pourbaix, l'alcalinità favorirebbe l'insorgere di condizioni di passività. In questa memoria sono riportati i risultati di prove di laboratorio il cui obiettivo è lo studio delle condizioni di passività su acciaio in protezione catodica. La presenza di un film superficiale è stata dimostrata mediante prove di spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS), di spettroscopia di fotocorrente e di spettroscopia Raman condotta in-situ.

PAROLA CHIAVE: PROTEZIONE CATODICA, ACCIAIO AL CARBONIO, SPETTROSCOPIA D'IMPEDENZA, RAMAN, SPETTROSCOPIA DI FOTOCORRENTE

INTRODUZIONE

Le strutture e le infrastrutture interrate in acciaio al carbonio, come ad esempio le condotte per il trasporto e la distribuzione del metano o i serbatoi, sono protette dalla corrosione dovuta al terreno da un sistema di protezione catodica (a corrente impressa o, meno frequentemente, ad anodo galvanico) e da rivestimenti isolanti. 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 (CSE, elettrodo rame/solfato di rame saturo) [1]–[3]. In queste condizioni la velocità di corrosione è considerata trascurabile, cioè inferiore a 10 $\mu\text{m}/\text{anno}$. 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, provoca infatti un aumento di pH locale dovuto ai processi catodici che avvengono sulla superficie (riduzione di ossigeno e sviluppo di idrogeno gassoso a bassi potenziali, nominalmente inferiori a -1.2 V/CSE – sovra protezione catodica). 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.

**Luca Casanova, Andrea Brenna,
Marco Ormellese**

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

Marco Menegazzo, Gianlorenzo Bussetti

Dipartimento di Fisica, Politecnico di Milano

Francesco Di Franco, Monica Santamaria

Dipartimento di Ingegneria, Università degli Studi di Palermo

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, attualmente 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, alcuni gruppi di ricerca hanno proposto meccanismi di formazione e provato a definire la tipologia di tali ossidi di passività [4], [5].

In questo contesto, il presente lavoro ha lo scopo di investigare, mediante tecniche in-situ, la natura dei film superficiali attesi in seguito dell'applicazione di un potenziale catodico di -1.1 V/CSE su acciaio al carbonio. Tale potenziale di protezione è stato scelto per due motivi principali: 1) perché utilizzato in applicazioni pratiche e 2) perché in grado di mantenere la superficie dell'acciaio pulita, favorendo eventuali analisi superficiali utilizzando microscopia a scansione di sonda effettuata in studi paralleli al presente elaborato. La migliore comprensione delle condizioni di formazione di ossidi superficiali avrebbe anche un impatto importante sulla definizione, ad esempio, dei criteri di protezione catodica in presenza di interferenza continua non stazionaria [6]. L'attività superficiale dell'elettrodo è stata investigata periodicamente mediante spettroscopia d'impedenza elettrochimica (EIS), spettroscopia Raman e spettroscopia di fotocorrente.

Il presente lavoro è frutto di una collaborazione tra Politecnico di Milano e Università degli Studi di Palermo, nell'ambito di un'attività finanziata da APCE (Associazione per la Protezione dalle Corrosioni Elettrolitiche).

MATERIALI E METODI

L'attività sperimentale è stata condotta su dei dischetti di acciaio al carbonio (0.05 %C – 0.264 %Mn – 0.031 %Ni – 0.018 %Cu – 0.012 %Al) aventi diametro 10 mm e spessore 1 mm; i campioni sono stati preparati superficialmente mediante lappatura a specchio mediante utilizzo di carte abrasive e polvere di allumina.

I test EIS sono stati eseguiti mediante un potenziostato/galvanostato Autolab PGSTAT in una cella a tre elettrodi, interamente costituita di PTFE, utilizzando un contro elettrodo di Pt e un elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl saturo (SSC, $+0.197$ V/SHE). Gli esperimenti sono stati condotti in una soluzione simulante il terreno costituita da 1000 ppm SO_4^{2-} mantenuta alla temperatura di 21 °C (conduttività = 1207 $\mu\text{S}/\text{cm}$, pH = 7). L'analisi EIS è stata effettuata al poten-

ziale di libera corrosione (E_{corr}) e al potenziale di protezione (-1.1 V/CSE), utilizzando una sinusoide eccitatrice avente ampiezza di 10 mV_{rms} in una finestra di frequenze compresa fra 10^5 e 10^{-2} Hz considerando una sola ripetizione e l'acquisizione di 10 punti per decade di frequenza. Il potenziale di protezione è stato applicato per una durata totale di 24 ore misurando correnti di protezione dell'ordine di 500 mA/m².

