

UNIVERSITÀ DEGLI STUDI DI BERGAMO

Facoltà di Ingegneria

Dipartimento di Progettazione e Tecnologie

CORROSIONE-EROSIONE DELL'ACCIAIO A
CONTATTO CON CONGLOMERATI CEMENTIZI
ALLO STATO FRESCO

Dottorato di Ricerca in Meccatronica e Tecnologie Innovative

XXII Ciclo

Relatore:

Chiar.mo Prof. Tommaso Pastore

Tesi di dottorato di

Sergio LORENZI Matricola n.700268

*A mia mamma
che mi accompagna sempre,
passo dopo passo...*

RINGRAZIAMENTI

Il lavoro sperimentale ha coinvolto davvero tante persone che sento di dover ringraziare in modo speciale. Un grandissimo grazie lo devo al Prof. Tommaso Pastore, per la sua assidua e costante presenza durante lo svolgimento di tutta l'attività. Il suo incoraggiamento e sostegno è, per me, di fondamentale importanza. Altrettanti ringraziamenti al Prof. Luigi Coppola ed alla Prof.ssa Marina Cabrini, che hanno sempre saputo trasmettermi il loro amore per la materia di studio e mi hanno dato sempre nuovi stimoli per approfondire ed ampliare le mie conoscenze.

Al mio collega e amico di sempre, Paolo, va la mia riconoscenza per l'aiuto e la comprensione mostratami durante tutta l'attività di ricerca. Non posso di certo non ringraziare con affetto Alessandra, che si dimostra sempre un'amica ed un ottimo riferimento in caso di necessità.

Agli affetti più cari, a mio fratello Fabio ed a mio papà Amadio, spetta il grazie più vivo per la costanza nel sostegno e nell'incoraggiamento durante tutto il mio percorso di studi. A mia mamma, che da sempre confida in me e nella mia forza di volontà e che sento vicina più che mai in ogni passo importante che segna la mia vita. Mi piace sempre pensare che con amore mi sia sempre ed ancora accanto.

Infine a Claudia spetta un grazie molto speciale, per la pazienza che porta e per l'amore che mi riserva: il suo ottimismo e la sua caparbia mi offrono sempre nuovi stimoli per migliorare e per crescere.

A tutti quelli che mi hanno aiutato, a tutti coloro che mi sono stati vicino, un grazie di cuore.

Sergio

INDICE

PREMESSA	10
1 INTRODUZIONE	11
1.1 I fenomeni di danneggiamento	11
1.2 L'azione meccanica di erosione	13
1.2.1 Il meccanismo dell'erosione.....	15
1.2.2 Effetto della velocità di flusso.....	21
1.2.3 Effetto dell'angolo di impatto	24
1.2.4 Proprietà delle particelle.....	25
1.2.5 Proprietà del materiale	28
1.2.6 Effetto della microstruttura	31
1.3 La corrosione-erosione	32
1.3.1 L'effetto sinergico	33
1.3.2 Configurazioni di prova per test di corrosione-erosione.....	34
1.4 La corrosione nel calcestruzzo	34
1.5 Passività dell'acciaio e studio della formazione del film	37
2 METODOLOGIA SPERIMENTALE	50
2.1 Confezionamento di conglomerati cementizi a lavorabilità prolungata.....	50
2.1.1 Caratterizzazione allo stato fresco.....	52
2.1.2 Caratterizzazione allo stato indurito.....	54
2.2 Analisi morfologica delle superfici danneggiate per erosione	54
2.3 Prove di corrosione-erosione	55
2.3.1 Materiali	55
2.3.2 Preparazione dei provini.....	56
2.3.3 Apparato sperimentale per le prove di corrosione- erosione.....	58
2.3.4 Prove di perdita di peso	59
2.3.5 Prove elettrochimiche.....	60
3 SVILUPPO DI CONGLOMERATI A LAVORABILITÀ PROLUNGATA	63
3.1 Conglomerato per prove in <i>loop</i> in piena scala	63
3.1.1 Composizione.....	63
3.1.2 Caratterizzazione allo stato fresco.....	66

3.2	Confezionamento della malta per le prove di corrosione-erosione in laboratorio	71
3.2.1	Composizione.....	71
3.2.2	Caratterizzazione reologica allo stato fresco.....	73
3.2.3	Caratterizzazione meccanica allo stato indurito.....	74
4	ANALISI MORFOLOGICA DELLE SUPERFICI DANNEGGIATE	75
4.1	Analisi morfologica di materiali danneggiati in esercizio.....	75
4.2	Analisi al SEM dei provini utilizzati per le prove elettrochimiche	82
4.2.1	Provinci a disco	82
4.2.2	Provinci cilindrici.....	94
4.3	Aspetti morfologici del danneggiamento dei materiali a contatto con conglomerati cementizi	99
5	PROVE DI CORROSIONE-EROSIONE.....	105
5.1	Prove di perdita di peso	105
5.1.1	Prove di perdita di peso in protezione catodica.....	118
5.2	Prove elettrochimiche	119
5.2.1	Misure del potenziale di corrosione libera al variare della velocità di rotazione..	119
5.2.2	Misure del potenziale e della resistenza di polarizzazione al variare della velocità di rotazione.....	123
5.2.3	Prove di polarizzazione potenziostatica al variare della velocità di rotazione.....	131
5.2.4	Prove di polarizzazione potenziodinamica a velocità di rotazione costante	133
5.3	I meccanismi di danneggiamento	140
5.3.1	Velocità critica	140
5.3.2	Contributi della corrosione e dell'erosione	144
5.3.3	Effetto della protezione catodica sulla corrosione-erosione	147
5.3.4	Condizioni di corrosione	147
5.4	Effetto del materiale	151
6	STUDIO DELLA PASSIVITÀ DELL'ACCIAIO IN AMBIENTE ALCALINO.....	155
6.1	Prove di voltammetria ciclica	155
6.1.1	Prove in NaOH 0.1M	155
6.1.2	Prove in malta fresca	160
6.2	Prove di impedenza elettrochimica (EIS).....	164
6.2.1	Prove in NaOH 0.1M	164

6.2.2	Prove in malta fresca	166
6.3	Formazione del film di passività in NaOH	170
6.4	Formazione del film di passività in malta	180
7	CONCLUSIONI	193
	APPENDICE A CONDIZIONI DI FLUSSO DEGLI ELETTRODI	195
8	BIBLIOGRAFIA	198

PREMESSA

Gli impianti e le apparecchiature per il confezionamento, trasporto e messa in opera del calcestruzzo fresco sono soggetti a intensi fenomeni di danneggiamento dovuti all'azione di corrosione e all'azione meccanica di erosione del conglomerato in movimento. Tali azioni, che operano in modo sinergico tra loro, provocano la riduzione di spessore dei componenti, fino alla necessità, in alcune situazioni, di sostituzione in tempi molto brevi.

I fenomeni rientrano in una problematica più ampia del danneggiamento delle superfici metalliche ad opera di fluidi contenenti solidi sospesi ma, nel caso del calcestruzzo avvengono in una soluzione peculiare di fluido alcalino con una frazione prevalente di solido rispetto alla fase acquosa ed una consistenza coesiva del tutto differente dai fluidi normalmente studiati in letteratura.

La tesi affronta, quindi, lo studio dei fenomeni di danneggiamento a contatto con questo tipo di fluidi, tramite prove in laboratorio su campioni di piccole dimensioni, cercando di individuare i meccanismi e i principali parametri dell'azione erosiva del calcestruzzo fresco nei confronti delle superfici metalliche, di evidenziare il ruolo ed il contributo della corrosione, di valutare l'effetto delle proprietà del materiale. Per raggiungere questo obiettivo, la tesi ha preso in esame, inoltre, lo sviluppo della passività nelle prime ore di contatto con l'impasto, affrontando così un argomento che parte dall'ambito specifico dell'erosione e si estende al più ampio campo della durabilità delle strutture in C.A.

La tesi si articola in una prima breve parte introduttiva seguita da una parte che descrive le attività sperimentali. Queste sono state orientate allo sviluppo di impasti cementizi a lavorabilità prolungata per consentire prove di lungo periodo, all'analisi delle morfologie di danneggiamento, alla realizzazione di prove di corrosione-erosione su materiali a differente durezza e resistenza alla corrosione, alla realizzazione di prove elettrochimiche per la descrizione dei fenomeni di corrosione e la caratterizzazione del film di passività.

La tesi evidenzia i fenomeni di danneggiamento in termini di velocità critica e determina il contributo relativo tra danneggiamento meccanico e dissoluzione del metallo. Ha evidenziato i meccanismi della corrosione, individuandone i principali parametri. Ha mostrato l'evoluzione delle proprietà del film di passività che si forma sul metallo durante le prime fasi di esposizione nel calcestruzzo fresco. Conferma che la resistenza al danneggiamento del metallo non è puramente riconducibile alla sua durezza, almeno negli intervalli considerati.

1 INTRODUZIONE

1.1 I fenomeni di danneggiamento

Si può considerare il calcestruzzo fresco come un fluido polifasico, composto di particelle solide di diversa dimensione, da micrometrica fino al centimetro, sospese in un mezzo liquido costituito dall'acqua di impasto, cui l'inizio delle reazioni di presa e indurimento del cemento conferisce caratteristiche alcaline, con pH che dai valori tipici dell'acqua di impasto, intorno alla neutralità, cresce per tendere ai valori tipici del calcestruzzo indurito, superiori a 12,5.

La presenza contemporanea di una componente solida e di una fase liquida rende possibile due tipi di azione di danneggiamento da parte del calcestruzzo fresco in movimento, rispetto alla parete metallica: un'azione meccanica e una di corrosione.

L'azione meccanica. Il movimento di un fluido determina sulla parete metallica uno stato di sollecitazione che, se eccede oltre certi limiti, può determinare il danneggiamento meccanico della superficie metallica con asportazione di materiale. L'azione è esaltata in fluidi polifasici, per l'impatto di particelle solide, gocce di liquido o bolle di gas sospese nel fluido in movimento. La maggiore erosione del materiale è dovuta alla singola azione delle numerose particelle che, nell'impatto, asportano ciascuna del materiale metallico. I meccanismi secondo i quali avviene questa interazione sono diversi e cambiano con l'angolo di incidenza delle particelle, la loro velocità, dimensione e forma.

Il danneggiamento dipende anche dalle proprietà del materiale su cui si esplica l'azione del fluido. La resistenza del materiale è spesso valutata in termini di durezza ma, in realtà, questo approccio non è del tutto soddisfacente, anche se è indubbio un suo effetto benefico in molte situazioni.

In effetti, la durezza è una proprietà che esprime la resistenza che il materiale oppone all'incisione da parte di un corpo più duro. Tuttavia tale proprietà non è direttamente collegabile con l'azione di un fluido (monofasico) sulle pareti metalliche. Inoltre, è una grandezza misurata in condizioni essenzialmente statiche e non in condizioni di urto, come invece avviene nell'erosione da parte di fluidi con particelle sospese.

La durezza ha un ruolo diretto nei meccanismi di danneggiamento da abrasione. In questo fenomeno, il raggiungimento di una durezza del metallo simile a quella dell'abrasivo può prevenire il danneggiamento stesso. L'erosione avviene, però, con meccanismi del tutto differenti e possono assumere importanza anche altre proprietà, come ad esempio la tenacità del materiale, in funzione dello specifico meccanismo agente.

L'azione di corrosione. La corrosione può avvenire per la contemporanea presenza di una fase acquosa (l'acqua di impasto) e di ossigeno. Il pH della soluzione acquosa presente nel calcestruzzo fresco, dopo i primi momenti, rapidamente cresce per la formazione di idrossido di calcio durante l'idratazione del cemento. A pH superiori a 11,5, gli acciai al carbonio e basso legato possono formare un film di ossido aderente e protettivo che impedisce l'ulteriore dissoluzione del metallo. Si raggiunge così la condizione di passività tipica delle armature in acciaio al carbonio immerso nel calcestruzzo indurito. Il calcestruzzo allo stato fresco è, quindi, tendenzialmente non aggressivo per l'acciaio al carbonio, dopo l'inizio dei processi di idratazione del cemento.

L'azione sinergica. L'azione meccanica e l'azione di corrosione possono sommarsi in modo sinergico nel caso di calcestruzzo fresco fluente ad alta velocità. L'azione meccanica del fluido in movimento può in effetti danneggiare il film di passività che protegge l'acciaio, dando poi luogo ad alta velocità di attacco per corrosione del metallo nelle zone non più protette dal film. La corrosione può così avvenire rapidamente fino alla riformazione dell'ossido protettivo, per poi riprendere a causa del continuo e ripetuto danneggiamento dovuto al movimento del fluido.

La corrosione è quindi esaltata e resa possibile dall'azione meccanica del fluido. Se questa è relativamente modesta, la rottura si localizza in aree relativamente poco estese, nelle zone di maggior impatto. Se l'azione del fluido è molto elevata, il film viene distrutto su tutta la superficie e si produce un attacco generalizzato.

La corrosione-erosione si manifesta per velocità del fluido superiori ad un certo valore critico. Superato questo valore, la sollecitazione meccanica diventa sufficiente ad asportare il film di ossido protettivo. La rottura avviene nel film protettivo o all'interfaccia ossido/metallo, nel caso di film spessi e poco aderenti, o anche nel metallo sottostante, per film sottili, molto aderenti. Nella corrosione-erosione, non sono quindi importanti solo le proprietà meccaniche del metallo

ma assumono rilevanza anche le proprietà di adesione, spessore, cinetica di formazione del film. Si può osservare infatti come gli acciai inossidabili austenitici AISI 304 e 316, nonostante la loro non elevata durezza, presentino un buon comportamento alla corrosione-erosione.

Il danneggiamento complessivo può essere diviso in due contributi: uno legato all'azione puramente meccanica (K_e), che si avrebbe anche in assenza dell'ambiente corrosivo, l'altro dovuta alla dissoluzione per corrosione del metallo (K_c). Al variare del rapporto tra i due contributi, si passa da fenomeni di "*Erosion enhanced corrosion*", per valori del rapporto K_e/K_c tipicamente di 0,1, a fenomeni definiti di "*Corrosion enhanced erosion*", per rapporti di circa 10.

In letteratura, sono numerosi i lavori che documentano i meccanismi di interazione e danneggiamento della superficie metallica da parte di particelle solide disperse in soluzioni; tuttavia riguardano, prevalentemente, situazioni in cui la soluzione acquosa è neutra o acida e, inoltre, il rapporto volumetrico tra solidi e acqua è molto basso (1)-(8). Il conglomerato cementizio è, viceversa, caratterizzato da un altissimo contenuto di solidi e da un liquido alcalino per l'idratazione del cemento, in grado di passivare l'acciaio al carbonio.

1.2 L'azione meccanica di erosione

L'erosione è essenzialmente il meccanismo secondo il quale la superficie del materiale viene danneggiata a causa del contatto con particelle che impattano con diversa velocità e traiettoria su di essa. Nella descrizione dei fenomeni di erosione, verranno evidenziate le peculiarità dei fenomeni legati ad un flusso bifasico (acqua con particelle solide disperse), tralasciando ulteriori complicazioni legate ai flussi polifasici (fluido-solido-gas). In effetti, i conglomerati cementizi, sono del tutto paragonabili a flussi bifasici in cui le fasi solide sono rappresentate dai granuli di cemento o aggiunte pozzolaniche (cenere volante ed il fumo di silice), e di aggregati (generalmente di natura silicea) aventi diverse dimensioni.

I fenomeni di erosione e i meccanismi di danneggiamento sono stati ampiamente trattati in un lavoro di I.M. Hutchings (9), e, più di recente, nel volume "*Solid particle erosion and erosion-corrosion of materials*" di A.V. Levy (10).

Nel caso di fluidi bifasici, il contatto che si genera tra la particella e la parete del materiale produce forze che possono essere schematizzate come riportato in Figura 1.

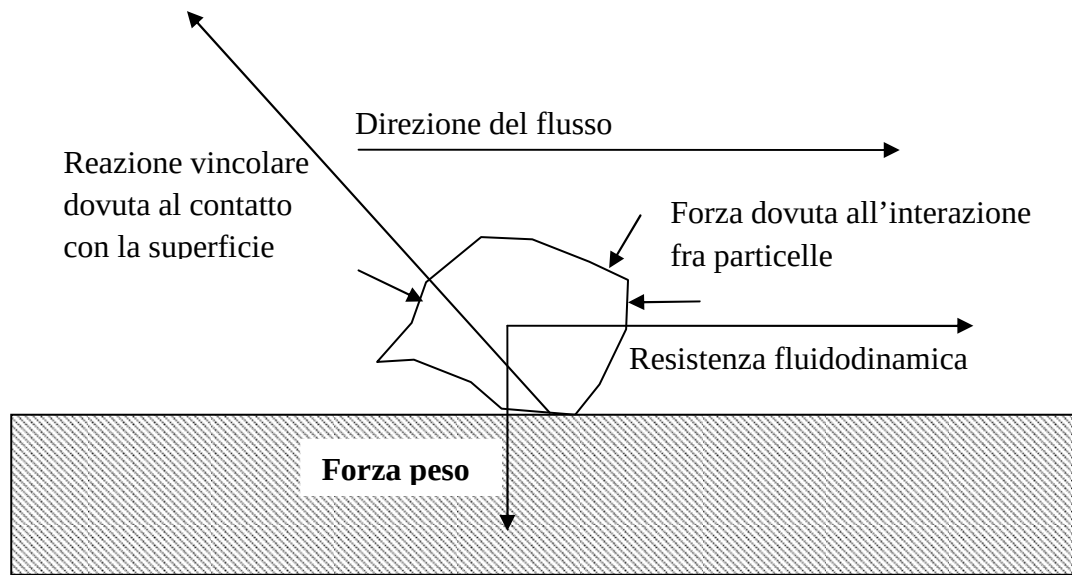


Figura 1: Schema delle forze agenti e reagenti su una particella a contatto con la superficie del materiale

La particella è generalmente soggetta alla forza peso che agisce nel suo baricentro, mentre tutte le altre forze agiscono sulla superficie. In fluidi con particelle disperse esistono forze di contatto che si esplicano tra le diverse particelle, provocando un'alterazione della traiettoria e della quantità di moto delle stesse. Esistono, inoltre, forze di attrito che si producono a causa del contatto fra superficie e particella. In aggiunta ci sarà una forza dovuta alla resistenza aerodinamica che la particella deve vincere dovuta alla velocità del flusso (9).

Il movimento della particella è dettato dalla somma delle forze che agiscono su di essa e, poiché essa è trasportata dal flusso, scivolerà o rotolerà in funzione della direzione e del modulo delle stesse. La risultante delle forze applicate, produce infatti la deformazione delle superfici a contatto e determina quindi l'erosione. L'importanza del fenomeno erosivo è legata a numerose variabili quali, per esempio, le dimensioni delle particelle trasportate, la massa, la velocità, la tessitura superficiale (liscia o rugosa), la forma intesa come spigolosità, la natura delle stesse.

Gli studi sull'erosione dei materiali duttili iniziano nel 1958 con una pubblicazione di Ian Finnie (11) sullo sviluppo ed uso di catalizzatori da utilizzare nei processi di cracking per la raffinazione del petrolio. A questi lavori se ne sono aggiunti un numero molto elevato, riguardanti diversi tipi di applicazioni che studiano l'urto tra le particelle e le superfici di materiali duttili, molto spesso metalli (12)-(19).

Molti di questi lavori si sono focalizzati principalmente sulla formulazione di modelli di predizione della velocità di danneggiamento basati essenzialmente sull'interpolazione dei dati

sperimentali ottenuti. Il limite dell'approccio riguarda, in sostanza, la stretta dipendenza del modello dalle condizioni sperimentali (20)-(21).

Negli anni seguenti, con l'avvento della microscopia elettronica a scansione e le moderne tecnologie sperimentali, lo studio dei fenomeni di danneggiamento delle superfici è stato integrato con interpretazioni morfologiche finalizzate alla comprensione dei meccanismi di impatto ed alla migliore comprensione degli effetti legati al moto delle particelle (velocità, energia cinetica, angolo d'impatto). Inoltre, è stato possibile classificare e distinguere le morfologie d'urto duttili da quelle fragili, evidenziando dal punto di vista morfologico le diversità e gli effetti dei due meccanismi. L'approccio di analisi legato alla sola morfologia, tuttavia, offre diversi spunti interpretativi a livello puramente qualitativo senza offrire spunti per la modellazione del fenomeno o la previsione della sua evoluzione.

Il primo modello interpretativo analitico è stato descritto da Finnie (11)-(12) ed era basato sullo studio del moto delle particelle per descrivere in modo analitico il danneggiamento. Il volume del materiale rimosso è stato calcolato partendo dall'assunzione che la quantità di incisioni sono il risultato di urti che provocano una deformazione plastica localizzata del materiale. Le principali assunzioni del modello sono legate alla correlazione tra la profondità dell'incisione e l'area di contatto della singola particella, alla forma delle particelle, alla lunghezza della superficie di contatto tra particella e metallo e del numero di particelle impattanti che si comportano come atteso. L'equazione di Finnie ha avuto un grande successo nell'interpretazione dell'erosione dei materiali a comportamento duttile e, nel tempo, è stata modificata e migliorata. I modelli analitici più recenti introducono un numero di variabili sempre crescente e l'approccio si sta progressivamente spostando da soluzioni analitiche verso tecniche di fluidodinamica computazionale (CFD) agli elementi finiti (22)-(27).

1.2.1 Il meccanismo dell'erosione

Il meccanismo di erosione dei materiali a comportamento duttile è stato studiato seguendo il modello di asportazione del materiale ipotizzato da Finnie (11)-(12). Col passare del tempo è stato osservato come per i materiali a comportamento duttile tale meccanismo non sia quello determinante nei fenomeni di danneggiamento. Un'altra importante considerazione va fatta a proposito della durezza dei materiali. Per diversi anni, infatti, è stato accettato il concetto che la durezza e la resistenza dei materiali avesse un ruolo primario nel limitare la velocità di danneggiamento. Tuttavia, questa assunzione è risultata da subito troppo parziale e per alcuni meccanismi di danneggiamento risulta del tutto scorretta. La descrizione del meccanismo di

erosione deve essere quindi effettuata associando osservazioni morfologiche ad alti ingrandimenti (osservazioni al microscopio elettronico a scansione) con misure di perdita di peso (28).

L'evoluzione al concetto di micro-incisione di Finnie proposta da Levy (28) parte dall'assunto che se il meccanismo di danneggiamento fosse da ascrivere esclusivamente alle microincisioni prodotte dalle particelle sulla superficie metallica, l'incrudimento prodotto dalla deformazione plastica indotta sulla superficie a causa dell'urto dovrebbe quantomeno produrre una diminuzione della velocità di erosione (28)-(29). Si osserva, tuttavia, che aumentando il volume delle particelle progressivamente si raggiunge una condizione stazionaria in termini di velocità di danneggiamento (Figura 2).

Il modello di microincisione risulta, quindi, troppo semplificato per l'interpretazione dei fenomeni di danneggiamento dei materiali a comportamento duttile. Osservando infatti le morfologie di frattura delle superfici danneggiate è possibile riconoscere diversi contributi al danneggiamento come evidenziato dalle morfologie caratteristiche di danneggiamento.

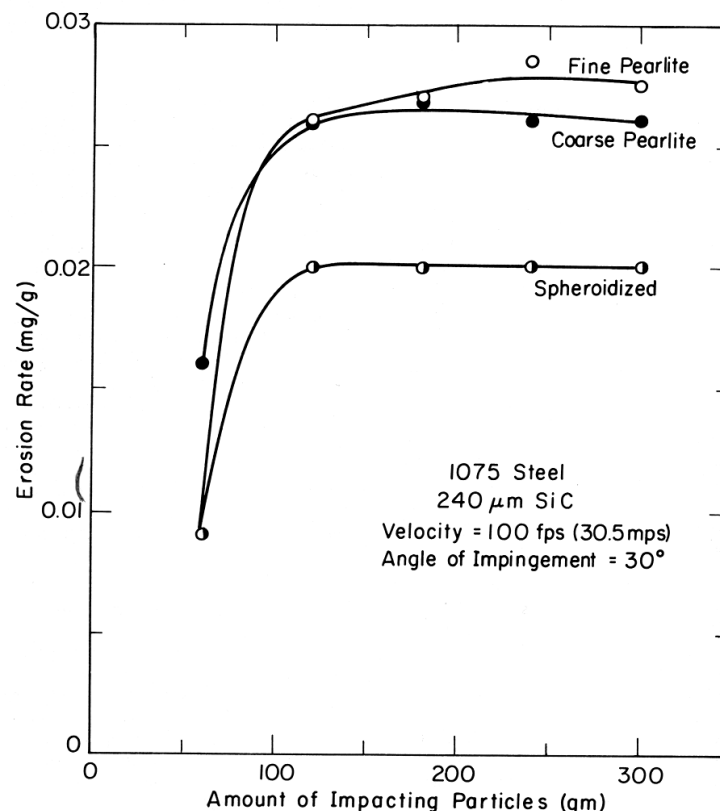


Figura 2: Velocità di danneggiamento a causa dell'aumento progressivo del numero di particelle erosive su acciaio al carbonio (C=0.7-0.8%, Mn=0.4-0.7%)

Nella Figura 3 è schematizzato il meccanismo di danneggiamento per erosione proposto da Levy (10) a seguito di considerazioni morfologiche sulle superfici metalliche danneggiate.

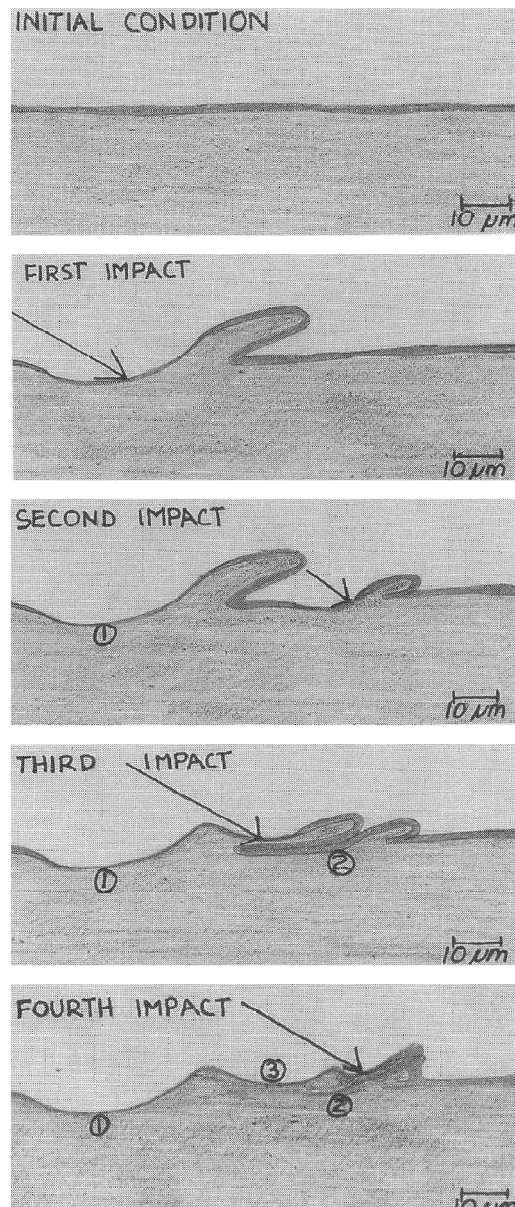


Figura 3: Meccanismo di erosione proposto da Levy

In sostanza, Dalla condizione iniziale, le prime particelle che impattano producono deformazioni plastiche sul materiale, senza necessariamente provocarne il distacco. La morfologia dell'urto viene spesso paragonata ad una cometa, con la tipica coda rappresentata dalla deformazione plastica provocata dalla particella sulla superficie del materiale e la testa rappresentata dal materiale trascinato dal moto della particella, che progressivamente perde energia cinetica per attrito, in seguito all'urto(Figura 4). La morfologia "a cometa" è riscontrata soprattutto nel caso

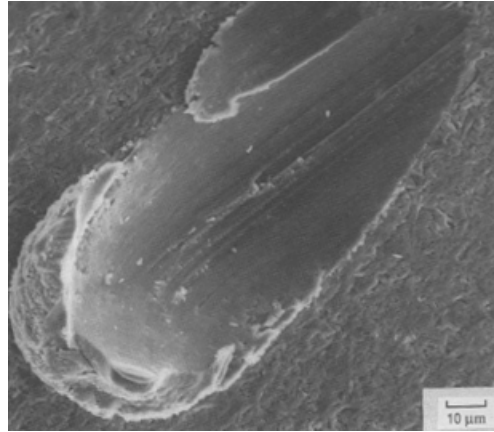


Figura 4: Danneggiamento per erosione di un materiale duttile (alluminio) durante la fase iniziale di erosione

di particelle che incidono sulla superficie con angoli d'impatto bassi, tipicamente inferiori a 60° . Questo tipo di morfologia è osservabile solamente durante le prime fasi del processo erosivo, in quanto l'effetto degli urti delle particelle impattanti si sommano progressivamente. A seguito della deformazione, il materiale incrudisce e progressivamente la superficie interessata dal danneggiamento aumenta. Gli urti delle particelle provocano la formazione di creste ed incisioni che si sovrappongono progressivamente e la superficie assume un aspetto rugoso, con evidenti ricalcature distribuite sulla superficie (Figura 5). Una volta raggiunte condizioni di danneggiamento distribuite su tutta la superficie, la velocità erosione può procedere in modo costante, in quanto i fenomeni di incrudimento hanno prodotto condizioni superficiali simili su tutto il materiale.

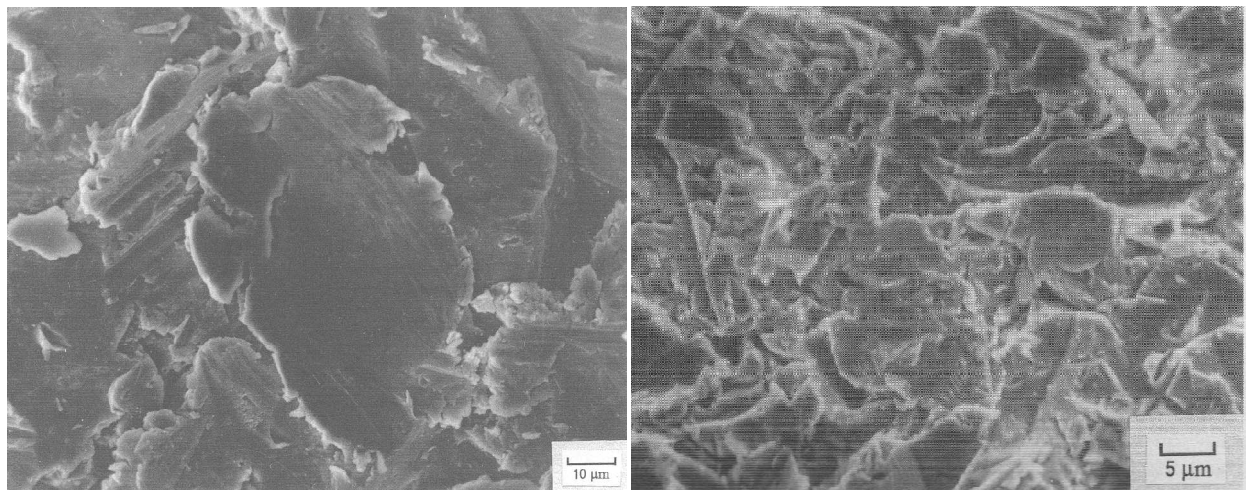


Figura 5: Meccanismo di danneggiamento di un materiale a comportamento duttile in condizioni di velocità di erosione costante. A sinistra un alluminio, a destra un acciaio inossidabile

Nel caso di materiali a comportamento fragile (30) (31), la morfologia di danneggiamento cambia sensibilmente. Il materiale, possedendo una scarsa capacità di deformazione, si scalfisce

e le zone interne all'area interessata dal danneggiamento risultano interessate da cricche innescate dalle asperità dell'intaglio (Figura 6).

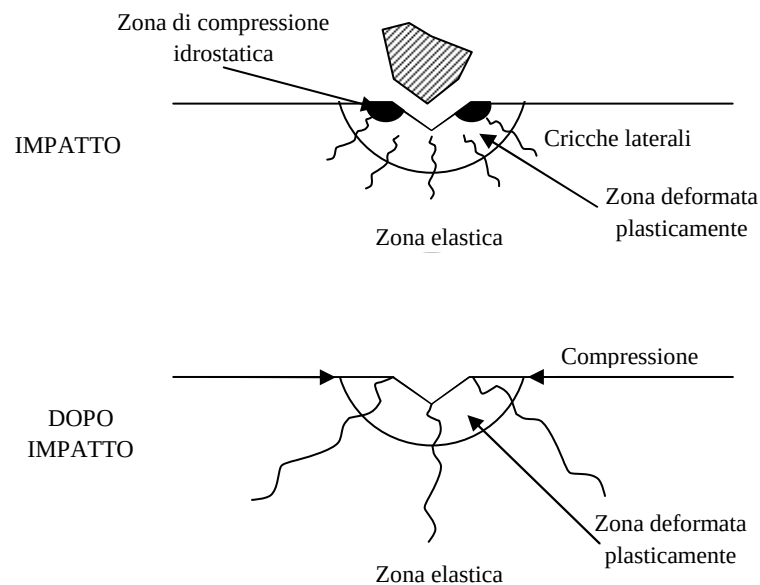


Figura 6: Meccanismo di danneggiamento per erosione di un materiale fragile

In questo caso, le massime velocità di danneggiamento vengono raggiunte qualora le particelle producano urti perpendicolarmente alla superficie. Nel caso di erosione dei materiali a comportamento fragile, il meccanismo procede per distacco del materiale provocato dalla progressiva propagazione delle cricche. La morfologia della superficie interessata da un danneggiamento fragile per erosione è rappresentata in Figura 7.

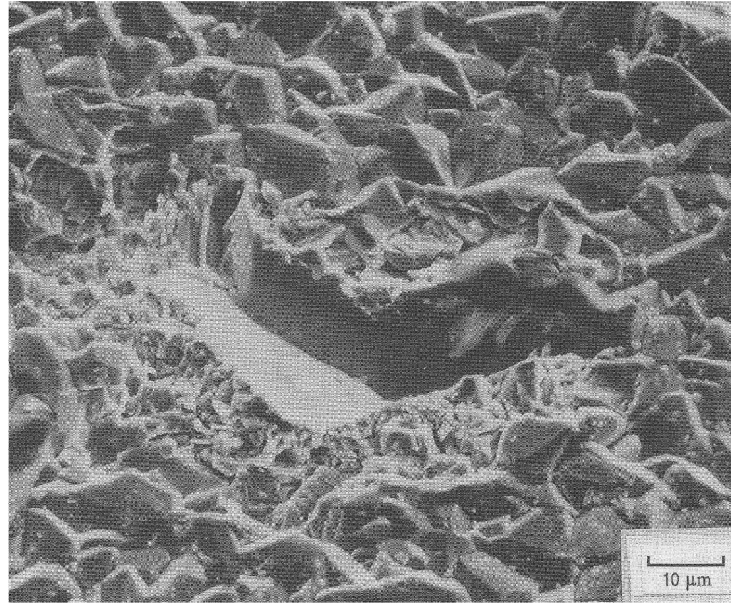


Figura 7: Morfologia di danneggiamento per erosione di un materiale a comportamento fragile(scaglia di ossido di Nickel) (30)

I meccanismi di danneggiamento da erosione più frequenti sono riassunti a titolo esemplificativo nella figura sottostante.

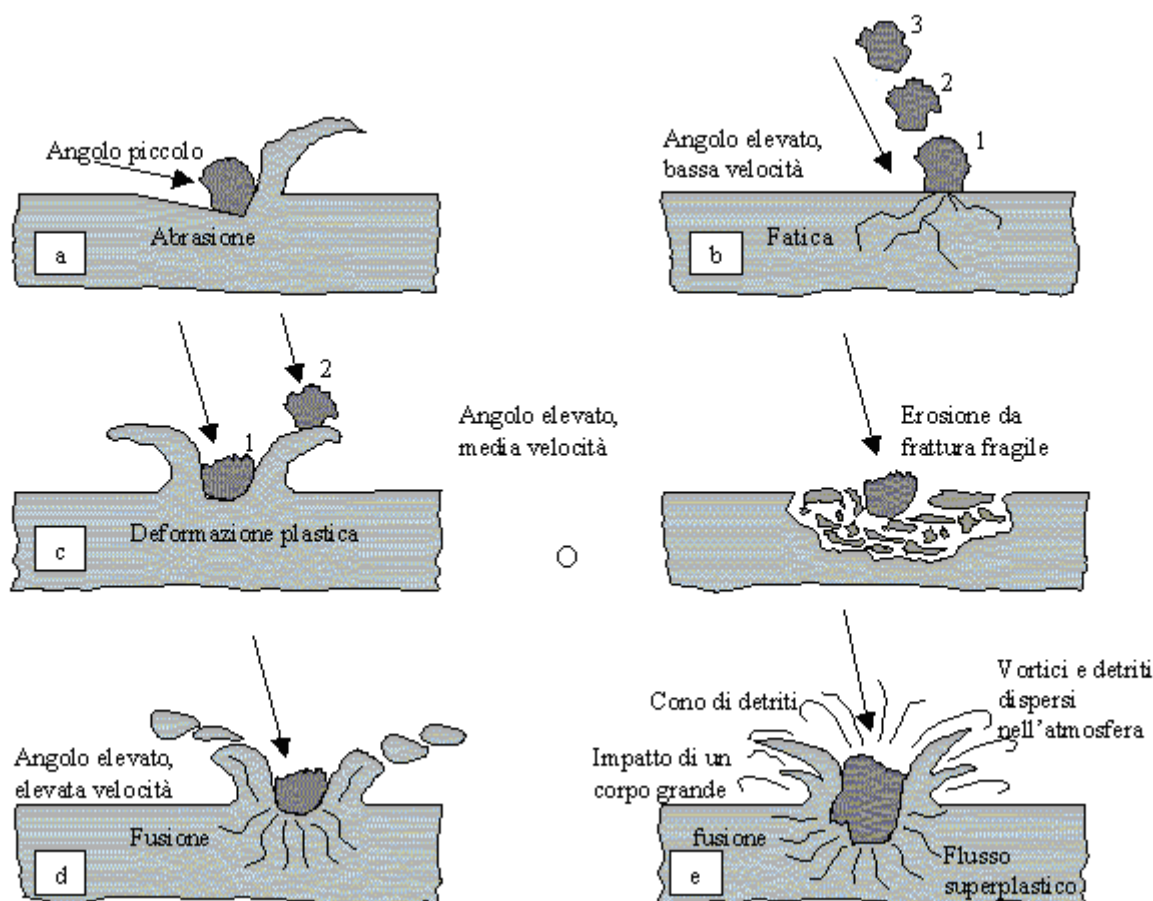


Figura 8: Schema riassuntivo delle morfologie di danneggiamento attese in funzione della velocità e dell'angolo d'impatto a) erosione a basso angolo d'impatto b) fatica superficiale per velocità basse e alto angolo di impatto, c) frattura fragile o deformazione plastica multipla per velocità medie e alto angolo di impatto, d) fusione superficiale a velocità elevate di impatto, e) erosione macroscopica con effetti secondari,

1.2.2 Effetto della velocità di flusso

La velocità di flusso condiziona in modo importante la velocità di danneggiamento per erosione, anche se indirettamente. Il flusso infatti ha come unica prerogativa l'accelerazione delle particelle che impattano sulla superficie. In questa direzione, lo studio del danneggiamento per erosione è stato affrontato studiando l'effetto della velocità di flusso, analizzando nel dettaglio diverse geometrie di interesse al fine di derivare modelli empirici, semi-empirici o numerici per descrivere cinetica del flusso e l'entità del danneggiamento atteso.

Per esempio, nel caso di flusso all'interno di tubazioni con particelle pesanti immerse in un fluido newtoniano (acqua), per basse velocità di flusso le particelle si depositano sul fondo della tubazione a causa della forza di gravità: in questo caso le azioni preponderanti sono la forza di gravità stessa e le forze dovute all'interazione tra particelle che provocano l'erosione della parte sottostante della tubazione. Nel caso di alte velocità di flusso, di contro, il fluido in movimento

tende a omogeneizzare la distribuzione delle particelle all'interno del condotto, e, in questo caso, le azioni fluidodinamiche diventano prevalenti (Figura 9). In queste condizioni si ha la massima azione erosiva generalizzata, legata allo strisciamento delle particelle accelerate dal flusso sulle superfici del tubo. Questa situazione non si verifica, tuttavia, qualora ci sia un brusco cambio di direzione del fluido, come nel caso di curvature o strozzature.

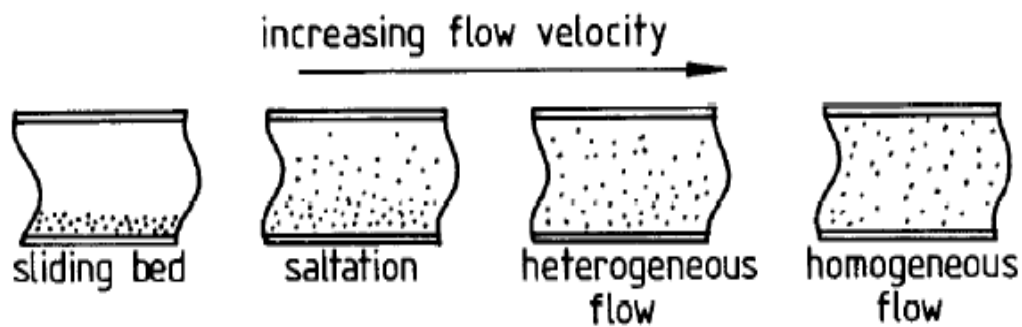


Figura 9: distribuzione delle particelle in funzione del regime di flusso

Diversi studi hanno confermato una correlazione esponenziale tra la perdita di massa per erosione rapportata alla massa delle particelle impattanti e la velocità del fluido.

Velocità di danneggiamento (Erosion Rate, ER) = kV^n ,

Dove k è una costante, v è la velocità ed n può variare tra 2 e 3.5 per i materiali metallici (32) ed assume valori in un range solitamente più ampio per i materiali a comportamento fragile, generalmente tra 2 e 6.5.

Solitamente un esponente n pari a 2 interpreta in modo efficace i dati di erosione di acciai con diversa microstruttura (martensitica e ferritico-perlitica sferoidale) a diversi angoli di incidenza delle particelle. Altri lavori mostrano che, per gli acciai inossidabili, l'esponente n assume un valore leggermente superiore, pari a 2.25. Effettivamente, un esponente pari a 2 avrebbe un significato fisico connesso all'energia cinetica delle particelle incidenti. In realtà, in letteratura non vi sono spiegazioni sul motivo per cui l'esponente assuma valori così diversi da 2, variabili in funzione del materiale (essenzialmente la durezza), delle proprietà delle particelle (forma, dimensioni e natura) o dell'apparato di prova. La dimensione delle particelle influenza, in generale, l'energia trasferibile al materiale mediante l'urto ed in particolare varia l'energia specifica in funzione della superficie di contatto tra particella e materiale. In realtà non è stato

ancora dimostrato come la forma o la dimensione delle particelle possa modificare l'esponente n e quale sia il vero motivo per cui si verifica un simile comportamento. Valori minori di 2 non sono mai stati riscontrati nel caso di erosione per impatto di particelle solide, mentre sono stati riscontrati valori pari a 0.8 nel caso di corrosione-erosione (33).

A titolo esemplificativo, il grafico in Figura 10 riporta, a parità di angolo d'impatto, la velocità di danneggiamento dell'acciaio nel caso di urti con angolo di impatto pari a 20° , considerando diverse velocità di flusso con aggiunte successive di particelle. La velocità di danneggiamento si attesta a valori stazionari sempre maggiori all'aumentare del quantitativo di particelle e della velocità di flusso (34).

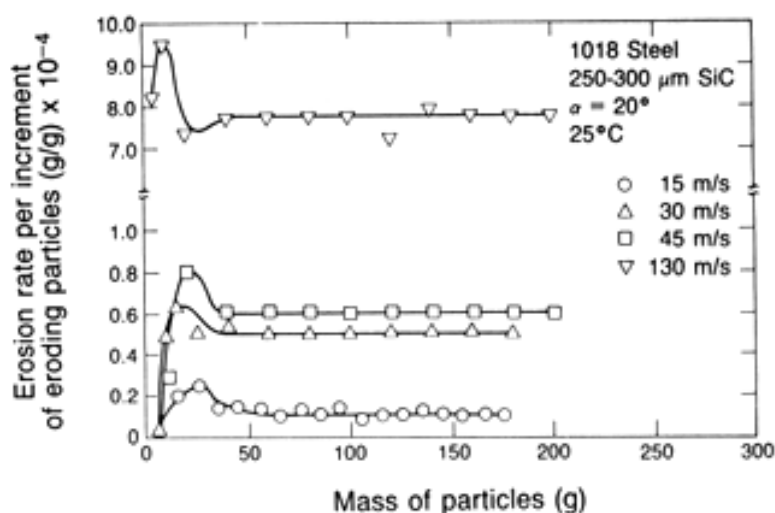


Figura 10: Effetto della velocità di flusso sul danneggiamento da erosione

L'esponente della relazione è fortemente variabile, specialmente nel caso dell'erosione in *slurry*, cioè in sistemi in cui particelle solide di diversa granulometria e/o natura sono disperse in fluidi come per esempio l'acqua (35) (36).

La grande dispersione riscontrata per l'erosione nel caso di *slurry* è principalmente dovuta alle difficoltà sperimentali che si incontrano durante lo studio: solitamente è difficile valutare la quantità delle particelle che impattano sulla superficie e si tende quindi a descrivere la velocità di erosione come la perdita di massa nel tempo in determinate condizioni di flusso. Anche in questo caso è possibile derivare una legge di tipo esponenziale fra la velocità di danneggiamento e la velocità di flusso al variare del tempo di esposizione. Generalmente le condizioni fluidodinamiche variano sensibilmente al variare della velocità del flusso, tuttavia la correlazione di tipo esponenziale con esponenti generalmente elevati (fra 1 e 4 nelle tubazioni) suggeriscono

una forte dipendenza del fenomeno erosivo dalla velocità reciproca fra particelle e superfici a contatto.

1.2.3 Effetto dell'angolo di impatto

L'erosione dovuta all'impatto di particelle risulta fortemente influenzata dall'angolo d'impatto con la superficie soggetta a danneggiamento.

Rimane comunque estremamente complicato distinguere l'effetto dell'angolo d'impatto sul danneggiamento dalle variazioni fluidodinamiche locali eventualmente presenti. Per ovviare a questi tipi di problemi di carattere sperimentale, la ricerca si è orientata allo studio dei fenomeni di danneggiamento in geometrie di flusso generalmente semplici o ben note, in modo da definire con precisione la direzione delle particelle e l'angolo d'impatto delle stesse. Partendo da queste assunzioni, è stato possibile evidenziare un comportamento nettamente diverso per i materiali fragili rispetto a quelli duttili. In effetti, come risulta intuitivo, nel caso di materiali fragili, urti ad angoli d'impatto perpendicolari alla superficie provocano danneggiamenti estremamente severi (35), di contro, i materiali a comportamento duttile (per esempio l'acciaio), mostrano il picco di danneggiamento per angoli d'impatto prossimi ai 20-30° (37)-(38), come descritto in Figura 11.

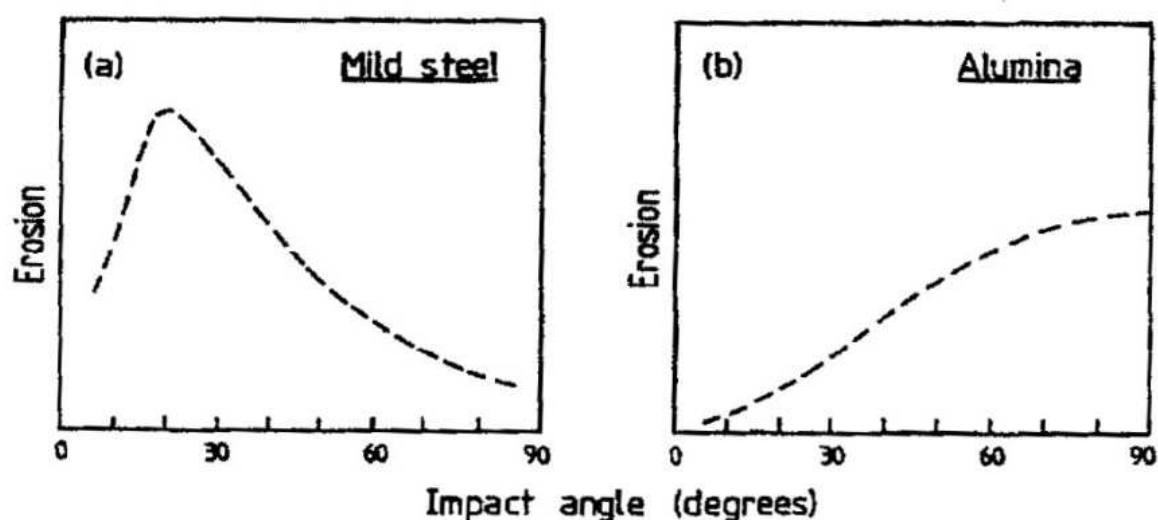


Figura 11: Effetto dell'angolo d'impatto sull'erosione di un materiale a comportamento duttile (a) e fragile (b)

Ovviamente, riprendendo le considerazioni riportate nel paragrafo 1.2.1, urti a basso angolo d'impatto favoriscono l'incisione della superficie nei materiali a comportamento duttile ed esasperano, quindi, l'effetto di erosione promuovendo la formazione di crateri ed estrusioni di materiale. Contrariamente, i materiali a comportamento fragile temono gli urti ad alto angolo che

provocano incisioni localizzate connesse con la formazione di cricche che propagando favoriscono il danneggiamento del materiale.

1.2.4 Proprietà delle particelle

1.2.4.1 Durezza

La natura delle particelle influenza in modo evidente i fenomeni di erosione della superficie metallica. Le proprietà meccaniche delle particelle, come per esempio la durezza, condiziona sensibilmente la velocità di danneggiamento della superficie. Se la durezza delle particelle è maggiore della durezza della superficie di almeno il 25%, la particella sarà generalmente in grado di scalfire la superficie stessa (39). Nel caso in cui le particelle possiedano una durezza ben inferiore, non può avvenire l'incisione della superficie da parte della particella impattante e la velocità di danneggiamento risulta modesta o addirittura nulla.

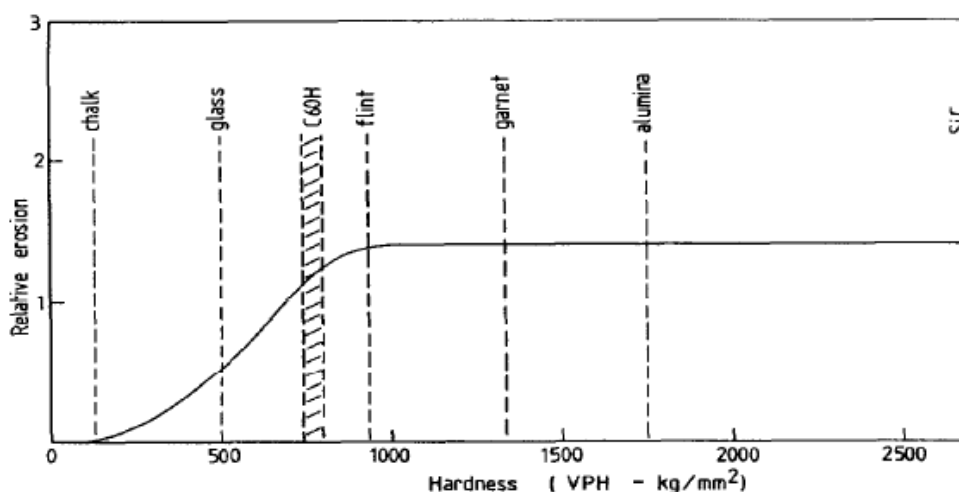


Figura 12: Effetto della durezza delle particelle erosive sull'erosione di un acciaio ad elevato contenuto di carbonio (C60)

La Figura 12 presenta, a titolo esemplificativo, il grado di erosione di un acciaio C60 provocato dall'impatto con particelle di diversa durezza. Il grafico dimostra come il tasso di erosione raggiunge il massimo valore non appena la durezza delle particelle supera quella del materiale, per poi attestarsi ad un valore costante. Per valori di durezza delle particelle sensibilmente maggiori della durezza della superficie danneggiata, l'effetto della durezza delle particelle diviene progressivamente meno importante. In Figura 13 è possibile osservare l'effetto dell'incremento della durezza delle particelle a basso ed alto angolo d'impatto. L'effetto della durezza delle particelle (40) provoca un incremento più significativo della velocità di

danneggiamento nel caso di urti a basso angolo d'impatto rispetto ad alto angolo d'impatto su un materiale a comportamento duttile.

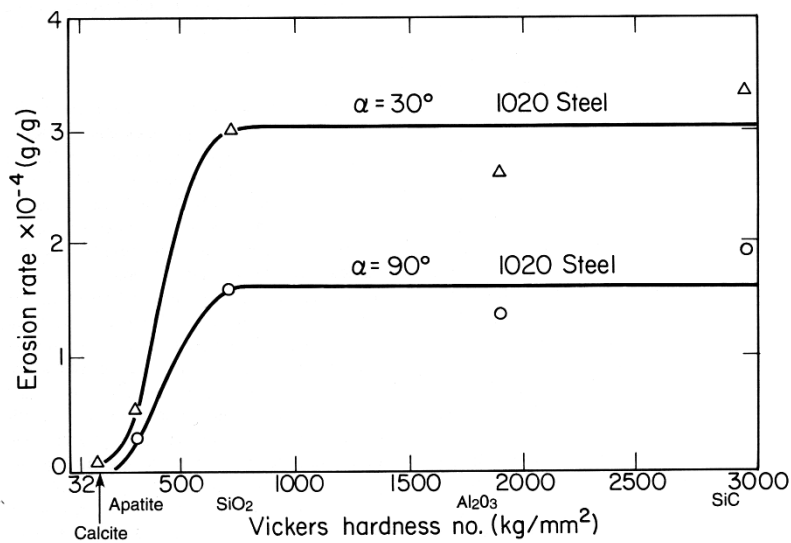


Figura 13: Effetto della durezza delle particelle erosive sulla velocità di danneggiamento per erosione

A livello morfologico non si osservano particolari differenze tra danneggiamento per erosione da particelle di SiO_2 rispetto a particelle di SiC ed Al_2O_3 , come evidente in Figura 14. Questo a riprova del fatto che, essendo la durezza delle particelle sensibilmente maggiore di quella del materiale danneggiato, gli effetti prodotti sono del tutto confrontabili.

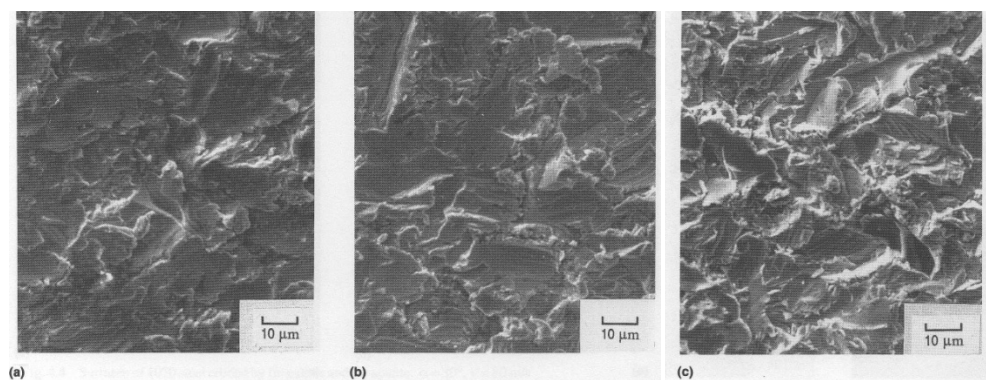


Figura 14: Effetto della durezza delle particelle sulla morfologia di danneggiamento

1.2.4.2 Forma

La forma delle particelle stesse influenza la velocità di danneggiamento, nonostante sia difficile definire in modo opportuno come possa essere descritta. Generalmente si tende a distinguere tra particelle di frantumazione o arrotondate, al fine di definire la spigolosità della superficie. Particelle frantumate presentano infatti un numero maggiore di asperità rispetto alle particelle

tondeggianti (41) e generalmente il danneggiamento risulta maggiore: in certi casi, come nell'esempio riportato relativo a particelle di vetro disperse in slurry, si possono riscontrare velocità di danneggiamento 10 volte superiori (Figura 15).

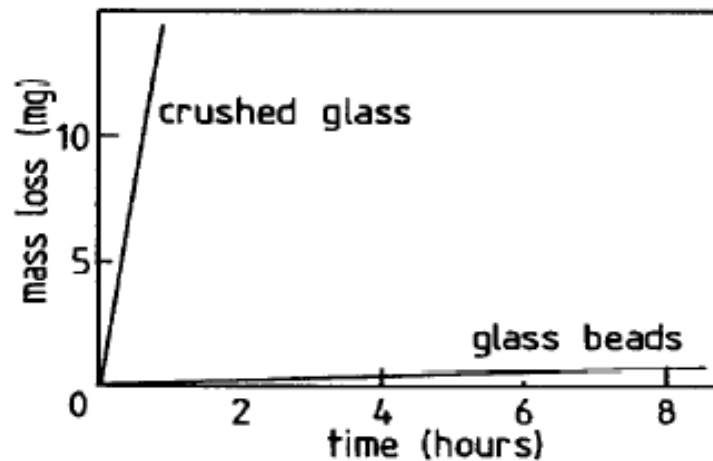


Figura 15: Effetto della forma delle particelle sul danneggiamento per erosione

1.2.4.3 Dimensioni delle particelle

L'erosività delle particelle è principalmente da ascrivere al grado di concentrazione della forza che riescono a trasferire alla superficie metallica. Nel caso in cui le particelle fossero friabili, il tasso di danneggiamento sarebbe basso, indipendentemente dalla dimensione. Se le particelle non possiedono una massa e un'energia cinetica sufficiente a deformare plasticamente il materiale, il processo di danneggiamento non potrebbe progredire.

Le dimensioni delle particelle influenzano l'erosione in due sensi: diminuendo progressivamente il diametro medio delle particelle, diminuisce il danneggiamento da erosione, tuttavia, per dimensioni delle particelle maggiori di 100-300 μm (42), generalmente non si riscontrano particolari peggioramenti delle condizioni di danneggiamento della superficie. Le particelle più piccole, infatti, tendono a seguire più rigorosamente le linee di flusso del fluido in quanto la resistenza fluidodinamica diventa prevalente rispetto alle altre forze (43). La tendenza sarà quindi quella di colpire le superfici con basso angolo d'impatto nel caso per esempio, di flusso in condotti. Le particelle con dimensioni maggiori, di contro, presentano componenti legate all'interazione reciproca tra le particelle ed alla forza peso non trascurabili e tenderanno quindi ad incidere la superficie con angoli d'impatto maggiori. Inoltre, particelle di dimensioni elevate, possiedono un'elevata energia cinetica, ma la frequenza con cui colpiscono la superficie è nettamente minore rispetto alle particelle di piccolo diametro e, in aggiunta, possedendo

maggiori dimensioni, la forza specifica sarà distribuita su una superficie maggiore. In conclusione, per particelle di dimensioni maggiori, la velocità di danneggiamento dipende da più fattori contemporaneamente, nello specifico:

- Le dimensioni
- Il numero di particelle incidenti
- L'energia cinetica
- L'interferenza fra le varie particelle

1.2.4.4 Concentrazione delle particelle

Generalmente, si considera che la velocità di danneggiamento sia bassa per basse concentrazioni di particelle solide sia più elevata rispetto ad una alta concentrazione (44). Questa affermazione deriva dalla considerazione che, più le particelle sono distanti tra loro, minori saranno gli urti tra le stesse e quindi un maggior numero di esse potrà colpire la superficie del materiale ed abbandonarla senza condizionare gli urti seguenti. Più le particelle sono vicine, più le collisioni saranno numerose e, conseguentemente, l'angolo d'impatto tra particelle e superficie risulterà diverso da quello di massimo danneggiamento.

1.2.5 Proprietà del materiale

I materiali presentano differenze sia in termini di suscettibilità rispetto ai meccanismi di erosione, sia in termini di meccanismo di danneggiamento (38). I materiali metallici, per esempio presentano deformazioni plastiche localizzate nei punti in cui le particelle più dure impattano contro la superficie producendo, talvolta, il distacco di frammenti metallici (definito *ploughnig*, *spalling* o *chipping*). Le deformazioni plastiche possono essere causate sia da una singola particella ma, più frequentemente, sono il risultato di una sovrapposizione di urti causati da diverse particelle che provocano ricalcature progressive. Nei materiali a comportamento fragile, l'impatto produce una rimozione di materiale localizzata provocata dall'accumulo di cricche o micro-fratture sulla superficie. Nel caso di particelle estremamente piccole si possono verificare fenomeni di asportazione plastica anche per materiali a comportamento fragile, poiché l'urto non possiede l'energia sufficiente per promuovere la frattura fragile. In quest'ultimo caso valgono tutte le considerazioni fatte per i materiali a comportamento duttile.

Materiali più duri presentano erosione, ma generalmente il processo risulta essere molto più lento rispetto ai materiali meno duri. In sostanza, sono necessari un numero superiore di urti per

produrre il medesimo tasso di danneggiamento e, per quanto noto, spesso sono coinvolti fenomeni di fatica nel meccanismo di frattura.

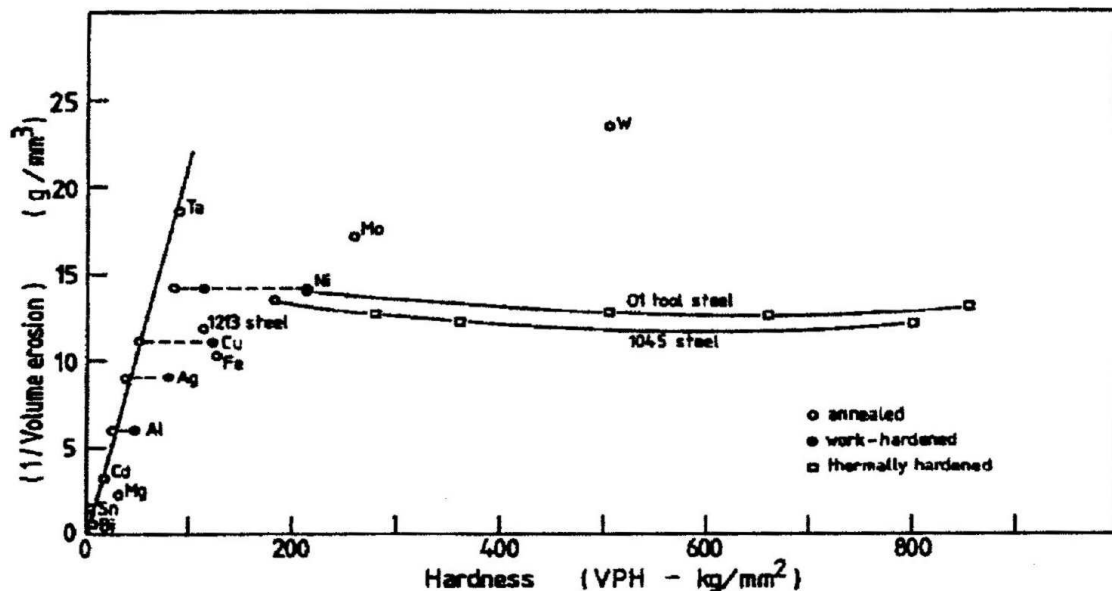


Figura 16: Effetto della durezza di diversi metalli puri e di acciai

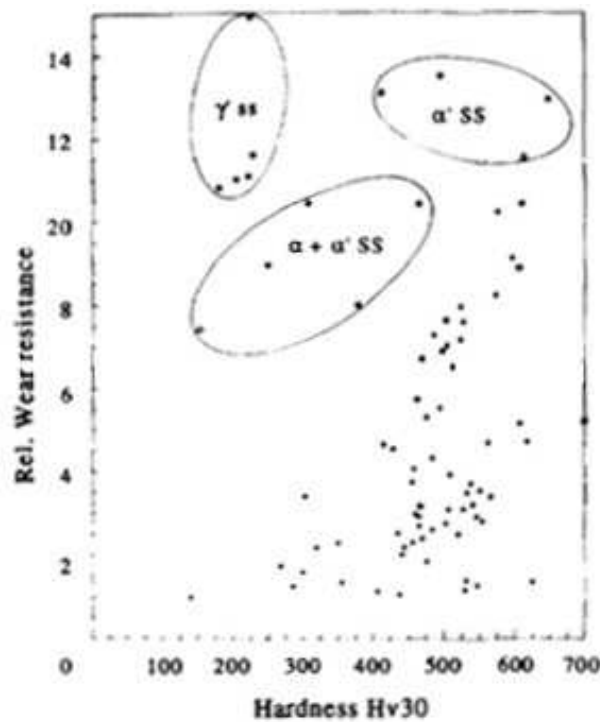


Figura 17: Resistenza all'erosione di leghe in condizioni che includono anche fenomeni di corrosione relative alla resistenza all'erosione dell'acciaio al carbonio.

L'incremento della durezza per deformazione plastica superficiale del materiale non induce significativi miglioramenti in termini di resistenza all'erosione in quanto già il fenomeno erosivo, di per sé, produce una condizione di incrudimento superficiale.

La velocità di danneggiamento dei metalli espressa in termini di perdita di massa varia poco al variare della durezza. A prima vista è possibile osservare una correlazione poco significativa tra la durezza e la resistenza all'erosione. A titolo esemplificativo, in Figura 16 si riporta un diagramma(38) che correla la velocità di erosione rispetto al valore di durezza Vickers su diversi metalli puri e su 3 acciai trattati termicamente sottoposti ad erosione da particelle di carburo di silicio trasportate da un flusso d'aria. È possibile osservare come, nel caso di erosione pura, la durezza sia poco influente sulla resistenza al danneggiamento e, soprattutto, come i trattamenti termici realizzati al fine di incrementare la durezza dell'acciaio non producano drastici miglioramenti in termini di resistenza al danneggiamento rispetto ad un acciaio non trattato. Inoltre, esistono in letteratura casi in cui una maggiore durezza abbia prodotto effetti negativi sul comportamento dell'acciaio nei confronti dell'erosione. In situazioni in cui sia presente in modo sinergico l'effetto della corrosione e dell'erosione (Figura 17), gli acciai inossidabili mostrano un'eccellente resistenza al danneggiamento (45), molto più marcata rispetto a quella registrata per materiali con durezza ben superiore. In alcuni casi, l'utilizzo di guaine polimeriche all'interno delle tubazioni ha prodotto una sensibile diminuzione della velocità di danneggiamento (46).

Nel caso di particelle meno dure, come nel caso per esempio del quarzo (SiO_2), un incremento della durezza dell'acciaio riduce in modo sensibile la velocità di danneggiamento.

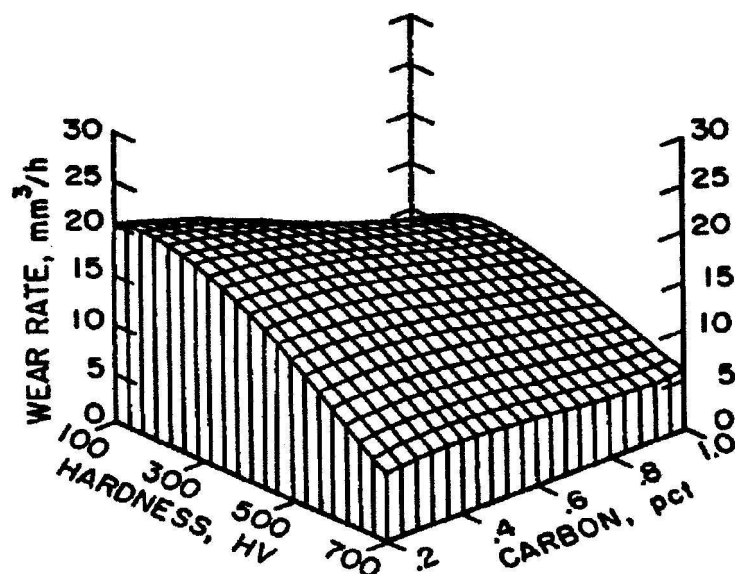


Figura 18: Effetto della percentuale di carbonio e della durezza sulla resistenza all'erosione di acciai
(soluzione di prova: *slurry* acqua-sabbia silicea)

In Figura 18 è riportato l'effetto della durezza e della percentuale di carbonio sulla resistenza all'erosione di diversi acciai durante prove in *slurry* composti da acqua e sabbia silicea. È possibile osservare come una maggiore durezza produca una riduzione sensibile della velocità di danneggiamento, specialmente per bassi contenuti di carbonio.

In letteratura si osservano grossi benefici in termini di resistenza all'erosione nel caso di leghe ferrose ad elevato contenuto di alliganti (47)-(48), come nel caso delle ghise bianche al Nichel-Cromo (Ni-Hard) o delle ghise per getti ad alto contenuto di cromo (18-28%).

Generalmente l'erosione non è l'unico meccanismo di danneggiamento. È infatti da sottolineare come la corrosione possa giocare un ruolo primario nella determinazione delle velocità di danneggiamento, agendo in modo sinergico con il processo di erosione.

1.2.6 Effetto della microstruttura

La microstruttura degli acciai e delle ghise è solitamente costituita da diverse fasi con diverse resistenze intrinseche rispetto ai fenomeni di erosione. La resistenza all'erosione dipende dalla distribuzione e forma delle strutture dure presenti nella matrice del materiale. Un elevato numero di carburi distribuiti e di seconde fasi nella matrice ha un effetto benefico sulla resistenza all'erosione. I carburi rappresentano infatti un grande ostacolo contro la penetrazione delle particelle erodenti nella superficie del metallo e grazie alla loro durezza possono smussare le

spigolosità della superficie che provocano un danneggiamento severo penetrando nella superficie del materiale. Inoltre sembra essere di primaria importanza la composizione dei carburi. In accordo con quanto affermato da Tsypin et Al. (49) i carburi del tipo M_7C_3 resistono meglio dei carburi tipo M_3C . Inoltre una dispersione maggiore dei carburi conferisce una migliore resistenza all'erosione.

Gli acciai a basso contenuto di carbonio a struttura ferritico-perlitica presentano una scarsa resistenza nei confronti della resistenza all'erosione per bassi angoli d'impatto (50)-(51).

Un aumento di fasi perlitiche provoca generalmente un aumento della resistenza all'erosione. Acciai e ghise a struttura martensitica possiedono una maggiore resistenza all'erosione rispetto a materiali con simile composizione chimica ma con microstruttura perlitica.

La presenza di perlite o bainite nella struttura degli acciai alto legati o delle ghise bianche martensitiche porta alla diminuzione della resistenza all'erosione. Per le ghise e gli acciai a struttura martensitica il contenuto di carbonio e di elementi in lega assume un'elevata importanza. La presenza di carburi all'interno della struttura martensitica produce infatti un miglioramento della resistenza all'erosione. Le ghise bianche ad alto contenuto di cromo con struttura martensitico-austenitica contenenti carburi del tipo M_7C_3 possiedono un'altissima resistenza all'erosione

1.3 La corrosione-erosione

Il danneggiamento della superficie dei materiali a causa dell'azione sinergica della corrosione-erosione ha ricevuto un'attenzione significativa tra i ricercatori a causa della gravità dei problemi causati da questo fenomeno sui componenti in servizio. I problemi di erosione si associano a problemi di corrosione qualora l'urto tra le particelle e il materiale avviene in ambiente umido, creando una sinergia che si concretizza in un aumento della velocità di danneggiamento complessiva.

La sinergia tra i due meccanismi di danneggiamento produce un danneggiamento complessivo sul materiale generalmente superiore della somma del tasso di danneggiamento dovuto a pura erosione o pura corrosione (52)-(54).

Le interazioni di questi due processi sono di natura estremamente complessa ed emerge la necessità di condurre un'attenta caratterizzazione del materiale sia in termini di resistenza

all'erosione e alla corrosione, nonché la valutazione dell'effetto sinergico al fine di scegliere il materiale più idoneo per un determinato ambiente.

Generalmente si descrive la sinergia come la differenza tra il danneggiamento dovuto all'azione combinata di erosione-corrosione e la somma del danneggiamento legato ai soli contributi legati all'erosione pura ed alla corrosione pura e può essere espressa dall'equazione (55)

$$S = T - (E + C)$$

dove T è la velocità di danneggiamento complessivo a causa dell'azione sinergica di erosione-corrosione, E è il contributo legato all'azione meccanica di erosione pura, C è la velocità di corrosione e S è la velocità di danneggiamento a causa della sola interazione sinergica tra l'erosione e la corrosione.

Essenzialmente il termine di sinergia (S) può essere scomposto nelle due componenti relative al contributo meccanico al danneggiamento complessivo o al contributo della sola corrosione.

La relazione (1) può quindi essere riscritta come segue:

$$S = \Delta E + \Delta C$$

In cui con ΔE si identifica la velocità di erosione incrementata dal contributo legato alla corrosione (corrosion-enhanced erosion rate) e con ΔC la velocità di corrosione incrementata dal danneggiamento meccanico dovuto all'erosione (erosion-enhanced corrosion rate)

1.3.1 L'effetto sinergico

Lo studio dei fenomeni di erosione da parte di particelle immerse in ambienti acquosi è progredito sensibilmente negli ultimi anni (4).

La complessità del processo di corrosione-erosione è attribuibile essenzialmente alla molteplicità delle cause che possono promuoverla. È possibile, in linea di massima, identificare cause comuni sia per i fenomeni di erosione che di corrosione-erosione, o meglio, indicare l'erosione come un caso particolare della corrosione-erosione, in cui il contributo al danneggiamento legato alla corrosione può essere considerato trascurabile. Il danneggiamento legato ai fenomeni di corrosione-erosione dipende da diversi parametri che coinvolgono il materiale di prova (durezza, resilienza, contenuto di alliganti, modulo di elasticità, microstruttura, eventuali trattamenti

termici), le particelle disperse nel fluido (velocità, dimensioni, forma, densità, angolo d'impatto, durezza, resilienza e modulo di elasticità), le condizioni di flusso (velocità, regime di flusso) e il fluido di prova nel quale sono disperse le particelle (pH, potenziale di corrosione del materiale nell'ambiente, presenza di cloruri, viscosità, pressione, temperatura).

Gli effetti delle variabili sul meccanismo di danneggiamento sono ancora oggi scarsamente noti, anche per quanto riguarda i materiali metallici. Ciò che attualmente è ben noto è che ci sono interazioni positive e negative tra il processo di corrosione e di erosione (56)-(59). L'erosione può, infatti, promuovere la corrosione a causa della rimozione del film di passività superficiale (contributo di tipo additivo), tuttavia la corrosione può inibire l'erosione, nel senso che un film particolarmente stabile e duttile può assorbire in modo efficace gli urti. Recentemente sono stati condotti diversi lavori finalizzati alla costruzione di mappe della corrosione erosione, al fine di circoscrivere e comprendere gli effetti delle diverse variabili sul danneggiamento e comprendere in modo più completo il meccanismo di danneggiamento (60)-(62).

1.3.2 Configurazioni di prova per test di corrosione-erosione

Le prove di corrosione erosione non sono standardizzate e una delle maggiori problematiche riscontrate è quella della riproducibilità dei risultati. Le configurazioni di prova attualmente più diffuse sono:

1. Slurry pot erosion test
2. Test di Coriolis
3. Jet impingement rig
4. Tubazione ad anello chiuso (*pipe flowloop*)
5. Cilindro rotante (*rotating cylinder electrode*, RCE)

Le cinque configurazioni appena esposte fanno registrare vantaggi e svantaggi in termini di costi di manutenzione, di realizzazione ed accuratezza dei risultati. Ovviamente la prova che sembra fornire i risultati più completi è la tubazione ad anello chiuso in piena scala, che riproduce in modo fedele le condizioni di erosione che si verificano nelle strutture reali.

1.4 La corrosione nel calcestruzzo

La corrosione può avvenire per la contemporanea presenza di una fase acquosa (l'acqua di impasto) e di ossigeno (63).

In un ambiente acquoso, la corrosione avviene secondo un meccanismo elettrochimico, come

risultato di quattro processi:

- una reazione anodica di ossidazione del metallo che produce ioni del metallo e rende disponibili elettroni all'anodo;
- una contemporanea reazione catodica di riduzione di una specie chimica, di solito l'ossigeno, che consuma al catodo gli elettroni resi disponibili dal processo anodico;
- la conduzione degli elettroni nel metallo dalle zone anodiche a quelle catodiche;
- la circolazione di corrente nell'elettrolita dalle zone anodiche alle zone catodiche, dovuta al movimento degli ioni disciolti nell'acqua.

La velocità di corrosione è elevata se tutti e quattro i processi coinvolti nel meccanismo elettrochimico, e cioè la reazione anodica di dissoluzione, quella catodica di riduzione dell'ossigeno, il trasporto di corrente attraverso l'elettrolita e nel metallo, possono avvenire rapidamente. Viceversa, anche se uno solo dei processi è impedito, la velocità di corrosione può diventare bassa o nulla.

Alla reazione anodica di dissoluzione può seguire la separazione di ossidi, idrossidi, ecc., insolubili con formazione dei prodotti di corrosione solidi: sull'acciaio si ha il ben noto fenomeno della ruggine. Nell'ambiente alcalino del calcestruzzo, i prodotti di corrosione danno luogo ad un sottile e aderente strato di ossido che blocca il processo anodico determinando la passività.

Le condizioni di corrosione delle armature passive in calcestruzzo alcalino sono rappresentate in Figura 19. Le condizioni di corrosione sono date dall'intersezione delle due curve caratteristiche potenziale (E) densità di corrente (i) che descrivono i processi anodici e catodici. Questo punto individua il potenziale di corrosione libera (E_{cor}) che assume il metallo in condizioni di passività e la velocità di corrosione (ossia la densità di corrente di corrosione, i_{cor})¹.

