

# SEMINARIO SULLA "PROTEZIONE CATODICA IN ACQUA DI MARE" PORTO VENERE (SP) – 29 ottobre 2019

ORGANIZZATO DA

**APCE**

ASSOCIAZIONE PER LA PROTEZIONE DALLE CORROSIONI ELETTROLITICHE



**POLITECNICO**  
MILANO 1863



**MILANO ITALIA**  
SECTION



**ASSOCIAZIONE  
ITALIANA DI  
METALLURGIA**



## **CORROSIONE E PROTEZIONE CATODICA DELL'ASSE PORTAELICA DI UNA NAVE**

**Tiziano Bellezze**

*Dipartimento di Scienze e Ingegneria della Materia,  
dell'Ambiente ed Urbanistica (SIMAU)*

**FACOLTÀ DI INGEGNERIA**

**UNIVERSITÀ POLITECNICA DELLE MARCHE**

*Via Breccie Bianche, 60131 ANCONA*

*Membro e Segretario del Comitato Tecnico di Corrosione*

**AIM - MILANO**

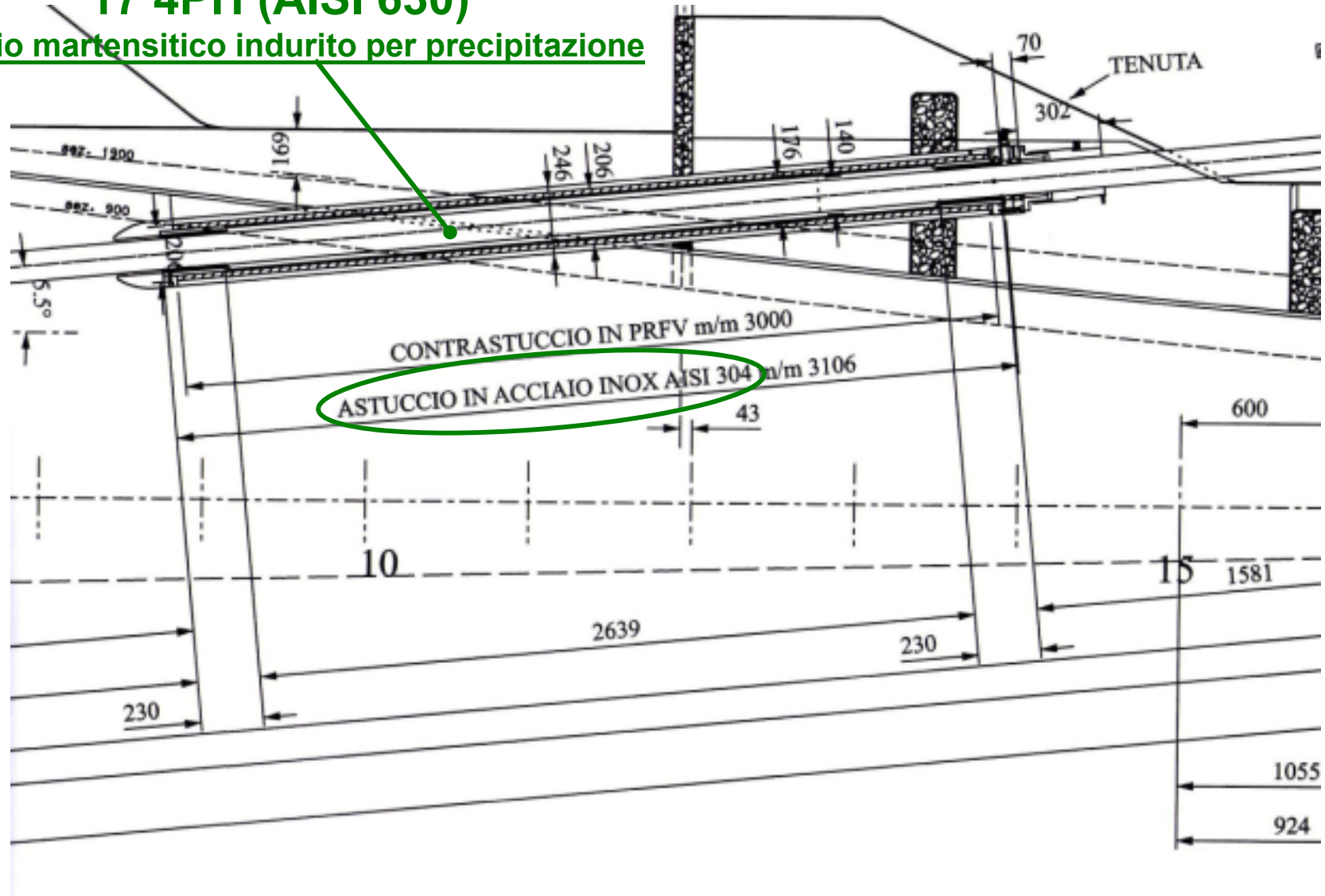


# IL MATERIALE E L'AMBIENTE



# SCHEMA DEL SISTEMA DI PROPULSIONE DI UNA NAVE

**17 4PH (AISI 630)**  
acciaio martensitico indurito per precipitazione



Acciaio inossidabile	C	Si	Mn	P	S	Cr	Ni	Cu	Mo	Nb
<b>17 4PH</b>	0.03	0.34	0.77	0.01	0.02	15.55	5.15	3.10	0.04	0.34
<b>AISI 304</b>	0.03	0.53	1.27	0.01	0.01	18.13	9.24	0.20	0.33	0.01

# ALCUNI ESEMPI DI ATTACCO CORROSIVO SULL'ASSE IN ACCIAIO INOSSIDABILE 17 4PH



punti di attacco per **pitting**  
su spezzoni di asse porta-elica



punti di attacco per **crevice**  
in corrispondenza delle boccole di supporto

**FOTO DI DETTAGLI DELL'ASSE IN ACCIAIO INOX 17 4PH  
NELLA PARTE ALL'INTERNO DELL'ASTUCCIO IN AISI 304**

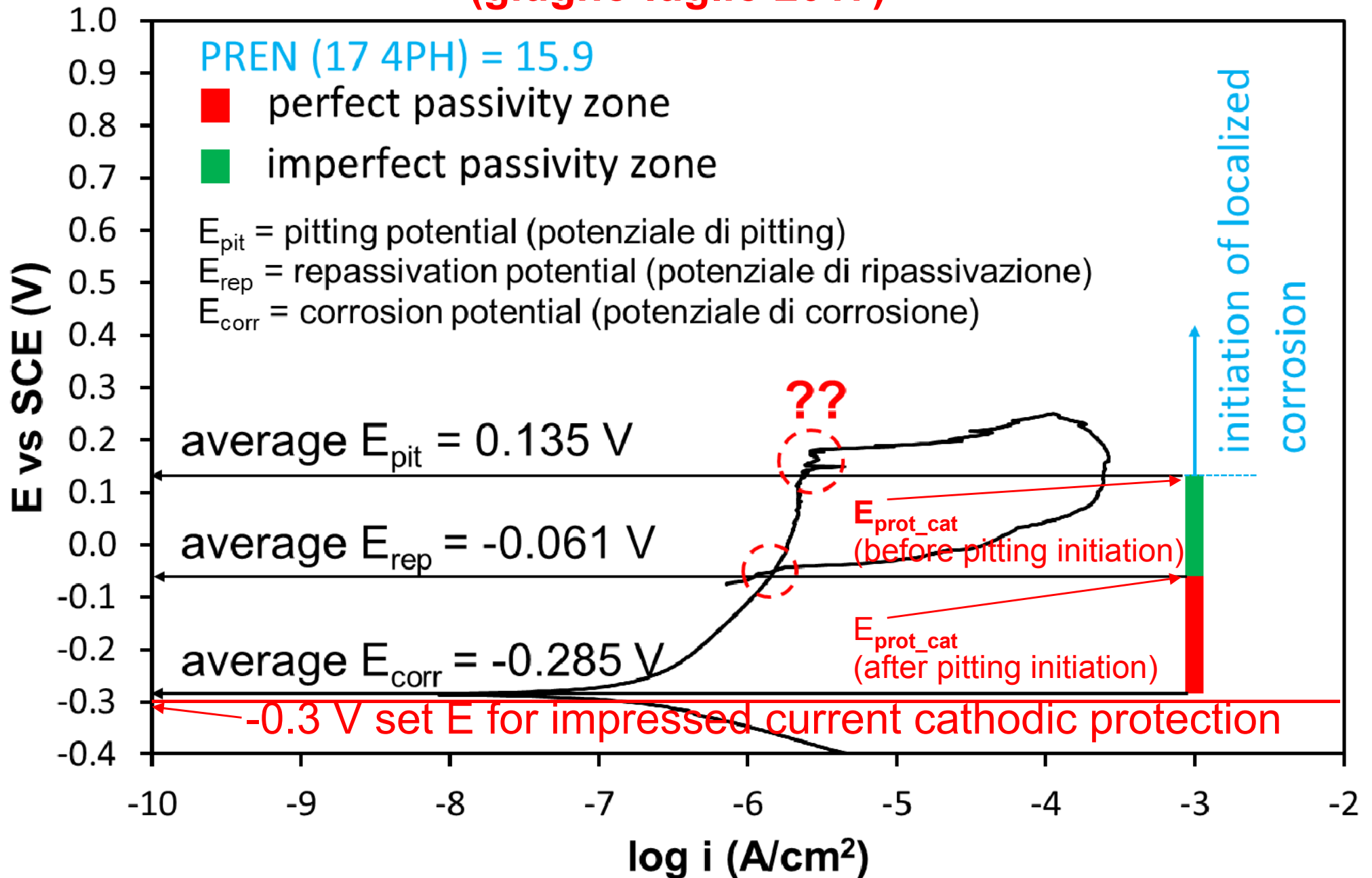


**Pitting diffuso su tutta la superficie dell'asse**



**Pitting cavernizzante**

# CURVA DI POLARIZZAZIONE ANODICA CICLICA DELL'ACCIAIO 17 4PH IN ACQUA DI MARE NATURALE DELL'ADRIATICO (giugno-luglio 2017)

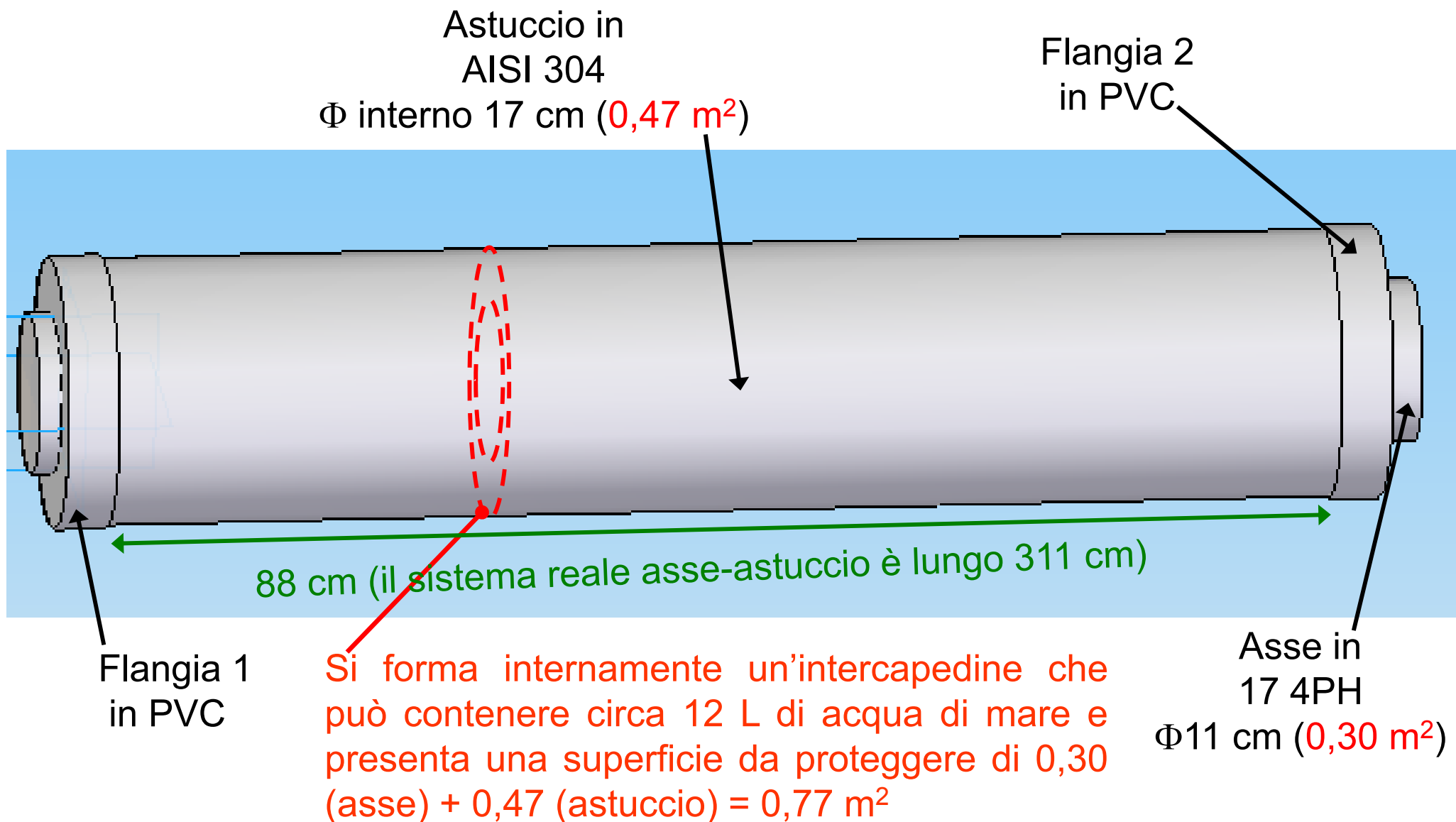


# PRIMO APPROCCIO "IN LABORATORIO" ALLA PROTEZIONE CATODICA DELL'ASSE (E DELL'ASTUCCIO)

Proporre e validare una soluzione basata sulla protezione catodica finalizzata ad evitare i problemi di corrosione riscontrati nel sistema asse-astuccio.