Le misure Raman sono state effettuate mediante un sistema commerciale in grado di effettuare acquisizioni spettroscopiche in-situ durante il controllo del potenziale tramite suddetta cella elettrochimica. La potenza trasmessa al campione dalla sorgente luminosa ($\lambda=532$ nm) è stata limitata a 0.7 mW per non alterare le fasi presenti [7], considerando un tempo di esposizione di 10 s e l'accumulazione di 50 spettri.

Mediante misure di Spettroscopia a fotocorrente (PCS, Photocurrent Spectroscopy) è stato possibile ottenere informazioni sulle loro proprietà elettroniche in termini di band-gap (E_g) e sulla loro composizione. Le misure di fotocorrente sono state registrate attraverso un set up sperimentale che prevede l'accoppiamento di una lampada xenon e un monocromatore grazie al quale è possibile irradiare l'elettrodo di lavoro con un flusso di fotoni a lunghezza d'onda variabile, un chopper meccanico attraverso cui è possibile isolare il valore della corrente fotogenerata da quella di buio, e un lock-in che è in grado di fornire il valore di modulo e fase della fotocorrente. In particolare, è stata registrata la fotocorrente al variare della lunghezza d'onda (registrando gli Spettri di Fotocorrente) in maniera tale da stimare il band gap dei film di passività.

Gli Spettri di Fotocorrente sono stati registrati subito dopo la polarizzazione catodica, in una soluzione 0.1 M Ammonio Biborato (ABE) al potenziale di circuito aperto (U_{ocp}) in modo tale da non modificare il film di passività superficiale formatosi. Per registrare gli Spettri di Fotocorrente è stata utilizzata una cella fotoelettrochimica con le finestre in quarzo e una configurazione a tre elettrodi con una rete di Pt come contro elettrodo ed Ag/AgCl come reference.

RISULTATI

L'attività elettrochimica superficiale dell'elettrodo è stata verificata mediante EIS al potenziale E_{corr} (prossimo a -0.70 V/CSE) e in condizioni di protezione ($E = -1.1$ V/CSE).

Nel primo caso, Fig. 1a, lo spettro presenta un singolo semicerchio i cui dati possono essere simulati mediante il

circuito elettrochimico equivalente mostrato in Fig. 1c. Nei circuiti di Fig. 1c e 1d sono stati utilizzati degli elementi a fase costante (CPE) invece di capacità pure. In tal caso la resistenza R_1 descrive la resistenza di polarizzazione che in condizioni di corrosione libera corrisponde a circa $934 \Omega \cdot \text{cm}^2$ pari ad una velocità di corrosione di circa $313 \mu\text{m}/\text{anno}$. Data la vicinanza ad E_{corr} tale quantità sarà descrittiva sia della resistenza al circolare di un contributo di corrente anodica che catodica aventi presumibilmente ordini di grandezza simili. Mediante applicazione dell'equazione di Brug [8], è possibile ricavare una capacità effettiva associata all'elemento a fase costante utilizzato per descrivere la risposta del doppio strato elettronico, formatosi all'interfaccia elettrodo-elettrolita, o alla presenza di eventuali ossidi/idrossidi. I risultati sono raggruppati in Tab. 1 e un valore di $93 \mu\text{F}/\text{cm}^2$ è attribuito al rilassamento del doppio strato elettronico.

Gli spettri d'impedenza sono sensibilmente modificati durante l'applicazione del potenziale di protezione (-1.1 V/CSE). Fin dalle prime ore il semicerchio, presente nella rappresentazione di Nyquist, mostra un diametro maggiore rispetto al caso analizzato in corrosione libera, indicando una maggiore resistenza di polarizzazione quando l'acciaio è sottoposto al potenziale catodico. Essendo la corrente prevalentemente catodica, è ragionevole attribuire la maggiore impedenza riscontrata alla modificazione della superficie dell'elettrodo che rende più difficoltoso lo scambio faradico con i reagenti catodici. Considerando le due reazioni catodiche che possono avvenire sulla superficie dell'elettrodo, al progredire delle reazioni catodiche un sensibile aumento del pH all'interfaccia elettrodo-elettrolita permetterebbe il raggiungimento delle condizioni di passività in accordo con il diagramma di Pourbaix [9]:



È quindi necessario aggiungere al circuito equivalente un ulteriore parallelo R//C che permette di considerare la presenza di un film superficiale, come mostrato in Fig.