In condizioni di passività, il potenziale dell'acciaio assume valori elevati mentre la velocità di corrosione è pari alla densità di corrente di passività che definisce il comportamento in presenza del film protettivo.²

Se il film di passività viene distrutto o non si può formare, la curva anodica del metallo si modifica e assume un andamento caratteristico dei processi in condizioni di attività. Questo è ciò

¹ Per il ferro, la densità di corrente di corrosione di 1 mA/m^2 corrisponde ad una velocità di assottigliamento di $1,17 \text{ } \mu\text{m/anno}$ e una perdita di peso di $0,25 \text{ mg/dm}^2\text{giorno}$ ($0,25 \text{ mdd}$).

² La densità di corrente di passività è il valore che individua il tratto rettilineo verticale della curva anodica. Tale corrente è tanto più bassa quanto più è stabile e protettivo il film di ossido che ricopre il metallo in condizioni di passività.

che accade, ad esempio, in calcestruzzo carbonatato. La velocità di corrosione aumenta e il potenziale assume valori più negativi rispetto a quelli che caratterizzano la condizione di acciaio passivo (confrontare la Figura 20 con la Figura 19).

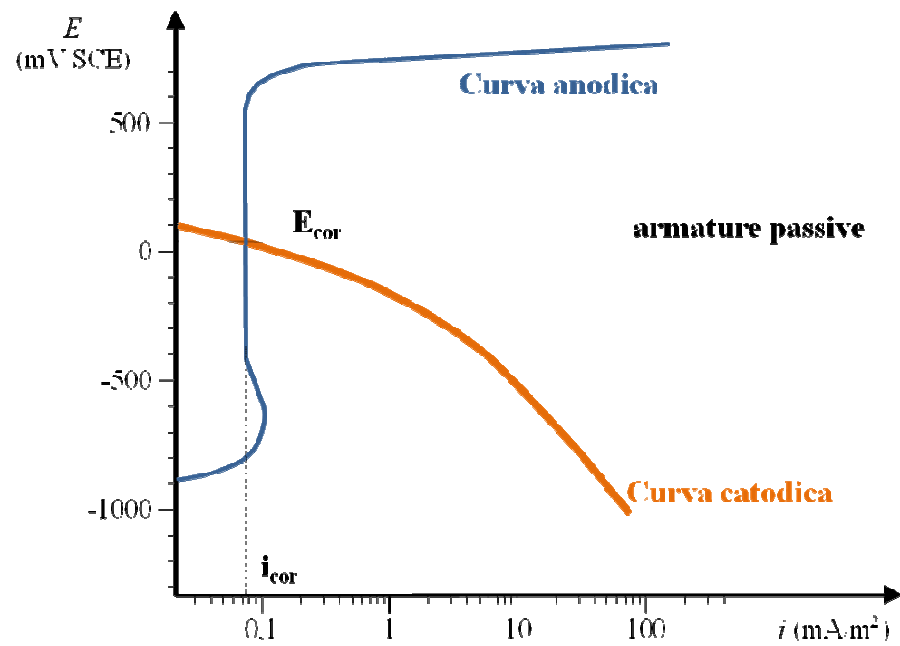


Figura 19: Condizioni di corrosione dell'acciaio in calcestruzzo alcalino (acciaio passivo).

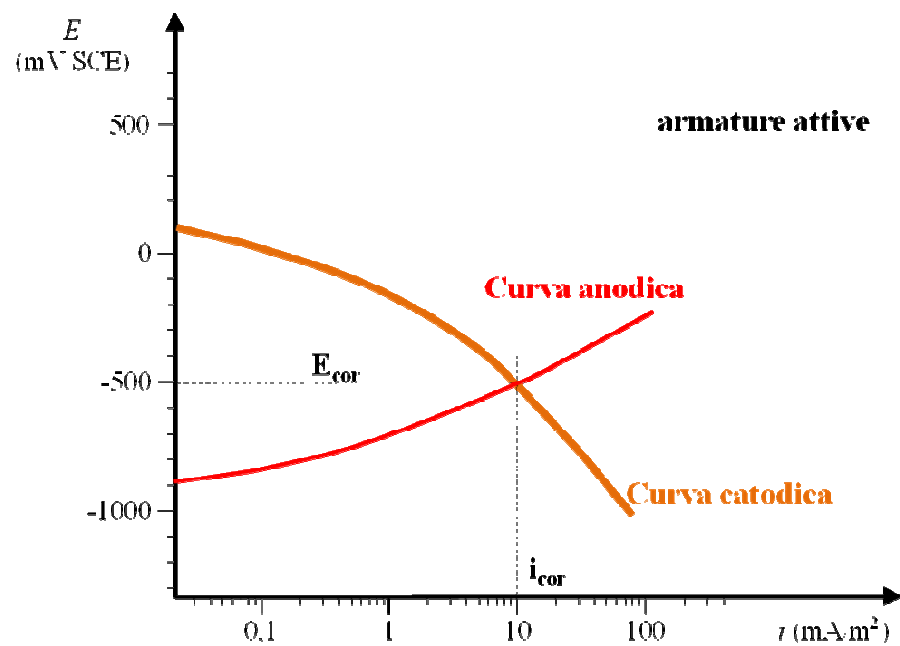


Figura 20: Condizioni attive di corrosione dell'acciaio in calcestruzzo carbonatato.

1.5 Passività dell'acciaio e studio della formazione del film

Le armature d'acciaio immerse in calcestruzzo devono la loro resistenza alla corrosione alla formazione di un film passivo, ad opera del pH alcalino dell'elettrolita acquoso all'interno dei pori del calcestruzzo (64). La formazione del film passivo si verifica a partire dai primi istanti in cui l'acciaio si trova immerso nella soluzione alcalina.

Numerosi studi sono stati effettuati per lo studio della cinetica di formazione del film passivo dell'acciaio in ambiente alcalino simulante l'acqua contenuta nei pori del calcestruzzo o direttamente in calcestruzzo.

R.S.Schrebler Guzmàn et al. (65) hanno impiegato la tecnica della voltammetria ciclica per lo studio del meccanismo di passivazione del ferro puro in soluzione 1N di KOH deaerata. Risultati simili sono stati pubblicati da Hinatsu et al. (66) in soluzione di KOH, Ca(OH)_2 saturo e cemento Portland. Secondo gli studi di R.S.Schrebler Guzmàn et al., la forma tipica del voltammogramma del ferro in soluzione alcalina è quella riportata in Figura 21. La parziale sovrapposizione di alcuni picchi e la variazione del loro potenziale di picco e della corrente di picco, rende difficile l'identificazione. In generale, al crescere del numero di cicli della voltammetria, si osserva la diminuzione dell'ampiezza dei primi picchi anodici, indicati in figura con I e II e del secondo picco catodico V, mentre dell'ampiezza del picco anodico III e del picco catodico IV crescono con il numero dei cicli. Secondo questi autori il picco I si stabilizza dopo un minimo di 20 cicli.

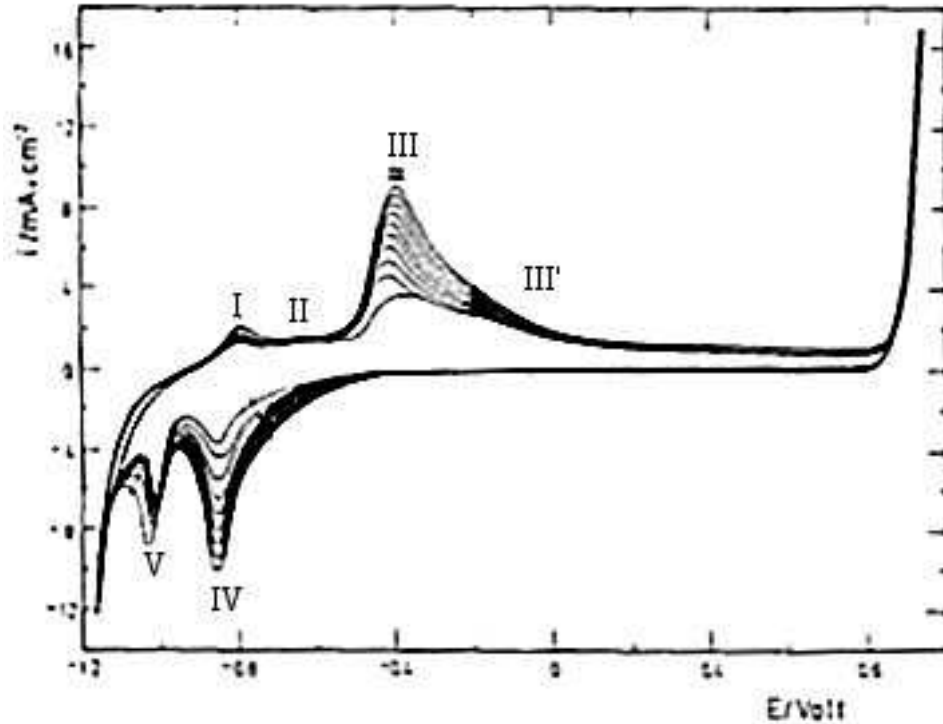


Figura 21: Voltammogramma di riferimento del ferro in soluzione alcalina con i picchi caratteristici

Questi picchi sono stati interpretati dagli autori con il seguente meccanismo: il prodotto stabile che si forma inizialmente nell'intervallo di potenziale dei picchi di corrente I e II è il $\text{Fe}(\text{OH})_2$. L'idrossido ferroso viene in seguito ossidato sulla superficie dell'elettrodo a ossido di $\text{Fe}^{(\text{III})}$ (FeOOH , picchi III e III'). Questo ossido presenta una struttura complessa: all'interno è anidro, all'esterno è idrato e può ulteriormente invecchiare, formando altre specie come ad esempio l' Fe_3O_4 idrato. La sequenza completa di reazione proposta dagli autori è:

- (1) $\text{Fe} + \text{OH}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})]_{ad}^- + e^-$
- (2) $[\text{Fe}(\text{OH})]_{ad}^- \rightleftharpoons [\text{Fe}(\text{OH})]_{ad}^+ + e^-$
- (3) $[\text{Fe}(\text{OH})]_{ad}^+ + \text{OH}^- \rightleftharpoons \{\text{Fe}(\text{OH})_2\}$
- (4) $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{HFeO}_2^- + \text{H}_2\text{O}$
- (5) $\text{HFeO}_2^- + \text{OH}^- \rightleftharpoons \text{FeO}_2^{2-} + \text{H}_2\text{O}$
- (6) $\{\text{Fe}(\text{OH})_2\} + \text{OH}^- \rightleftharpoons \{\text{FeOOH}\} + \text{H}_2\text{O} + e^-$
- (7) $\{\text{FeOOH}\} + \{\text{FeOOH}\} \rightleftharpoons \{\text{Fe}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}\}$

le parentesi quadre indicano intermedi di reazione il cui grado di ricopertura superficiale è dell'ordine di una frazione di monostrato. Le parentesi graffe indicano le specie eventualmente

correlate alla formazione di nuove fasi e che possono ulteriormente invecchiare. La trasformazione dell'intermedio $[\text{Fe}(\text{OH})]^+$ nelle specie solubili di $\text{Fe}^{(\text{II})}$ o in $\text{Fe}(\text{OH})_2$ secondo la reazione (3) è determinato dalle costanti di idrolisi dello ione ferroso e dall'attività dell'idrogenione all'interfaccia metallo/soluzione. Quest'ultima dipende dalla composizione della soluzione, dalla localizzazione del potenziale applicato all'interfaccia rispetto al potenziale di carica zero del metallo e dall'intervento di reazioni che consumano o producono protoni all'interfaccia.

La corrente del picco I sembra essere specificamente relativa alla formazione di $\text{Fe}(\text{OH})_2$ attraverso gli stadi da (1) a (3). L'esistenza di equilibri come quelli da (3) a (5) favoriscono l'esistenza di un meccanismo di precipitazione/dissoluzione del $\text{Fe}(\text{OH})_2$, in particolare in soluzioni alcaline concentrate, come suggerito anche da altri autori (67).

La specie $\text{Fe}(\text{OH})_2$ è correlata anche con il picco II e la sua riduzione avviene nel picco catodico V, come dimostrato dal fatto che la somma della carica anodica dei picchi I e II è uguale a quella del picco catodico V.

I picchi coniugati III (III') e IV (IV') sono localizzati in un intervallo di potenziale dove è termodinamicamente possibile la formazione del $\text{Fe}^{(\text{III})}$, in accordo con la reazione (6).

In accordo con (68) la reazione (6) causa un'apertura della struttura all'inizio del secondo stadio di ossidazione poiché i composti del $\text{Fe}^{(\text{III})}$ hanno una densità maggiore rispetto ai prodotti del $\text{Fe}^{(\text{II})}$. Questo effetto spiegherebbe l'aumento di carica notato nei picchi di corrente coniugati di ossido/riduzione durante i ciclaggi di potenziale, indipendentemente dalla velocità di imposizione del potenziale.

La reazione (6) implica anche la partecipazione di due reagenti e la formazione di due prodotti che apparentemente coinvolgono equivalenti stechiometrici, ma hanno reattività elettrochimiche differenti e ciò dà origine ai due contributi di corrente anodica e catodica (picchi III e III' e IV e IV' rispettivamente). Nel range di potenziale di questi picchi di corrente, sono coinvolte delle specie di non-equilibrio. Di conseguenza sono possibili delle trasformazioni strutturali parallele di queste specie dando origine all'invecchiamento del film. L'effetto di invecchiamento dei prodotti anodici può essere spiegato ad esempio attraverso la reazione (7), ma possono verificarsi anche trasformazioni a lungo termine come quelle coinvolgenti la reazione da $\beta\text{-FeOOH}$ a Fe_3O_4 , la conversione da $\delta\text{-FeOOH}$ a $\alpha\text{-FeOOH}$ e la trasformazione da $\alpha\text{-FeOOH}$ a Fe_3O_4 .

S. Joiret et al. (69), presentano una curva di voltammetria ciclica ottenuta su ferro puro con velocità di scansione del potenziale molto lenta (0.5 mV/s) con un numero di picchi superiori e diversi valori di potenziali. Tale curva è presentata in Figura 22.

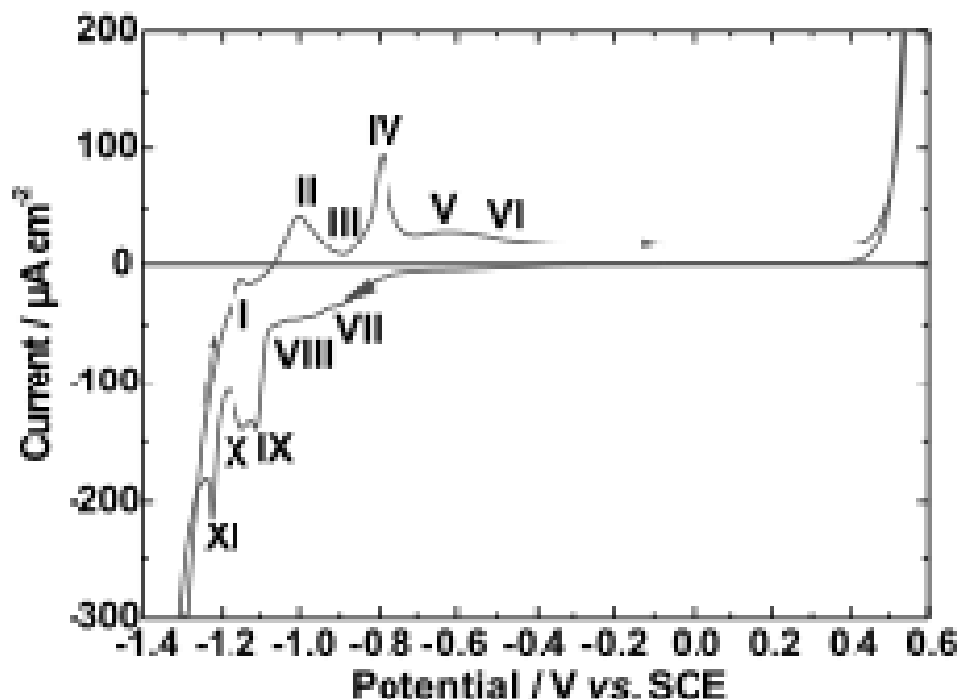
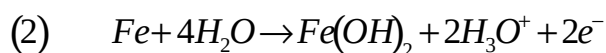
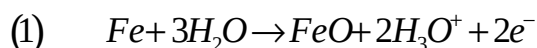


Figura 22: Curva del primo ciclo di voltammetria del Fe in NaOH 1M (velocità di scansione pari a 0.5 mV/s)

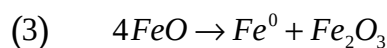
Nel meccanismo ipotizzato da tali autori, compaiono delle reazioni di invecchiamento del film, simili ma non precisamente identiche a quelle citate in precedenza (65).

Il picco I, osservato al potenziale catodico di -1.2V, è attribuito alla riduzione dell'idrogeno adsorbito durante la rampa catodica di potenziale e pertanto non direttamente coinvolto nei processi di ossidoriduzione del ferro. I picchi anodici II e III, e i picchi catodici X e XI sono attribuiti al processo redox tra Fe^0 e Fe^{II} .

I picchi I e II rappresentano la prima ossidazione del ferro da Fe^0 a Fe^{2+} , a formare $\text{Fe}(\text{OH})_2$ e/o FeO , secondo le reazioni:

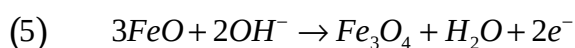


l'origine del picco III non è chiaramente stabilita; è postulato che ci siano due specie di Fe^0 aventi uno stato energetico differente. Una possibilità è che il Fe^0 formato durante la polarizzazione catodica abbia due stati energetici differenti, per esempio uno vicino alla superficie dell'ossido e l'altro disperso negli interstizi dell'ossido. Un'altra possibile ipotesi per questo Fe^0 è la reazione di disproportionamento del FeO o $\text{Fe}(\text{OH})_2$ nel film passivo formato dal processo associato al picco II. Al potenziale corrispondente al picco III può aver luogo la trasformazione del Fe^{II} . L'ossidazione del Fe^0 così formato dà origine al picco III

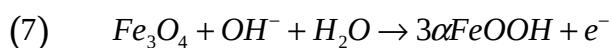
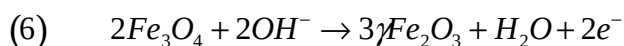


È anche possibile che, durante la polarizzazione catodica ($E < -1.25V$), siano formate nella superficie del film delle piccole particelle interstiziali di Fe^0 che vengono in seguito ossidate al potenziale di picco III.

I picchi IV e IX sono dovuti alla formazione di magnetite (Fe_3O_4) secondo le equazioni:



I picchi V e VI (in direzione anodica) e VII e VIII (in direzione catodica) sono attribuiti alla formazione di due differenti specie di Fe^{III} ottenute dall'ossidazione della magnetite, in accordo alle seguenti reazioni:



quest'ultima reazione necessita di meno energia a causa della sua natura topo tattica (caratterizzata da spostamento di atomi interni che può comportare perdita o guadagno di materiale, così che il reticolo iniziale e finale siano coerenti) e può corrispondere ai picchi V e VIII.

Il meccanismo di formazione del film passivo è stato studiato anche attraverso tecniche di impedenza elettrochimica (EIS) (70)-(75).

Da quanto è emerso dagli studi di voltammetria ciclica, il film passivo di ossido ha una struttura a doppio strato, che consiste in uno strato più interno, detto "strato barriera", che cresce direttamente sulla superficie del metallo, e uno strato più esterno precipitato per idrolisi dei cationi espulsi dallo strato più interno (76)-(78)

Durante la crescita del film all'interfaccia film/metallo sono prodotti dei cationi metallici interstiziali, che vengono in seguito consumati all'interfaccia film/soluzione. Allo stesso modo delle vacanze anioniche, sono formate all'interfaccia film/metallo e vengono consumate all'interfaccia film/soluzione. Cioè sotto polarizzazione anodica esiste un flusso netto di vacanze di ossigeno dall'interfaccia metallo/strato barriera all'interfaccia strato barriera/strato esterno e un flusso netto di cationi metallici interstiziali nella direzione opposta.

Per interpretare il meccanismo di formazione spontanea dello strato passivo in contatto con la soluzione alcalina contenuta nei pori del calcestruzzo è stato proposto un circuito equivalente con due circuiti paralleli successivi RC che interpola positivamente i diagrammi EIS (Figura 24)

(65), (69), (79)-(82), (87). Il medesimo modello è stato impiegato anche da Andrade et al., per l'interpretazione degli spettri EIS ottenuti in calcestruzzo dopo 3 mesi e 3 anni di esposizione (88).

La forma del diagramma di Nyquist si modifica dopo tre giorni di immersione delle armature in soluzione alcalina, con la comparsa di una regione lineare alle basse frequenze, che potrebbe essere collegata con un controllo diffusivo del sistema. In queste circostanze il circuito equivalente maggiormente appropriato per l'interpretazione dei dati dovrebbe includere un elemento di Warburg, come illustrato in Figura 23b, tuttavia la maggioranza degli autori in letteratura sono concordi nel considerare il circuito in Figura 23a come quello maggiormente più rappresentativo ed il migliore in termini di interpolazione dei dati sperimentali.

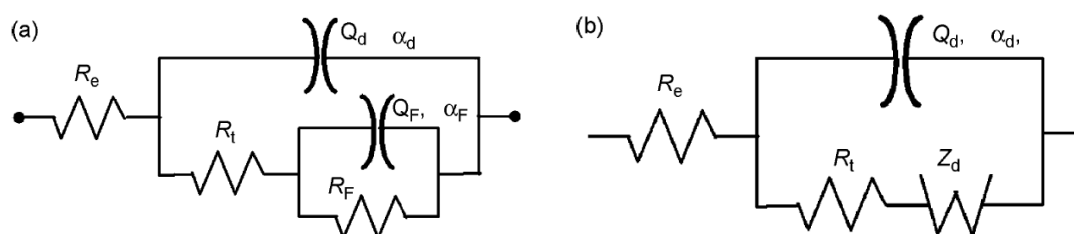


Figura 23: Circuiti equivalenti proposti in letteratura per lo studio della passività dell'acciaio in ambiente alcalino

Nella Figura 24 e nella Figura 25 sono riportati rispettivamente i diagrammi di Nyquist e di Bode relativi all'acciaio immerso in soluzione alcalina per diversi tempi. Gli autori ritengono che, in queste condizioni, il circuito equivalente di Figura 23 a è in grado di interpretare l'evoluzione del film di passività.

Il significato dei parametri del modello di Figura 23a è il seguente: R_e corrisponde alla resistenza dell'elettrolita e R_t la resistenza al trasferimento di carica. Per Q_d , M.Sánchez et al. (64), si ipotizzano due contributi, quello della capacitance dello strato passivo (C_{SC}), dovuto ai portatori di carica contenuti nello strato barriera di ossido e la capacità dello strato di Helmholtz C_H (84)-(86). È possibile scrivere:

$$\frac{1}{Q_d} = \frac{1}{C_{SC}} + \frac{1}{C_H}$$

Sempre secondo M.Sánchez et al (64) il valore di C_H può essere calcolato dal valore della capacità Q_d polarizzando il provino a potenziali molto catodici, in modo che la superficie sia completamente libera da ossidi.

Il circuito alle basse frequenze, R_F e Q_F , è associato a un processo redox coinvolgente le specie passive (come ad esempio l'ossidazione della magnetite a ossido di $Fe^{(III)}$). Q_F è una pseudo capacitanza faradica, associata con i processi redox reversibili che hanno luogo nel film passivo e R_F la resistenza associata a questa reazione faradica.

L'inserimento degli elementi a fase costante (Q_d , Q_F) al posto dei capacitori puri ha lo scopo di tener conto della non idealità della superficie dell'elettrodo. I valori delle costanti di fase dell'elemento, α_d e α_F , sono assimilati a delle costanti di tempo. Il significato dei parametri dell'elemento a fase costante dipende dal valore questi di questi valori di α che risultano compresi tra $0 \leq \alpha \leq 1$ (95). $\alpha=1$ corrisponde ad un condensatore ideale, mentre $\alpha=0.5$ trasforma l'elemento a fase costante in un elemento di Warburg. Valori intermedi di α sono stati correlati alla non omogeneità e alla rugosità della superficie dell'elettrodo(96).

In letteratura sono riportati valori di α intorno a 0.90 in accordo con un comportamento prevalentemente capacitivo degli elementi a fase costante.

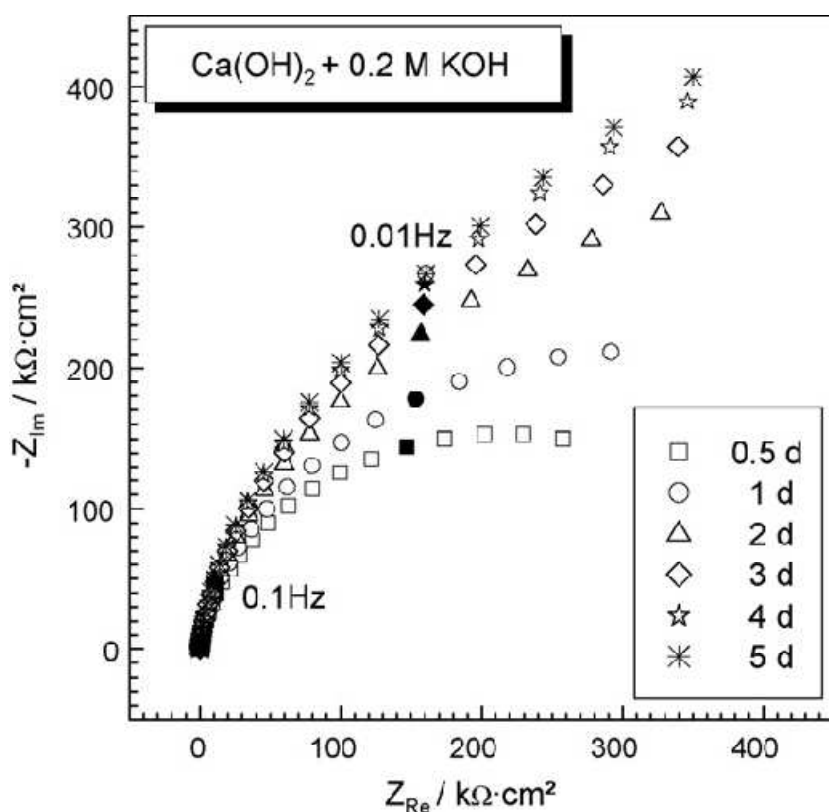


Figura 24: Modifiche dello spettro di impedenza nel diagramma di Nyquist in funzione del tempo di immersione dell'acciaio in soluzione alcalina (pH 13.2)

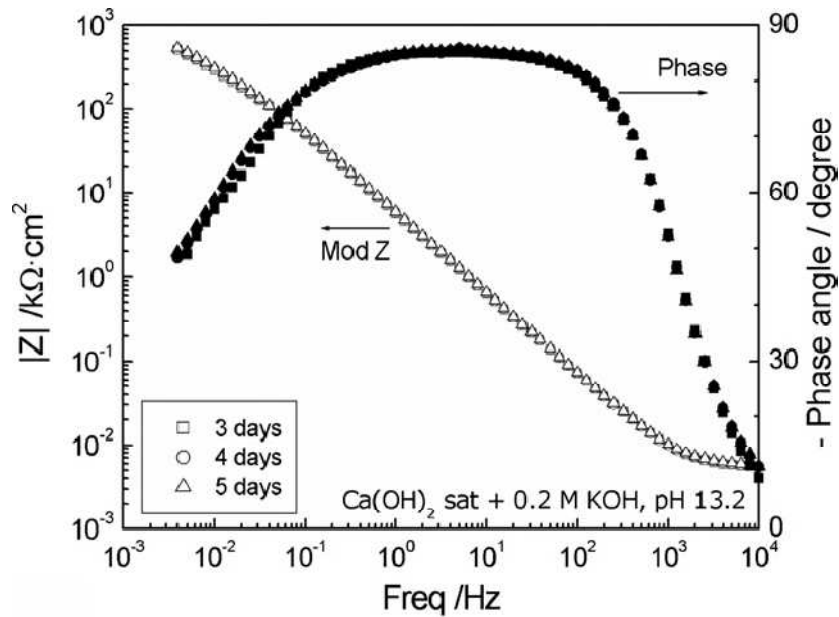


Figura 25: Diagramma di Bode dell'acciaio d'armatura dopo tre giorni di immersione in soluzione alcalina a pH 13.2. Crescita spontanea del film di passività

Un differente circuito equivalente, combinazione dei due precedenti, è riportato da C.Monticelli et al. (97), (Figura 26)

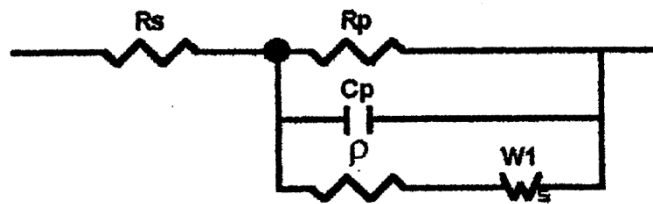


Figura 26: Circuito equivalente proposto da C. Monticelli et al

La Figura 27 riporta l'andamento della resistenza al trasferimento di carica, R_t e della capacitance del doppio strato elettrico, Q_d , durante i primi giorni di immersione. Il loro andamento è simile a quello del potenziale di corrosione. R_t aumenta con una legge esponenziale, con due costanti di tempo (una a circa 7 ore e l'altra a circa 2 giorni). Contemporaneamente la capacitance del doppio strato elettrico Q_d diminuisce anch'essa con un decadimento esponenziale con due costanti di tempo (una a circa 4 ore e un'altra a circa 1 giorno e mezzo). Il valore al quale Q_d tende allo stato stazionario è $34 \mu\text{Fcm}^{-2}$, $s^{0.95}$, tipico di un acciaio passivo (89).

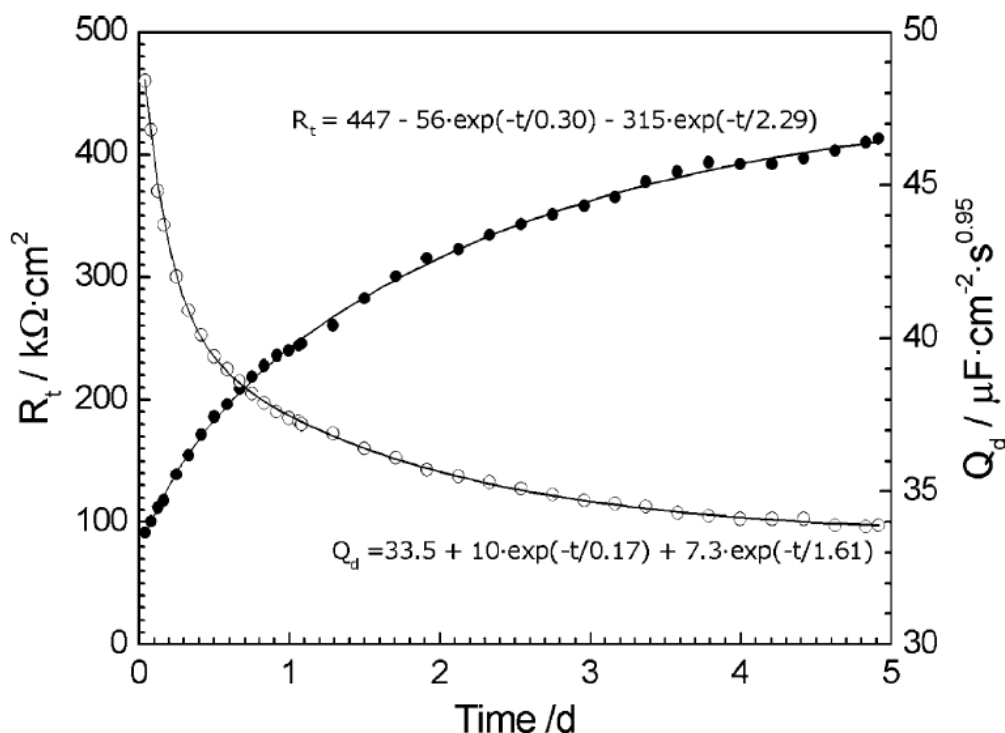


Figura 27: Variazione (punti pieni) di R_t associata con il processo di trasferimento di carica e Q_d , (punti vuoti) ottenuti fittando le curve di impedenza a diversi tempi di immersione

La differenza tra le due costanti di tempo per i differenti parametri può essere correlata con la presenza di differenti processi sulla superficie dell'armatura. Un primo stadio, una costante di tempo dell'ordine di alcune ore appare, probabilmente, correlata con la formazione dello strato di ossido di $\text{Fe}^{(\text{II})}$ sulla superficie dell'armatura secondo le reazioni dalla (1) alla (3). In seguito, la presenza di una seconda costante di tempo, con valori dell'ordine di alcuni giorni, potrebbe essere messa in relazione con l'ispessimento e la riorganizzazione del film passivo. Lo stato stazionario di Q_d è raggiunto dopo circa tre giorni di immersione, indicando il raggiungimento del completo ricoprimento della superficie del metallo con l'ossido. Lo stato stazionario di R_t non viene invece raggiunto dopo oltre cinque giorni di immersione. Ciò potrebbe essere correlato con il cambiamento della resistenza del film passivo e, di conseguenza con cambiamenti nella composizione del film passivo. La principale modifica del film passivo è essenzialmente la trasformazione degli ossidi di $\text{Fe}^{(\text{II})}$ in magnetite, come suggerito dallo spostamento del potenziale di corrosione a valori più anodici. Ciò sarebbe confermato dall'aumento del valore di R_t e R_F infatti, la magnetite, ha una resistività più elevata degli ossidi di $\text{Fe}^{(\text{II})}$.

Il secondo loop del circuito equivalente di Figura 23 a, osservabile alle frequenze più basse, è correlabile ai processi redox che hanno luogo nel film passivo e che coinvolgono l'ossidazione

della magnetite a ossido di $\text{Fe}^{(\text{III})}$. Q_F diminuisce con il tempo in modo esponenziale, (Figura 27) raggiungendo lo stato stazionario, intorno a $55 \mu\text{F}\cdot\text{cm}^{-2}\cdot\text{s}^{0.95}$, dopo circa tre giorni di immersione, con un valore di α_F pari a circa 0.9. La costante di tempo di questo elemento ($R_F \times Q_F$) diminuisce anch'essa esponenzialmente nel tempo, raggiungendo un valore stazionario dopo cinque giorni di immersione. Al termine di questo periodo il film di passività ha raggiunto una composizione più stabile, con conseguente incremento del carattere protettivo.

La composizione del film di passività ed il tempo di raggiungimento di condizioni stabili dipendono dal potenziale a cui l'armatura si trova: se si polarizza anodicamente l'acciaio in soluzione alcalina, si raggiunge in tempi più brevi un film dal carattere maggiormente protettivo.

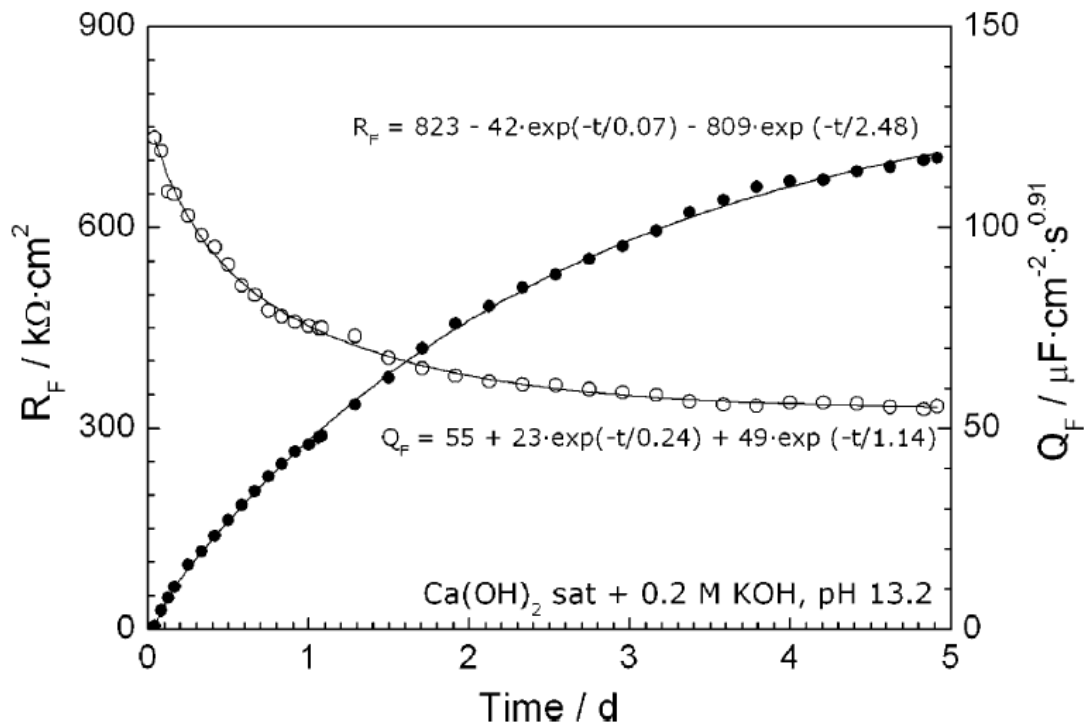


Figura 28: Variazione (punti pieni) di R_F associata con il processo di trasferimento di carica e Q_F , (punti vuoti) ottenuti fittando le curve di impedenza a diversi tempi di immersione

In letteratura non sono presenti articoli che indaghino per via elettrochimica la cinetica di formazione del film di passività sulle armature immerse in malta o in calcestruzzi freschi. Numerosi studi sono stati invece effettuati in soluzione satura di cemento filtrata o in calcestruzzo indurito e maturato.

Secondo Hinatsu et al. (90) le curve di voltammetria ciclica in soluzione di KOH, Ca(OH)_2 saturo e su campioni immersi in cemento portland e maturati hanno una forma simile, con

potenziali di picco praticamente identici, indicando un meccanismo generale simile a quello in soluzione. Tuttavia i picchi di corrente osservabili dopo 100 cicli di voltammetria in cemento sono molto inferiori a quelli presenti in soluzione 0.1 di NaOH e 0.1M di KOH, ma sono approssimativamente doppi rispetto a quelli ottenuti in soluzione satura di Ca(OH)_2 . Gli autori in questione non discutono in dettaglio le differenze di pH di queste soluzioni. Secondo gli autori, la diminuzione dell'altezza dei picchi in cemento rispetto alla soluzione di NaOH e KOH è legata ad un aumento della stabilità del film passivo dovuta alla presenza di Ca(OH)_2 nella soluzione contenuta nei pori del cemento. La presenza di calcio porta alla deposizione di uno stato protettivo contenente ferro e calcio, ad esempio sotto forma di ferrato di calcio (CaFe_2O_4). Secondo F.R.Foulkes et al. (94), attraverso l'esecuzione di ripetuti cicli di potenziale in direzione anodica e catodica, vi è una graduale costruzione del film di ossido-idrossido sulla superficie dell'elettrodo immerso in cemento. Questo film, identicamente a quanto osservato in soluzione, è probabilmente composto da due strati distinti: uno esterno, relativamente spesso, poroso e idrato contenente ferro principalmente nello stato di ossidazione (III) e uno più interno, relativamente sottile, compatto consistente principalmente di $\text{Fe}^{(II)}$. A questo strato compatto più interno è attribuito l'effetto barriera nei confronti della corrosione, mentre lo strato più esterno, a causa della sua alta porosità non ha carattere protettivo (91)-(93).

L'aspetto del voltammogramma ottenuto da F.R.Foulkes et al. (94) in cemento dopo un numero sufficiente di cicli da stabilizzare la curva è presentato in Figura 29.

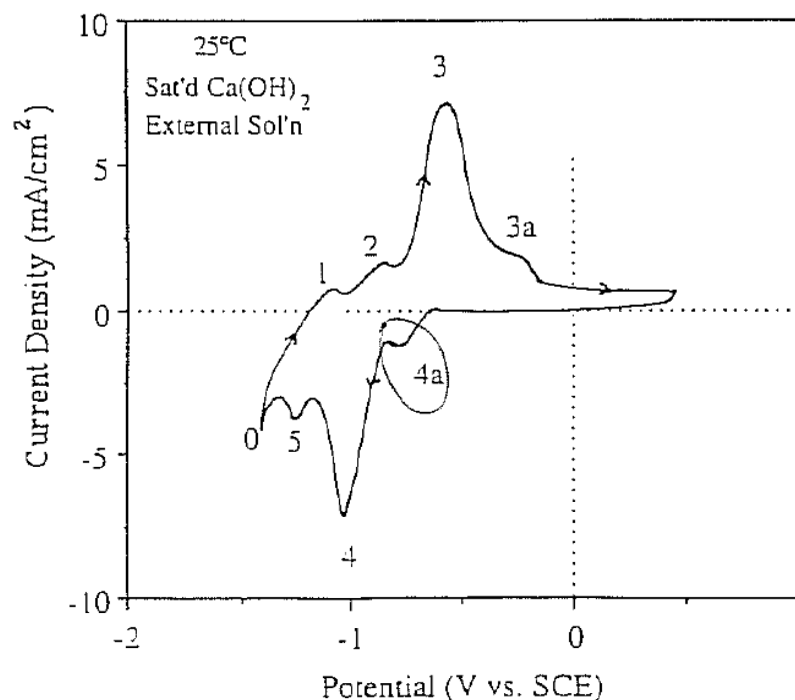


Figura 29: Aspetto del voltammogramma ottenuto da F.R. Foulkes et al. (94) per l'acciaio immerso in pasta di cemento

Rispetto ai voltammogrammi precedentemente osservati la posizione e l'altezza relativa dei picchi 1, 2 e 3, 4 e 5 è praticamente identica, mentre sono maggiormente evidenti i picchi 3a e 4a non sempre chiaramente delineati. Secondo gli autori i picchi 1 e 2 corrispondono analogamente a quanto osservato in soluzione, alla prima ossidazione del ferro da Fe^0 a $\text{Fe}^{(\text{II})}$ sotto forma di ossido FeO e/o idrossido $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Il picco 3 corrisponde alla transizione da $\text{Fe}^{(\text{II})}$ a $\text{Fe}^{(\text{III})}$, questa reazione avverrebbe all'interfaccia tra il film interno compatto di $\text{Fe}^{(\text{II})}$ e quello esterno poroso di $\text{Fe}^{(\text{III})}$, ha carattere reversibile (il picco 3 è coniugato con il picco 4 ed è controllata dalla diffusione degli ioni OH^- all'interno dello strato più esterno di ossido (93). Il picco 3a è stato attribuito ad una reazione di ossidazione all'interno dello strato di ossido compatto, che porta probabilmente alla formazione di Fe_2O_3 , Fe_3O_4 o FeOOH (91)-(92). Le stesse specie sono state proposte come prodotti di invecchiamento del film in soluzione. Il picco 4a ne rappresenta la reazione di riduzione coniugata. Infine il picco 5 rappresenta la reazione di riduzione dell'idrossido ferroso formato durante i picchi 1 e 2, o ad altre reazioni di riduzione nello strato più interno.

Tuttavia il film di ossido che si forma sulla superficie del metallo durante la voltammetria ciclica è diverso da quello che si forma in situ sulla superficie delle armature immerse in calcestruzzo in condizioni di corrosione libera. Prove di voltammetria ciclica su armature esposte in calcestruzzo

per tempi diversi senza polarizzazione esterna sono presentate in letteratura per valutare le condizioni di innesco della corrosione e, ad esempio, l'azione di inibitori di corrosione.

C.Andrade et al. (88) presenta delle curve di voltammetria ciclica in calcestruzzo indurito e maturato, dopo 3 mesi o 3 anni di esposizione: le curve hanno un andamento molto meno definito rispetto a quelli presentati di F.R. Foulkes.

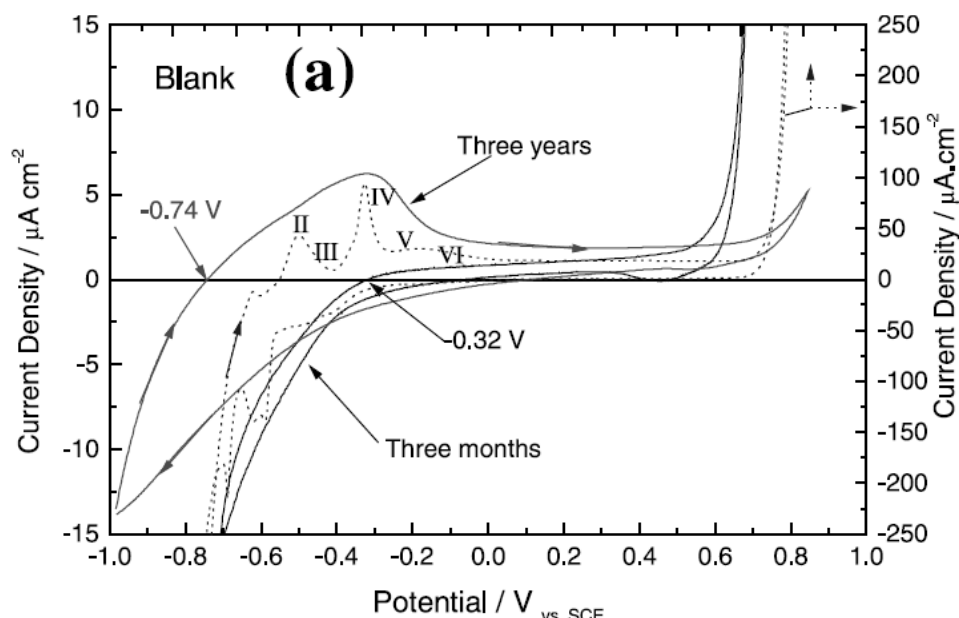


Figura 30: Prove di voltammetria in malta dopo 3 mesi e 3 anni di esposizione

In queste curve i picchi non sono ben definiti, ciò viene attribuito allo spessore maggiore dello strato d'ossido (5-10 μm) formato in calcestruzzo rispetto all'ossido formato in soluzione alcalina.

Il medesimo modello è stato impiegato anche da Andrade et al., per l'interpretazione degli spettri EIS ottenuti in calcestruzzo dopo 3 mesi e 3 anni di esposizione (88).

2 METODOLOGIA SPERIMENTALE

L'attività sperimentale svolta si è articolata su cinque punti:

1. Sviluppo di conglomerati a lavorabilità prolungata con caratteristiche reologiche e di alcalinità paragonabili a quelle dei conglomerati cementizi a base di cemento Portland;
2. Misure di danneggiamento per erosione-corrosione mediante rilevazione della perdita di peso;
3. Prove di corrosione erosione mediante monitoraggio dei parametri elettrochimici (potenziale di corrosione e densità di corrente di corrosione);
4. Valutazione dei meccanismi di corrosione mediante tecniche di polarizzazione potenziostatica/potenziodinamica;
5. Studio della formazione del film di passività mediante spettroscopia di impedenza e voltammetria ciclica in soluzioni alcaline e malte cementizie.

Lo sviluppo dei conglomerati è stato condotto in un'attività preliminare volta alla definizione di adeguati mix design sia per la malta da utilizzare per le prove in laboratorio che per lo sviluppo di un conglomerato con caratteristiche reologiche e fisiche simili a quelle di un calcestruzzo tradizionale, in grado di mantenere la fluidità per più di un mese. Questo conglomerato è stato sviluppato per essere impiegato in un impianto per prove di erosione ad anello chiuso (*flow loop*) realizzato presso gli stabilimenti CIFA SpA. Questa attività ha permesso lo sviluppo di un brevetto attualmente in via di deposito e per questo è parzialmente coperta dal vincolo di riservatezza.

2.1 Confezionamento di conglomerati cementizi a lavorabilità prolungata

La malta è stata confezionata seguendo la procedura indicata nella norma UNI EN 197-1.

Il conglomerato simile al calcestruzzo è stato sviluppato in laboratorio ed è stato prodotto in centrale di betonaggio seguendo due procedure di confezionamento diverse.

La procedura seguita per il confezionamento del conglomerato in laboratorio ha consistito in:

- Introduzione nel mescolatore dell'aggregato e di circa metà dell'acqua d'impasto
- Miscelazione per un tempo pari a 2 minuti;
- Introduzione della metà circa dell'acqua d'impasto;
- Miscelazione dell'acqua e degli aggregati per 1 minuto;

- Introduzione dei materiali pozzolanici e della restante acqua d'impasto;
- Introduzione dell'additivo riduttore d'acqua ad alta efficacia e del ritardante;

La miscelazione dei diversi componenti è avvenuta per un periodo di tempo di circa 5 minuti.

In centrale di betonaggio è stata utilizzata la normale procedura di confezionamento del calcestruzzo, nello specifico:

- Introduzione nell'autobetoniera dell'85-90% dell'acqua d'impasto con l'additivo superfluidificante;
- Caricamento dell'aggregato e dei leganti speciali;
- Introduzione della restante parte dell'acqua d'impasto (10-15%).

Durante la fase di introduzione degli ingredienti, l'autobetoniera è rimasta in fase di mescolamento ad alta velocità. La miscelazione ad alta velocità si è protratta per ulteriori 10 minuti, successivamente è stato introdotto l'additivo ritardante ad alta efficacia e la miscelazione è proseguita a bassa velocità.

I conglomerati cementizi a lavorabilità prolungata sono stati confezionati considerando aggregati di frantumazione. Il diametro massimo degli aggregati impiegati è stato pari a 2 mm per le malte e pari a 22.4 mm per il calcestruzzo.

Gli aggregati per il confezionamento del calcestruzzo sono stati caratterizzati mediante la determinazione della distribuzione granulometrica (UNI EN 933-1), assorbimento e massa volumica del granulo (UNI EN 1097-6).

Prima del confezionamento è stata valutata l'umidità dell'aggregato nelle condizioni di stoccaggio.

Per il confezionamento della malta è stato impiegato un cemento Portland al calcare tipo CEM II/A-LL 42.5R (UNI-EN 197-1)

La composizione chimica del cemento è riportata in Tabella 1.

Tabella 1: Composizione chimica del cemento IIA-LL 42.5R impiegato

SiO₂	Al₂O₃	Fe₂O₃	TiO₂	CaO	MgO	SO₃	Na₂O	K₂O	Cl
19.8	4.37	1.97	0.19	61.34	2.47	3.08	0.41	0.86	0.06

Il cemento impiegato è costituito per 83.5% da clinker di cemento Portland, dal 5% di gesso e per l'11% da calcare.

Per il confezionamento della malta a lavorabilità prolungata è stato introdotto nell'impasto il fumo di silice.

Il conglomerato simulante il calcestruzzo è stato confezionato utilizzando leganti speciali, in grado di garantire .

Per il confezionamento dei conglomerati è stata utilizzata acqua potabile conforme alla norma UNI EN 1008-1.

I conglomerati cementizi sono stati confezionati utilizzando due diverse categorie di additivi. Nello specifico sono stati impiegati due additivi superfluidificanti commerciali ad alta efficacia a base policarbossilica e un additivo ritardante.

2.1.1 Caratterizzazione allo stato fresco

La lavorabilità della malta allo stato fresco è stata valutata mediante prove di spandimento (UNI EN 1015-3) senza applicazione di scosse. Sono state effettuate misure al termine della procedura di miscelazione ed al termine delle prove di corrosione erosione e di perdita di peso condotte.

La caratterizzazione reologica allo stato fresco sull'impasto è stata condotta mediante prove di abbassamento al cono (UNI EN 12350-2) immediatamente dopo la procedura di miscelazione e dopo 30 e 60 minuti dal confezionamento per valutare il mantenimento della fluidità nel tempo.

Le misure di lavorabilità condotte sul conglomerato sviluppato in laboratorio si sono protratte per un periodo di tempo di 28 giorni con cadenza giornaliera. Durante questo periodo di tempo, il conglomerato è stato conservato in betoniera, ricoperto con un foglio di polietilene per limitare l'evaporazione d'acqua.

Durante i 28 giorni di permanenza del conglomerato nella betoniera, si è provveduto ad introdurre un quantitativo di acqua sufficiente a mantenere costante il valore di lavorabilità prefissato, pari a 220 ± 10 mm (UNI EN 12350-2).

Sono state condotte misure della massa volumica dell'impasto allo stato fresco in accordo alla norma UNI EN 12350-6 ed è stato valutato il contenuto d'aria mediante porosimetro ad intrusione d'aria (UNI EN 12350-7).

Sul conglomerato confezionato industrialmente sono state condotte prove di pompaggio utilizzando una pompa autocarrata commerciale. È stata utilizzata una pompa autocarrata con tubazione di lunghezza pari a 35 metri (Figura 31).



Figura 31: Pompa autocarrata utilizzata per le prove di pompaggio del conglomerato

La prova di pompaggio è stata effettuata prelevando dall'autobetoniera un quantitativo pari a circa mezzo metro cubo di conglomerato, che è stato pompato per circa 20 minuti nella tramoggia di carico della pompa, creando un circuito chiuso (Figura 32).



Figura 32: Configurazione per prova di pompaggio del conglomerato.

Parte del conglomerato è stato successivamente pompato in un'area appositamente predisposta per verificarne la consistenza al getto.

2.1.2 Caratterizzazione allo stato indurito

La caratterizzazione meccanica allo stato indurito è stata condotta soltanto su malta dopo 28 giorni di maturazione in accordo alla norma UNI EN 1015-11. I provini sono stati maturati in acqua in un'apposita vasca alla temperatura di 20°C.

2.2 Analisi morfologica delle superfici danneggiate per erosione

La sperimentazione ha previsto uno studio morfologico delle superfici danneggiate a causa del contatto con conglomerati fluenti allo stato fresco. Sono stati analizzati sia componenti di impianti in esercizio che superfici di campioni utilizzati durante le prove di laboratorio.

Sono state considerate tre curve a 90° con diversi raggi di curvatura provenienti da impianti di pompaggio. Le curve sono state realizzate con diverse soluzioni costruttive: una ottenuta per fusione in acciaio al manganese 120GXMn12 (Tabella 2) e l'altra costituita da una guaina interna realizzata in acciaio ad alto contenuto di carbonio (con durezza 67 HRC) con funzione di resistenza all'azione erosiva, e guscio esterno in acciaio strutturale S355JR

Tabella 2: Composizione chimica nominale dell'acciaio GX120Mn12

	C%	Si%	Mn%	P%	S%	Cr%
X120Mn12	1.10-1.30	0.20-0.30	12-13	<0.1	<0.04	<0.5

Le curve sono state sezionate alla troncatrice metallografica ed osservate sia visivamente allo stereo microscopio fino a 50 ingrandimenti, che al microscopio elettronico a scansione (SEM), senza alterare le superfici danneggiate. I campioni sezionati sono stati lavati in acetone e alcool isopropilico ad ultrasuoni per diversi minuti (da 5 a 10). I campioni sono stati infine posizionati sui supporti adeguati per l'osservazione nel microscopio elettronico a scansione. Le osservazioni sono state condotte in condizioni di alto vuoto considerando diversi ingrandimenti.

Durante le osservazioni sono state condotte analisi chimiche mediante microsonda EDS al fine di determinare la composizione chimica dei prodotti riscontrati sulla superficie.

L'indagine morfologica è stata condotta anche su elettrodi sottoposti alle prove di corrosione-erosione. Sono state condotte analisi macro per valutare l'entità del danneggiamento delle superfici degli elettrodi a disco. Sono state condotte osservazioni al microscopio elettronico a scansione per osservare la morfologia di danneggiamento e dare una stima della direzione del flusso delle particelle.

2.3 Prove di corrosione-erosione

2.3.1 Materiali

Le prove di corrosione erosione sono state condotte su quattro diversi materiali.

- Acciaio al carbonio (S235JR)
- Acciaio inossidabile austenitico (AISI 316L)
- Acciaio da bonifica 30MnB5
- Acciaio Dual Phase commerciale

I primi due acciai dell'elenco sono stati forniti sotto forma di barre, mentre gli acciai da bonifica sono stati forniti in lamiera da 3 mm di spessore. In Figura 33 si riporta la microstruttura dell'acciaio al carbonio utilizzato.



Figura 33: Microstruttura dell'acciaio S235JR al carbonio considerato per la sperimentazione (attacco Nital 2%)

Si tratta di un acciaio caratterizzato da un basso contenuto di carbonio con microstruttura ferritico perlitica omogenea.

Gli acciai da bonifica considerati sono quelli che vengono impiegati a livello industriale per la costruzione di componenti meccanici che operano a contatto con calcestruzzo fresco. In Tabella 3 sono riassunte le composizioni chimiche mentre in

Tabella 4 si riportano le principali caratteristiche meccaniche.

Tutti i materiali sono stati caratterizzati mediante prove di microdurezza Vickers a un carico di 1000 g per 15 secondi. In Tabella 5 sono riportati i valori di durezza registrati per i diversi materiali utilizzati.

Tabella 3: Composizione chimica dell'acciaio da bonifica e dual phase

Materiale	Composizione chimica (%)									
	C	Mn	Si	P	S	Cr	B	Al	Mo	Ti
30MnB5	0.27- 0.32	1.15- 1.45	0.4 max	0.025 max	0.01 max	0.5 max	0.001- 0.005	0.0015 min		
Dual Phase	0.1	1.15	0.25	0.02	0.01					0.07

Tabella 4: Proprietà meccaniche nominali dell'acciaio da bonifica e dual phase

Materiale	Durezza (HB)	Rm (N/mm ²)	Rp _{0,2} (N/mm ²)	Allungamento (%)
30MnB5	160	550	360	25
Dual Phase	300	950	900	8

Tabella 5: Misure di microdurezza dei materiali

	HV _{1000,15}	deviazione standard
Acciaio al carbonio S235JR	230 ³	
Acciaio inossidabile AISI 316L	265	5
30 Mn B5	157	4
Acciaio Dual Phase	338	9

L'acciaio al carbonio S235JR presenta un valore di durezza intermedio, prossimo a quello riscontrato per l'acciaio inossidabile AISI 316L. L'acciaio 30MnB5 mostra valori minori di durezza, mentre l'acciaio Dual Phase è caratterizzato da valori di durezza superiori a tutti gli altri materiali.

2.3.2 Preparazione dei provini

Nella Figura 34 e nella Figura 35 sono riportate le geometrie dei provini considerati per le prove di tipo elettrochimico e di perdita di peso. Sono stati ricavati elettrodi con geometria cilindrica e a disco.

³ Il valore di durezza misurato è sensibilmente superiore a quello atteso per un acciaio al carbonio S235JR. Ai fini dell'esposizione e della discussione dei risultati sperimentali verrà adottata la nomenclatura S235JR, come dichiarato dal fornitore.

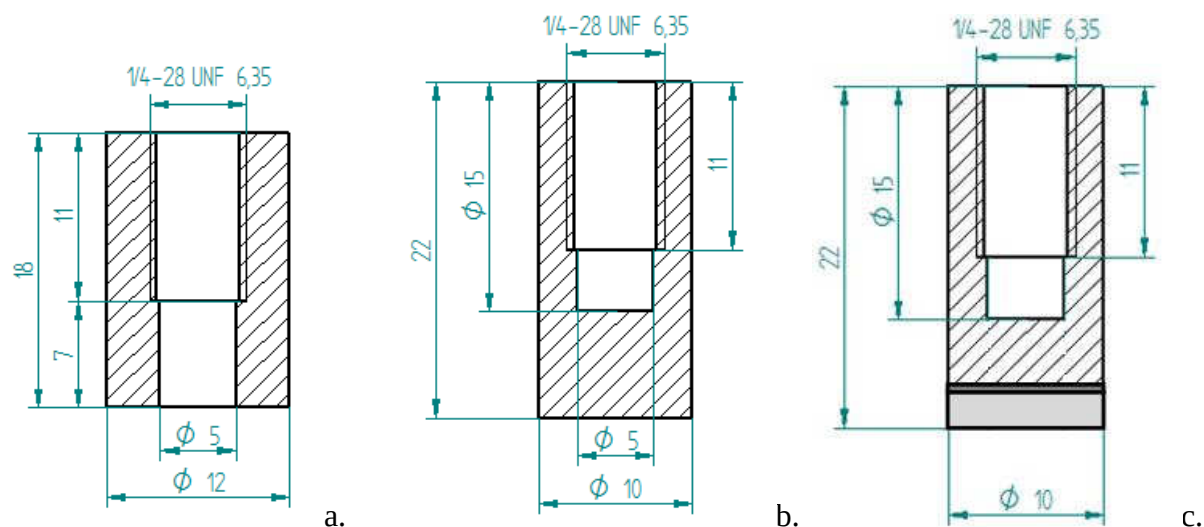


Figura 34: Geometria dei provini utilizzati per le prove elettrochimiche (a. Geometria cilindrica, b. Geometria a disco, c. provini a disco con brasatura (solo per gli acciai 30MnB5 e Dual Phase))

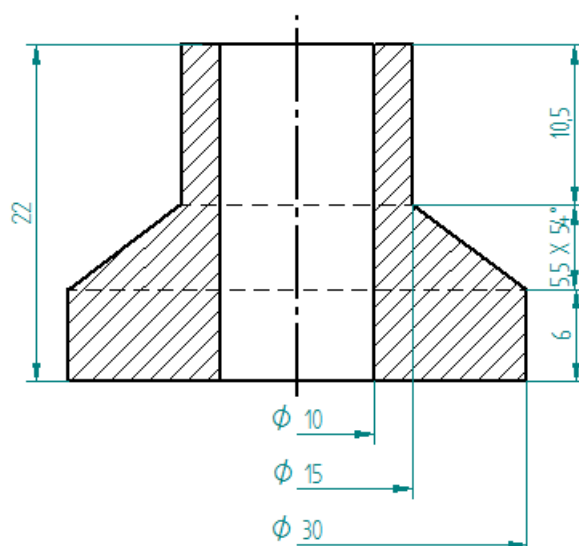


Figura 35: Geometria dell'incamiciatura in teflon, calettata sui provini a disco

Gli elettrodi realizzati in acciaio al carbonio (S235JR) e acciaio inossidabile (AISI 316L) sono stati ricavati per asportazione di truciolo a partire da barre aventi diametro pari a 14 mm. i. Per gli acciai 30MnB5 e Dual Phase, forniti in lamiera di 3 mm, è stato possibile realizzare solamente elettrodi a disco. Questi sono stati ottenuti per brasatura su un supporto in acciaio al carbonio di un disco ricavato a pieno spessore dalla lamiera (Figura 34 c).

Gli elettrodi a disco sono stati realizzati a partire da cilindri metallici aventi diametro di 10 mm. I cilindri sono stati poi inseriti all'interno di una guaina di teflon di forma tronco-conica (Figura 35).

Tutti gli elettrodi sono stati sottoposti a una verifica di concentricità per selezionare quelli che presentavano una vibrazione tollerabile durante la rotazione.

Prima di ogni prova, gli elettrodi a disco ed a cilindro sono stati levigati ad umido alle carte abrasive a granulometria decrescente da 180 grit fino a 4000 grit.

Una volta terminata la fase di lucidatura, i campioni sono sgrassati con acetone in bagno ad ultrasuoni e asciugati mediante getto d'aria calda.

2.3.3 Apparato sperimentale per le prove di corrosione- erosione

Le prove di corrosione-erosione sono state eseguite in una cella contenente 1 L di malta fresca. Le misure elettrochimiche sono state effettuate mediante un potenziostato EG&G PAR 263 e un potenziostato AMEL 2051 (Figura 36), utilizzando un controelettrodo di acciaio inossidabile, conformato per garantire una distribuzione uniforme della corrente, e uno pseudo - elettrodo di riferimento di titanio attivato in malta alcalina indurita (Ti-ME/Titanium Mortar Electrode). Questo pseudo - elettrodo di riferimento ha un potenziale stabile pari a circa -6 mV rispetto all'elettrodo standard al calomelano (SCE).

Si è utilizzato un elettrodo rotante EG&G PARC 616 (Figura 37). Gli elettrodi di lavoro sono stati inseriti in guaine protettive di teflon al fine di evitare il contatto delle parti metalliche dello strumento con la soluzione di prova.

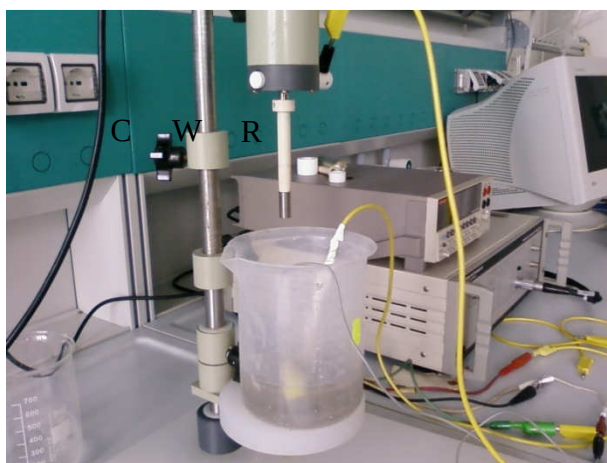


Figura 36: Apparato sperimentale utilizzato per le prove di corrosione erosione

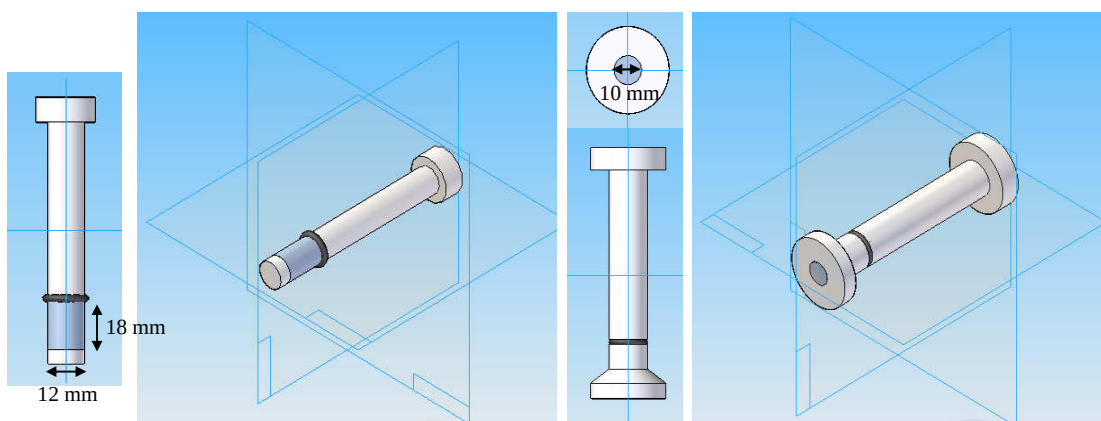


Figura 37: Geometria degli elettrodi cilindrici e a disco utilizzati per le prove di corrosione-erosione

Le prove di corrosione erosione condotte su elettrodi a geometria cilindrica sono state condotte nel range di velocità compreso tra 0 e 9000 rpm, mentre per gli elettrodi con geometria a disco è stato possibile eseguire le prove solo in un range di velocità compreso tra 0 e 3000 rpm a causa delle limiti sulla coppia erogabile dall'elettrodo rotante.

2.3.4 Prove di perdita di peso

Le prove di perdita di peso sono state condotte su elettrodo rotante, considerando elettrodi con geometria cilindrica e a disco. I provini sono stati inizialmente levigati alle carte abrasive con granulometria decrescente da 180 a 4000 grit e sono stati sgrassati in acetone ad ultrasuoni. Di seguito sono stati pesati e misurati, rimuovendo la guaina in teflon nel caso dei dischi.

I provini sono stati immersi all'interno della malta e lasciati fermi per un'ora nel caso dell'acciaio al carbonio (S235JR), dell'acciaio 30MnB5 e dell'acciaio Dual Phase, ovvero per due ore, nel caso dell'acciaio inossidabile AISI316L, al fine di stabilizzare il potenziale di corrosione libera.

I campioni sono stati quindi sottoposti a rotazione a velocità angolare costante e, durante il corso della prova, sono state condotte misure del potenziale di corrosione libera e di velocità di corrosione mediante la tecnica della polarizzazione lineare ad intervalli di tempo regolari. Le prove hanno previsto tempi di esposizione diversi al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo: 6 ore per le prove a 3000 rpm e 1000 rpm, 12 ore per quelle a 300 rpm, 20 ore per quelle a 100 rpm. Per limitare l'evaporazione dell'acqua della malta durante le prove di lunga durata, la cella di lavoro è stata chiusa con un involucro in polietilene per tutta la prova.

Al termine delle prove, gli elettrodi sono stati lavati agli ultrasuoni in acqua e in acetone, asciugati ed infine pesati.

La variazione di peso è stata rapportata alla superficie esposta e alla durata della prova per valutare la velocità di danneggiamento complessiva del campione, secondo la relazione:

$$V_m = \frac{\Delta M[mg]}{t[giorni] \cdot A[dm^2]}$$

Dove (ΔM) rappresenta la variazione di massa misurata prima e al termine della prova, t è il tempo di esposizione ed A è la superficie esposta.

La perdita di peso è stata espressa in termini di velocità media di penetrazione V_p , assumendo la densità dell'acciaio (ρ) pari a 7.85 kg/dm^3

$$V_p = \frac{V_m}{\rho}$$

La densità di corrente è stata infine stimata mediante la legge di Faraday, secondo la relazione

$$V_m = \frac{M}{z \cdot F} \cdot i_a$$

2.3.5 Prove elettrochimiche

Sono state condotte prove elettrochimiche considerando diverse misure e tecniche:

- Potenziale di corrosione
- Resistenza di polarizzazione
- Polarizzazione potenziostatica
- Polarizzazione potenziodinamica
- Voltammetria ciclica
- Spettroscopia di impedenza

Le misure di resistenza di polarizzazione⁴ sono state condotte con tecnica potenziostatica e sono state intervallate da misure del potenziale di corrosione.

La resistenza di polarizzazione (R_p) è definita dalla relazione

$$R_p = \frac{\Delta E(i)}{i}$$

dove $\Delta E(i)$ è la polarizzazione del materiale rispetto al suo potenziale di corrosione libera, dovuta al passaggio di una densità di corrente (i).

Le misure di polarizzazione lineare sono state condotte secondo il seguente schema:

1. Rilevazione del potenziale di corrosione libera (E_{cor1}) per 120 s;
2. Applicazione di una polarizzazione nominale di +10 mV rispetto a E_{cor1} per 120 s con rilevazione dell'andamento della corrente circolante (I_{+10mV}) e del potenziale effettivamente imposto
3. Applicazione di una polarizzazione di -10 mV rispetto a E_{cor1} per 120 s con rilevazione dell'andamento della corrente circolante (I_{-10mV}) e del potenziale effettivamente imposto (E_-);
4. Rilevazione del potenziale di corrosione libera (E_{cor2}) per 120 s
5. stima della resistenza di polarizzazione (R_p) tramite la relazione:

$$R_p = \frac{(E_+ - E_-) \cdot S}{(I_+ + |I_-|)}$$

in cui E_+ , I_+ e E_- , I_- sono i potenziali e le correnti al termine dei due periodi di polarizzazione, stimati come media dei valori rilevati negli ultimi 10 s di ciascun periodo.

Tramite la legge di Stern e Geary, dalla resistenza di polarizzazione, si è stimata la velocità di corrosione (i_{cor})

$$i_{cor} = \frac{k}{R_p}$$

Dove la costante k è data dalla relazione

$$k = \frac{b_a \cdot b_c}{2,3 \cdot (b_a + b_c)}$$

I valori b_a e b_c sono le pendenze anodiche e catodiche delle rette di Tafel. La costante k è stata assunta pari a 26 mV, come riportato in diversi lavori presenti in letteratura (98)-(99).

La caduta ohmica nella cella è stata valutata mediante misure effettuate con un conduttimetro tipo AMEL 160 a 1000 Hz. Le cadute ohmiche sono risultate in ogni caso trascurabili.

Le prove elettrochimiche potenziostatiche hanno previsto la polarizzazione del campione sia in senso anodico che catodico. Le prove sono state condotte a diversi valori di potenziale ed è stata misurata la corrente in funzione del tempo. Le prove potenziostatiche catodiche sono state eseguite al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo, misurando la densità di corrente per ogni valore di velocità imposto.

Le prove potenziodinamiche sono state condotte sia in direzione anodica che catodica. Per le prove di polarizzazione in direzione anodica è stata considerata una velocità di scansione del potenziale pari a 10 mV al minuto, mentre per le prove di polarizzazione catodica è stata considerata una velocità di scansione pari a 60 mV al minuto.

Le prove di voltammetria ciclica sono state condotte su elettrodo rotante con velocità di rotazione compresa tra 0 e 9000 rpm. Sono state effettuate due serie di prove: una con scansione di potenziale scansione del potenziale (da -1.5 V a +1.5 V vs. SCE), la seconda da -1.5 V a +0.8 V vs SCE con velocità di scansione del potenziale pari a 50 mV/s. Prima di ogni prova i provini sono stati lucidati con carta abrasiva fino a 2400 grit. Subito dopo la lucidatura i provini sono stati immersi nella soluzione di prova e mantenuti al potenziale di corrosione per un tempo di stabilizzazione pari a 60s, al termine del quale sono stati polarizzati al potenziale di inizio della scansione (-1.5 V vs SCE) per 15s prima dell'inizio della prova. Sono state condotte prove sia in malta che in soluzione 0.1 M di NaOH.

Le prove di impedenza elettrochimica sono state condotte in malta ed in soluzione di NaOH 0.1M ad elettrodo fermo ed al variare della velocità di rotazione dello stesso. I campioni sono stati lucidati alle carte abrasive fino a 2400 grit.

La prova di impedenza è stata avviata non appena il provino è stato immerso all'interno della soluzione di prova. Il campione è stato polarizzato in corrente alternata per un'ampiezza pari a 10 mV rispetto al potenziale di corrosione libera misurato all'inizio della prova. La frequenza della corrente di polarizzazione è stata variata da 20 kHz a 1 mHz e sono stati registrati i diagrammi di Bode e Nyquist relativi alla risposta in frequenza del materiale in ragione di un punto per decade.

3 SVILUPPO DI CONGLOMERATI A LAVORABILITÀ PROLUNGATA

In una prima fase preliminare al lavoro sperimentale sono stati definiti gli impasti per effettuare le prove di corrosione erosione di lungo periodo.

Sono stati studiati due impasti per due diverse tipologie di prova:

1. Prove di lungo periodo in *loop* che simulano gli impianti di pompaggio,
2. Prove di corrosione-erosione in laboratorio, su piccola scala.

I due tipi di prove richiedono comunque un conglomerato che, per proprietà chimiche e reologiche, possa simulare le caratteristiche delle malte e calcestruzzi reali.

Sono state sviluppate due diverse tipologie di conglomerato, nello specifico, un calcestruzzo e una malta caratterizzati da un mantenimento prolungato della lavorabilità nel tempo.

Il valore del pH della malta si attesta a valori prossimi a 13, mentre quello del calcestruzzo è pari a circa 12.

3.1 Conglomerato per prove in *loop* in piena scala

Il conglomerato è stato progettato considerando le seguenti prescrizioni:

- Fluidità iniziale in classe di consistenza S5 , secondo UNI-EN 206-1 .
- Perdita della lavorabilità nel tempo nulla per almeno 30 giorni
- Contenuto di legante pari a 305 Kg/m^3
- Rapporto acqua/legante (a/l) pari a 0.56

3.1.1 Composizione

Il mix design del conglomerato è riportato in Tabella 6.

Tabella 6: Composizione del conglomerato

Componenti	Dosaggio (Kg/m³)
Ghiaia	495
Ghiaietto o	390
Frazione mista	795
Sabbia	125
Leganti	305
Additivo superfluidificante	1.2
Additivo ritardante ad alta efficacia	0.6
Acqua	170

La massa volumica di progetto del conglomerato è pari a 2280 kg/m^3 .

I leganti utilizzati (305 Kg) sono costituiti da materie prime speciali, scelte al fine di impedire l'indurimento del conglomerato per un tempo maggiore di trenta giorni.

Per conseguire il valore prefissato di lavorabilità al termine della miscelazione, è stato dosato l'additivo superfluidificante a base acrilica allo 0.4% rispetto alla massa dei leganti utilizzati.

L'additivo ritardante ad alta efficacia è stato dosato allo 0.2% rispetto alla massa dei leganti.

Sono state utilizzate 4 pezzature di aggregato. La loro curva granulometrica è riportata in Figura 38. I risultati delle prove granulometriche condotte sulle 4 diverse pezzature di aggregato sono riportati in Figura 38.

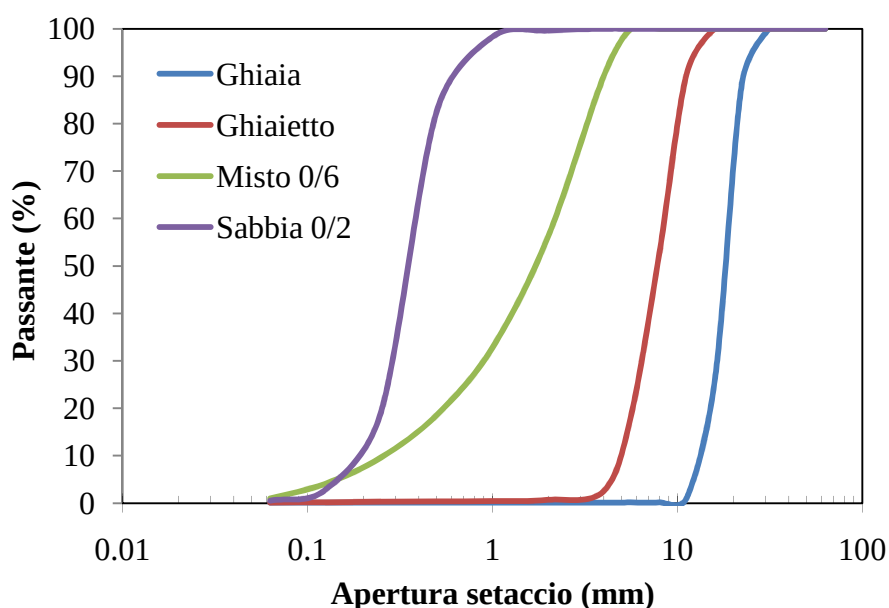


Figura 38: Curve granulometriche degli aggregati utilizzati per il confezionamento del conglomerato

Gli aggregati possiedono un diametro massimo pari a 22.4 mm.

I risultati delle prove di massa volumica del granulo e di assorbimento d'acqua sono riassunti in Tabella 7 ed in Tabella 8.

Gli aggregati sono stati proporzionati al fine di riprodurre la curva granulometrica ottimale di Bolomey.