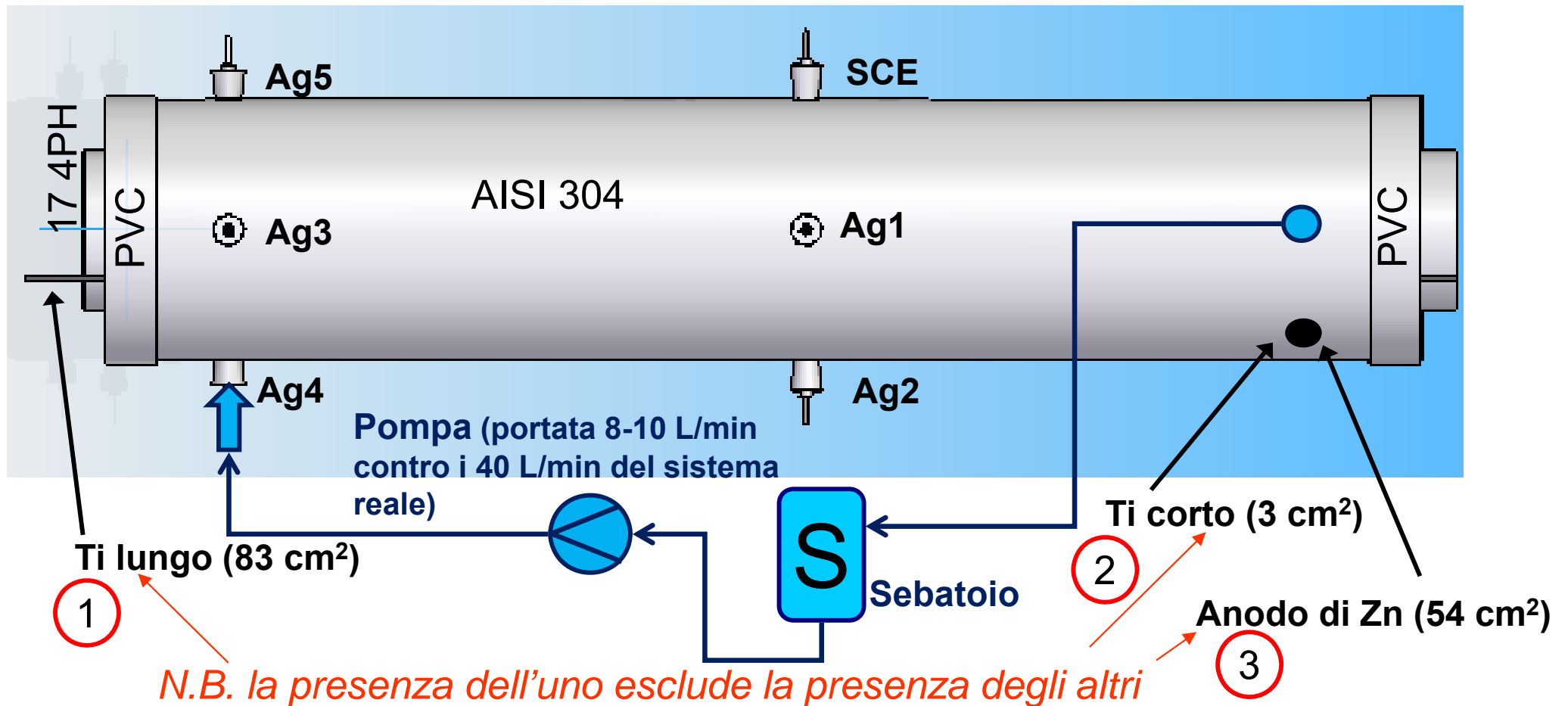
- Impiego di anodi di Ti attivato ("Ti lungo" e "Ti corto") per la protezione catodica a correnti impresse.
- Impiego di anodi sacrificali per la protezione catodica: anodo di Zn.

# “PRIMA VERSIONE DA LABORATORIO” DEL SISTEMA ASSE-ASTUCCIO PER LA SPERIMENTAZIONE DELLA PROTEZIONE CATODICA



**Per ulteriori dettagli:** T. Bellezze, G. Roventi, R. Fratesi, “Localised Corrosion and Cathodic Protection of 17 4PH Propeller Shafts”, *Corrosion Engineering, Science and Technology*, Vol. 48(5) (2013) pp. 340-345.

# POSIZIONAMENTO DEGLI ANODI E DEGLI ELETTRODI DI RIFERIMENTO UTILIZZATI PER IL MONITORAGGIO IN CONTINUO



1 2 3 3 esperimenti differenti

**Ag<sub>i</sub> (Ag/AgCl/KCl sat.) con i=1-5 e SCE sono elettrodi di riferimento nel caso della prova con acqua mare stagnante.**

Per le prove con **acqua in movimento (8-10 L/min)**, l'elettrodo **Ag<sub>4</sub>** è stato rimosso e al suo posto è stato installato un portagomma per l'immissione di acqua di mare nell'intercapedine tra asse e astuccio tramite una pompa.

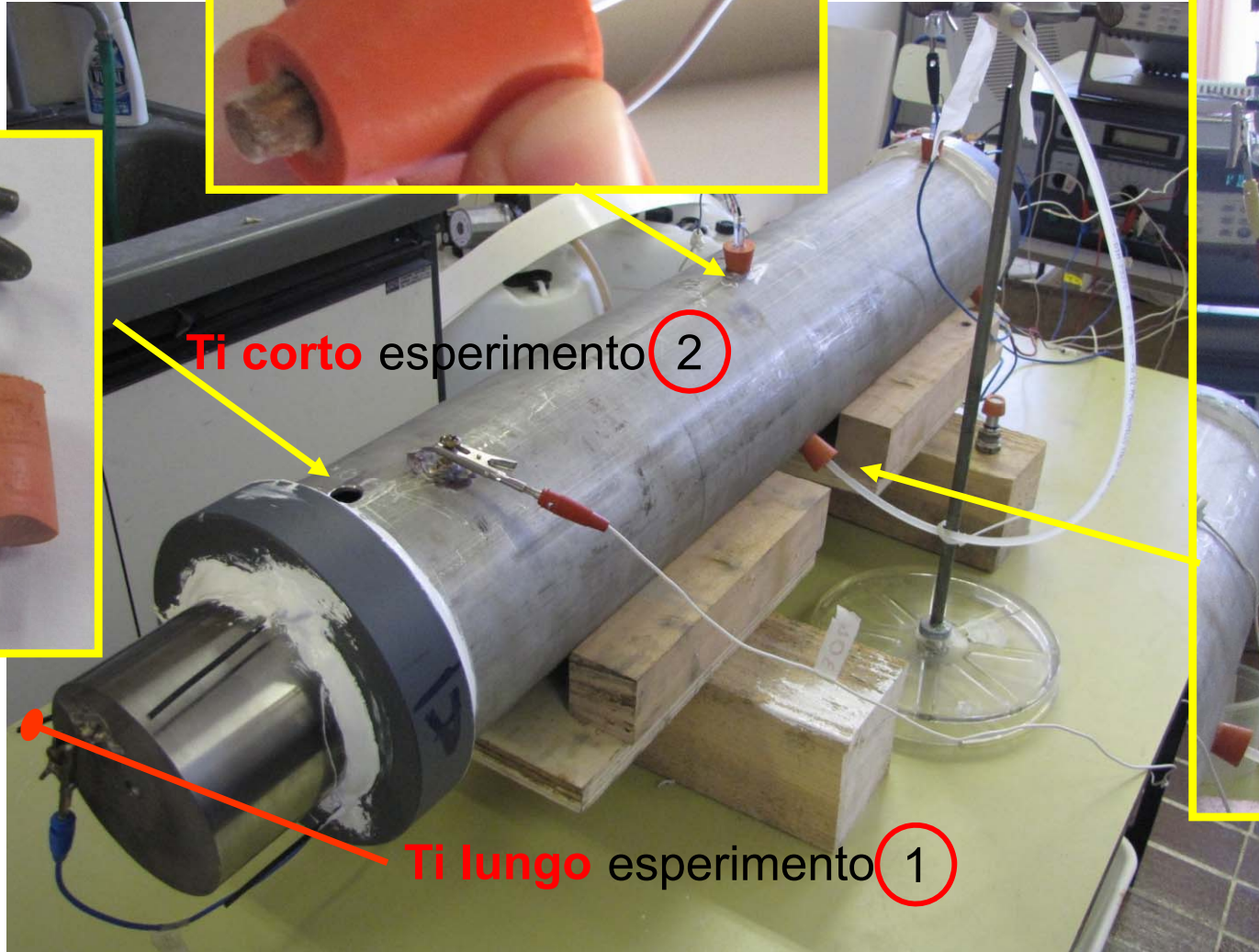
# "VERSIONE DA LABORATORIO" DEL SISTEMA ASSE-ASTUCCIO



Ag/AgCl/KCl sat.



Ti corto esperimento ②



Ti lungo esperimento ①



SCE

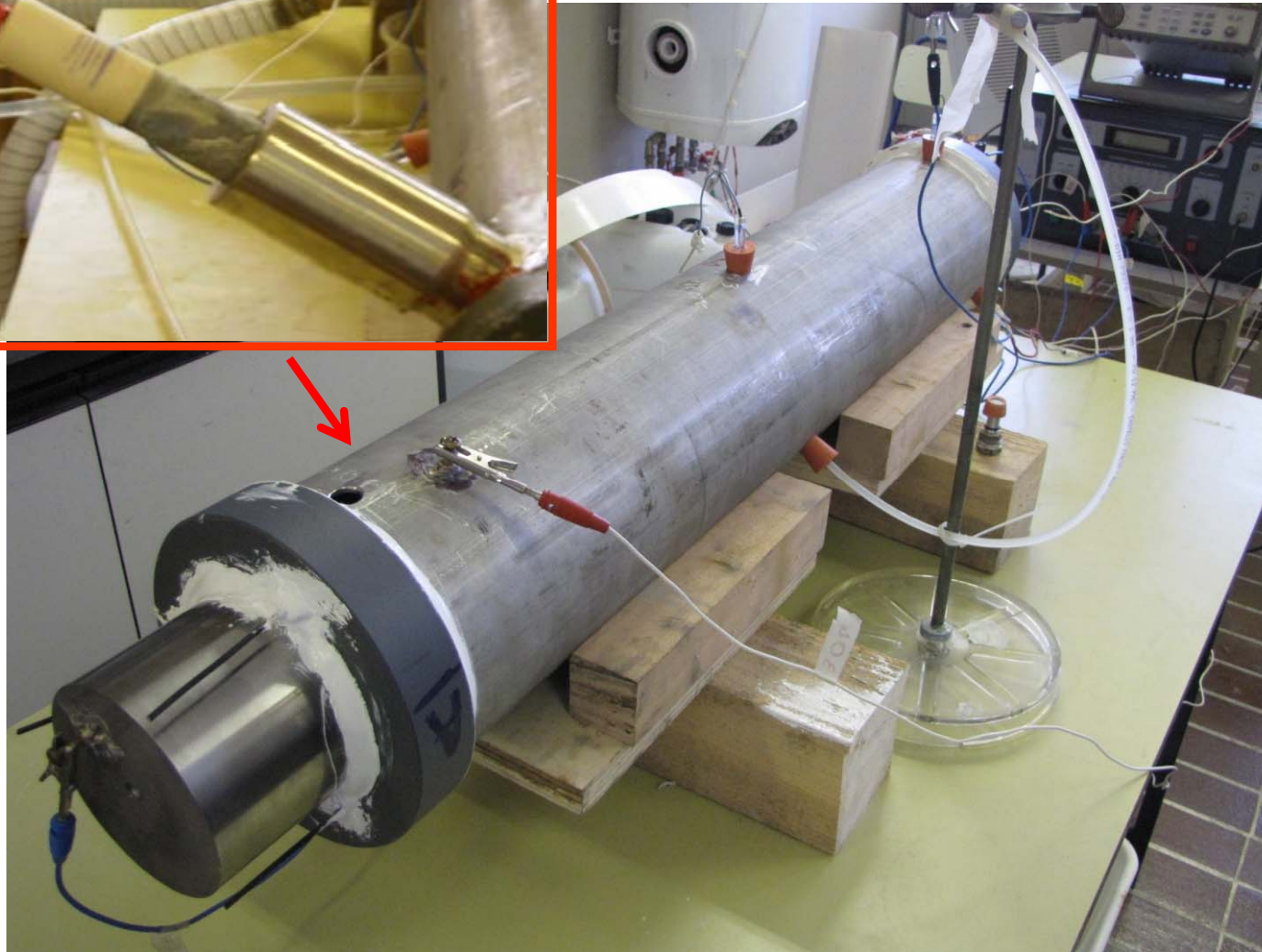
# “VERSIONE DA LABORATORIO” DEL SISTEMA ASSE-ASTUCCIO



