

# FORME DI CORROSIONE

Carlo Santulli

Università di Roma-La Sapienza

## SOMMARIO

Definizione e misurazione

Tipi di corrosione nei metalli

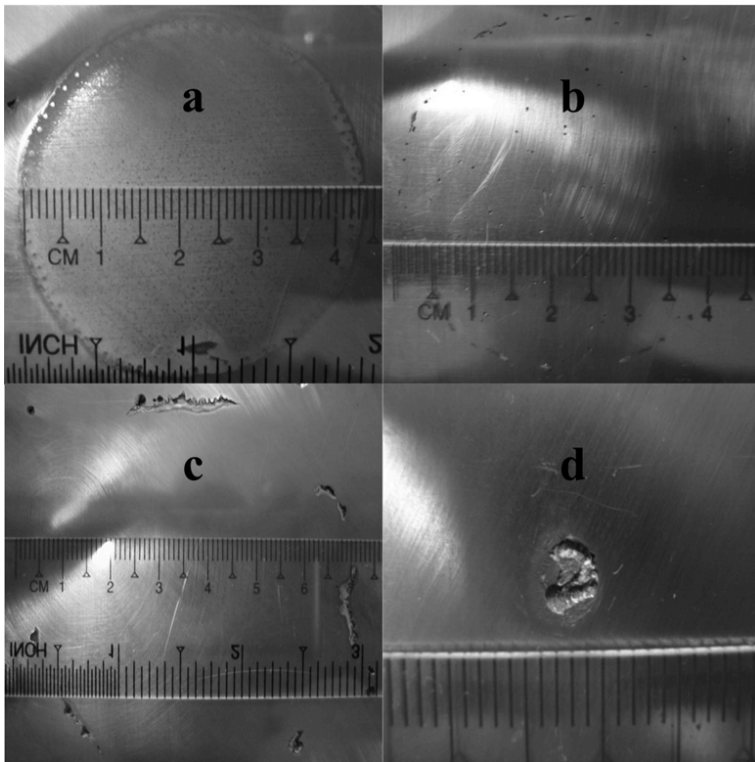
Degradazione in altri materiali:

polimeri, ceramici (p.es. calcestruzzi)

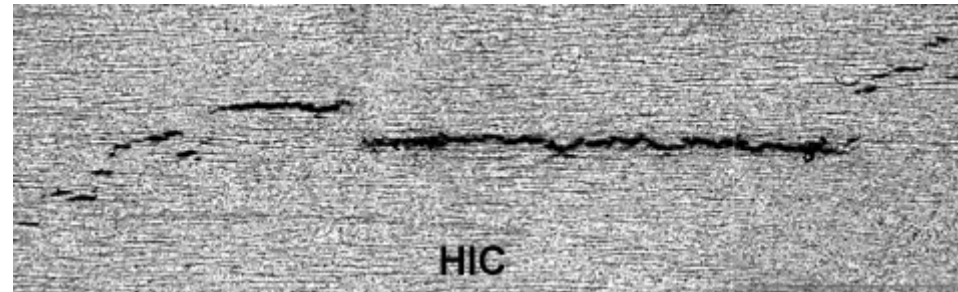
Valutazione e significato complessivo della degradazione dei materiali

# DEFINIZIONE DI CORROSIONE

Si dice che il materiale è soggetto a corrosione quando degradandosi subisce una modificazione di spessore dovuta a distacco di materia o rigonfiamento interno del materiale e/o ad una modificazione delle sue caratteristiche fisiche, che si traduce in una perdita di proprietà meccaniche e strutturali.



Corrosione in acciaio SS3304:  
uniforme, pitting, crevice,  
stress corrosion cracking (SCC)



Infragilimento da permeabilità all'idrogeno nell'acciaio  
(hydrogen induced cracking)

Per evitare il danneggiamento da corrosione, si usano metodi di protezione (superficiali o intrinseci). La corrosione può anche essere evitata riformulando il materiale (p.es. modificando quantità e tipo di additivi) e si può ridurre l'effetto fissando adeguati coefficienti di sicurezza meccanici e strutturali per il servizio. In altri casi, la corrosione mirata e controllata può essa stessa esercitare un effetto protettivo (anodi sacrificali).

# FORME DI CORROSIONE NEI METALLI

Corrosione chimica (con reazione di ossido-riduzione):

Per pitting (vaiolatura) o interstiziale (per crevice): zona anodica di dimensioni ridotte e quindi a scarso contenuto di ossigeno

Intergranulare (acciai Ni-Cr: precipitazione carburi di cromo ai bordi dei grani, spesso per zona termicamente alterata)

Per attacco chimico (di solito per pH molto basso)

Filiforme o lamellare (in presenza di strati di metalli diversi, o rivestimenti, p.es. di vernici, od in presenza di contaminazione)