1d. Tale circuito è generalmente utilizzato da Orazem et al. [10] per la descrizione di rivestimenti porosi su acciaio.

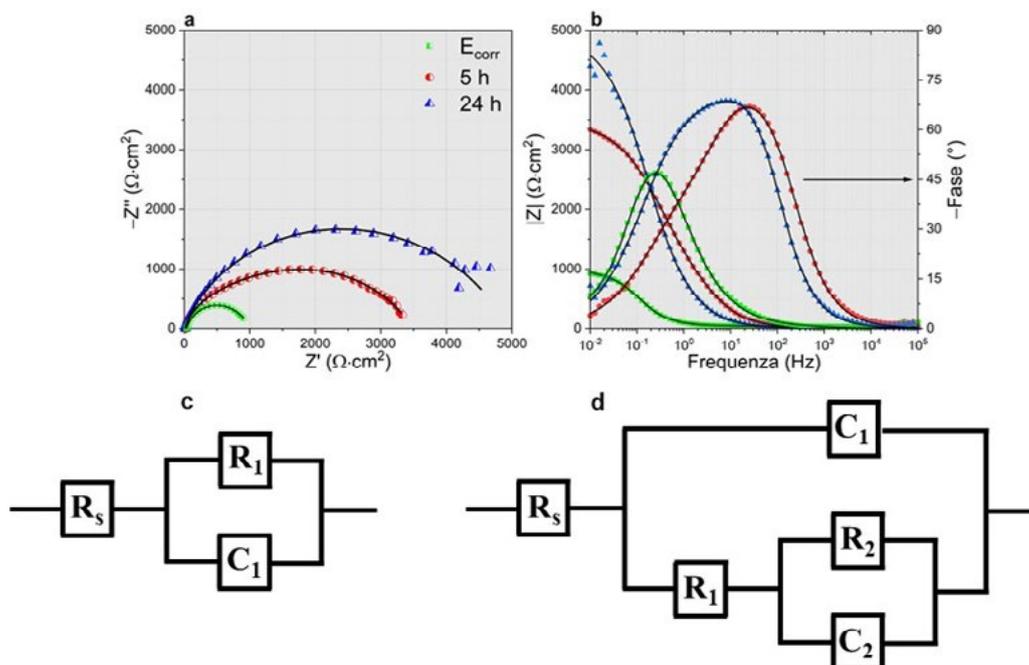


Fig.1 - Rappresentazione di Nyquist a, di Bode b, circuito equivalente elettrochimico per il fitting dell'elettrodo ad E_{corr} c e in condizioni di protezione d / Nyquist a and Bode b representations, electrochemical equivalent circuits used for the fitting of the EIS test performed at E_{corr} c and in protection d.

Dall'analisi circuitale si evince come il film, nelle 24 ore analizzate, contribuisca all'aumento della protezione della superficie metallica con una diminuzione della corrente di protezione da 555 a 403 mA/m² dopo 24 h di polarizzazione a -1.1 V/CSE. La diminuzione della corrente di protezione è in parte causata dal consumo di ossigeno dovuto al progredire delle reazioni catodiche. La comparazione dell'angolo di fase, fra le tre situazioni analizzate,

mostra come l'applicazione di un potenziale di protezione permetta la comparsa di un'ulteriore costante di tempo, presumibilmente dovuta alla presenza di un film passivo. Essendo le due costanti di tempo simili dal punto di vista della cinetica, il picco simmetrico presente ad E_{corr} è sostituito da un'evidente asimmetria dovuta alla presenza di due costanti di tempo con scala temporale simile.

Tab.1 - Parametri EIS estratti mediante i circuiti di Fig.1c e d / EIS parameters extracted using circuits of Fig. 1c and d.