Per il conglomerato oggetto di studio, è stata determinata la combinazione granulometrica riportata in Tabella 9.

Tabella 7: Massa volumica del granulo in condizioni s.s.a.⁵

Denominazione	Massa volumica s.s.a. (Kg/l)
Ghiaia	2.72
Ghiaietto o	2.75
Misto 0/6	2.64
Sabbia 0/2	2.57

Tabella 8: Risultati delle misure di assorbimento d'acqua

Denominazione	Assorbimento s.s.a. (%)
Ghiaia	1.49
Ghiaietto	1.21
Misto 0/6	1.51
Sabbia 0/2	0.58

Tabella 9: Percentuale ottimale di ogni singola frazione granulometrica per riprodurre al meglio la curva di Bolomey modificata

Denominazione	Percentuale ottimale. (%)
Ghiaia	27
Ghiaietto	21
Misto 0/6	45
Sabbia 0/2	7

In Figura 39 è riportata la curva di distribuzione ottimale ottenuta con gli aggregati a disposizione.

⁵ Quando tutti i pori dell'aggregato sono saturi d'acqua ma la sua superficie è asciutta, l'aggregato si dice in condizione s.s.a, cioè saturo a superficie asciutta

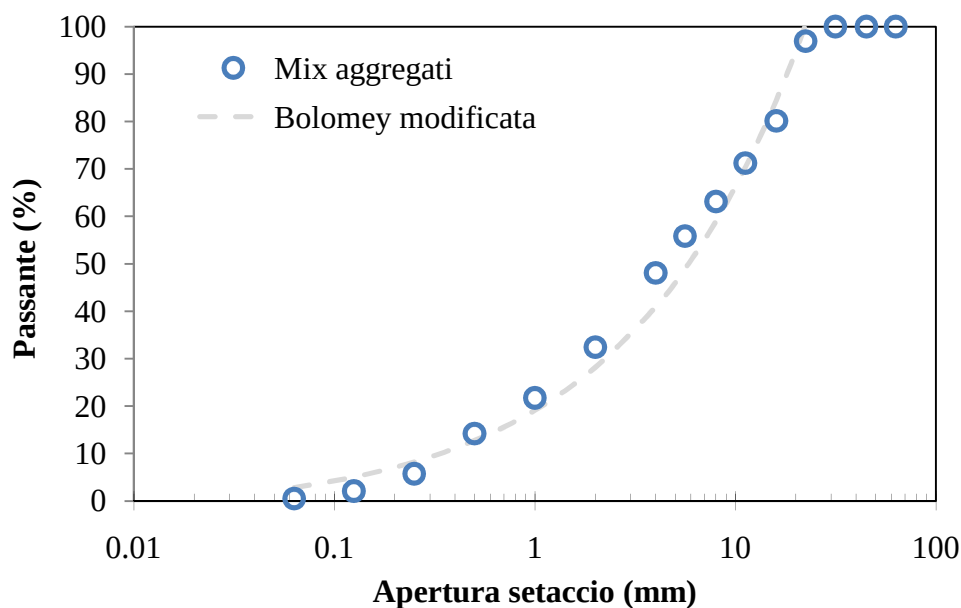


Figura 39: Confronto tra curva ottimale e aggregato combinato

3.1.2 Caratterizzazione allo stato fresco

I risultati delle caratterizzazioni allo stato fresco, condotte al termine delle operazioni di miscelazione sul conglomerato confezionato in laboratorio, sono riassunti in Tabella 10. In Tabella 11 sono riportati i risultati delle caratterizzazioni allo stato fresco ottenuti in centrale di betonaggio.

Tabella 10: Determinazioni allo stato fresco sul conglomerato

Determinazione	Normativa di riferimento	Tempo trascorso dalla miscelazione (minuti)	Risultato
Slump test	UNI EN 12350-2	0	23 cm
	UNI EN 12350-2	30	23 cm
	UNI EN 12350-2	60	23 cm
Massa volumica	UNI EN 12350-6	0	2290 Kg/m ³
Aria intrappolata	UNI EN 12350-7	0	1.2%

Il valore dello slump misurato al termine della miscelazione è risultato di 230 mm e si è mantenuto costante nella prima ora successiva alla miscelazione. Il valore della massa volumica allo stato fresco è in accordo con il valore di progetto (pari a 2280 Kg/m³).

Il valore dell'aria intrappolata si attesta all' 1.2%, fisiologico per conglomerati di questo tipo.

Tabella 11: Determinazioni allo stato fresco condotte a bocca di betoniera alla centrale di Arcugnano (VI)

<i>Determinazione</i>	<i>Normativa di riferimento</i>	<i>Tempo trascorso dalla miscelazione (minuti)</i>	<i>Risultato</i>
Slump test	UNI EN 12350-2	0	23 cm
Massa volumica	UNI EN 12350-6	0	2320 kg/m ³
Aria intrappolata	UNI EN 12350-7	0	1.6%

I valori ottenuti sulla miscela prodotta a livello industriale sono in linea con quelli rilevati in laboratorio.

L'aria intrappolata è risultata leggermente maggiore rispetto a quella di progetto (1.2%), ma comunque di modesta entità.

Al termine della procedura di miscelazione, l'impasto si presenta di colore nerastro (Figura 40) a causa della natura dei leganti speciali utilizzati, compatto e molto fluido (Figura 41).



Figura 40: Aspetto dell'impasto al termine delle operazioni di confezionamento



Figura 41: Slump test condotto sull'impasto prelevato a bocca di betoniera

Al termine delle caratterizzazioni allo stato fresco, è stata eseguita la lettura del manometro dell'autobetoniera, che fornisce un'indicazione indiretta della fluidità del conglomerato. Il valore rilevato è stato di 70 bar (corrispondente a 23 cm di slump, misurati poco prima a bocca di betoniera). L'autobetoniera ha provveduto al trasporto del conglomerato. Durante tutto il tempo di trasporto il conglomerato è stato mescolato lentamente. La lavorabilità, desunta dalla lettura al manometro dell'autobetoniera, è rimasta costante durante le 4 ore di trasporto.

In Tabella 12 sono riportati i dati relativi alle misure di slump condotte nei giorni successivi al confezionamento in laboratorio dell'impasto sperimentale. Con il termine "slump pre-aggiunta" e "slump post-aggiunta" si intende il valore dello slump misurato prima e dopo la riaggiunta di acqua effettuata al fine di mantenere il conglomerato al valore di lavorabilità iniziale (230 mm).

Tabella 12: Misure di lavorabilità nel tempo e riaggiunte d'acqua

Giorno	Ora	Quantità (l/m³)	slump pre-aggiunta (mm)	slump post-aggiunta (mm)
1	12.00.00	0	230	230
1	18.00.00	0	210	210
2	10.00.00	10	180	210
2	15.00.00	24	130	210
3	9.00.00	50	-	230
4	10.00.00	25	-	220
4	19.15.00	6	210	220
5	10.00.00	19	-	220
5	19.00.00	0	210	210

8	10.00.00	50	-	220
8	18.30.00	6	210	230
9	9.30.00	5	200	210
9	18.00.00	25	200	230
10	9.00.00	0	210	210
10	15.00.00	25	200	230
11	9.30.00	12	210	230
11	19.00.00	12	200	220
12	9.30.00	12	210	230
12	17.00.00	15	220	230
15	10.00.00	25	170	220
16	14.00.00	12	200	230
17	11.00.00	6	200	220
18	11.00.00	12	200	230
19	11.00.00	12	210	230
26	9.00.00	15	20	23

È stato necessario procedere alla riaggiunta media giornaliera di circa 25 litri di acqua per metro cubo di conglomerato per mantenere costante il valore della lavorabilità iniziale.

Trascorse tre settimane, durante le quali l'impasto è stato lasciato costantemente in betoniera, il conglomerato è stato riposto in un sacco impermeabile e sigillato per impedire l'evaporazione d'acqua. A distanza di un'ulteriore settimana l'impasto è stato rimescolato e l'aggiunta di un quantitativo d'acqua pari a circa 15 kg/m^3 ha permesso di conseguire nuovamente una classe di consistenza S5 (slump pari a 230 mm).

Nelle figure Figura 42 e nella Figura 43 si riportano in forma grafica i risultati riportati in Tabella 12.

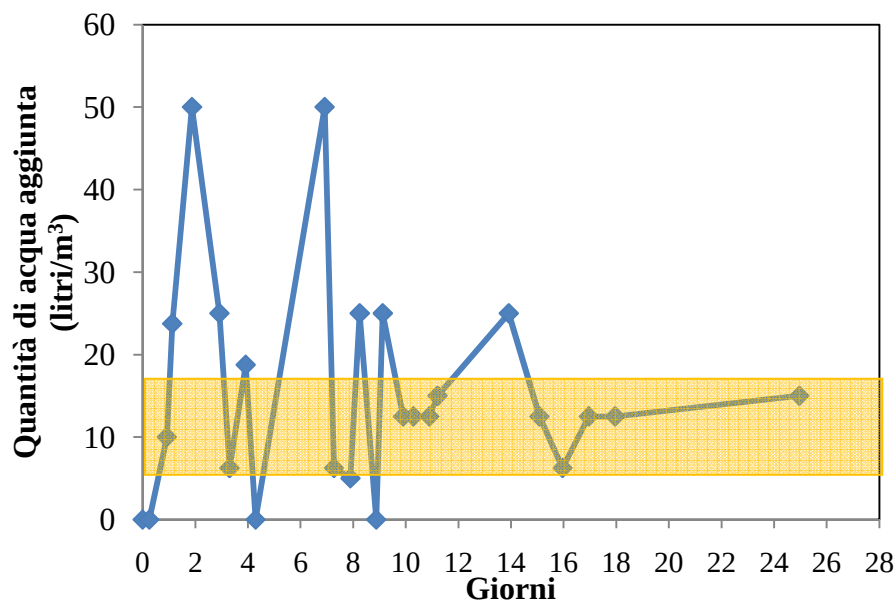


Figura 42: Quantità d'acqua aggiunta in litri per metro cubo d'impasto

È possibile osservare (Figura 42) come la richiesta d'acqua sia particolarmente elevata nei primi giorni, per poi attestarsi su valori prossimi a 15 litri per metro cubo già dopo il decimo giorno successivo al confezionamento.

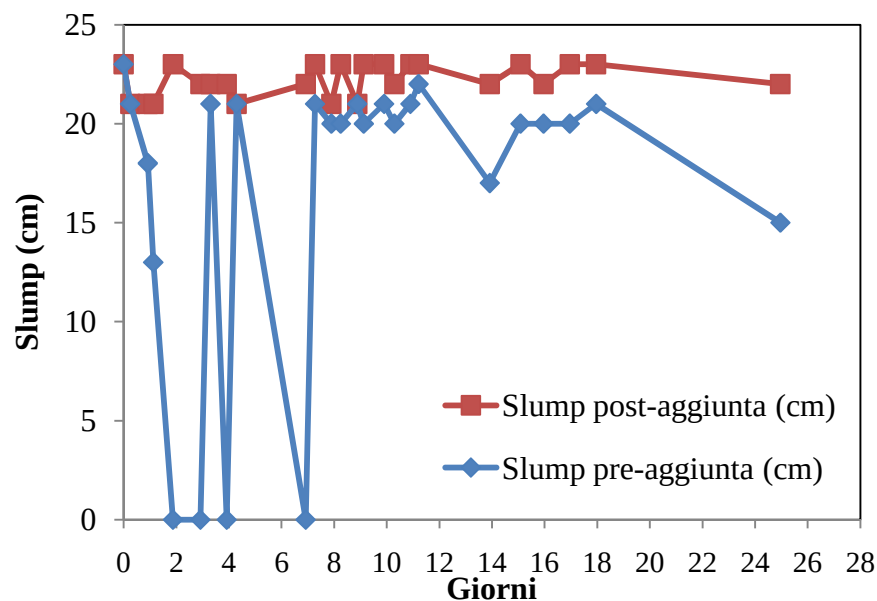


Figura 43: Quantità d'acqua aggiunta in litri per metro cubo d'impasto

In Figura 43 si osserva come, durante la prima settimana, l'impasto tende a perdere consistenza, specialmente durante le ore notturne, in cui viene lasciato fermo nel mescolatore. La perdita di lavorabilità registrata è da attribuire essenzialmente ad un'inevitabile evaporazione dell'acqua

dall'impasto verso l'ambiente esterno e non, ovviamente, ad un incipiente (o in atto) indurimento del conglomerato. A seguito dell'aggiunta di acqua, l'impasto riacquista la coesione e viscosità identica a quella ottenuta al termine della prima miscelazione degli ingredienti.

I risultati della prova di pompabilità del conglomerato sono riportati nelle due immagini in Figura 44.



Figura 44: Aspetto del conglomerato dopo prova di pompabilità

Il conglomerato sviluppato è risultato pompabile e mantiene un comportamento coesivo, senza mostrare tendenza al bleeding o alla segregazione. La pasta ingloba in modo completo l'aggregato e conferisce un aspetto coeso ed omogeneo all'impasto.

3.2 Confezionamento della malta per le prove di corrosione-erosione in laboratorio

3.2.1 Composizione

La malta è stata sviluppata al fine conseguire:

- Lavorabilità pari a 220 mm al termine della miscelazione;
- Mantenimento della lavorabilità per almeno 24 ore;
- Buona coesività ed alta resistenza al bleeding;
- Rapporto acqua/legante 0.45;
- Volume di particelle solide maggiore del 60%.

La composizione della malta è riportata in Tabella 13.

La malta ha un rapporto acqua/cemento pari a 0.52 ed un rapporto acqua/legante pari a 0.45. È stato introdotto fumo di silice per conferire maggiore coesività alla miscela e resistenza al bleeding ed alla segregazione.

In Tabella 14 è riportata la composizione della malta espressa come percentuale sul volume complessivo di conglomerato prodotto.

Tabella 13: Composizione della malta

Componenti	Pesate (g/L)
Cemento IIA-LL 42.5 R (UNI-EN 197-1)	649.4
Fumo di silice	108.2
Aggregato ($D_{\max}$ 2 mm)	627.8
Aggregato ($D_{\max}$ 1 mm)	418.5
Acqua efficace	340.9
Additivo superfluidificante a base acrilica	22.7
Additivo super-ritardante a base di fosfonati	5.2

Tabella 14: Composizione volumetrica dei costituenti (%)

Componenti	Contenuto in volume (%)
Cemento IIA-LL 42.5 R (UNI-EN 197-1)	20.6
Fumo di silice	5.0
Aggregato ($D_{\max}$ 2 mm)	23.8
Aggregato ($D_{\max}$ 1 mm)	16.1
Acqua efficace	32
Additivo superfluidificante a base acrilica	1.6
Additivo super-ritardante a base di fosfonati	0.4

Il conglomerato contiene una concentrazione volumetrica di solidi pari al 66% in volume. Il valore dell'aria intrappolata è stato volontariamente omesso perché poco significativo ai fini della trattazione.

La lavorabilità è stata controllata prima e al termine di ciascuna prova mediante test di spandimento (UNI 7044:1972) senza applicazione di alcuna scossa. La resistenza a compressione della malta è stata valutata su provini prismatici 40x40x160 mm secondo la norma UNI-EN 196-1.

In Figura 45 si riporta la curva granulometrica degli aggregati utilizzati per il confezionamento della malta.

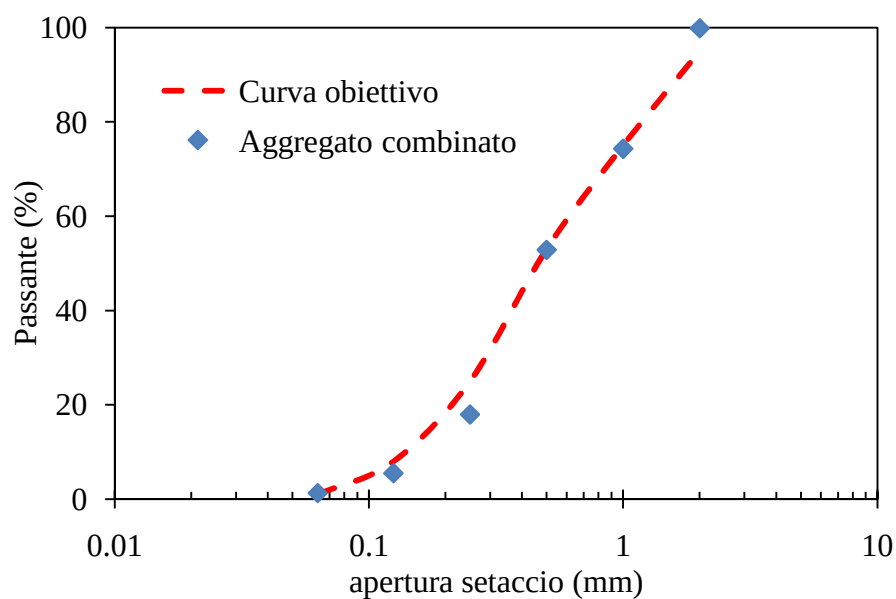


Figura 45: Curva granulometrica degli aggregati impiegati per il confezionamento della malta

3.2.2 Caratterizzazione reologica allo stato fresco

I risultati delle misure di spandimento effettuate prima e dopo le prove di corrosione erosione sono riportate in Figura 46.

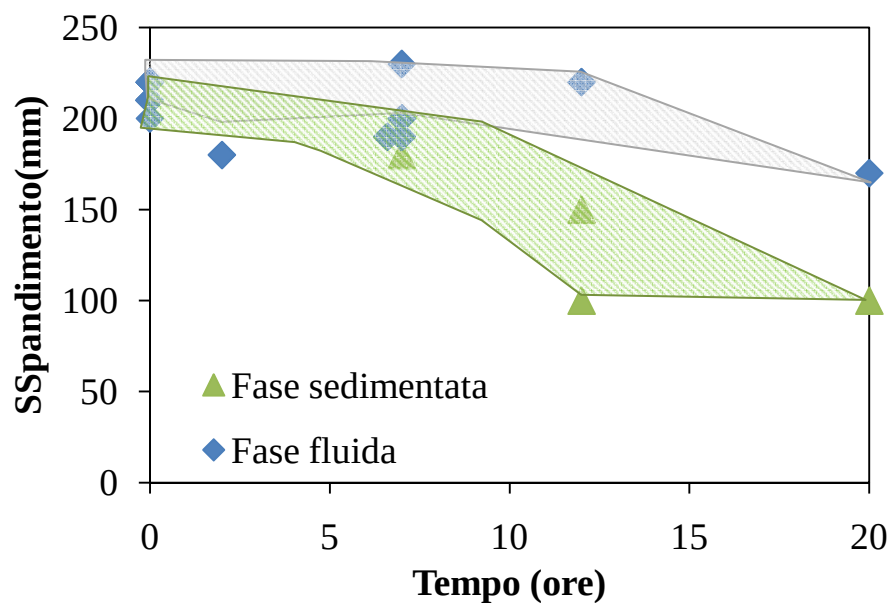


Figura 46: Mantenimento della lavorabilità nel tempo della malta utilizzata per le prove di corrosione-erosione

La lavorabilità della malta al termine della procedura di miscelazione è sempre risultata di circa 220 mm di spandimento. Nel corso della prova la lavorabilità tende a diminuire, specialmente nelle zone lontane dall'elettrodo in rotazione. Le misure di lavorabilità sono state quindi condotte sia sulla parte più fluida che sulla parte sedimentata. In ogni caso, le misure condotte sulla parte fluida hanno mostrato valori superiori a 170 mm anche nelle prove di maggiore durata (20 ore). La fase più solida ha fatto registrare valori di spandimento minori, fino a 100 mm per le prove di lungo periodo. Nelle prove di breve durata non si è mai osservata raccolta di acqua di bleeding in superficie. Durante le prove di perdita di peso, con durata superiore alle 12 ore, è stato possibile osservare una tendenza della malta a stratificare. Le frazioni granulometriche risultano separate ed è possibile notare la presenza di un grumo compatto di malta addensata in prossimità dell'elettrodo di prova. Tale effetto è stato imputato all'azione di compattazione provocata dall'elettrodo in rotazione.

3.2.3 Caratterizzazione meccanica allo stato indurito

I risultati delle prove a compressione effettuate dopo 28 giorni di maturazione dei prismi di malta sono riassunti in Tabella 15.

Tabella 15: Risultati delle prove di compressione a 28 giorni su malta

Denominazione del provino	Resistenza a compressione a 28 giorni (MPa)
P1	73
P2	68
P3	70
P4	70
Valore medio	70
Deviazione standard	2

La malta ha una resistenza a compressione a 28 giorni di circa 70 MPa.

4 ANALISI MORFOLOGICA DELLE SUPERFICI DANNEGGIATE

Al fine di comprendere ed approfondire le dinamiche ed i meccanismi di danneggiamento dei materiali a contatto con conglomerati cementizi fluenti allo stato fresco, sono state condotte indagini macro e microscopiche sia su componenti danneggiati in condizioni di esercizio, a contatto con calcestruzzo, che su provini di laboratorio. I risultati delle osservazioni macro e microscopiche al microscopio elettronico a scansione sono riportate nei paragrafi 4.1 e 4.2.

4.1 Analisi morfologica di materiali danneggiati in esercizio

I risultati delle caratterizzazioni macroscopiche ed al microscopio elettronico a scansione condotte sulla curva fusa in 120GXMn12 sono riportate dalla Figura 47 alla Figura 51.

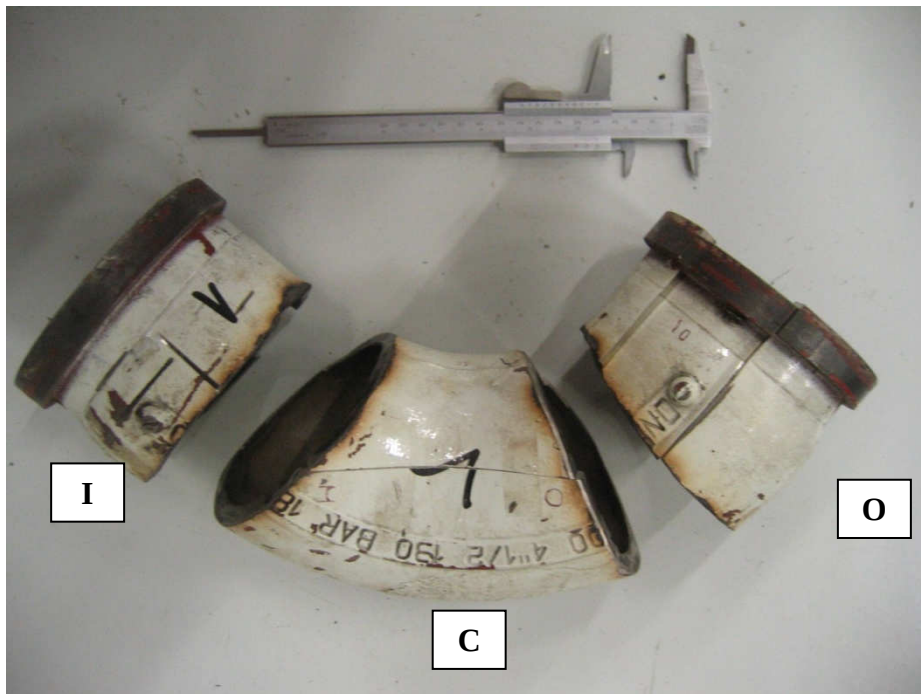


Figura 47: Suddivisione della curva in X120Mn12 per le analisi macro e al microscopio elettronico a scansione

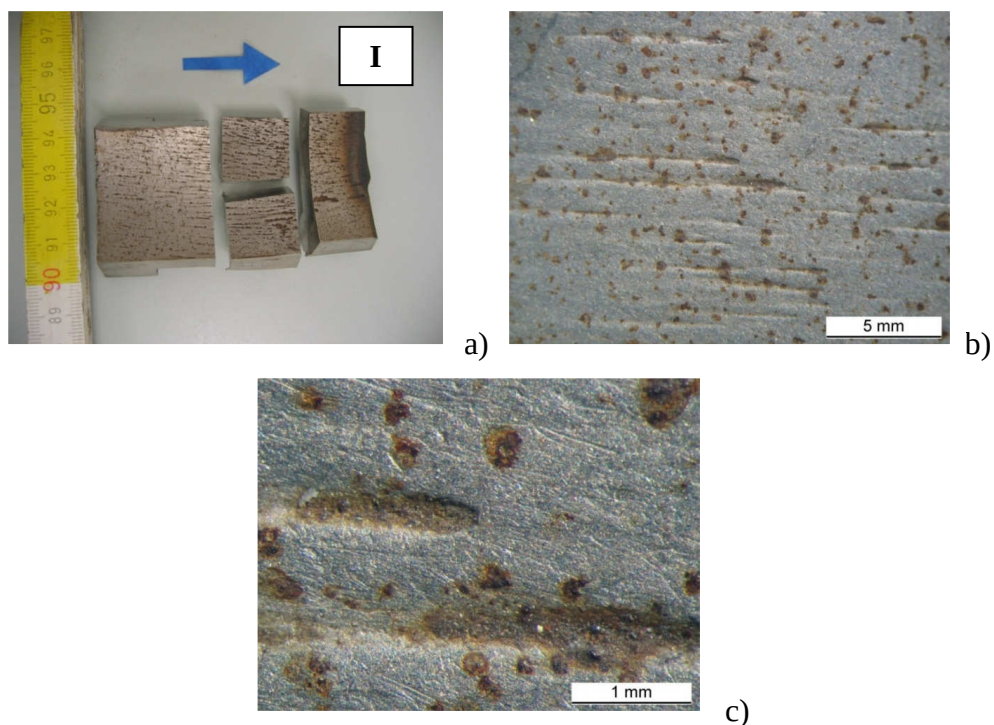


Figura 48: Immagini macro della zona d'ingresso della curva in X120Mn12 (a), particolare a 6.3X (b) e a 50X (c)

La zona in prossimità dell'ingresso della curva presenta un numero limitato di solchi, abbastanza allungati, orientati nella direzione del flusso; tali solchi sono allargati ad una delle estremità, assumendo quindi una morfologia riconducibile a quella di una “cometa”.

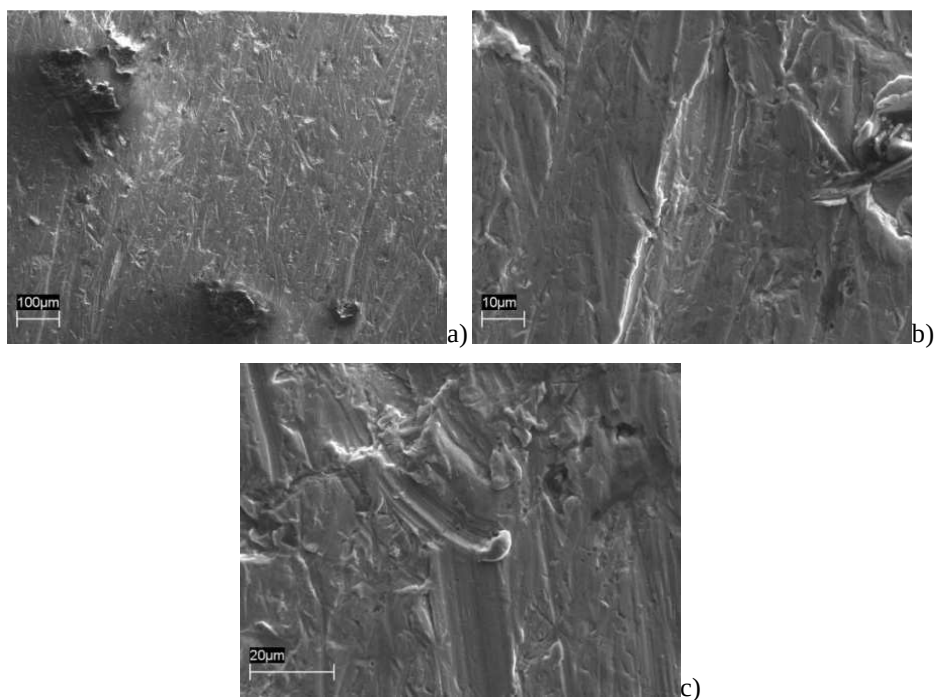


Figura 49: Morfologia di danneggiamento al SEM della zona d'ingresso della curva in X120Mn12

Cavità circolari, riconducibili ad impatti ad alto angolo, risultano molto più rare. Sono presenti prodotti di corrosione, concentrati in corrispondenza delle cavità e dei solchi, dovuti alla conservazione delle curve in atmosfera umida.

La Figura 49 descrive la morfologia della zona d'ingresso della curva 1. Questa zona è caratterizzata da un elevato numero di solchi con morfologia del tipo “a cometa” (a, b, c.). La lunghezza e l'orientamento risultano molto variabili, indicando una certa turbolenza del flusso del calcestruzzo in tale zona, poiché vi sono segni evidenti di urto contro le pareti con angoli di impatto ed energia differente.

La zona centrale, in questo caso ricavata in corrispondenza della parte interna della curva, mostra la presenza di un forte danneggiamento, per lo più costituito da cavità o solchi di breve lunghezza, privi di orientamento, di profondità maggiore rispetto alla zona di ingresso, dovuti ad urti ad alto angolo (Figura 50).

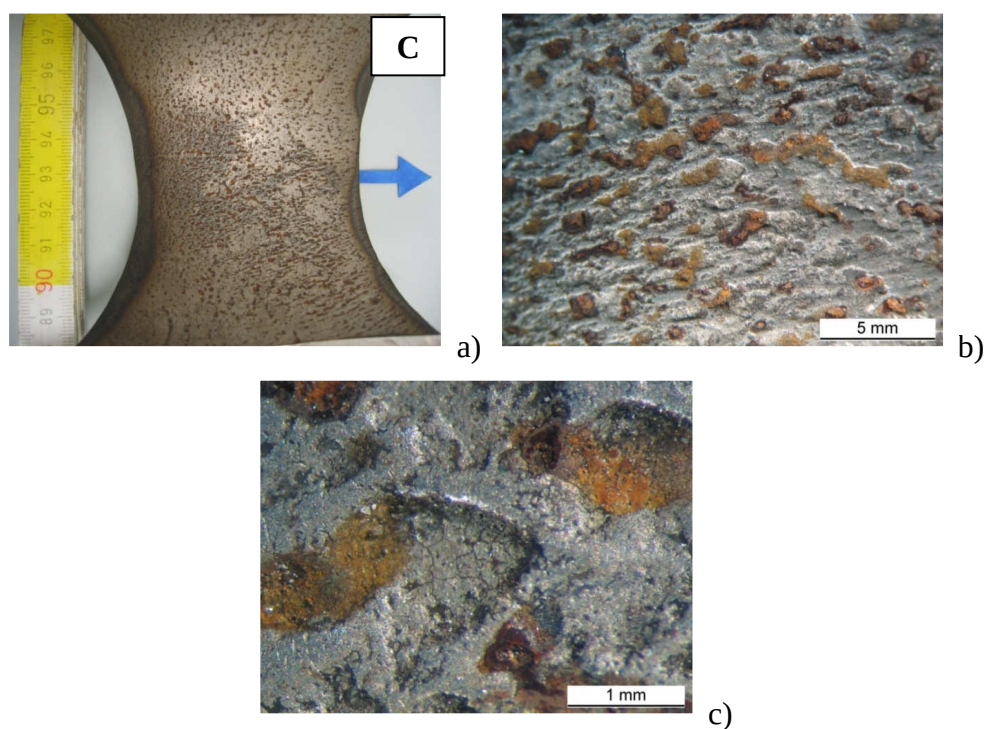


Figura 50: Immagini macro della zona centrale intradossale della curva in X120Mn12 (a), particolare a 6.3X (b) e a 50X (c)

Le immagini al SEM confermano la presenza contemporanea di morfologie duttili e fragili già a bassi ingrandimenti (Figura 51 a). Aumentando gli ingrandimenti si osservano comete duttili con evidenti segni di deformazione plastica (Figura 51 b), mentre in alcuni casi si osservano evidenti scheggiature con cricche che caratterizzano morfologie di tipo fragile (Figura 51 c)

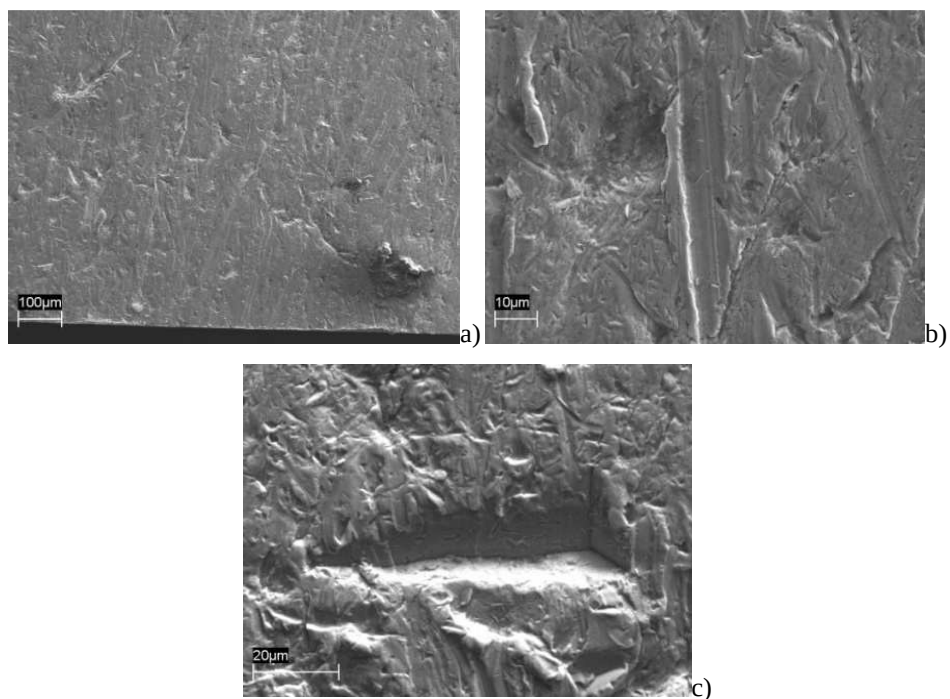


Figura 51: Morfologia di danneggiamento al SEM della zona centrale intradossale della curva in X120Mn12

I risultati delle osservazioni macroscopiche e al microscopio elettronico a scansione sulla curva realizzata in acciaio strutturale S355JR con guaina interna di acciaio ad elevata durezza sono riportate dalla Figura 52 alla Figura 56.

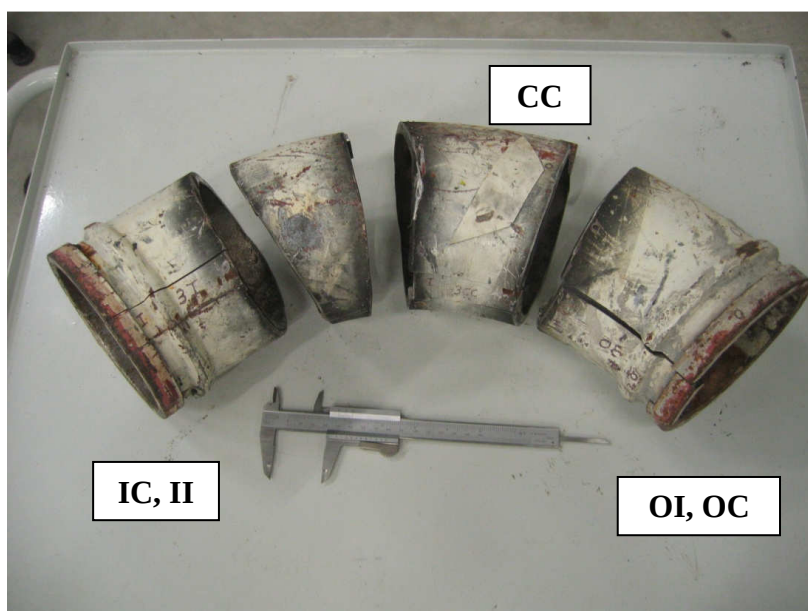


Figura 52: Suddivisione della curva in S355JR con incamiciatura interna di acciaio ad elevata durezza

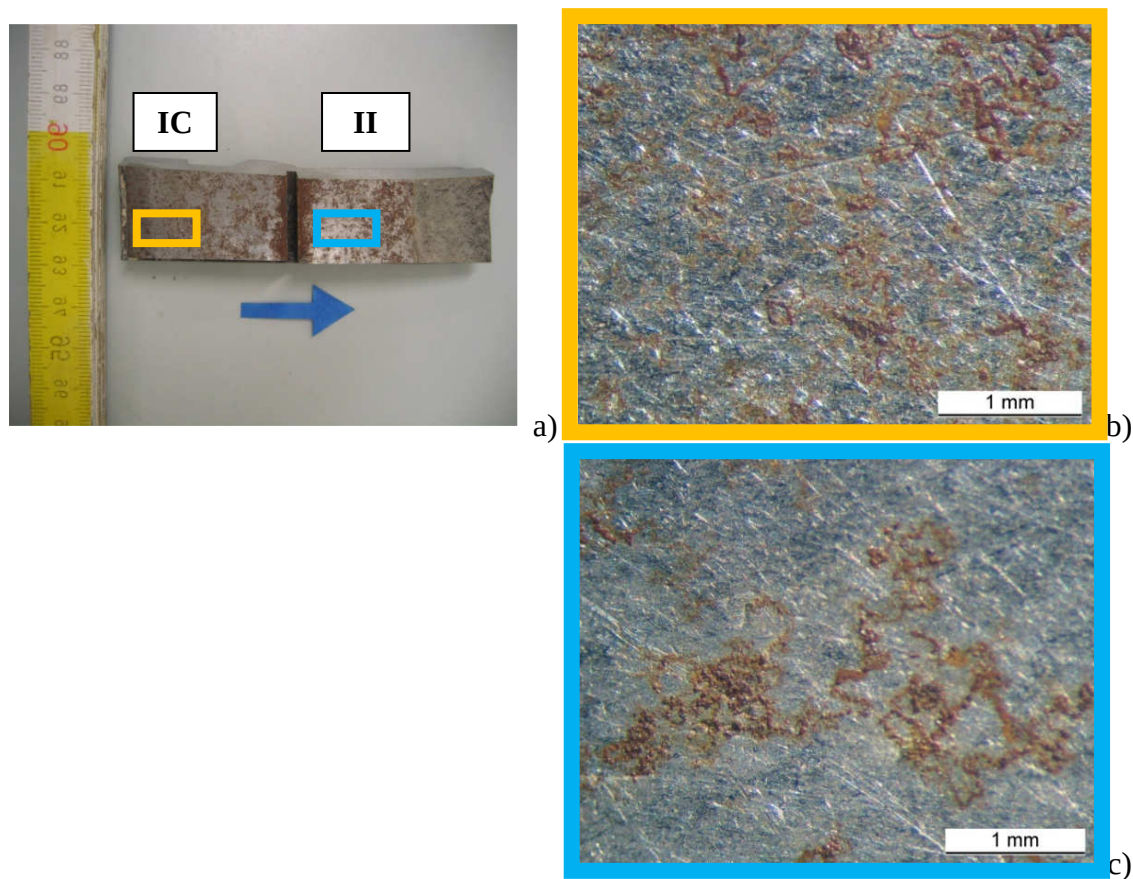


Figura 53: Immagini macro della zona d'ingresso della curva in S355JR con incamiciatura interna di acciaio ad elevata durezza (a), particolare a 6.3X (b) e a 50X (c)

La superficie interna della curva, ad elevata durezza, è molto danneggiata e l'assottigliamento prodotto all'estradosso ne ha provocato la perforazione in esercizio. Le superfici interne presentano una tessitura tendenzialmente liscia, con incisioni di spessore trascurabile e orientate in modo casuale. Non sono evidenti segni di deformazione plastica (comete), riscontrate per la curva in X120Mn12. Il danneggiamento è tuttavia elevato, come testimoniato dall'evidente assottigliamento dello strato interno in corrispondenza dell'estradosso della curva. La superficie interna è quasi completamente ricoperta da prodotti di corrosione e residui di malta di cemento indurita. Andando verso il centro si osserva dapprima una maggiore lunghezza delle comete, per lo più orientate e nella zona successiva una maggiore variabilità nella loro direzione ed una minor lunghezza, forse a causa di una maggior turbolenza.

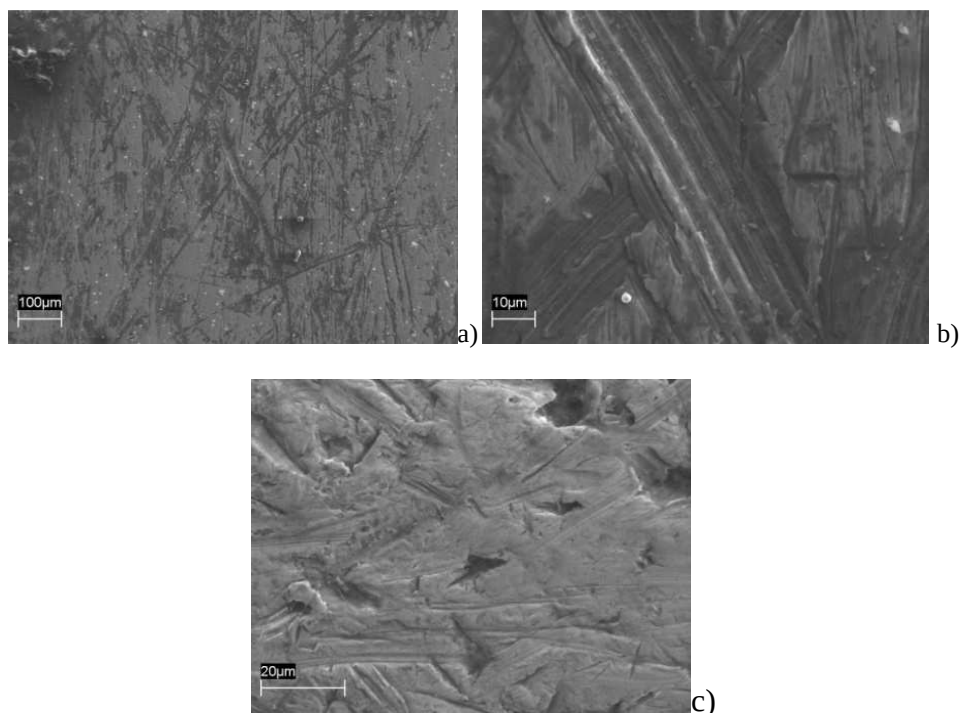


Figura 54: Morfologia di danneggiamento al SEM della zona d'ingresso della curva in S355JR con incamiciatura interna di acciaio ad elevata durezza

Le immagini al SEM (Figura 54) confermano la presenza di solchi di discreta larghezza e profondità di carattere duttile (Figura 54 b) e, contemporaneamente, morfologie miste fragili e duttili (Figura 54 c).

La zona centrale della curva (Figura 55) presenta una tessitura estremamente liscia. I prodotti di corrosione ed i residui di pasta di cemento sono distribuiti su tutta la superficie.

L'analisi al SEM ha mostrato la presenza contemporanea di morfologie tendenzialmente duttili (Figura 56 b) e di zone a comportamento fragile (Figura 56 a). Sono ampiamente presenti sulla superficie zone a tessitura estremamente liscia intervallate da comete di piccola entità ed orientate in modo casuale (Figura 56 c).

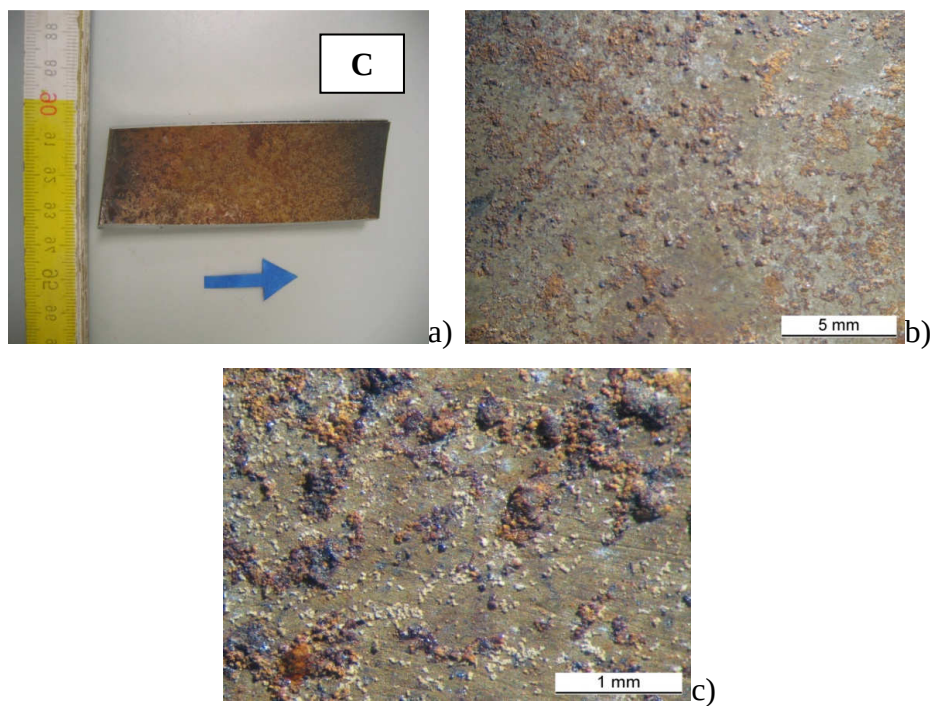


Figura 55: Immagini macro della zona centrale intradossale della curva in S355JR con incamiciatura interna di acciaio ad elevata durezza (a), particolare a 6.3X (b) e a 50X (c)

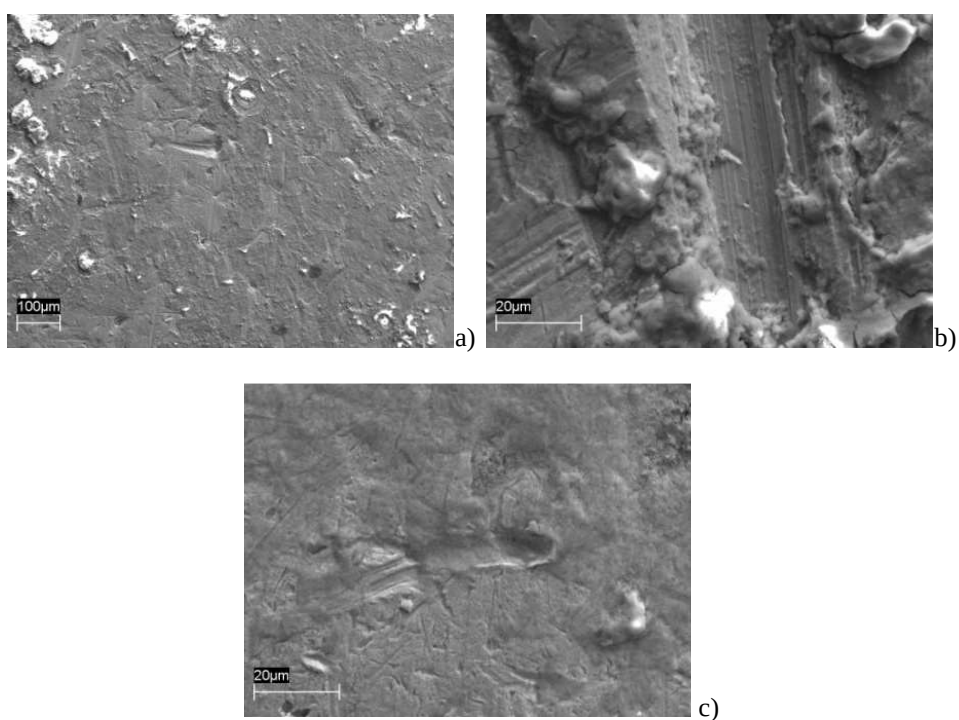


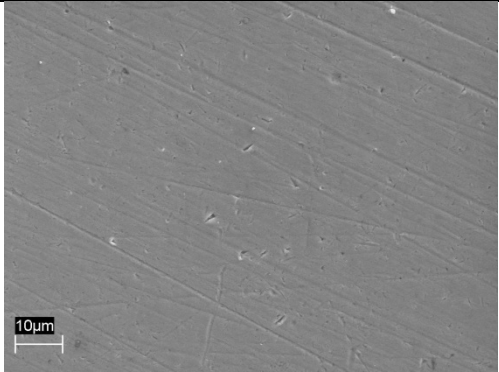
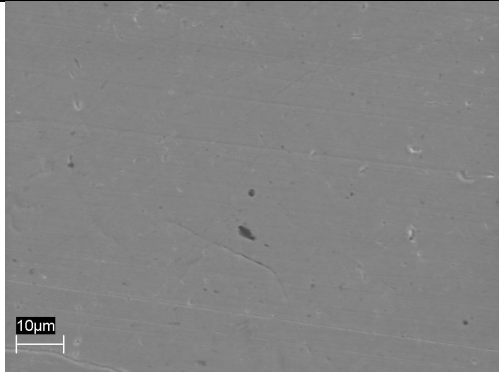
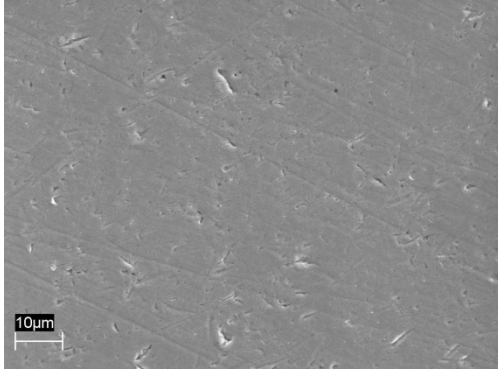
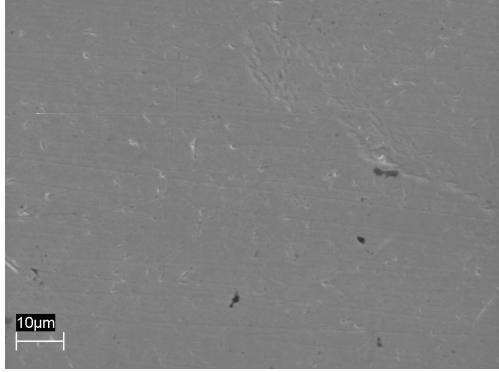
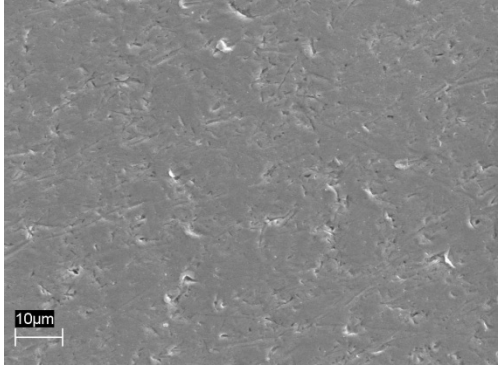
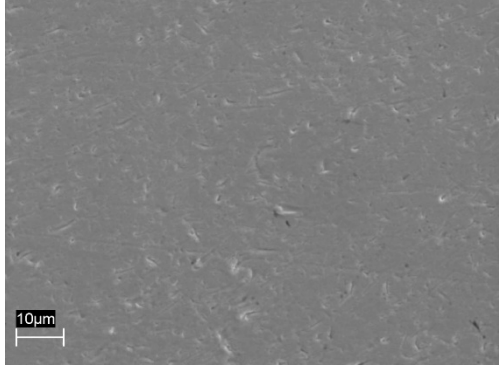
Figura 56: Morfologia di danneggiamento al SEM della zona centrale intradossale della curva in S355JR con incamiciatura interna di acciaio ad elevata durezza

4.2 Analisi al SEM dei provini utilizzati per le prove elettrochimiche

Nei paragrafi 4.2.1 e 4.2.2 sono mostrati i risultati delle analisi macroscopiche ed al microscopio a scansione elettronica condotte sugli elettrodi utilizzati durante le prove di corrosione erosione.

4.2.1 Provini a disco

La Figura 57 riporta l'aspetto della superficie dei provini a disco in acciaio al carbonio (S235JR) e in acciaio inossidabile (AISI 316L) in funzione della distanza dal centro del provino stesso.

Distanza dal centro (mm)	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile (AISI 316L)
0		
1		
2		

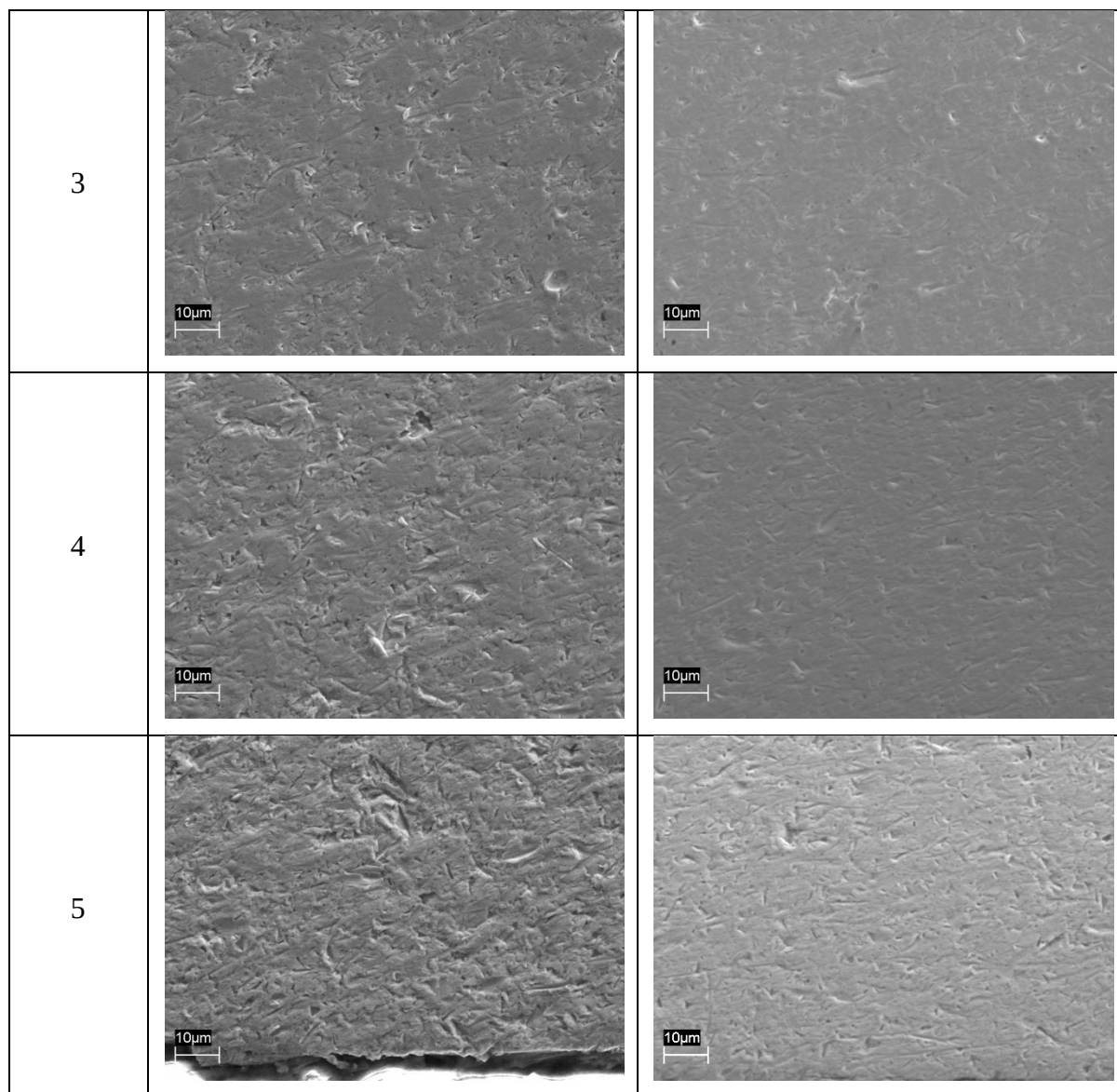
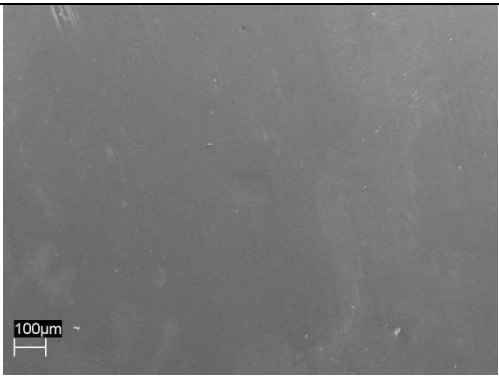
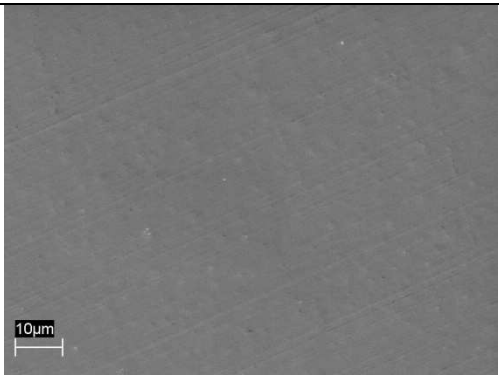
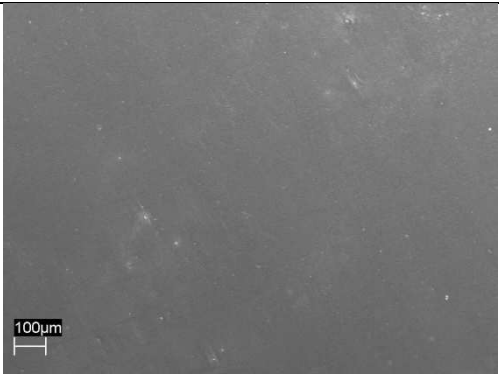
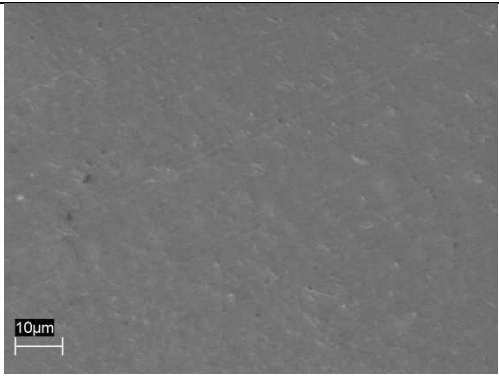
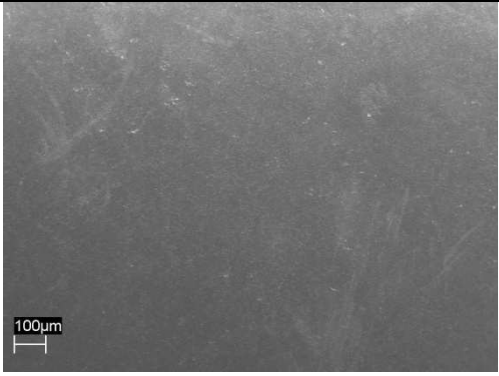
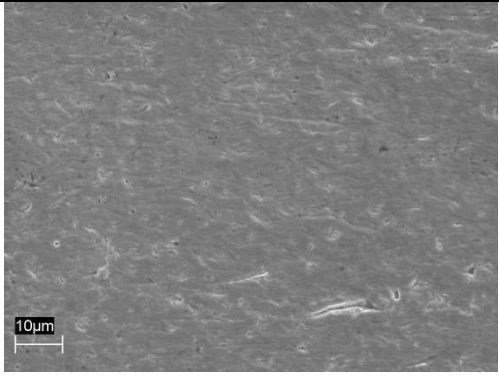


Figura 57: aspetto della superficie dal centro al bordo dei provini a disco in acciaio al carbonio (S235JR) e acciaio inossidabile (AISI 316L)

In generale è possibile osservare che la morfologia al centro è pressoché invariata, con la presenza di un numero limitato di crateri o di rotture fragili e assenza di impatti a basso angolo. Allontanandosi verso il bordo esterno, la superficie appare progressivamente più aggredita. Aumenta la presenza di “comete”, che all’aumentare della distanza dal centro ovvero della velocità relativa disco- particelle solide in sospensione, diventano sempre più lunghe e profonde. A parità di posizione rispetto al centro, il grado di danneggiamento dei due materiali non appare sostanzialmente differente. Soprattutto in prossimità del bordo esterno, le comete e le rotture fragili sembrano avere una maggiore profondità nel caso dell’acciaio al carbonio (S235JR). La superficie risulta maggiormente irregolare, con evidenti solchi dovuti alla deformazione plastica.

La Figura 58 riporta un confronto tra i provini a disco di acciaio 30MnB5 e Dual Phase sottoposti a prove elettrochimiche alla velocità di rotazione di 300 giri al minuto.

300 rpm			
		200X	3000X
30Mn	c		
	i		
	e		

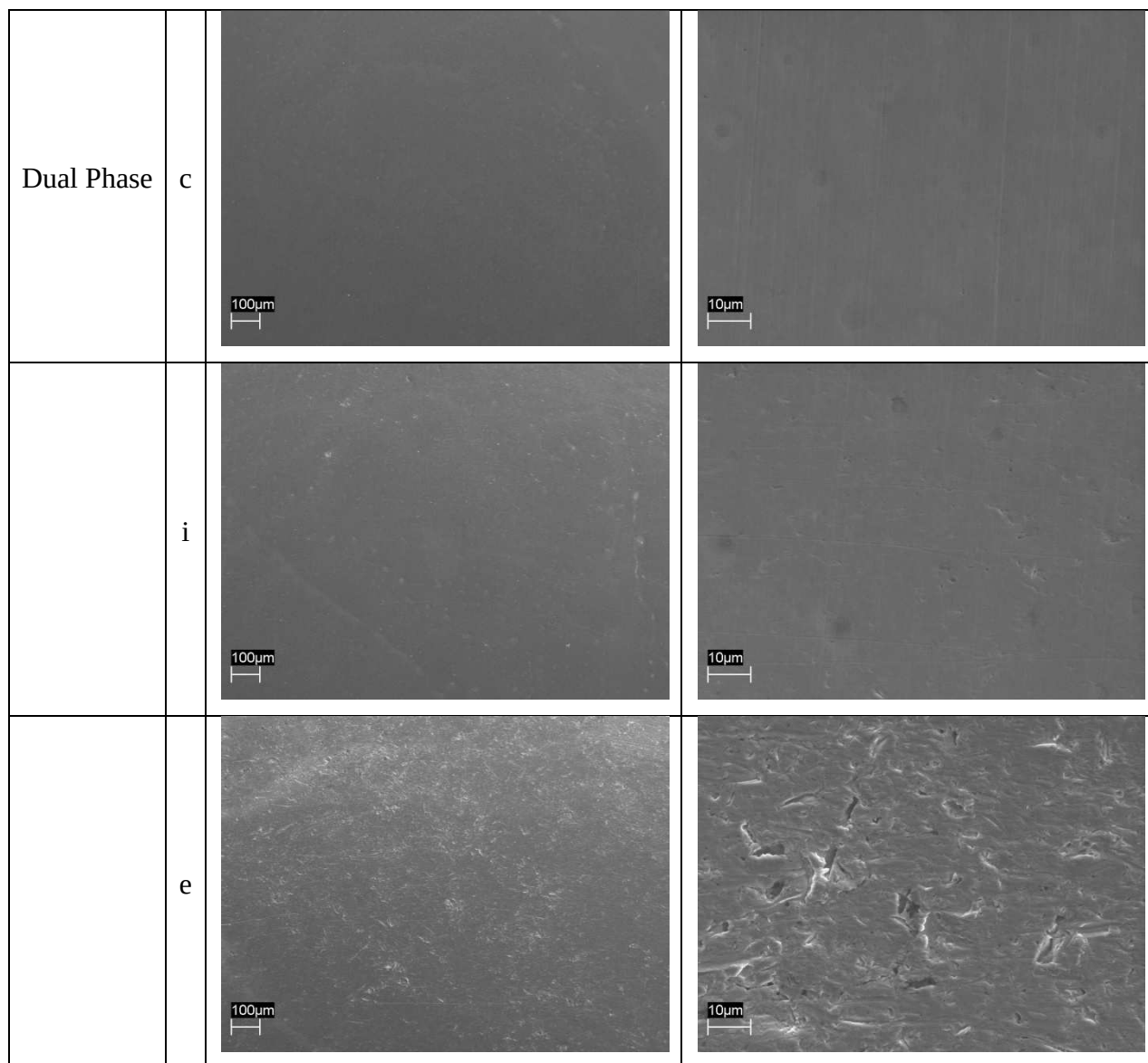
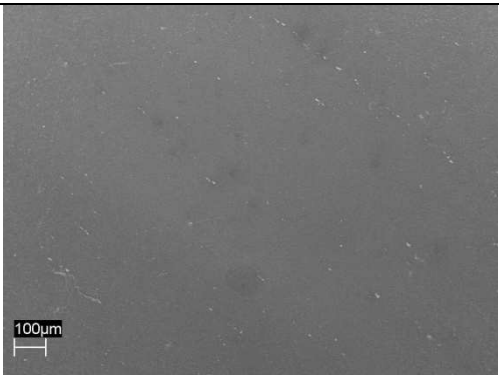
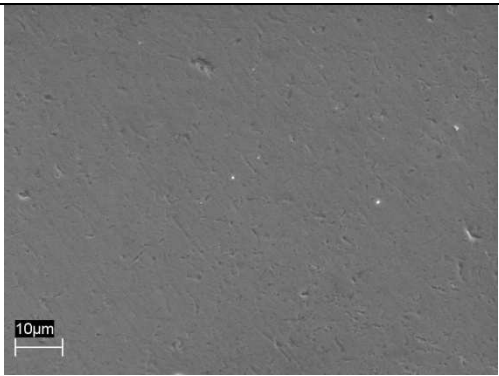
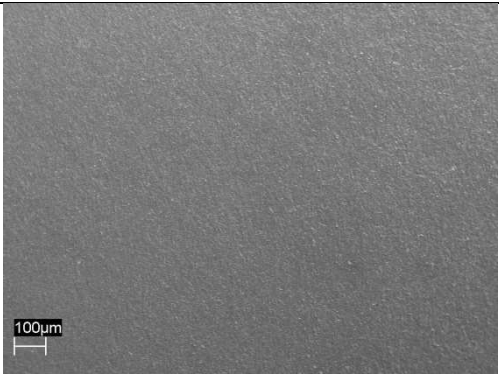
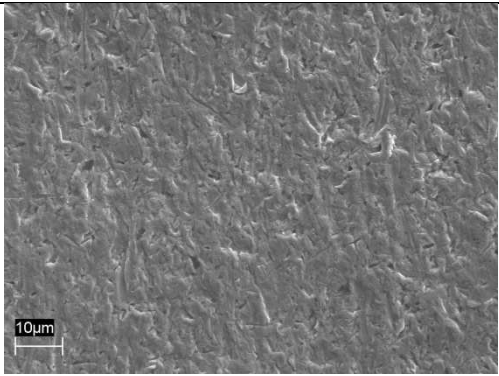
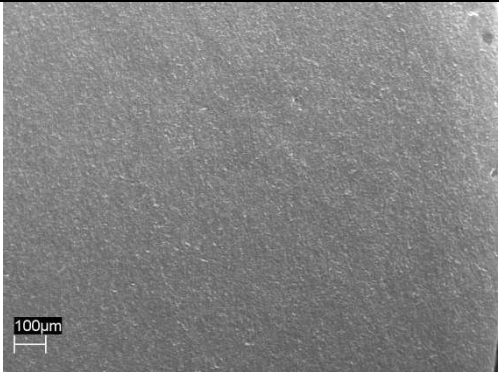
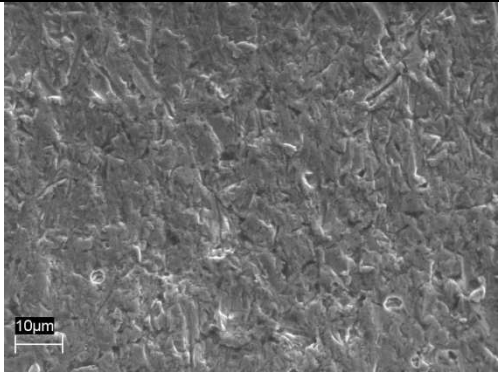
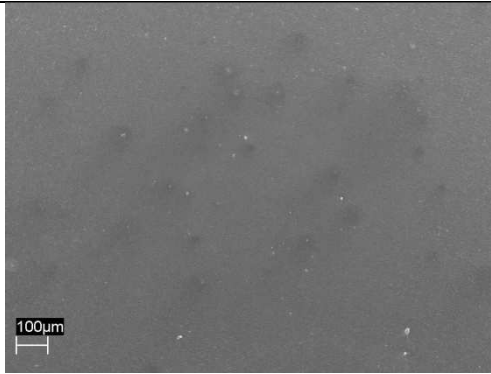
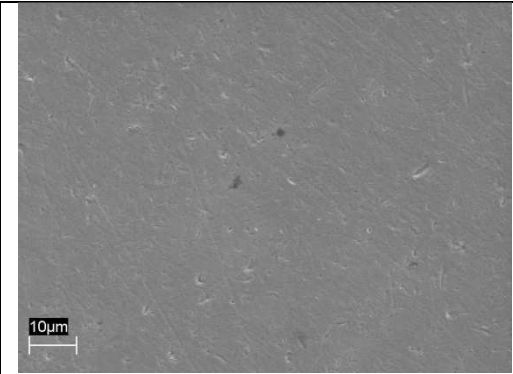
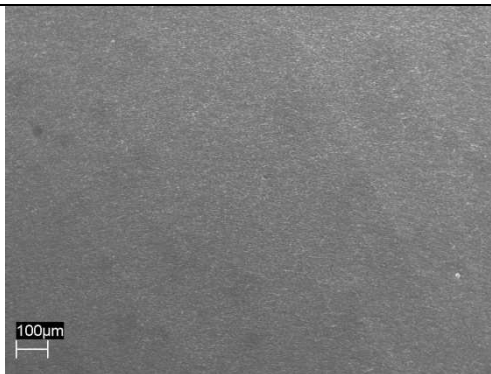
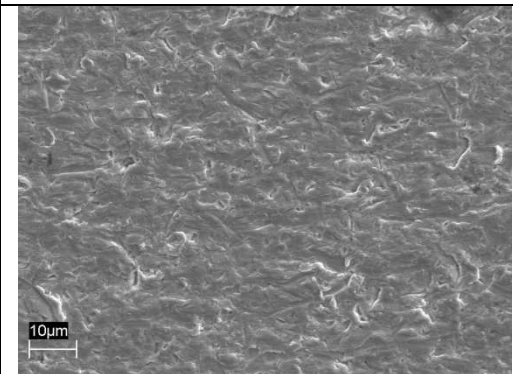
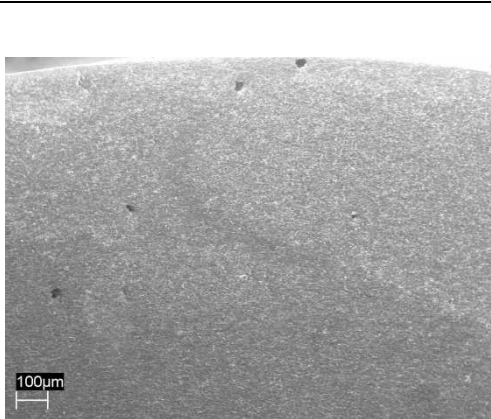
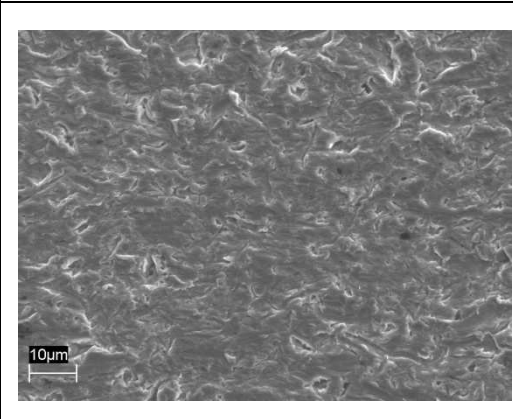
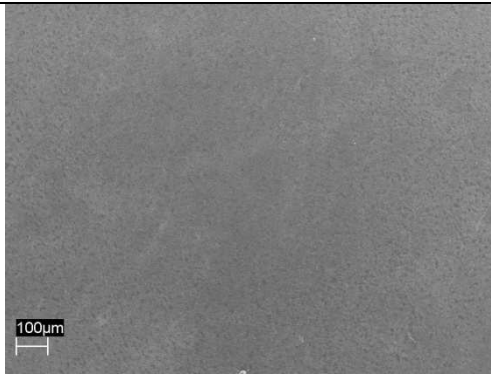
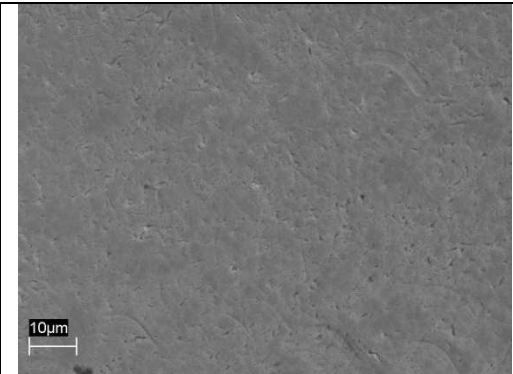


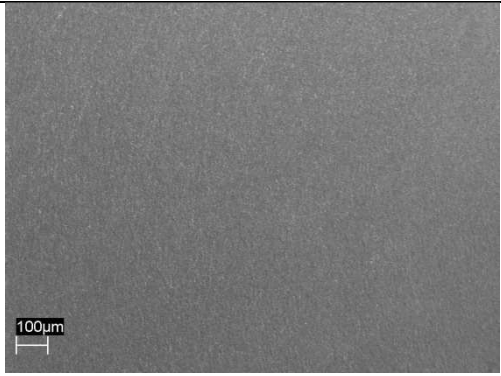
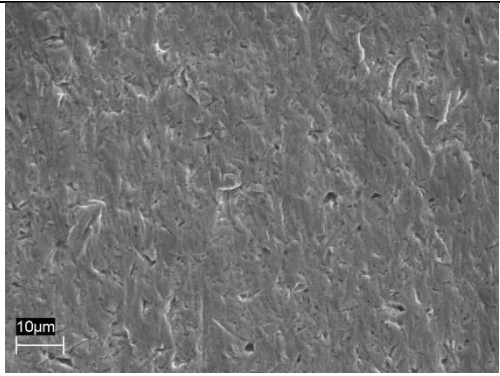
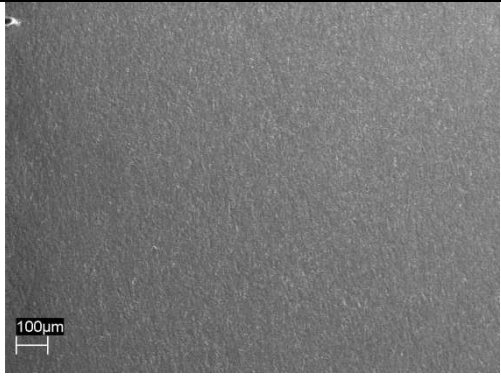
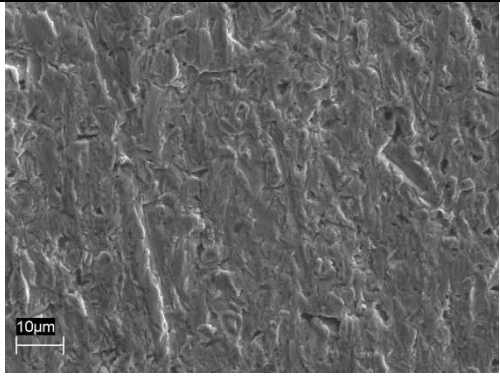
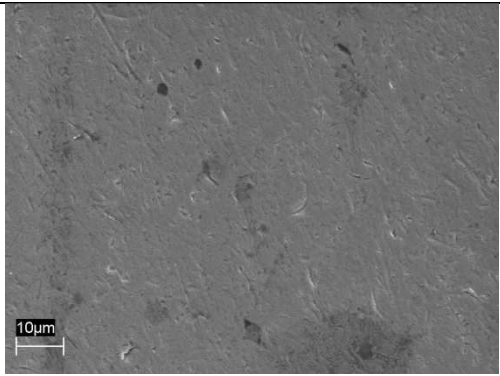
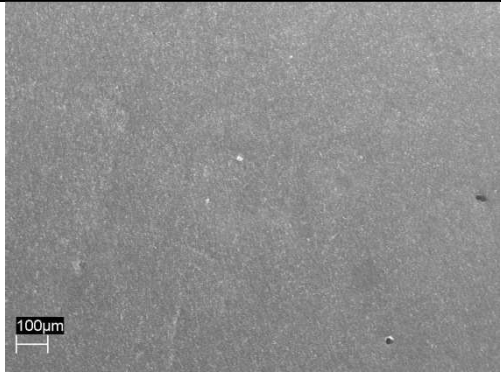
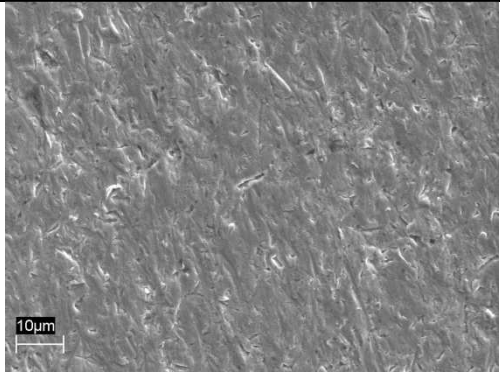
Figura 58: Aspetto delle superfici dei provini a disco degli acciai 30Mn e DUAL PHASE sottoposti a prova alla velocità di rotazione di 300 rpm, nella zona centrale (c), intermedia (i) e del bordo esterno (e)

È possibile notare che, per entrambi i materiali, la zona centrale si presenti pressoché priva di danneggiamento, fatta eccezione per qualche rara cavità. Le zone intermedie non hanno subito un danneggiamento significativo. Rispetto alla zona centrale sono visibili rari solchi, poco allungati, con morfologia del tipo “a cometa”. Il danneggiamento della superficie è molto più evidente vicino al bordo del campione. La morfologia dominante è ancora del tipo “a cometa”, ma sono presenti anche alcuni impatti fragili. Tra i due materiali, l'acciaio 30MnB5 sembra subire un danneggiamento di minor profondità, con una prevalenza di morfologie duttili “a cometa”, mentre l'acciaio Dual Phase mostra, un numero significativo di impatti fragili accanto a quelli di carattere duttile, con una significativa profondità della zona asportata. L'aspetto della superficie di quest'ultimo materiale risulta molto irregolare.