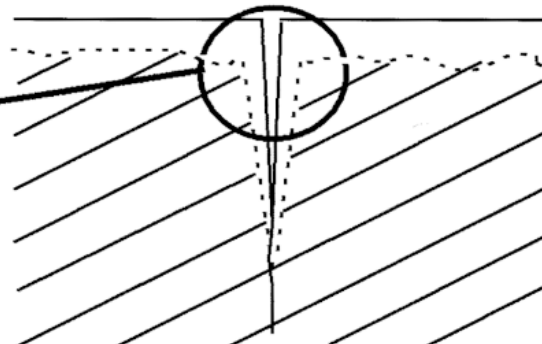
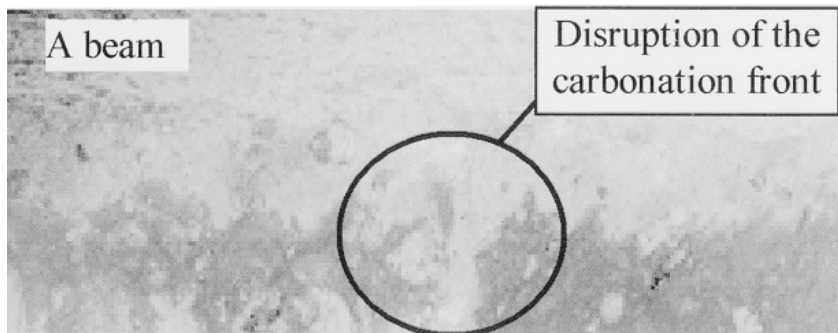
Infragilimento da idrogeno (blistering)

Corrosione meccanica (per effetto del carico applicato):

Stress corrosion (corrosione sotto sforzo)

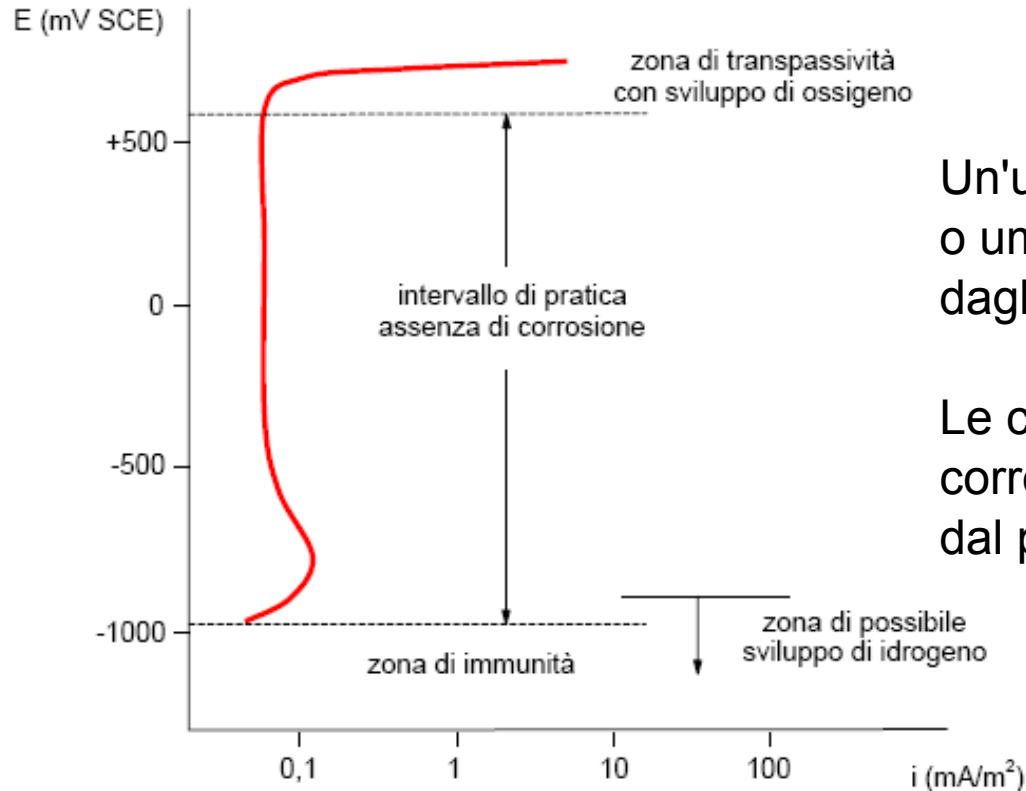
Corrosione per fatica

Corrosione biologica (per attività metabolica di batteri)



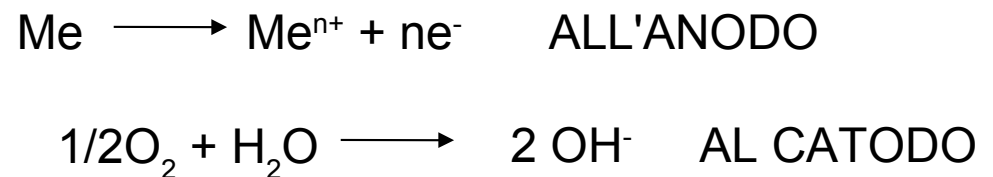
In qualche caso, p.es. qui carbonatazione nei calcestruzzi, gli effetti chimico e meccanico possono essere combinati.

# CORROSIONE ELETTROCHIMICA: CURVE DI POLARIZZAZIONE (caratteristica anodica)



Un'ulteriore distinzione è fra tipi di corrosione secca o umida (in quest'ultima ulteriori effetti sono dati dagli ioni disciolti in acqua)

Le curve di polarizzazione (diagrammi potenziale-corrente) sono dipendenti, oltre che dal materiale, dal pH.



Caratteristica anodica per un ferro d'armatura a pH=13

Le misure di intensità di corrente di corrosione, ottenute per esempio coi potenziostati, possono tradursi in velocità di corrosione:  $v_{\text{corr}} = k \cdot i_{\text{corr}} \cdot m_{\text{eq}} / (d \cdot A)$

Velocità di corrosione (per esempio in mm/anno) =

(Intensità di corrosione \* costante \* peso equivalente) / (densità \* superficie del campione)

# PASSIVAZIONE

In metalli come l'alluminio ed il titanio si ha, in particolari condizioni ambientali (per l'alluminio per pH compresi tra 4.5 e 9), la formazione di ossidi protettivi e fortemente aderenti. Tali ossidi possono essere resi più spessi e resistenti con trattamenti elettrolitici (anodizzazione).