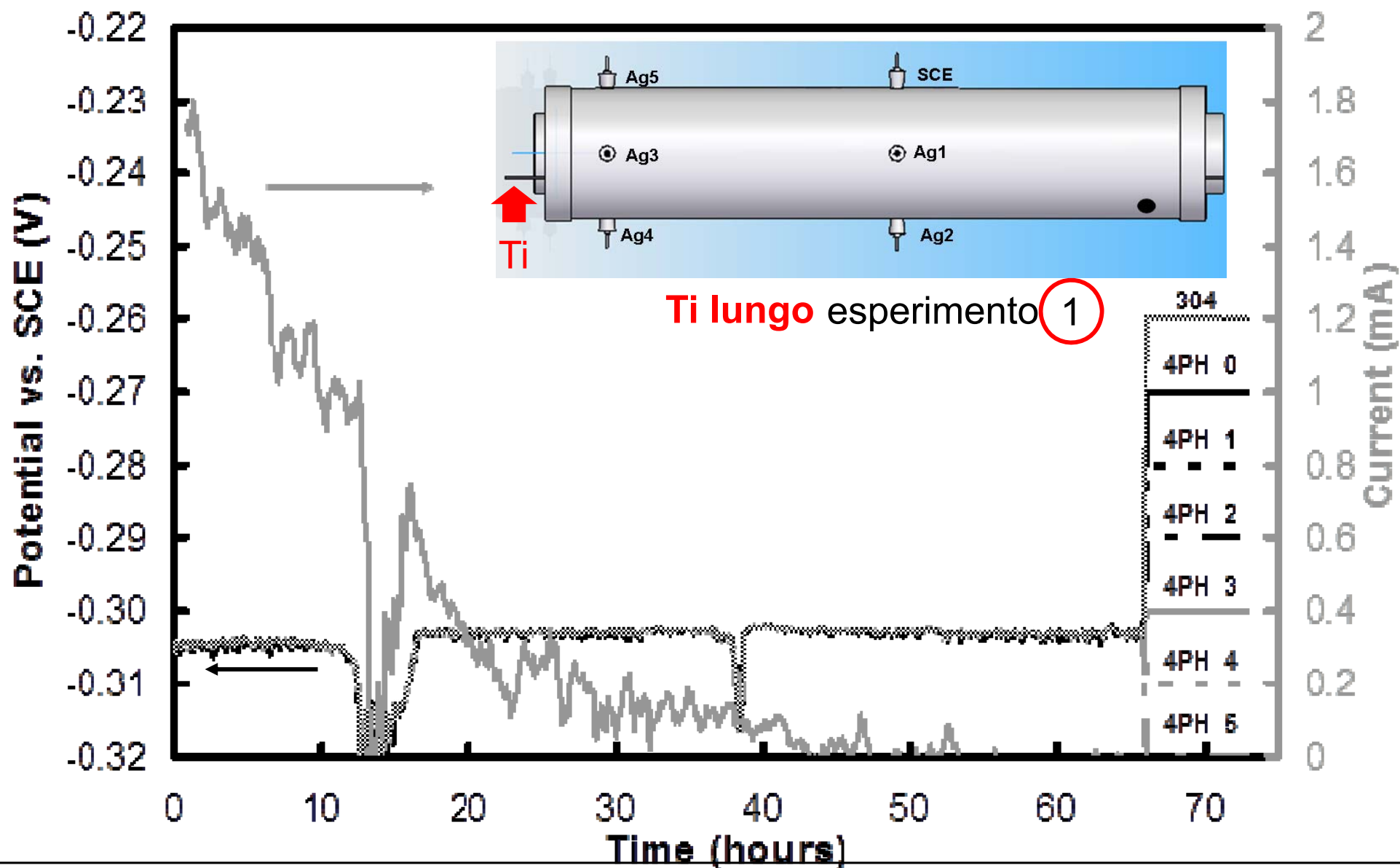
Anodo di zinco

esperimento

3

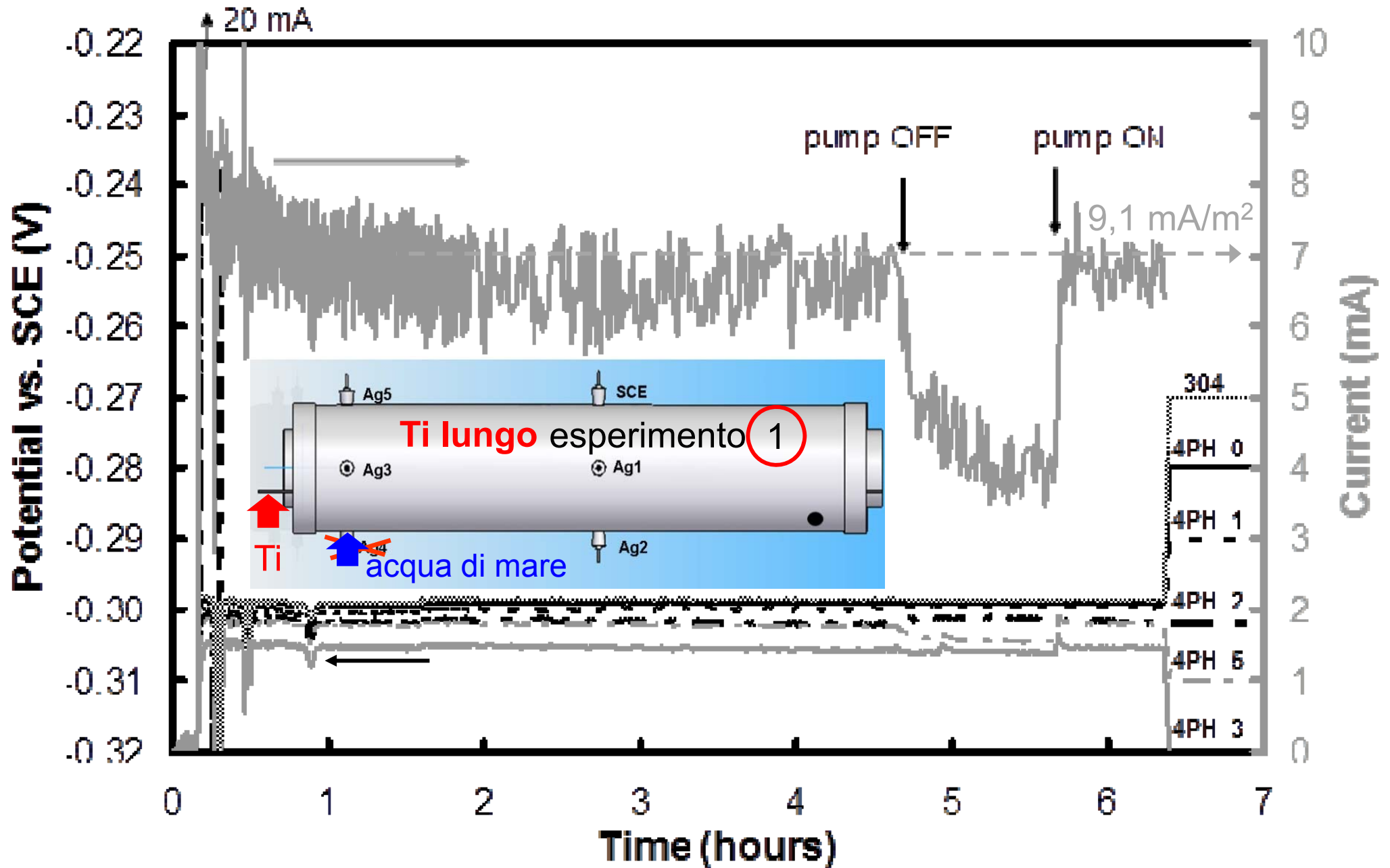


# ANDAMENTO DEI POTENZIALI E DELLA CORRENTE NEL CASO DEL SISTEMA A -0,3 V vs. SCE – Ti lungo – acqua stagnante

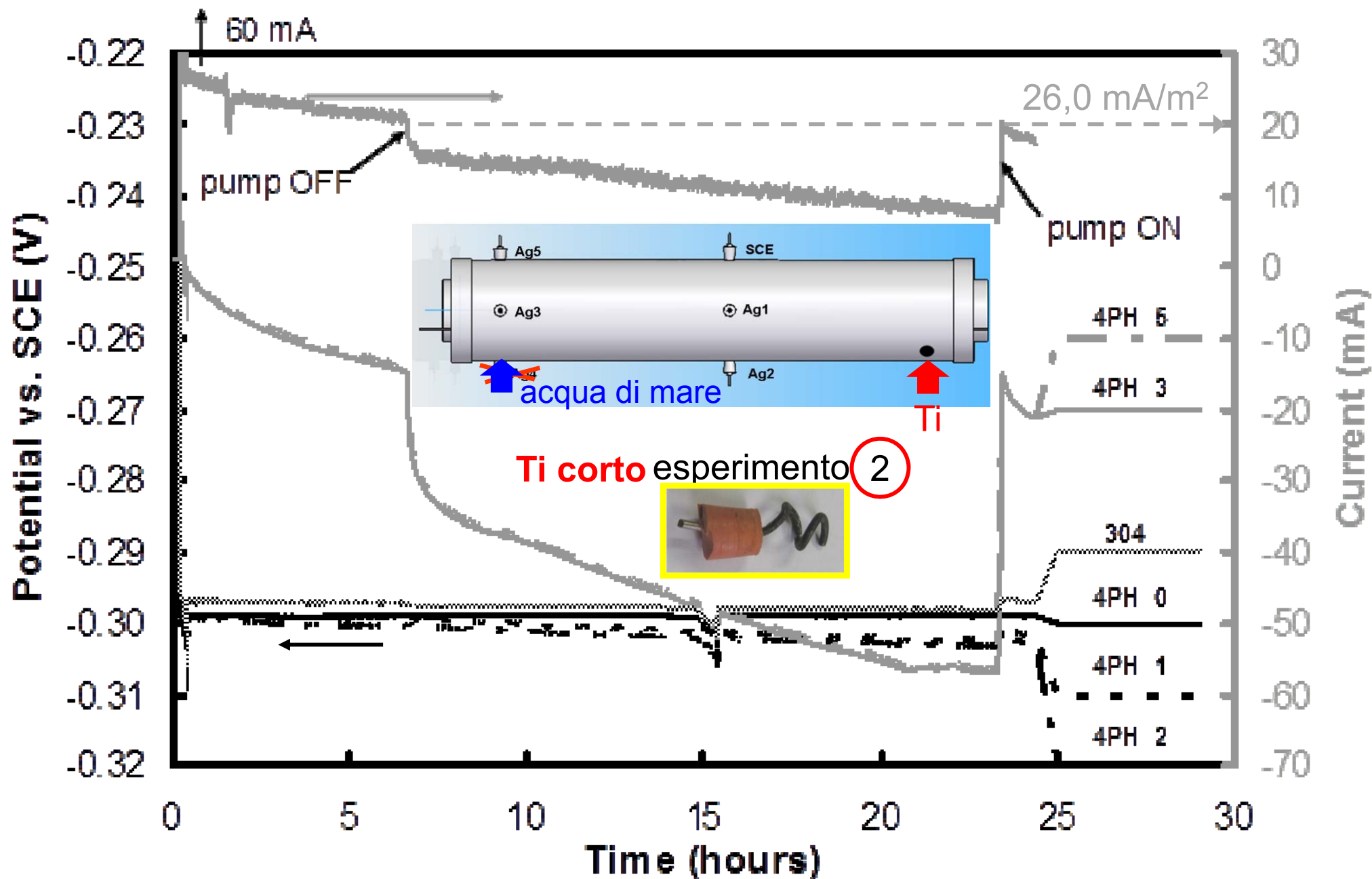


Le etichette **4PH<sub>i</sub>** corrispondono ai potenziali dei 17 4PH: per  $i=0$ , E vs SCE; per  $i=1-5$ , E vs Ag<sub>i</sub> (convertiti vs SCE). "304" = E dell'astuccio in 304 vs SCE. **ATTENZIONE:** a destra, in corrispondenza di queste etichette, non sono riportati valori reali delle curve sperimentali ma valori fittizi, utilizzati solo per "separarle" da un punto di vista grafico.

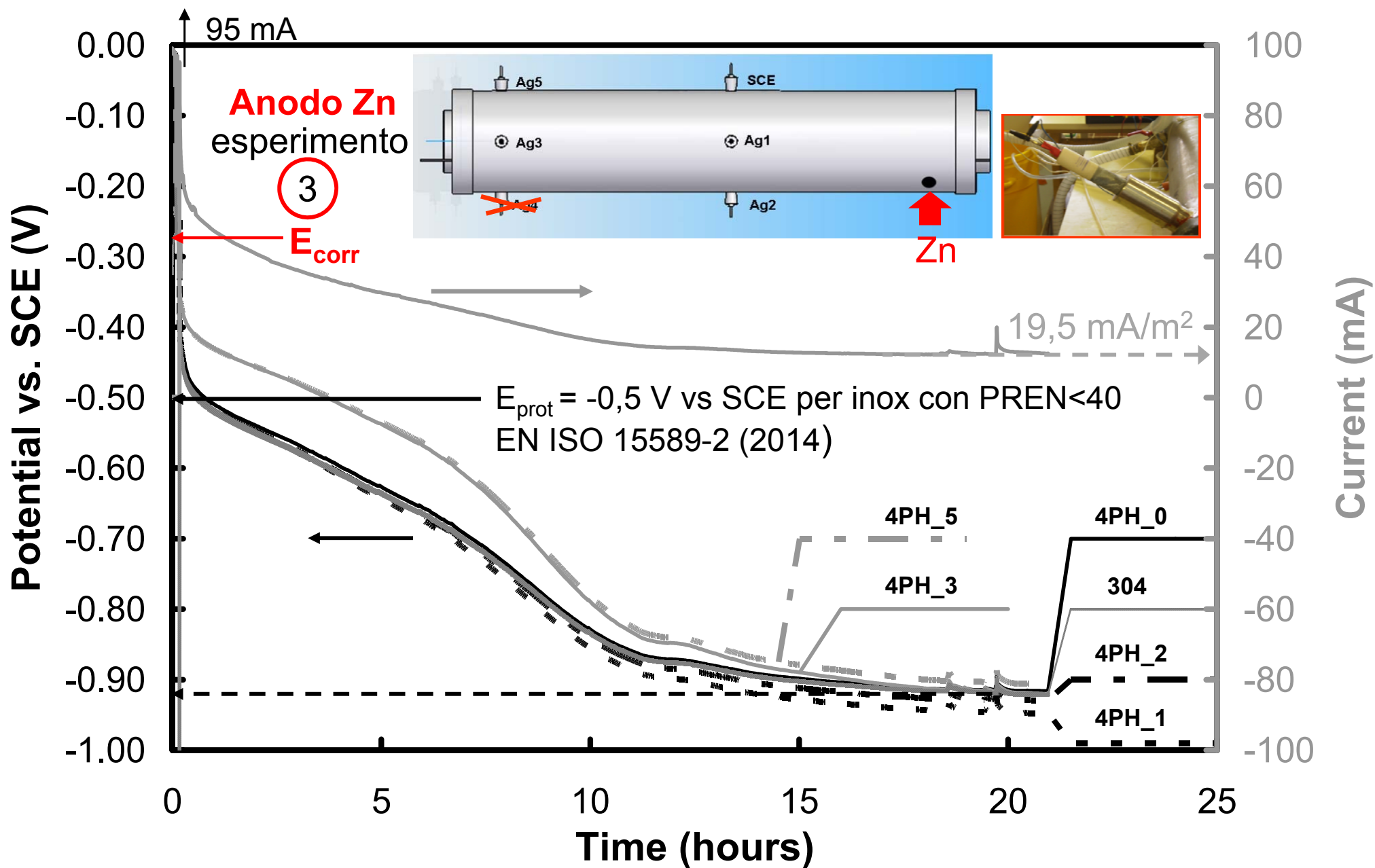
# ANDAMENTO DEI POTENZIALI E DELLA CORRENTE NEL CASO DEL SISTEMA A -0,3 V vs. SCE – Ti lungo – acqua in movimento (8-10 L/min)



# ANDAMENTO DEI POTENZIALI E DELLA CORRENTE NEL CASO DEL SISTEMA A -0,3 V vs. SCE – Ti corto – acqua in movimento (8-10 L/min)