In Figura 59 è riportato il confronto tra diversi provini sottoposti a prove eseguite ad elevata velocità di rotazione(3000 rpm).

3000 rpm			
		200X	3000X
30Mn	c		
	i		
	e		

Dual Phase	c		
	i		
	e		
FeC	c		

	i		
	e		
Inox	c		
	i		

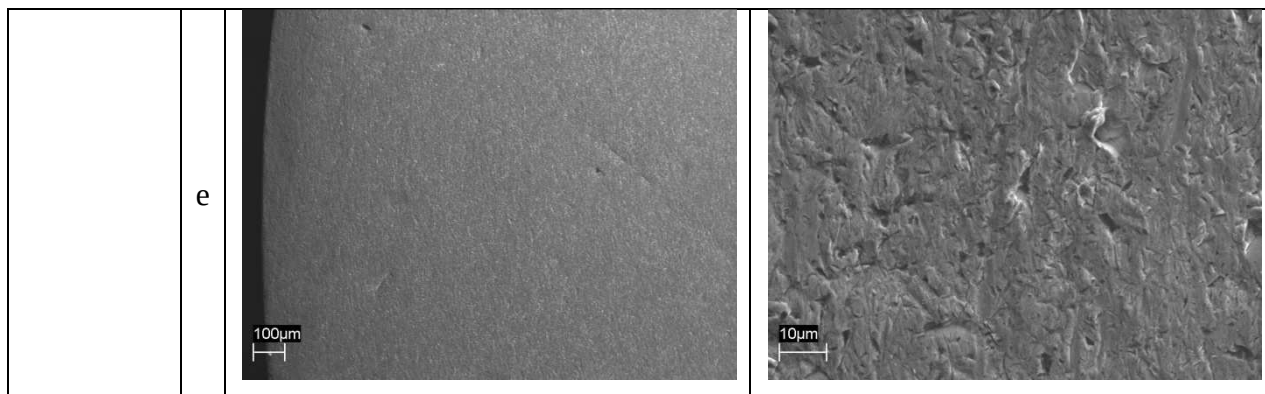
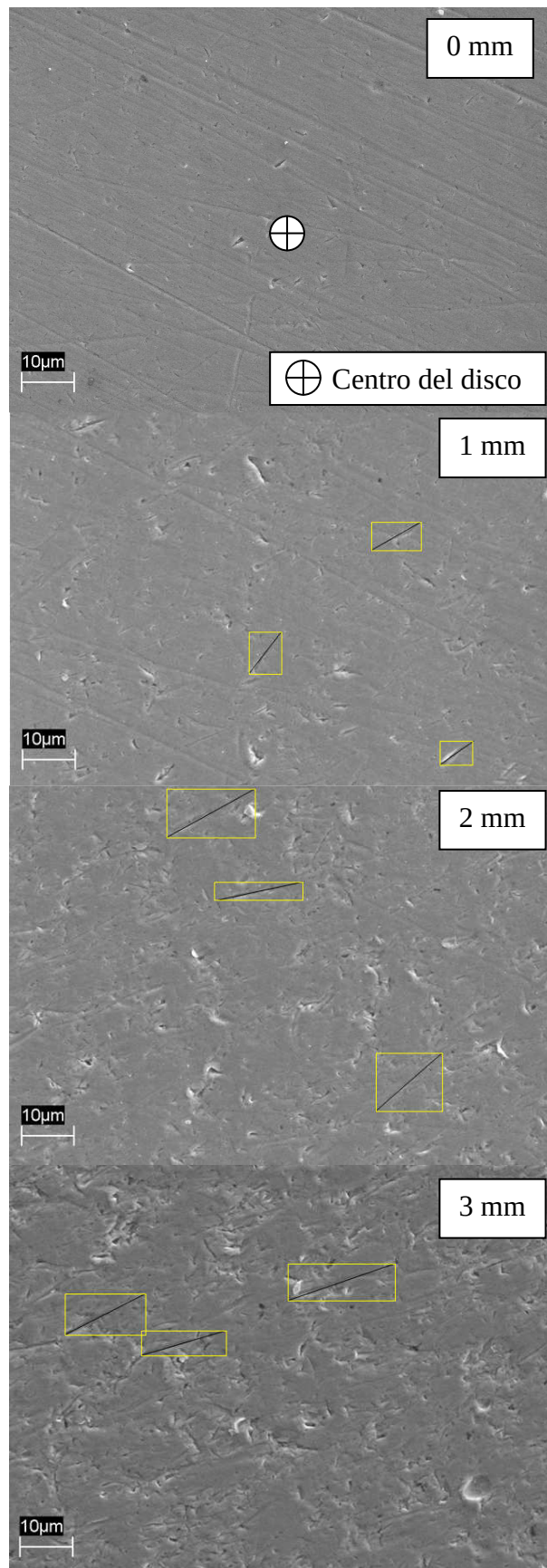


Figura 59: Aspetto delle superfici dei provini a disco di acciaio al carbonio (S235JR), inossidabile, 30Mn, Dual phase sottoposti a prova alla velocità di rotazione di 3000 rpm, nella zona centrale (c), intermedia (i) e del bordo esterno (e)

Si può notare come, rispetto alle morfologie in Figura 58, le zone centrali presentino un numero maggiore di crateri o impatti fragili, aventi anche maggiore profondità. A differenza di quanto visto alla velocità di rotazione di 300 rpm, la zona intermedia di tutti e quattro i materiali appare molto danneggiata, con morfologie miste, duttili e fragili. La dimensione e la densità delle comete aumentano in modo evidente in corrispondenza del bordo del disco. Anche se sono presenti differenti inclinazioni delle comete è possibile riconoscere una direzione preferenziale coincidente con il moto in direzione tangenziale delle particelle solide. L'acciaio 30MnB5 presenta nelle zone più danneggiate superfici piuttosto irregolari, in cui è ancora possibile individuare in modo chiaro la direzione del flusso. L'acciaio Dual Phase, a differenza di quanto visto a bassa velocità, mostra un'asportazione del materiale più omogenea, ma l'entità del danneggiamento è tale che non è possibile riconoscere l'orientamento dei solchi, che peraltro assumono forme irregolari, ben diverse dalla classica morfologia duttile. L'acciaio al carbonio (S235JR) mostra un aspetto "a gradini" della superficie, legato ad effetti di incrudimento del materiale. Risulta maggiormente evidente un effetto di spostamento del materiale in avanti ed ai bordi delle comete, più che di asportazione del materiale. Per l'acciaio inossidabile, nella zona centrale ed intermedia, si osservano impatti fragili, anche se meno pronunciati rispetto all'acciaio al carbonio (S235JR). Nella zona periferica si possono osservare numerosi solchi, che risultano essere, tuttavia, poco pronunciati.

In Figura 60 e in Figura 61 si riportano i risultati dell'analisi d'immagine condotta sui provini a disco al fine di determinare la direzione principale dell'urto delle particelle su provini con geometria a disco. La direzione è espressa come angolo in gradi rispetto alla direzione parallela al raggio del disco.



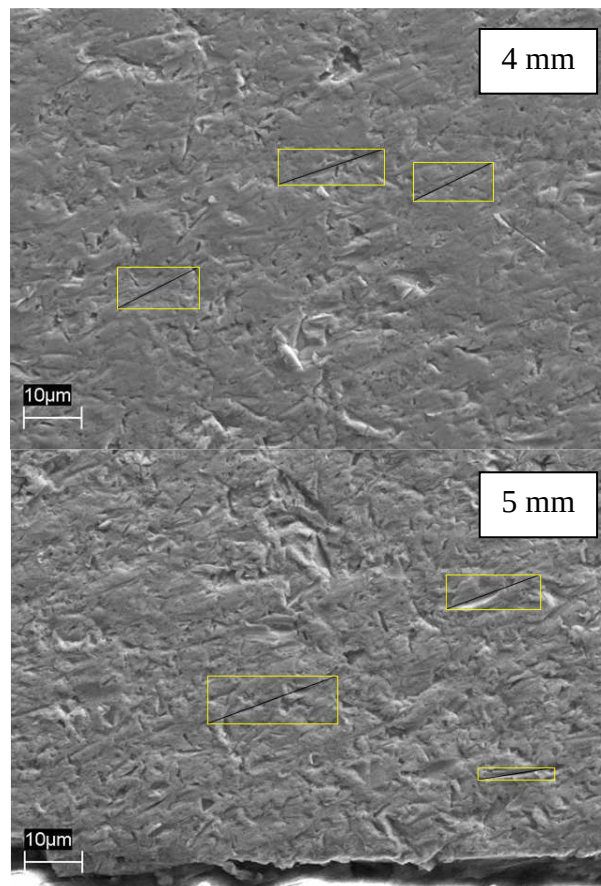
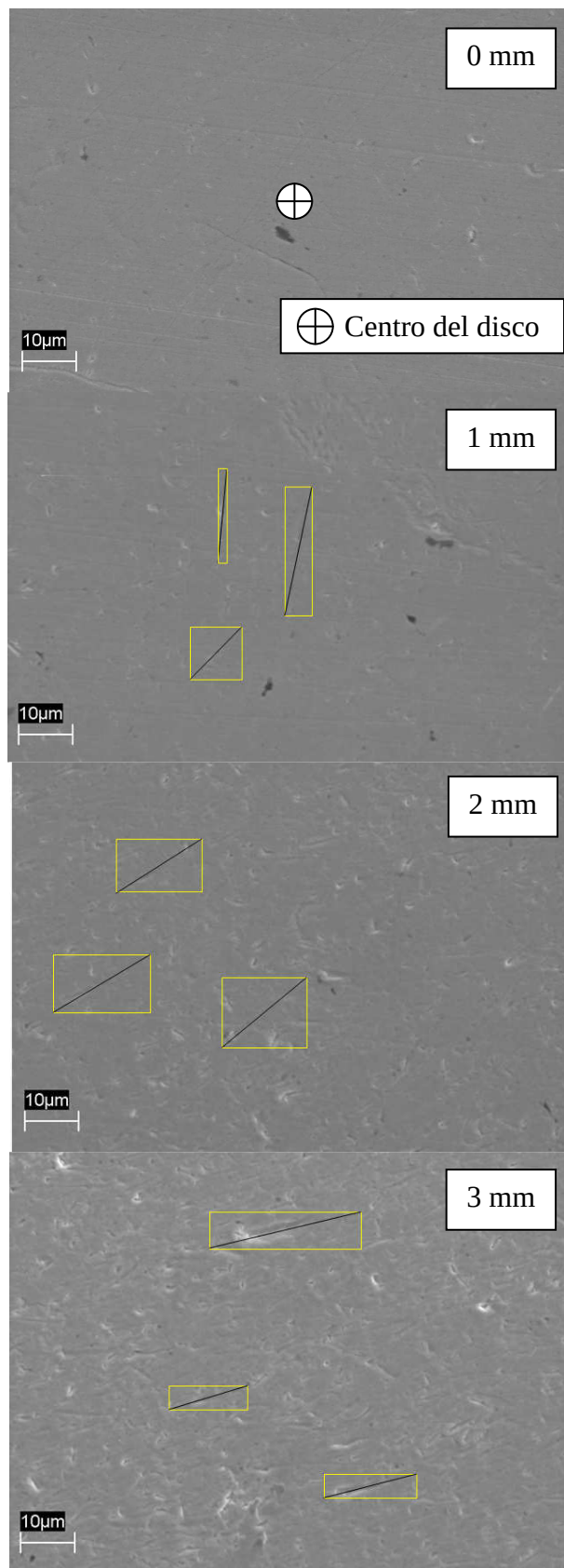


Figura 60: Orientamento delle comete in funzione della distanza dal centro degli elettrodi a disco (acciaio al carbonio S235JR)



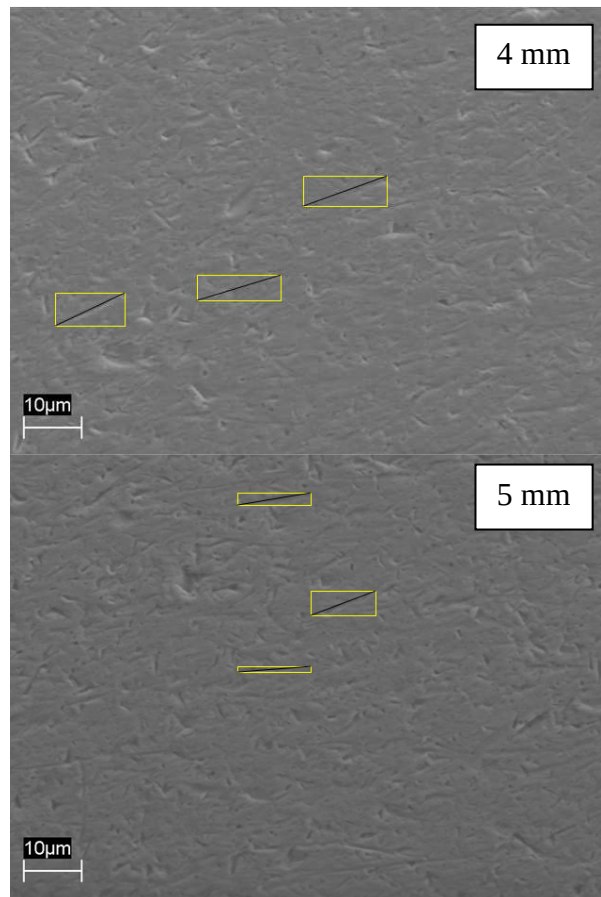


Figura 61: Orientamento delle comete in funzione della distanza dal centro degli elettrodi a disco (acciaio inossidabile AISI 316L) ,

Si osserva come al centro dell'elettrodo non si riscontrano incisioni duttili allungate caratteristiche di urti a basso angolo d'impatto, ad indicare che nella zona centrale esiste una zona di stagnazione del flusso in cui il moto del fluido non presenta componenti parallele alla superficie. Allontanandosi progressivamente dal centro dell'elettrodo si osserva che la direzione delle particelle tende ad essere perpendicolare alla direzione radiale, e quindi parallela alla velocità tangenziale dell'elettrodo che, ovviamente, aumenta all'aumentare del raggio. In Tabella 16 si riportano le direzioni delle comete rispetto alla direzione parallela al raggio del disco, espresse in gradi ed in Figura 62 la rappresentazione grafica dei dati.

In sostanza, non si osservano particolari differenze in termini di direzione del flusso della malta sulle superfici dei dischi in acciaio al carbonio ed inossidabile, che presentano la medesima distribuzione delle direzioni degli angoli d'impatto al variare della distanza dal centro degli elettrodi con geometria a disco.

Tabella 16: Angoli delle comete rispetto alla direzione parallela al raggio del disco

distanza dal centro (mm)	angolo rispetto alla direzione radiale (°)	
	Acciaio al carbonio	Acciaio inossidabile
0	0	0
1	33	21
2	63	56
3	70	75
4	66	69
5	74	75

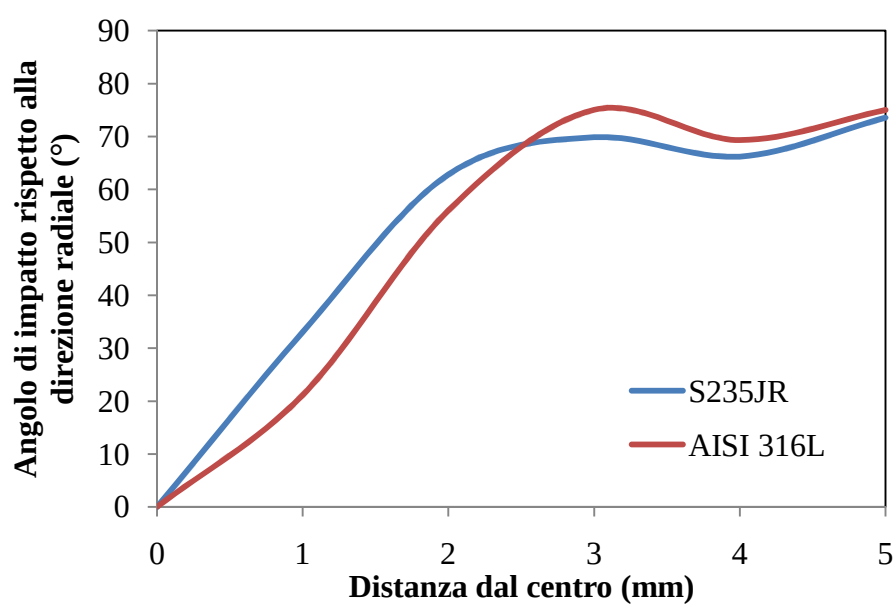
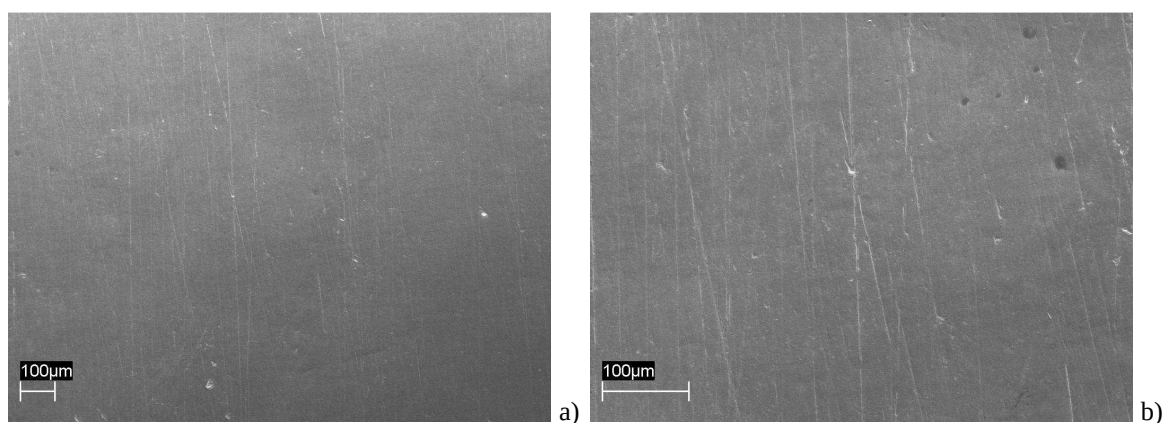


Figura 62: Direzione delle comete in funzione della distanza dal centro di elettrodi a disco

4.2.2 Provini cilindrici

Le immagini dalla Figura 63 alla Figura 67 mostrano l'aspetto della superficie dei provini cilindrici sottoposti a prove di corrosione erosione.



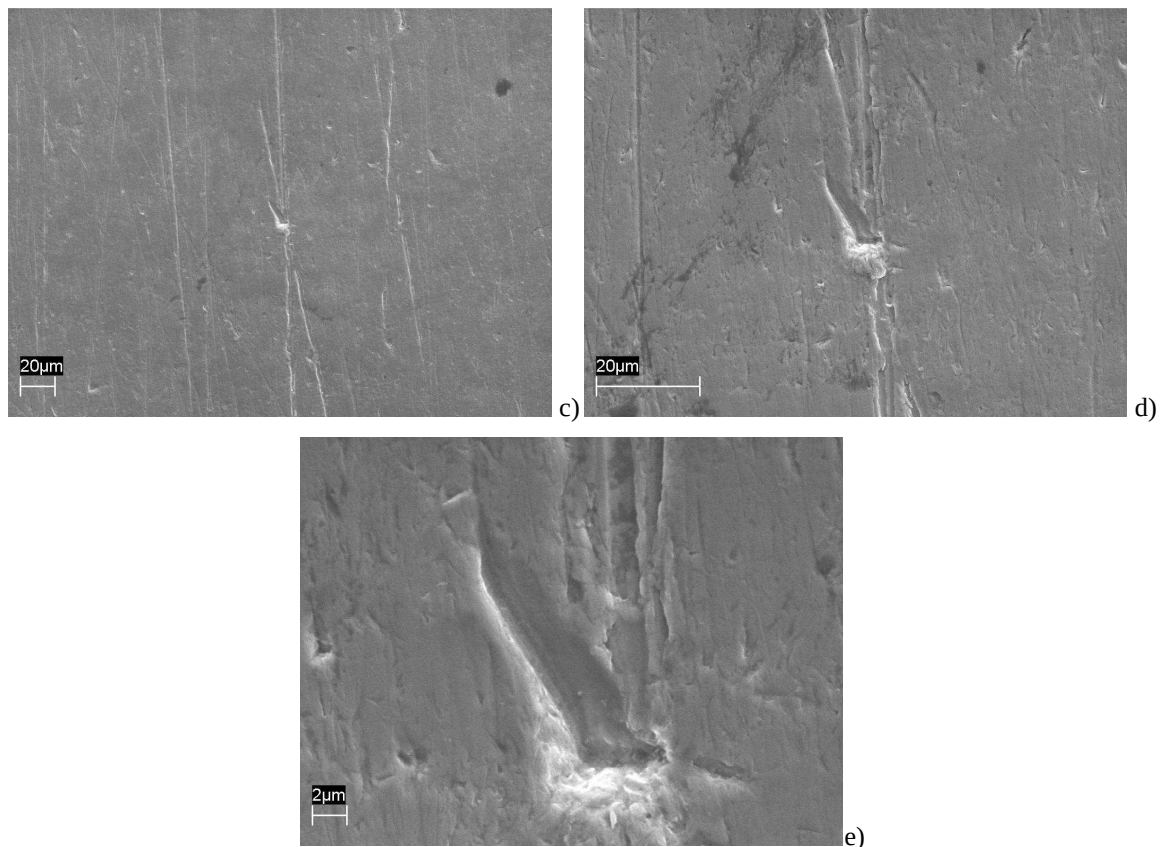
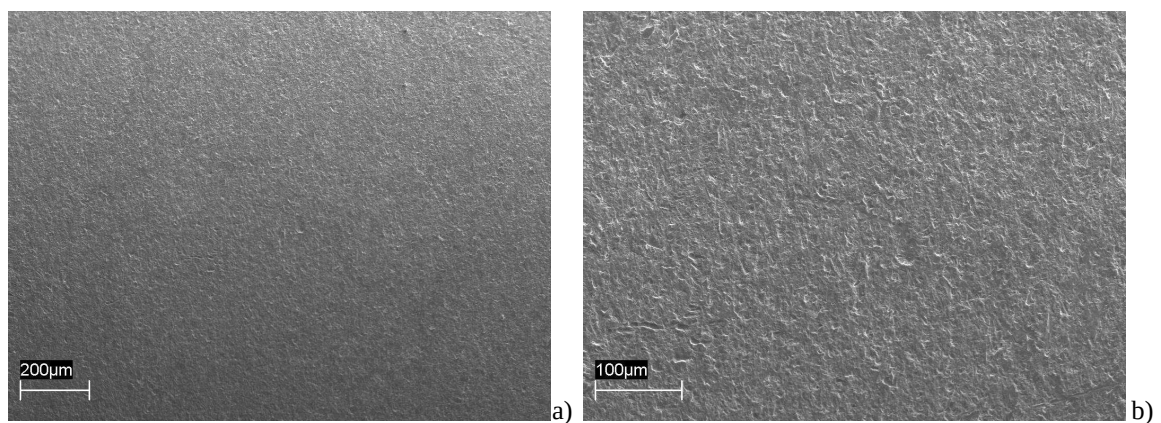
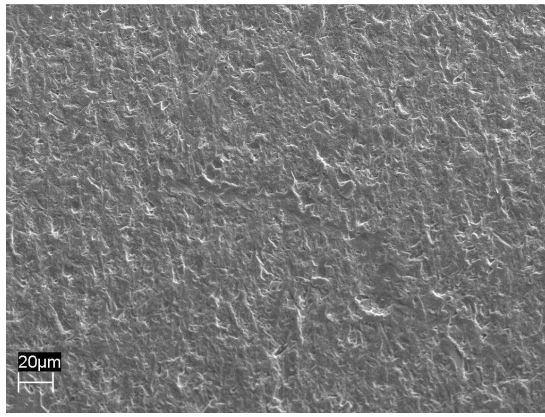


Figura 63: Aspetto della superficie laterale di un provino cilindrico di acciaio al carbonio (S235JR) sottoposto a prova alla velocità di rotazione di 100 rpm

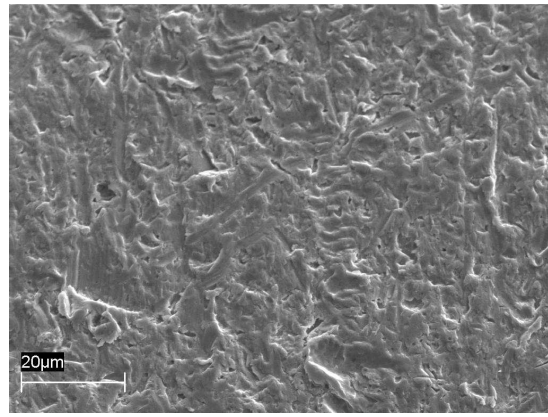
L'acciaio al carbonio (S235JR), sottoposto a velocità di rotazione di 100 rpm (Figura 63), mostra una tessitura superficiale liscia, praticamente intatta, con rare evidenze di morfologie duttili. Alla velocità di rotazione di 3000 rpm (Figura 64), si osserva un evidente danneggiamento della superficie caratterizzato da morfologie irregolari con un aspetto caratteristico “a gradini”, indice di un'elevata deformazione plastica del materiale ed incrudimento.

Le immagini da Figura 65 a Figura 67 mostrano rispettivamente la documentazione relativa a prove su acciaio inossidabile alle velocità di 100, 300 e 3000 giri al minuto.

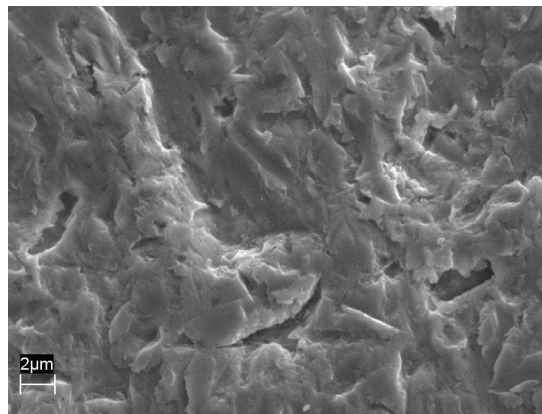




c)



d)

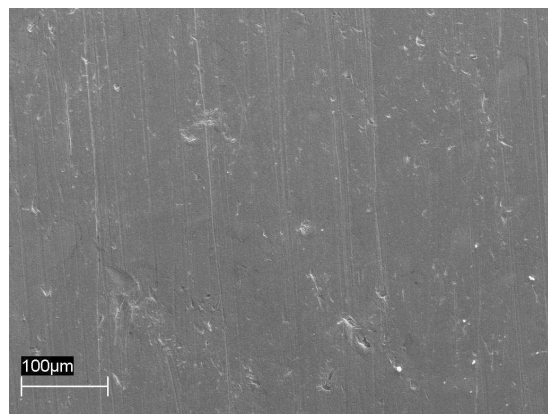


e)

Figura 64: aspetto della superficie laterale di un provino cilindrico di acciaio al carbonio (S235JR) sottoposto a prova alla velocità di rotazione di 3000 rpm



a)



b)

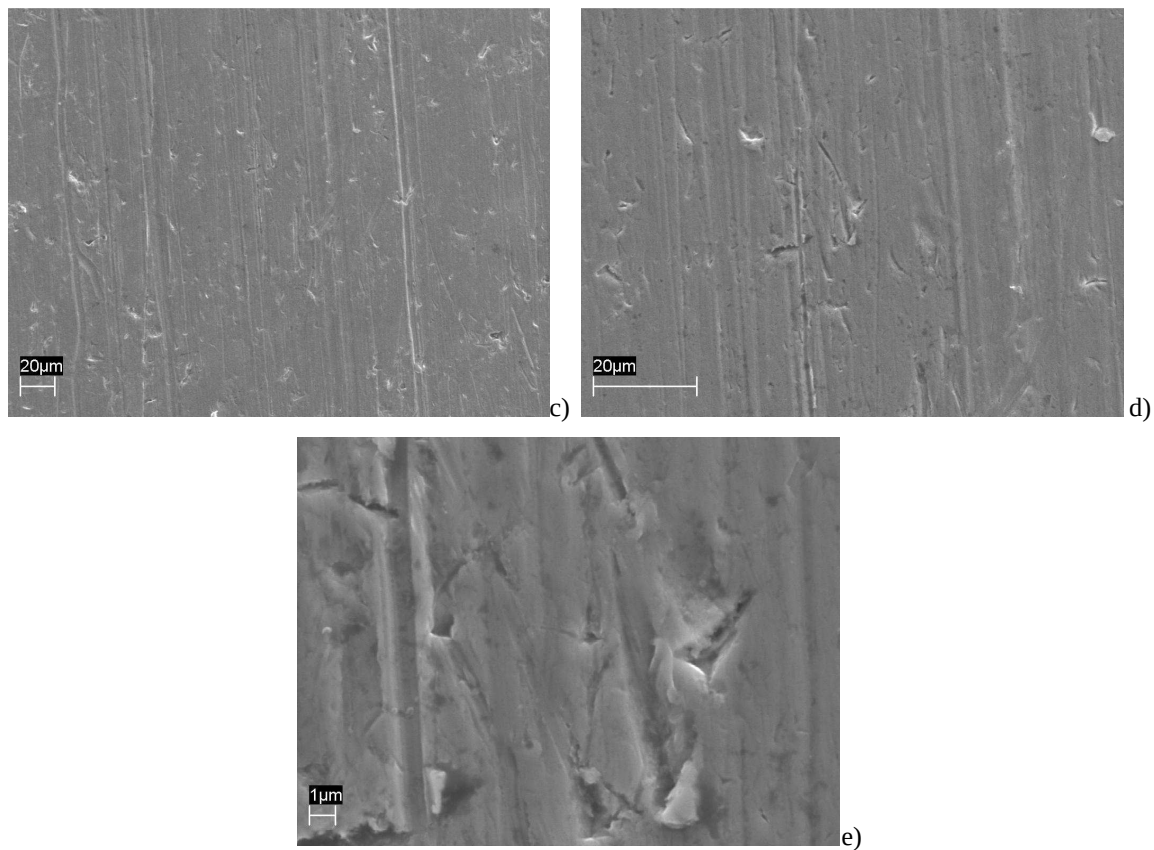
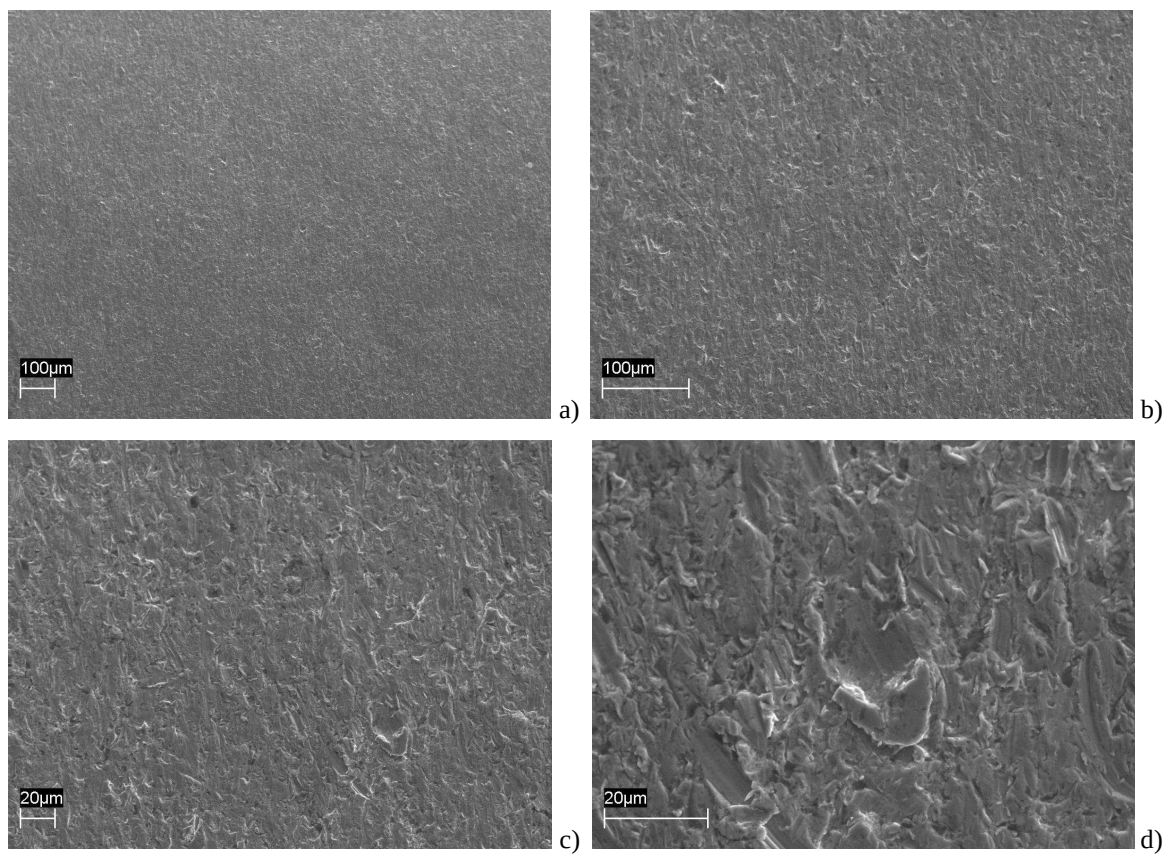
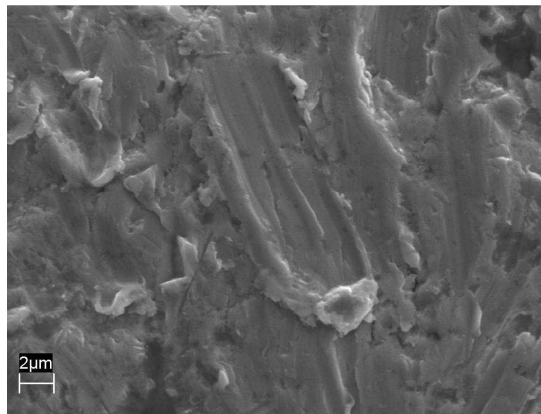


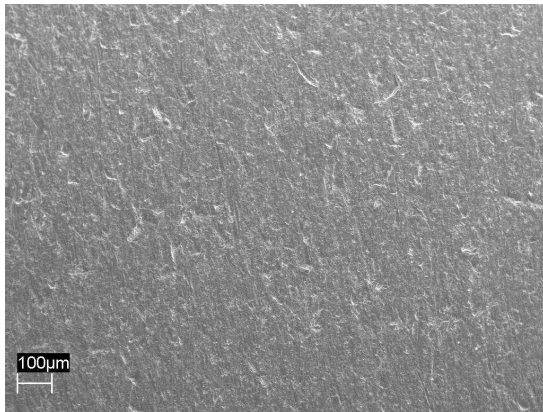
Figura 65: aspetto della superficie laterale di un provino cilindrico di acciaio inossidabile sottoposto a prova alla velocità di rotazione di 100 rpm



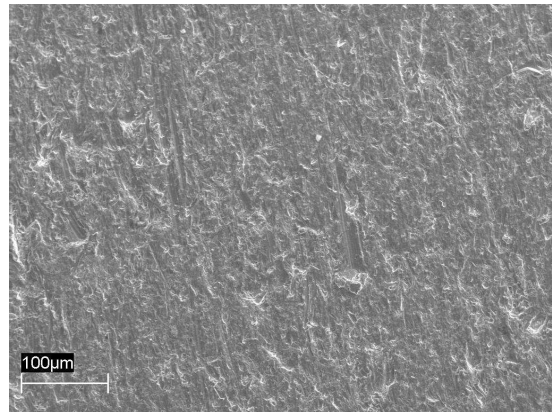


e)

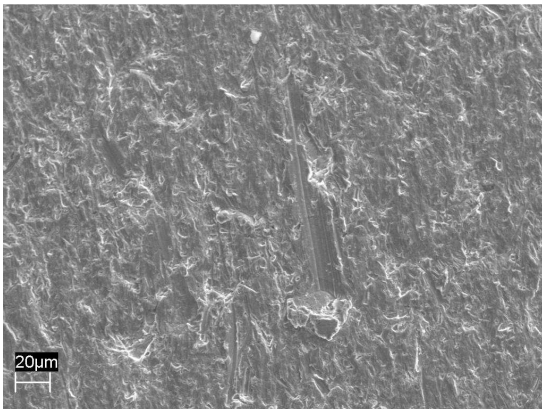
Figura 66: aspetto della superficie laterale di un provino cilindrico di acciaio inossidabile AISI316L sottoposto a prova alla velocità di rotazione di 300 rpm



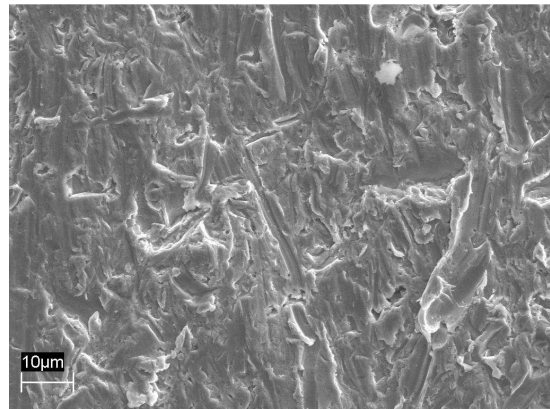
a)



b)



c)



d)

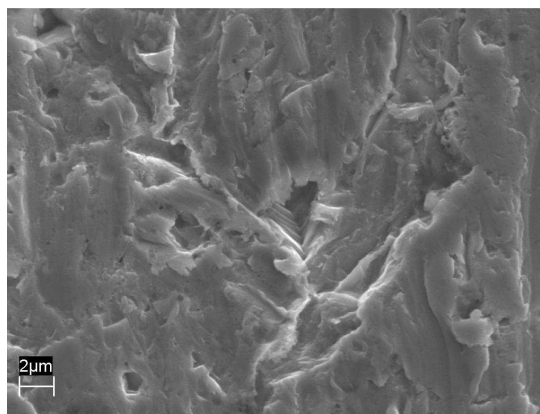


Figura 67: aspetto della superficie laterale di un provino cilindrico di acciaio inossidabile AISI316L sottoposto a prova alla velocità di rotazione di 9000 rpm

All'aumentare della velocità di rotazione, si osserva un sensibile aumento del danneggiamento superficiale. È possibile evidenziare una concomitante presenza di segni di danneggiamento riconducibili a morfologie d'urto sia duttili che fragili. Rispetto a quanto osservato per l'acciaio al carbonio (S235JR), l'entità del danno sembra essere decisamente più marcata. Si osserva un danneggiamento sensibile già alla velocità di rotazione di 300 rpm, con una forte irregolarità della superficie e presenza di numerose comete, per lo più molto brevi. Questo Alla velocità di 9000 rpm, il danneggiamento della superficie è decisamente severo e non si riesce quasi più a distinguere la direzione delle comete. In alcuni punti l'impatto è caratterizzato da una forte deformazione e da una severa incisione della superficie.

4.3 Aspetti morfologici del danneggiamento dei materiali a contatto con conglomerati cementizi

Dalle analisi morfologiche condotte sui provini sottoposti a prove di corrosione erosione, è stato possibile determinare l'effetto dei parametri di flusso e geometrici delle particelle sui meccanismi di danneggiamento dell'acciaio a contatto con conglomerati cementizi fluenti allo stato fresco. All'aumentare della velocità di rotazione, soprattutto per valori al di sopra di 100 rpm, la superficie mostra segni sempre più evidenti di danneggiamento.

. Si osservano differenti tipologie di danneggiamento caratteristiche della superficie in relazione al tipo di impatto delle particelle solide.

Sulle superfici dei campioni analizzate, sono state individuate morfologie caratteristiche in funzione dell'angolo d'impatto delle particelle e della velocità delle stesse. È possibile individuare la presenza di crateri, dentro i quali spesso sono presenti frammenti di sabbia e di cemento, associabili ad urti ad alto angolo (Figura 68).

L'azione di strisciamento provocata da impatti a basso angolo forma caratteristici solchi con morfologia a “cometa”: il materiale è in parte ricalcato, in parte sospinto verso i bordi del solco. Talvolta la particella resta incastonata in corrispondenza della “testa” dell'impronta. Questo tipo di impatto è legato alla deformazione plastica del materiale; tale morfologia può essere quindi considerata di tipo duttile (Figura 69).

Accanto a morfologie duttili, si riscontrano anche zone con fratture di tipo fragile: il materiale si presenta “scheggiato”. Sulla superficie sono così visibili sfaccettature piane, i cui spigoli sono più o meno netti per l'azione della corrosione (Figura 70). L'azione complessiva data dell'impatto delle particelle può inoltre indurre un aspetto “a gradini” della superficie, mettendo in luce un incrudimento del materiale determinato dalla somma di deformazioni di tipo plastico (Figura 70).

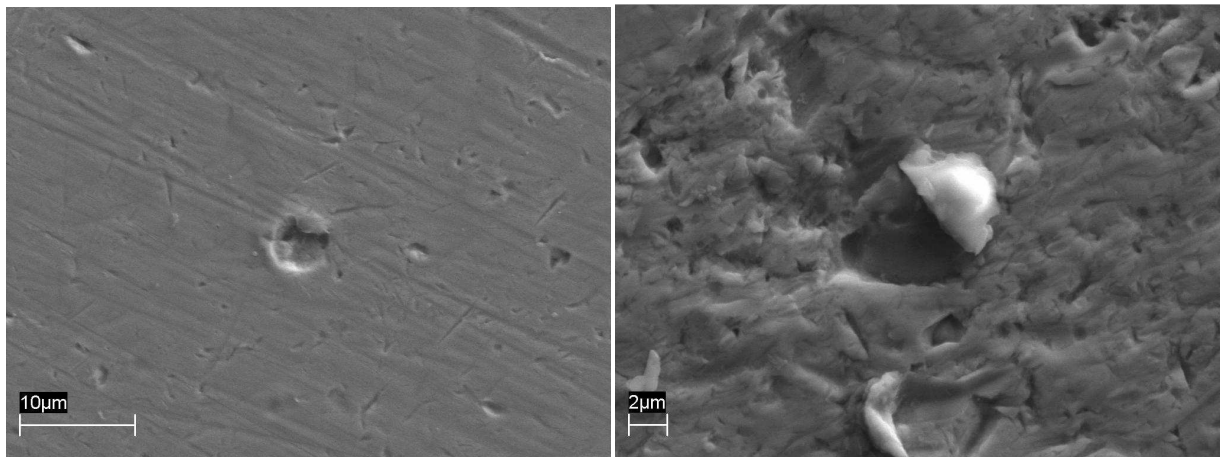


Figura 68: crateri e residui di particelle infisse nel metallo dovuti ad urti ad alto angolo

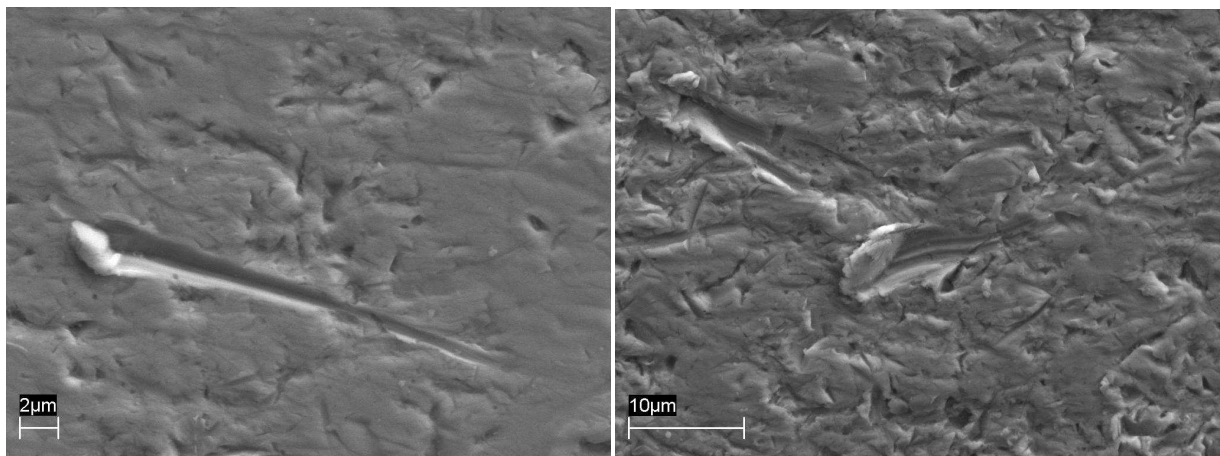


Figura 69: morfologia a “cometa”, con particella infissa e materiale ricalcato, dovuta a impatto a basso angolo

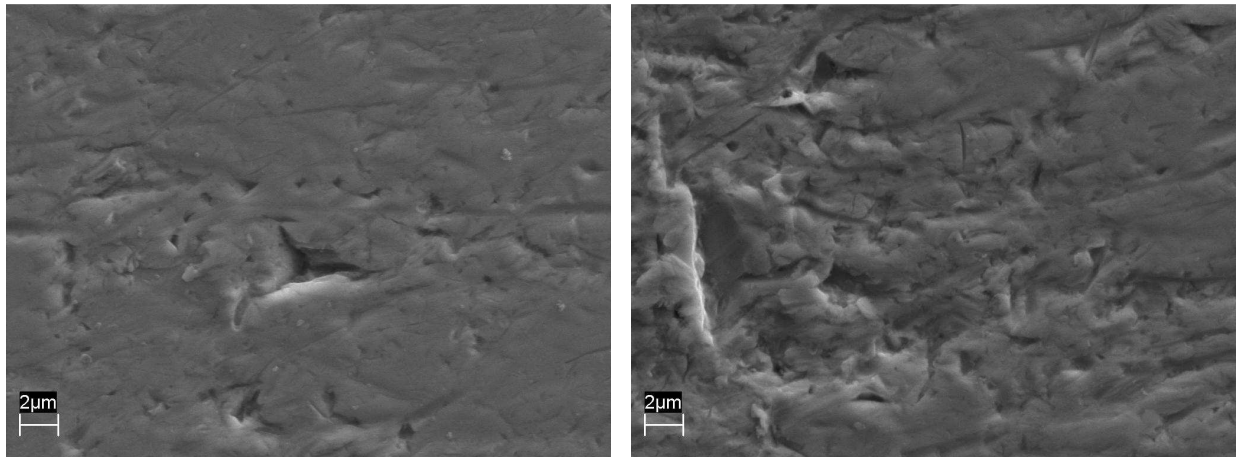


Figura 70: Rotture fragili sulla superficie esposta (sinistra) e morfologie a “gradini”

Per quanto riguarda gli elettrodi con geometria a disco, si osserva che il danneggiamento è fortemente dipendente dal diametro. Al centro la superficie si presenta praticamente intatta, con rare incisioni estremamente localizzate, a causa di impatti ad alto angolo delle particelle che incidono sulla superficie per inerzia (Figura 71).

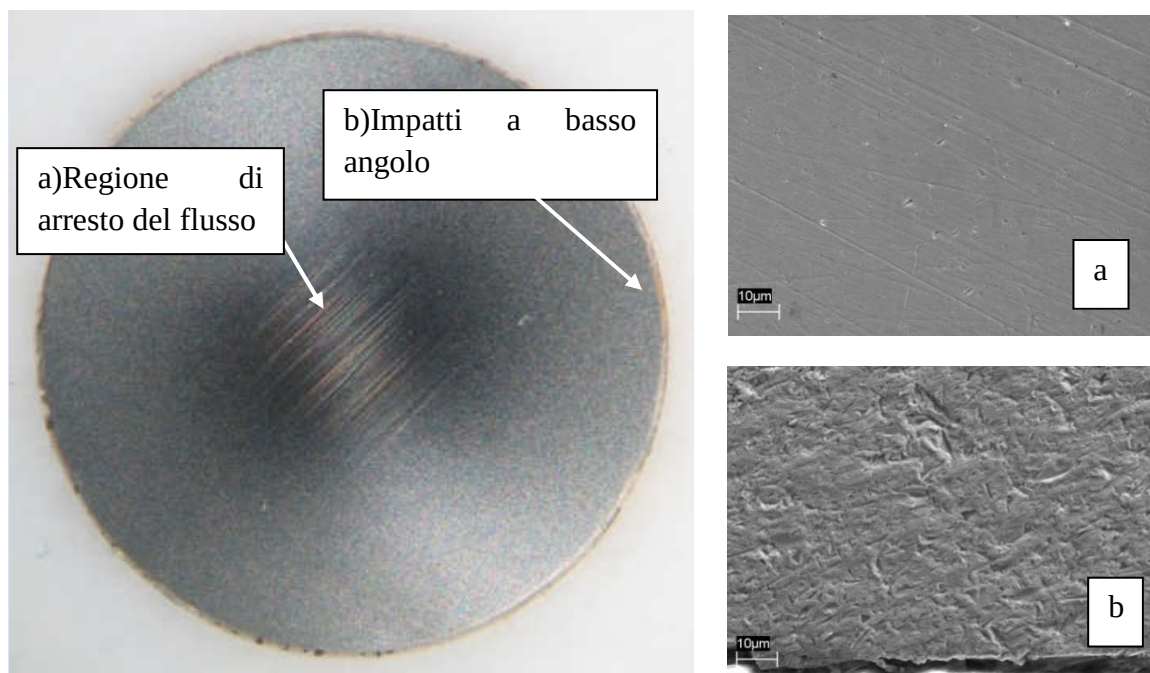
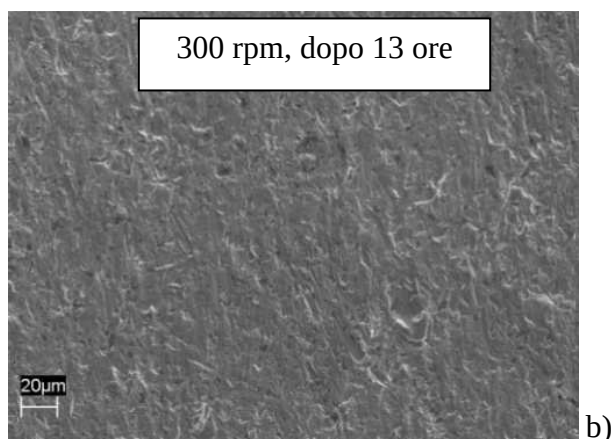
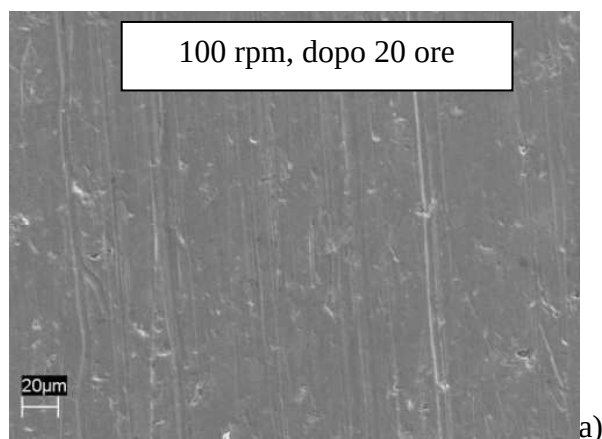


Figura 71: Morfologia superficiale degli elettrodi a disco

Al centro dell'elettrodo, infatti, si riscontra la presenza di una zona di stagnazione, dovuta alle condizioni di flusso del fluido di Bingham sull'elettrodo a disco. Questa affermazione è confermata dall'analisi della direzione delle particelle in funzione del diametro dell'elettrodo a disco (Figura 62): al centro non vi sono componenti del flusso parallele alla superficie

dell'elettrodo e quindi il moto non può che possedere una direzione perpendicolare alla superficie per poi deviare, come descritto in letteratura (APPENDICE A). Quindi, la rotazione produce una velocità tangenziale delle particelle non uniforme sulla superficie dell'elettrodo. L'elettrodo a disco, di conseguenza, permette di ottenere informazioni sia sulla resistenza del materiale al danneggiamento a basso angolo d'impatto, critico per i materiali a comportamento duttile, ma anche ad alto angolo, critico per i materiali a comportamento fragile.

Per gli elettrodi cilindrici è stata osservata una densità di incisioni duttili (comete) in direzione circonferenziale all'elettrodo (Figura 72). La numerosità delle comete è crescente con la velocità di rotazione dell'elettrodo, anche se alle alte velocità si osservano morfologie più irregolari a causa dell'effetto di sovrapposizione di urti successivi. La morfologia di danneggiamento risulta, nel caso del cilindro, più omogenea rispetto all'elettrodo a disco, poiché le particelle che urtano la superficie teoricamente con angolo d'impatto nullo, si muovono tutte alla medesima velocità su tutta la superficie. È possibile quindi affermare che, anche alle massime velocità di flusso, esista una zona attorno all'elettrodo in cui il flusso è sempre parallelo alla superficie, facendo supporre che, per un fluido di Bingham, come la malta, il regime di flusso si mantenga laminare anche ad elevate velocità di rotazione dell'elettrodo.



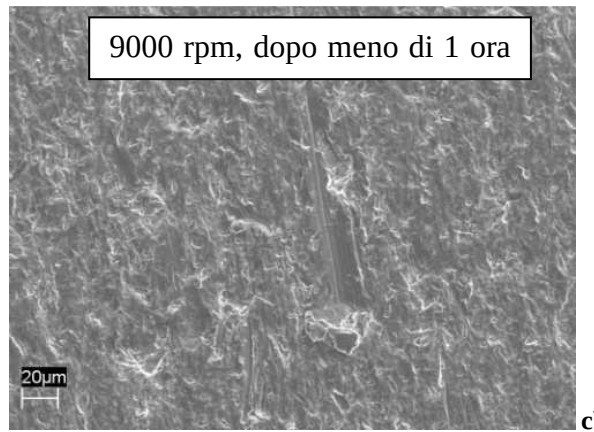


Figura 72: Morfologia della superficie di provini cilindrici esposti con velocità di rotazione pari a 100 rpm per 20 ore a) e 300 rpm per 12 ore b) e 9000 rpm dopo meno di 1 ora c).

L'analisi morfologica conferma quanto affermato riguardo alla velocità critica di danneggiamento. Fino a 100 rpm, infatti, la velocità di rotazione non provoca una drastica diminuzione del potenziale di corrosione libera del metallo ed un aumento della corrente di corrosione, il che si traduce in un danneggiamento superficiale di modesta entità o nullo. A 3000 rpm ed a 9000 rpm si osserva una brusca diminuzione del potenziale di corrosione libera ed un aumento sensibile della corrente di corrosione associato a morfologie di danneggiamento molto severo.

La Figura 73 riassume le morfologie di danneggiamento caratteristiche osservate sugli elettrodi utilizzati per le prove di corrosione erosione rispetto a quelle riscontrate sui materiali danneggiati in esercizio.

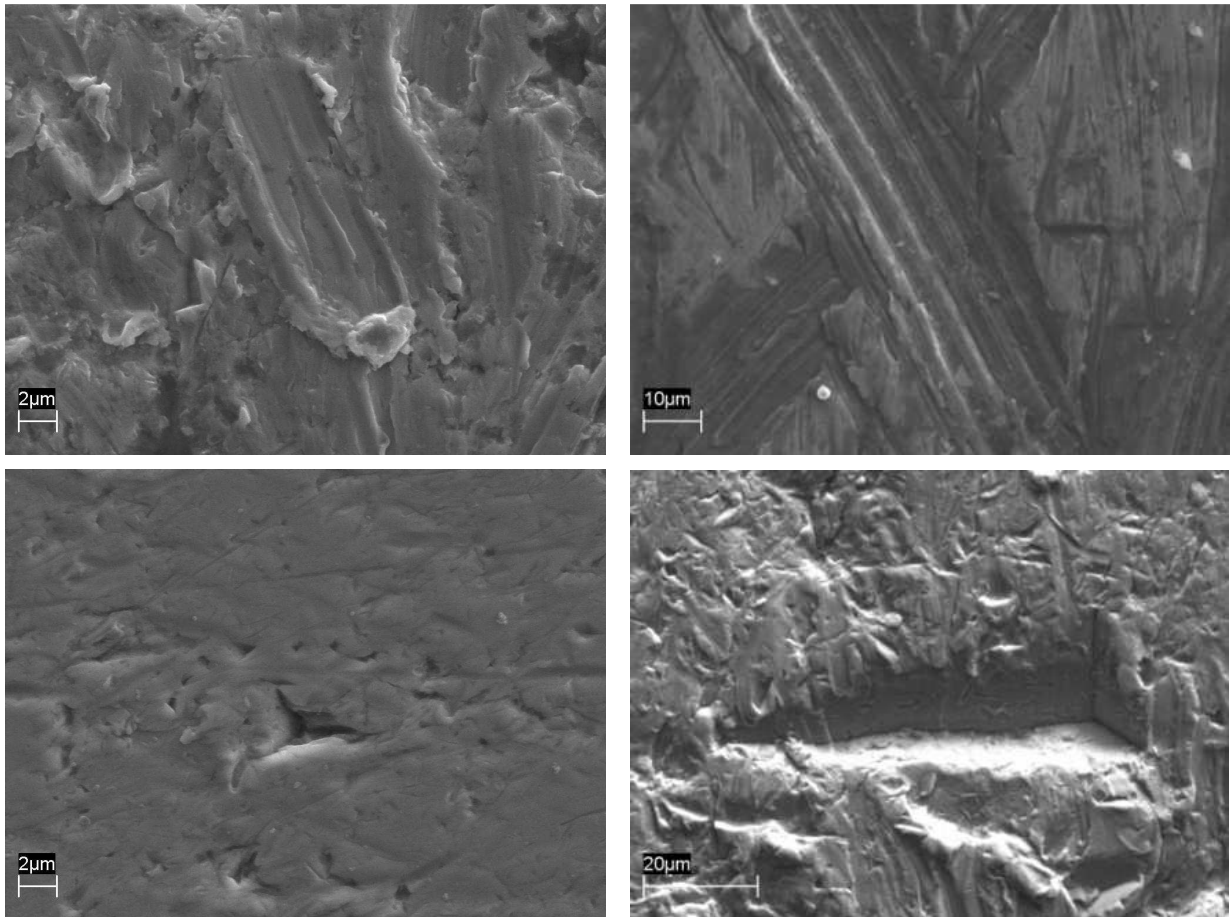


Figura 73: Confronto tra le morfologie di danneggiamento caratteristiche osservate sugli elettrodi delle prove di corrosione erosione rispetto alle medesime osservate sui materiali in esercizio

È possibile osservare come le prove di corrosione erosione abbiano evidenziato morfologie di danneggiamento del tutto confrontabili rispetto a quelle in esercizio. Le prove di laboratorio possono essere ritenute quindi rappresentative dei meccanismi di danneggiamento che si riscontrano nei materiali che operano a contatto con conglomerati cementizi fluenti allo stato fresco.

5 PROVE DI CORROSIONE-EROSIONE

Nei paragrafi seguenti sono descritti i risultati delle prove di corrosione-erosione condotte in laboratorio su elettrodo. Sono state condotte prove di perdita di peso (5.1) e prove elettrochimiche (5.2).

5.1 Prove di perdita di peso

Le prove di perdita di peso sono state condotte al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo tra 0 e 3000 rpm, sia su elettrodo a disco che a cilindro. I risultati delle prove di perdita di peso sono riportati di seguito (Tabella 17-Tabella 19).

Tabella 17: Misure di perdita di peso

		Velocità di rotazione	Massa iniziale (g)	Massa finale (g)	Δp (g)	Altezza (mm)	Diametro (mm)	Durata (h)
Cilindro	Acciaio al carbonio (S235JR)	100	11.64216	11.64146	0.00070	18.2	12	20
		300	11.41068	11.40771	0.00297	18.28	11.67	12.8
		1000	11.51706	11.51045	0.00661	18.08	11.73	6.4
		3000	12.65175	12.64003	0.01172	18.21	12.11	6.4
	Acciaio inox (AISI 316L)	100	11.6491	11.64899	0.00011	18.38	11.77	20
		300	13.09398	13.09196	0.00202	18.38	12.27	13
		1000	12.1783	12.16976	0.00854	18.2	11.81	6
		3000	12.51879	12.49006	0.02873	18.2	12.05	6.4
Disco	Acciaio al carbonio (S235JR)	300						
		3000	10.19852	10.1943	0.00422		10	2
	Acciaio inox (AISI 316L)	300						
		3000	12.23626	12.23466	0.00160		10	2
	30MnB5	300	10.45777	10.45643	0.00134		10	12.8
		3000	11.45885	11.45554	0.00331		9.94	2
	Dual Phase	300	10.76657	10.76585	0.00072		10	12.8
		3000	10.79598	10.79278	0.00320		10	2

In Tabella 20 sono raccolti i dati relativi alla valutazione della velocità di corrosione stimata mediante la tecnica della resistenza di polarizzazione. La corrente di corrosione è stata calcolata come media dei valori ottenuti durante il monitoraggio.

Tabella 18: Velocità di perdita di peso espressa in mdd (mg/dm²-giorno)

rpm	Cilindro (mdd)		Disco (mdd)			
	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	30MnB5	DUAL PHASE
100	12.2	1.9				
300	83.1	52.6			319.9	171.9
1000	372.0	505.9				
3000	634.4	1563.7	6447.7	2444.6	5118.5	4889.2
		1351.7				

Tabella 19: Velocità di assottigliamento in µm/anno

rpm	Cilindro (µm/anno)		Disco (µm/anno)			
	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	30MnB5	DUAL PHASE
100	56.8	9.0				
300	385.4	244.1			1483.7	797.2
1000	1725.5	2346.2				
3000	2942.2	7252.3	29903.5	11337.8	23739.1	22675.6
		6268.9				

Tabella 20: Valori medi della corrente di corrosione misurata durante le prove di perdita di peso (mA/m²)

rpm	Cilindro (mA/m ²)		Disco (mA/m ²)			
	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	30MnB5	Dual Phase
100	3.9	2.2				
300	14.6	8.4			10.2	15.8
1000	41.3	33.6				
3000	56.2	84.0	195.2	123.1	124.9	134.3

Nella Figura 74 e nella Figura 75 sono riportate le perdite di peso, espresse in mdd, al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo.

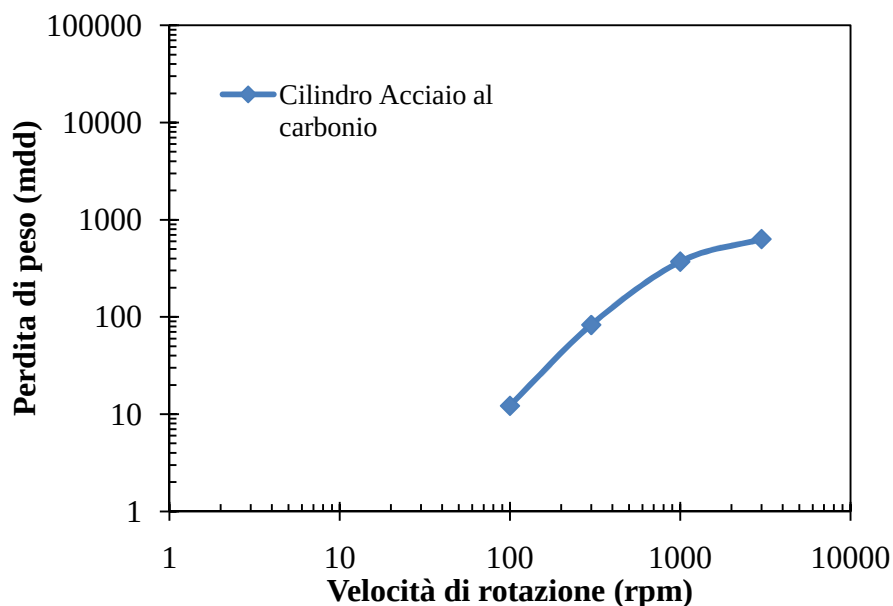


Figura 74: Velocità di perdita di peso espressa in mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{giorno}$) su provini cilindrici in acciaio al carbonio (S235JR)

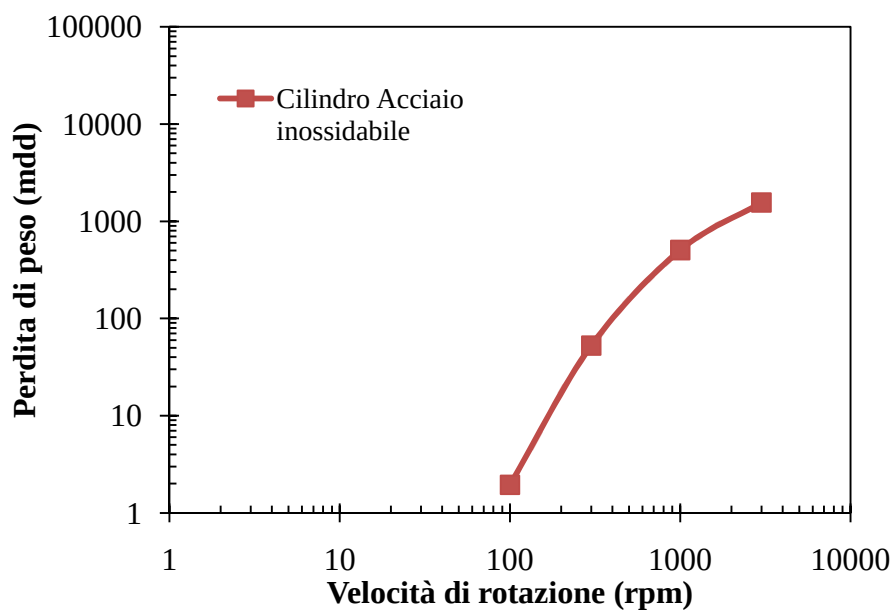


Figura 75: Velocità di perdita di peso espressa in mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{giorno}$) su provini cilindrici in acciaio inossidabile (AISI316L)

La perdita di peso aumenta in modo evidente passando da basse velocità di rotazione (100 rpm) ad alte velocità (3000 rpm). A 100 rpm, la perdita di peso dell'acciaio inossidabile è minore rispetto all'acciaio al carbonio. All'aumentare della velocità di rotazione si riscontra una perdita di peso minore per l'acciaio al carbonio rispetto all'acciaio inossidabile.

La velocità di corrosione media stimata mediante le misure di monitoraggio della resistenza di polarizzazione è riportata in Figura 76 ed in Figura 77, in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo.

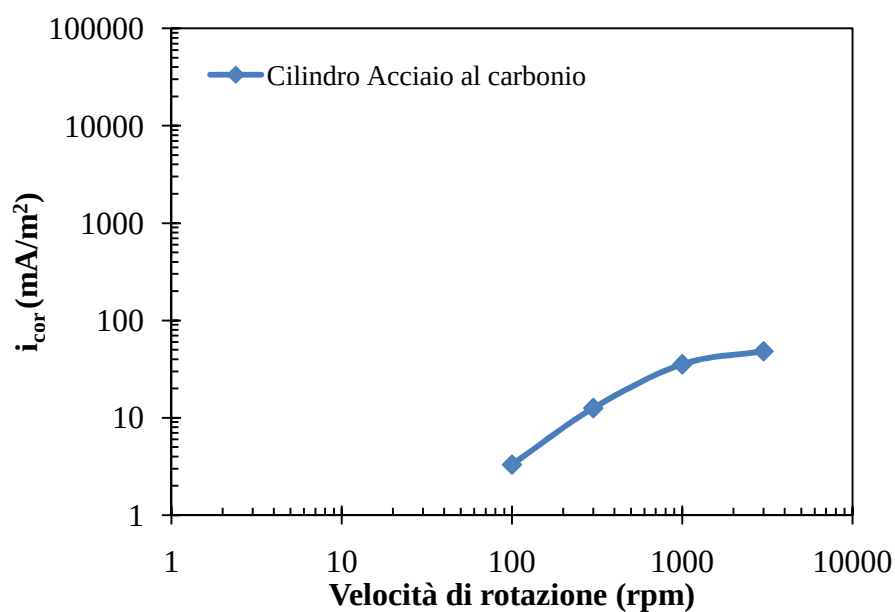


Figura 76: Valori medi della corrente di corrosione su provini cilindrici in acciaio al carbonio (S235JR) durante le prove di perdita di peso

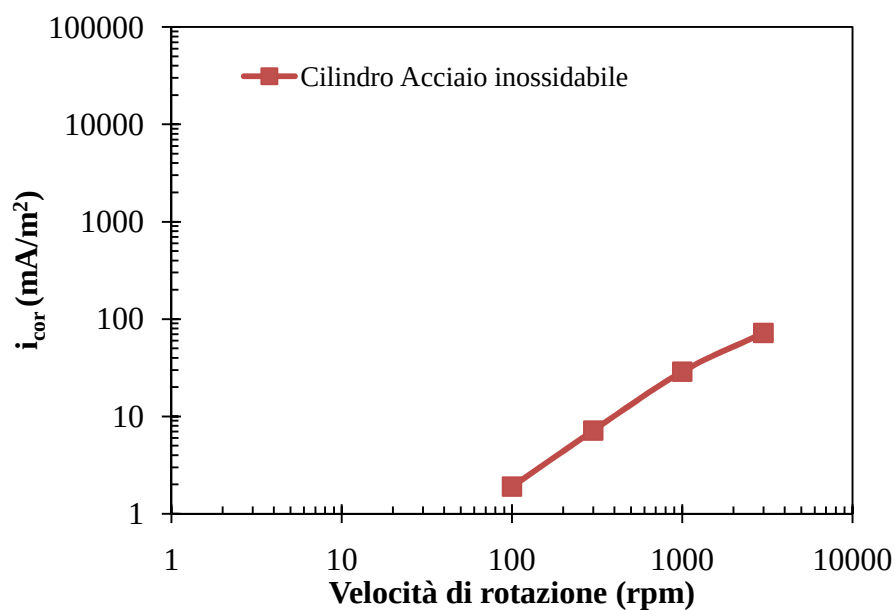


Figura 77: Valori medi della corrente di corrosione su provini cilindrici in acciaio inossidabile (AISI 316L) durante le prove di perdita di peso

Si osserva che la velocità di corrosione aumenta di circa due ordini di grandezza passando da velocità di rotazione di 100 rpm a velocità di 3000 rpm. La tendenza sembra essere di tipo lineare per l'acciaio inossidabile, mentre tende a diminuire per l'acciaio al carbonio (S235JR).

Alle basse velocità di rotazione, la velocità di corrosione misurata sull'acciaio inossidabile (AISI316L) è sensibilmente inferiore rispetto all'acciaio al carbonio (S235JR), come evidenziato nella Figura 76 e nella Figura 77.

Nella Figura 78 e nella Figura 79 sono riportati rispettivamente i valori delle perdite di peso in mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{giorno}$) misurati sui provini con geometria a disco ed i valori medi della densità di corrente di corrosione misurati alle diverse velocità di rotazione dell'elettrodo.

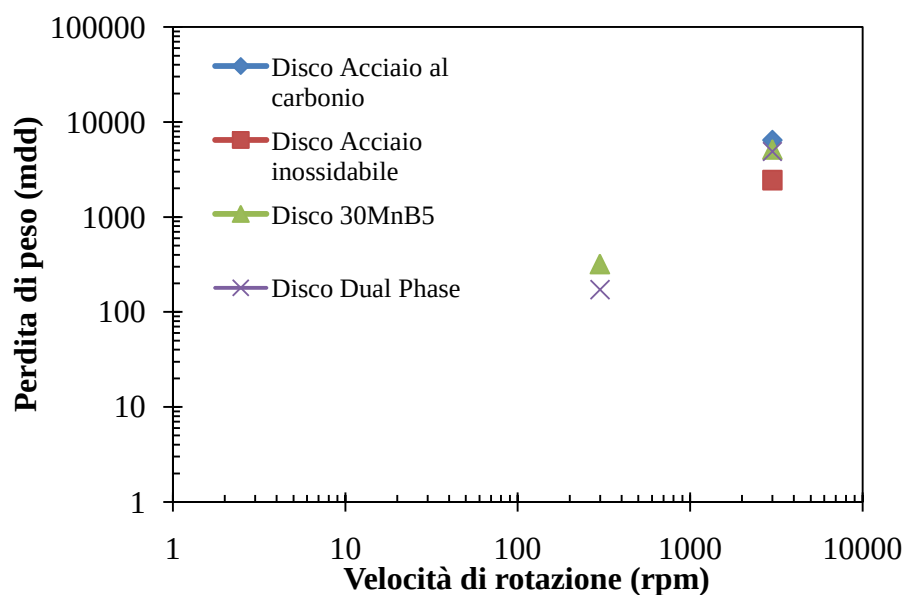


Figura 78: Velocità di perdita di peso espressa in mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{giorno}$) su provini a disco

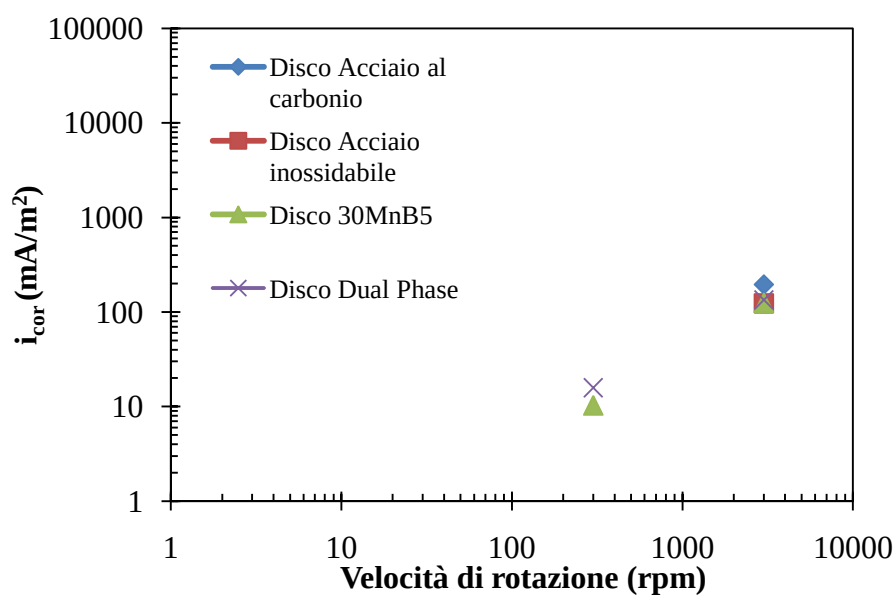


Figura 79: Valori medi della corrente di corrosione su provini a disco

Le perdita di peso aumenta in modo evidente con la velocità di rotazione dell'elettrodo, di circa un ordine di grandezza passando da 300 a 3000 rpm per tutti i materiali (Figura 78).

Inoltre, si registra un aumento di un ordine di grandezza della velocità di corrosione, passando da 300 a 3000 rpm (Figura 79). Alle basse velocità di rotazione, la perdita di peso minore è stata registrata per l'acciaio Dual Phase, mentre per le maggiori velocità di rotazione (3000 rpm), l'acciaio inossidabile fa registrare perdita di peso minore. In termini di velocità di corrosione, tutti i materiali mostrano valori confrontabili, per le velocità considerate.

Nelle figure dalla Figura 80 alla Figura 91 sono mostrati i dati di monitoraggio del potenziale e della corrente di corrosione raccolti a intervalli prestabiliti durante le prove di perdita di peso. I grafici sono suddivisi per le diverse geometrie di elettrodo.