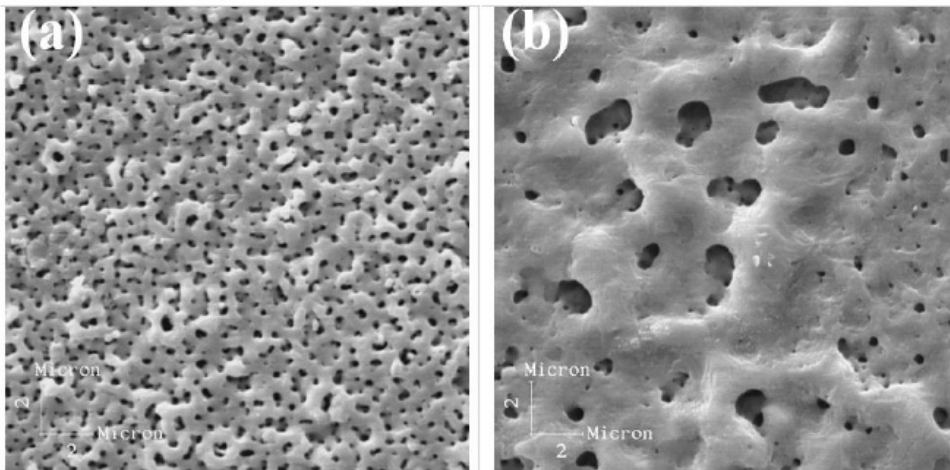


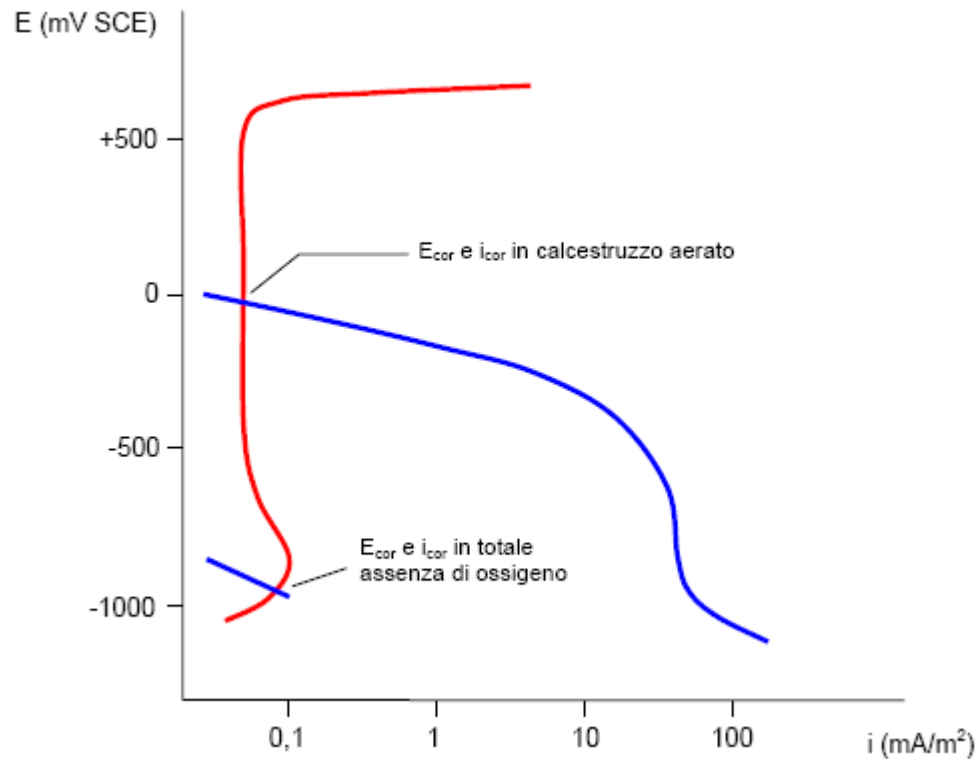
Figure 1: SEM micrographies (5,000 x) of the Ti anodic films produced in (a) 1.0M H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/150V, and (b) 0.5M Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/100V.

Superficie di film di ossido di titanio  
anodizzato con due diverse  
soluzioni elettrolitiche



Anche nel caso dell'acciaio Corten,  
acciaio bassoalegato per applicazioni  
in esterno, si forma un ossido protettivo  
con elementi di lega (in particolare Si e Cr)

