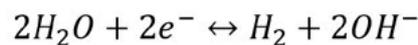


circuito elettrochimico equivalente mostrato in Fig. 1c. Nei circuiti di Fig. 1c e 1d sono stati utilizzati degli elementi a fase costante (CPE) invece di capacità pure. In tal caso la resistenza R_1 descrive la resistenza di polarizzazione che in condizioni di corrosione libera corrisponde a circa $934 \Omega \cdot \text{cm}^2$ 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.

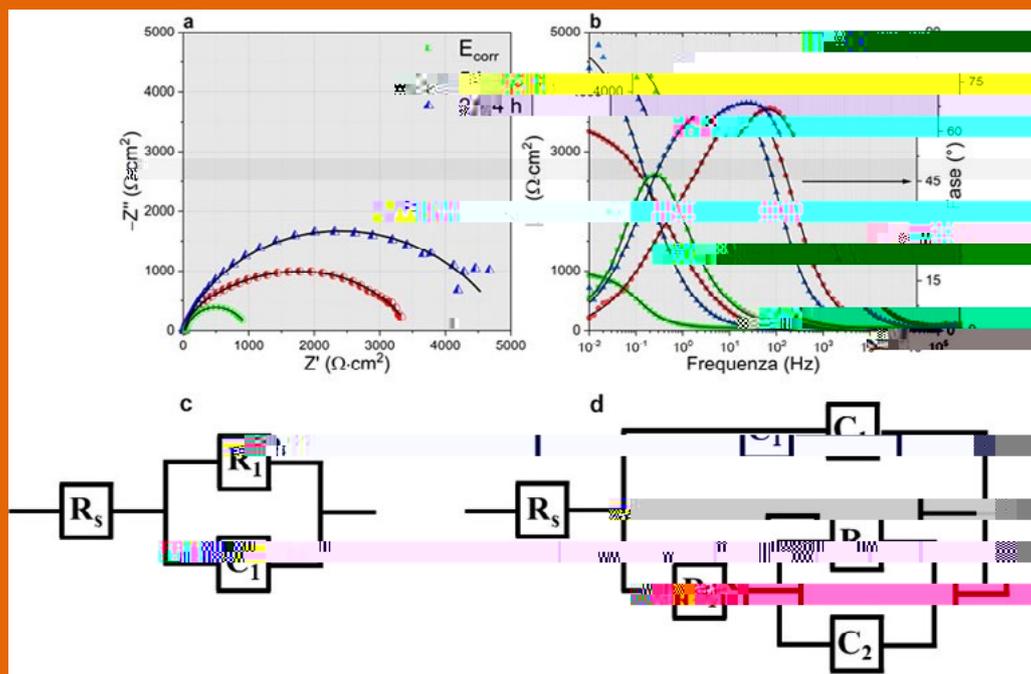


Fig.1 - Rappresentazione di Nyquist a, di Bode b, circuito equivalente elettrochimico per il fitting dell'elettrodo ad E_{corr} e in condizioni di protezione di -1.1 V/CSE . I circuiti equivalenti sono stati utilizzati per il fitting dei dati EIS. I valori dei parametri sono riportati in Tab. 1.

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 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	R_1 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_1 $\mu\text{F}/$ cm^2	n	R_2 $\Omega \cdot \text{cm}^2$	C_2 $\mu\text{F}/$ cm^2	n	d_{ox} nm	χ^2
E_{corr}	34.12	934.17	93.72	0.84	/	/	/	/	$6.1 \cdot 10^{-2}$
5 h	21.38	1064.01	32.42	0.90	2409.74	7.12	0.63	1.9	$7.2 \cdot 10^{-3}$
24 h	17.12	371.33	90.89	0.95	4596.25	3.96	0.63	3.6	$3.5 \cdot 10^{-2}$

L'utilizzo della spettroscopia Raman in-situ ha permes-

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.

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 >](#)