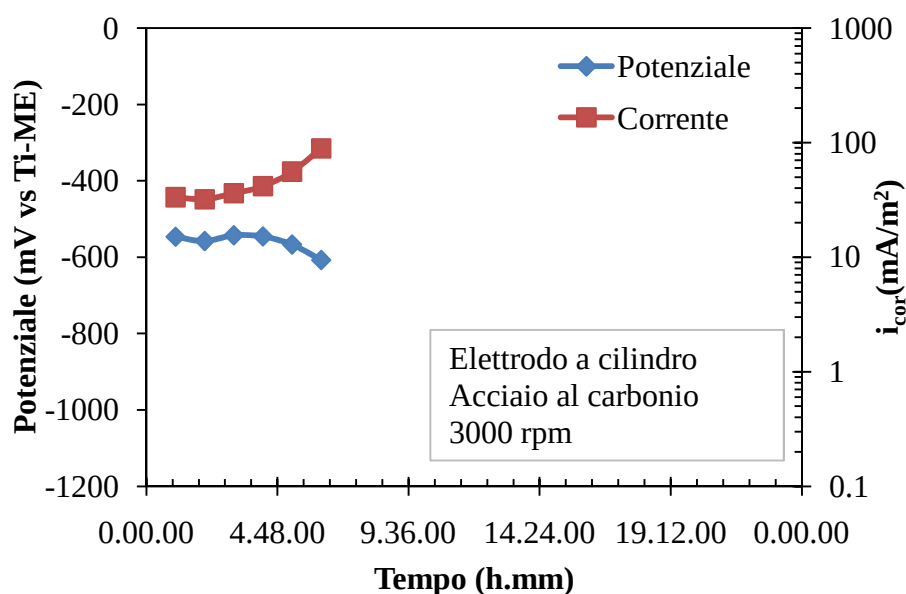


Figura 80: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio al carbonio (S235JR) (3000 rpm)

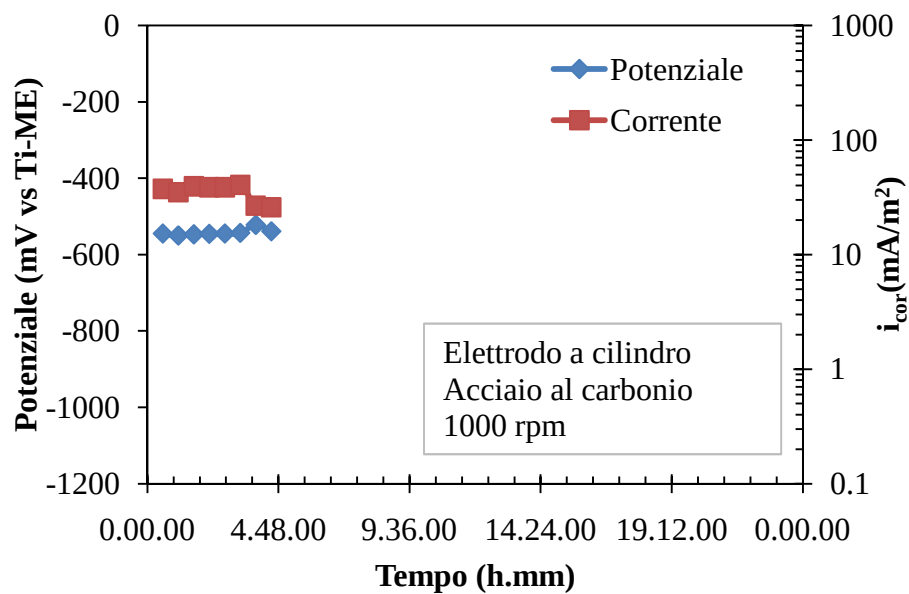


Figura 81: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio al carbonio (S235JR) (1000 rpm)

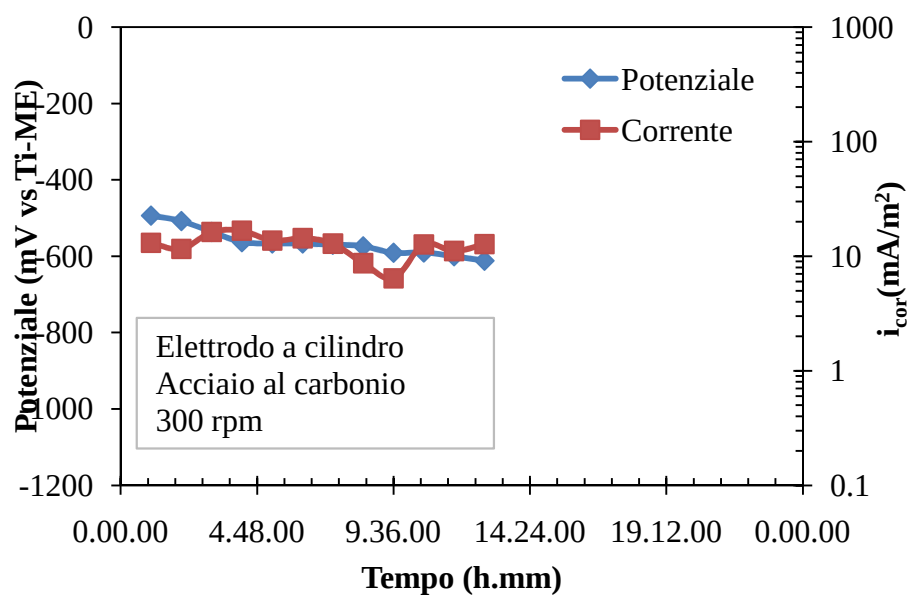


Figura 82: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio al carbonio (S235JR) (300 rpm)

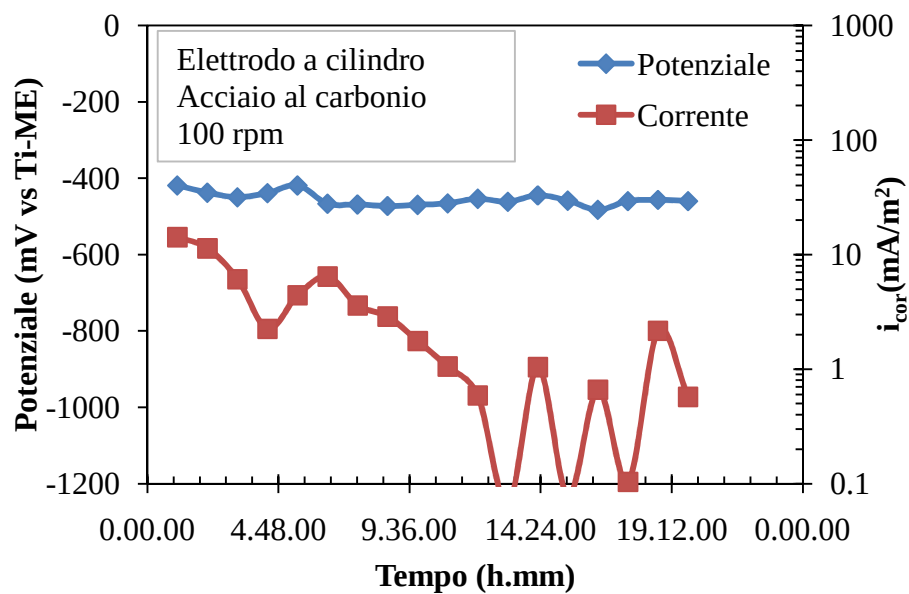


Figura 83: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio al carbonio (S235JR) (100 rpm)

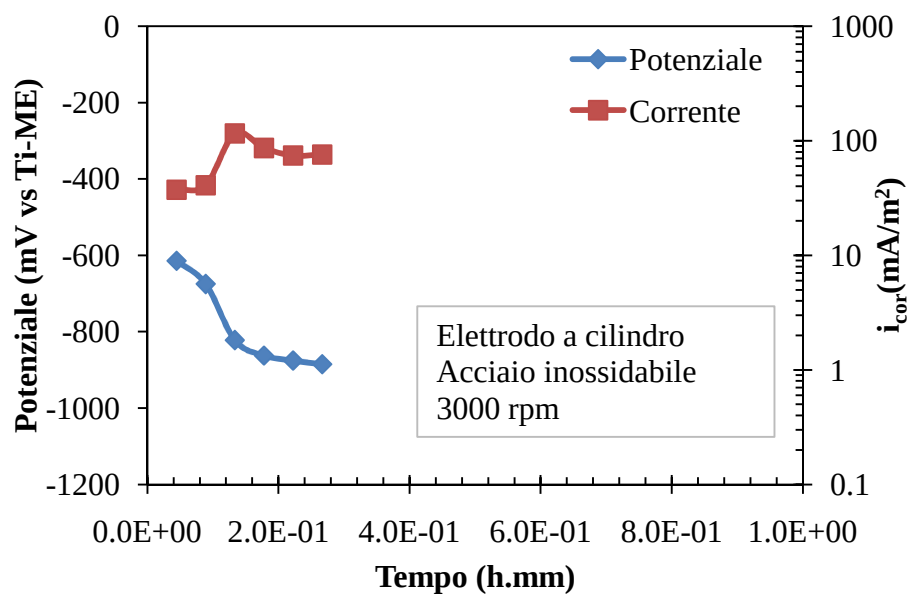


Figura 84: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio inossidabile (3000 rpm)

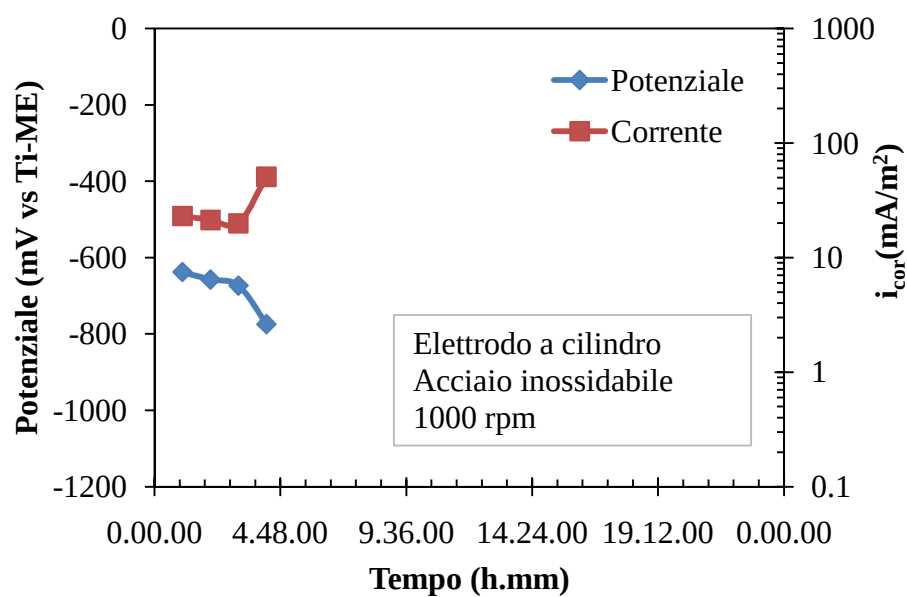


Figura 85: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio inossidabile (1000 rpm)

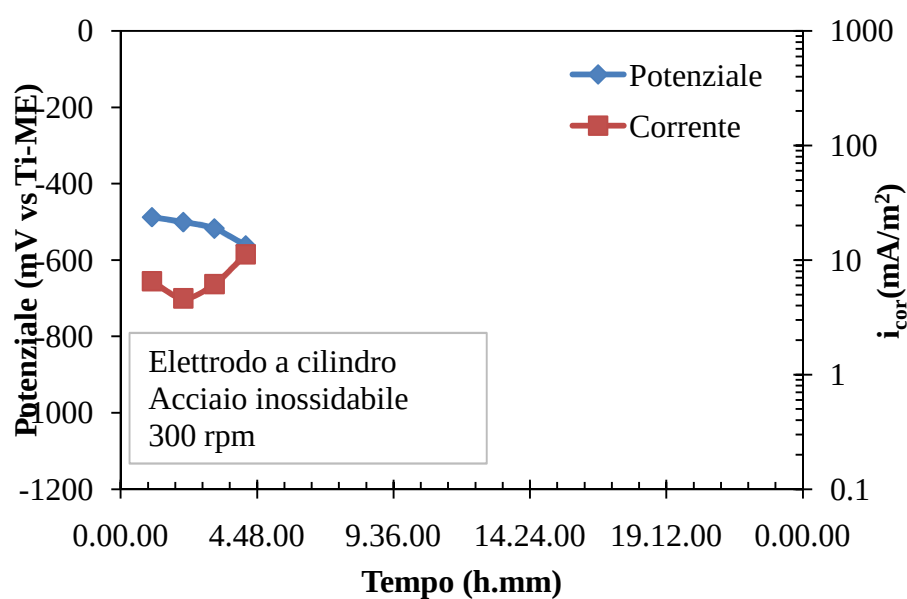


Figura 86: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio inossidabile (300 rpm)

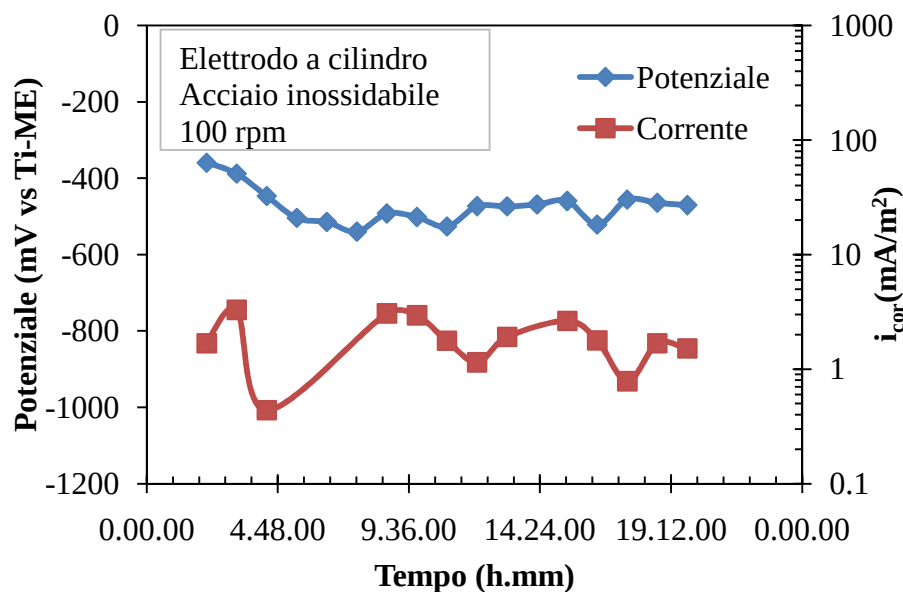


Figura 87: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a cilindro in acciaio inossidabile (100 rpm)

Ad alte velocità di rotazione (3000 rpm), il potenziale di corrosione libera si mantiene ad un valore costante nel tempo, nel caso dell'acciaio al carbonio (S235JR); di contro, alla medesima velocità di rotazione, si nota un decremento progressivo del potenziale di corrosione libera per l'acciaio inossidabile (circa 300 mV vs Ti-ME) nell'intervallo di tempo considerato.

Al diminuire del potenziale di corrosione libera è possibile osservare, per entrambi i materiali, un aumento della corrente di corrosione. Le correnti di corrosione misurate a 3000 rpm sono dello stesso ordine di grandezza per entrambi i materiali.

Alla velocità di rotazione di 1000 rpm, il potenziale di corrosione libera dell'acciaio al carbonio (S235JR) rimane costante nel tempo ad un valore di circa -600 mV vs Ti-ME. Di contro, il potenziale di corrosione libera per l'acciaio inossidabile diminuisce di circa 100 mV dopo circa quattro ore di esposizione. La corrente di corrosione si attesta per entrambi i materiali a valori prossimi a 30-40 mA/m² durante tutto il periodo di prova.

Alle basse velocità di rotazione dell'elettrodo, il potenziale di corrosione libera di entrambi i materiali si attesta ad un valore circa costante e stabile nel tempo, pari a -450 mV vs Ti-ME. La corrente di corrosione misurata diminuisce di circa due ordini di grandezza (da 100 mA/m² a 1 mA/m²) per entrambi i materiali.

I risultati delle prove di monitoraggio condotte su provini con geometria a disco sono riassunti nei grafici dalla Figura 90 alla Figura 92. Le prove sono state condotte a due diverse velocità di rotazione (300 e 3000 rpm)

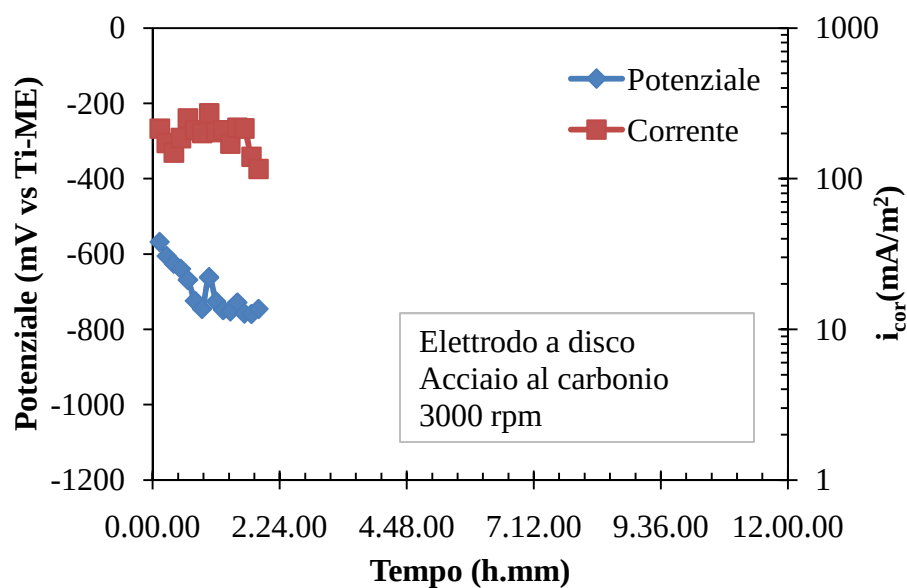


Figura 88: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a disco in acciaio S235JR (3000 rpm)

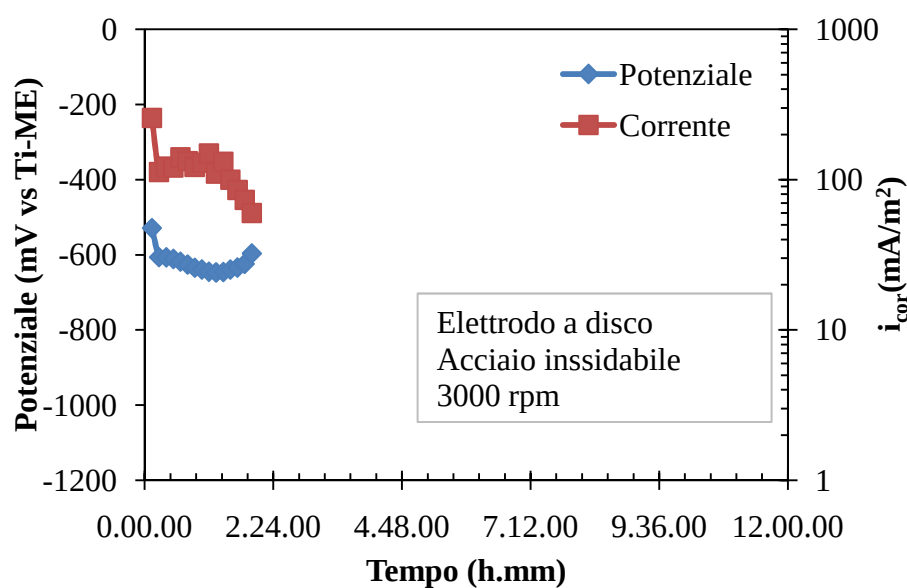


Figura 89: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a disco in acciaio AISI316L (3000 rpm)

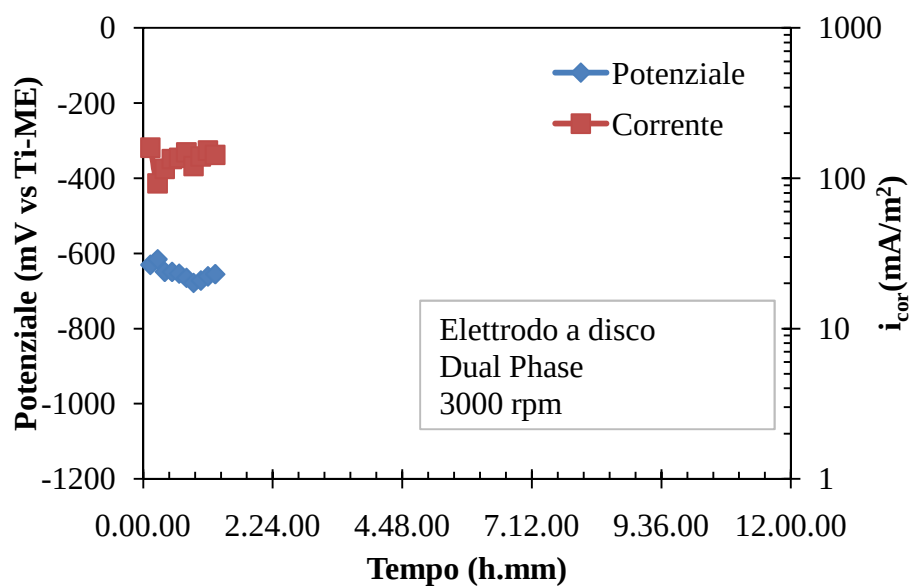


Figura 90: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a disco in acciaio OPTIM900 QC (3000 rpm)

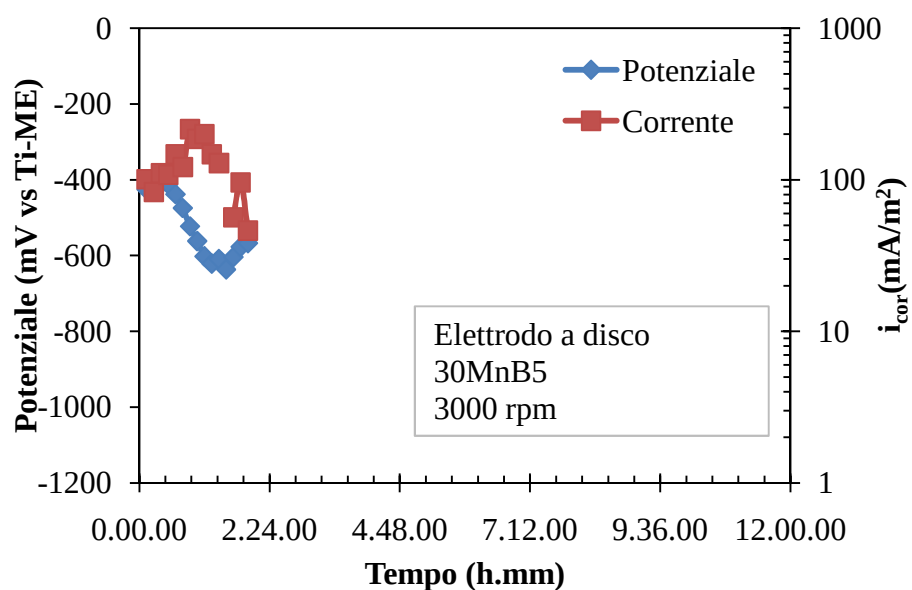


Figura 91: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a disco in acciaio 30MnB5 (3000 rpm)

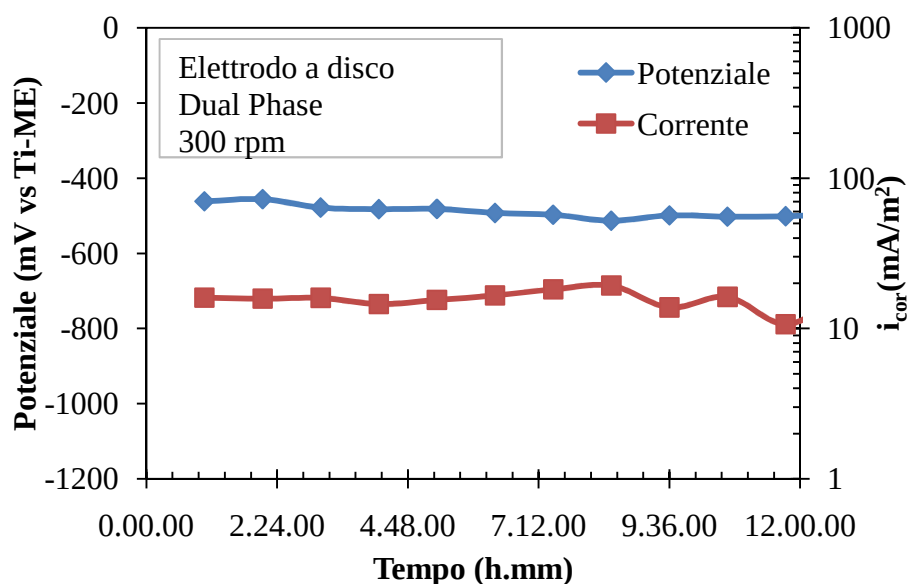


Figura 92: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a disco in acciaio Dual Phase (300 rpm)

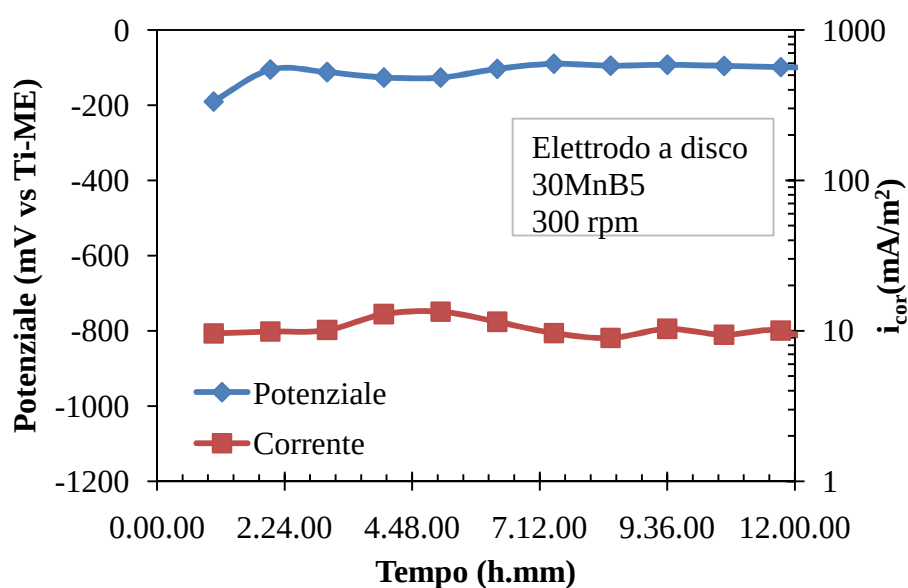


Figura 93: Misure del potenziale e della corrente di corrosione su elettrodo a disco in acciaio 30MnB5 (300 rpm)

Alla velocità di 3000 rpm, il potenziale di corrosione libera di tutti i materiali, eccetto per l'acciaio Dual Phase, diminuisce progressivamente al passare del tempo. Il valore della corrente di corrosione misurata si attesta generalmente a valori prossimi ai 100 mA/m² per tutti i materiali.

Alle basse velocità di rotazione (300 rpm), il potenziale di corrosione libera si attesta a valori sensibilmente superiori rispetto a quelli misurati ad alta velocità (3000 rpm), inoltre, la corrente di corrosione diminuisce di un ordine di grandezza, attestandosi su valori di circa 10 mA/m².

5.1.1 Prove di perdita di peso in protezione catodica

Le prove con protezione catodica sono state effettuate per valutare il comportamento dell'acciaio in condizioni in cui il processo anodico è nullo per il potenziale a cui viene polarizzato l'elettrodo. Sono state condotte prove su cilindro rotante a velocità di 300 e 3000 rpm su acciaio al carbonio ed inossidabile. È stato applicato un potenziale di protezione pari a -1V rispetto all'elettrodo di riferimento Ti-ME.

In Tabella 21 ed in Tabella 22 sono riportati i risultati delle prove di perdita di peso in protezione catodica espressi rispettivamente in mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{giorno}$) ed in velocità di penetrazione del danneggiamento ($\mu\text{m}/\text{anno}$).

Tabella 21: Velocità di perdita di peso in protezione catodica ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{giorno}$)

rpm	Cilindro (mdd)		Disco (mdd)				Protezione catodica (V vs Ti-ME)
	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	30MnB5	Dual Phase	
300	64.1	144.8					-1
3000	1125.4						-1

Tabella 22: Velocità di assottigliamento in $\mu\text{m}/\text{anno}$

rpm	Cilindro ($\mu\text{m}/\text{anno}$)		Disco ($\mu\text{m}/\text{anno}$)				Protezione catodica (V vs Ti-ME)
	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	Acciaio al carbonio (S235JR)	Acciaio inossidabile	30MnB5	Dual Phase	
300	297.3	671.5					-1
3000	5219.3						-1

L'applicazione della protezione catodica non produce una riduzione evidente della velocità di danneggiamento del materiale, alle velocità di rotazione considerate (Figura 94).

L'acciaio inossidabile e l'acciaio al carbonio mostrano valori simili di perdita di peso alla velocità di rotazione di 300 rpm. La perdita di peso aumenta di un ordine di grandezza, passando da velocità di 300 a 3000 rpm.

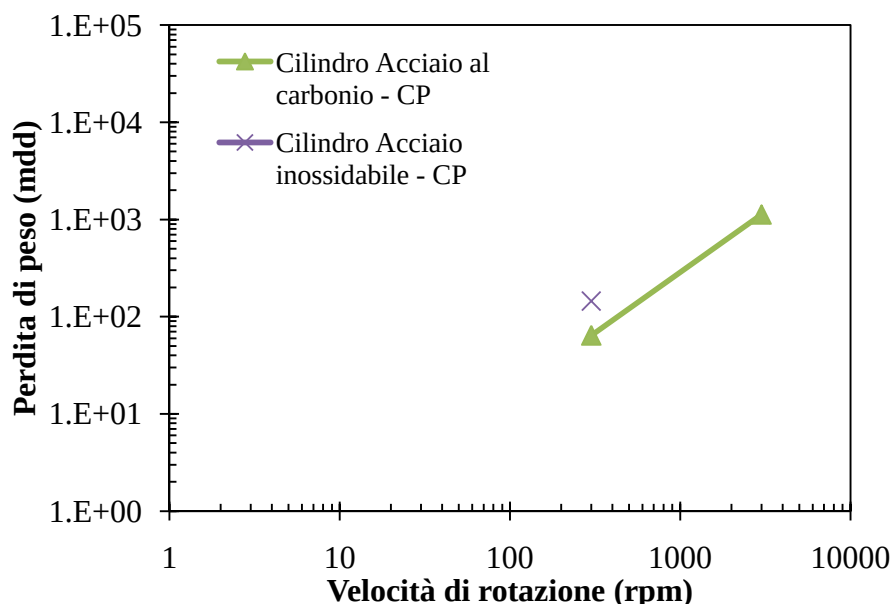


Figura 94: Velocità di perdita di peso espressa in mdd ($\text{mg}/\text{dm}^2\text{giorno}$) su provini cilindrici in acciaio inossidabile e in acciaio al carbonio (S235JR), in protezione catodica a -1 V vs Ti-ME

5.2 Prove elettrochimiche

5.2.1 Misure del potenziale di corrosione libera al variare della velocità di rotazione

Le prove sono state condotte considerando velocità di rotazione dell'elettrodo variabili tra 0 e 9000 rpm. La velocità dell'elettrodo è stata aumentata per valori discreti ogni 5 minuti, poi è stata diminuita seguendo la medesima procedura. Il potenziale è stato determinato come media dei dati ottenuti negli ultimi dieci secondi di monitoraggio, per ciascuna velocità di rotazione. I risultati sono riassunti dalla Figura 95 alla Figura 100.

All'aumentare della velocità di rotazione, il potenziale di corrosione libera si mantiene inizialmente costante per poi scendere in modo significativo. Sull'elettrodo cilindrico, il potenziale inizia a scendere tra 100 e 1000 rpm nel caso dell'acciaio al carbonio (S235JR) e tra 10 a 100 rpm per l'acciaio inossidabile.

Incrementando progressivamente la velocità di rotazione dell'elettrodo, il potenziale scende ulteriormente fino raggiungere i potenziali più bassi alle maggiori velocità di rotazione.

In corrispondenza di velocità di rotazione comprese tra 2000 e 4000 rpm è possibile osservare un leggero aumento del potenziale, dovuto ad una modifica macroscopica delle condizioni fluidodinamiche della malta.

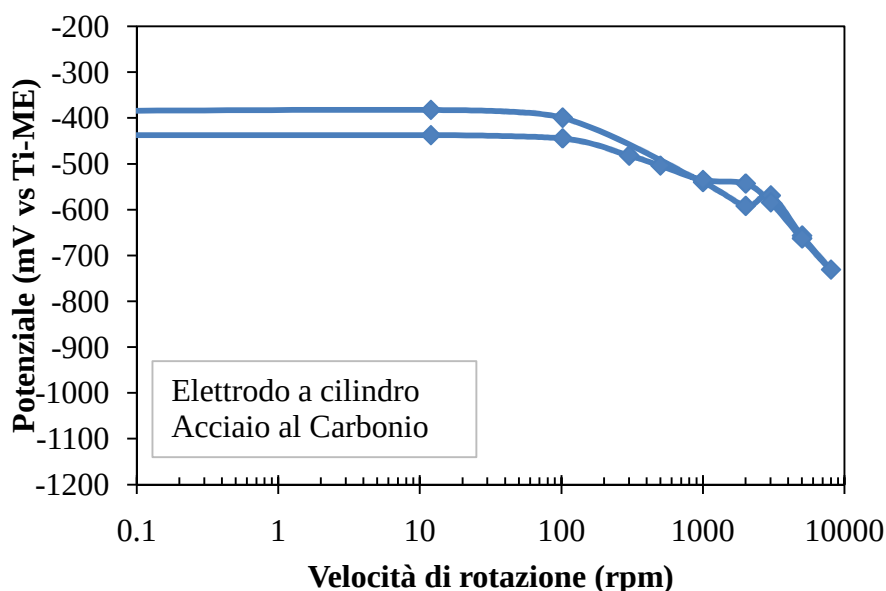


Figura 95: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo cilindrico di acciaio al carbonio (S235JR)

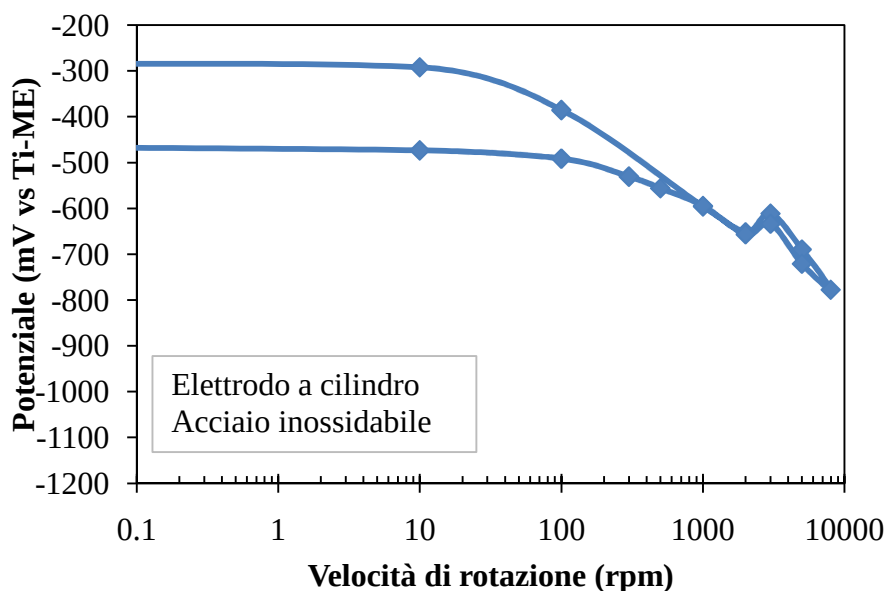


Figura 96: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo cilindrico di acciaio inossidabile

Per entrambi i materiali si evidenzia una certa differenza fra i potenziali registrati durante la fase di incremento della velocità di rotazione dell'elettrodo rispetto a quella di decremento: sia

l'acciaio inossidabile che l'acciaio al carbonio (S235JR) presentano, infatti, i medesimi potenziali in andata e ritorno solo per velocità di rotazione dell'elettrodo maggiori di 1000 rpm, mentre per velocità inferiori i valori ottenuti in fase di decremento della velocità si mantengono sistematicamente minori. Questo comportamento è molto evidente sull'acciaio inossidabile sul quale il potenziale rimane più basso di 200 mV rispetto al potenziale di corrosione libera registrato prima della prova alla velocità.

Al termine della prova il potenziale di corrosione libera dell'acciaio inossidabile diventa prossimo a quello dell'acciaio al carbonio (S235JR) mentre inizialmente è caratterizzato da valori meno negativi.

Le figure dalla Figura 97 alla Figura 100 mostrano i risultati delle prove di monitoraggio del potenziale di corrosione libera al variare della velocità di rotazione su elettrodo rotante a disco.

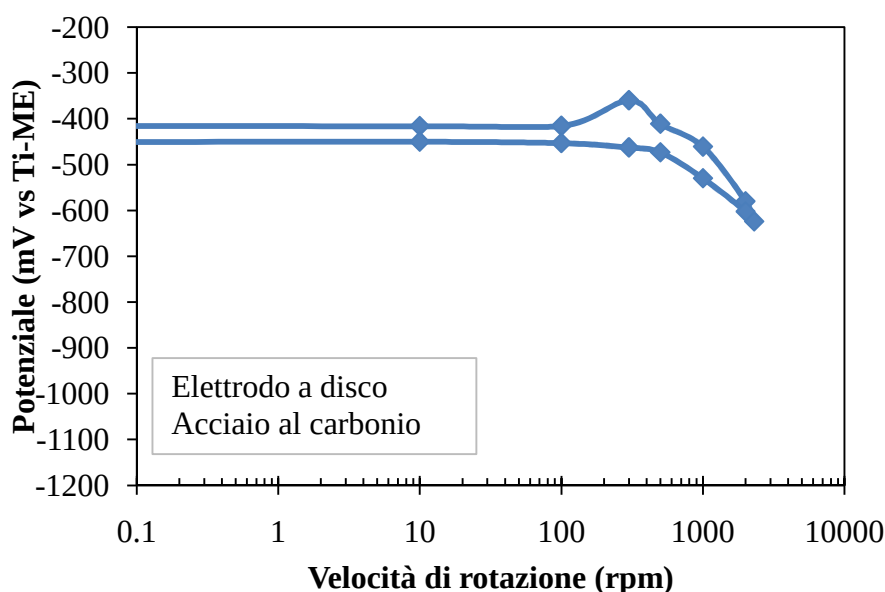


Figura 97: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio al carbonio (S235JR)

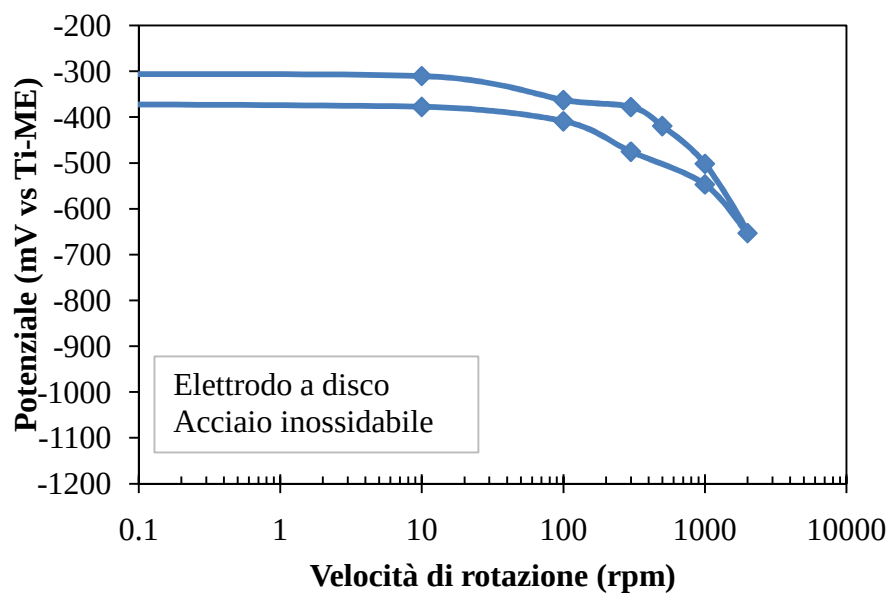


Figura 98: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio inossidabile

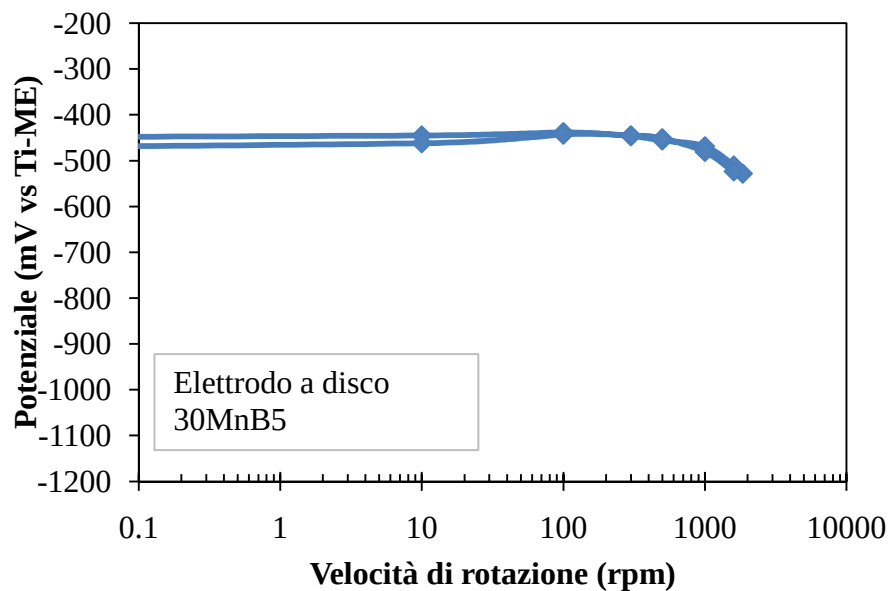


Figura 99: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio 30MnB5

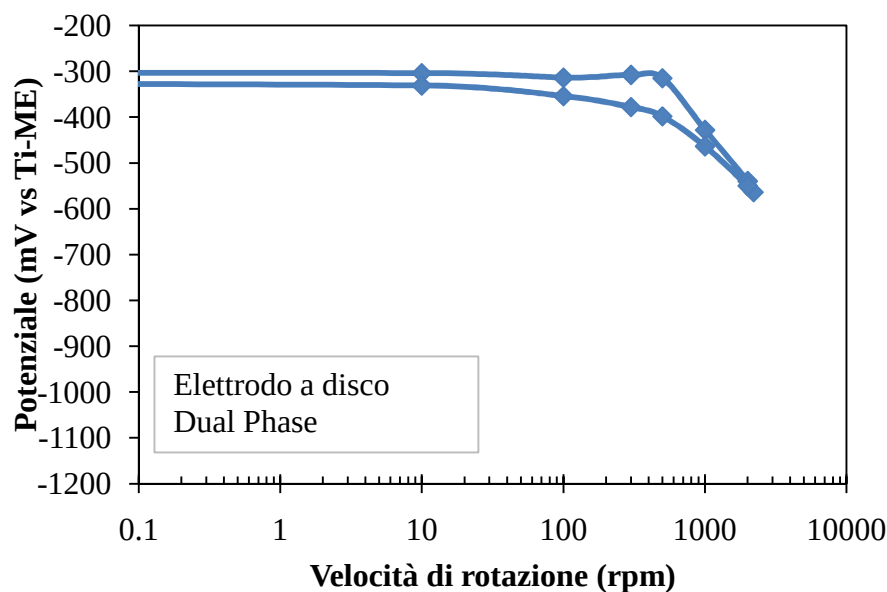


Figura 100: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio Dual Phase

Per gli elettrodi a disco valgono le medesime osservazioni descritte per gli elettrodi a geometria cilindrica. L'aumento della velocità di rotazione dell'elettrodo provoca una diminuzione del potenziale di corrosione libera, più marcato per l'acciaio inossidabile rispetto agli altri materiali considerati.

Non si sono riscontrate, per questa geometria di elettrodo, variazioni evidenti delle condizioni fluidodinamiche.

Le prove effettuate aumentando progressivamente la velocità di rotazione dell'elettrodo hanno fatto registrare, come per i cilindri, potenziali di corrosione sempre maggiori rispetto a quelli raggiunti durante le prove condotte diminuendo la stessa. In questo caso, tuttavia, la variazione di potenziale rilevata tra inizio e fine prova risulta inferiore rispetto a quella degli elettrodi cilindrici.

5.2.2 Misure del potenziale e della resistenza di polarizzazione al variare della velocità di rotazione

Il valore stazionario del potenziale e della corrente di corrosione al variare della velocità di rotazione sono riportati dalla Figura 101 alla Figura 112.

Le misure del potenziale effettuate al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo hanno sostanzialmente confermato le osservazioni riportate nel paragrafo 5.2.1.

Per quanto riguarda la corrente di corrosione misurata mediante la tecnica della resistenza di polarizzazione, è stato possibile evidenziare un aumento al crescere della velocità di rotazione

dell'elettrodo. Il valore massimo della corrente di corrosione è stato registrato alle maggiori velocità di rotazione.

A velocità comprese tra 2000 e 4000 rpm è stata evidenziata una diminuzione della corrente di corrosione, ascrivibile alle modifiche nella fluidodinamica del sistema, come riscontrato durante le misure di potenziale.

La corrente di corrosione si attesta per entrambi i materiali a 1 mA/m^2 ad elettrodo fermo, prima dell'esecuzione della prova. Alle massime velocità raggiunte con questa geometria di elettrodo, è stato osservato un aumento della corrente di corrosione di due ordini di grandezza, per entrambi i materiali.

I risultati delle prove di monitoraggio del potenziale e di monitoraggio della resistenza di polarizzazione sono riassunti nelle figure dalla Figura 101 alla Figura 112.

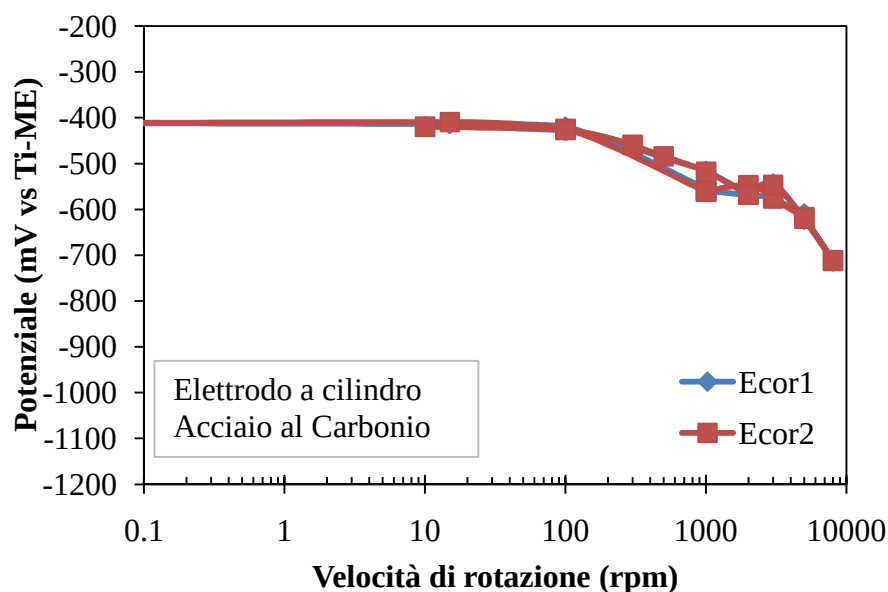


Figura 101: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo cilindrico di acciaio al carbonio (S235JR)

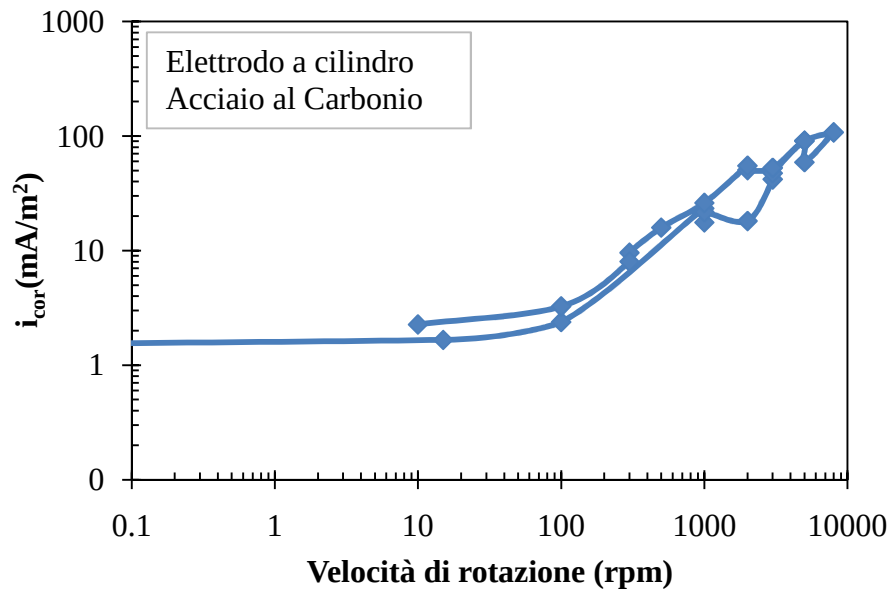


Figura 102: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente di corrosione rilevata su elettrodo cilindrico di acciaio al carbonio (S235JR)

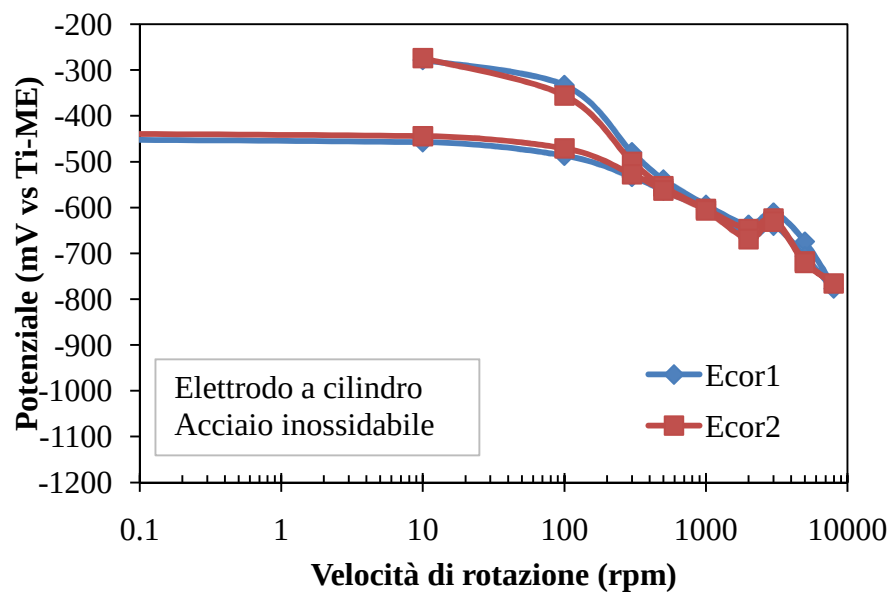


Figura 103: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo cilindrico di acciaio inossidabile (AISI 316L)

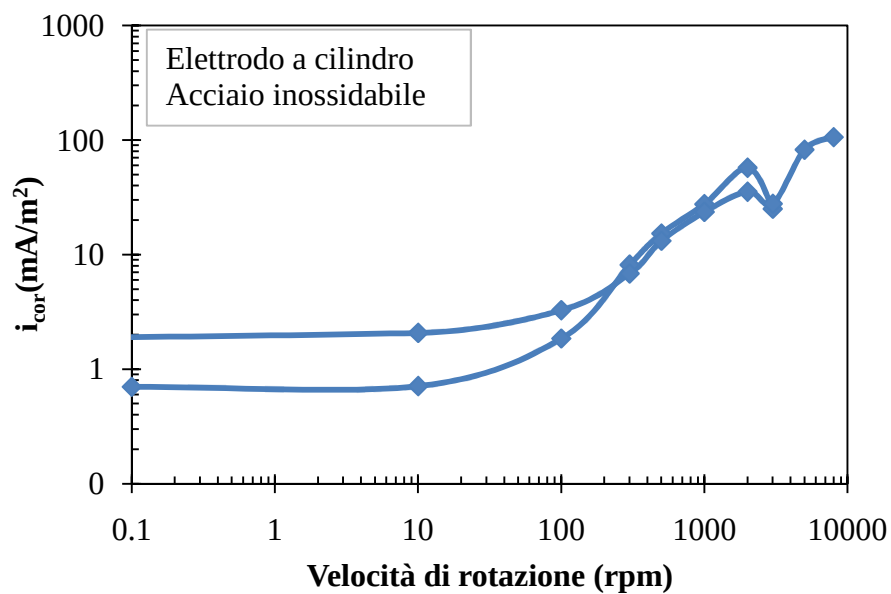


Figura 104: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente di corrosione rilevata su elettrodo cilindrico di acciaio inossidabile (AISI 316L)

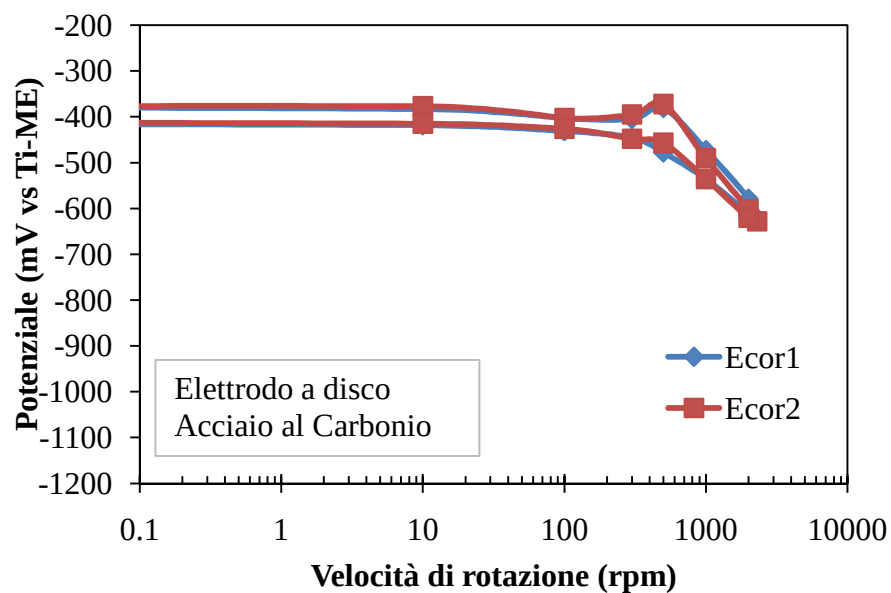


Figura 105: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio al carbonio (S235JR)

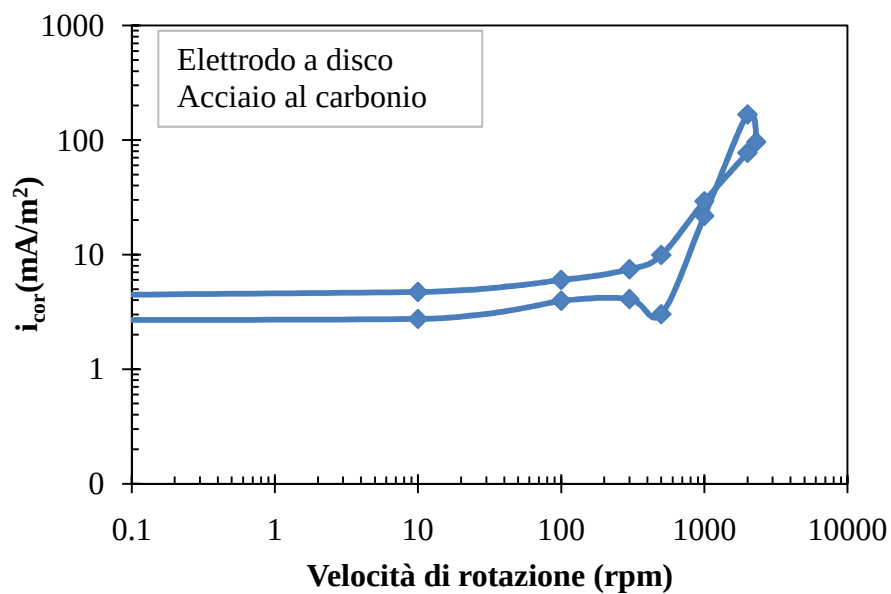


Figura 106: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente di corrosione rilevata su elettrodo a disco di acciaio al carbonio (S235JR)

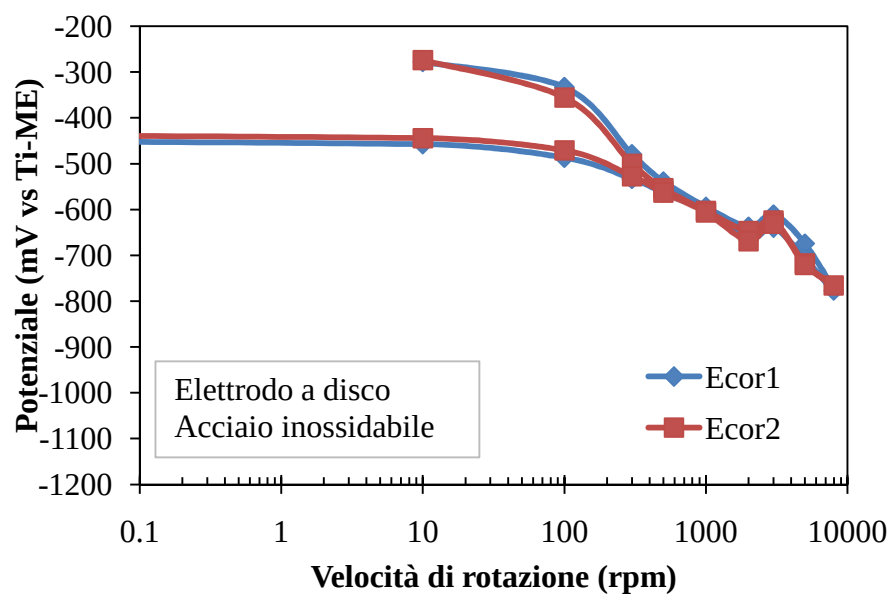


Figura 107: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio inossidabile (AISI 316L)

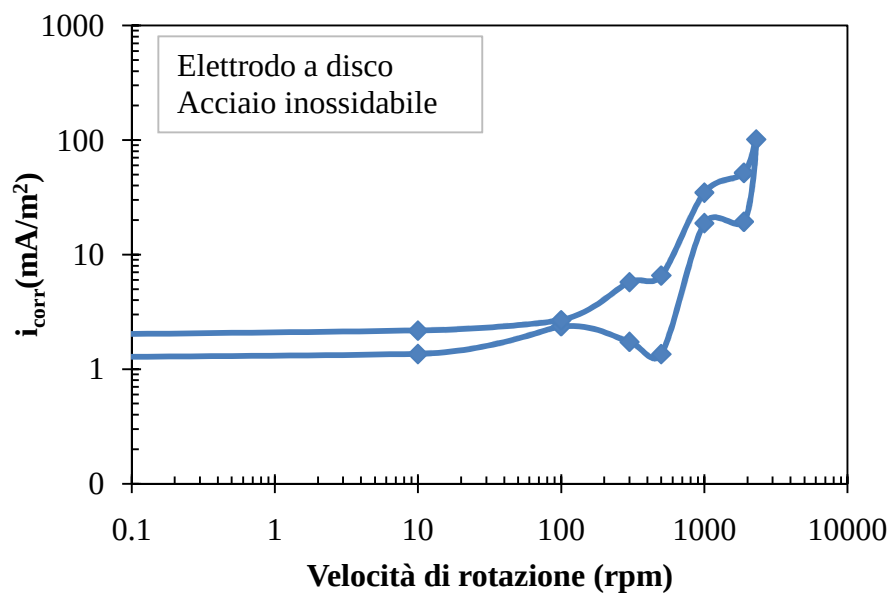


Figura 108: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente di corrosione rilevata su elettrodo a disco di acciaio inossidabile (AISI 316L)

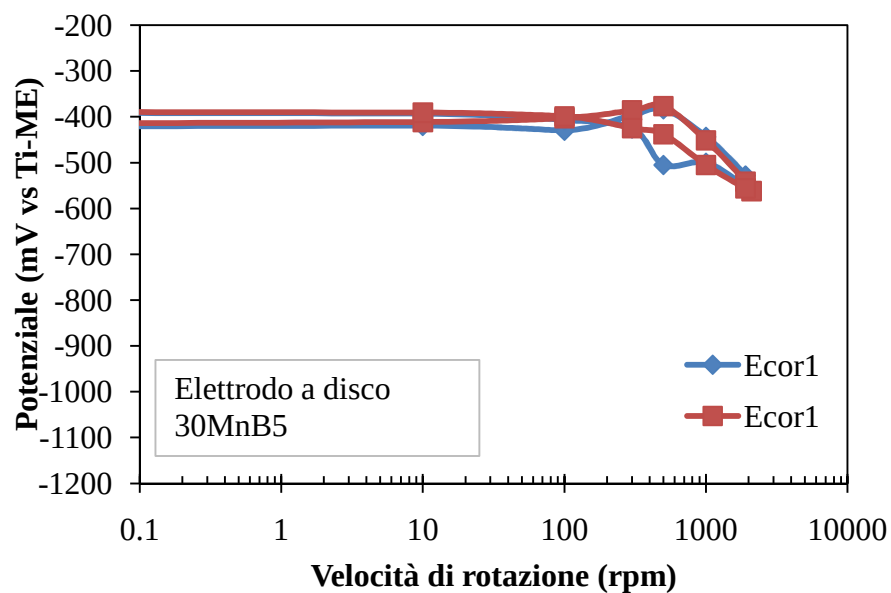


Figura 109: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio 30MnB5

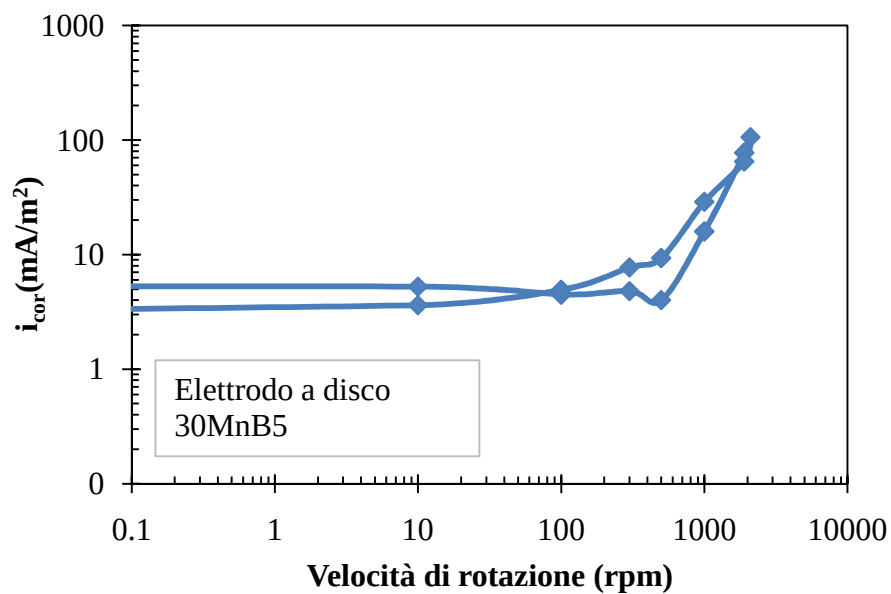


Figura 110: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente di corrosione rilevata su elettrodo a disco di acciaio 30MnB5

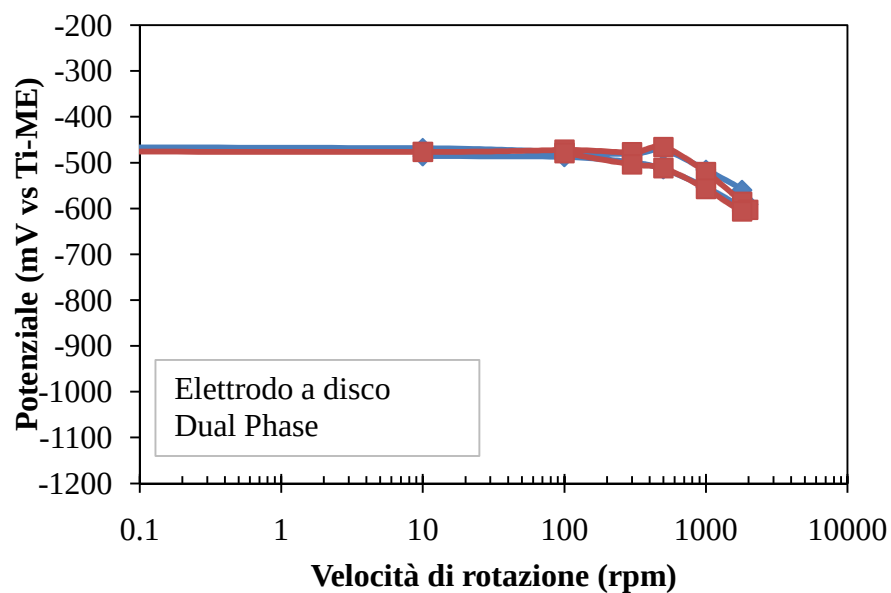


Figura 111: Effetto della velocità di rotazione sul potenziale di corrosione libera rilevato su elettrodo a disco di acciaio Dual Phase

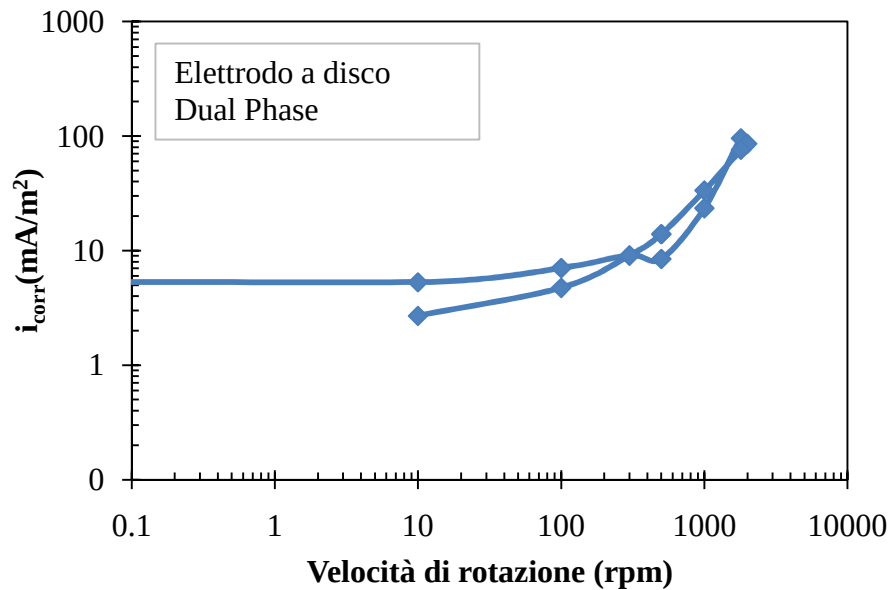


Figura 112: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente di corrosione rilevata su elettrodo a disco di acciaio Dual Phase

La corrente di corrosione, al termine della prova, si attesta su valori leggermente maggiori rispetto a quelli iniziali, sia per l'acciaio al carbonio (S235JR) che per l'acciaio inossidabile.

Per quanto riguarda le prove su elettrodo con geometria a disco, è possibile confermare la tendenza già osservata nel caso degli elettrodi cilindrici sia in termini di potenziale che di corrente di corrosione. In questo caso, incrementando la velocità da 0 a 3000 rpm, la densità di corrente di corrosione aumenta raggiungendo il valore massimo di 100 mA/m^2 per tutti i materiali considerati, alla massima velocità. Non si riscontrano particolari differenze in termini di corrente di corrosione misurata tra i diversi materiali considerati.

Gli effetti di alterazione fluidodinamica del sistema non sono stati evidenti nel caso degli elettrodi a disco, probabilmente a causa della velocità di rotazione massima raggiungibile considerando questa geometria (3000 rpm circa).

5.2.3 Prove di polarizzazione potenziostatica al variare della velocità di rotazione

Sono state condotte prove di polarizzazione potenziostatica al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo tra 0 e 9000 rpm, polarizzando il campione sia a potenziali catodici che anodici. Il provino è stato polarizzato ad un valore costante di potenziale e si è misurata la corrente erogata dal potenziostato in funzione del tempo. Sono state condotte prove polarizzando il campione sia in senso anodico che catodico. Nello specifico sono state condotte prove di polarizzazione catodica su elettrodi cilindrici considerando potenziali di -0.8V e -1.1V vs Ti-ME nel caso dell'acciaio al carbonio e di -0.9 e -1.0V Ti-ME nel caso dell'acciaio inossidabile.

Sono state condotte prove di polarizzazione anodica a 0 V vs Ti-ME su acciaio al carbonio. Su acciaio inossidabile sono state effettuate prove di polarizzazione anodica a -0.2V e 0V vs Ti-ME su elettrodo fermo e rotante a 4000 rpm.

I risultati delle prove di polarizzazione potenziostatica catodica eseguiti su cilindri di acciaio al carbonio ed inossidabile sono riportati rispettivamente in Figura 113, Figura 114. In Figura 115 sono riassunti i risultati delle prove potenziostatiche anodiche eseguite su acciaio al carbonio.

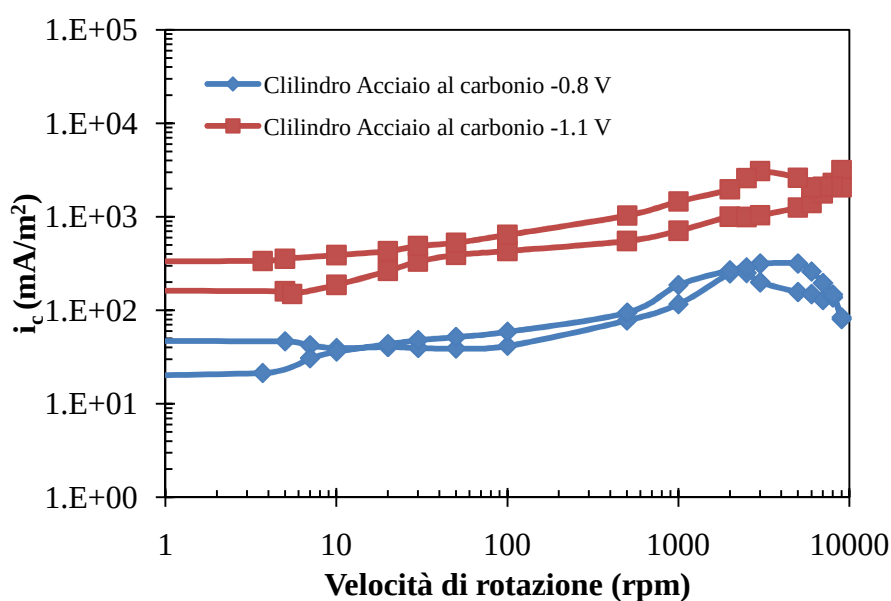


Figura 113: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente catodica rilevata su elettrodo cilindrico di acciaio al carbonio (S235JR)

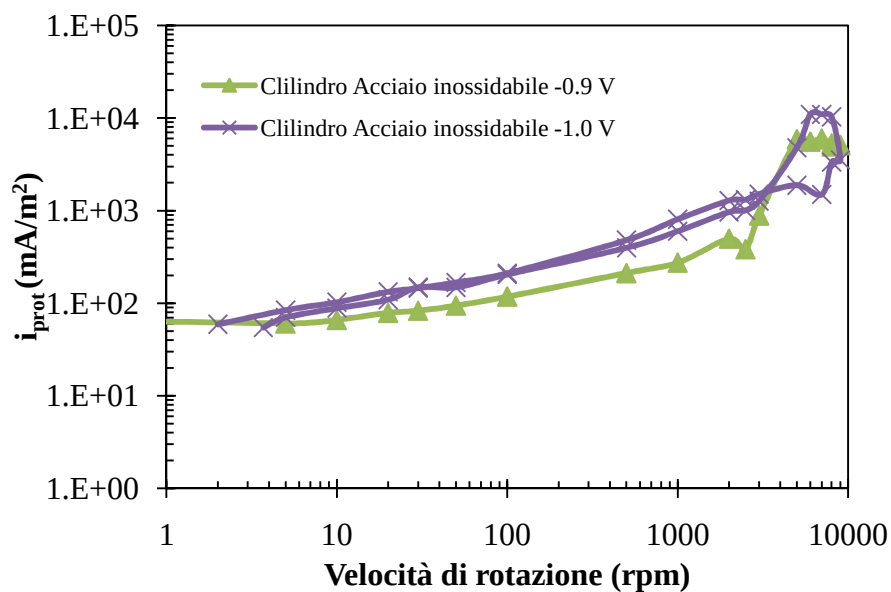


Figura 114: Effetto della velocità di rotazione sulla corrente catodica rilevata su elettrodo cilindrico di acciaio inossidabile

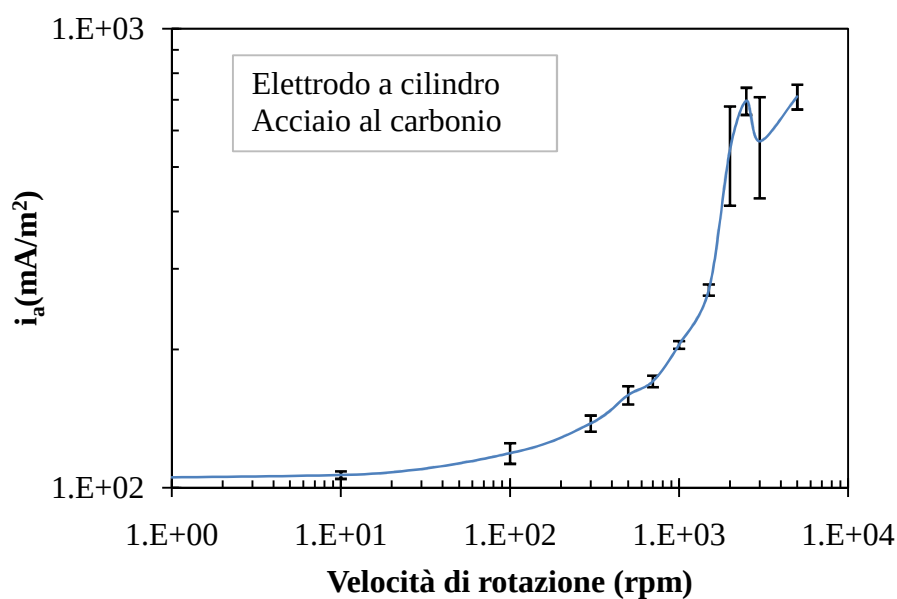


Figura 115: Prova di polarizzazione potenziostatica anodica (0 mV vs Ti-ME)

Sono state condotte prove di polarizzazione potenziostatica su acciaio inossidabile per evidenziare la cinetica di passivazione del materiale per lunghi tempi di esposizione. I risultati delle prove sono riassunti in Figura 116.

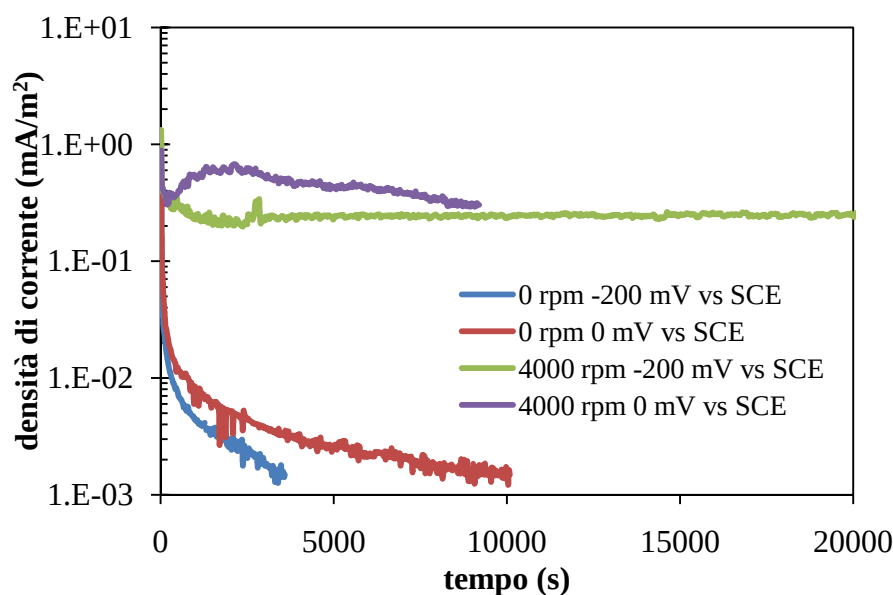


Figura 116: Curve potenziostatiche in funzione del tempo.

È possibile osservare come, nel caso di elettrodo fermo, l'acciaio inossidabile presenti una cinetica di passivazione maggiore quando polarizzato a -200 mV vs SCE rispetto a quando viene polarizzato a 0 mV vs SCE. Alla velocità di rotazione di 4000 rpm, si osserva come si raggiunga in tempi brevi una condizione stazionaria in termini di densità di corrente, caratterizzata da un valore di circa due ordini di grandezza maggiore di quello riscontrato su elettrodo stazionario. La densità di corrente si mantiene a valori costanti per lunghi tempi di esposizione.

5.2.4 Prove di polarizzazione potenziodinamica a velocità di rotazione costante

Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state eseguite su provini cilindrici in acciaio inossidabile ed acciaio al carbonio (S235JR). Le prove di polarizzazione potenziodinamica sono state tracciate sia in direzione anodica che catodica, per valori di velocità compresi tra 0 e 9000 rpm.

I risultati delle prove potenziodinamiche eseguite sull'acciaio inossidabile a velocità di rotazione costante pari a 0, 10, 100 e 1000 rpm, facendo variare il potenziale tra -0.2V in direzione catodica e +0.2V in direzione anodica rispetto al potenziale di corrosione libera sono descritte dalla Figura 117 alla Figura 124.