Campione	R _s Ω·cm ²	R ₁ Ω·cm ²	C ₁ μF/ cm ²	n	R ₂ Ω·cm ²	C ₂ μF/ cm ²	n	d _{ox} nm	χ ²
E _{corr}	34.12	934.17	93.72	0.84	/	/	/	/	6.1·10 ⁻²
5 h	21.38	1064.01	32.42	0.90	2409.74	7.12	0.63	1.9	7.2·10 ⁻³
24 h	17.12	371.33	90.89	0.95	4596.25	3.96	0.63	3.6	3.5·10 ⁻²

L'utilizzo della spettroscopia Raman in-situ ha permesso il monitoraggio on-line dell'evoluzione della chimica superficiale dell'elettrodo, confermando le variazioni osservate durante i test EIS. Fin dalla prima acquisizione al potenziale di libera corrosione, la superficie dell'acciaio appare caratterizzata dalla presenza di lepidocrocite (γ-FeOOH) e goetite (α-FeOOH). La loro formazione è dovuta alla corrosione dei primi strati di ferro sotto forma di Fe²⁺ e successiva ossidazione a Fe³⁺ dovuta alle condizioni aerobiche della prova.

re negli spettri Raman un trend dei picchi delle maggiori fasi presenti sull'elettrodo all'aumentare del tempo di polarizzazione (Fig. 2a). In particolare, l'applicazione di un potenziale catodico sembra favorire la progressiva formazione dei due ossi-idrossidi precedentemente descritti, mentre solo dopo 24 ore di protezione appaiono i modi vibrazionali relativi all'ematite (α-Fe₂O₃) [11] e alla magnetite (Fe₃O₄) [7], presenti a pH alcalino in accordo con il diagramma di Pourbaix del ferro.

In condizioni di polarizzazione catodica, è possibile nota-

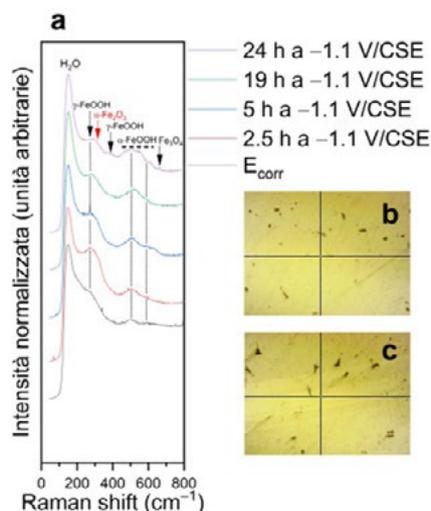


Fig.2 - Spettri Raman a raccolti in-situ durante la polarizzazione dell'elettrodo a -1.1 V/CSE e immagini al microscopio ottico, immerso nella soluzione, acquisite al potenziale di libera corrosione b e dopo 24 h di polarizzazione c / Raman spectra a collected in-situ during electrode polarisation at -1.1 V/CSE and optical microscope images collected at E_{corr} b and after 24 h of polarisation c.

In base a questi primi risultati sperimentali, il prodotto di passivazione formato in seguito all'alcalinizzazione della superficie dell'elettrodo sembrerebbe essere costituito da una moltitudine di fasi principalmente caratterizzate

da Fe^{3+} . Assumendo l'ematite e la magnetite come componenti principali è ragionevole considerare una costante dielettrica media pari a 16. A questo punto è possibile applicare l'equazione del condensatore

$$d = \frac{\epsilon_0 \epsilon_{ossido}}{C_{ossido}} \quad (3)$$

per ricavare lo spessore del dielettrico che, come da Tab. 1, corrisponde dopo 24 h di polarizzazione a -1.1 V/CSE a circa 3.6 nm.

In Figura 3 sono riportati gli Spettri di Fotocorrente regi-

strati in 0.1 M ABE al potenziale di circuito aperto sui campioni di acciaio al carbonio subito dopo la polarizzazione catodica della durata di 24 h a due differenti potenziale di protezione: -0.8 V/CSE e -1.3 V/CSE.