# ANDAMENTO DEI POTENZIALI E DELLA CORRENTE NEL CASO DEL SISTEMA PROTETTO DALL'ANODO DI ZINCO – acqua stagnante

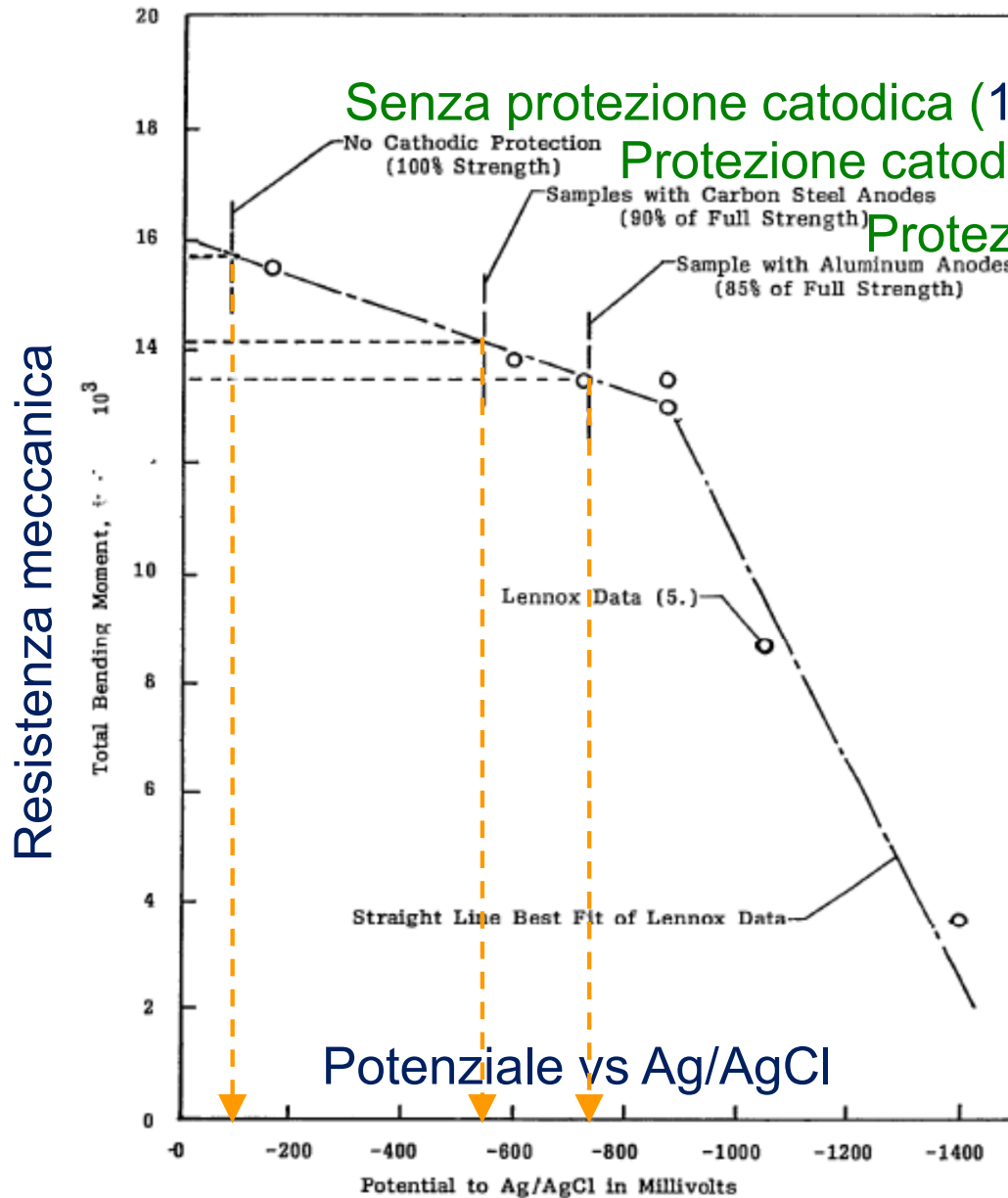


# CONCLUSIONI DEL LAVORO PRELIMINARE CONDOTTO IN LABORATORIO

- Nella protezione catodica a correnti impresse con anodi di titanio, è risultata adeguata la scelta di portare tutte le parti metalliche a  $-0,3 \text{ V vs. SCE}$ . L'adozione di potenziali più negativi non sono sembrati necessari... Secondo la EN ISO 15589-2 del 2014, il potenziale di protezione è:  $-0,3 \text{ V vs SCE}$  per inox aventi  $\text{PREN} > 40$ ;  $-0,5 \text{ V vs SCE}$  per inox aventi  $\text{PREN} < 40$ .
- L'anodo di zinco è efficace per la protezione catodica del sistema di propulsione studiato, ma gli fa raggiungere potenziali troppo bassi ( $< -0,9 \text{ V vs SCE}$ ): rischio di riduzione delle proprietà meccaniche del 17 4PH (v. diapositiva che segue).
- Per navi di nuova costruzione sarebbe meglio prevedere una soluzione con anodo lungo (non semplice da installare considerando l'intercapedine tra asse e astuccio), per garantire una protezione catodica più omogenea di tutto il sistema.
- Per navi già costruite ("vecchie") sarebbe più semplice prevedere l'installazione di due anodi corti di Ti sull'astuccio, i quali potrebbero essere posti, l'uno rispetto all'altro, a una distanza di  $88$  (lunghezza del sistema studiato)  $\times 2 = 176 \text{ cm}$ . Considerando che il sistema reale asse-astuccio è lungo  $311 \text{ cm}$ , i due anodi si troverebbero a  $(311-176)/2 = 67,5 \text{ cm}$  dalle estremità.

# ULTERIORI INFORMAZIONI SUL COMPORTAMENTO MECCANICO DEL 17 4PH NON POLARIZZATO E POLARIZZATO IN SEGUITO A PROTEZIONE CATODICA

(B.G. Allen, R. H. Heidersbach, S. F. Mealy, 12th Annual Offshore Technology Conference, May 5-8, 1980, Houston (Texas), Paper N. OTC 3856)



Senza protezione catodica (100% della resistenza)  
Protezione catodica con anodi di acciaio (90% della res.)  
Protezione catodica con anodi di alluminio (85% della resistenza)

1969

T. Lennox, R. Groover, and M. Peterson, "How Effective is Cathodic Protection of Stainless Steels in Quiescent Sea Water?," *Materials Performance*, 8, No. 5 (1975), 41.

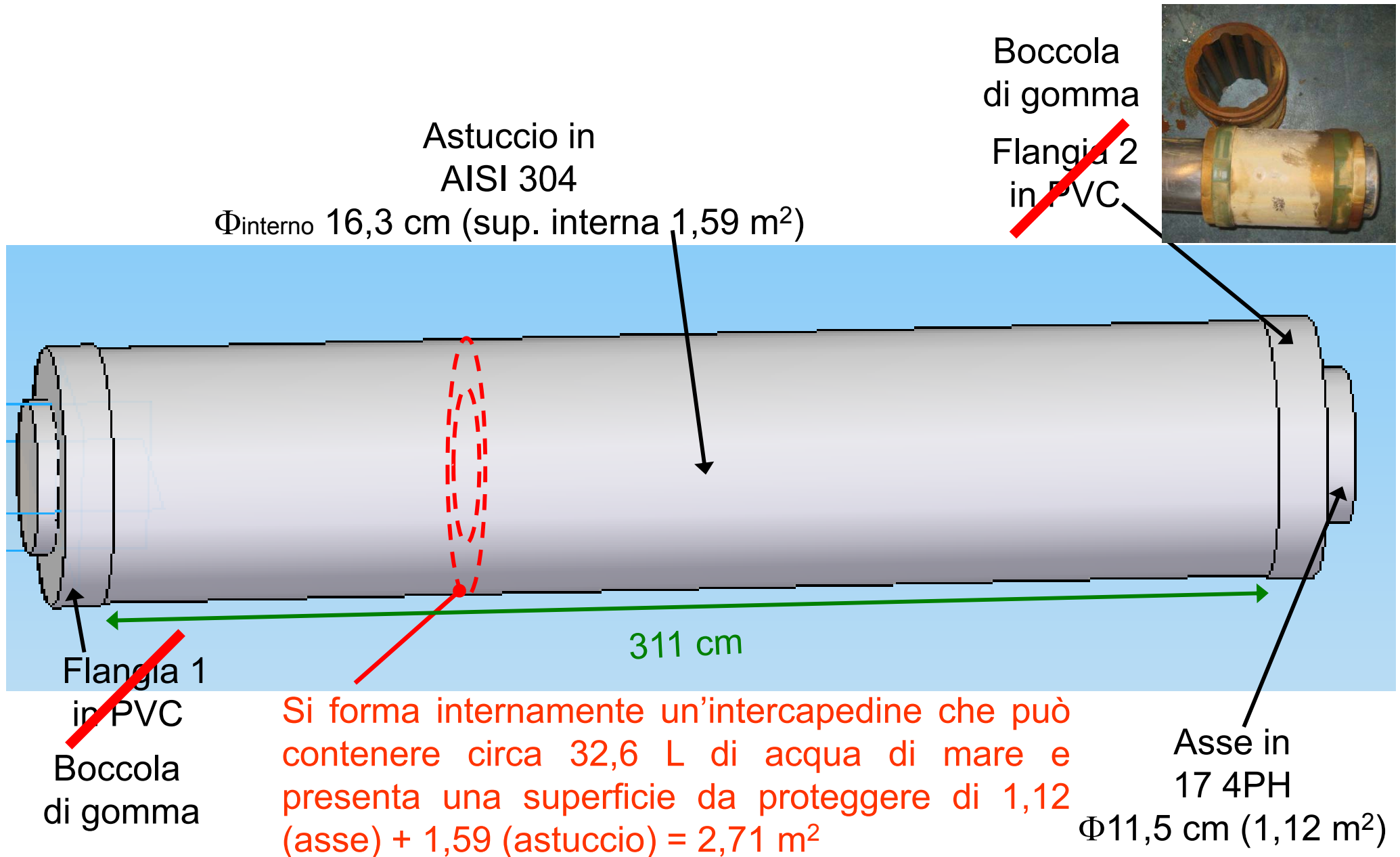
Fig. 3 - Rest potential data from this study superimposed on loss of bending strength data from Lennox and co-workers (reference 5).

# SECONDO APPROCCIO "IN CAMPO" ALLA PROTEZIONE CATODICA DELL'ASSE (E DELL'ASTUCCIO)

Proporre e validare una soluzione basata sulla **protezione catodica** finalizzata ad evitare i problemi di corrosione riscontrati nel sistema **asse-astuccio di dimensioni reali**.

- Impiego di **anodi sacrificali di acciaio al carbonio**. Modellazione **FEM** del sistema asse-astuccio.
- Impiego di **anodi di Ti** per la protezione catodica a **correnti impresse**.

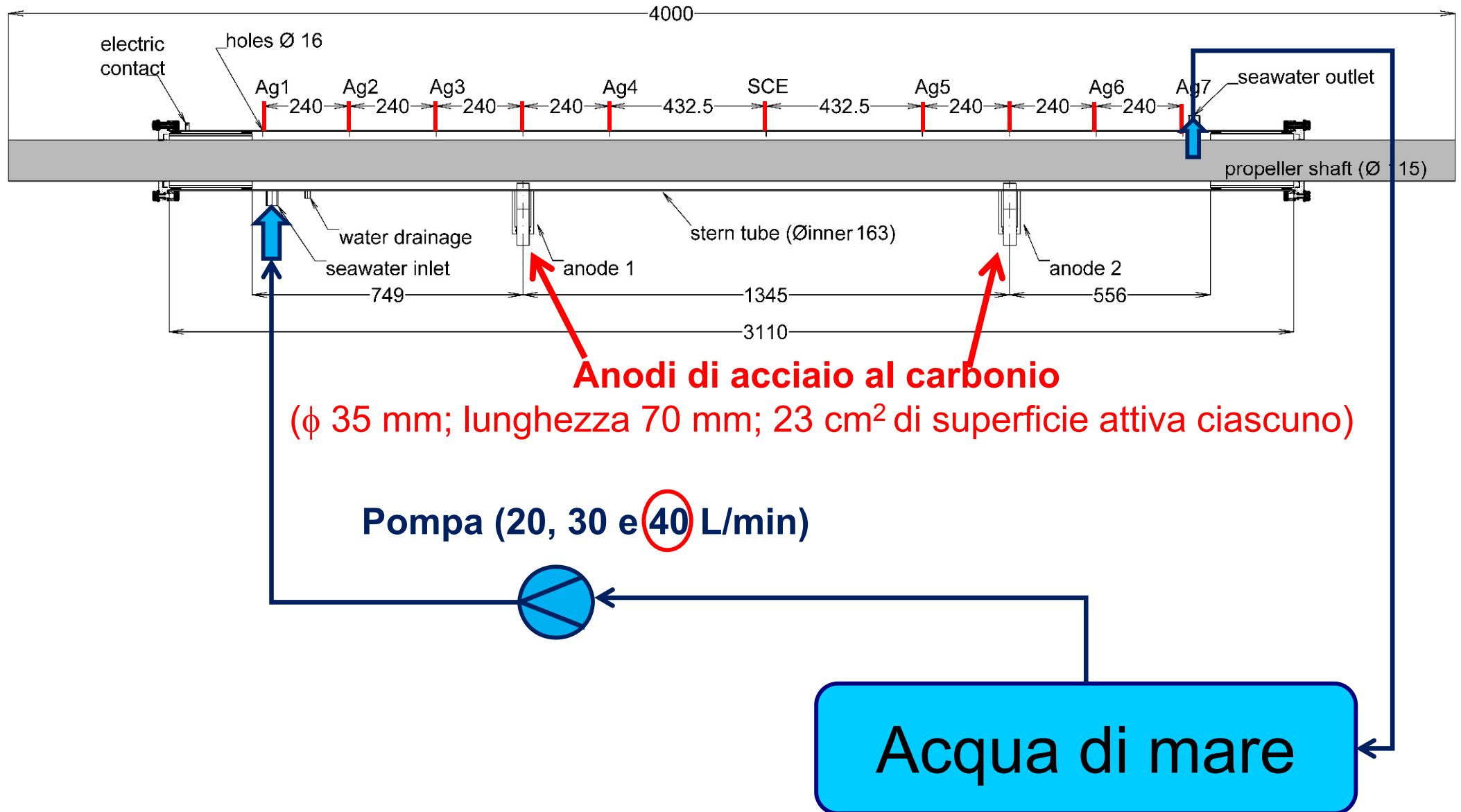
# SISTEMA ASSE-ASTUCCIO REALE PER LA SPERIMENTAZIONE DELLA PROTEZIONE CATODICA



**Per ulteriori dettagli:** T. Bellezze, R. Fratesi, G. Roventi, "Field tests on the cathodic protection of a ship propeller system", la metallurgia italiana, Anno 105 (6) (2013) pp. 31-36.