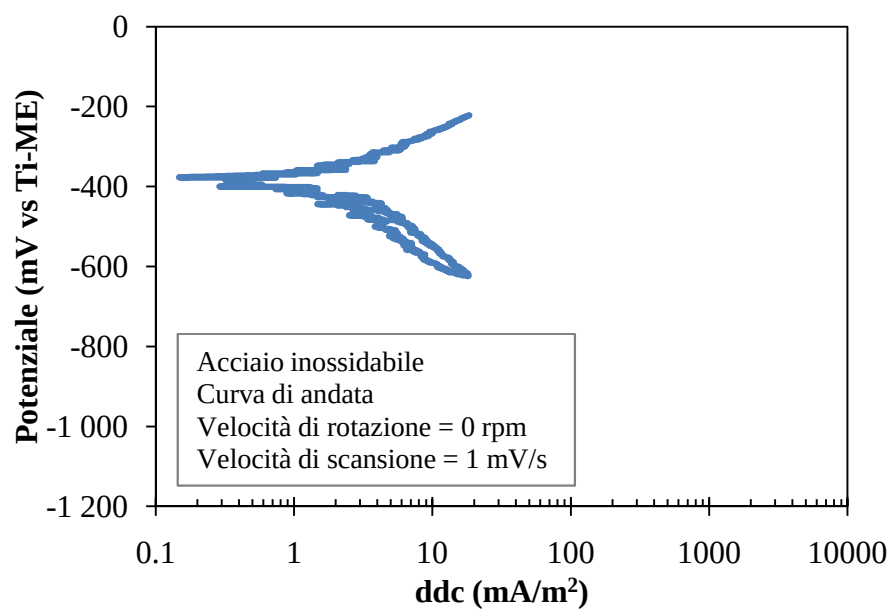


Figura 117: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 0 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

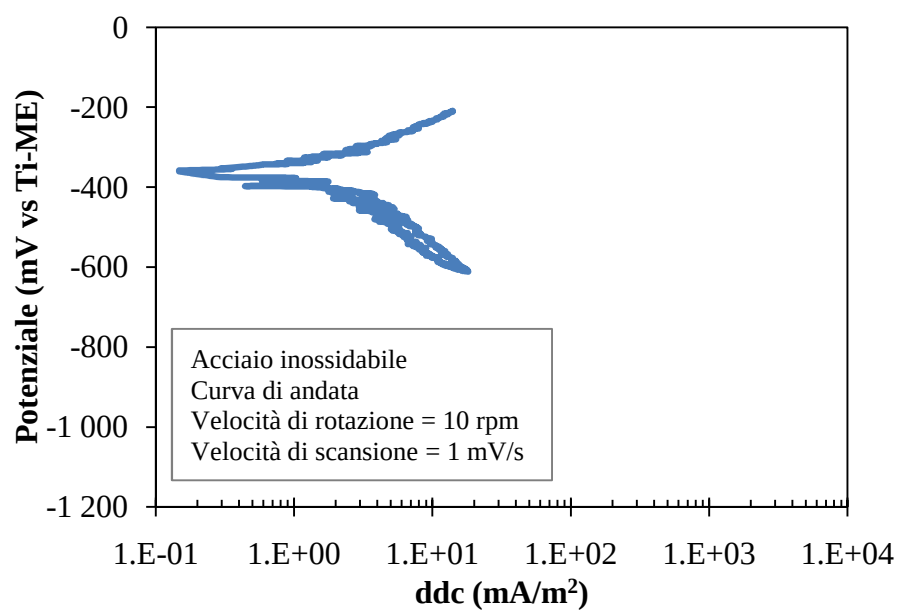


Figura 118: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 10 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

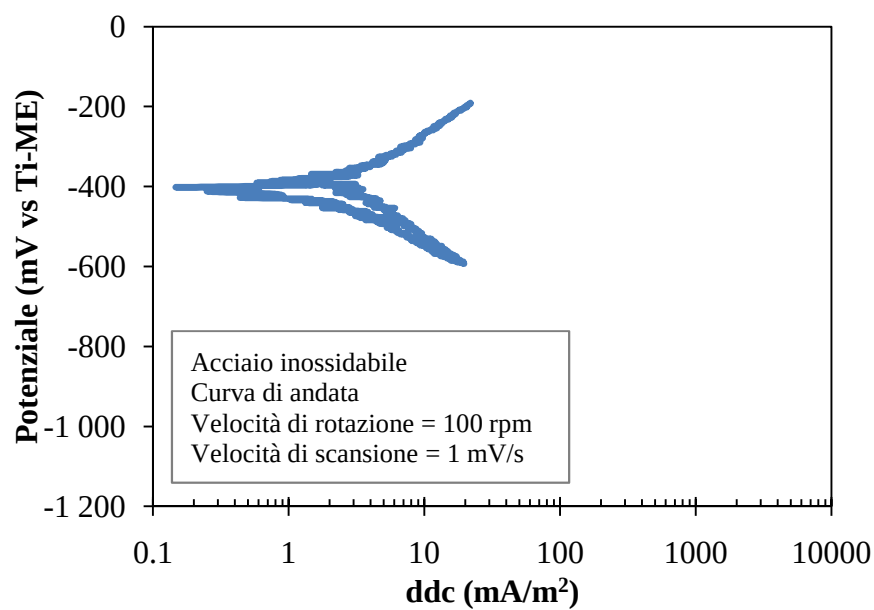


Figura 119: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 100 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

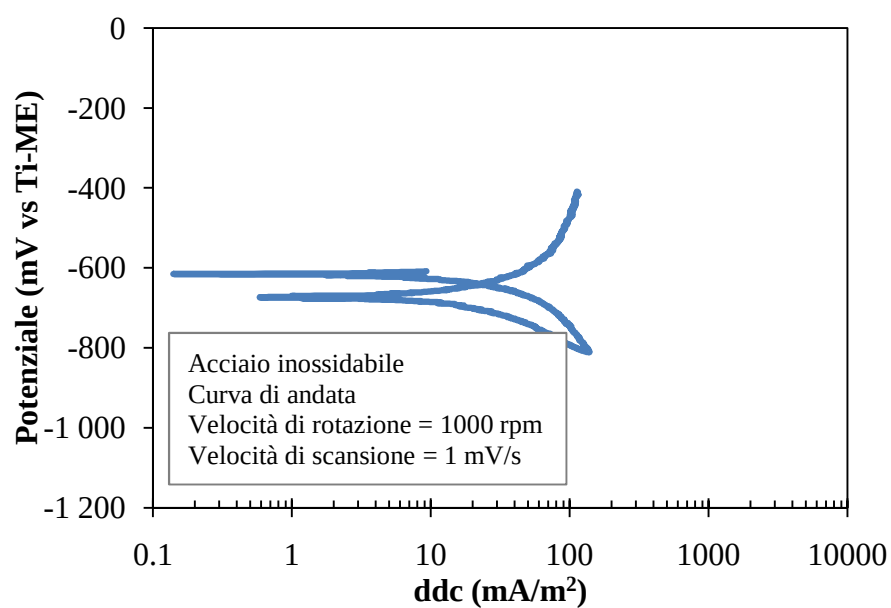


Figura 120: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 1000 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

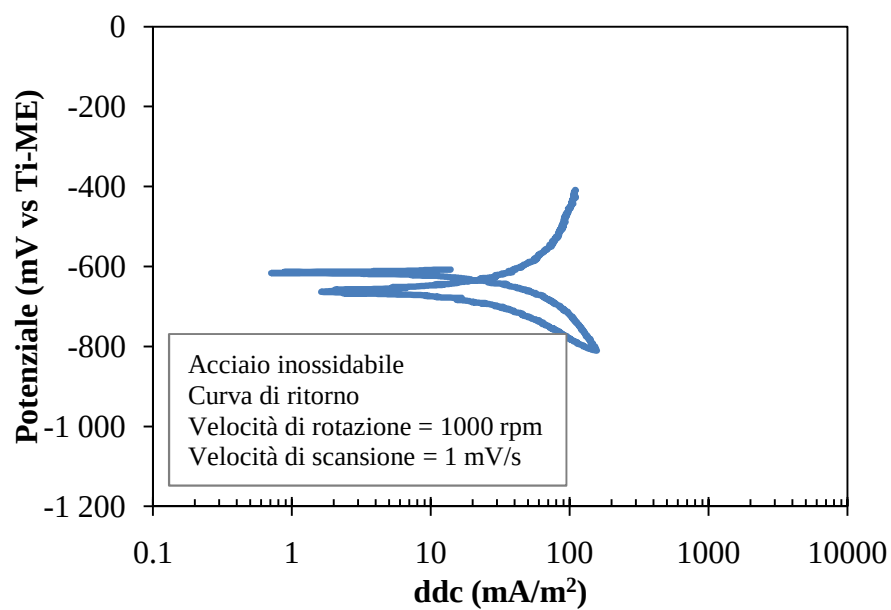


Figura 121: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 1000 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

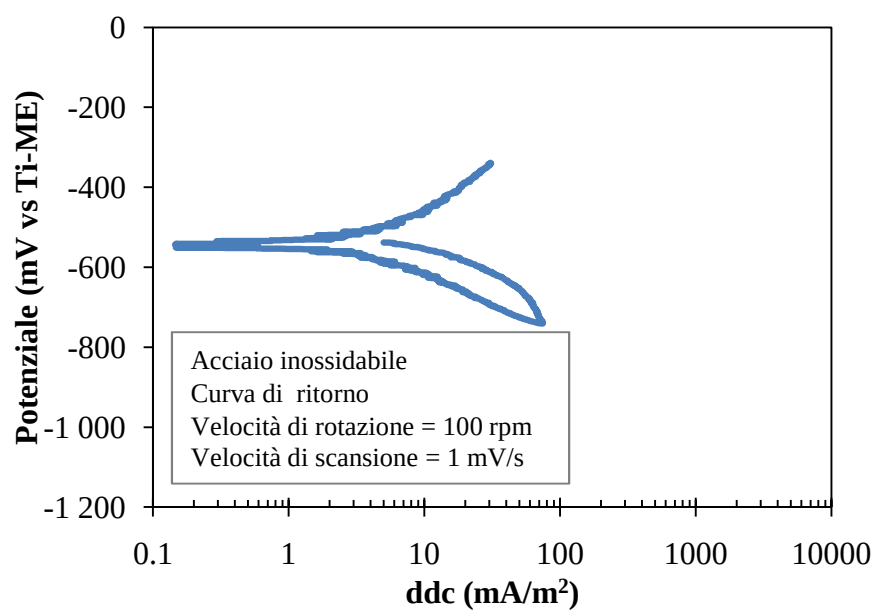


Figura 122: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 100 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

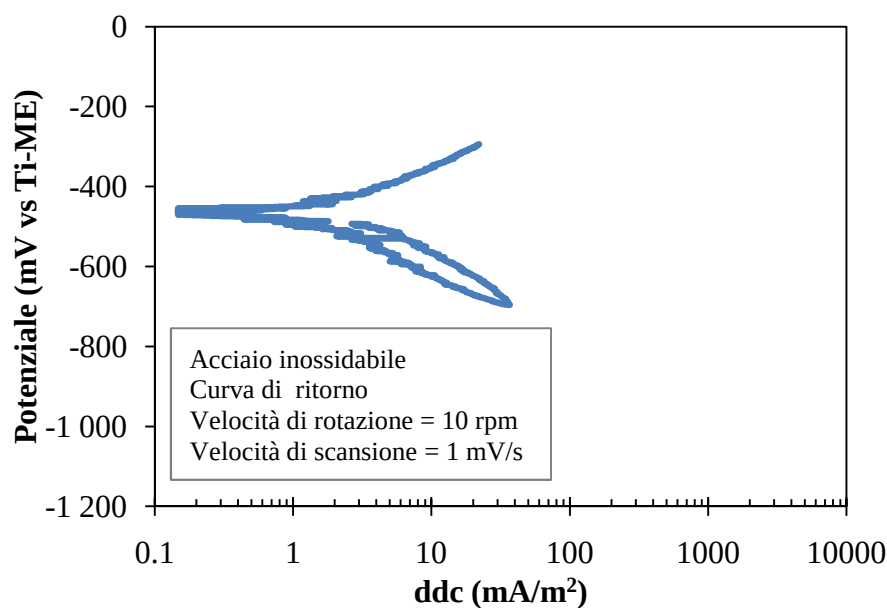


Figura 123: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 10 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

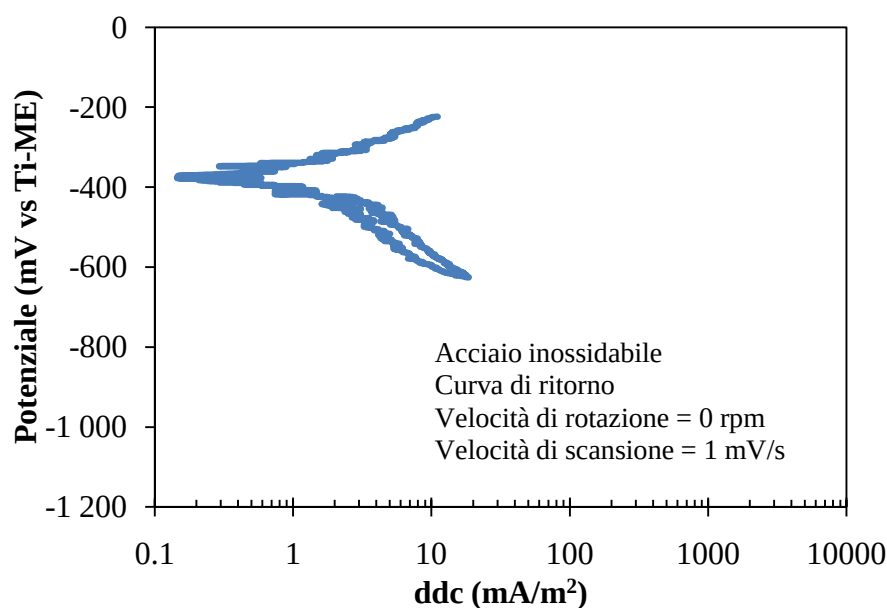


Figura 124: Prova di polarizzazione potenziodinamica alla velocità di rotazione di 0 rpm (acciaio inossidabile, AISI 316L)

A velocità pari a 1000 rpm è possibile osservare come il potenziale di libera corrosione scende da -400 a -600 mV vs Ti-ME, ad indicare un'alterazione della condizione superficiale del materiale, confermando quanto già evidenziato durante le prove di monitoraggio condotte. Nella fase di riduzione della velocità di rotazione si osserva un ritorno del potenziale di corrosione ai valori rilevati inizialmente, su elettrodo nuovo e la velocità di corrosione si attesta ai valori iniziali. La pendenza dei tratti anodico e catodico delle curve di polarizzazione si mantiene

costante durante tutte le prove effettuate, eccetto per le curve a 1000 rpm, dove si evidenzia una pendenza maggiore del tratto anodico.

Il grafico di Figura 125 riporta la caratteristica catodica ottenuta su campione cilindrico in acciaio inossidabile ad una velocità di scansione di 1 mV/s. Applicando una polarizzazione dal potenziale di corrosione fino ad un potenziale di -1.1 V rispetto all'elettrodo di riferimento Ti-ME.

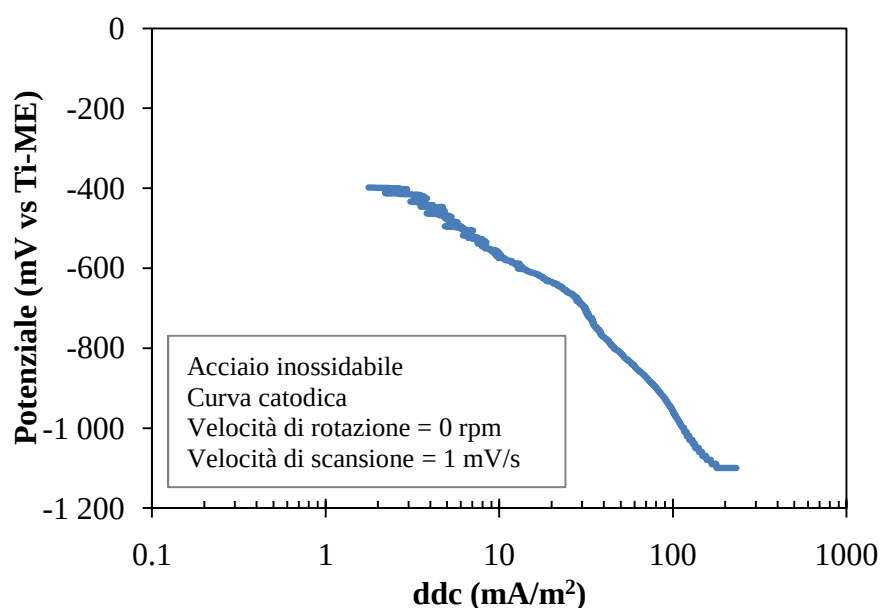


Figura 125: Prova di polarizzazione potenziodinamica eseguita alla velocità di rotazione dell'elettrodo di 0 rpm (acciaio inossidabile AISI 316L)

La curva catodica tracciata mostra una pendenza di circa 180 mV/decade tra il potenziale di corrosione libera fino al potenziale di -800 mV vs Ti-ME e non presenta il tratto verticale caratteristico dei fenomeni di trasporto dell'ossigeno.

Le curve in Figura 126 rappresentano le caratteristiche anodiche ottenute sui provini cilindrici in acciaio al carbonio (S235JR), considerando diverse velocità di rotazione.

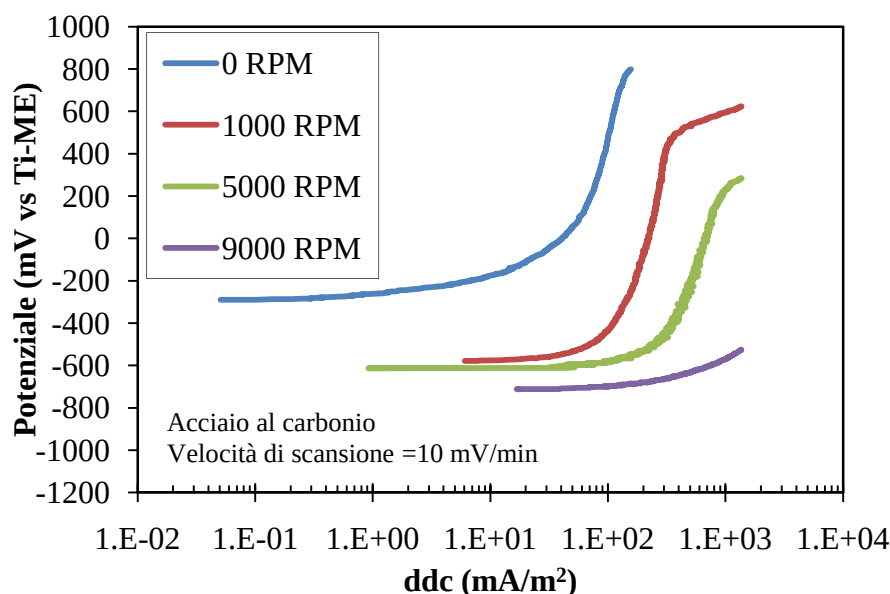


Figura 126: Prova di polarizzazione potenziodinamica anodica eseguita alla velocità di rotazione dell'elettrodo (acciaio al carbonio (S235JR)) di 0 rpm

Le curve presentano tutte un tratto verticale più meno esteso ad indicare uno stato di passività, caratterizzato da correnti di corrosione comunque elevate. All'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo si osserva uno spostamento del tratto di passività verso densità di corrente sempre più elevate. Per velocità di rotazione pari a 9000 rpm, le correnti di corrosione registrate crescono ulteriormente e non si osserva più un tratto di passività netto. A questa velocità di rotazione la superficie è da considerarsi praticamente priva di film di passività.

Le curve rappresentate in Figura 127 riportano le caratteristiche anodiche ottenute sui provini cilindrici in acciaio inossidabile (AISI 316L), considerando diverse velocità di rotazione.

Le curve anodiche ottenute su acciaio inossidabile (AISI 316L) presentano tutte un tratto verticale ad indicare il mantenimento di condizioni di passività anche per la maggiore velocità di rotazione. Le correnti di corrosione misurate nei tratti rettilinei si attestano a valori molto alti. All'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo si osserva uno spostamento del tratto di passività verso densità di corrente progressivamente più elevate. È possibile osservare una diminuzione del potenziale di corrosione libera all'aumentare della velocità di rotazione.

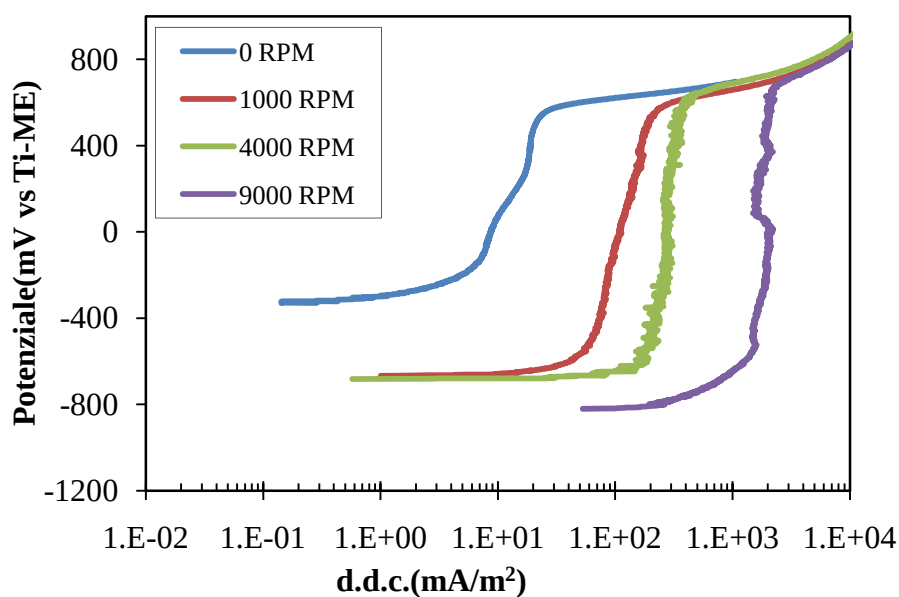


Figura 127: Curva di polarizzazione anodica su acciaio inossidabile austenitico a 0 rpm (velocità di scansione pari a 10 mV/min)

5.3 I meccanismi di danneggiamento

Nei paragrafi seguenti sono discussi i risultati sperimentali in relazione ai diversi aspetti e meccanismi che determinano il danneggiamento dell'acciaio.

5.3.1 Velocità critica

Il danneggiamento della superficie del metallo aumenta con la velocità relativa metallo/malta. Da una condizione di velocità di corrosione trascurabile dell'acciaio passivo a contatto con malta ferma, la velocità di assottigliamento cresce per assumere valori decisamente superiori quando viene superato un valore critico di velocità di rotazione (Figura 128 e Figura 129).

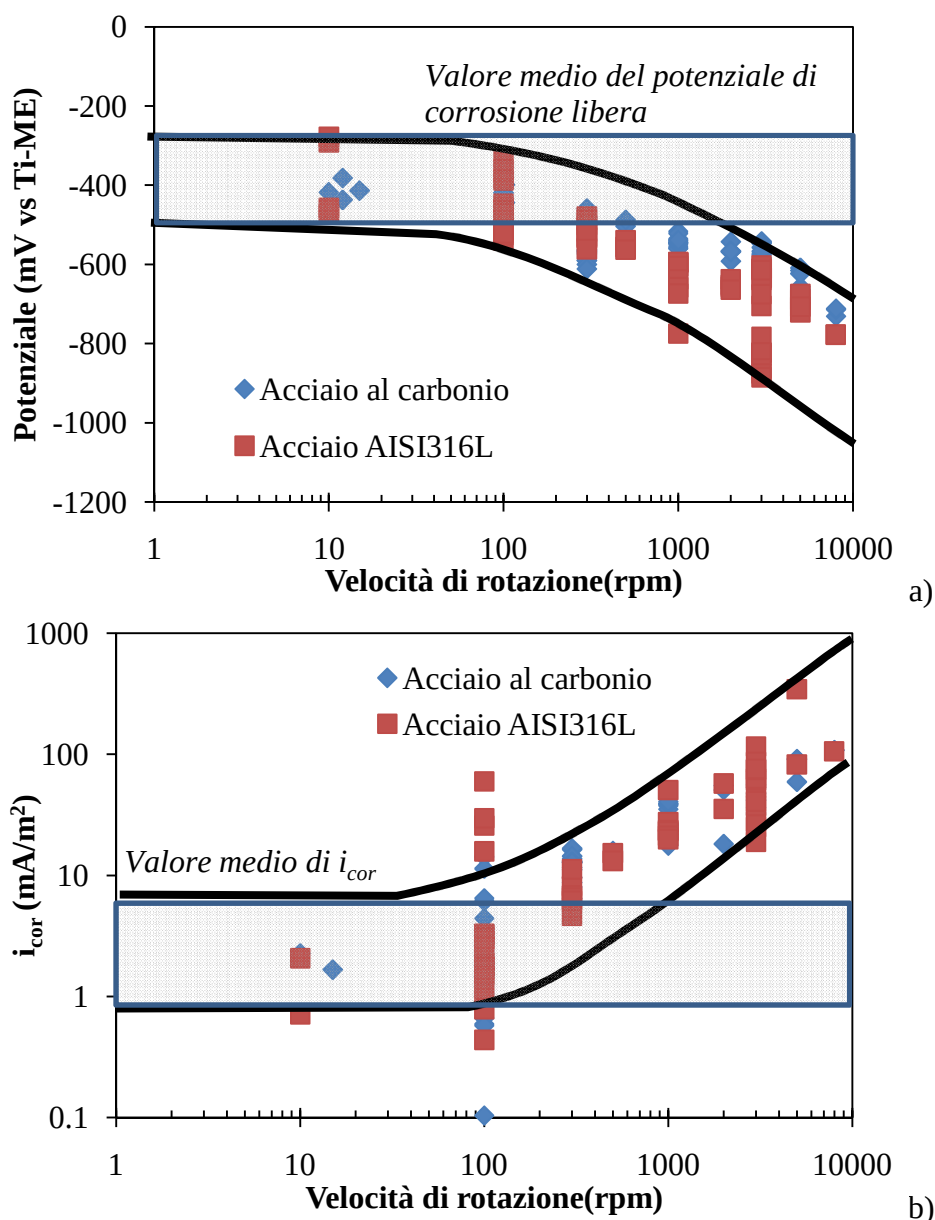


Figura 128: Risultati del monitoraggio del potenziale a) e della resistenza di polarizzazione b) su elettrodi cilindrici in funzione della velocità di rotazione

Per modeste velocità di rotazione, tipicamente comprese tra 0 e 10 rpm, l'azione meccanica è insufficiente a danneggiare la superficie del materiale. Il metallo rimane pertanto nelle condizioni di passività caratterizzate da un potenziale elevato e una velocità di corrosione molto bassa. In queste condizioni la velocità di danneggiamento è determinata dalla sola velocità di corrosione.

A 100 rpm, il valore del potenziale si abbassa rispetto al potenziale di corrosione libera registrato ad elettrodo fermo ed assume potenziali sempre più negativi all'aumentare della velocità di

rotazione dell'elettrodo. Al diminuire del potenziale di corrosione, si osserva un aumento della corrente di corrosione per velocità di rotazione da 100 rpm a 9000 rpm. Per velocità di rotazione molto elevate, infatti, il danneggiamento puramente meccanico diviene predominante e produce una velocità di assottigliamento di gran lunga superiore alla velocità del processo elettrochimico di corrosione. Il continuo danneggiamento della superficie, dovuto all'impatto di un grande numero di particelle con energia cinetica sufficiente per asportare meccanicamente lo strato superficiale del metallo, provoca lesioni nel film che si deve ricreare continuamente. La velocità con cui il film si ricrea diventa determinante per la determinazione della velocità di corrosione. In questa situazione, la cinetica di ripassivazione del metallo condiziona la velocità di corrosione. Lo espone all'azione di corrosione. Le condizioni di corrosione si modificano e, rispetto alla precedente condizione di materiale passivo, assumono valori più negativi di potenziale ed alte velocità di corrosione.

I risultati ottenuti su elettrodo rotante con geometria a disco, mostrano velocità critiche per l'erosione maggiori rispetto a quelle rilevate per gli elettrodi cilindrici (Figura 139).

I valori di potenziale e della corrente di corrosione diventano sensibilmente diversi da quelli in condizioni stazionarie solo per velocità di rotazione maggiori di 300 rpm. Questa evidenza suggerisce che le condizioni di prova cui il provino a disco è sottoposto sono sicuramente meno severe rispetto a quelle cui sono sottoposti i provini a cilindro. D'altra parte, le due geometrie di elettrodo presentano diversi comportamenti in termini fluidodinamici e di trasporto di massa(100)-(103).

Gli elettrodi a disco sono solitamente impiegati per lo studio dei fenomeni di trasporto di massa in condizioni di flusso laminare. Al centro dell'elettrodo, infatti, il flusso è praticamente perpendicolare alla superficie e devia progressivamente fino a diventare tangenziale alla periferia del disco. La zona centrale, è quindi caratterizzata da una condizione di stagnazione del flusso, e solo le particelle che hanno un'energia cinetica sufficiente (tipicamente quelle di massa maggiore), riescono ad urtare la superficie per inerzia. Di conseguenza, il danneggiamento complessivo risulta limitato a quelle zone periferiche in cui la velocità di rotazione eccede quella critica per l'erosione.

Gli elettrodi cilindrici, di contro, presentano una velocità periferica costante su tutta la superficie esposta, esposta alla massima velocità tangenziale.

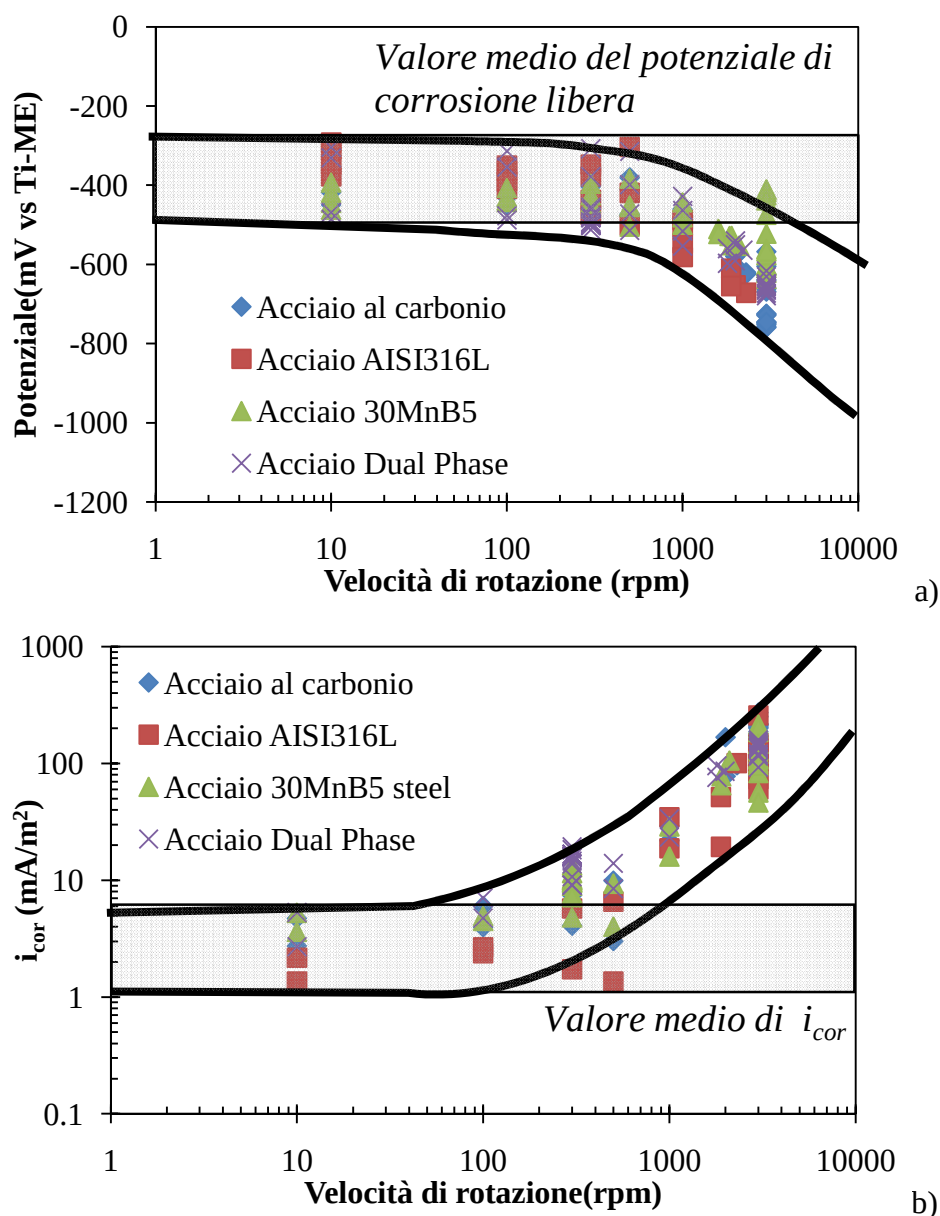


Figura 129: Risultati del monitoraggio del potenziale a) e della resistenza di polarizzazione b) su elettrodi a disco in funzione della velocità di rotazione

Essendo le condizioni di esposizione della superficie degli elettrodi cilindrici più severe, è possibile affermare che la misura elettrochimica del potenziale e della corrente di corrosione mediante la tecnica della resistenza di polarizzazione è efficace per la determinazione del danno da erosione.

5.3.2 Contributi della corrosione e dell'erosione

Il danneggiamento complessivo determinato dall'urto delle particelle sulla superficie metallica è stato determinato mediante misure di perdita di peso (Figura 130) e la componente di danneggiamento legata alla dissoluzione anodica del metallo è stata valutata mediante la misura della resistenza di polarizzazione (Figura 131). I dati sono espressi in termini di velocità di assottigliamento.

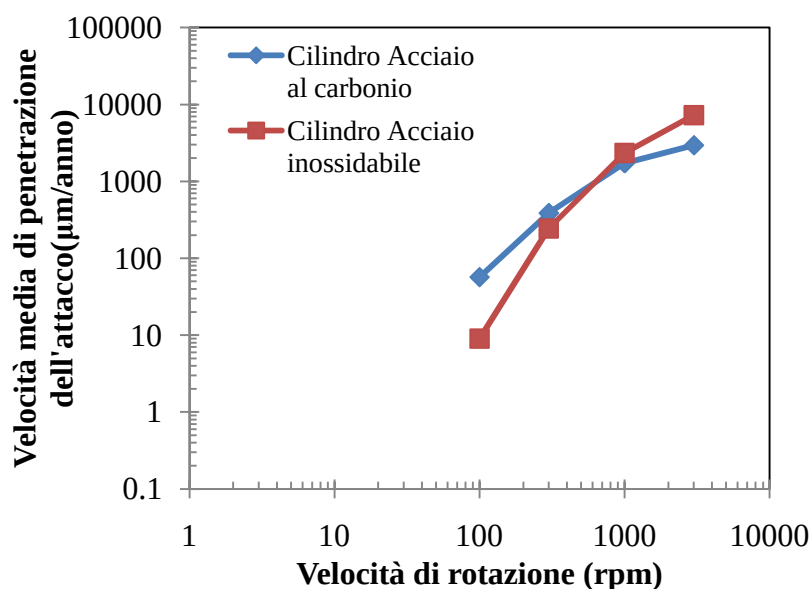


Figura 130: Perdita di peso rilevata su campioni cilindrici di acciaio al carbonio e AISI 316L al potenziale di corrosione libera

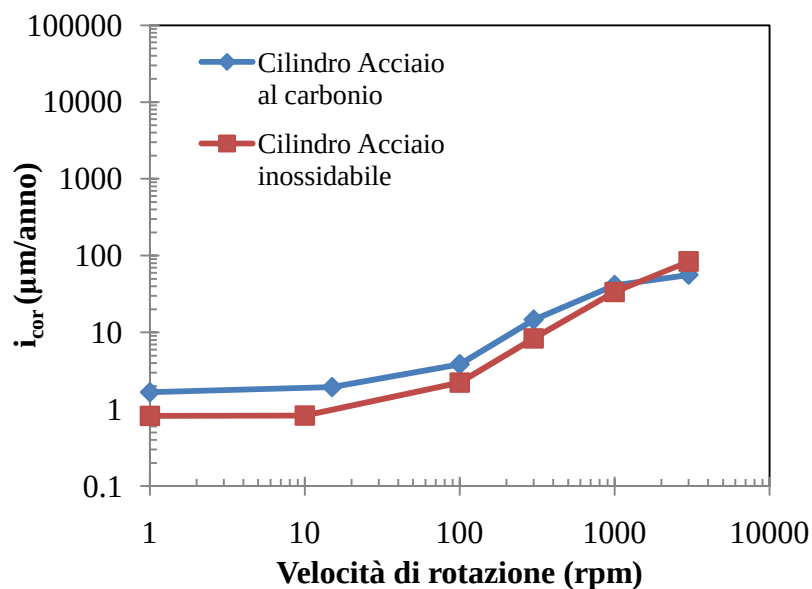


Figura 131: Velocità di corrosione stimata dalle prove di polarizzazione lineare su provini a geometria cilindrica di acciaio al carbonio e AISI 316L in funzione della velocità di rotazione

La velocità di danneggiamento raggiunge valori estremamente elevati a velocità di rotazione elevate. Lo sforzo di taglio generato da un fluido non-newtoniano alla Bingham sulla superficie del metallo è sicuramente più elevato rispetto a quello determinato da un fluido a comportamento newtoniano. Inoltre, le condizioni di flusso della malta, generano una situazione di superamento della soglia di scorrimento del conglomerato in una porzione localizzata di fluido in prossimità dell'elettrodo, aumentando la concentrazione dello sforzo di taglio sulla parete e, di conseguenza, aggravando le condizioni di danneggiamento. Solo parzialmente, questo effetto può essere ridotto dall'effetto di lubrificazione dell'acqua richiamata sulla superficie dell'elettrodo in rotazione(104). È possibile osservare come la componente di danneggiamento legata alla corrosione sia sensibilmente inferiore al danneggiamento complessivamente prodotto sul materiale, specialmente all'aumentare della velocità di rotazione al di sopra dei 100 rpm, come appare evidente dal confronto tra la Figura 130 e la Figura 131. In sostanza, la velocità di corrosione risulta essere di un ordine di grandezza inferiore alla velocità di danneggiamento per velocità di rotazione dell'elettrodo inferiori a 1000 rpm, mentre per velocità prossime ai 3000 rpm di poco meno due ordini di grandezza. Alle velocità di rotazione più basse, il contributo di corrosione tende a coincidere con il danneggiamento totale. La velocità di corrosione tende ad un valore di passività in malta ferma, mentre il contributo meccanico si annulla.

A basse velocità di rotazione, non è stato possibile effettuare misure di perdita di peso, in quanto sarebbero state necessari tempi di prova decisamente lunghi e, in pratica, non attuabili a causa dei fenomeni di presa ed indurimento del conglomerato. Tuttavia, le misure di resistenza di polarizzazione condotte tra 0 e 15 rpm, indicano che la variazione di velocità di corrosione è trascurabile. A queste velocità l'azione meccanica è quindi così ridotta da non danneggiare in modo apprezzabile il film di passività, tanto che la velocità di corrosione rimane costante. Il contributo meccanico di erosione, quindi, si annulla.

Il diagramma in Figura 132 descrive il rapporto tra la velocità di corrosione (v_{cor}) e la velocità di danneggiamento complessiva(v_{tot}) in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo. La velocità totale non è nient'altro che la somma tra la componente di danneggiamento legata all'azione meccanica (v_{mech}) di erosione e del danneggiamento per corrosione.

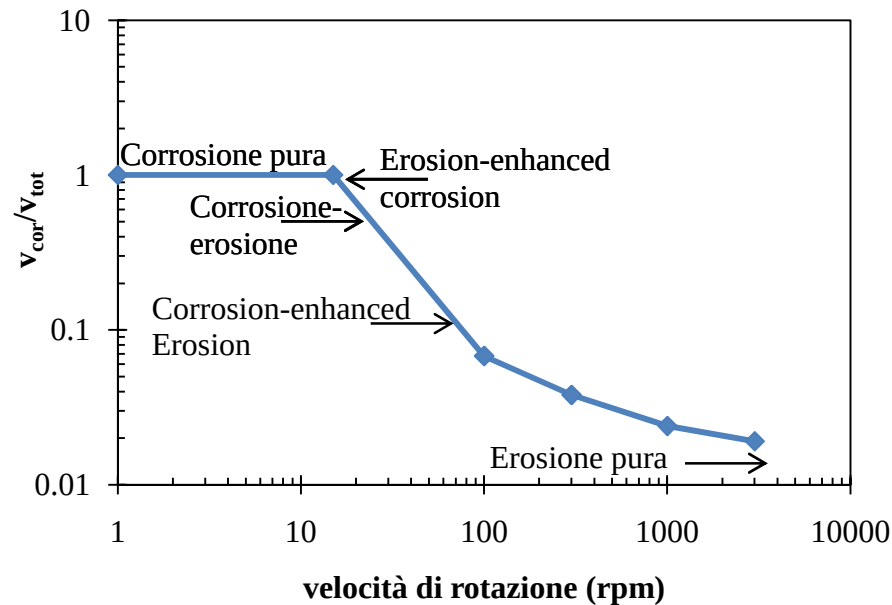


Figura 132: Contributo della corrosione sul danneggiamento complessivo al variare della velocità di rotazione

Per basse velocità di rotazione, tipicamente comprese tra 10 e 100 rpm, i fenomeni di danneggiamento sono determinati solamente dall'azione della corrosione. All'aumentare della velocità, al di sopra di 10 rpm, si passa rapidamente da una condizione di aumento della velocità di corrosione a causa dell'azione meccanica di erosione, per valori di K_c/K_E prossimi a 0.9, ad una condizione in cui è massima la sinergia tra i due processi (K_c/K_E prossimo a 0.5) a situazioni in cui è prevalente la componente meccanica di erosione (*Corrosion-Enhanced Erosion*), tipicamente quando l'entità della stessa è circa dieci volte minore. Per velocità superiori a 100 rpm, la componente di danneggiamento legata alla corrosione è sostanzialmente di due ordini di grandezza inferiore. Per valori di velocità di rotazione superiori a 3000 rpm si approssima ad una condizione estrema di pratica erosione pura.

La componente di danneggiamento legata alla sola corrosione può evidenziarsi soltanto nel caso in cui il materiale rimanga in condizioni superficiali inalterate. Non appena la velocità di rotazione è sufficiente, il film ed il metallo vengono danneggiati dagli urti delle particelle. Il fenomeno di danneggiamento può limitarsi al solo film, quindi si ottiene un'asportazione dello stesso, oppure può estendersi al materiale. Qualora il danno si limiti all'asportazione del solo film superficiale, il materiale tenderà a riformarlo spontaneamente. All'aumentare della velocità, oltre al film, viene asportata o danneggiata una porzione sempre più consistente di materiale e di film superficiale. Nonostante ciò, l'effetto del danneggiamento del film è molto meno marcato incrementando la velocità, rispetto all'effetto di asportazione di materiale, che diventa

progressivamente sempre più importante. Per velocità molto elevate, la distruzione del film diventa marginale rispetto ai fenomeni di asportazione meccanica dovuti all'urto delle particelle.

5.3.3 Effetto della protezione catodica sulla corrosione-erosione

Le prove effettuate in protezione catodica al potenziale di -1000 mV vs Ti-ME, confermano che la componente meccanica è prevalente alle velocità di 300 e 3000 rpm. La protezione catodica a -1000 mV vs Ti-ME annulla l'azione della corrosione poiché polarizza il metallo ad un potenziale di immunità o quasi-immunità; non altera, invece, l'azione meccanica.

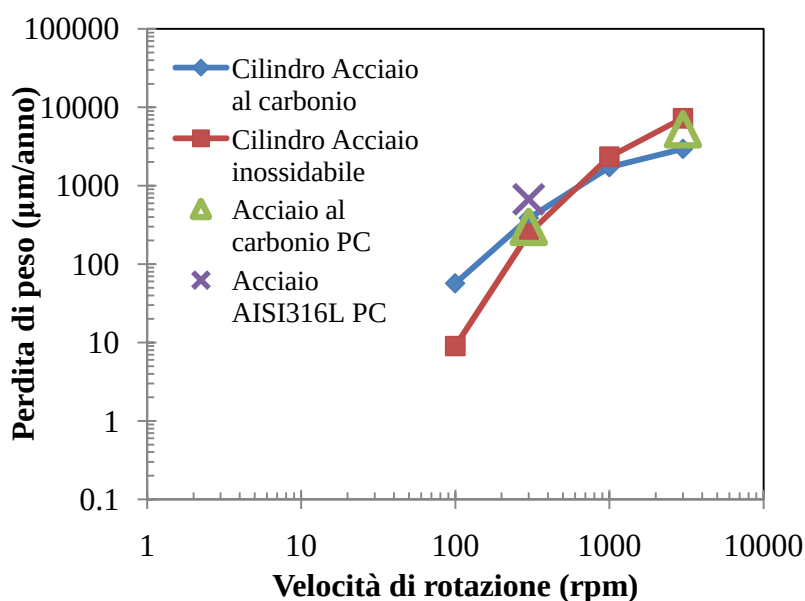


Figura 133: Perdita di peso rilevata su campioni cilindrici di acciaio al carbonio e AISI 316L al potenziale di corrosione libera in confronto con prove in protezione catodica a -1V vs Ti-ME

I risultati delle prove condotte in queste condizioni evidenziano una velocità di danneggiamento in pratica coincidente con quella delle prove di perdita di peso in condizioni di corrosione libera. La protezione catodica, quindi, non produce alcun effetto in termini di riduzione della velocità di danneggiamento, o meglio, produce un effetto trascurabile.

5.3.4 Condizioni di corrosione

La corrosione avviene secondo un meccanismo di tipo elettrochimico di dissoluzione anodica del metallo e di riduzione catodica dell'ossigeno. In ambiente alcalino, l'acciaio si ricopre di un film passivo che lo protegge dalla corrosione. Questo film comincia a formarsi non appena il metallo viene immerso nella soluzione alcalina. In malta di cemento, infatti, l'acciaio mostra un comportamento attivo-passivo. Qualora l'elettrodo venisse messo in rotazione, all'aumentare

della velocità si evidenzerebbero due principali effetti: un effetto di erosione a causa dell'azione meccanica delle particelle sospese nel fluido e un aumento dei fenomeni di trasporto, in primo luogo dell'ossigeno, verso la superficie metallica.

Il trasporto di massa dell'ossigeno aumenta con la velocità di rotazione. Il trasporto convettivo nel fluido in forte agitazione, soprattutto in condizioni di turbolenza, aumenta la densità di corrente limite cioè la massima velocità con cui l'ossigeno può giungere sulla superficie metallica per ridursi.

Nelle prove condotte, il potenziale, dai valori tipici della passività intorno a -200/-300 mV per l'acciaio inossidabile scende a valori inferiori a -800 mV, per velocità di rotazione dell'elettrodo di circa 8000 rpm.

Ai potenziali compresi tra -200 mV e -800 mV, la curva di polarizzazione catodica non mostra una significativa variazione al crescere della velocità di rotazione (Figura 134) ed il processo catodico non è ancora in condizioni di corrente limite. Si può quindi considerare che le variazioni di velocità di corrosione sono necessariamente legate ad una modifica del processo anodico e della condizione di passività dell'acciaio e non sono limitate dal trasporto di massa dell'ossigeno verso la superficie metallica.

Dal punto di vista elettrochimico l'acciaio immerso in una soluzione alcalina, come per esempio la malta di cemento, presenta una caratteristica anodica di un metallo a comportamento attivo-passivo. Questo comportamento è caratterizzato dalla presenza di un tratto verticale della curva di polarizzazione caratterizzato da una bassa densità di corrente, detta appunto corrente di passività.

Più la cinetica è rapida, minore sarà la velocità di corrosione. In aggiunta, considerato l'alto contenuto in solidi della malta, all'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo, l'urto delle particelle produce un maggior numero di incisioni sulla superficie del metallo, che lasciano esposte continuamente nuove superfici attive sulle quali il film di passività tende nuovamente a riformarsi(105).

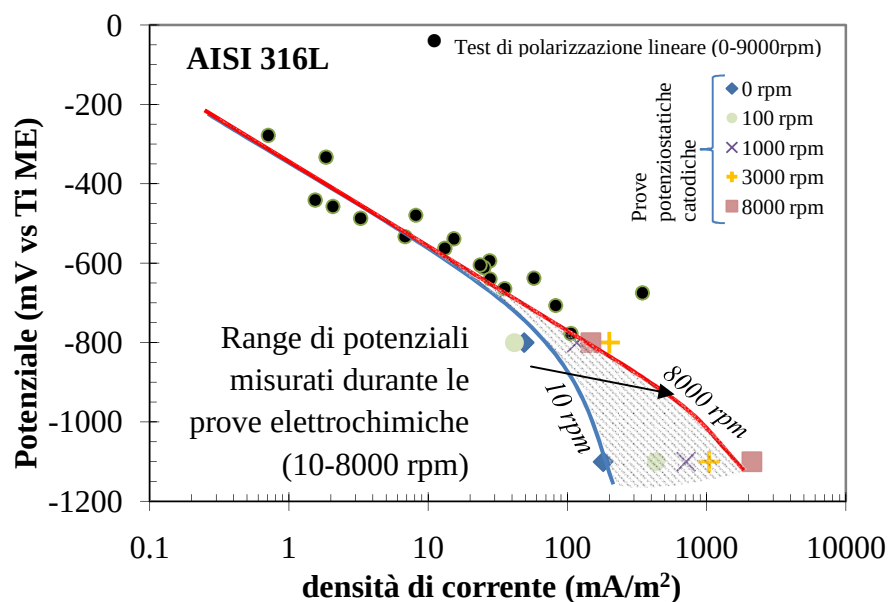


Figura 134: Curve di polarizzazione catodiche condotte su acciaio al carbonio al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo

Nel caso del fluido considerato, l'elevata quantità di solidi (66% in volume), rende molto frequente gli urti e riduce, alle alte velocità, il tempo di ripassivazione tra un urto e l'altro. Questa affermazione trova conforto nei risultati ottenuti durante le prove potenziostatiche (Figura 116).

Ad elettrodo fermo, il film, ricopre progressivamente in modo omogeneo la superficie esposta, stabilizzandosi ed accrescendosi nel tempo. Finché il film non viene asportato dall'azione erosiva delle particelle, la crescita dello strato può avvenire normalmente. Quando la velocità di flusso diventa progressivamente più elevata e gli urti diventano, di conseguenza, sempre più frequenti, il film di passività non riesce a riformarsi completamente, dando così luogo a una condizione media caratterizzata da una più elevata corrente di corrosione costante nel tempo rispetto alle condizioni di assenza di moto relativo tra superficie metallica e fluido. All'aumentare ulteriore della velocità, l'azione meccanica tende così a indurre una completa attivazione della superficie (106).

Questo effetto diventa ancora più evidente se si analizzano le curve di polarizzazione anodica condotte sull'acciaio inossidabile ed al carbonio (Figura 126 e Figura 127)

È possibile osservare come, per velocità di rotazione fino a 5000 rpm, la curva di polarizzazione presenti un tratto rettilineo parallelo all'asse delle ordinate. Questo tratto rettilineo rappresenta la corrente di passività del materiale, che cresce all'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo. Alla velocità di 9000 rpm, il tratto di passività risulta essere praticamente

inesistente: il film protettivo del materiale è completamente distrutto a causa della forte azione di danneggiamento causato dagli urti delle particelle sulla superficie metallica.

Il meccanismo di corrosione può quindi essere esemplificato come in Figura 135

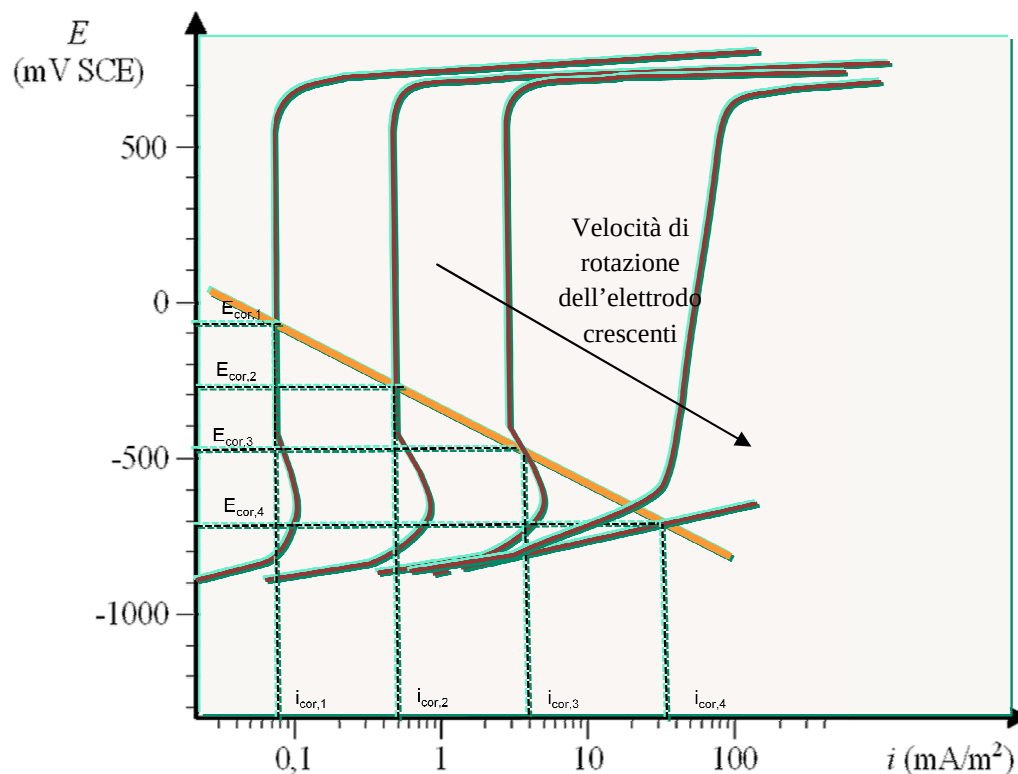


Figura 135: Schema esemplificativo del meccanismo di corrosione

La caratteristica catodica è rappresentata da un'unica retta, avente pendenza di circa 180 mV/decade. Le curve anodiche presentano densità di corrente di passività crescenti con la velocità di rotazione. I punti di intersezione della curva catodica con le curve anodiche individuano le condizioni di corrosione, al variare della velocità di rotazione. All'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo, diminuisce il potenziale di corrosione libera e aumenta la velocità di corrosione. La velocità di corrosione è definita dalla densità di corrente di passività. Nel caso in cui la velocità di rotazione è molto elevata, la curva anodica non presenta più il tratto verticale di passività. La velocità di corrosione non è più limitata dalla formazione del film protettivo, completamente distrutto dall'azione meccanica, e assume i massimi valori raggiungibili, stimabili intorno a 100 $\mu\text{m}/\text{anno}$.

A conferma di questo, in Figura 134, sono confrontati i dati di velocità di corrosione e potenziale di corrosione libera rilevati durante le prove di polarizzazione lineare con le curve catodiche

stimate sulla base dei dati di polarizzazione potenziodinamica e potenziostatica. La velocità di corrosione libera segue l'andamento della curva caratteristica catodica, al variare della velocità di rotazione. Si conferma, quindi, che le condizioni di corrosione sono connesse non ad una modifica della velocità dei processi catodici ma ad un aumento della velocità del processo anodico.

5.4 Effetto del materiale

La Figura 136 e la Figura 137 riportano le perdite di peso espresse come velocità di penetrazione dell'attacco su provini cilindrici in acciaio al carbonio (S235JR) ed in acciaio inossidabile (AISI316L). Per velocità basse, inferiori a 100 rpm, la perdita di peso a 24 ore è trascurabile. È quindi trascurabile anche la perdita di massa dovuta all'azione meccanica e l'unico contributo al danneggiamento possibile rimane quello dato dalla corrosione, per altro di modesta entità. I valori riportati nei grafici per le basse velocità sono relativi alle prove di monitoraggio della resistenza di polarizzazione e sono stati raccordati con i risultati delle prove di perdita di peso con una linea tratteggiata.

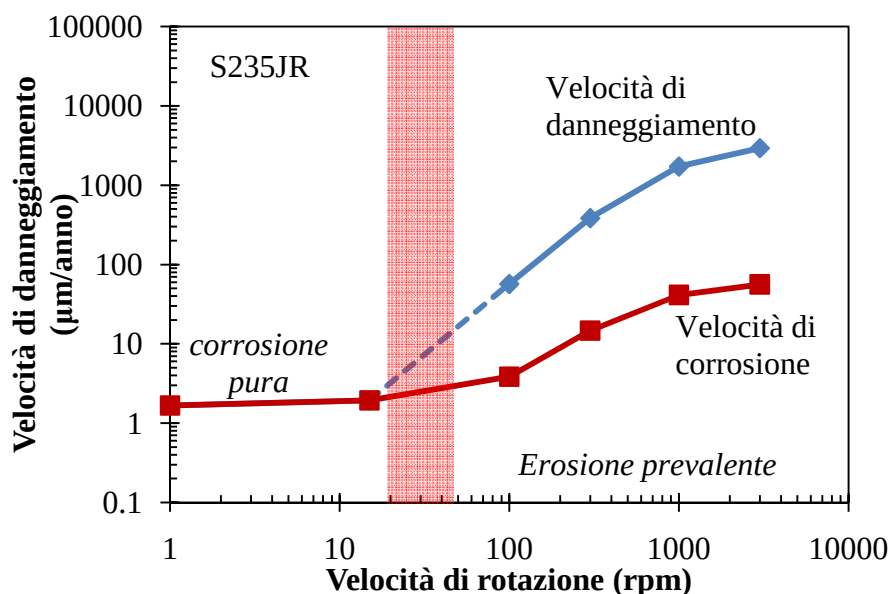


Figura 136: Velocità di danneggiamento su elettrodi cilindrici in funzione della velocità di rotazione (Acciaio al carbonio S235JR)

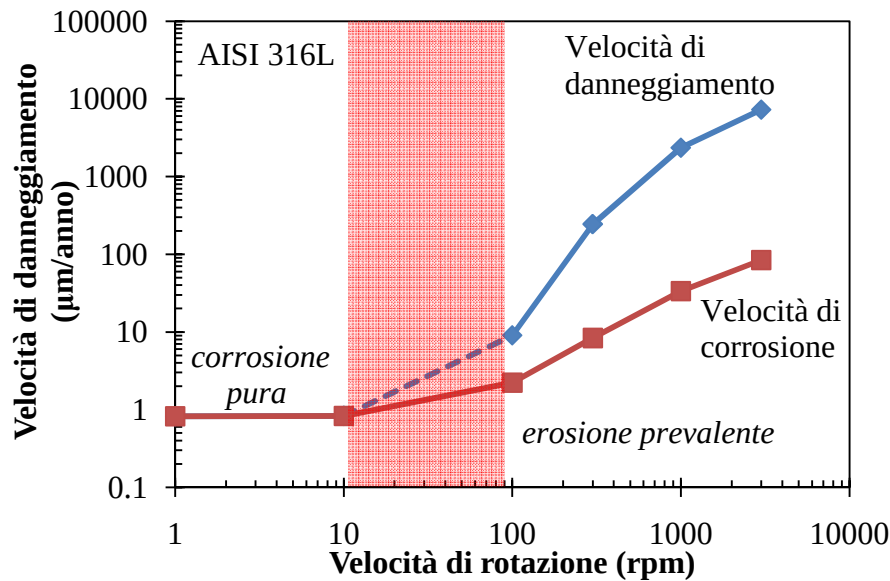


Figura 137: Velocità di danneggiamento su elettrodi cilindrici in funzione della velocità di rotazione (Acciaio AISI 316L)

L'acciaio inossidabile (AISI316L) fa registrare velocità di assottigliamento maggiori rispetto all'acciaio al carbonio alle basse velocità (100 rpm), mentre per velocità maggiori di 300 rpm avviene esattamente l'opposto.

La velocità di corrosione aumenta progressivamente all'aumentare della velocità di rotazione, ed è leggermente inferiore nel caso dell'acciaio inossidabile, rispetto all'acciaio al carbonio per velocità minori di 1000 rpm.

La banda colorata identifica il range di velocità per cui il rapporto tra il danneggiamento complessivo e la corrosione è inferiore a 10, cioè le condizioni di corrosione-erosione.

L'acciaio inossidabile presenta fenomeni di corrosione-erosione per velocità di rotazione di 100 rpm, in quanto il contributo di danneggiamento complessivo è dello stesso ordine di grandezza della velocità di corrosione. Per l'acciaio al carbonio (S235JR), la velocità critica si attesta a valori sicuramente minori di 100 rpm.

I dati complessivi relativi alla perdita di peso su elettrodi a disco ed a cilindro sono riportati nella Figura 138 in funzione della durezza dei materiali (prove di microdurezza Vickers) I materiali utilizzati per la sperimentazione coprono un range di durezza fra 156 e 338 HV.

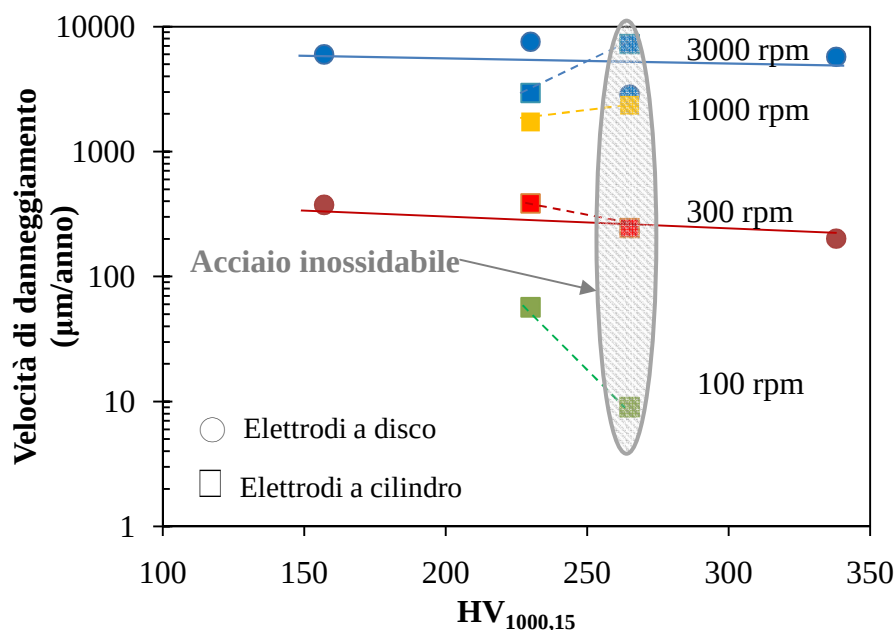


Figura 138: Velocità di danneggiamento riscontrate per i diversi materiali in funzione della durezza, (velocità di rotazione dell'elettrodo pari a 300 e 3000 rpm)

Emerge chiaramente come le velocità di assottigliamento non diminuiscano in modo evidente passando dalle durezza minori a quelle maggiori. A 3000 rpm, in condizioni di elevata azione meccanica, l'acciaio AISI 316L mostra la minore perdita di peso, nonostante il suo valore di durezza non sia il più elevato (265 HV). Ulteriori prove dovrebbero essere effettuate e confermare il dato e per valutare l'effetto di altre proprietà (per esempio la tenacità o la microstruttura) sul danneggiamento.

L'acciaio inossidabile, infatti, avendo una microstruttura austenitica, è notoriamente un materiale fortemente incrudente. Tale caratteristica dovrebbe conferire maggiore deformabilità plastica a freddo e, quindi, limitare l'entità delle fratture fragili causate da urti ad alto angolo (incentivati nel caso della geometria a disco).

I provini cilindrici in acciaio inossidabile (265 HV) presentano, alle basse velocità di rotazione, velocità di assottigliamento inferiori a quelle registrate per l'acciaio al carbonio (230 HV), confermando che la maggiore resistenza alla corrosione limita il danneggiamento alle basse velocità. Di contro, per valori superiori a 1000 rpm, dove l'azione meccanica diventa preponderante, l'acciaio inossidabile presenta velocità di danneggiamento più elevate rispetto all'acciaio al carbonio. Nel caso dei provini a disco, alla massima velocità (3000 rpm), il danneggiamento su acciaio al carbonio è maggiore rispetto a quello riscontrato per l'acciaio inossidabile, a conferma di quanto affermato riguardo all'importanza della geometria

dell'elettrodo e, di conseguenza, dell'angolo d'impatto particella/metallo per la determinazione del grado danneggiamento atteso.

6 STUDIO DELLA PASSIVITÀ DELL'ACCIAIO IN AMBIENTE ALCALINO

Nei paragrafi 6.1 e 6.2 sono riportati i risultati delle prove di voltammetria ciclica e di impedenza elettrochimica (EIS)

6.1 Prove di voltammetria ciclica

6.1.1 Prove in NaOH 0.1M

I risultati delle prove di voltammetria sono riportati nelle figure dalla Figura 139 alla Figura 182. La Figura 139 riporta i risultati delle prove di voltammetria ciclica effettuate sull'acciaio al carbonio in soluzione di NaOH a pH 13.

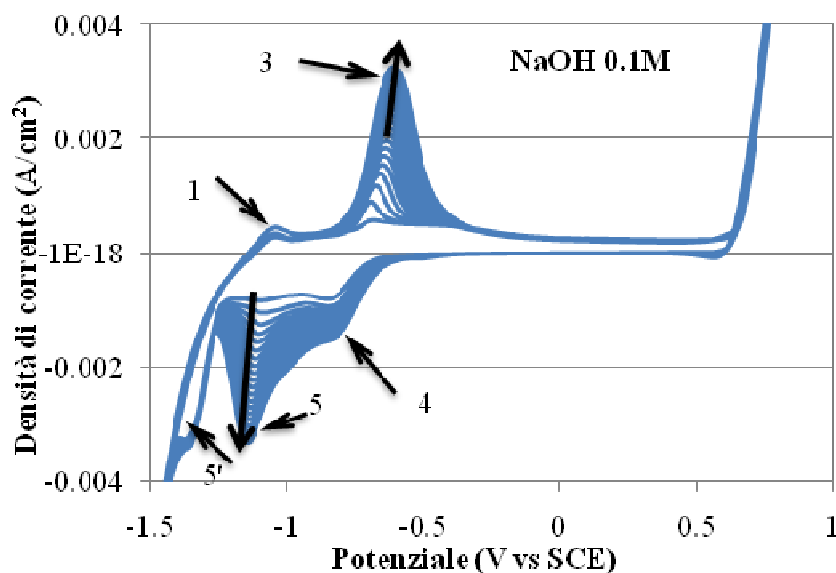


Figura 139: Curva voltammetrica dell'acciaio al carbonio in NaOH 0.1M a 0 rpm. Effetto del numero di cicli

In Figura 139 sono ben evidenti due picchi anodici e tre picchi catodici. Altri picchi potrebbero essere presenti sovrapposti ai picchi principali, e non perfettamente individuabili. Al crescere del numero di cicli diminuisce l'ampiezza del primo picco anodico mentre aumenta l'ampiezza degli altri picchi. Il secondo picco anodico e catodico appaiono coniugati poiché hanno ampiezza circa uguale. Il potenziale del picco anodico di questa coppia aumenta con il numero dei cicli, quello del corrispondente picco catodico diminuisce. Il potenziale degli altri picchi rimane costante.

La figura 2 riporta il particolare a scala espansa del primo ciclo, ripetuto in triplo. Si evidenziano altri due picchi anodici, i potenziali di picco sono abbastanza riproducibili tra le due curve,

mentre la corrente di picco si modifica da una prova all'altra. La figura 3 riporta il particolare del 20° ciclo.

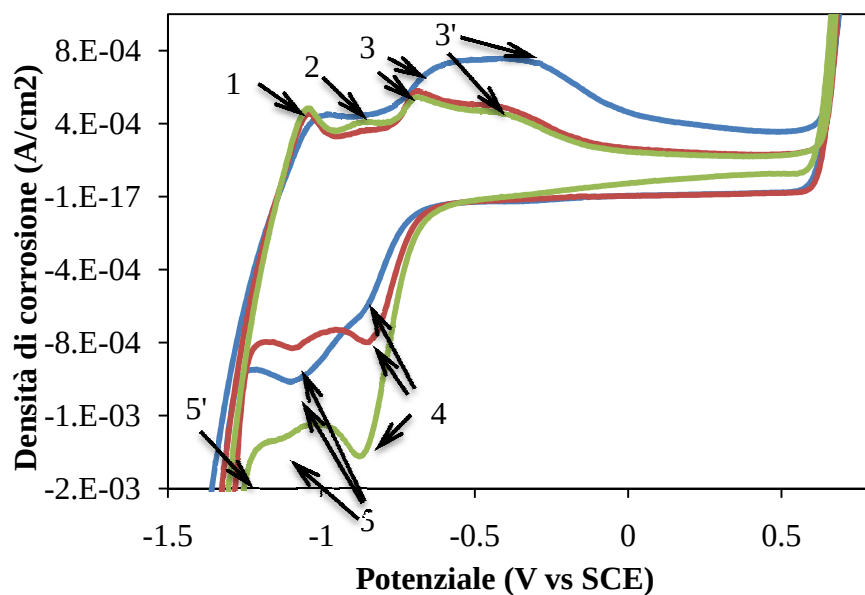


Figura 140: Particolare del primo ciclo di voltammetria effettuata su acciaio al carbonio in soluzione NaOH 0.1M a pH 13

La Tabella 23 riporta i valori dei potenziali di picco osservati e la Figura 141 evidenzia graficamente la posizione dei picchi dopo il ventesimo ciclo di voltammetria

Tabella 23: Potenziali di picco (V vs SCE) osservati nelle prove in NaOH 0.1M a pH13

Ciclo Picco anodico	Velocità rotazione elettrodo							
	0 rpm		1000 rpm		4000 rpm		9000 rpm	
	1°	20°	1°	2°	1°	2°	1°	20°
1	-1.036 -0.98 -1.047	-1.045	-1.06	-1.076	-1.1	-1.107	-1.15*	-1.12*
2	-0.87* -0.882							
3	-0.68 -0.63* -0.682	-0.61	-0.67*	-0.68	-0.67*	-0.679	-0.67*	-0.66
3'	-0.415* -0.37* -0.42*		-0.35*	-0.35*	-0.4*	-0.39*	-0.4*	-0.39*
catodici								
4	-0.85 -0.85* -0.876	-0.81*						(-0.548)
5	-1.092 -1.099 -1.12*	-1.138	-1.14*	-1.11*	-1.14*	-1.14*	-1.19*	-1.16
5'	-1.37* -1.35*	-1.361						-1.43*

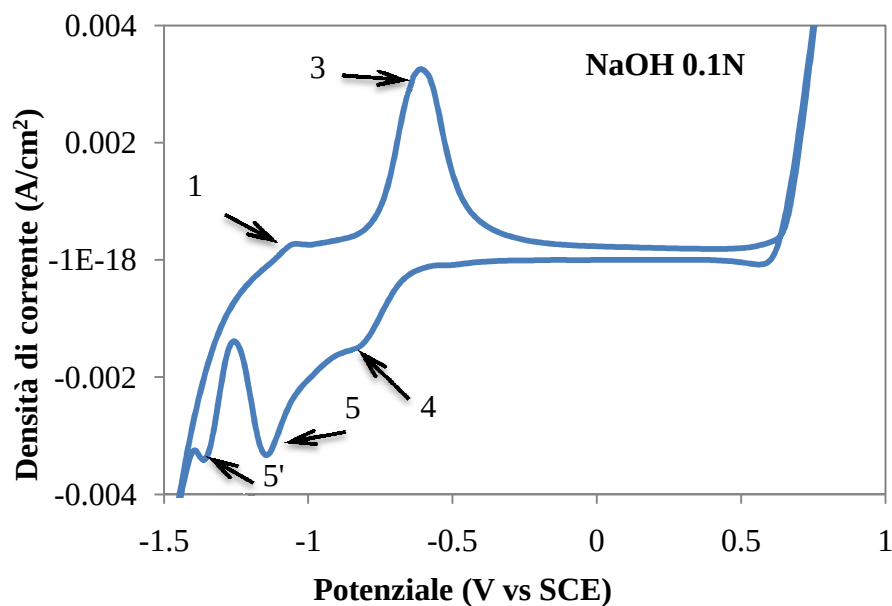


Figura 141: Particolare del 20° ciclo di voltammetria effettuata su acciaio al carbonio in soluzione NaOH 0.1M a pH 13

La Figura 142 e la Figura 143 riportano rispettivamente i risultati relativi al primo ed al secondo ciclo di voltammetria in NaOH 0.1M considerando diverse velocità di rotazione dell'elettrodo rotante.

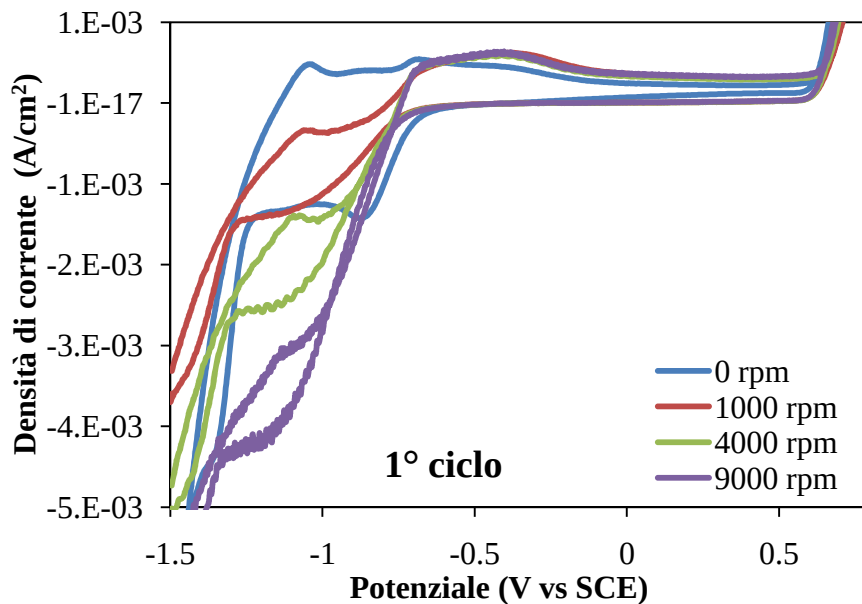


Figura 142: Prove di voltammetria ciclica in NaOH a pH 13 al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo (1° ciclo)

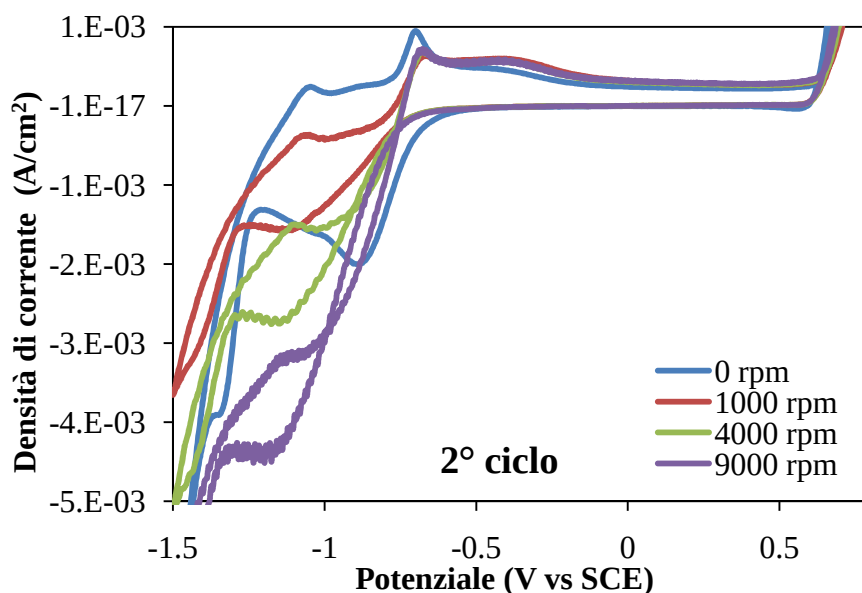


Figura 143: Prove di voltammetria ciclica in NaOH a pH 13 al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo (2° ciclo)

Si nota come con l'eccezione del primo ciclo della curva a 0 rpm, le curve ottenute al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo siano sovrapponibili a partire dal 3° picco, mentre nel tratto catodico le correnti aumentano al crescere della velocità di rotazione dell'elettrodo. Questo fenomeno è dovuto alla sovrapposizione alla corrente di prova della corrente di riduzione dell'ossigeno. In soluzione non agitata il contributo è molto basso, essendo la corrente limite di diffusione dell'ossigeno abbastanza bassa, ma con l'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo questo effetto è molto più marcato. Al crescere della velocità di rotazione dell'elettrodo il potenziale del picco 1 si sposta in direzione catodica. Il picco 3 si sposta in direzione anodica passando dalla prova con elettrodo statico a quelle con elettrodo in rotazione, ma non è influenzato dalla velocità di rotazione dell'elettrodo: il potenziale e la corrente di picco si mantengono costanti al crescere della velocità di rotazione dell'elettrodo. Non si osserva la presenza marcata del picco catodico 4, mentre il picco 5 si sposta a potenziali sempre più catodici e risulta sovrapposto alla corrente di riduzione dell'ossigeno, diventando sempre meno delineato.

La Figura 144 riporta l'effetto del numero di cicli sulle curve di voltammetria effettuate in soluzione di NaOH 0.1M alla velocità di rotazione dell'elettrodo più elevata adottata (9000 rpm).

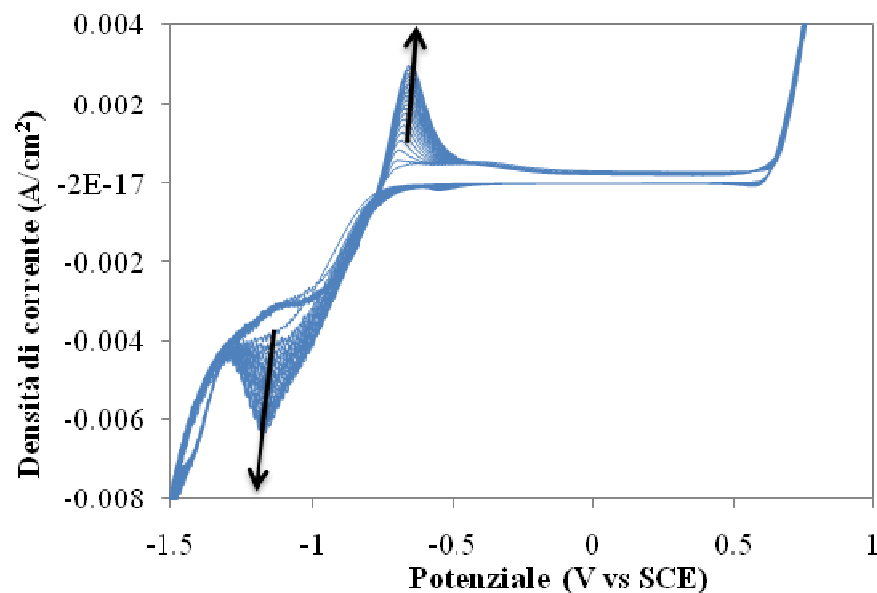


Figura 144: Curve di voltammetria ciclica su acciaio al carbonio in soluzione di NaOH 0.1N a 9000 rpm. Effetto del numero di scansioni di potenziale.

Si nota come, all'aumentare del numero di cicli, i picchi 3,3' e 5,5' risultano molto ben delineati, mentre non è presente il picco 4, ma compare un picco non molto ben delineato in corrispondenza di -0.548V vs SCE.

La Figura 145 riporta le curve di voltammetria ciclica ottenute in malta con elettrodo fisso: si nota un andamento complesso delle curve al crescere del numero di cicli.