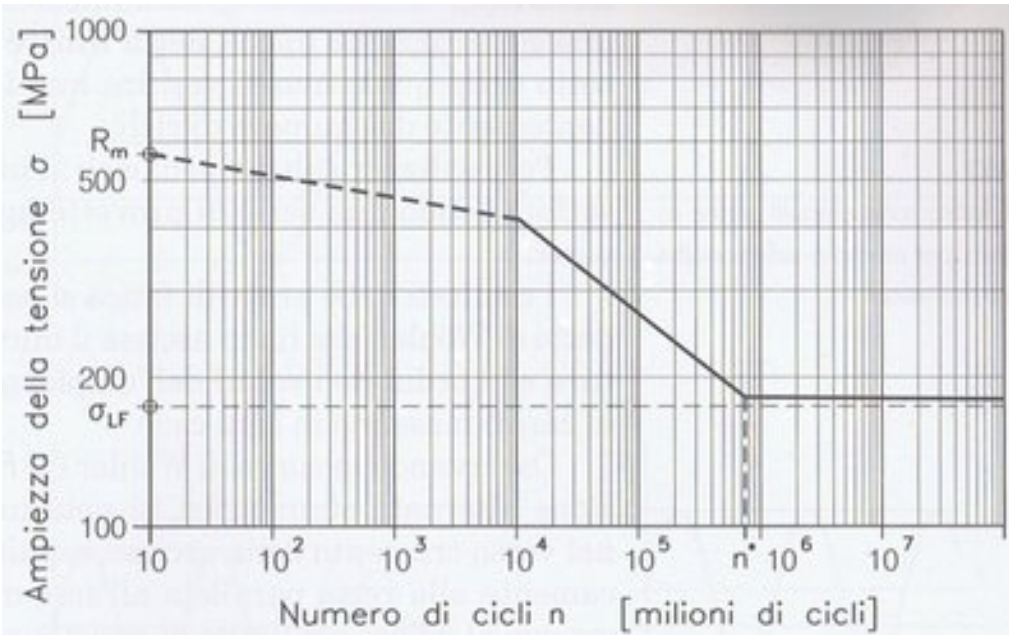
# DEPASSIVAZIONE PER CARBONATAZIONE: ARMATURE NEL CALCESTRUZZO



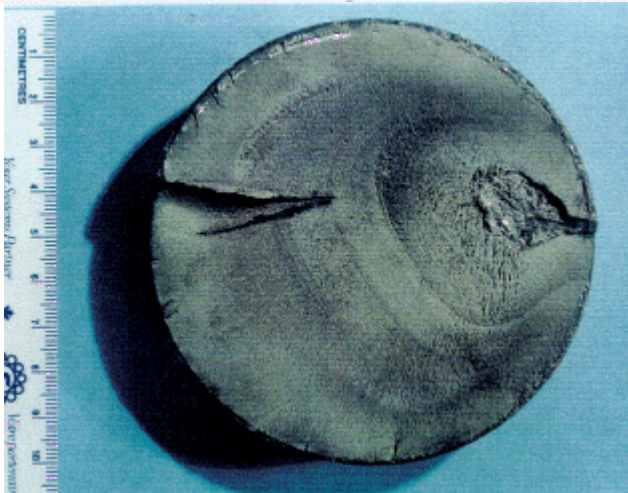
La carbonatazione del calcestruzzo per effetto dell'anidride carbonica atmosferica, mentre non ha un effetto negativo sul calcestruzzo non armato, dove porta ad ulteriore produzione di carbonato di calcio ( $\text{CaCO}_3$ ), produce la rottura del film passivante nei ferri del calcestruzzo armato, per modificazione del pH da 13 ad inferiore a 9, come evidenziabile da test con la fenolftaleina.

Si vede dall'incontro delle due curve caratteristiche (anodica e catodica) come l'intensità della corrente di corrosione varia in funzione dell'esposizione del calcestruzzo all'aria o meno.

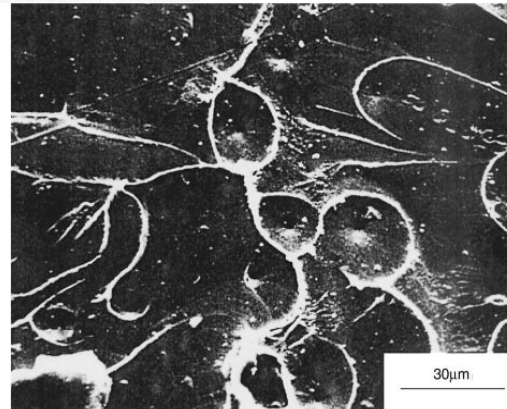
# LIMITE DI FATICA (curve di Wöhler) ED EFFETTO DELLA CORROSIONE



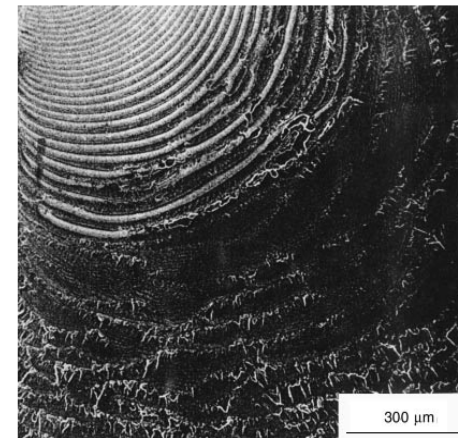
Alcuni materiali, come l'acciaio, presentano un limite di fatica, quindi hanno una vita teoricamente infinita in assenza di difetti, se la sollecitazione applicata è inferiore a tale limite. La presenza di corrosione riduce (o annulla) il limite di fatica, oltre ad innalzare le sollecitazioni reali applicate.