# SCHEMA DETTAGLIATO DEL SISTEMA ASSE-ASTUCCIO REALE installazione in un cantiere navale di Ancona

*N.B.: tutte le dimensioni riportate nello schema sono in mm*



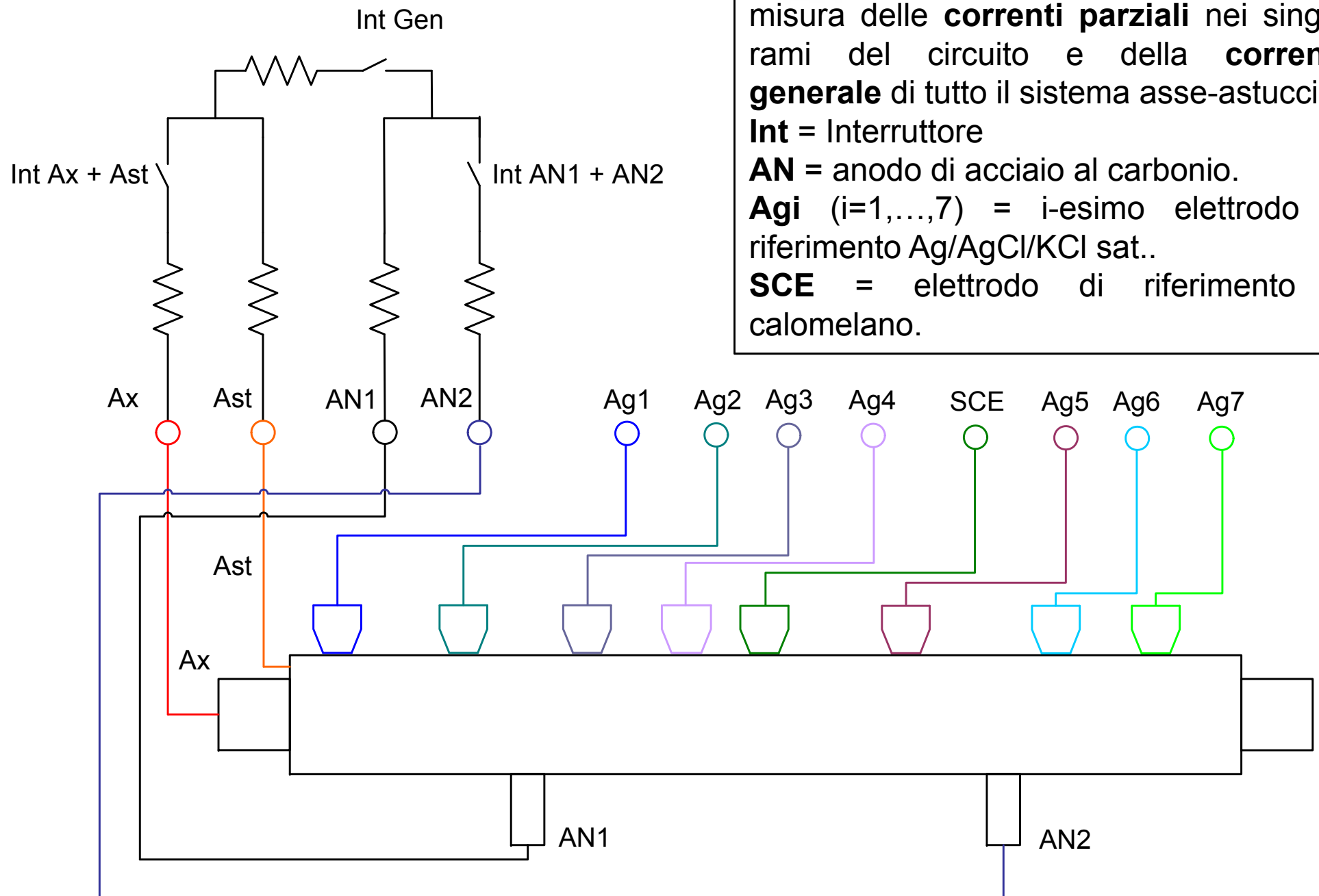
**Anodi di acciaio al carbonio**  
( $\varnothing 35$  mm; lunghezza 70 mm; 23 cm<sup>2</sup> di superficie attiva ciascuno)


**Pompa (20, 30 e 40 L/min)**

**Acqua di mare**

prelevata con una pompa direttamente da un molo del cantiere navale

# SCHEMA ELETTRICO DEL SISTEMA ASSE-ASTUCCIO CON PROTEZIONE CATODICA TRAMITE ANODI DI ACCIAIO



 resistenza di shunt ( $1 \Omega$ ) per la misura delle **correnti parziali** nei singoli rami del circuito e della **corrente generale** di tutto il sistema asse-astuccio.

**Int** = Interruttore

**AN** = anodo di acciaio al carbonio.

**Ag<sub>i</sub>** ( $i=1, \dots, 7$ ) =  $i$ -esimo elettrodo di riferimento Ag/AgCl/KCl sat..

**SCE** = elettrodo di riferimento a calomelano.

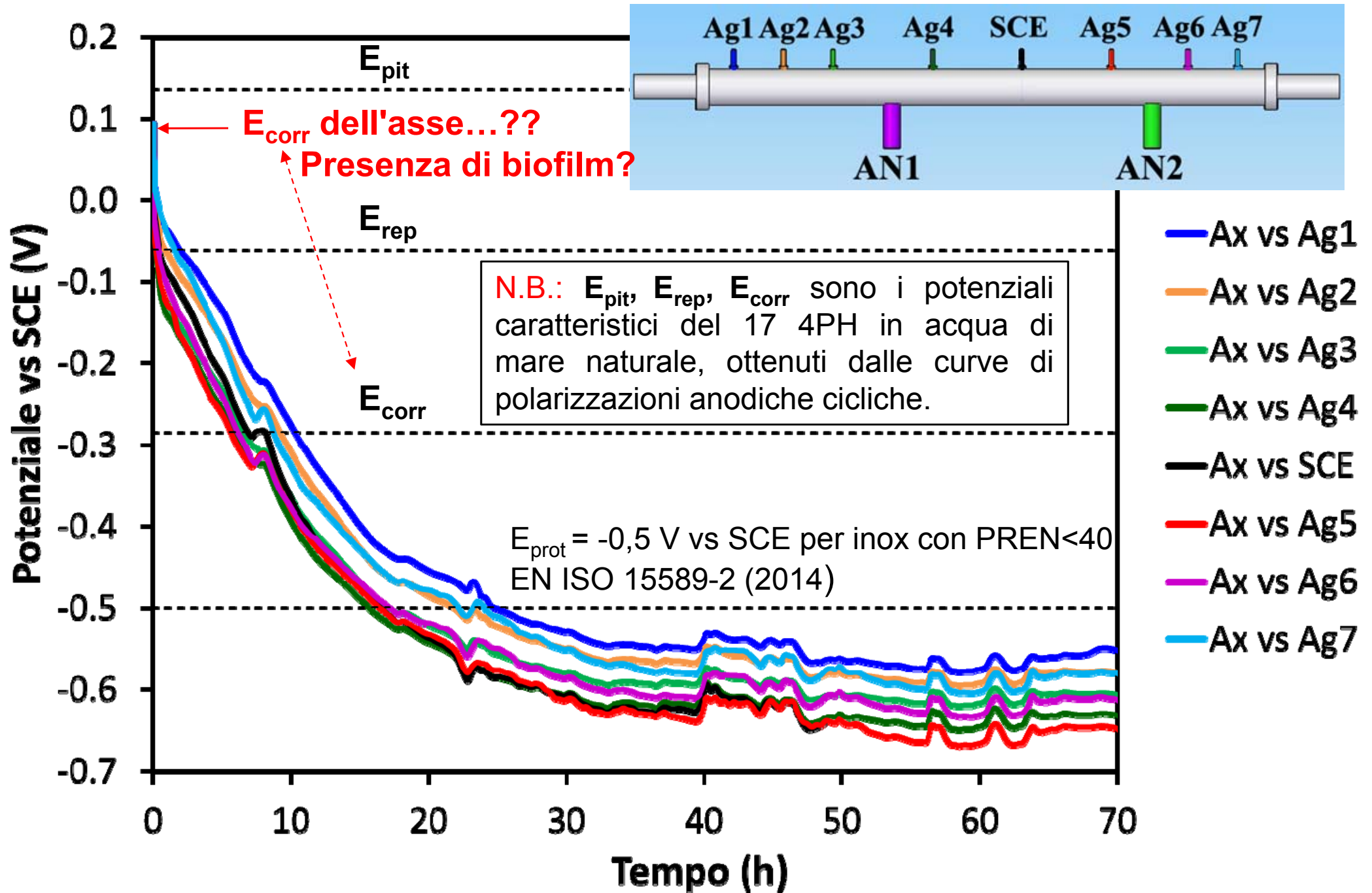
# SISTEMA ASSE-ASTUCCIO REALE

PROTEZIONE CATODICA CON ANODI DI ACCIAIO AL CARBONIO

(il sistema nella foto è stato trasferito in un molo del cantiere navale dove è stata eseguita la sperimentazione e da dove veniva prelevata acqua di mare naturale con una pompa)