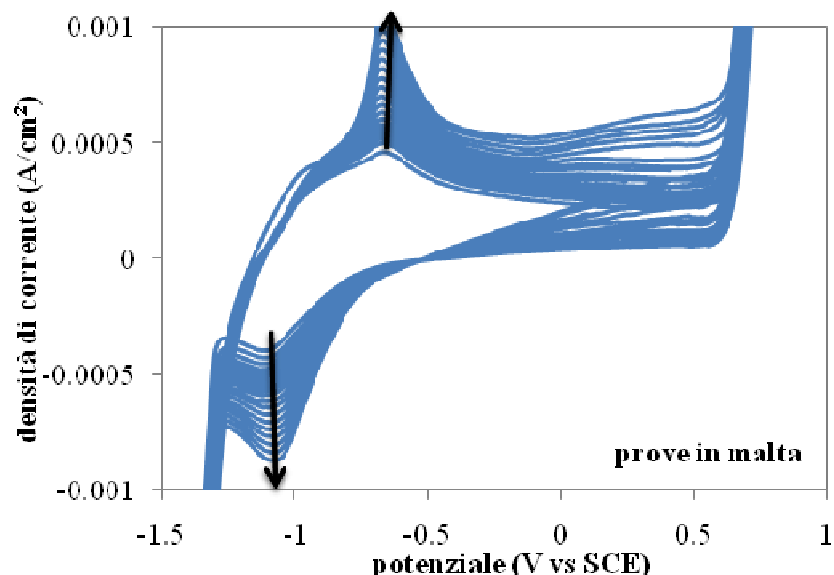


Figura 145: Curva voltammetrica dell'acciaio al carbonio in malta a pH13 a 0 rpm. Effetto del numero di cicli

Le curve voltammetriche in malta presentano correnti di picco molto inferiori rispetto alle corrispondenti in NaOH. La Figura 146 riporta, per maggiore chiarezza, il 1°, 5°, 10° e 20° ciclo per evidenziare il cambiamento di comportamento delle stesse al variare del tempo.

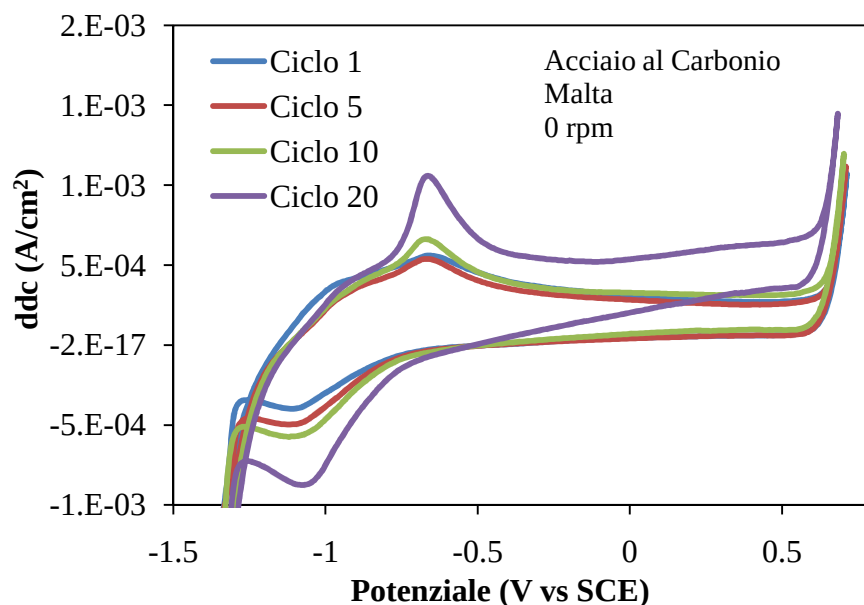


Figura 146: Particolare delle curve di voltammetria ciclica ottenute in malta con elettrodo fisso

Anche in questo caso l'ampiezza del primo picco diminuisce al crescere del numero di cicli, mentre quella del secondo picco anodico del picco catodico aumentano. Il potenziale del primo picco si sposta in direzione anodica, passando dal primo ciclo ai successivi, mentre quello del secondo rimane costante. Il picco catodico mostra un leggero spostamento dei potenziali in direzione anodica. Aumentando il numero di cicli si osserva, inoltre, un'iniziale diminuzione della corrente nel tratto passivo. In seguito il valore della corrente tende nuovamente ad aumentare e rimane anodica anche nel primo tratto della scansione catodica (Figura 146).

La Tabella 24 riporta i potenziali di picco ottenuti in queste prove.

6.1.2 Prove in malta fresca

Le figure dalla Figura 147 alla Figura 150 riportano le curve di voltammetria ciclica ottenute in malta a diversa velocità di rotazione dell'elettrodo.

La Tabella 24 riporta i valori dei potenziali di picco osservati e la Figura 141 evidenzia graficamente la posizione dei picchi dopo il ventesimo ciclo di voltammetria

Tabella 24: Potenziali di picco (V vs SCE) osservati nelle prove in malta a pH13

Ciclo Picco anodici	Velocità rotazione elettrodo							
	0 rpm		1000 rpm		4000 rpm		9000 rpm	
	1°	20°	1°	2°	1°	2°	1°	20°
1								
2	-0.97* -0.97*	-0.95*	-0.954 -0.99*	0.87*	-0.95*	-0.804*	-0.93* -0.96*	
3	-0.664 -0.72	-0.667	-0.600 -0.664	-0.655		-0.637		
3'	-0.23*		-0.233 -0.266		-0.232* -0.206*			
		0.32*						
catodici								
			+0.40**			+0.522**		
			-0.34*					
4	-1.11 -1.076*	-1.077	-1.081	-1.091	-1.04*	-1.13*		
5								
5'								

*non definito

** anodico

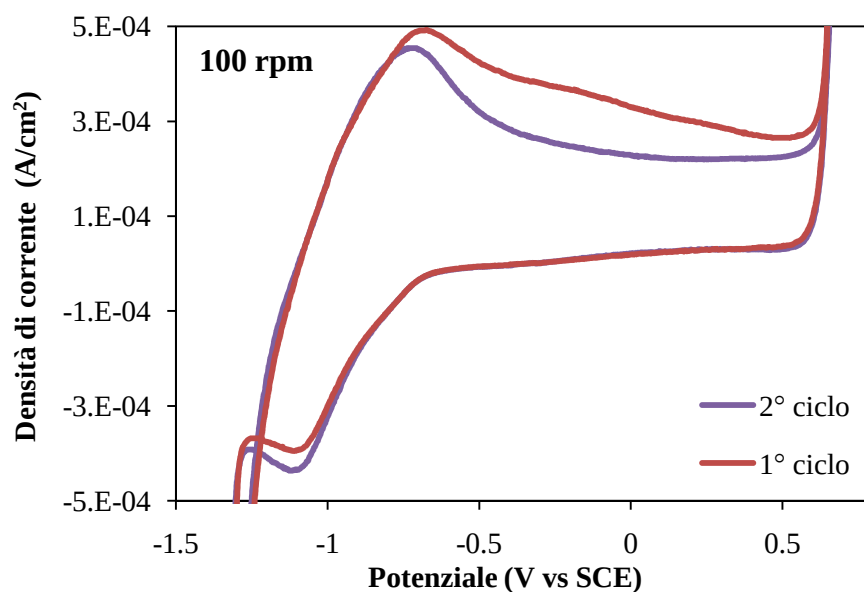


Figura 147: Particolare delle curve di voltammetria ciclica ottenute in malta con elettrodo rotante alla velocità di 100 rpm

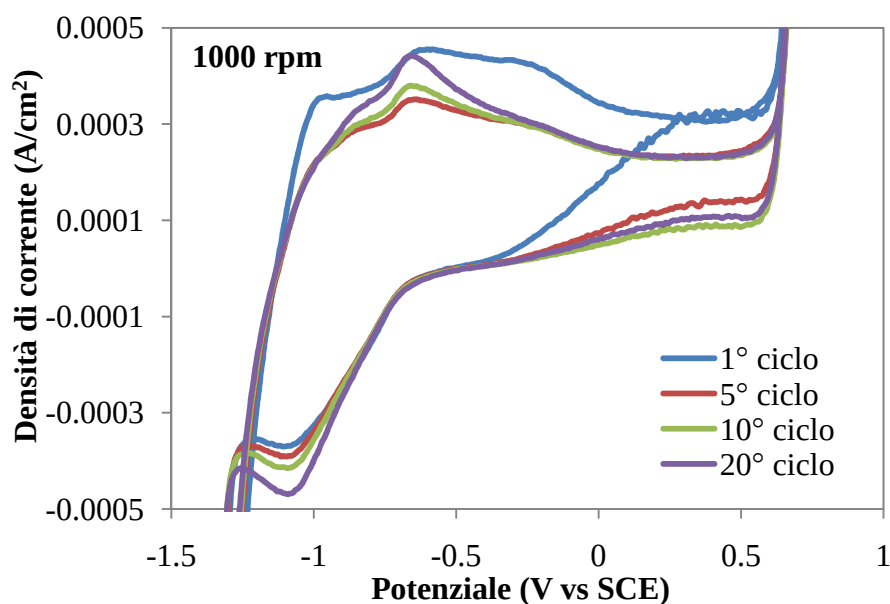


Figura 148: Particolare delle curve di voltammetria ciclica ottenute in malta alla velocità di rotazione di 1000 rpm

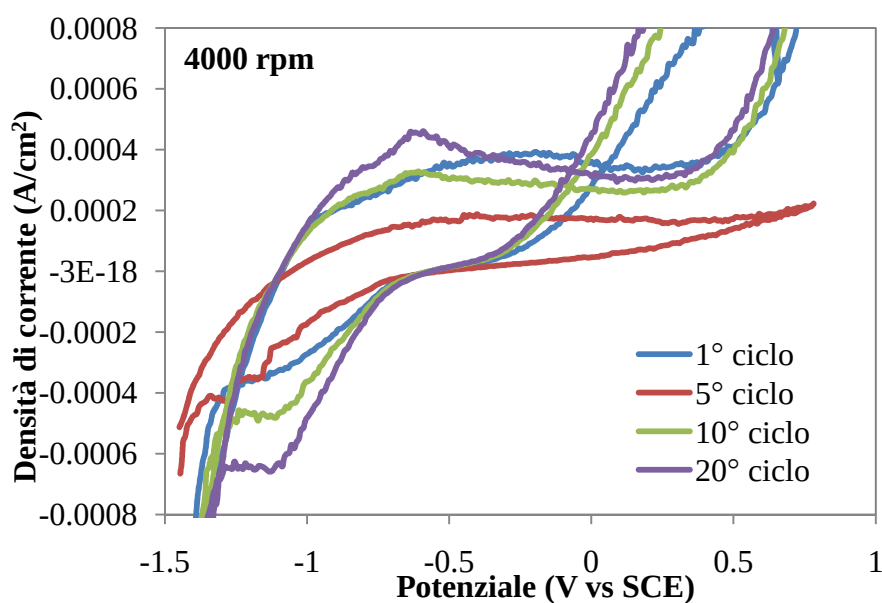


Figura 149: Particolare delle curve di voltammetria ciclica ottenute in malta alla velocità di rotazione di 4000 rpm

A 100 rpm sono stati effettuati solo due cicli di scansione. Per tutte le altre velocità di rotazione dell'elettrodo, invece, sono stati eseguiti 20 cicli. Il primo ciclo a 100 e 1000 rpm presenta valori di corrente molto più elevati rispetto alle altre curve e picchi molto meno definiti. Al variare del numero di cicli le curve di voltammetria a 1000 rpm torna a presentare in modo evidente i picchi 3 e 5, inoltre si ha la diminuzione della corrente nel tratto passivo.

Le curve a 4000 rpm hanno un andamento ancora più complesso al variare del numero di cicli di scansione. Il primo ciclo presenta picchi molto allargati, valori molto elevati della corrente del tratto passivo, aumento della corrente prima raggiungimento del potenziale di scarica di ossigeno e un ciclo di isteresi della corrente durante la scansione catodica del potenziale. Dal 2° al 4° ciclo i valori della corrente diminuiscono, il ciclo di isteresi diventa un ulteriore picco anodico a potenziali prossimi a +0.6V vs SCE, inoltre, la corrente nel tratto passivo diminuisce. Il 5° ciclo mostra assenza di picchi e valori della corrente del tratto passivo molto bassi. Dal 6° ciclo in poi si comincia a delineare in modo marcato il picco 3, pur rimanendo molto allargato, aumenta la corrente in tutto il tratto anodico, si nota un brusco aumento della corrente a potenziali tanto minori della scarica di ossigeno e si osserva l'aumento del ciclo di isteresi. Dal 9° al 20° ciclo, le curve di voltammetria si stabilizzano e mantengono all'incirca lo stesso andamento.

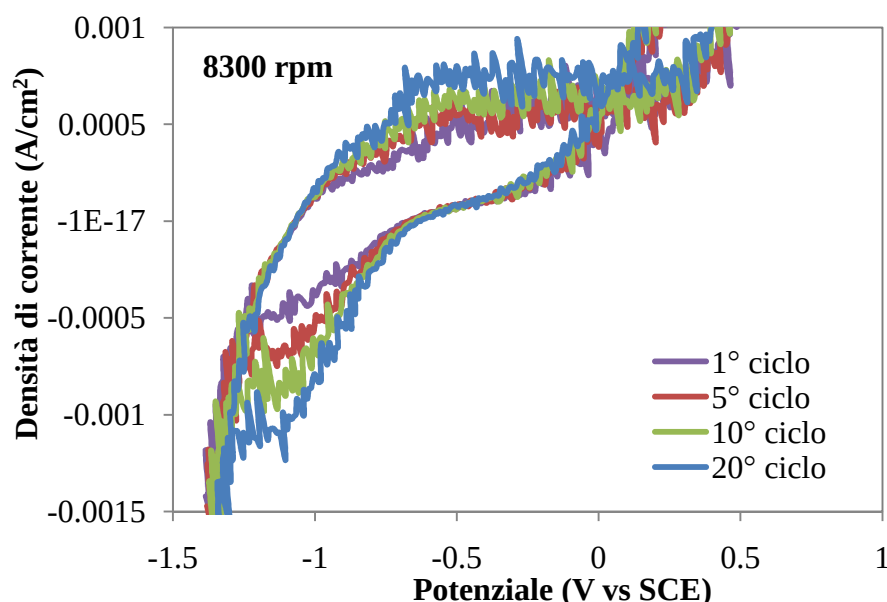


Figura 150: Particolare delle curve di voltammetria ciclica ottenute in malta alla velocità di rotazione di 8300 rpm

Aumentando la velocità di rotazione dell'elettrodo a 8300 rpm, le curve risultano molto disturbate, il picco 3 diventa sempre più allargato, si osserva l'aumento della corrente al crescere del numero di cicli, ma questo effetto è mascherato dall'aumento generale della corrente. Non si osserva un tratto distinto di passività.

6.2 Prove di impedenza elettrochimica (EIS)

6.2.1 Prove in NaOH 0.1M

Nei grafici dalla Figura 154 alla Figura 154 sono riportati i diagrammi di Bode e di Nyquist delle prove di impedenza elettrochimica condotte ogni tre ore dal momento dell'immersione dell'elettrodo in NaOH 0.1M. Le misure sono state effettuate su acciaio al carbonio(S235JR), considerando un tempo di esposizione pari a 39 ore. Le misure di potenziale sono state condotte ad intervalli regolari prima delle prove di impedenza elettrochimica (Figura 155).

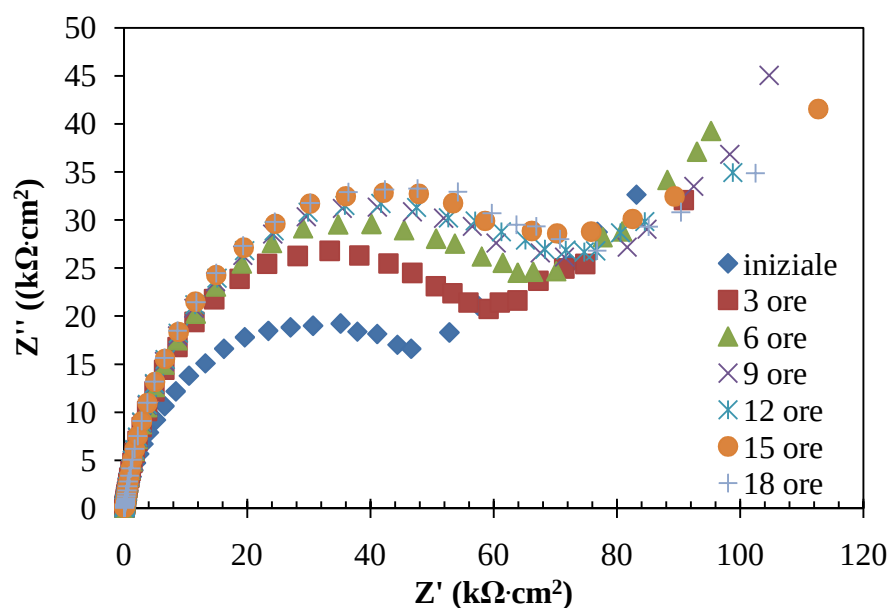


Figura 151: Diagramma di Nyquist dell'acciaio al carbonio S235JR in NaOH 0.1M a diversi tempi di esposizione (0-18 ore)

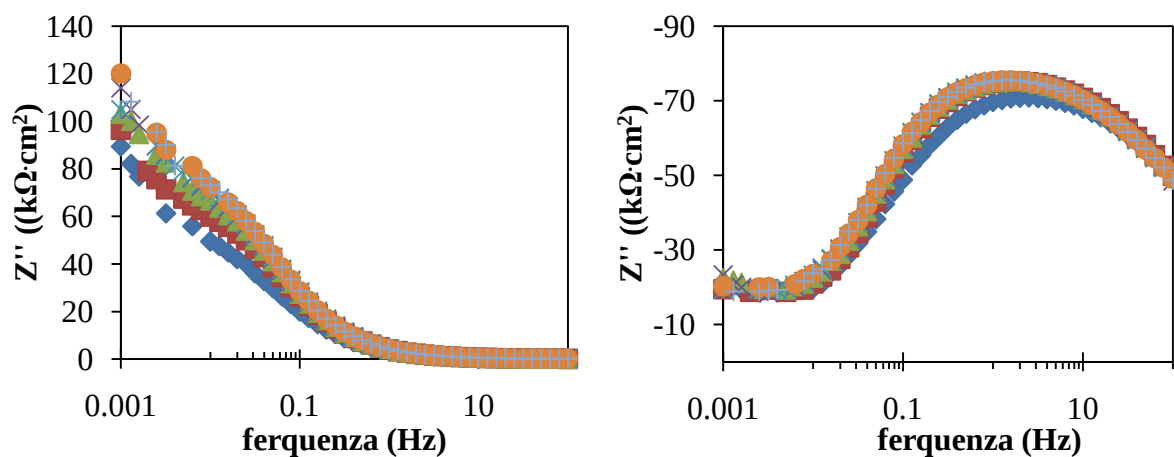


Figura 152: Diagrammi di Bode dell'acciaio al carbonio S235JR in NaOH 0.1M a diversi tempi di esposizione (0-18 ore)

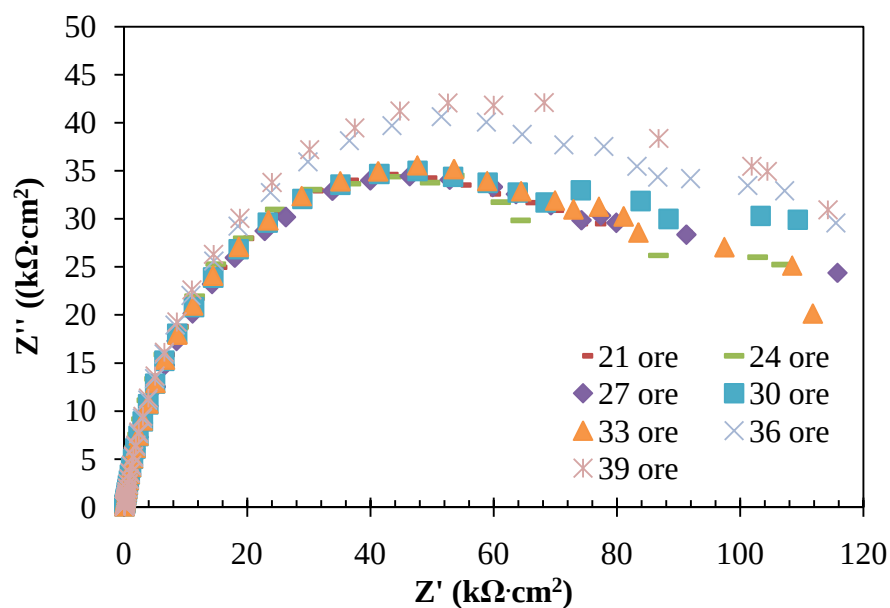


Figura 153: Diagramma di Nyquist dell'acciaio al carbonio S235JR in NaOH 0.1M a diversi tempi di esposizione (21-36 ore)

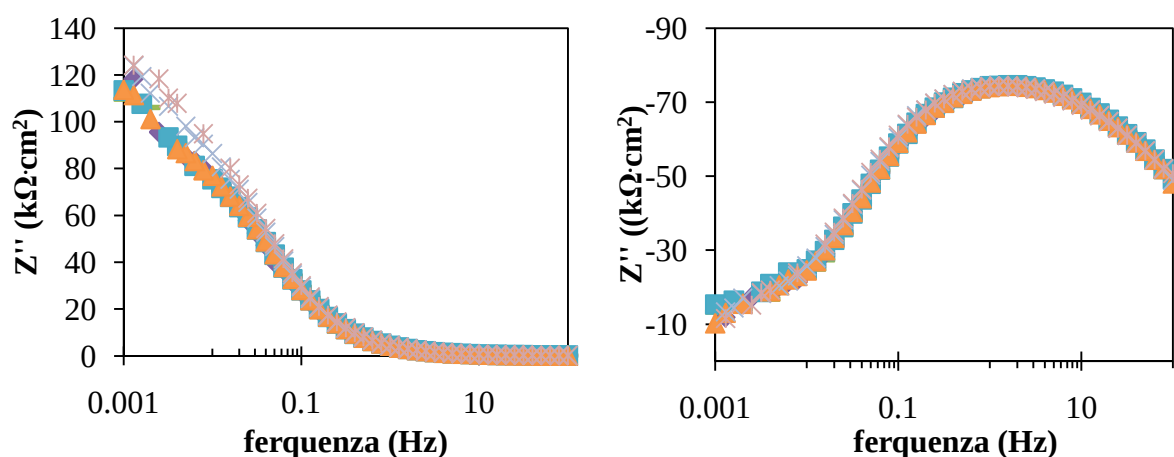


Figura 154: Diagrammi di Bode dell'acciaio al carbonio S235JR in NaOH 0.1M a diversi tempi di esposizione (21-36 ore)

Dal diagramma di Nyquist è possibile osservare come le curve si modificano nel tempo. Il semicerchio di impedenza aumenta di diametro a causa dell'aumento della resistenza di polarizzazione e, di conseguenza, una diminuzione della velocità di corrosione. Il tratto finale dello spettro EIS nel diagramma di Nyquist presenta, per tutti i provini, un aumento della componente immaginaria, indice di un possibile fenomeno diffusivo. Questo effetto tende a diminuire nel tempo, fino ad annullarsi per tempi superiori alle 24 ore.

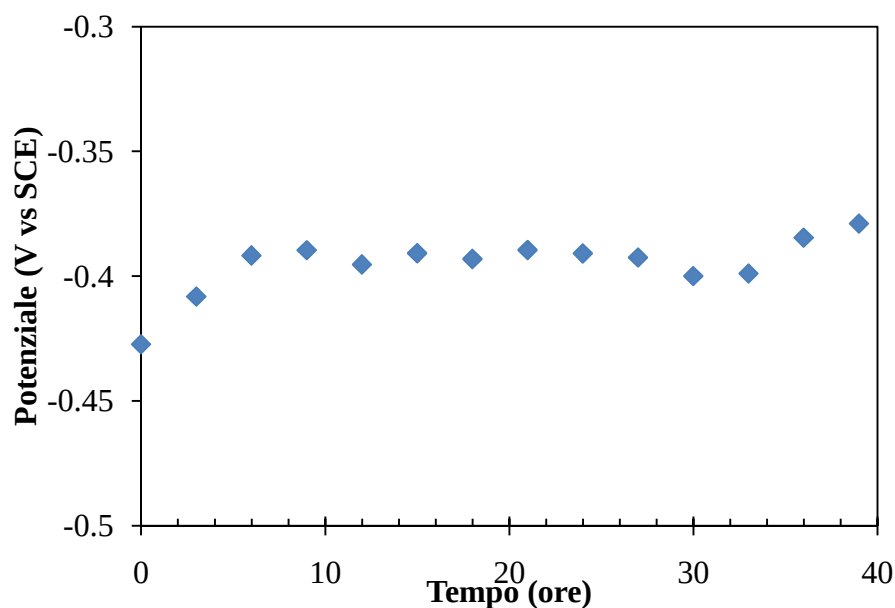


Figura 155: Misure del potenziale di corrosione libera in funzione del tempo di esposizione

È possibile osservare che il potenziale di corrosione si stabilizza già dopo circa 10 ore di esposizione e tende ad aumentare ancora dopo 30 ore.

6.2.2 Prove in malta fresca

Nei grafici dalla Figura 156 alla Figura 165 sono riportati i diagrammi di Bode e di Nyquist delle prove di impedenza elettrochimica condotte in malta al variare della velocità di rotazione dell'elettrodo.

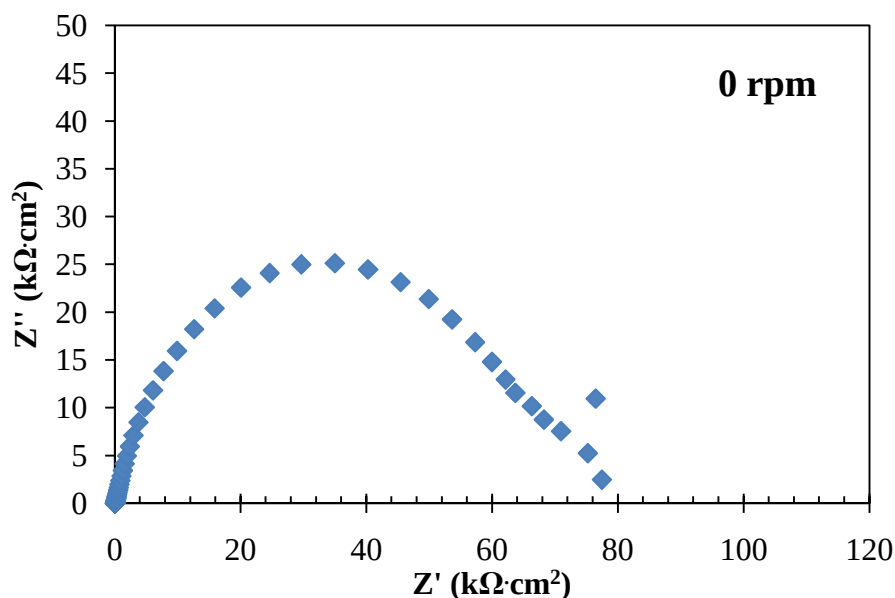


Figura 156: Diagramma di Nyquist ottenuto su acciaio al carbonio in malta fresca ferma

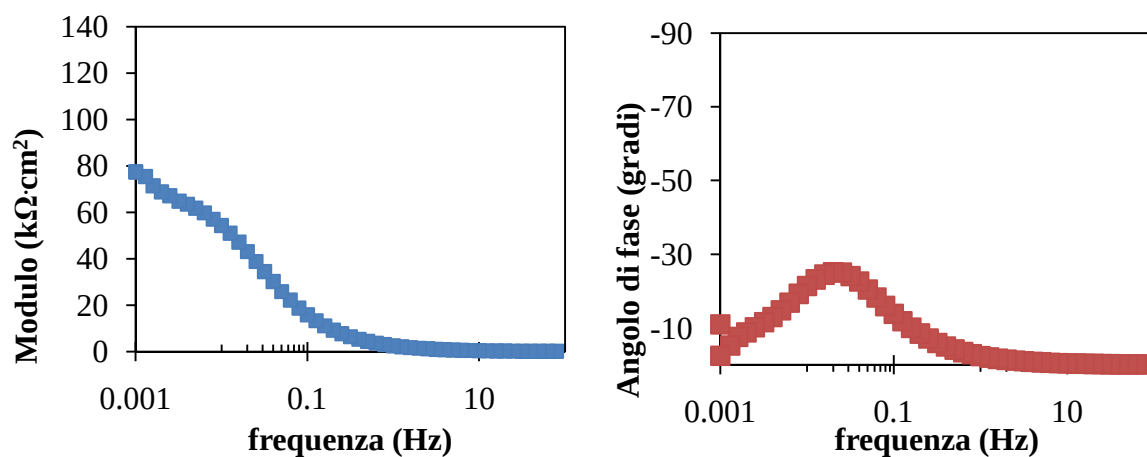


Figura 157: Diagrammi di Bode ottenuti su acciaio al carbonio in malta fresca ferma

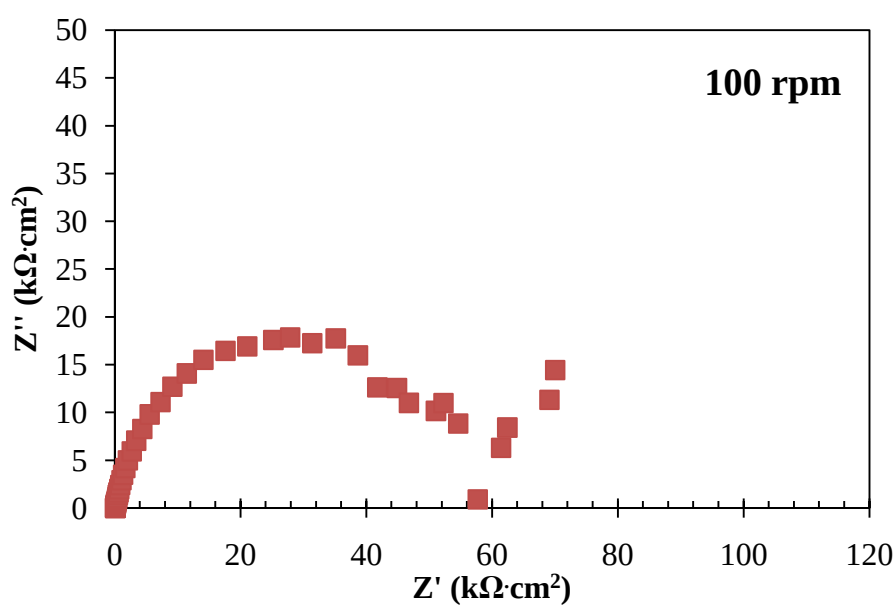


Figura 158: Diagramma di Nyquist ottenuto su acciaio al carbonio in rotazione a 100 rpm in malta fresca

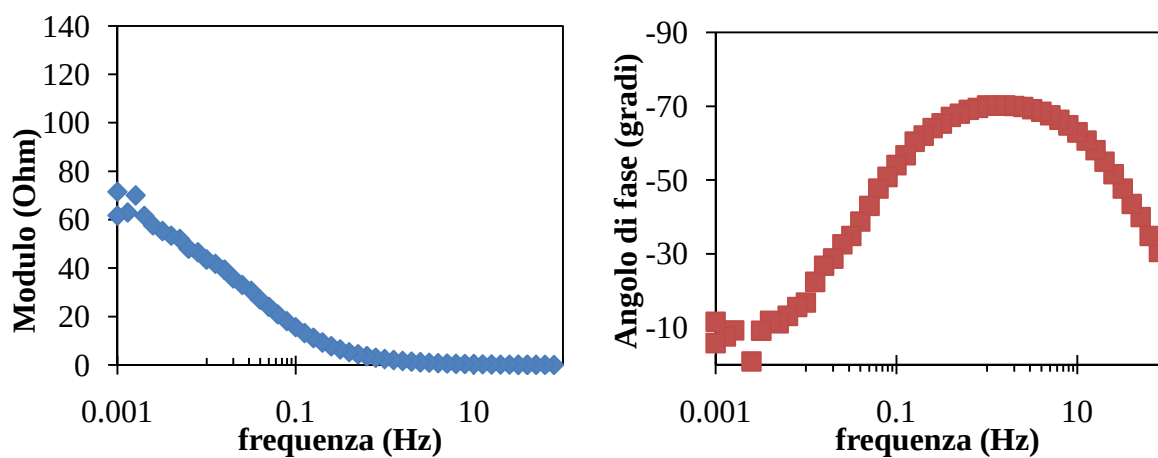


Figura 159: Diagrammi di Bode ottenuti su acciaio al carbonio in rotazione a 100 rpm in malta fresca

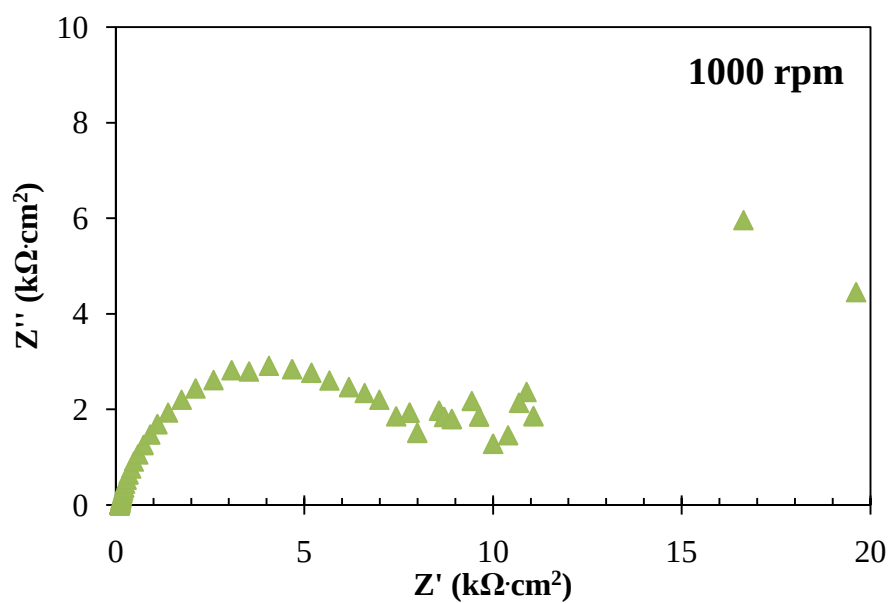


Figura 160: Diagramma di Nyquist ottenuto su acciaio al carbonio in rotazione a 1000 rpm in malta fresca

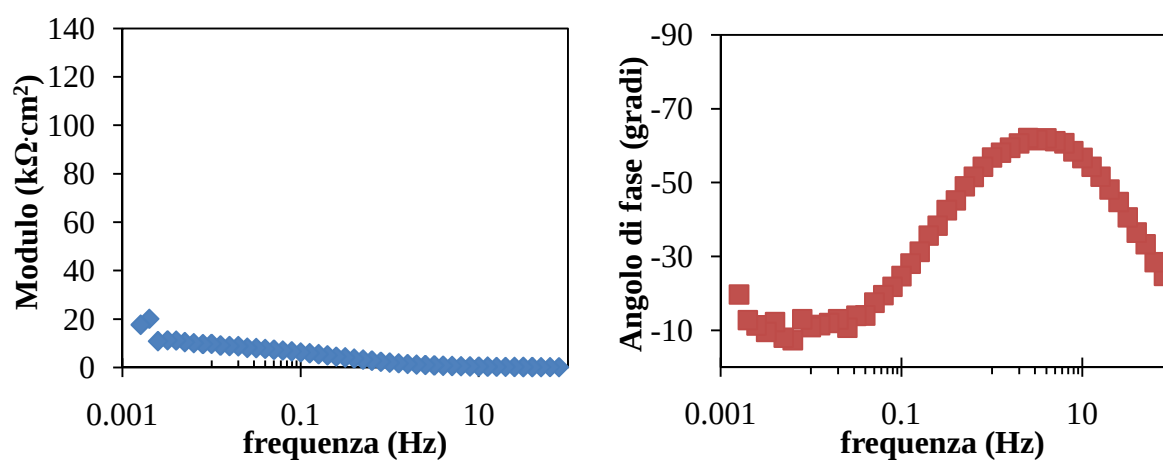


Figura 161: Diagrammi di Bode ottenuti su acciaio al carbonio in rotazione a 1000 rpm in malta fresca

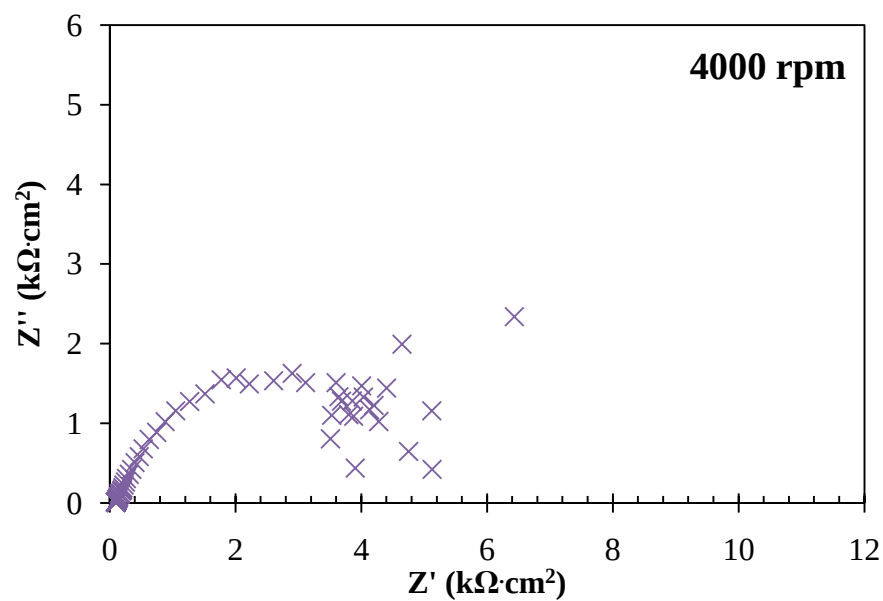


Figura 162: Diagramma di Nyquist ottenuto su acciaio al carbonio in rotazione a 4000 rpm in malta fresca

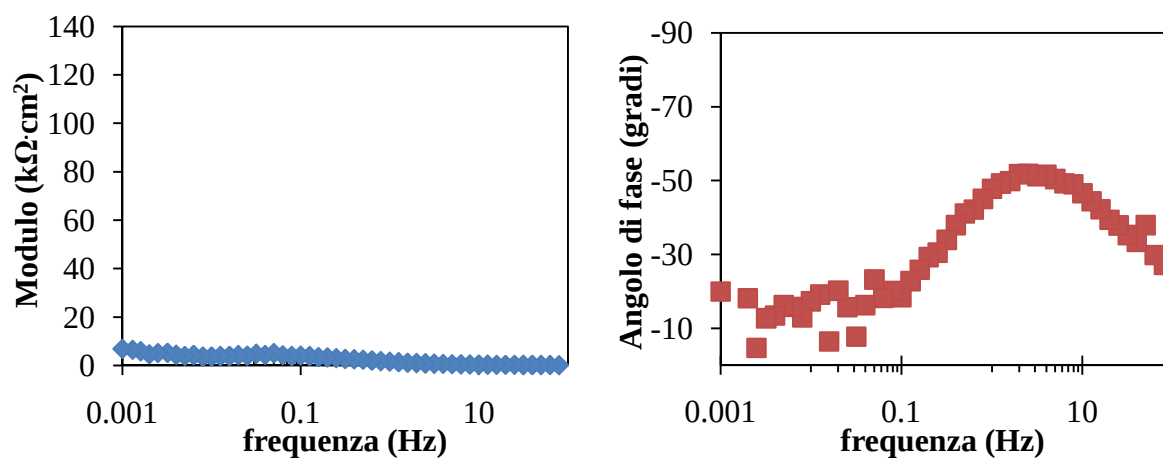


Figura 163: Diagrammi di Bode ottenuti su acciaio al carbonio in rotazione a 4000 rpm in malta fresca

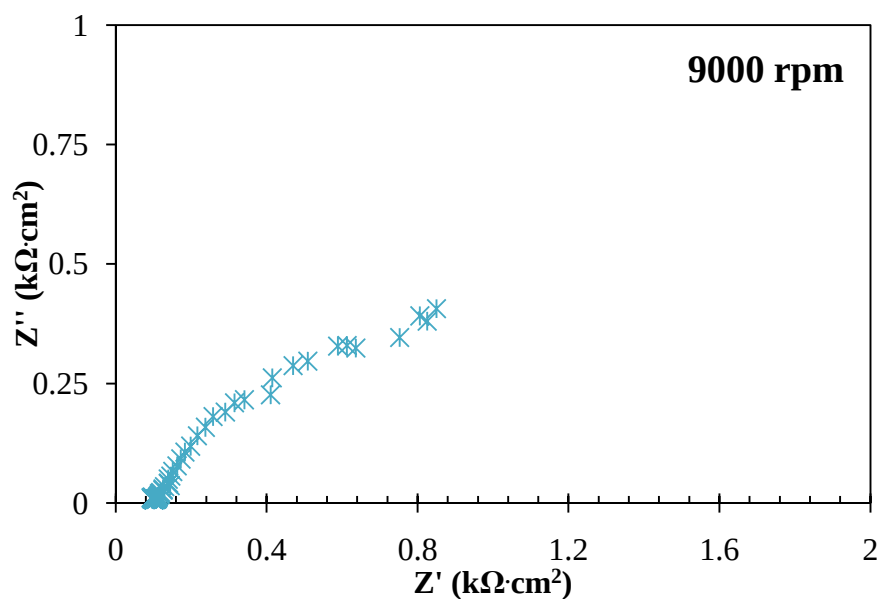


Figura 164: Diagramma di Nyquist ottenuto su acciaio al carbonio in rotazione a 9000 rpm in malta fresca

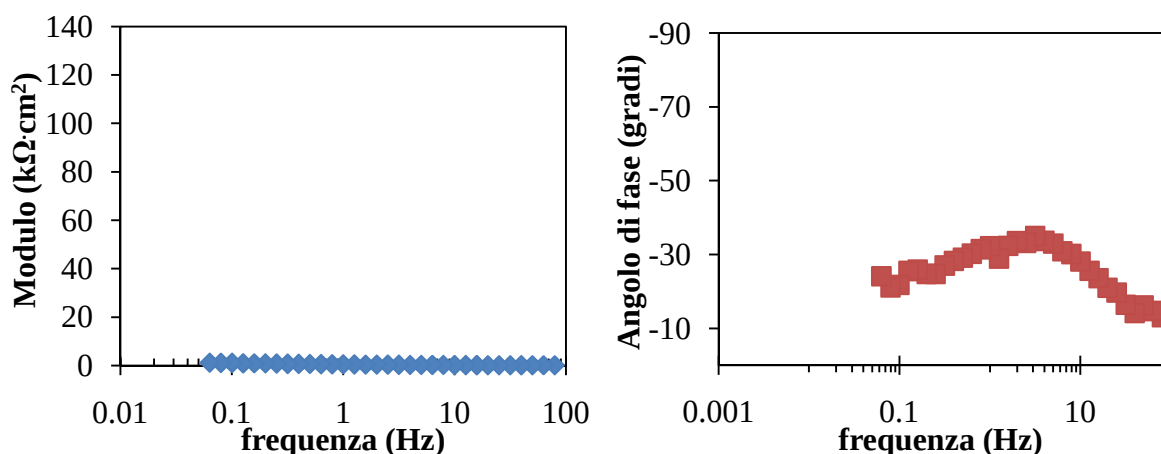


Figura 165: Diagrammi di Bode ottenuti su acciaio al carbonio in rotazione a 9000 rpm in malta fresca

I diagrammi di Nyquist presentano una forma caratteristica circolare. Il diametro dei semicerchi decresce in modo evidente all'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo rotante. Ai valori di frequenza più bassi e all'aumentare della velocità di rotazione dell'elettrodo, si osserva un aumento della dispersione dei risultati, causata dall'urto delle particelle contro la superficie metallica.

6.3 Formazione del film di passività in NaOH

Le condizioni di passività dell'acciaio, iniziano ad instaurarsi immediatamente dopo l'immersione in ambiente alcalino. Per conoscere ed approfondire i concetti relativi alla

formazione del film passivo e stabilire le condizioni o meno di passività del materiale, è necessario applicare più tecniche elettrochimiche in modo combinato.

Le prove di voltammetria ciclica permettono un rapido studio della cinetica elettrochimica di formazione del film di passività. I risultati ottenuti in malta ad elettrodo fermo o in rotazione sono stati quindi confrontati con i risultati ottenuti in soluzione di NaOH al medesimo pH, in modo da evidenziare eventuali differenze di comportamento.

Confrontando i potenziali di picco ottenuti in NaOH su elettrodo statico con quelli riportati in letteratura (Tabella 25) si osserva che i potenziali dei picchi 1 e 2 sono in buon accordo con i valori di potenziale riportati da R.S.Schrebler Guzmàn et al., mentre differiscono di 50-100 mV da quanto riportato da Joiret et al. Il picco a -0.79 V vs SCE, riportato da quest'ultimi autori, non è presente nelle prove in NaOH effettuate in questa sperimentazione. I picchi corrispondenti all'ossidazione degli idrossidi di $\text{Fe}^{(\text{II})}$ a $\text{Fe}^{(\text{III})}$, denominati da R.S.Schrebler Guzmàn et al. III e III', e da Joiret et al. IV, V e VI interessano un intervallo piuttosto largo di potenziale. Le diverse teorie illustrate precedentemente sono concordi nello stabilire che il film ha una struttura complessa, che cresce in modo parzialmente irreversibile durante i cicli di potenziale, e che subisce dei fenomeni di invecchiamento che ne modificano la composizione. Sulla base dei risultati ottenuti in soluzione di NaOH 0.1M con elettrodo statico, i potenziali del picco 3 di ossidazione, per quanto poco definiti, sono in accordo con entrambi i modelli di letteratura nella formazione della specie FeOOH .

Il picco catodico 4 non ha potenziali corrispondenti nel meccanismo proposto da R.S.Schrebler Guzmàn et al.(65)., Joiret et al. (69) riportano invece un picco per valori di potenziale corrispondente (-0.88 V contro da -0.85 a -0.88 V ottenuti nelle primo ciclo delle prove di NaOH 0.1M). Questo picco secondo gli autori dovrebbe corrispondere alla riduzione del $\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$ a Fe_3O_4 . La formazione della specie Fe_2O_3 è prevista dal meccanismo di R.S.Schrebler Guzmàn et al., tramite la reazione (7) di invecchiamento del film che, non coinvolgendo scambio di elettroni non presenta picchi sul voltammogramma. Il successivo picco 5, a potenziali intorno a -1.09 V è nuovamente in accordo con il potenziale riportato da R.S.Schrebler Guzmàn et al., di riduzione del FeOOH a $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Infine il picco 5', che dovrebbe corrispondere alla riduzione del $\text{Fe}(\text{OH})_2$ a Fe° è molto poco definito e spostato di circa 100 mV in direzione catodica rispetto ad entrambi i meccanismi proposti in letteratura. Risulta inoltre coperto dalle reazioni di riduzione dell'ossigeno e di svolgimento di idrogeno.

Tabella 25: Confronto tra i potenziali di picco riportati in letteratura e i valori ottenuti in NaOH 0.1M

Processo secondo letteratura Potenziale picco (V vs SCE) R.S.Schreibler Guzmàn et al	Picco 1°ciclo	Processo secondo letteratura Potenziale picco (V vs SCE) Joiret et al.	picco 1°ciclo	Prova in NaOH 1° ciclo	Prova in NaOH 20° ciclo
anodici					
		Red H+ad	I	-1.2	
Fe→Fe(OH) ₂ + 2e ⁻	I	$Fe + 3H_2O \rightarrow FeO + 2H_3O^+ + 2e^-$ $Fe + 4H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$	II	-1	-1.036 -0.98 -1.047
	II		III	-0.96	-0.87* -0.882
		$3Fe(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 2e^-$ $3FeO + 2OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O + 2e^-$	I V	-0.79	
Fe(OH) ₂ →FeOOH	III	$Fe_3O_4 + OH^- + H_2O \rightarrow 3\alpha FeOOH + e^-$ $2Fe_3O_4 + 2OH^- \rightarrow 3\gamma Fe_2O_3 + H_2O + 2e^-$	V	-0.65	-0.68 -0.63* -0.682
	III'		V I	-0.55	-.415* -0.37* -0.42*
catodici					
	IV'	$3\gamma Fe_2O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Fe_3O_4 + 2OH^-$ $3\alpha FeOOH + e^- \rightarrow Fe_3O_4 + OH^- + H_2O$	I V C II	-0.88	-0.85 -0.85* -0.876
			V III	-0.97	
FeOOH → Fe(OH) ₂	IV	$Fe_3O_4 + 4H_2O + 2e^- \rightarrow 3Fe(OH)_2 + 2OH^-$ $Fe_3O_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3FeO + 2OH^-$	I X	-1.12	-1.092 -1.099 -1.12*
		$FeO + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Fe + 3H_2O$	X	-1.13	
Fe(OH) ₂ + 2e ⁻ → Fe	V	$Fe(OH)_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Fe + 4H_2O$	X I	-1.23	-1.37* -1.35*

La Figura 166 riassume l'interpretazione dei picchi in base alle considerazioni illustrate riportata sopra.

La Figura 167 mostra la sovrapposizione dei risultati ottenuti in NaOH 0.1M impiegando l'elettrodo rotante a 0 e 9000 rpm. La formazione del film di Fe(OH)₂ non sembra influenzata dalla velocità di rotazione dell'elettrodo, se si trascura il fatto che il picco I è sovrapposto alla corrente di riduzione dell'ossigeno. Il picco di ossidazione del Fe(OH)₂ a FeOOH risulta invece più definito e a potenziali più catodici. Ciò potrebbe essere attribuito ad una maggiore disponibilità di ioni OH⁻. Impiegando l'elettrodo rotante non si osserva il picco di riduzione a -0.87 V vs SCE, ciò potrebbe indicare una minore tendenza all'invecchiamento del film.

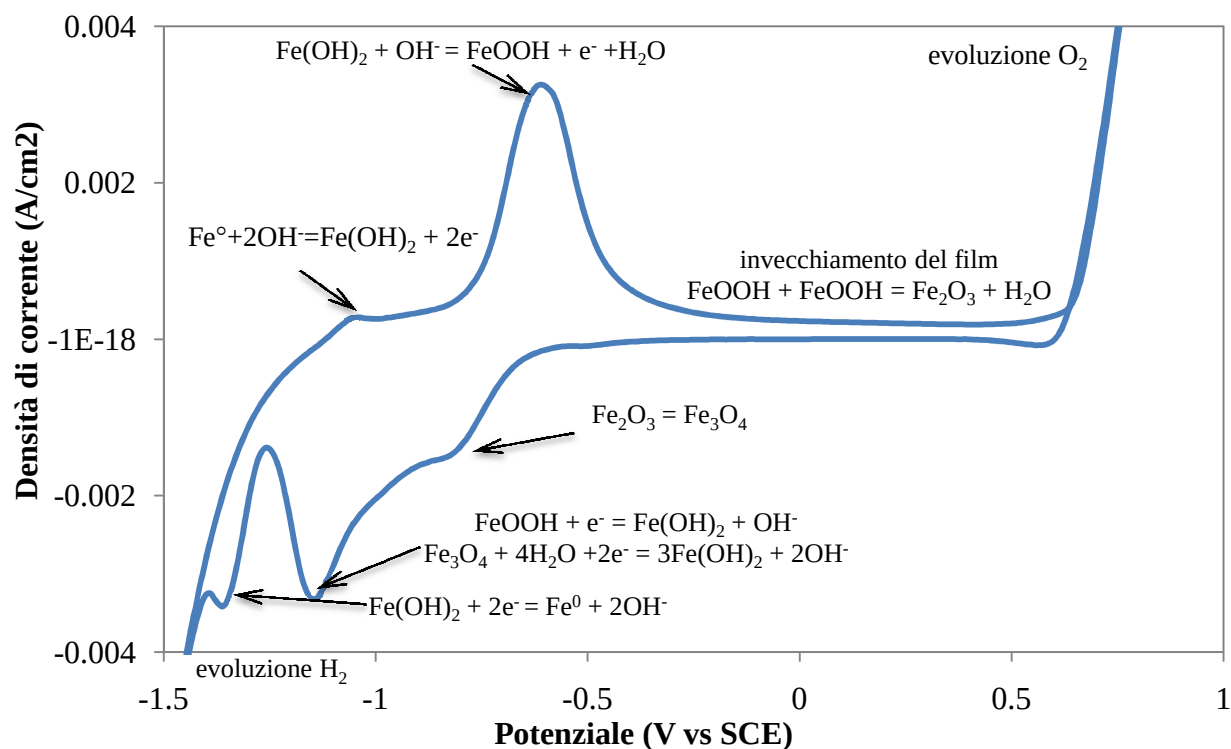


Figura 166: Interpretazione dei picchi presenti sulla curva di voltammetria ottenuta in NaOH 0.1M

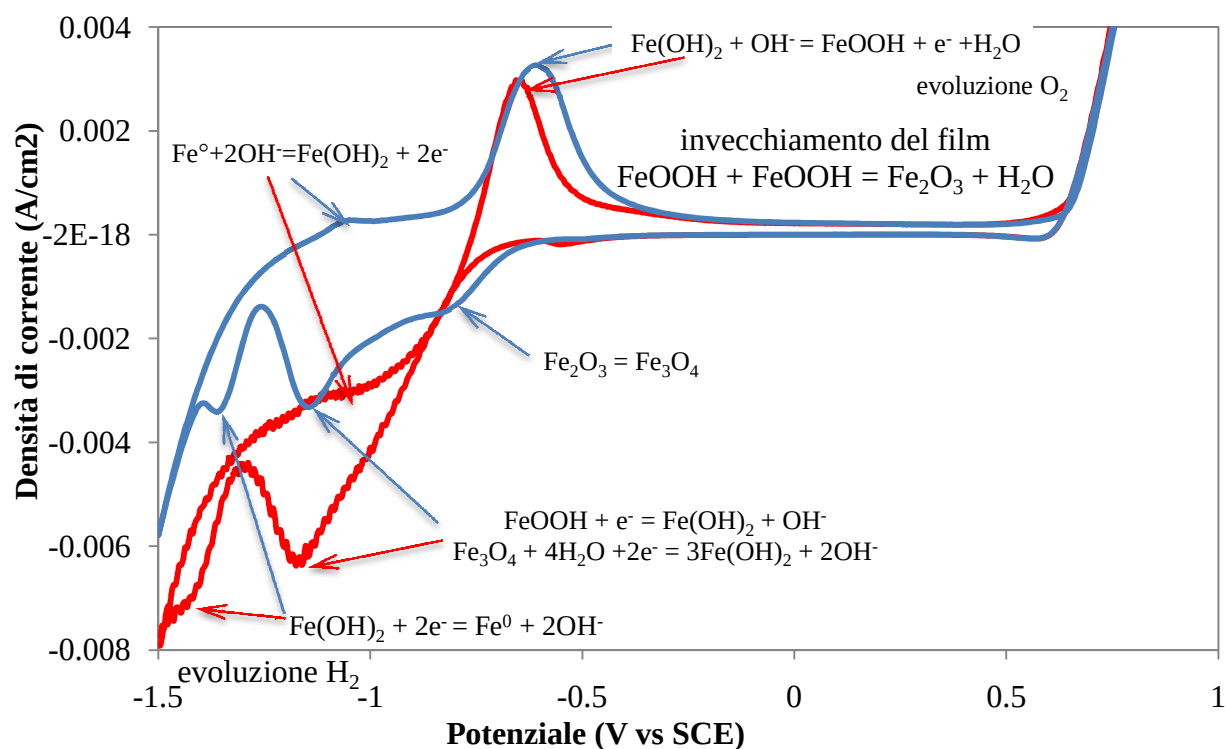


Figura 167: Confronto tra il 20° ciclo delle curve di voltammetria ottenute in NaOH 0.1M su elettrodo fermo o rotante a 9000 rpm

L'impiego della tecnica di prova voltammetrica comporta necessariamente la variazione del potenziale dell'elettrodo in un intervallo molto ampio. Per valutare le condizioni iniziali di formazione del film sono stati considerati i risultati delle prove di spettrometria di impedenza elettrochimica (EIS), che impiegano una perturbazione del potenziale di corrosione di soli 10 mV su superfici completamente prive di ossidi poiché lucidate con carta abrasiva appena prima dell'immersione. Tuttavia, bisogna premettere che le misure d'impedenza ad alta frequenza richiedono pochi secondi per l'esecuzione, e quindi sono significative della situazione che si crea all'atto dell'immersione dei campioni, ma le misure a bassa frequenza richiedono diverse ore per essere completate, durante le quali il film ha tempo di modificarsi. Pertanto le misure a bassa frequenza risultano maggiormente significative se effettuate su campioni lasciati in immersione per qualche ora, in modo che i tempi di modifica superficiale del film siano maggiori rispetto a quelli di esecuzione delle misure.

L'andamento degli spettri EIS osservato nelle prove in NaOH 0.1M è stato interpretato sulla base sia dei risultati delle prove voltammetriche che dei dati di letteratura, utilizzando i circuiti equivalenti riportati in Figura 168.

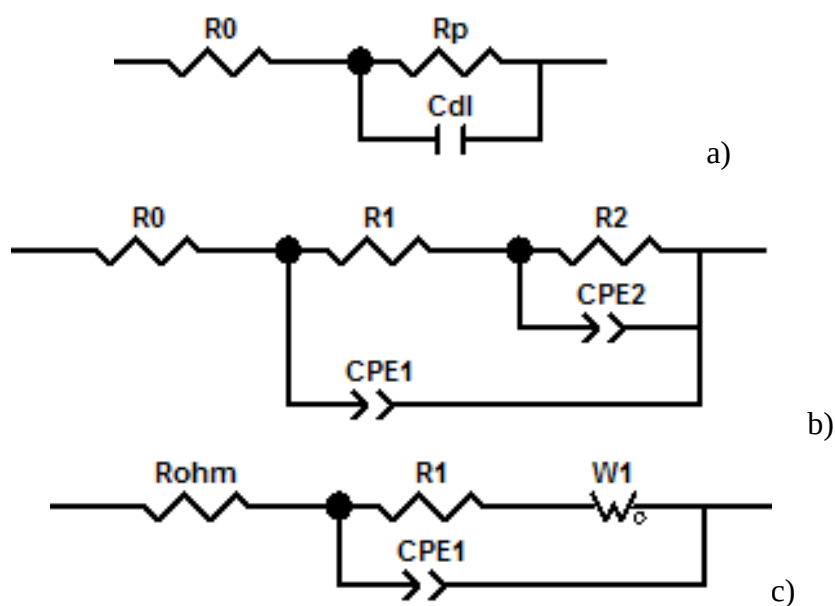
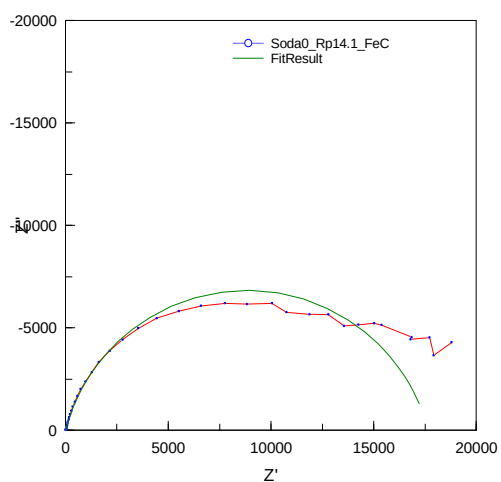
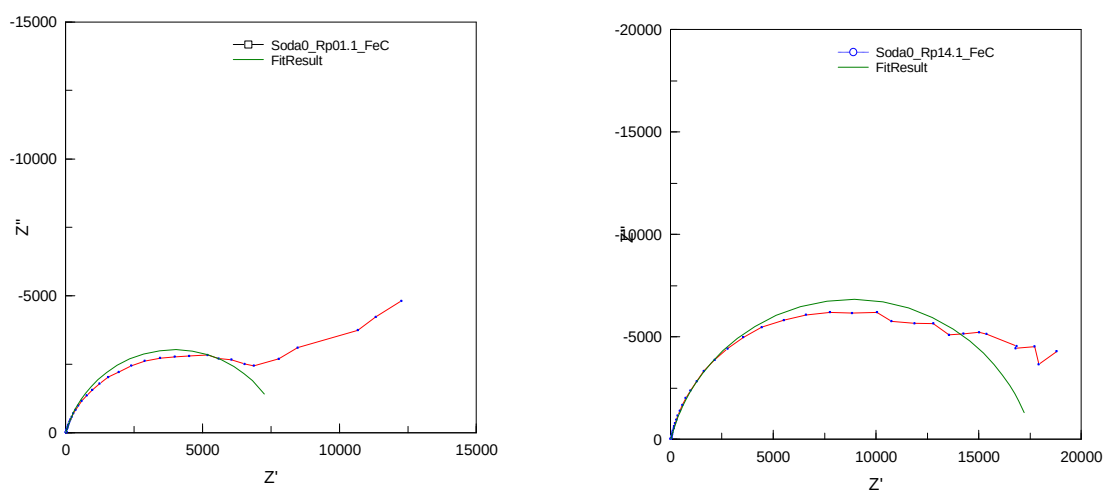
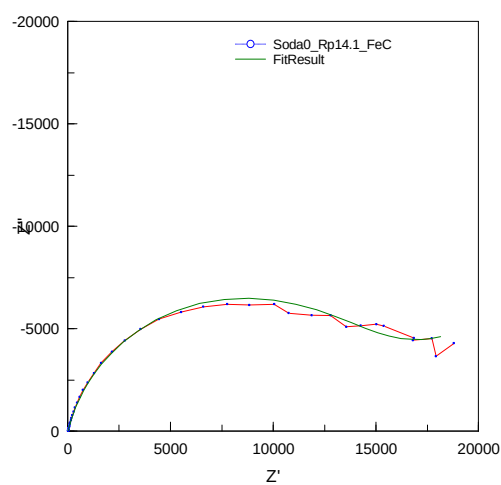
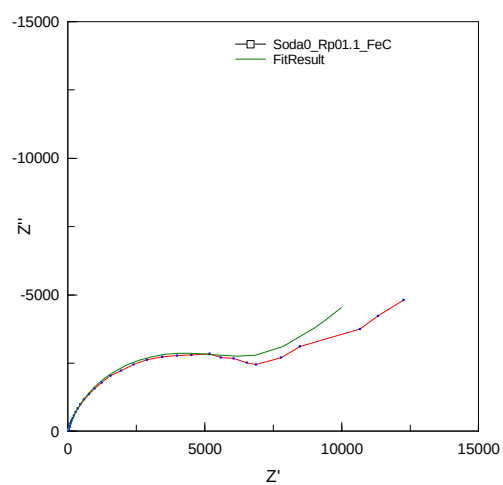


Figura 168: Circuiti equivalenti per l'interpretazione delle prove di impedenza elettrochimica: a) Circuito di Randles b) c) Circuito proposto da Andrade et al. (88)

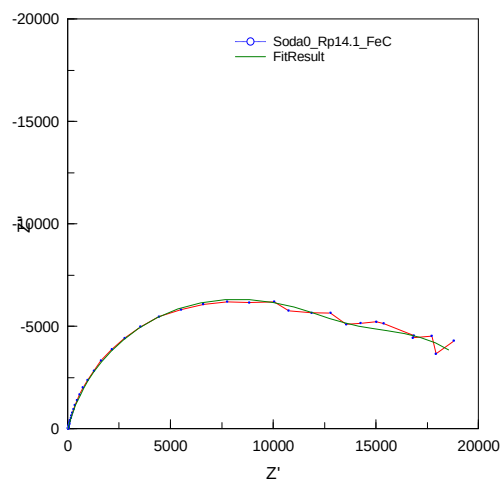
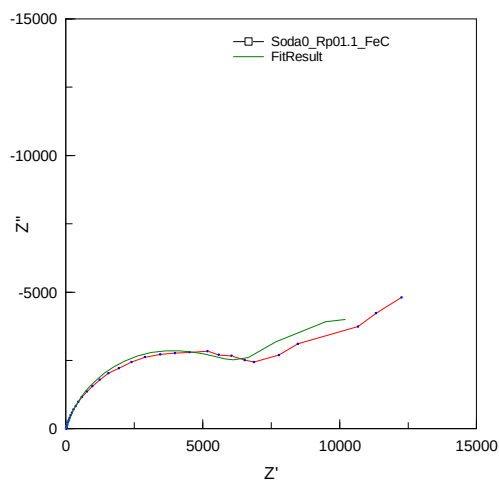
La Figura 169 riporta le interpolazioni effettuate sullo spettro EIS ottenuto subito dopo l'immersione dell'elettrodo in acciaio al carbonio in NaOH 0.1M e dopo 39 ore di esposizione. I diagrammi di Nyquist sono stati interpolati utilizzando tutti e tre i modelli proposti in Figura 168.



a)



b)



c)

Figura 169: Interpolazione dei diagrammi di Nyquist su elettrodi appena immersi(a destra) e con film stabilizzato(sinistra) utilizzando i circuiti equivalenti: a) Circuito di Randles b) c) Circuito proposto da Andrade et al. (88)

È possibile osservare come il modello indicato con la lettera b) in Figura 168 sia il migliore in termini di interpolazione dei dati sperimentali sia nel caso di elettrodo appena immerso che dopo 39 ore di esposizione. Tuttavia, anche questo modello, presenta dei difetti di interpolazione, specialmente nel tratto finale dello spettro ottenuto subito dopo l'immersione dell'elettrodo nella soluzione. Questo effetto può essere attribuito al fatto che le misure a bassa frequenza richiedono parecchio tempo, durante il quale il film di passività si modifica rispetto alle condizioni iniziali. L'interpolazione eseguita sugli spettri ottenuti dopo 39 ore di esposizione dell'elettrodo non presenta più questo effetto, a conferma del fatto che il film ha raggiunto una configurazione più stabile. È stato quindi scelto di utilizzare il modello indicato con la lettera b) in Figura 168 per l'interpolazione dei dati sperimentali ottenuti durante le prove in NaOH.

La Tabella 26 riassume i dati di interpolazione ottenuti applicando il modello di interpolazione scelto.

Tabella 26: Valori di interpolazione degli spettri di impedenza in NaOH secondo il circuito equivalente considerato

Tempo di esposizione (ore)	R0 (Ω)	R1($k\Omega cm^2$)	R2 ($k\Omega cm^2$)	CPE2 ($\mu F/cm^2$)	$\alpha 2$	CPE1 ($\mu F cm^2$)	$\alpha 1$
0	7.48	50.28	50.37	1943.05	0.94	62.15	0.82
3	8.73	66.00	67.04	1765.06	0.91	49.39	0.87
6	9.12	73.34	86.18	1347.03	0.88	47.91	0.86
9	9.59	77.28	105.86	991.92	0.82	47.17	0.86
12	9.50	78.76	95.18	1366.72	0.89	46.90	0.86
15	9.87	80.22	125.95	843.26	0.76	46.43	0.87
18	9.89	81.67	65.17	1295.78	0.88	46.43	0.86
21	9.86	82.15	60.97	1483.25	0.92	46.57	0.86
27	9.19	83.57	75.81	631.57	0.71	48.95	0.85
30	9.78	84.63	75.93	924.26	0.82	47.46	0.86
33	10.03	86.55	41.11	1408.68	0.93	47.46	0.85
36	10.00	101.76	41.84	1951.51	0.97	46.28	0.85
39	9.87	107.48	35.77	1982.21	0.98	45.98	0.85

In Figura 170 sono riportati i valori di R1 e CPE1 ottenuti dall'elaborazione in funzione del tempo di esposizione.

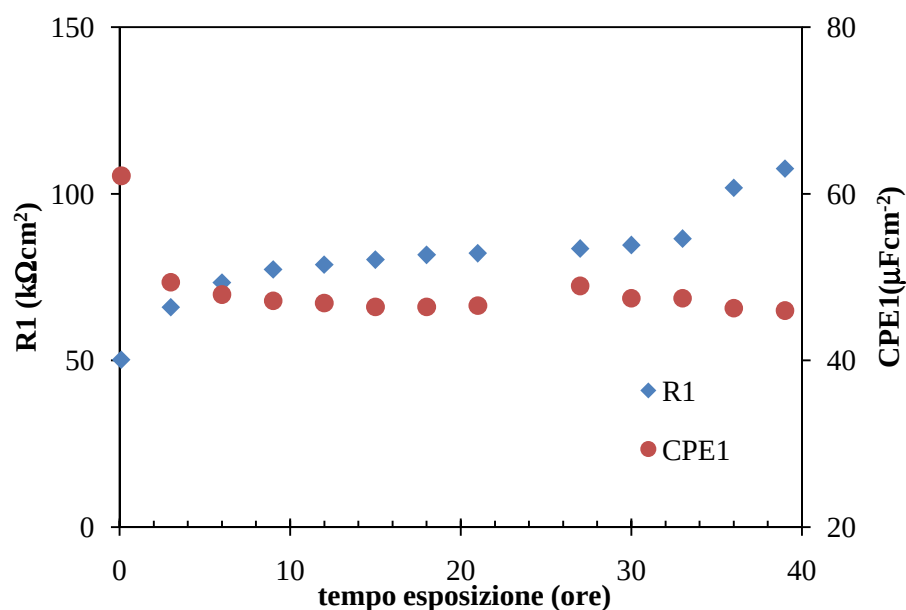


Figura 170: Valori di CPE1 e R1 in funzione del tempo di esposizione dell'elettrodo

È possibile osservare l'aumento di R1 con legge di tipo esponenziale, con due costanti di tempo diverse e la concomitante diminuzione del valore di CPE1. Questo andamento è in accordo con quanto riportato da Sanchez et al. (83), anche se i valori di R1 sono inferiori. Secondo quanto riportato in letteratura, il valore di R1 rappresenta la resistenza al trasferimento elettronico dalla reazione di dissoluzione del Fe^0 a Fe^{2+} per formare $\text{Fe}(\text{OH})_2$ all'interfaccia tra il metallo e il film di passività. Questa velocità è inizialmente elevata, poi diminuisce progressivamente durante il tempo in cui la superficie del metallo si ricopre del film di ossido. In seguito, il valore di R1 raggiunge progressivamente uno stato stazionario determinato dall'invecchiamento e dalla stabilizzazione del film. Secondo Sanchez et al. il valore di R1 si stabilizza solamente dopo 5 giorni di esposizione. In questo caso il valore di R1 è abbastanza rappresentativo del valore stazionario, seppure non sia ancora quello definitivo.

Il valore di CPE1 dovrebbe corrispondere alla somma del contributo capacitivo del doppio strato di Helmholtz, costante in tutte le prove, e alla componente capacitiva del film di $\text{Fe}(\text{OH})_2$. Questa componente diminuisce leggermente nel tempo, in concomitanza della stabilizzazione del film, fino a raggiungere una condizione di quasi stazionarietà.

La Figura 171 riporta l'andamento nel tempo del valore di α_1 , indice della rugosità superficiale dell'elettrodo, in funzione del tempo di esposizione. Questo valore rimane pressoché costante durante il tempo di esposizione.

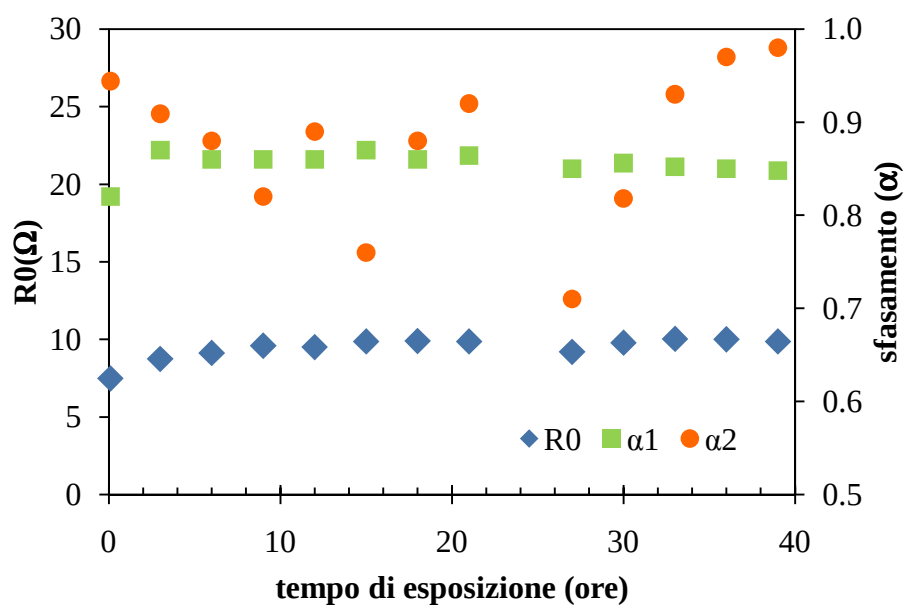


Figura 171: Sfasamento dei valori di CPE1 e CPE2 in funzione del tempo di esposizione

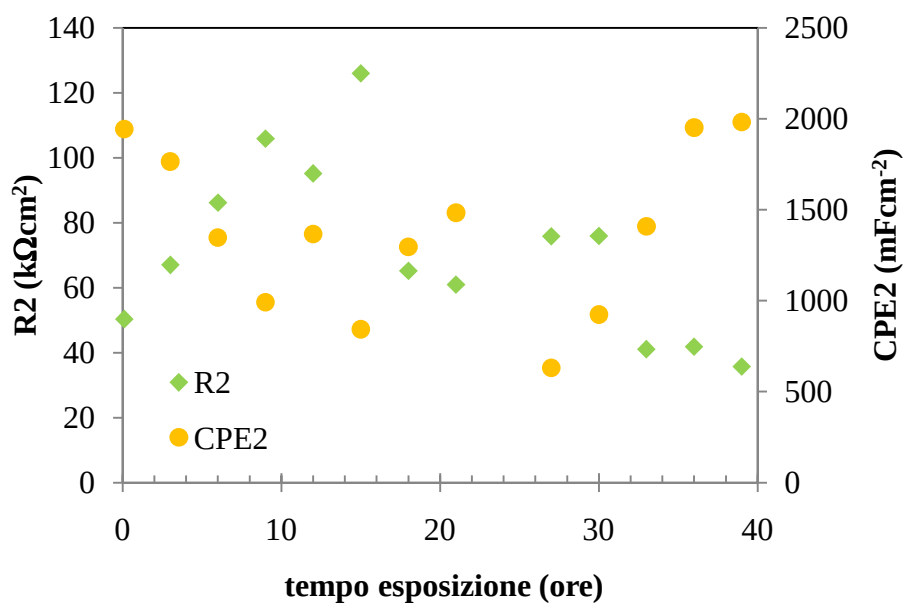


Figura 172: Valori di CPE2 e R2 in funzione del tempo di esposizione dell'elettrodo

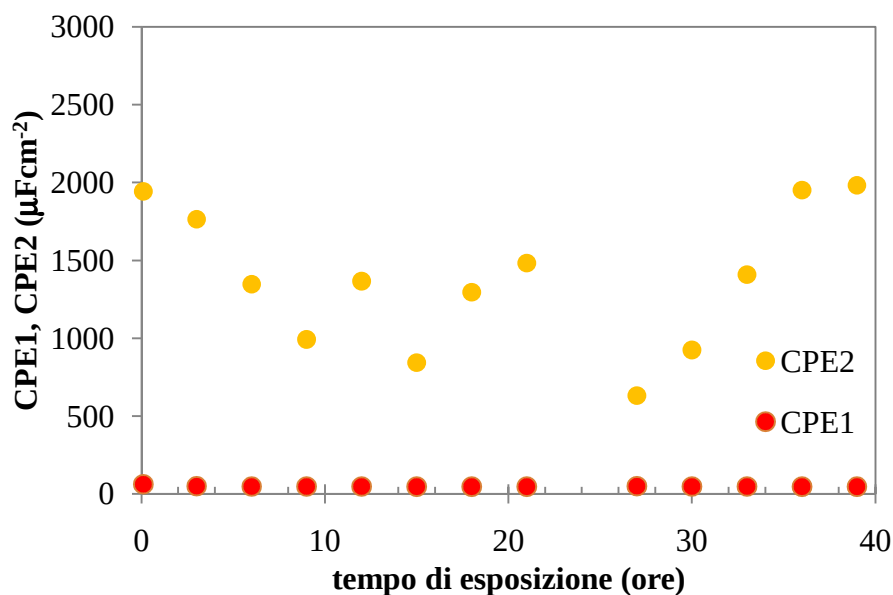


Figura 173: Confronto tra i valori di CPE1 e CPE2 in funzione del tempo di esposizione dell'elettrodo

I valori di R2, CPE2 e α_2 sono relativi allo strato più esterno del film di passività. I dati sono molto influenzati dall'evoluzione nel tempo della composizione del film e sono caratterizzati da una forte dispersione. Il valore di R2 rappresenta la resistenza al trasferimento elettronico all'interfaccia tra il film interno e quello esterno. CPE2 rappresenta il contributo capacitivo del film esterno spesso e poroso (Figura 172). Il valore di CPE2, malgrado affetto da una forte dispersione, risulta sempre notevolmente superiore rispetto a CPE1 (Figura 173) a conferma del maggiore spessore del film e del suo carattere di semi-conduttore(64).

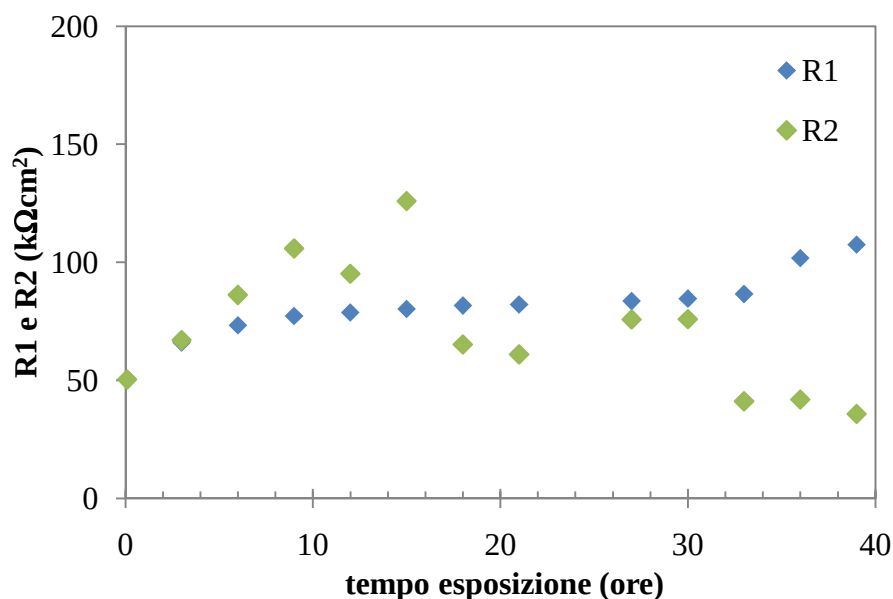


Figura 174: Confronto tra i valori di R1 e R2 in funzione del tempo di esposizione dell'elettrodo

Anche il valore di R_2 risulta variabile nel tempo, ma si mantiene dello stesso ordine di grandezza di R_1 (Figura 174), indicando un equilibrio nella crescita del film tra il ferro ossidato a $\text{Fe}^{(II)}$ all'interfaccia ferro/ossido interno e il $\text{Fe}^{(II)}$ ossidato a sua volta a $\text{Fe}^{(III)}$ all'interfaccia tra ossido interno ed esterno. A conferma di un meccanismo più complesso di trasporto di ioni e di cariche all'interno del film esterno vi è anche l'andamento di α_2 , che assume valori inizialmente decrescenti, tendenti perciò ad un comportamento simile ad un elemento di Warburg, confermando il ruolo dei contributi diffusivi all'interno del film. Questo comportamento si manifesta nelle prime fasi di formazione del film stesso, fino al raggiungimento dello stato stazionario rappresentato dalla prima costante di tempo per la formazione del film più interno. In seguito il valore di α_2 aumenta nuovamente fino a raggiungere valori prossimi ad 1, che indicano la tendenza del film a comportarsi come un condensatore puro.