Fatica per alti cicli sull'acciaio



Frattura con cricche radiali per scorrimento dinamico

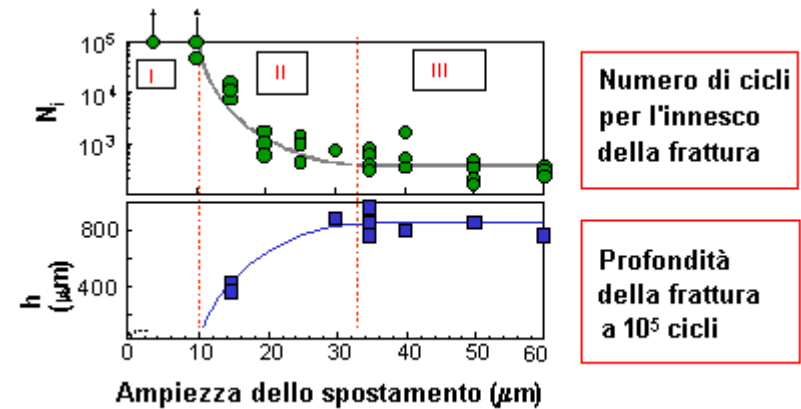
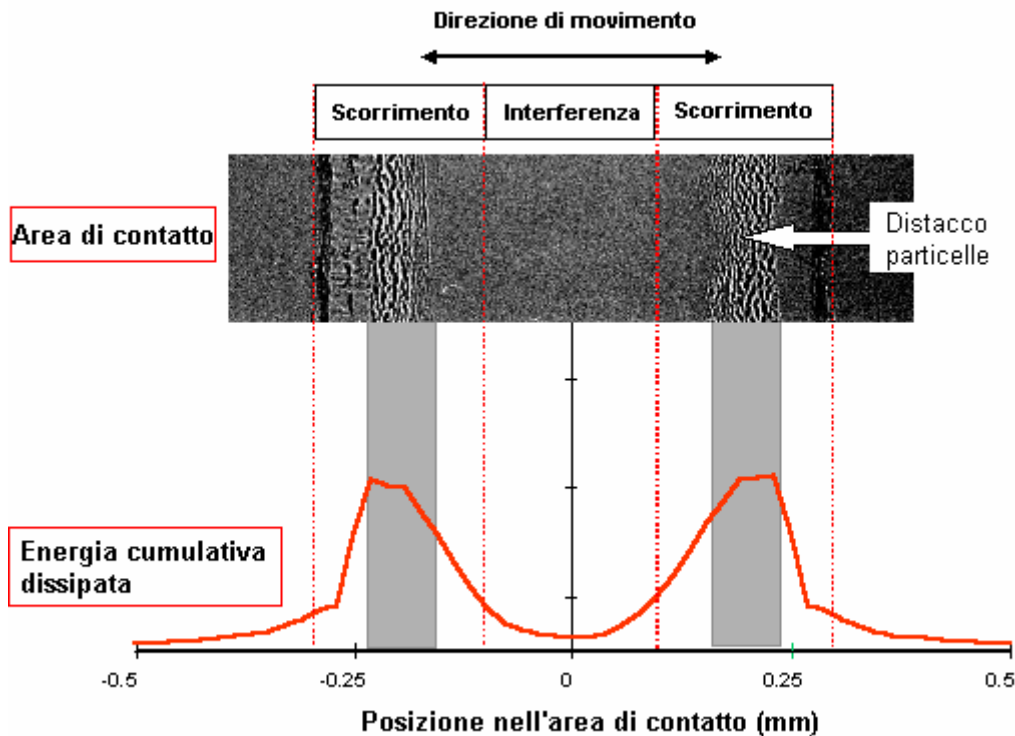


Fatica a trazione con striature

Fatica nei polimeri (effetto della viscoelasticità)

# FATICA PER SFREGAMENTO SUI POLIMERI

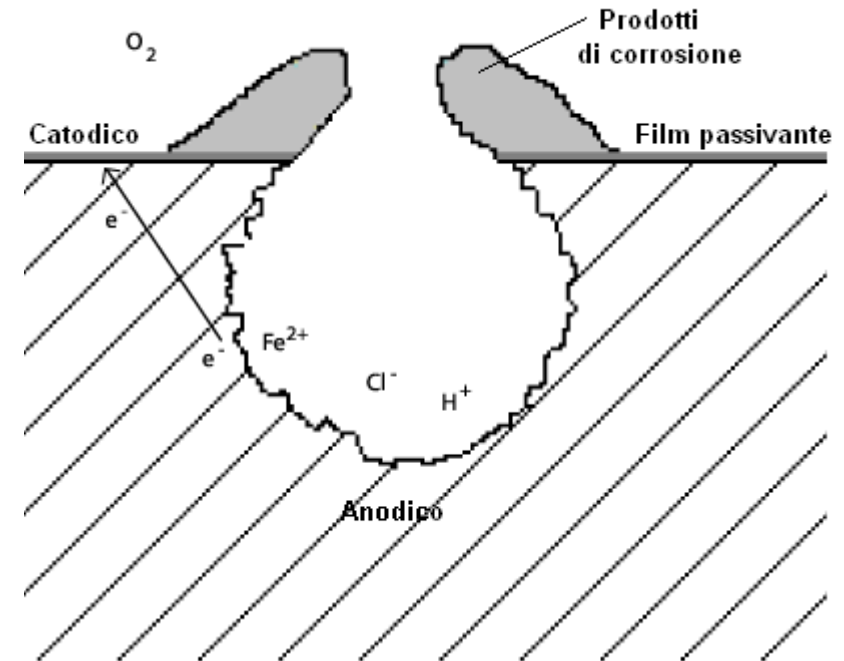
(fretting corrosion)



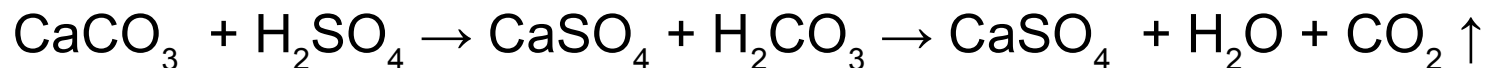
Le prove di sfregamento sono particolarmente diffuse sui polimeri molto plastici (es. polimeri siliconici per lenti a contatto morbide) al contatto con superfici più dure (es. vetro, per simulazione di un non uniforme contatto con la cornea)