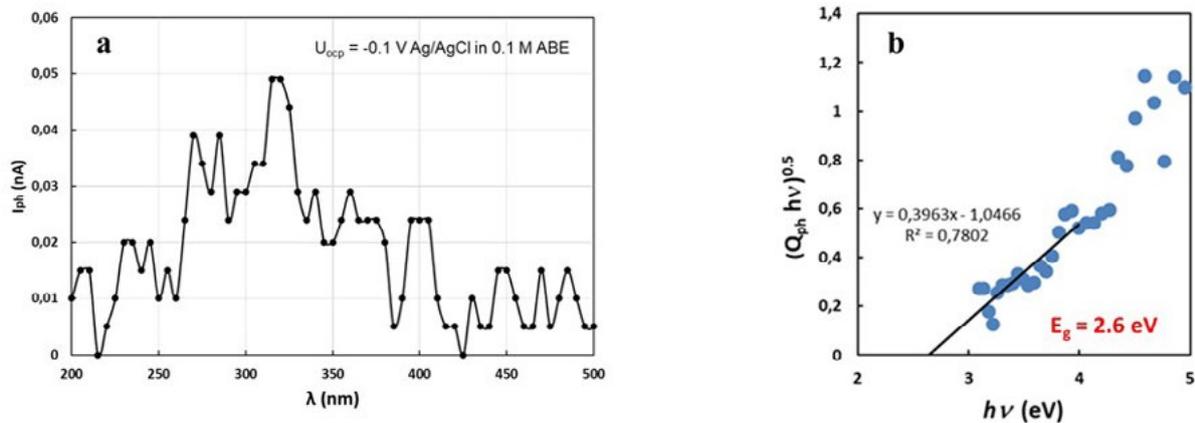


Fig.3 - Spettro di Fotocorrente registrato in 0.1 M ABE al potenziale di circuito aperto ($U_{ocp} = -0.1$ V/SSC), sul campione di acciaio al carbonio subito dopo la polarizzazione catodica a -0.8 V/CSE della durata di 24 h. b Stima del band gap assumendo una transizione ottica non diretta / a Photocurrent spectrum collected in 0.1 M ABE at open circuit potential ($U_{ocp} = -0.1$ V/SSC), over a carbon steel sample previously polarised at -0.8 V/CSE for 24 h. b Band gap estimation assuming an indirect optical transition.

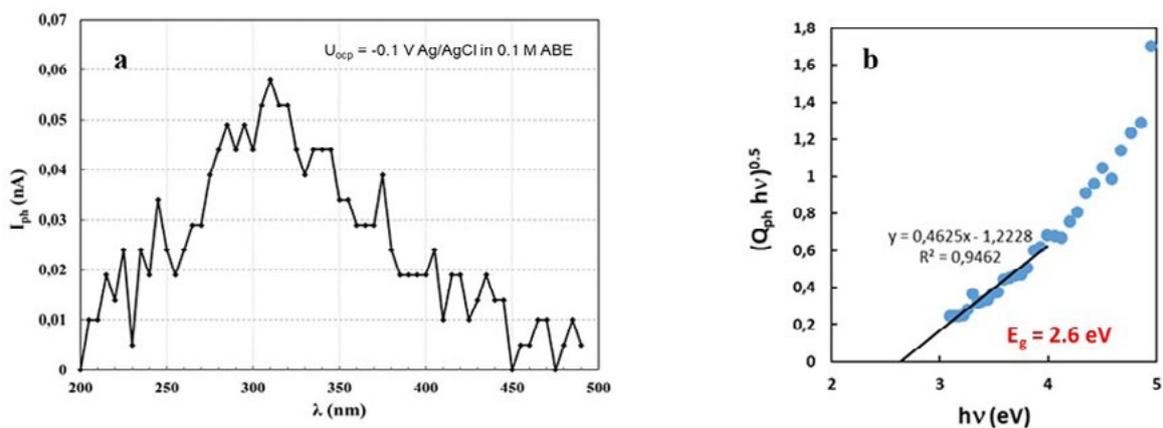


Fig.4 - a) Spettro di Fotocorrente registrato in 0.1 M ABE al potenziale di circuito aperto ($U_{ocp} = -0.1$ V/SSC), sul campione di acciaio al carbonio subito dopo la polarizzazione catodica a -1.3 V vs. CSE della durata di 24 h. b) Stima del band gap assumendo una transizione ottica non diretta / a Photocurrent spectrum collected in 0.1 M ABE at open circuit potential ($U_{ocp} = -0.1$ V/SSC), over a carbon steel sample previously polarised at -1.3 V/CSE for 24 h. b Band gap estimation assuming an indirect optical transition.