6.4 Formazione del film di passività in malta

La Figura 175 e la Figura 176 riportano rispettivamente il primo e il ventesimo ciclo delle prove di voltammetria ciclica effettuate in NaOH 0.1M e in malta fresca. La Tabella 27 confronta i potenziali ottenuti in malta con quelli riportati in letteratura.

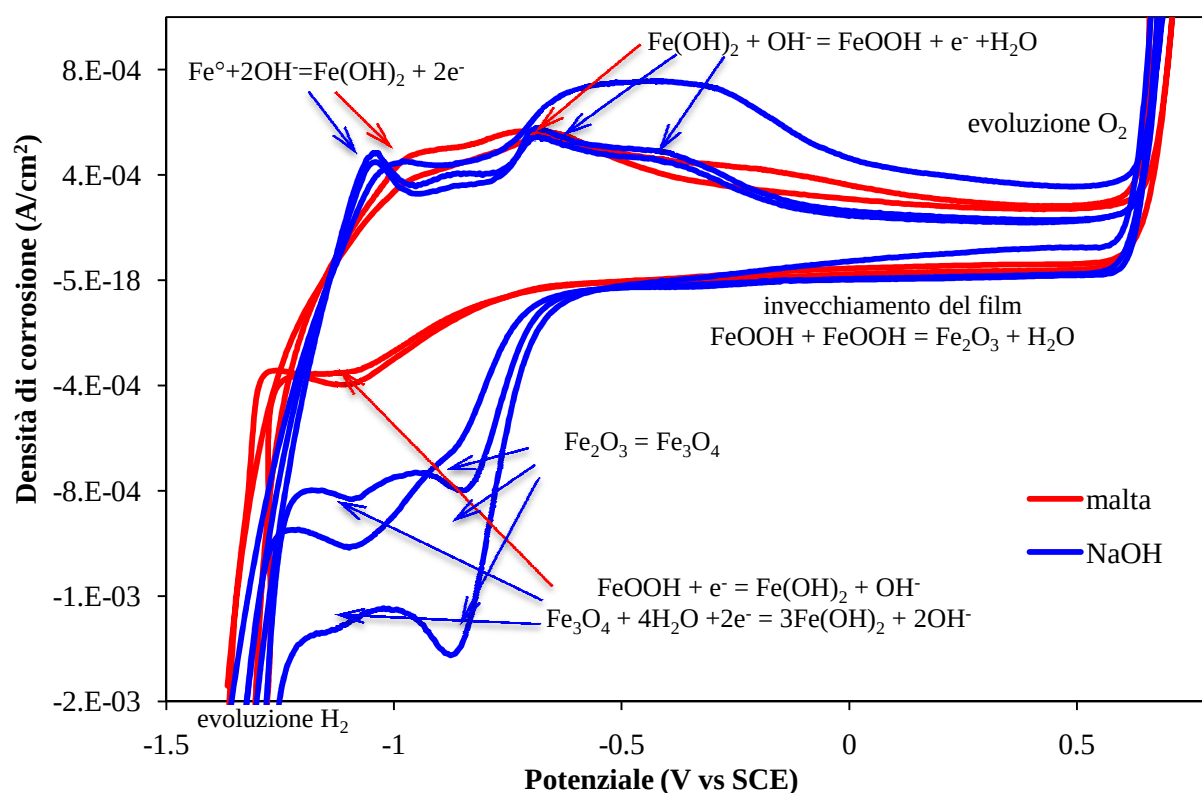


Figura 175: Confronto tra il 1° ciclo di voltammetria ottenuto su elettrodo statico in NaOH 0.1N e in malta fresca

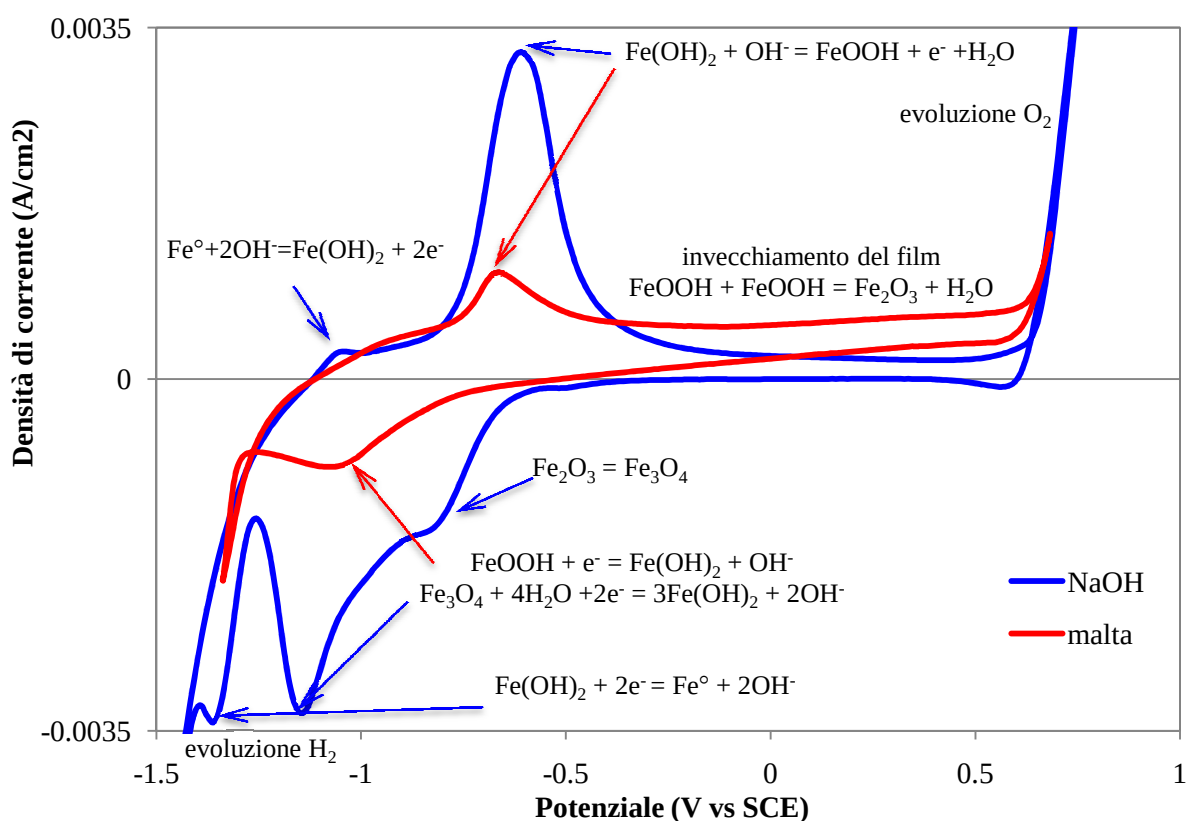


Figura 176: Confronto tra il 20° ciclo di voltammetria ottenuto su elettrodo statico in NaOH 0.1N e in malta fresca

In malta fresca l'elettrolita è costituito dall'acqua che circonda le particelle di sabbia (inerti) e quelle di cemento che stanno iniziando la reazione di idratazione. Questa acqua ha pH 13 per la presenza di idrossido di calcio, e, in piccola quantità di sodio e potassio. Il tratto anodico del primo ciclo delle curve di voltammetria ciclica ottenute in NaOH o in malta fresca è praticamente identico, così come coincide la corrente nel tratto di passività e il punto in cui inizia l'evoluzione di ossigeno. Tuttavia gli effetti di invecchiamento del film di passività evidenti in NaOH per la presenza del picco catodico a -0.87V vs SCE non sono presenti in malta. Aumentando il numero di cicli di potenziale le prove in malta mostrano dei valori di corrente molto più bassi rispetto a quelle in NaOH, inoltre sono presenti praticamente solo i picchi di ossidazione e riduzione dell'idrossido ferroso a idrossido ferrico e viceversa. Il potenziale di questi picchi è leggermente discosto da quello dei picchi ottenuti in NaOH. Il valore della corrente nel tratto passivo della curva aumenta, invece, a partire dal 5° ciclo e rimane anodica anche durante il primo tratto di scansione in direzione catodica (riferimento figura nei risultati).

Tabella 27: Confronto tra i potenziali di picco riportati in letteratura e i valori ottenuti in malta fresca

Processo secondo letteratura Potenziale picco (V vs SCE) R.S.Schrebler Guzmàn et al	picco 1°ciclo		Processo secondo letteratura Potenziale picco (V vs SCE) Joiret et al.	picco 1°ciclo		Prova in malta 1° ciclo	Prova in malta 20° ciclo
anodici							
			Red H+ad	I	-1.2		
Fe→Fe(OH) ₂ +2e ⁻	I	- 1.023	$Fe + 3H_2O \rightarrow FeO + 2H_3O^+ + 2e^-$	II	-1		
	II	- 0.863	$Fe + 4H_2O \rightarrow Fe(OH)_2 + 2H_3O^+ + 2e^-$	III	-0.96	-0.97* -0.97*	-0.95*
			$3Fe(OH)_2 + 2OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + 4H_2O + 2e^-$ $3FeO + 2OH^- \rightarrow Fe_3O_4 + H_2O + 2e^-$	I V	-0.79		
Fe(OH) ₂ →FeOOH	III	- 0.603	$Fe_3O_4 + OH^- + H_2O \rightarrow 3\alpha FeOOH + e^-$ $2Fe_3O_4 + 2OH^- \rightarrow 3\gamma Fe_2O_3 + H_2O + 2e^-$	V	-0.65	-0.664 -0.72	-0.667
	III'	- 0.403		V I	-0.55	-0.23*	+0.32*
catodici							
	IV'		$3\gamma Fe_2O_3 + H_2O + 2e^- \rightarrow 2Fe_3O_4 + 2OH^-$ $3\alpha FeOOH + e^- \rightarrow Fe_3O_4 + OH^- + H_2O$	V II	-0.88		
				V III	-0.97		
FeOOH → Fe(OH) ₂	IV	- 1.093	$Fe_3O_4 + 4H_2O + 2e^- \rightarrow 3Fe(OH)_2 + 2OH^-$ $Fe_3O_4 + H_2O + 2e^- \rightarrow 3FeO + 2OH^-$	I X	-1.12	-1.11 -1.076*	-1.077
			$FeO + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Fe + 3H_2O$	X	-1.13		
Fe(OH) ₂ +2e ⁻ → Fe	V	- 1.273	$Fe(OH)_2 + 2H_3O^+ + 2e^- \rightarrow Fe + 4H_2O$	X I	-1.23		

L'abbassamento della corrente dei picchi di formazione e riduzione degli idrossidi di Fe^(III) è stato attribuito alla presenza di idrossido di calcio, che esalterebbe il carattere protettivo del film attraverso la precipitazione di un sale complesso di Fe e Ca sulla superficie (90)-(94). In questo caso però si dovrebbe avere anche una diminuzione della corrente nel ramo passivo e non un aumento, come invece si osserva. Secondo Foulkes et al., la fase di crescita del film durante i cicli di potenziale sarebbe governata dalla diffusione degli ioni OH⁻ all'interno dello strato poroso di Fe^(III): la reazione redox di crescita del film avverrebbe all'interfaccia tra il film interno e quello esterno (94). In malta fresca, l'elettrolita è costituito solo dal velo di acqua che circonda le particelle di sabbia (aggregati) e quelle di cemento sulle quali sta' avvenendo la reazione d'idratazione. La crescita del film consuma gli ioni OH⁻ prodotti dalla reazione d'idratazione, che non vengono riforniti rapidamente a causa della difficoltà del trasporto di massa all'interno del fluido eterogeneo. In questo modo, durante i cicli di voltammetria, non riesce a crescere un film spesso e protettivo come quello che si forma in soluzione alcalina.

La Figura 177 mostra gli spettri di impedenza ottenuti in NaOH 0.1M e in malta fresca.

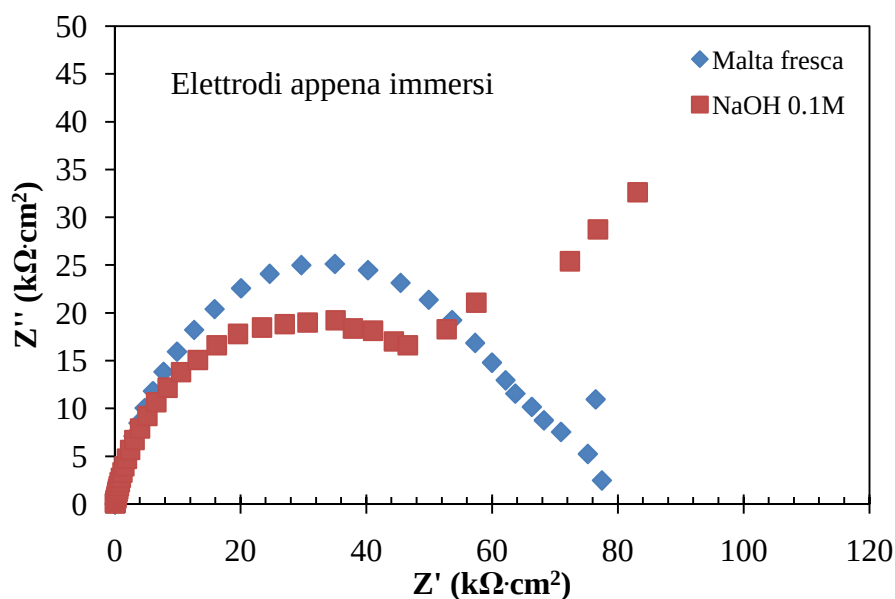


Figura 177: Confronto tra lo spettro EIS in malta ed in NaOH 0.1M su elettrodo in acciaio al carbonio (S235JR) appena immerso

Si osserva come lo spettro di impedenza ottenuto in NaOH 0.1M presenti un comportamento nettamente diverso alle basse frequenze rispetto a quello in malta fresca. La curva in NaOH mostra un aumento del valore della parte immaginaria, mentre in malta si osserva una diminuzione ed una depressione della curva sull'asse reale.

La Tabella 28 confronta i valori delle costanti di interpolazione degli spettri EIS in malta rispetto a quelli in NaOH utilizzando lo stesso circuito equivalente.

Tabella 28: Valori delle costanti di interpolazione ottenuti su malta e NaOH 0.1M

	R0 (Ω)	R1 (kΩcm²)	R2 (kΩcm²)	CPE2 (μFcm²)	CPE1 (μFcm²)	α2	α1
Malta fresca	13.32	4.64	60.21	11.93	75.02	0.89	0.83
NaOH	7.48	50.28	50.37	1943.05	62.15	0.94	0.82

Come era da attendersi, la caduta ohmica (R0) della malta è superiore a quella della soluzione di idrossido di sodio. Il valore di R1 indica una velocità di corrosione negli istanti iniziali 10 volte superiore in malta rispetto alla soluzione 0.1M di NaOH, mentre il contributo capacitivo del film di Fe^(III) è pressoché identico. I valori di α1 e CPE1 in malta e in idrossido di sodio sono pressoché identici. Di contro, il contributo capacitivo del film di Fe^(III) in NaOH è superiore di

due ordini di grandezza, indicando una maggiore facilità di crescita dello stesso, in accordo con i valori più elevati delle correnti di picco delle prove di voltammetria ciclica.

La situazione si modifica completamente se l'elettrodo è fatto ruotare a velocità elevata.

La Figura 178 e la Figura 179 riportano rispettivamente il confronto tra il 1° e il 20° ciclo delle curve ottenute in NaOH 0.1M o in malta fresca impiegando l'elettrodo rotante a 8300 rpm. Nel primo ciclo della curva in malta non si evidenzia alcun picco. Se si espande molto la curva (Figura 180) si osserva, nell'intervallo di potenziale del picco di formazione dell'idrossido ferroso, un cambiamento della pendenza della curva, non è invece presente il picco di ossidazione di quest'ultimo a $\text{Fe}^{(\text{III})}$, sia in direzione anodica che catodica.

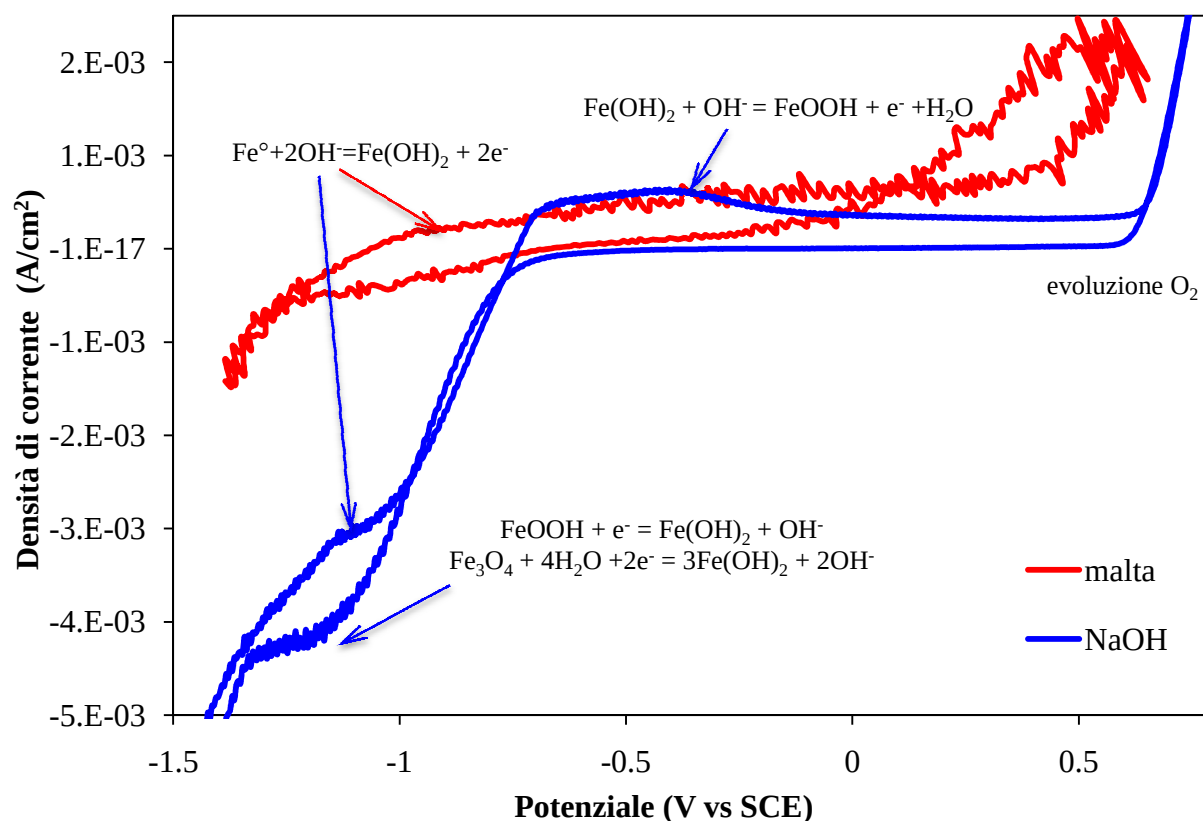


Figura 178: Confronto tra il 1° ciclo della curva di voltammetria ciclica ottenuta in NaOH 0.1M e in malta fresca impiegando l'elettrodo rotante a 8300 rpm

Il valore della corrente nel tratto anodico continua ad aumentare nel caso della malta fino ad arrivare ad un aumento molto brusco della corrente per valori inferiori al potenziale al quale, nelle altre prove, si osserva l'evoluzione di ossigeno. L'osservazione delle curve corrispondenti al ventesimo ciclo conferma l'assenza di formazione di un film stabile in malta a causa dell'assenza di picchi definiti. I valori di corrente nella zona di passività sono inoltre maggiori

rispetto a quelli osservati nella medesima condizioni di agitazione in NaOH, e la corrente aumenta rapidamente prima del raggiungimento del potenziale di evoluzione dell'ossigeno.

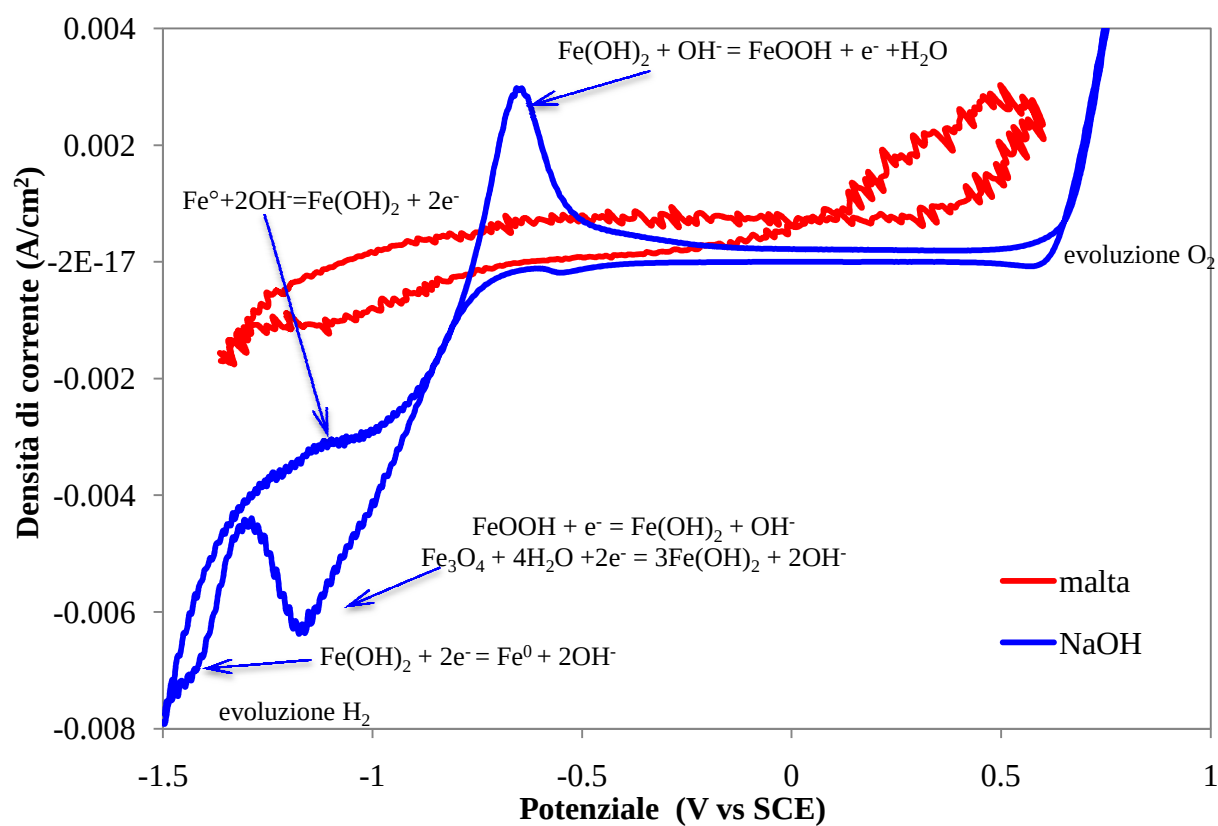


Figura 179: Confronto tra il 20° ciclo della curva di voltammetria ciclica ottenuta in NaOH 0.1M e in malta fresca impiegando l'elettrodo rotante a 9000 rpm

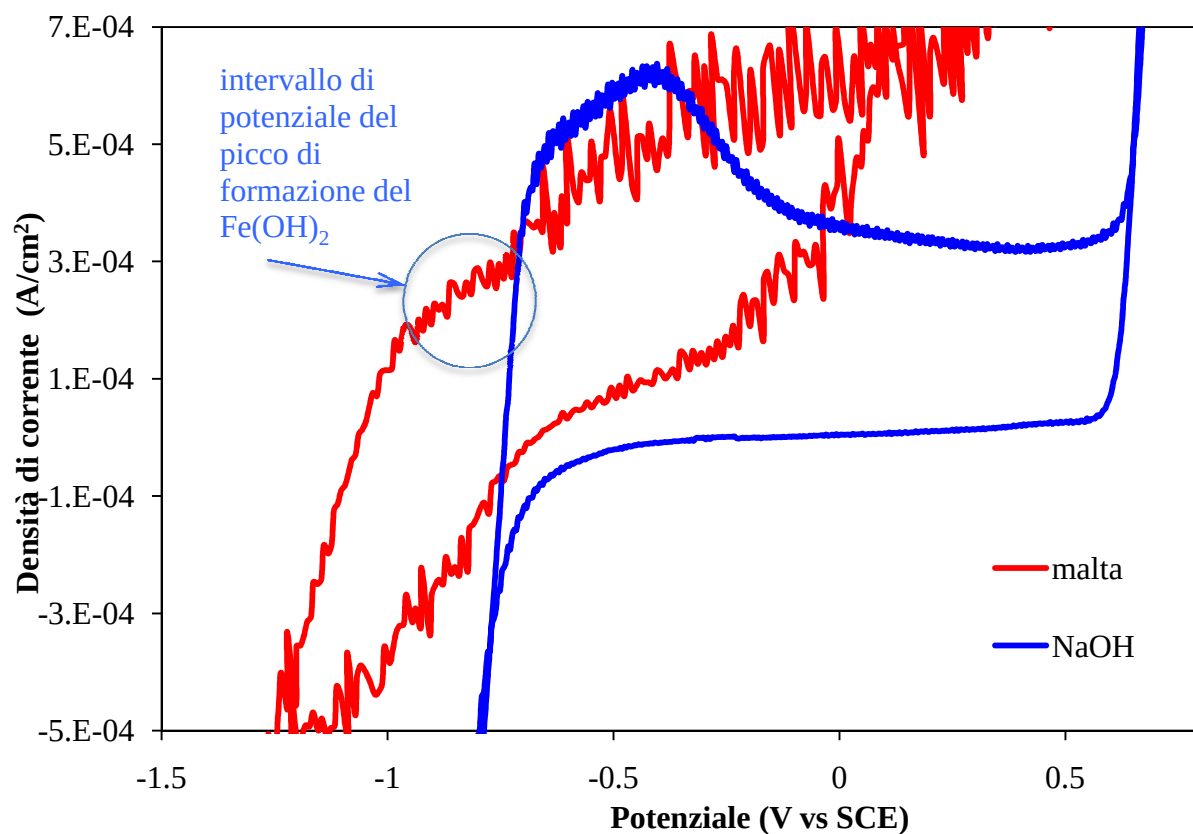


Figura 180: Particolare ingrandito dei potenziali di formazione dell'idrossido ferroso e della sua ossidazione a idrossido ferrico

La Figura 181 e la Figura 182 mostrano l'effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo in malta rispettivamente sul primo e sul 20° ciclo delle curve di voltammetria ciclica.

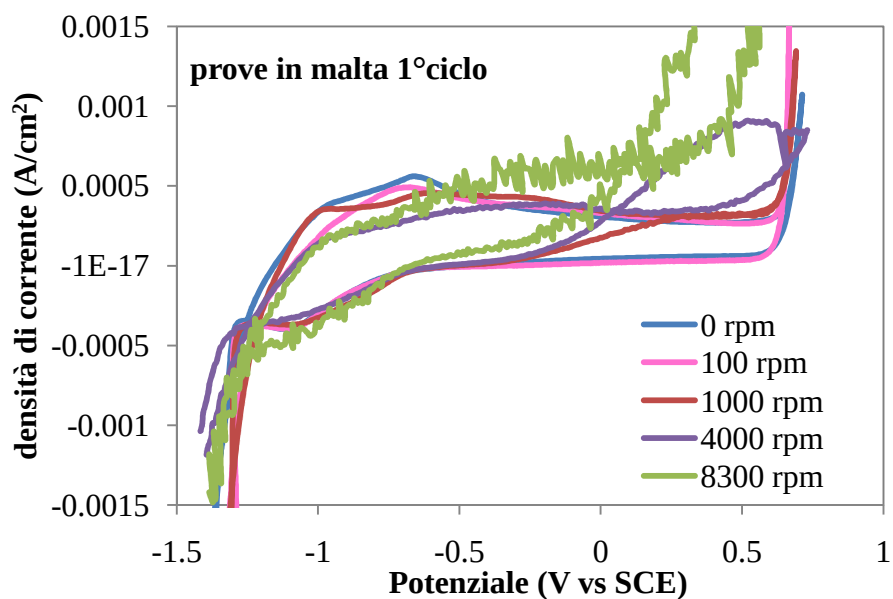


Figura 181: Effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sul primo ciclo della curva di voltammetria in malta

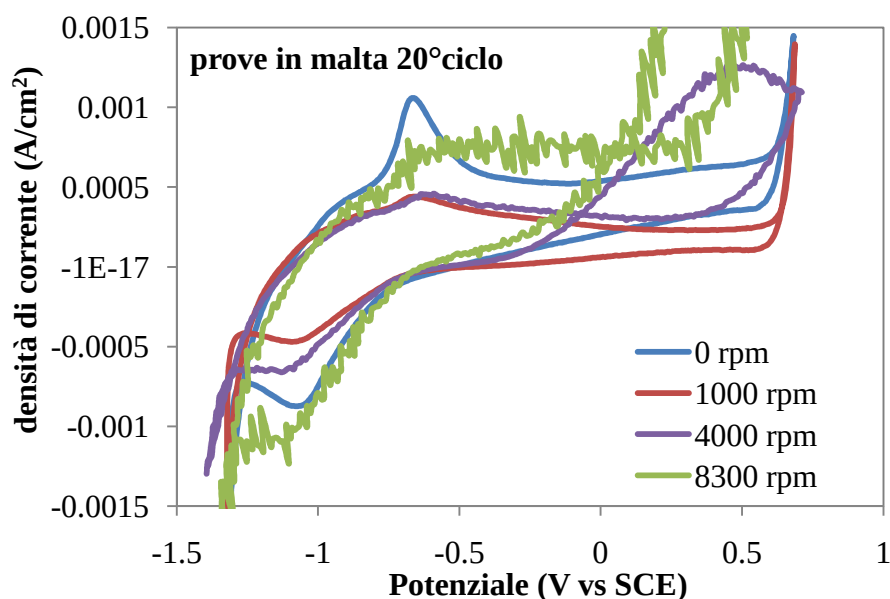


Figura 182: Effetto della velocità di rotazione dell'elettrodo sul ventesimo ciclo della curva di voltammetria in malta

Le curve si differenziano tra loro principalmente per le correnti di picco, per l'ampiezza del tratto passivo e, soprattutto, per il valore di corrente all'interno del tratto passivo. Quest'ultima, pur essendo molto superiore alla corrente di passività, essendo ottenuta in condizioni non stazionarie, può essere considerata come un indice quantitativo del carattere protettivo del film. Foulkes et al. considera, come indice del carattere più o meno protettivo del film di passività, il valore di corrente nel tratto anodico della curva al potenziale di 0 V vs SCE, i_{0V} . La corrente di picco è massima per le prove a elettrodo fermo, diminuisce per moderate velocità di rotazione per tornare poi ad aumentare di nuovo per elevate velocità (Figura 183)

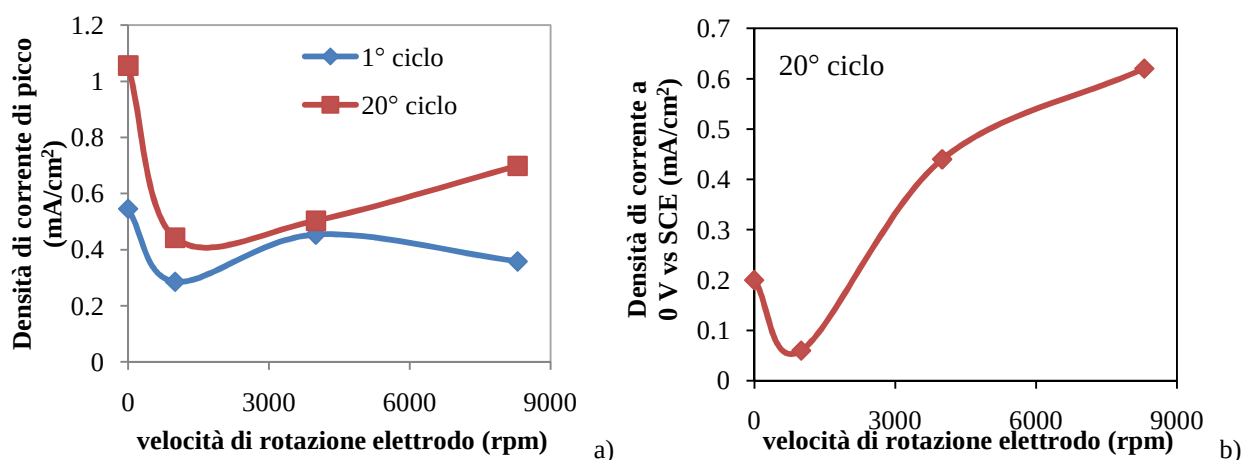


Figura 183: Densità di corrente di picco a) e a 0V vs SCE b) in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo

Anche i_{0V} diminuisce per basse velocità, per aumentare notevolmente in seguito. La rotazione dell'elettrodo permette il ricambio della soluzione all'interfaccia, favorendo l'apporto di ioni OH^- e quindi la crescita del film. Tuttavia, le particelle solide esercitano un'azione erosiva nei confronti del film di passività tanto maggiore quanto più elevata è la velocità di rotazione dell'elettrodo.

Gli spettri EIS ottenuti in malta in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo sono stati interpolati impiegando il medesimo circuito equivalente utilizzato per l'interpolazione degli spettri in NaOH. La Tabella 29 riporta i valori delle costanti d'interpolazione ottenute.

Tabella 29: Valori di interpolazione degli spettri di impedenza in malta secondo il circuito equivalente considerato

Velocità di rotazione(rpm)	R0 (Ω)	R1(kΩcm²)	R2 (kΩcm²)	CPE2 (μF/cm²)	CPE1 (μF/cm²)	α2	α1
0	13.32	4.64	60.21	11.93	75.02	0.89	0.83
100	12.95	42.16	10.26	446.43	82.25	0.53	0.84
1000	15.69	7.12	1.07	1297.50	94.53	1.02	0.84
4000	14.19	0.90	4.11	12.91	134.81	1.03	0.71
9000	14.57	0.18	1.11	40.00	594.13	1.00	0.57

La Figura 184 riporta i valori di interpolazione R1 e CPE1. L'andamento di R1 è in accordo con i valori delle correnti i_{0V} misurate nelle prove di voltammetria ciclica. Si osserva un iniziale aumento (corrispondente ad una diminuzione della corrente) di R1 passando dall'elettrodo fermo all'elettrodo rotante alla velocità di 100 rpm, in seguito R1 diminuisce notevolmente all'aumentare della velocità di rotazione, indicando velocità di dissoluzione da Fe^0 a $Fe^{(II)}$ sempre più elevate. Il contributo capacitivo CPE1 aumenta al crescere della velocità di rotazione dell'elettrodo, mentre α 1 diminuisce. La diminuzione di α 1 è associabile al danneggiamento superficiale subito dall'elettrodo per erosione meccanica, che aumenta la rugosità. In questo modo, il volume reale del film di $Fe(OH)_2$ aumenta, interessando una superficie sempre maggiore e giustificando, in tal senso, l'incremento di CPE1.

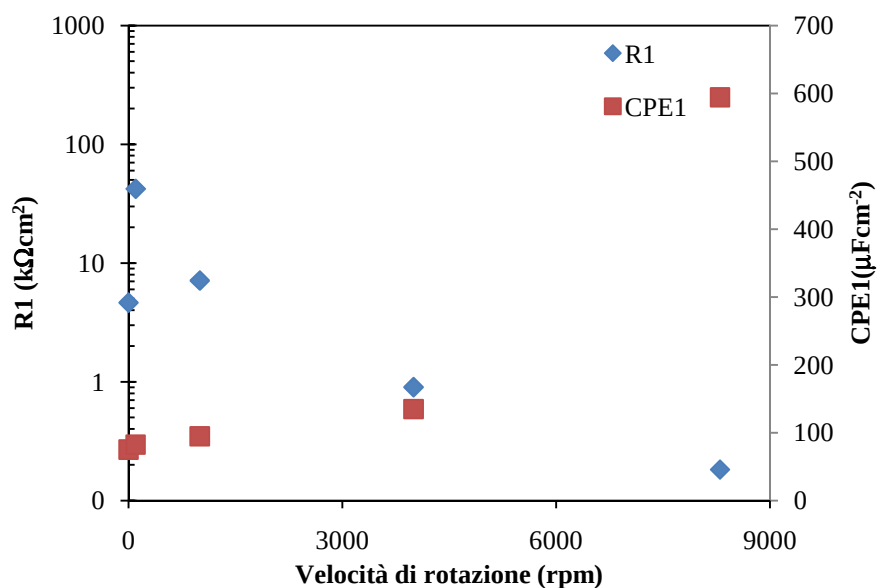


Figura 184: Valori di CPE1 e R1 in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo

La Figura 185 riporta il confronto fra i valori di R1 e R2 in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo.

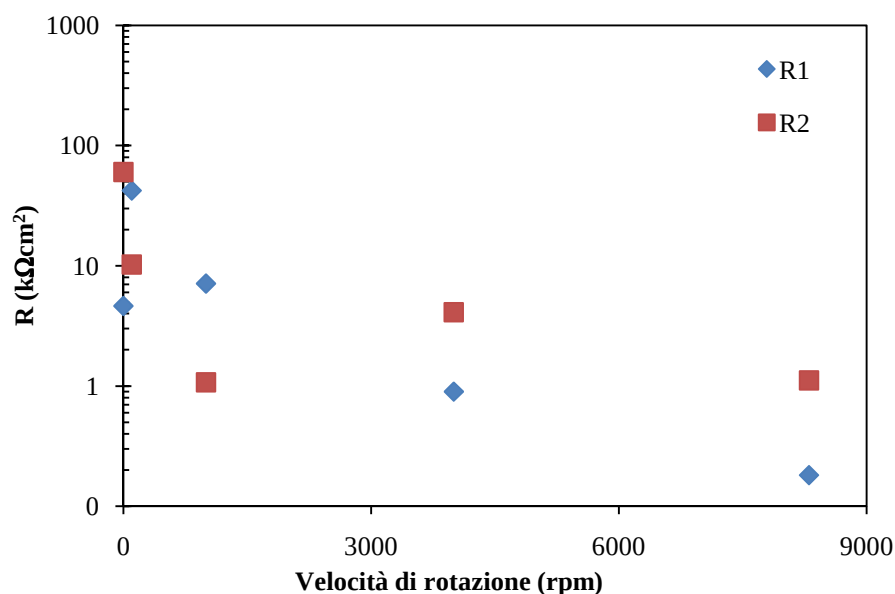


Figura 185: Confronto tra i valori di R1 e R2 in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo

Il valore di R1, associato al trasferimento elettronico tra Fe^0 e $\text{Fe}^{(\text{II})}$ e di R2, associato al trasferimento elettronico tra $\text{Fe}^{(\text{II})}$ e $\text{Fe}^{(\text{III})}$, sono paragonabili alle basse velocità di rotazione, analogamente a quanto osservato in soluzione di NaOH, indice di uno stato pseudo stazionario tra la formazione dell'ossido di $\text{Fe}^{(\text{II})}$ e la successiva ossidazione ad ossido di $\text{Fe}^{(\text{III})}$. A 1000 rpm R2 risulta maggiore di R1, indicando una forte tendenza del film di ossido a passare ad ossido di

$\text{Fe}^{(\text{III})}$. Per velocità di rotazione superiori a 1000 rpm, di contro, il valore di R2 si mantiene maggiore di R1, indicando un minore intervento della reazione di ossidazione del film da $\text{Fe}^{(\text{II})}$ a $\text{Fe}^{(\text{III})}$. Ciò è in accordo con quanto ottenuto nelle prove di voltammetria ciclica, ed è spiegabile se si considera l'asportazione meccanica, da parte delle particelle disperse, del film di passività. La superficie danneggiata, infatti, si ripassiva velocemente, portandosi a $\text{Fe}(\text{OH})_2$, ma la quantità di questo ossido che riesce ad ossidarsi a $\text{Fe}^{(\text{III})}$ è molto minore. L'andamento della componente capacitiva CPE2 (Figura 186) è in accordo con quanto riportato, infatti risulta essere molto superiore alla componente CPE1 su elettrodo fermo e, in particolare, a 1000 rpm, ribadendo la tendenza ad invecchiare del film, mentre risulta inferiore di circa un ordine di grandezza a CPE1 per velocità di rotazione pari a 4000 e 8300 rpm.

L'ulteriore conferma del meccanismo ipotizzato viene dal valore assunto dall'angolo di sfasamento α_2 (Figura 187). Su elettrodo statico α_2 assume valori bassi, tipici di una componente diffusiva nella fase di crescita del film di $\text{Fe}^{(\text{III})}$, come era già stato evidenziato nelle prove di voltammetria ciclica. A 1000 rpm il valore di α_2 è pari a 0.9, indicando la scomparsa dei contributi diffusivi attraverso il film, che assume sempre più il comportamento di un condensatore ideale. Alle velocità superiori il valore di α_2 è unitario poiché, in queste condizioni, l'azione meccanica è così severa da annullare praticamente l'azione di invecchiamento del film.

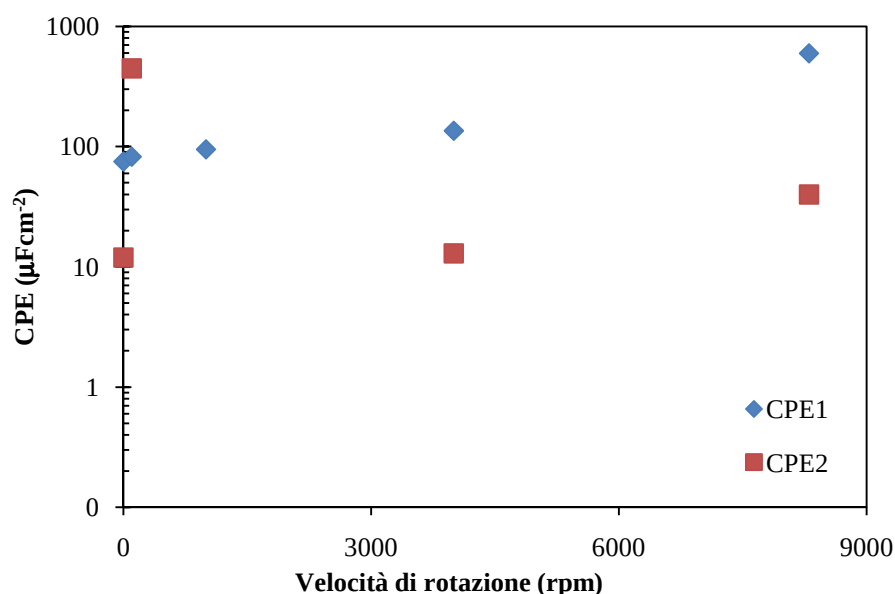


Figura 186: Confronto tra i valori di CPE1 e CPE2 in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo

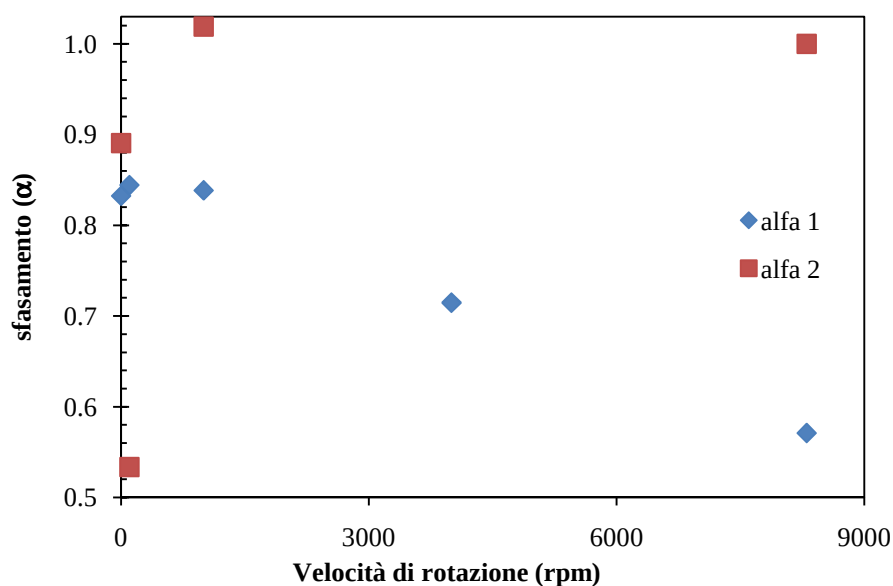


Figura 187: Confronto tra i valori di α_1 e α_2 in funzione della velocità di rotazione dell'elettrodo

In Figura 188 sono confrontati i dati di R_1 ottenuti per interpolazione dei diagrammi di impedenza elettrochimica con le misure di resistenza di polarizzazione (paragrafo 5.2.2).

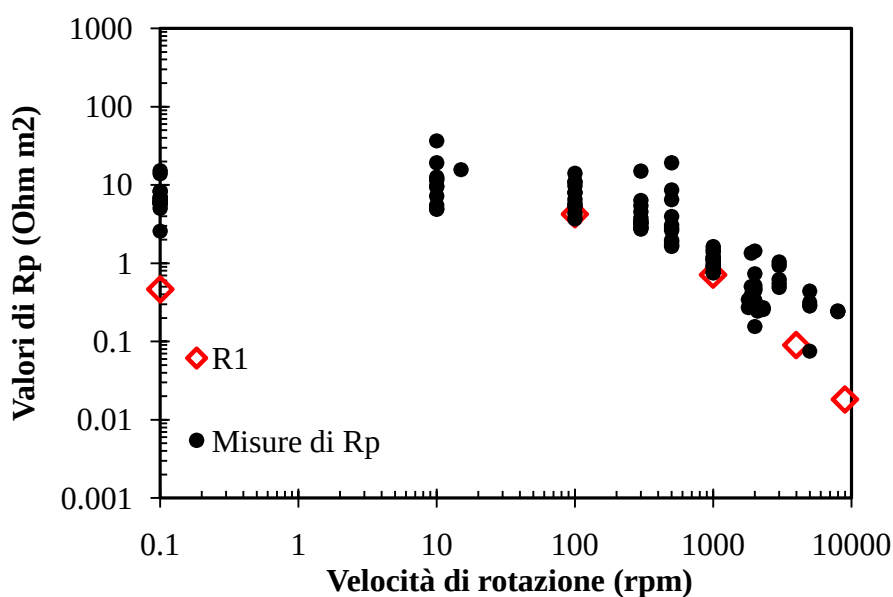


Figura 188: Confronto tra misure di resistenza di polarizzazione e valore R_1 ottenuto dalle prove di impedenza elettrochimica

I valori di R_1 sono in ottimo accordo con le misure di resistenza di polarizzazione, fatta eccezione per il valore di R_1 ottenuto su elettrodo fermo. Questa differenza è facilmente

spiegabile se si considera che le misure di resistenza di polarizzazione sono state effettuate dopo un tempo di passivazione di un'ora, mentre gli spettri di impedenza su superficie appena esposta.

7 CONCLUSIONI

La ricerca ha affrontato lo studio dei meccanismi di danneggiamento delle superfici metalliche ad opera di conglomerati cementizi, cioè a contatto con fluidi contenenti un'elevata percentuale di solidi sospesi e caratterizzati da una consistenza coesiva, con caratteristiche di alcalinità tali da promuovere la passività dell'acciaio al carbonio.

I risultati sono stati ottenuti in piccola scala su elettrodi rotanti immersi in malta di cemento allo stato fresco. Si è valutata la velocità di danneggiamento e il contributo relativo della corrosione e dell'erosione al variare della velocità relativa tra elettrodo e malta. L'adozione di due diverse geometrie d'elettrodo, cilindrica e a disco, ha permesso di valutare il danneggiamento in due condizioni fluidodinamiche caratterizzate da una differente incidenza degli urti ad alto e basso angolo. Le prove di corrosione erosione sono state completate con lo studio della formazione del film di passività mediante prove elettrochimiche di voltammetria ciclica e di spettroscopia di impedenza sia in condizioni statiche che di erosione.

L'osservazione macro e micro delle superfici danneggiate ha evidenziato e confrontato le morfologie delle superfici danneggiate degli elettrodi con quelle dei componenti reali, provenienti da impianti di produzione in esercizio. In ogni caso, le morfologie rilevate sono risultate sempre simili.

Per la malta fresca considerata nel lavoro sperimentale, la velocità critica di rotazione per promuovere un aumento significativo del danneggiamento è compresa tra 10 e 100 rpm, variabile, in questo intervallo, in funzione della geometria dell'elettrodo considerato e del tipo di materiale.

Per velocità di rotazione inferiori a quella critica, il danneggiamento è determinato dalla sola corrosione. Per valori maggiori, aumenta sia la velocità di corrosione che il danneggiamento dovuto all'azione meccanica. Si passa da condizioni di corrosione prevalente a situazioni in cui il contributo principale è l'azione erosiva meccanica. Questa diventa predominante già a velocità di rotazione superiori a 100 rpm. A 1000 rpm tale azione è di due ordini di grandezza più elevata rispetto alla velocità di corrosione, così che il danneggiamento è determinato in modo prevalente dall'azione puramente meccanica di erosione.

Nel campo di durezza dei materiali considerati nella sperimentazione, l'aumento della durezza da 156HV e 338 HV, ha un effetto benefico modesto sulla resistenza all'azione erosiva della malta. I risultati ottenuti sugli elettrodi a disco, dove sono maggiori gli urti ad alto angolo nella zona

centrale, evidenziano che altre caratteristiche meccaniche, quali la tenacità e la deformabilità in campo plastico, possono diventare significative.

Il fattore limitante della velocità di corrosione è legato alla stabilità del film di passività indotto dall'alcalinità della malta e alla sua cinetica di formazione. Nelle condizioni sperimentali considerate, l'azione meccanica erosiva porta l'acciaio a potenziali di corrosione ai quali il processo catodico di ossigeno non è ancora in condizioni di corrente limite. La velocità di corrosione è stabilita dalla densità di corrente di passività. A bassa velocità di rotazione, prossime ma superiori alla soglia critica, l'acciaio AISI316L mostra un comportamento migliore rispetto all'acciaio al carbonio, in virtù del suo più stabile e protettivo film di passività.

Lo studio della cinetica di formazione del film di passività dell'acciaio al carbonio in malta fresca, ha permesso di chiarire che questo avviene tramite creazione di un film complesso, la cui composizione e capacità protettiva dipende dal tempo e dal potenziale. L'azione di erosione esercitata dalle particelle asporta il film con una velocità in ogni caso inferiore a quella di formazione dello strato più superficiale di $\text{Fe}^{(II)}$. In condizioni di elevata azione erosiva non si riesce, invece, a permettere l'invecchiamento e la stabilizzazione del film, con conseguente aumento della velocità di dissoluzione dell'acciaio. Le prove ad elettrodo fermo hanno permesso di evidenziare la presenza di fenomeni diffusivi che rallentano il raggiungimento di uno stato di passività stabile.

La sperimentazione ha permesso di sviluppare una metodologia di studio dei fenomeni di corrosione-erosione e per la valutazione del comportamento dei materiali finalizzato ad una scelta più razionale. Sono stati sviluppati due tipi di impasti a lavorabilità prolungata. Un conglomerato reologicamente simile al calcestruzzo è stato sviluppato per la realizzazione di prove in piena scala di lunga durata, superiore ad un mese. Per le prove in piccola scala di laboratorio si è messo a punto il mix design di una malta cementizia con lavorabilità prolungata e costante, adatta per prove di due giorni con resistenza meccanica a 28 giorni paragonabile a malte tradizionali.

APPENDICE A

Condizioni di flusso degli elettrodi

Gli studi elettrochimici condotti su elettrodo rotante, sono generalmente orientati verso l'impiego di elettrodi a geometria cilindrica (RCE) o a disco (RDE). Le condizioni fluidodinamiche e quindi anche il trasporto di massa, risulta estremamente influenzato dalla geometria dell'elettrodo rotante, come ben noto dalla letteratura(100).

Gli elettrodi con geometria a disco (100)(101), sono generalmente impiegati per studiare i fenomeni di trasporto di massa in condizioni di moto laminare, anche alle alte velocità di rotazione. In un fluido di Bingham, le condizioni di flusso portano alla formazione di una caverna (Figura 189) in prossimità dell'elettrodo, all'interno della quale il fluido è in movimento, trascinato dalla rotazione dell'elettrodo stesso. Attorno a questa caverna, il fluido rimane fermo.

La caverna si estende dalla zona sottostante alla zona sovrastante la parte di maggiore diametro dell'elettrodo. Nella zona centrale, in corrispondenza dell'asse di rotazione del campione, il flusso è perpendicolare alla superficie e, poi, devia, avvicinandosi alla superficie del disco, fino a diventare tangenziale nelle zone periferiche, dove è massima la velocità tangenziale. Al centro, il flusso in direzione parallela alla superficie del disco è nullo (Figura 190).

L'azione meccanica dovuta al flusso lungo il disco, è nulla al centro ed aumenta verso la periferia. Al centro, le particelle trasportate dalla colonna di fluido perpendicolare alla superficie tendono, per inerzia, a impattare la superficie, determinando urti ad alto angolo.

In tal senso, per la geometria a disco, è possibile affermare che, nella zona centrale, si verifica una situazione di urto particella/superficie metallica perpendicolare, mentre alla periferia del campione, l'angolo d'impatto tende a zero. Le condizioni di erosione su provini con geometria a disco sono, quindi, fortemente dipendenti dalla posizione sul raggio del provino. Una porzione considerevole della superficie si trova in condizioni praticamente integre, mentre al di sopra di un certo raggio, che definiremo raggio critico, il danneggiamento diventa evidente.

La caverna tende ad aumentare di dimensioni all'aumentare della velocità angolare dell'elettrodo stesso (Figura 189) e, di conseguenza, aumenta il raggio di influenza all'esterno del quale la malta non fluisce.

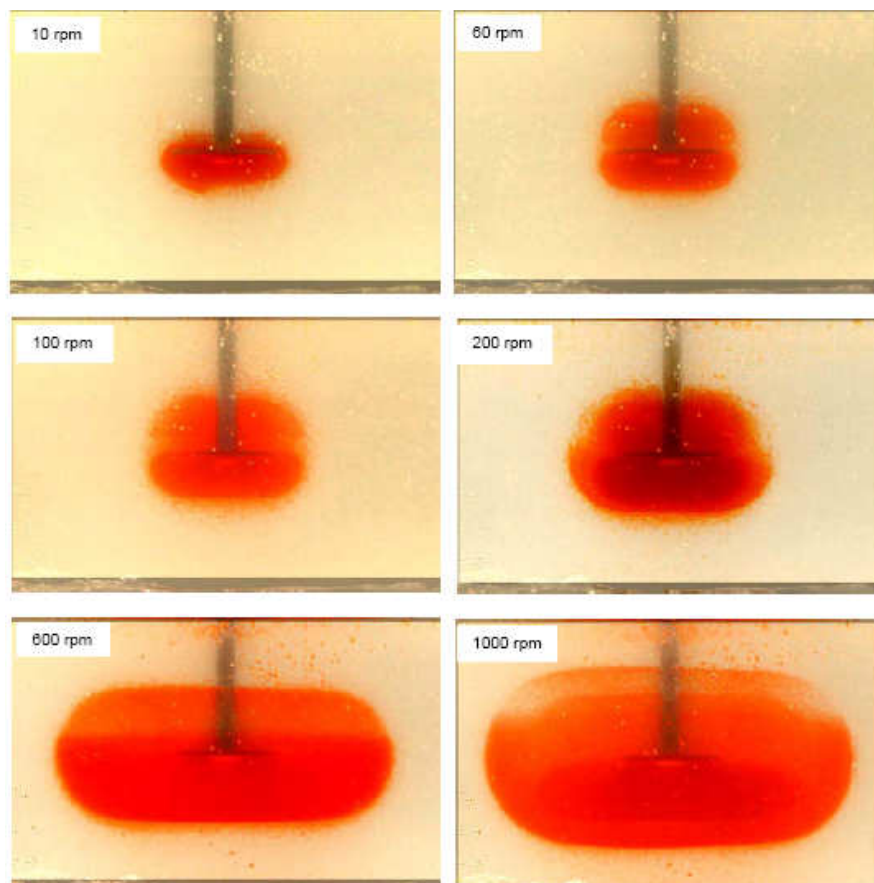


Figura 189: Geometria del flusso di un fluido non newtoniano attorno ad un elettrodo a disco rotante (Ali A. Rashaida, FLOW OF A NON-NEWTONIAN BINGHAM PLASTIC FLUID OVER A ROTATING DISK, Doctoral thesis)

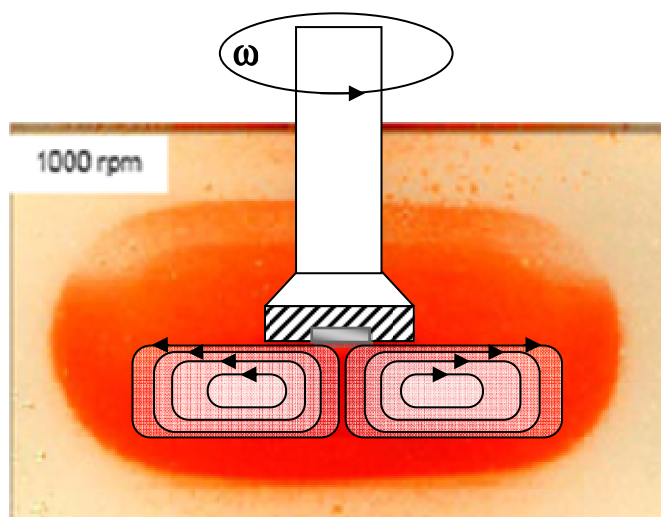


Figura 190: Schema del flusso nel caso dei provini con geometria a disco, rotanti in un fluido non newtoniano

L'elettrodo a cilindro (102)(103) è, invece, utilizzato comunemente per lo studio in regime turbolento. Tali condizioni intervengono per velocità di rotazione che determinano un numero di

Reynolds (Re) maggiore di 200, nel caso di un fluido newtoniano come l'acqua⁶. Nel caso di un fluido a comportamento plastico, l'alta viscosità del fluido e l'effetto della soglia di scorrimento producono condizioni di flusso laminari anche ad elevate velocità di rotazione.

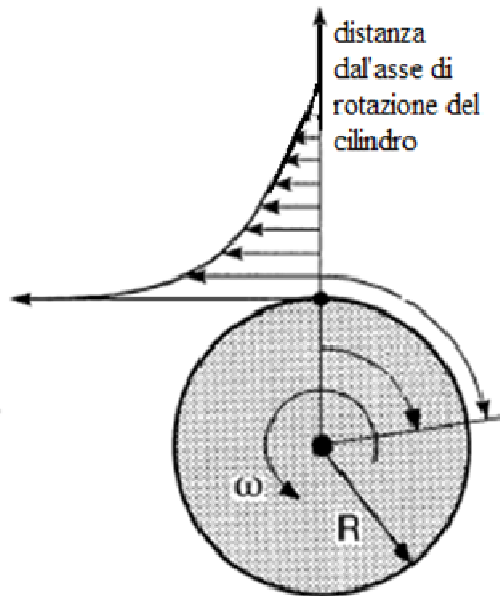


Figura 191: Condizioni di flusso nel caso di elettrodi con geometria cilindrica e flusso laminare (bassa velocità angolare)

Nel caso del cilindro rotante (Figura 191), in condizioni laminari, il flusso è tangenziale alla superficie del provino e la velocità di flusso diminuisce progressivamente allontanandosi dalla superficie dello stesso, fino ad annullarsi per distanze superiori ad un certo raggio di influenza, determinato dalla condizione di soglia di Bingham (τ_0).

⁶ Il numero di Reynolds per il cilindro rotante è definito dalla relazione:

$$Re = \frac{\rho \cdot \omega \cdot d^2}{2 \cdot \mu}$$

dove ρ è la densità del fluido, v è la velocità, d è il diametro del cilindro, μ è la viscosità e ω rappresenta la velocità angolare dell'elettrodo.

8 BIBLIOGRAFIA

- (1) Yongxin Zhou, Zhenlin Lu, Min Zhan, An investigation of the erosion–corrosion characteristics of ductile cast iron, *Materials and Design*, 28 (2007) 260–265.
- (2) H. W. Wang, M. M. Stack, The erosive wear of mild and stainless steels under controlled corrosion in alkaline slurries containing alumina particles, *Journal of Materials Science*, 35 (2000) 5263 – 5273.
- (3) J.O. Bello, R.J.K. Wood, J.A. Wharton Synergistic effects of micro-abrasion–corrosion of UNS S30403, S31603 and S32760 stainless steels, *Wear*, 263 (2007) 149–159.
- (4) M.M. Stack, N. Corlett, S. Turgoose, Some thoughts on modelling the effects of oxygen and particle concentration on the erosion–corrosion of steels in aqueous slurries, *Wear*, 255 (2003) 225–236.
- (5) Y.G. Zheng, Z.M. Yao, W. Ke Erosion–corrosion resistant alloy development for aggressive slurry flows, *Materials Letters*, 46 (2000) 362–368.
- (6) Yugui Zheng, Zhiming Yao, Xiangyun Wei, Wei Ke, The synergistic effect between erosion and corrosion in acidic slurry medium
- (7) Fan Aiming, Long Jinming, Tao Ziyun, An investigation of the corrosive wear of stainless steels in aqueous slurries, *Wear*, 193 (1996) 73-77.
- (8) Dong-Cherng Wen, Erosion–corrosion behavior of plastic mold steel in solid/aqueous slurry, *J Mater Sci* (2009) 44:6363–6371
- (9) I.M. Hutchings, Wear By Particulates *Chemical Engineering Science*, Vol. 42, No. 4, pp. 859-878, 1987.
- (10) A.Levy, Solid particle erosion and erosion-corrosion of materials, ASM International Materials Park (Ohio), 1995
- (11) Finnie, I., The mechanism of erosion of ductile metals, Proc. Of 3rd US National congress of Applied mechanics, American Society of Mechanical Engineers, New York 1958 p.527-532
- (12) Finnie, I., Erosion of Surfaces by Solid Particles, *Wear*, Vol 3,1960, p 87-103
- (13) Bitter, J.G.A., A Study of Erosion Phenomena, Parts I, II, *Wear*, Vol 6,1963, p 5-21,169-190
- (14) Neilson, J.H., and Gilchrist, A., Erosion by a Stream of Solid Particles, *Wear*, Vol 11,1968, p 111-122
- (15) Raask, E., Tube Erosion by Ash Impaction, *Wear*, Vol 13,1969, p 301-315

- (16) Tilly, G.P., Erosion Caused by Airborne Particles, *Wear*, Vol 14,1969, p 63-79
- (17) Smeltzer, C.E.; Gulden, M.E.; and Compton, W.A., Mechanisms of Metal Removal by Impacting Dust Particles, /. *Basic Eng. (Trans. ASME)*, 1970, p 639-654
- (18) Head, W.J., and Harr, M.E., The Development of a Model to Predict the Erosion of Materials by Natural Contaminants, *Wear*, Vol 15,1970, p 1-46
- (19) Tilly, G.P., A Two Stage Mechanism of Ductile Erosion, *Wear*, Vol 23,1973, p 87-96
- (20) Finnie, I., and McFadden, D.H., On the velocity dependence of the erosion of ductile metals by solid particles at low angles of incidence, *Wear*, Vol.48,(1978) 181-190
- (21) Engel, P., *Impact Wear of Materials*, Elsevier, 1976
- (22) Yu-Fei Wang, Zhen-Guo Yang, Finite element model of erosive wear on ductile and brittle materials, *Wear* 265 (2008) 871–878
- (23) H.M. Badr, M.A. Habib, R. Ben-Mansour, S.A.M. Said, Numerical investigation of erosion threshold velocity in a pipe with sudden contraction *Computers & Fluids* 34 (2005) 721–742
- (24) Robert W. Lyczkowskia, Jacques X. Bouillard, State-of-the-art review of erosion modeling in fluid/solids systems, *Progress in Energy and Combustion Science* 28 (2002) 543–602
- (25) Benedetto Bozzini, Marco E. Ricotti, Marco Boniardi, Claudio Mele Evaluation of erosion–corrosion in multiphase flow via CFD and experimental analysis, *Wear* 255 (2003) 237–245
- (26) Q. Chen*, D.Y. Li, Computer simulation of solid particle erosion, *Wear* 254 (2003) 203–210
- (27) A. Gnanavelu, N. Kapur, A. Neville, J.F. Flores, An integrated methodology for predicting material wear rates due to erosion, *Wear* 267 (2009) 1935–1944
- (28) Levy A.V. The erosion of metal alloys and their scales, *Proc. NACE conf. Corrosion-erosion wear of Materials in emerging fossil Energy systems (Berkeley CA)*, 1982, p.298-376
- (29) Ball A. On the importance of work hardening in the design of wear resistant materials. *Wear* 1983;91:201–7.
- (30) G. Zambelli, A. Levy, Particulate erosion of NiO scales, *Wear*, Vol. 68 (3), (1981) p.305-332
- (31) J. Maasberg, A. Levy, Erosion at elevated temperature Corrosion scales on metals, *Wear*, Vol. 73 (2), (1981) p.355-370

- (32) B.A. Lindsley, A.R. Marder, The effect of velocity on the solid particle erosion rate of alloys *Wear* 225–229 1999.510–516
- (33) M.M. Stack, F.H. Stott, G.C. Wood, *Journal de Physique IV* 3 (1993) 687
- (34) A. V. Levy, M. Aghazadeh, g. Hickey, The effect of the test variables on the platelet mechanism of erosion, *Wear*, Vol. 108 (1) (1986) p. 23-42
- (35) Bree S.E.M., Rosenbrand W.F Gee A.W.J., 1982, On the erosion resistance in water-sand mixtures of steels for application in slurry pipelines, *Hydrotransport 8*, BHRA Fluid Engineering, Cranfield, 161-180
- (36) Levy A.V. and Yau P., 1983, Erosion of steels in liquid slurries, Rept. LBL - 15658, Lawrence Berkeley Laboratory, Berkeley, California
- (37) Y.I. Oka, H Ohnogi, T.Hosokawa, M. Matsumura, The impact angle dependence of erosion damage caused by solid particle impact, *Wear* 203-204 (1997) 573-579
- (38) Finnie I., Wolak J. and Kabil Y., 1967, Erosion of metals by solid particles, *J. Materials* 2. 682-700.
- (39) Wellinger K. and Uetz H., *Gleit - Spuel - und Strahlverschleisspruefung*, *Wear* 1, (1957) 225-231
- (40) A.V. Levy, D. Chick, The effect of erodent composition and shape on the erosion of steel, *Wear*, Vol. 89 (2) (1983), 151-162
- (41) Y.Oka and M.Matsamura, 1983, Erosive wear testing apparatus - simulation of erosion caused by slurry of low impingement velocity, *Wear of Materials*, ASME, New York, (1983) 360-366
- (42) A. Misra and I.Finnie, On the size effect in abrasive and erosive wear, *Wear* 65, (1981) 359-373.
- (43) J.A Laitone., Aerodynamic effects in the erosion process, *Wear* 5, (1979) 239-246.
- (44) Liebhard M., Levy A.V., The effect of erodent particle characteristics on the erosion of metals, *Wear*, Vol. 151 p381-390, 1991
- (45) C. Allen, A. Ball, A review of the performance of engineering materials under prevalent tribological and wear situations in South African industries, *Tribology International*, Vol. 29 (2), (1996) 105-116
- (46) B.W. Madsen, A study of parameters using a new constant-wear-rate slurry test, *Wear of Materials*. ASME, New York, (1985) 345-354
- (47) Want F.M., Centrifugal slurry pump wear - plant experience, *Hydrotransport 7*, BHRA Fluid Engineering, Crayfield, (1980) 301-314.

- (48) H.H. Tian*, G.R. Addie, R.J. Visintainer Erosion–corrosion performance of high-Cr cast iron alloys in flowing liquid–solid slurries, *Wear* 267 (2009) 2039–2047
- (49) I.I. Tsypin, Wear resistant white cast irons. Structure and properties, Moscow, Metallurgiya, 1983
- (50) V. Kuklík, M. Vocel, J. Suchánek, Influence of structure on the extent of erosive wear and on the velocity exponent value, *Strojirenstvi* 37 (4) (1987) 242–245(in Czech)
- (51) McI.H. Clark, R.J. Llewellyn, Assessment of the erosion resistance of steels used for slurry handling and transport in mineral processing applications, *Wear* 250(2001) 32–44
- (52) Y. Li, G.T. Burstein, I.M. Hutchings, The influence on the erosion of aluminium by aqueous silica slurries, *Wear* 186–187 (1995) 515–522.
- (53) R.J.K. Wood, S.P. Hutton, The synergistic effect of erosion–corrosion: trends in published results, *Wear* 140 (1990) 387–394
- (54) R.J.K.Wood, Erosion-corrosion synergism for multi-phase flowline materials, Proceedings of the 3rd International Conference on Cavitation, Inst. Mech. Eng, Cambridge, Paper C453/011, (1992), 151-158.
- (55) S.S. Rajahram*, T.J. Harvey, R.J.K.Wood, Erosion–corrosion resistance of engineering materials in various test conditions, *Wear* 267 (2009) 244–254
- (56) Z. Yue, P. Zhou, J. Shi, Some factors influencing erosion–corrosion performance of materials, in: K.C. Ludema (Ed.), Proceedings of the Conference on Wear of Materials, ASME, 1987, p. 763.
- (57) M. Matsumura, Y. Oka, H. Hiura, M. Yano, The role of the passivating film in preventing slurry erosion–corrosion of austenitic stainless steels, *ISIJ Int.* 31 (2) (1991) 168.
- (58) Y. Li, G.T. Burstein, I.M. Hutchings, Influence of environmental composition and electrochemical potential on the slurry erosion of aluminium, *Wear* 186–187 (1995) 515
- (59) M.M. Stack, S. Zhou, R.C. Newman, Effects of particle velocity and applied potential on erosion of mild steel in carbonate/bicarbonate slurry, *Mater. Sci. Technol.* 12 (1996) 26.
- (60) M.M. Stack, N. Corlett, S. Zhou, A methodology for the construction of the erosion–corrosion map in aqueous environments, *Wear* 203–204 (1997) 474
- (61) M.M. Stack, N. Corlett, S. Zhou, Some thoughts on the effects of elastic rebounds on the boundary of the aqueous erosion–corrosion map, *Wear* 214 (1998) 175
- (62) M.M. Stack, N. Corlett, S. Zhou, Impact angle effects on the transition boundaries of the aqueous erosion–corrosion maps, *Wear* 225–229 (1999) 190

- (63) P. Pedeferra, L. Bertolini, La corrosione nel calcestruzzo e negli ambienti naturali, McGraw-Hill (1996)
- (64) M. Sanchez et al., Anodic growth of passive layers on steel rebars in alkaline medium simulating the concrete pores, *Electrochimica Acta* 52 (2006) 47-53
- (65) R.S. Schrebler Guzmán, et al., The potentiodynamic behaviour of iron in alkaline solutions, *Electrochimica Acta*, 24 (1979) 395-403
- (66) J.T. Hinatsu et al., *Journal of Applied Electrochemistry* 20 (1990) 841-847
- (67) B.N. Kabanov, D.I. Leikis, *Acta phys.-chim. URSS* 21, 769 (1946)
- (68) O. Lindström, 5th Conference on Power sources, Brighton (1964)
- (69) S. Joiret et al., Use of EIS, ring-disk electrode, EQCM and Raman spectroscopy to study the film of oxides formed on iron in 1M NaOH, *Cement & Concrete Composites* 24 (2002) 7–1
- (70) C. Chao, L. Lin, D.D. Macdonald, *J. Electrochem. Soc.* 129 (1982) 1874
- (71) M. Bojinov, I. Kanazirski, A. Girginov, *Electrochim. Acta* 37 (1992) 2415
- (72) C. Gabrielli, M. Keddam, F. Minouflet, H. Perrot, *Mater. Sci. Forum* 185–188 (1995) 631
- (73) C. Andrade, P. Merino, X.R. Nova, M.C. Pérez, L. Soler, *Mater. Sci. Forum* 192–194 (1995) 891
- (74) M. Bojinov, I. Kanazirski, A. Girginov, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 2695
- (75) D.D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 951
- (76) D.D. Macdonald, S. Biaggio, H. Song, *J. Electrochem. Soc.* 139 (1992) 3434
- (77) D.D. Macdonald, *Pure Appl. Chem.* 71 (1999) 951
- (78) F. Vicente, J. Gregori, J.J. García Jareño, D. Giménez-Romero, *J. Solid State Electrochem.* 9 (2005) 684
- (79) T.K. Teplinskaya, N.N. Fedorova and S. A. Rozentsveig, *Zh. Fiz. Khim.* 38, 2176 (1964)
- (80) C. L. Foley, J. Kruger and C. J. Bechtold, *J. electrochem. Soc.* 114, 994 (1967)
- (81) J. R. Vilche and A. J. Arvia, *J. electrochem. Soc.* 123, 1061 (1976)
- (82) A. Rauscher, H. Konno and M. Nagayama, *Electrochim. Acta* 22, 823 (1977)
- (83) M. Sanchez et al, *Electrochimica Acta* 52 (2007) 7634–7641
- (84) E.B. Castro, J.R. Vilche, *Electrochim. Acta* 38 (1993) 1567
- (85) G. Oskam, D. Vanmaekelbergh, J.J. Kelly, *J. Electroanal. Chem.* 315 (1991) 65
- (86) E. Sikora, J. Sikora, D.D. Macdonald, *Electrochim. Acta* 41 (1996) 783
- (87) L. Freire et al. / *Materials Chemistry and Physics* 114 (2009) 962–972
- (88) C. Andrade et al., *Electrochimica Acta* 46 (2001) 3905 – 3912

- (89) G.K. Glass, C.L. Page, N.R. Short, J.Z. Zhang, *Corros. Sci.* 39 (1997) 1657
- (90) J.T.Hinatsu et al., *Journal of applied electrochemistry* 19 (1988) 868-876
- (91) L.D. Burke. O.J. Murphy. *J Electroanal Chem* 109 (1980) 379
- (92) L.D. Burke. M.E. Lyons. *J Electroanal Chem* 198 (1986) 347
- (93) M.L. Mateo. T. Fernandez Otero. D.J. Schiffrin. *J Appi Electrochem* 20(1990)26
- (94) F.R.Foulkes et al., *Cement and Concrete Research* 29 (1999) 873-883
- (95) U. Retter, A. Widmann, K. Siegler, H. Kahlert, *J. Electroanal. Chem.* 546 (2003) 87
- (96) J.R. Macdonald, in: J.R. Macdonald (Ed.), *Emphasizing Solid Materials and Systems*, John Wiley & Sons, 1987
- (97) C. Monticelli, a. Frignani and G. Trabanelli, *Journal of Applied Electrochemistry* 32, (2002) 527–535
- (98) C. Andrade and J.A. González, Quantitative measurements of corrosion rate of reinforcing steels embedded in concrete using polarization resistance measurements. *Werkstoffe und Korrosion* 29 (1978), pp. 515–519
- (99) T. Pastore, P. Peddeferri, Corrosion behavior of duplex stainless steel in chloride contaminated concrete, *Proc.Int.Conf. on stainless steel* (1991), Vol.1, ISIJ,Chiba 1991:351
- (100) V.G. Levich, *Physical Hydrodynamics*, Prentice-Hall, Inc., Englewood Cliffs, N.J., (1962), 71
- (101) V.Y.Filinovsky, Y.V.Pleskov, Rotating disk and ring-disk electrodes, in *Comprehensive treatise of electrochemistry*, vol.9, Plenum Press, NewYork (1985), 293
- (102) M.Eisenberg, C.W. Tobias, R. Wilkie, *J. Electrochem. Soc.*, (1954), 101, 306.
- (103) D.C.Silverman, *Corrosion*, (2004), 60, 1003.
- (104) Stefan Jacobsen, Lars Haugan, Tor Arne Hammer, Evangelos Kalogiannidis, Flow conditions of fresh mortar and concrete in different pipes, *Cement and Concrete Research* 39 (2009) 997–1006
- (105) I. Li, Y.G. Zheng, J.Q. Wang, Z.M. Yao, Z.F. Wang, W. Ke, Depassivation and repassivation of AISI321 stainless steel surface during solid particle impact in 10% H₂SO₄ solution, *Wear* 186-187, (1995) 562-567
- (106) M.Cabrini, S.Lorenzi, P.Marcassoli, T.Pastore, Meccanismi di erosione dell'acciaio a contatto con calcestruzzo fresco, *Giornate Nazionali sulla Corrosione e Protezione*, Udine 2009, AIM, Milano, 2009.

- (107) H.W. Wang, M. M. Stack, The erosive wear of mild and stainless steels under controlled corrosion in alkaline slurries containing alumina particles, *Journal of Material Science* 35(2000) 5263-5273.
- (108) CB.T. Lu, J.L. Luo, F. Mohammadi, K. Wang, X.M. Wan, Correlation between repassivation kinetics and corrosion rate over a passive surface in flowing slurry, *Electrochimica Acta* 53 (2008) 7022-7031.
- (109) Y. Zhou, Z. Lu, M.Zhan, An investigation of the erosion-corrosion characteristics of ductile cast iron, *Materials and Design* 28 (2007) 260-265.