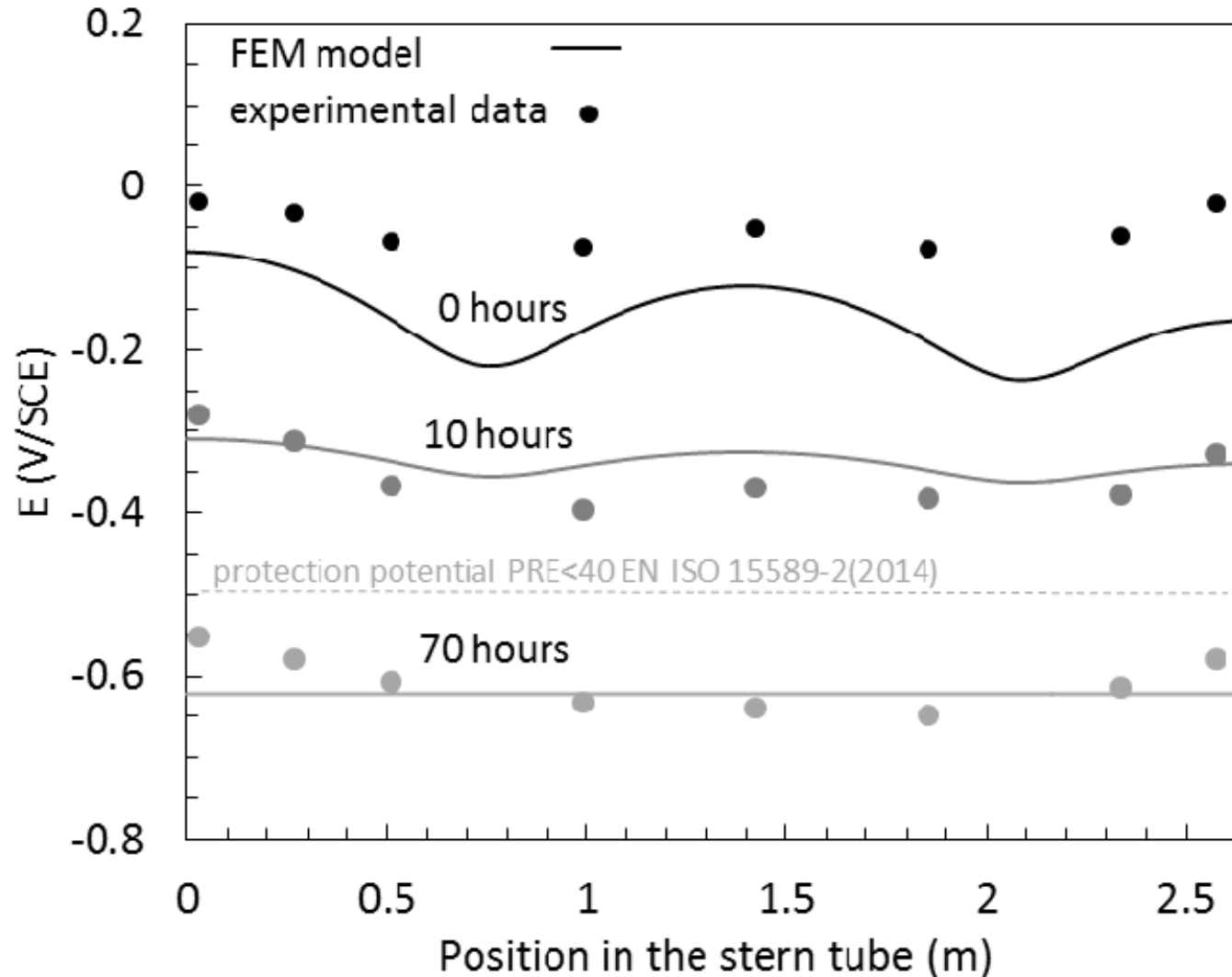


# ANDAMENTO DEI POTENZIALI LOCALI – ACQUA STAGNANTE



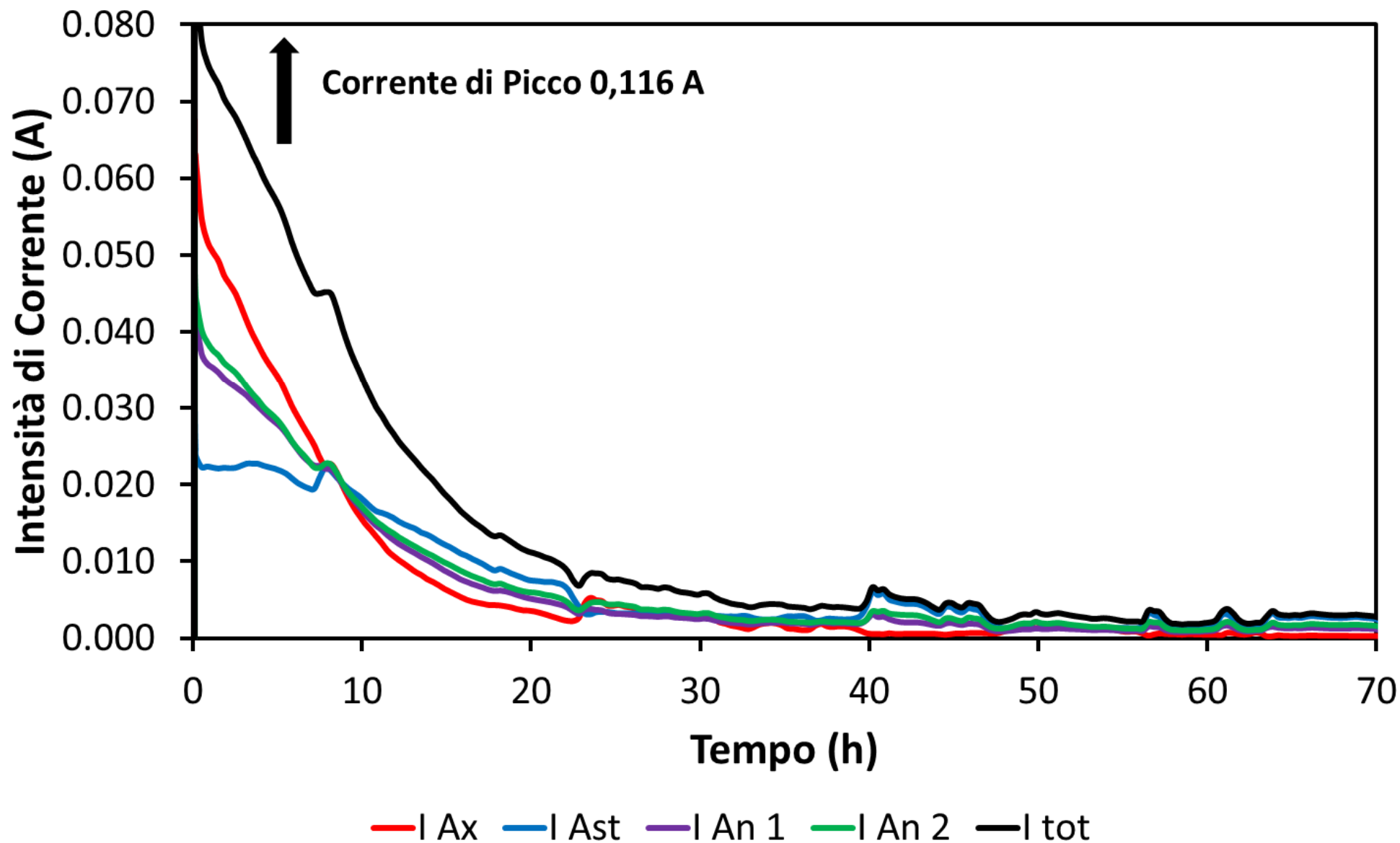
# CONFRONTO TRA I POTENZIALI LOCALI SPERIMENTALI E QUELLI OTTENUTI DALLA MODELLAZIONE FEM – ACQUA STAGNANTE

T = 15 °C - resistività dell'acqua di mare = 0.2  $\Omega$  m - concentrazione dell'ossigeno disciolto = 8 ppm

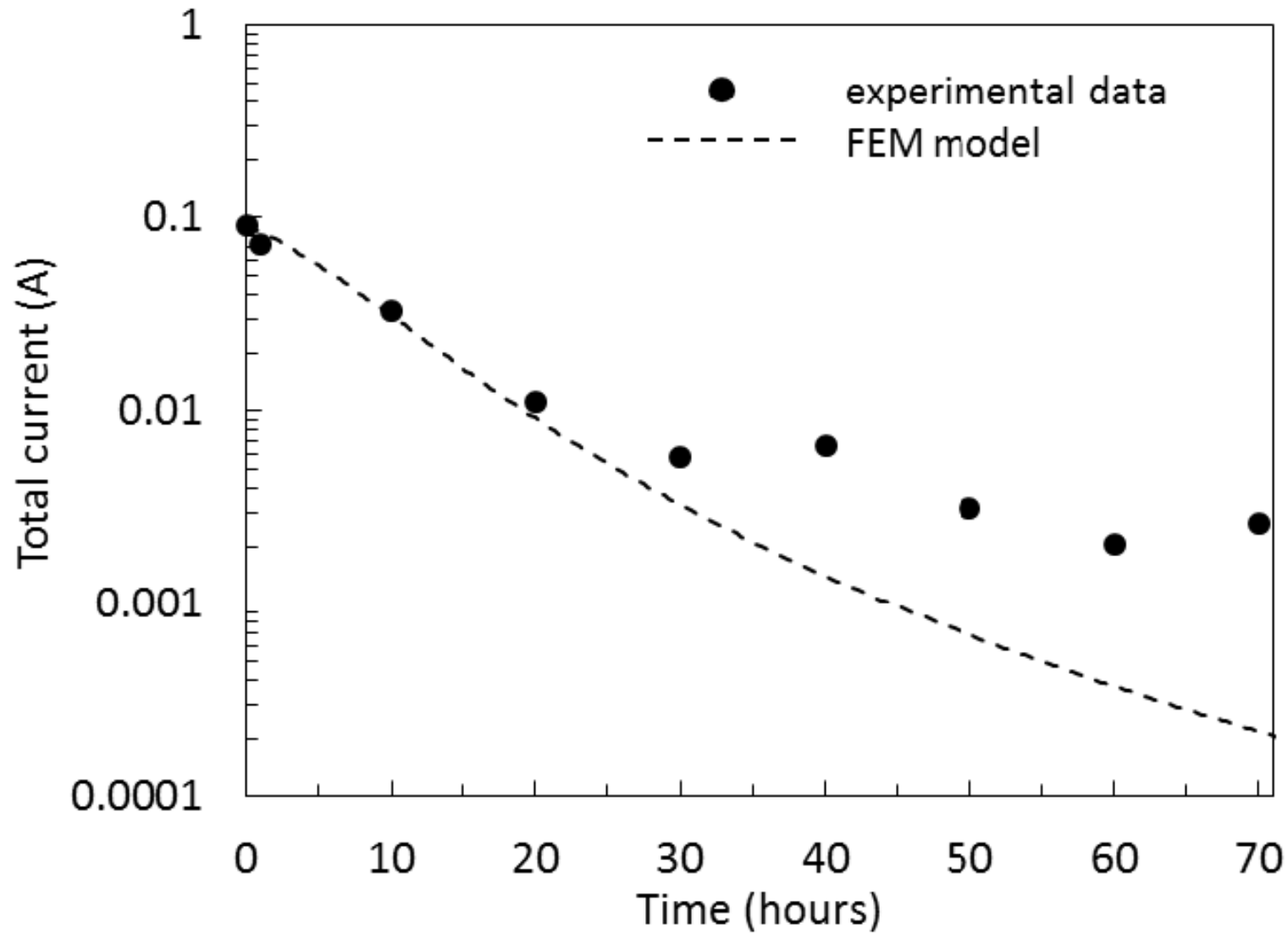


**Per ulteriori dettagli:** S. Lorenzi, T. Pastore, T. Bellezze, R. Fratesi, “Cathodic protection modelling of a propeller shaft”, Corrosion Science, Volume 108, 1 July 2016, Pages 36-46.

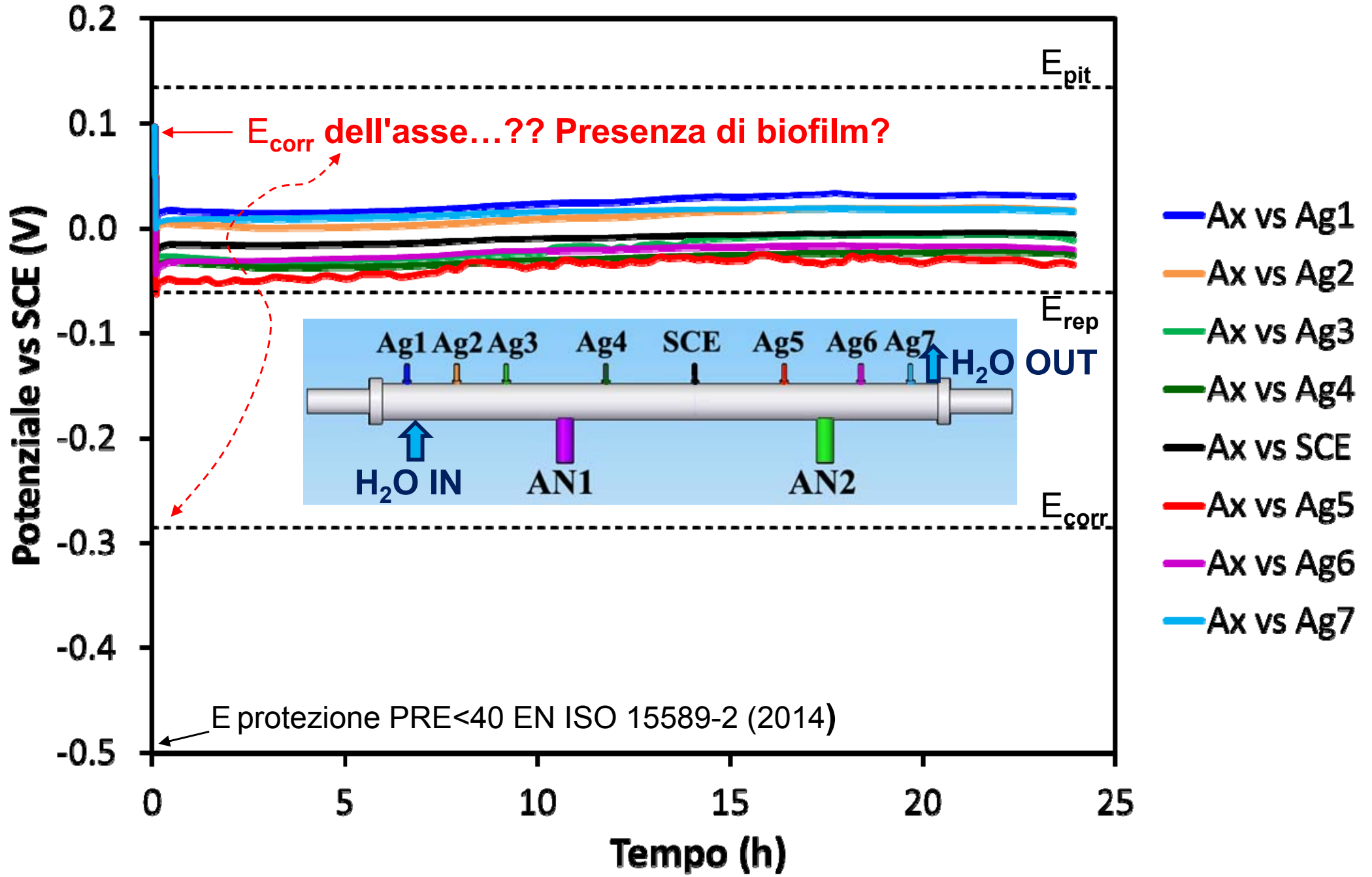
# ANDAMENTO DELLE CORRENTI PARZIALI (IN VALORE ASSOLUTO) ACQUA STAGNANTE



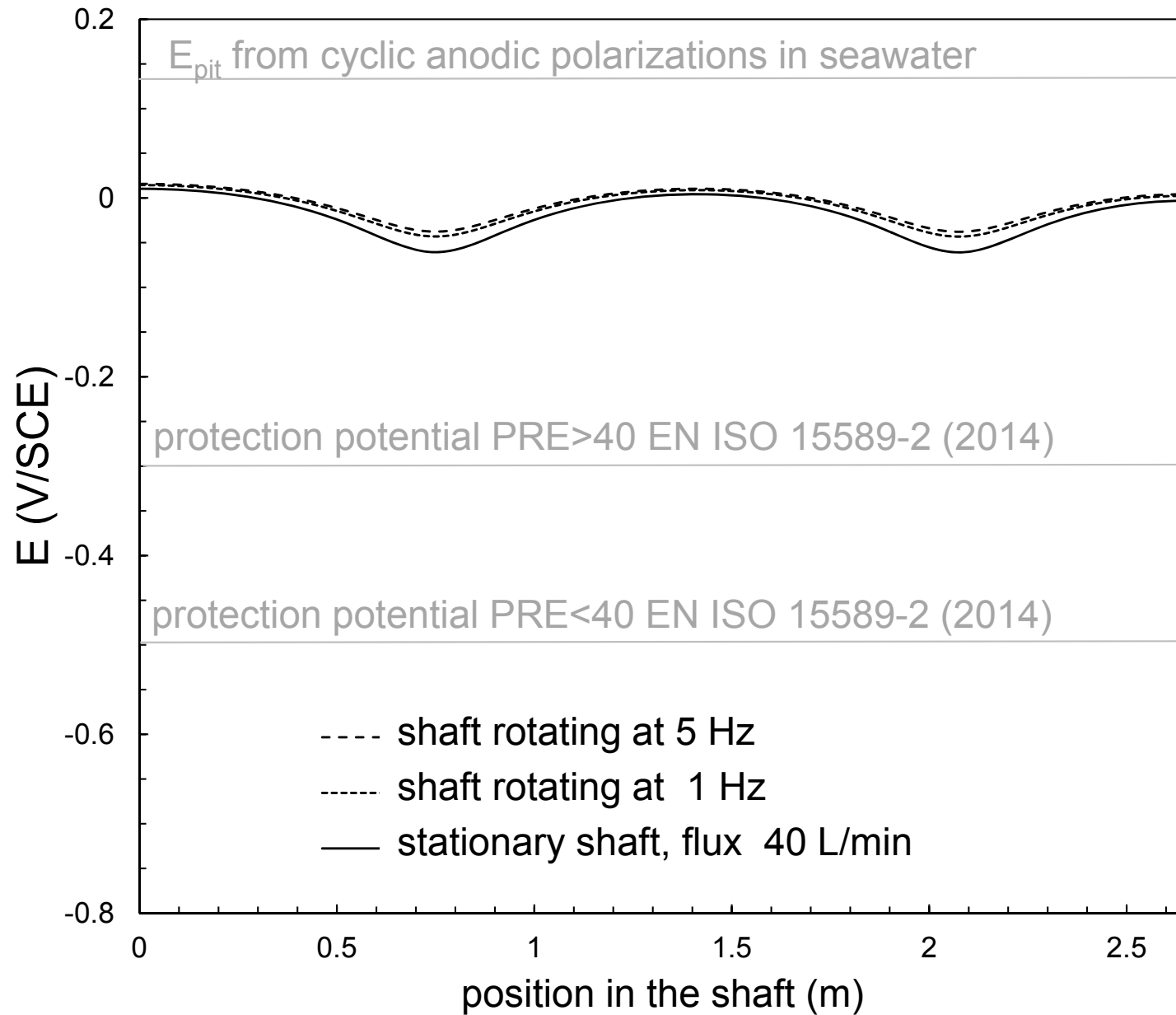
# CONFRONTO DELL'ANDAMENTO DELLA CORRENTE TOTALE DI PROTEZIONE CON QUELLA OTTENUTA DAL MODELLO FEM ACQUA STAGNANTE