# DEGRADAZIONE DEL CALCESTRUZZO: CLORURAZIONE, SOLFATAZIONE

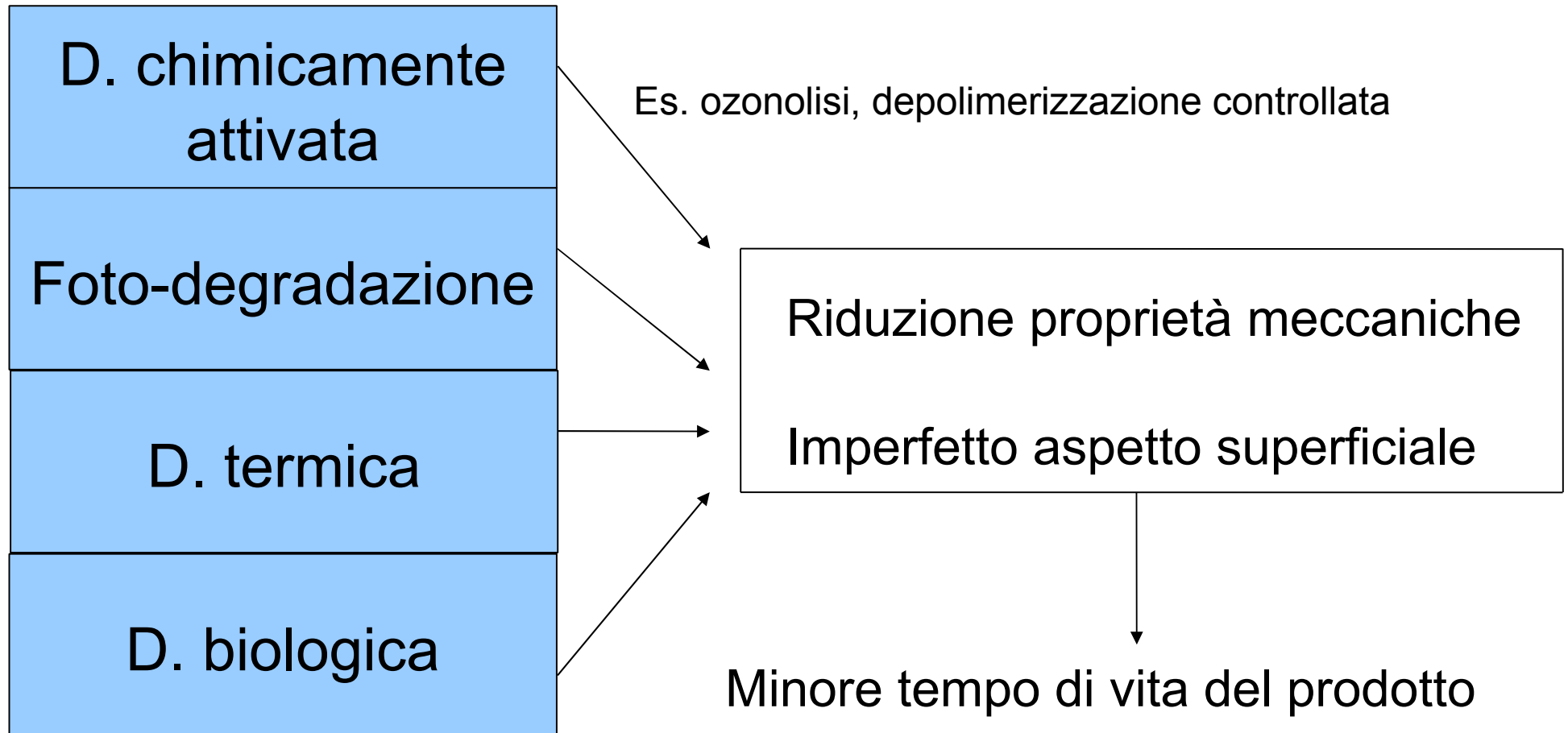
La distruzione del film protettivo provocata dai cloruri ha luogo, nelle condizioni di pH elevato presenti all'interno del calcestruzzo, in forma localizzata, per cui è localizzato anche l'attacco conseguente. Le zone dove il film viene a mancare funzionano da anodo rispetto a quelle circostanti in cui invece ha luogo la riduzione di ossigeno. La morfologia dell'attacco è quella tipica della forma di corrosione localizzata del pitting.



Nel caso della solforazione (reazione sotto), non si forma il gel C-S-H ( $CaO-SiO_2-H_2O$ ) che offre la maggior parte della resistenza a compressione del calcestruzzo, ma si ha una maggiore formazione della formazione di gesso non idrato  $CaSO_4$  ed ettringite (trisolfato di alluminio di calcio idrato) con minore effetto strutturale