Gli Spettri di Fotocorrente confermano in entrambi i casi la presenza di un film di passività fotoattivo e con proprietà semiconduttrici. Assumendo una transizione ottica

non diretta, è possibile ottenere il valore di E_g come riportato di seguito:

$$(Q_{ph}hv)^{0.5} = \alpha(hv - E_g) \quad (4)$$

dove Q_{ph} è il valore di fotocorrente corretto per il fattore di efficienza del sistema lampada-monocromatore, α è il coefficiente di assorbimento, $h\nu$ l'energia dei fotoni incidenti e E_g il band gap.

Per entrambi i campioni, quello polarizzato catodicamente a -0.8 V/SCE e a -1.3 V/CSE, si è stimato un band gap (vedi figura 3b, e 4b) pari a 2.6 eV. Questo valore di band gap è quello della γ -lepidocrocite [12], confermando i risultati ottenuti dalle misure di Spettroscopia Raman registrate in-situ.

CONCLUSIONI

Le analisi di caratterizzazione superficiale (spettroscopia EIS e Raman condotte in-situ) effettuate su acciaio al carbonio polarizzato catodicamente a -1.1 V/CSE hanno mostrato la formazione di uno strato composto da ossidi e ossi-idrossidi di Fe^{3+} , avente uno spessore di circa 4 nm dopo un tempo di polarizzazione di 24 h.

La presenza di un film passivo semiconduttore è confermata dalle misure di Spettroscopia a Fotocorrente.

BIBLIOGRAFIA

- [1] ISO-15589-EN, International Standard Petroleum, petrochemical and natural of pipeline systems, (2015).
- [2] NACE INTERNATIONAL, Control of External Corrosion on Underground or Submerged Metallic Piping Systems., (1969).
- [3] P. PEDEFERRI, Cathodic protection and cathodic prevention, (1996).
- [4] F. MARTINELLI-ORLANDO, Cathodic protection mechanisms of steel in soil, 2022.
- [5] S. S. LEEDS, R. A. COTTIS, An investigation into the influence of surface films on the mechanism of cathodic protection, in NACEExpo, 2006.
- [6] M. ATTARCHI, A. BRENNI, M. ORMELLESE, Cathodic protection and DC non-stationary anodic interference, (2020).
- [7] D. L. A. DE FARIA, S. VENÂNCIO SILVA, M. T. DE OLIVEIRA, Raman microspectroscopy of some iron oxides and oxyhydroxides, (1997).
- [8] G. . J. BRUG, A. . L. . G. VAN DEN EEDEN, M. SLUYTERS-REHBACH, J. . H. SLUYTERS, The analysis of electrode impedances complicated by the presence of a constant phase element, (1984).
- [9] M. POURBAIX, Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions. 1974.
- [10] Y.-M. CHEN, N. G. RUDAWSKI, E. LAMBERS, M. E. ORAZEM, Application of Impedance Spectroscopy and Surface Analysis to Obtain Oxide Film Thickness, (2017).
- [11] M. HANESCH, Raman spectroscopy of iron oxides and (oxy)hydroxides at low laser power and possible applications in environmental magnetic studies, (2009).
- [12] G. TRANCHIDA, F. DI FRANCO, B. MEGNA, M. SANTAMARIA, Semiconducting properties of passive films and corrosion layers on weathering steel, (2020).

Verification of the passivity condition of cathodically protected carbon steel using in-situ electrochemical and spectroscopic techniques

Cathodic protection, in combination with coatings, is a well consolidated and widely applied technique for the protection of metallic structures from electrolytic corrosion. The protection effect is guaranteed by the circulation of a direct cathodic current between an anode and the protected structure; the current has the thermodynamic effect of decreasing the potential of the metal thus decreasing the overall corrosion rate. However, the cathodic current has a secondary effect causing a local increase of alkalinity depending on the extent of the applied cathodic current density and the diffusional motion of the involved species, all factors that strongly affect the surface state of iron. Specifically, in agreement with Pourbaix diagrams, the alkalinity should favor the passivation of the metal. In this work, results of preliminary laboratory tests with the objective of demonstrating the presence of passivity on steel in cathodic protection condition are discussed. The presence of the passive film is demonstrated by means of electrochemical impedance spectroscopy (EIS), photocurrent spectroscopy and in-situ Raman spectroscopy tests.

KEYWORDS: CATHODIC PROTECTION, CARBON STEEL, ELECTROCHEMICAL IMPEDANCE SPECTROSCOPY, RAMAN, PHOTOCURRENT SPECTROSCOPY

[TORNA ALL'INDICE >](#)