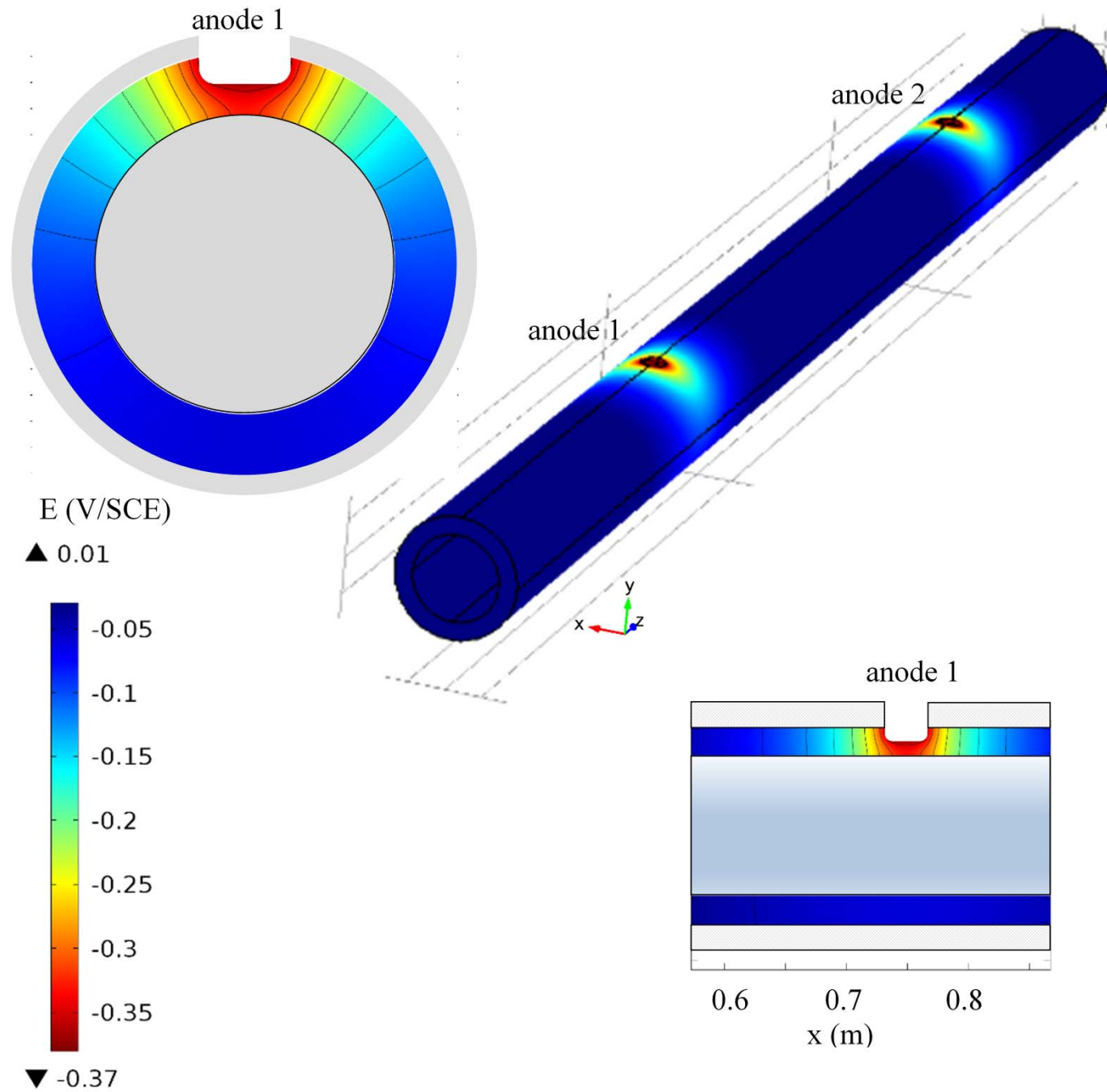
# ANDAMENTO DEI POTENZIALI LOCALI – ACQUA CIRCOLANTE A 40 L/min



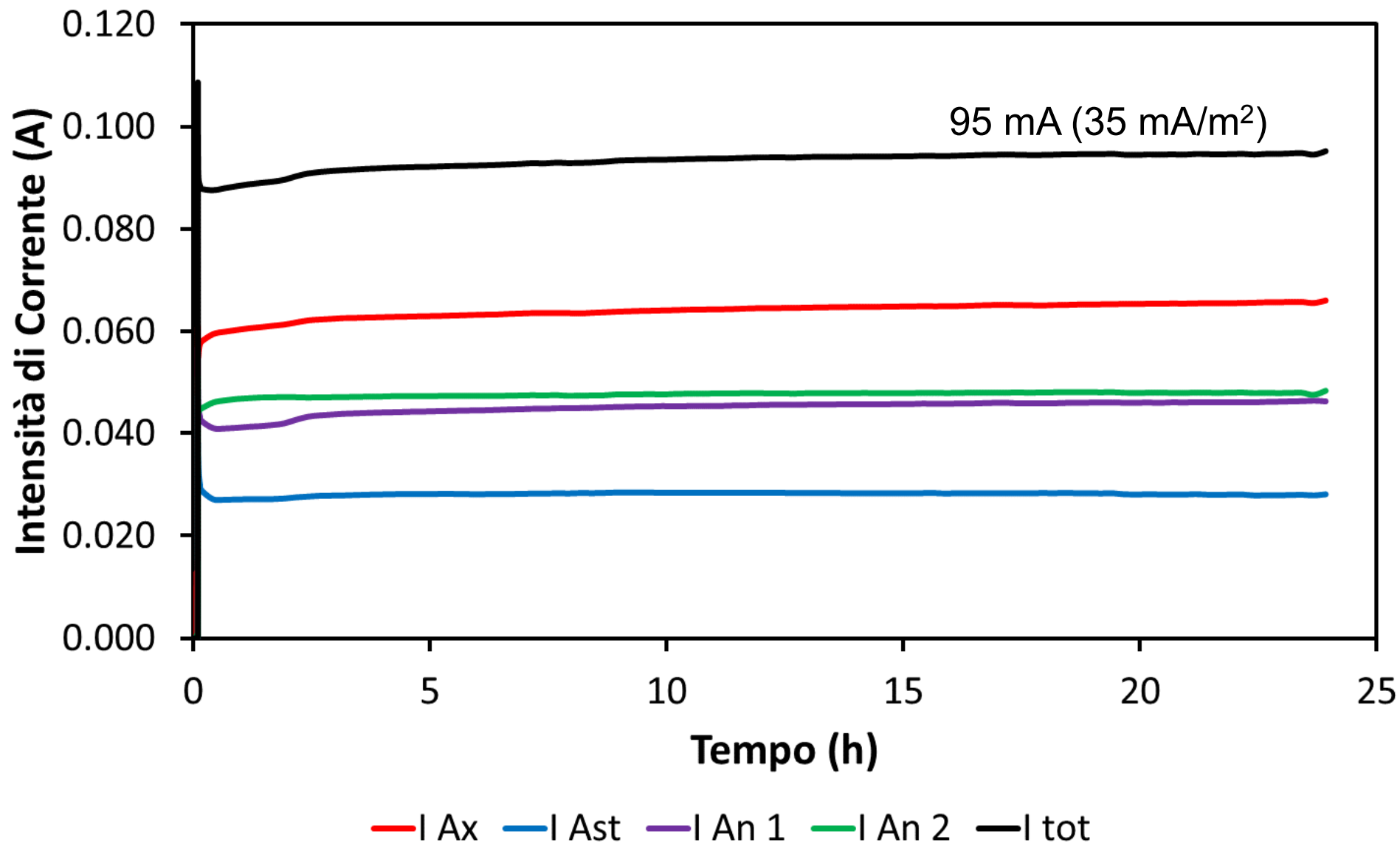
# ANDAMENTO DEI POTENZIALI OTTENUTI DAL MODELLO FEM ACQUA CIRCOLANTE A 40 L/min



# DISTRIBUZIONE DEI POTENZIALI OTTENUTA TRAMITE MODELLO FEM ACQUA CIRCOLANTE A 40 L/min



# ANDAMENTO DELLE CORRENTI PARZIALI (IN VALORE ASSOLUTO) ACQUA CIRCOLANTE A 40 L/min

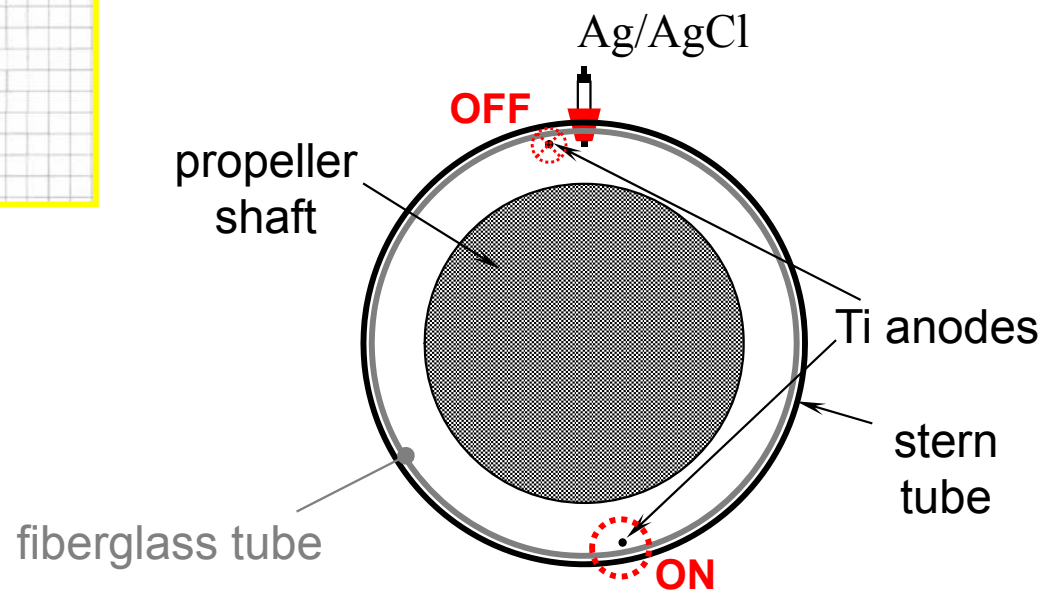
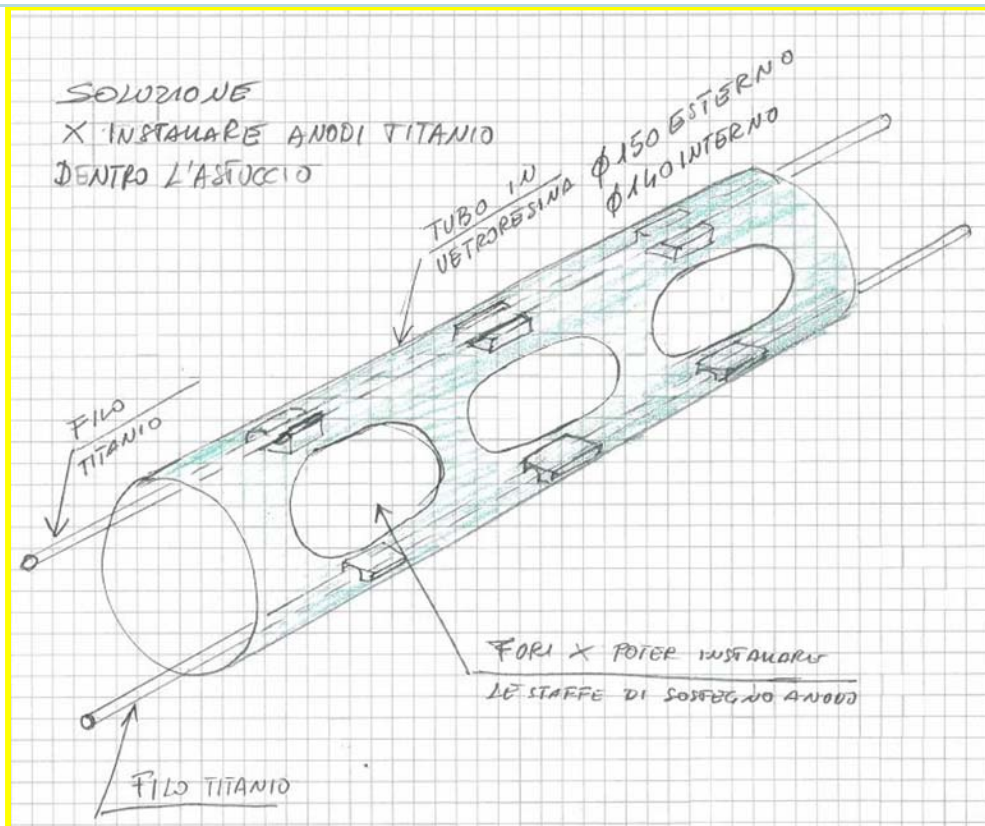


# CONCLUSIONI SULLA PROTEZIONE CATODICA EFFETTUATA CON DUE ANODI DI ACCIAIO AL CARBONIO IN UN SISTEMA REALE ASSE-ASTUCCIO