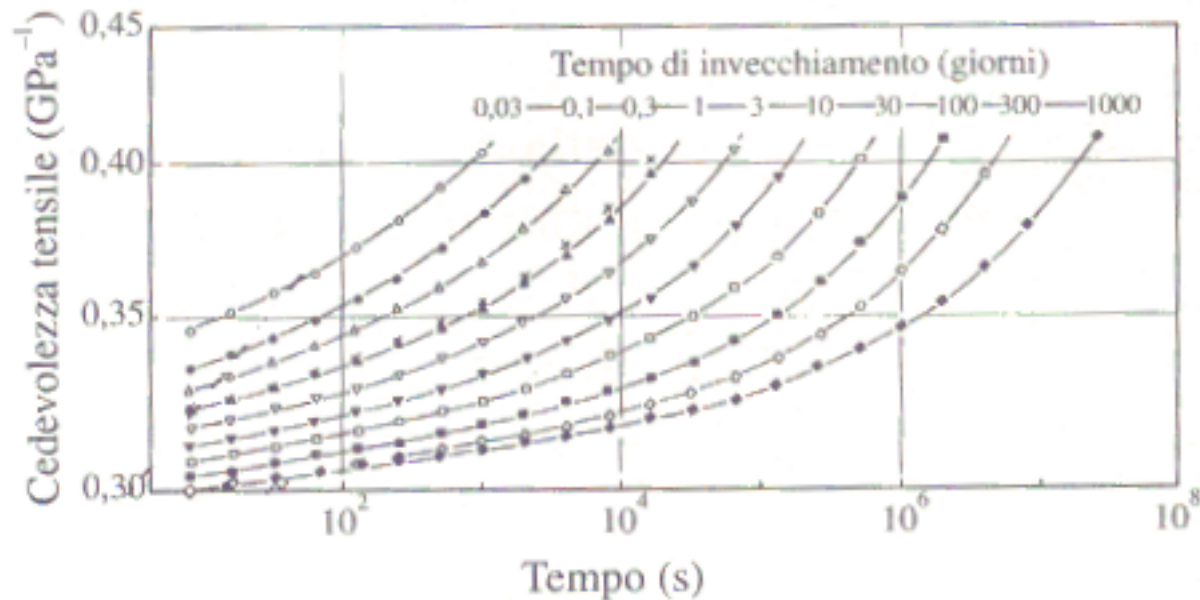


# DEGRADAZIONE DEI POLIMERI



La degradazione può essere “progettata” in modo da essere controllata cineticamente (fine vita del materiale oppure applicazioni particolari: rilascio medicinali)

# INVECCHIAMENTO DEI POLIMERI (p.es. isolanti per cavi)



Artificial ageing con prove di:

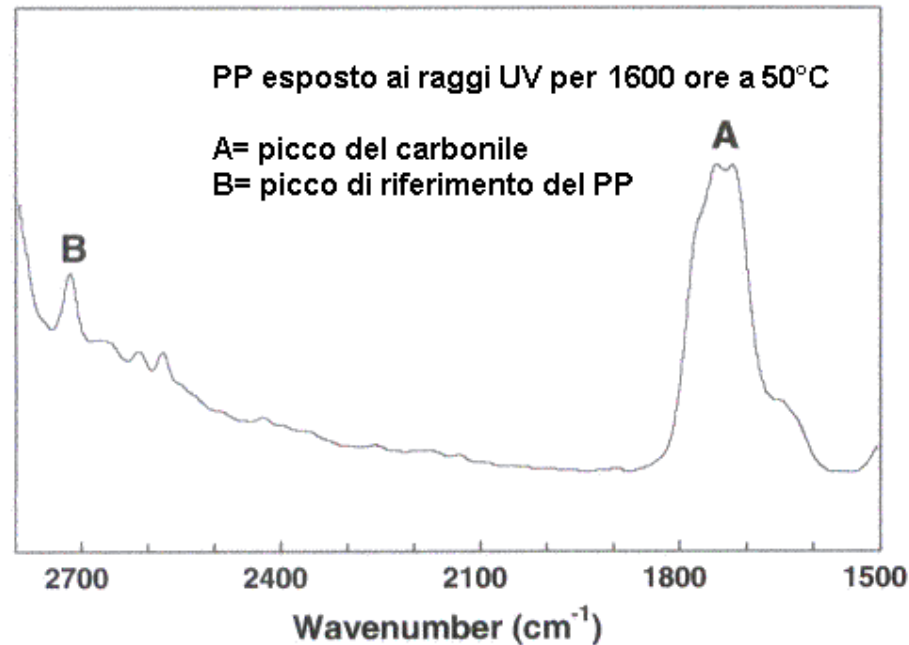
- Pioggia artificiale
- Irradiazione UV
- Riscaldamento
- Umidificazione
- Nebbia salina

Si effettuano studi di invecchiamento sulle guaine dielettriche per cavi (PVC con ftalati) con matrici di Taguchi per valutare gli effetti di ogni coppia di fattori di degradazione.

# INDICATORI DI DEGRADAZIONE NEI POLIMERI

- **Meccanici** (modulo elastico, lavoro di frattura): da prove di trazione, o di impatto (monodirezionale, o planare)
- **Tecnologici**: da prove di durezza (specie sui film)
- **Chimici** (sviluppo composti inerti): indice di carbonile, curve degradazione termica
- **Visivi/ottici**: ingiallimento (yellowing), sbiancamento (bleaching – per usura, whitening – per sforzo meccanico), variazione assorbimento raggi ultravioletti

# ESEMPIO: INDICE DI CARBONILE (C=O)



Si può rilevare la percentuale di fotodegradazione attraverso l'indice di carbonile, cioè il rapporto tra le ampiezze dei picchi spettrometrici del gruppo carbonile (tipicamente intorno ai 1740 cm<sup>-1</sup>) e del polimero di partenza.