- Da una prima analisi dei dati, quando la protezione è attiva, in generale i **potenziali dell'asse** si trovano **al di sotto del potenziale di pitting**, quindi si potrebbe concludere che il "rischio di corrosione localizzata potrebbe considerarsi limitato".
- Da un'analisi più approfondita del sistema emerge che la protezione catodica, effettuata con i due anodi di acciaio comune, risulta **efficace solo quando l'acqua di mare è stagnante**, condizione in cui i potenziali dell'asse si portano con il tempo al di sotto della soglia (-0,5 V vs SCE) stabilita dalla norma EN ISO 15589-2 (2014). Non si raggiungono valori bassi di potenziale tali da permettere lo sviluppo di idrogeno che può provocare l'infragilimento da idrogeno del 17 4PH.
- In condizioni di acqua in **moto turbolento a 40 L/min**, questo tipo di protezione catodica ha **scarso "potere penetrante"** e **non garantisce l'assenza di corrosione** del sistema studiato, con particolare riferimento all'**asse**. In tal senso, bisogna osservare che la **presenza di biofilm** sull'acciaio inossidabile conduce all'**incremento del suo potenziale di corrosione** nel tempo... **Questa osservazione sperimentale può condurre a problemi di corrosione dell'asse?**

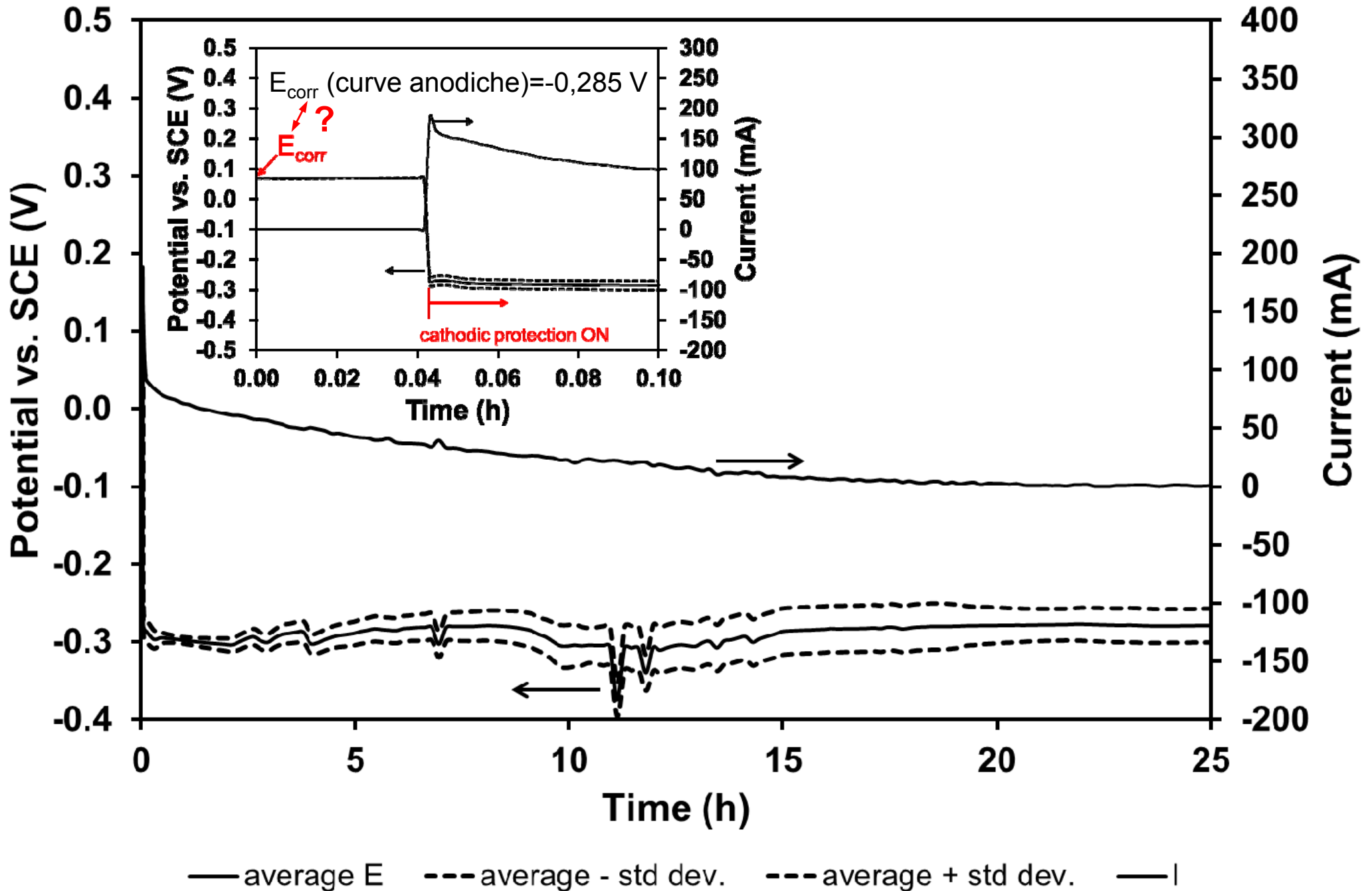
# SISTEMA ASSE-ASTUCCIO REALE

PROTEZIONE CATODICA CON ANODI DI TITANIO ATTIVATO (-0,3 V vs SCE)

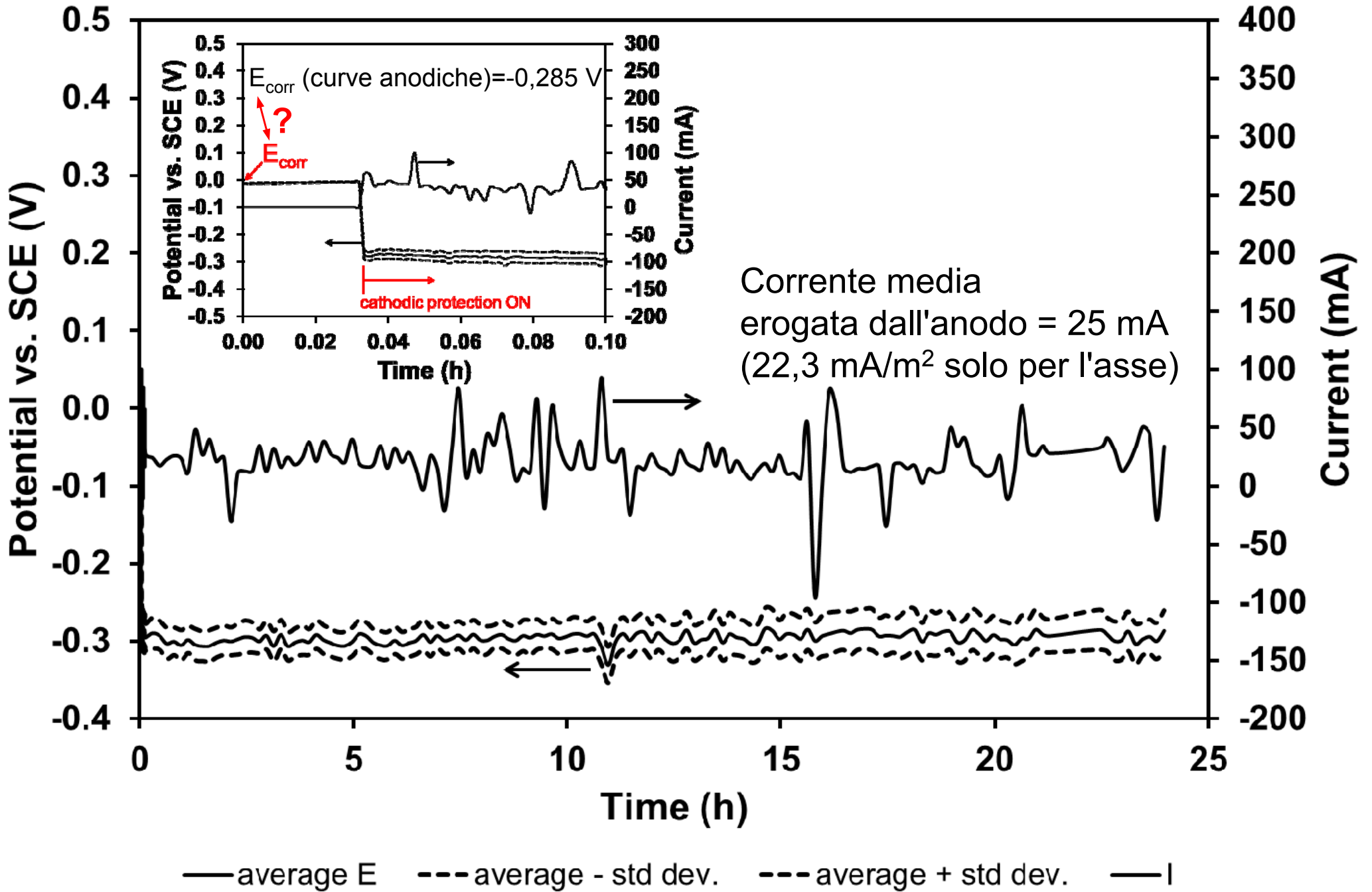


**Per ulteriori dettagli:** T. Bellezze, R. Fratesi, G. Roventi, "Cathodic protection of a ship propeller shaft by impressed current anodes", la metallurgia italiana, Anno 106 (n.7-8) (2014) pp. 3-7.

# ANDAMENTO DEI POTENZIALI E DELLA CORRENTE TOTALE ACQUA STAGNANTE



# ANDAMENTO DEI POTENZIALI E DELLA CORRENTE TOTALE ACQUA CIRCOLANTE A 40 L/min



# CONCLUSIONI SULLA PROTEZIONE CATODICA A CORRENTI IMPRESSE EFFETTUATA CON UN ANODO LONGITUDINALE DI Ti ATTIVATO IN UN SISTEMA REALE ASSE-ASTUCCIO

- Per la "protezione dell'asse" con un sistema a correnti impresse, è sufficiente l'impiego di **un solo anodo di Ti attivato**, installato lungo l'intercapedine astuccio-asse, visto che **dalla parte opposta ad esso**, dove sono stati posizionati gli elettrodi di riferimento, i potenziali misurati sono risultati nell'intorno del potenziale di polarizzazione prefissato (-0,3 V vs SCE).
- Comunque, **sarebbe stato utile misurare sperimentalmente anche i potenziali che assumerebbe l'asse dal lato dove è posizionato l'anodo di Ti**: questi potrebbero risultare "troppo negativi" al fine di portare i potenziali dalla parte opposta a -0,3 V vs SCE. Se così risultasse, **l'asse in 17 4PH** potrebbe essere soggetto a **infragilimento da idrogeno** ( $E < -1,1$  V vs SCE) e/o alla **riduzione della propria resistenza meccanica**.
- **L'ottenimento di queste informazioni** potrebbe essere approcciato anche mediante lo **sviluppo di un modello FEM**, dopo averlo validato sperimentalmente.

# Potential Criteria for Cathodic Protection Assessment

## ISO 15589-2:2012

Table 1 — Potential criteria

Materials	Minimum negative potential V	Maximum negative potential <sup>a</sup> V
<b>Carbon steels</b>		
Immersed in seawater	- 0,80	- 1,10 <sup>b</sup>
Buried in sediments	- 0,90 <sup>f</sup>	- 1,10 <sup>b</sup>
<b>Austenitic stainless steels<sup>g</sup></b>		
PREN ≥ 40 <sup>c</sup>	- 0,30 <sup>d</sup>	- 1,10
PREN < 40 <sup>c</sup>	- 0,50 <sup>d</sup>	- 1,10
<b>Duplex stainless steels</b>	- 0,50 <sup>d</sup>	e
<b>Martensitic stainless (13 % Cr) steels</b> <b>17 4PH</b>	- 0,50 <sup>d</sup>	e

The potentials are referenced to an SCE reference electrode, which are equivalent to a silver/silver chloride reference electrode (Ag/AgCl/seawater) in 30 Ω·cm seawater.

<sup>a</sup> These negative limits also ensure negligible impact of CP on pipeline coatings.

<sup>b</sup> Where pipeline systems are fabricated from high-strength steel (SMYS > 550 MPa), the most negative potential that can be tolerated without causing hydrogen embrittlement shall be ascertained.

<sup>c</sup>  $PREN = \%Cr + 3,3 \% (Mo + 0,5W) + 16 \%N$ .

<sup>d</sup> For stainless steels, the minimum negative potentials apply for aerobic and anaerobic conditions.

<sup>e</sup> Depending on the strength, specific metallurgical condition and stress level encountered in service, these alloys can be susceptible to hydrogen embrittlement and cracking. If a risk of hydrogen embrittlement exists, then potentials more negative than -0,8 V should be avoided. See also 7.2.3.

<sup>f</sup> This covers the possibility of SRB activity and/or high pipeline temperature ( $T > 60^{\circ}C$ ).

<sup>g</sup> If a metallurgical structure is not fully austenitic, these stainless steels can be susceptible to hydrogen-induced stress cracking (HISC) and high negative potentials should be avoided.

# CONSIDERAZIONI FINALI

- Nella **progettazione di un asse porta elica di una nave, non è sufficiente tenere conto della sola resistenza meccanica del materiale** da utilizzare, come nel caso dell'acciaio inossidabile 17 4PH, dato quanto è stato mostrato in questa relazione.
- **Per un asse in 17 4PH è necessaria la protezione catodica** fatta o con anodi sacrificali o con anodi a corrente impressa. L'importante è che **il potenziale a cui viene portato l'asse deve essere compreso tra -0,5 V e -0,8 V vs SCE**, per eliminare o limitare la corrosione localizzata, l'infragilimento da idrogeno e in definitiva il **danneggiamento** e la possibile **rottura** di questo componente.
- Se la modalità di **protezione catodica** scelta è quella **a correnti impresse** effettuata mediante un **anodo di Ti attivato posto longitudinalmente all'intercapedine asse-astuccio**, raggiungere il potenziale desiderato può comportare **maggiori difficoltà realizzative e maggiori costi iniziali**: 1) potrebbe essere utile un **astuccio in materiale non metallico** o, qualora esso fosse metallico, è necessario trovare delle **soluzioni di installazione dell'anodo di Ti attivato adeguate**, senza che esso vada a contatto né con l'astuccio né con l'asse; 2) questa modalità operativa richiede la **gestione della corrente da erogare mediante un "sistema potenziostatico"** e non mediante un comune alimentatore; 3) per soddisfare il punto 2, è necessaria l'**installazione sull'astuccio di uno o più elettrodi di riferimento**. Se questo non è possibile da realizzare, sono necessarie **"altre strategie di protezione catodica"**. Comunque **eventuali costi iniziali elevati** potrebbero **evitare i successivi costi** di ispezione o peggio di **sostituzione dell'asse**, perché **danneggiato in modo irreparabile**.
- Se si vuole **evitare l'uso del 17 4PH**, sono necessari **altri acciai inossidabili** che hanno PREN maggiore e resistenza meccanica elevata. **Costi?**