# ALTRO ESEMPIO: STUDIO COLORIMETRICO DELL'INGIALLIMENTO (film polimerici)

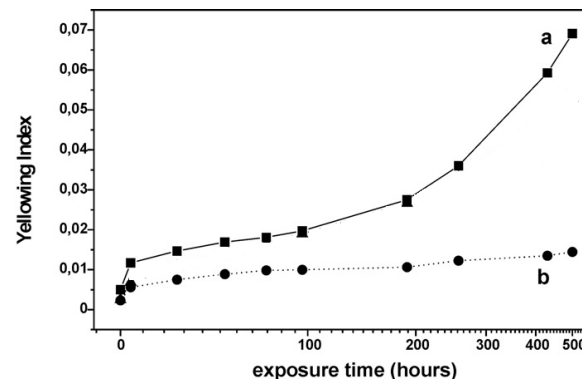
Per la misura delle proprietà ottiche si usa l'indice di ingiallimento (yellowing index, YI) dopo invecchiamento artificiale con lampada allo xeno (solarbox).

YI misura l'ingiallimento normalizzandolo rispetto allo spessore del film, secondo la formula:  $YI = [(A_{380} - A_{600}) * 0.1 \text{ mm}] / s$

ove  $s$  = spessore del film in mm;

$A_{380}$  = Assorbanza di una luce di lunghezza d'onda 380 nm (UV) dal film;

$A_{600}$  = Assorbanza della luce di lunghezza d'onda 600 nm (giallo) dal film.



Curve di ingiallimento

N. B. L'assorbanza  $A$ , inverso della trasmittanza  $T$ , è data da  $A = \log_{10} \frac{1}{T} = \log_{10} \frac{I_0}{I_1}$

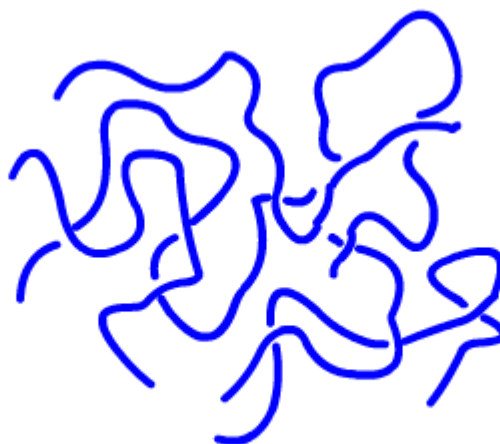
dove  $I_0$  è l'intensità della luce entrante ed  $I_1$  l'intensità di quella trasmessa

# DISSOLUZIONE DEI POLIMERI

Il gel è un polimero colloidale con sufficiente attrazione elettrostatica da comportarsi elasticamente durante l'applicazione di carichi modesti.



Prima dell'aggiunta del solvente

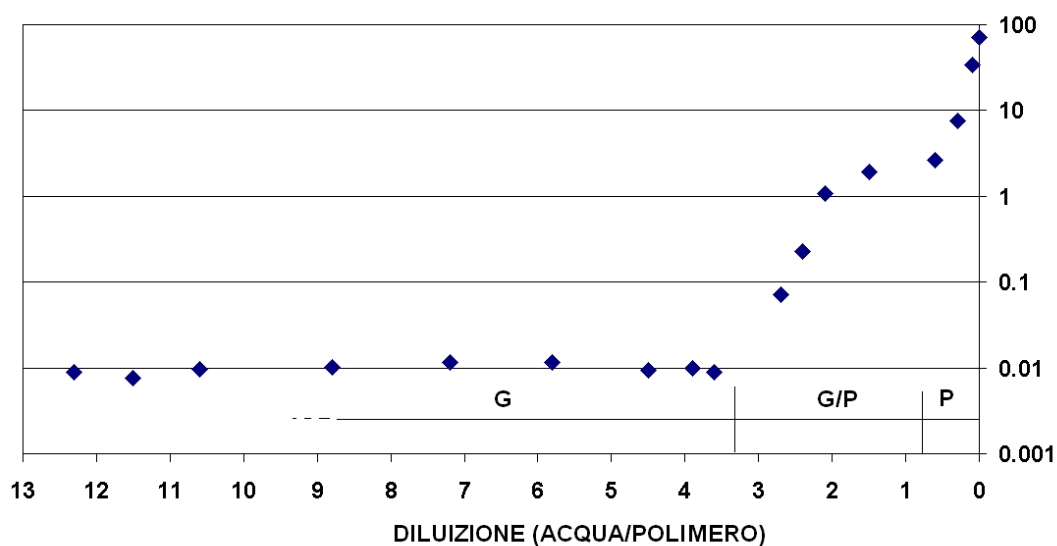


Gel rigonfiato nel solvente



Molecole di polimero solvate

NIPA (n-isopropilacrilammide) gel



Il controllo della degradazione in termini di tempi e di leggi cinetiche è essenziale in determinate applicazioni (p.es. sensori biomedici, erogazione costante di medicinali) ed accoppiato ad un controllo della geometria di polimerizzazione/depimerizzazione porta ad un minore direzionalità nelle prestazioni.

# CONCLUSIONI

- La presenza di corrosione e l'efficacia delle misure adottabili sono tra i maggiori fattori per valutare se un materiale è adatto durante un certo tempo di servizio all'uso strutturale e funzionale previsto.
- La misura della corrosione si traduce in una valutazione della vita residua del materiale: questa può essere intesa come garanzia di servizio affidabile per un certo tempo, oppure come degradazione programmata del materiale a fini funzionali o di smaltimento a fine vita.
- La varietà delle forme di corrosione, divisibili in categorie quanto all'effetto chimico, fisico o biologico che le genera, comporta un'ulteriore difficoltà per la misura dell'effetto di degradazione sul materiale, nella quale misura non è sempre possibile distinguere i singoli contributi fenomenologici.