

# Monitoraggio della corrosione sotto sforzo di acciai trafilati tramite emissione acustica

E. Proverbio, P. Longo, L. Gaillet

**L'**attuale normativa europea (ISO DIS 15630) prescrive di valutare la suscettibilità alla tensocorrosione degli acciai, utilizzati nelle strutture in c.a.p., in base al tempo di rottura di campioni, mantenuti sotto carico costante, pari ad 80% del carico di rottura, a contatto con soluzioni acide, che si differenziano per il tenore di ioni tiocianato. La soluzione ad elevato tenore di tiocianato d'ammonio (soluzione A) risulta invero troppo aggressiva, non riproducendo le reali condizioni di servizio. La soluzione contenente un basso tenore di agenti aggressivi (cloruri, solfati e tiocianati), denominata Soluzione B, è più rappresentativa, ma fornisce viceversa tempi di rottura troppo lunghi. Di conseguenza, una problematica aperta in campo scientifico è l'individuazione di una soluzione di laboratorio, che garantisca un buon compromesso tra rappresentatività delle condizioni di servizio e durata delle prove.

Nel presente lavoro la suscettibilità alla tensocorrosione di un acciaio trafilato eutettoide di uso commerciale viene valutata utilizzando una soluzione di prova, che è una modifica della soluzione B riportata dalla normativa. Si è visto che la variazione di alcuni parametri di prova (potenziale di polarizzazione, aerazione della soluzione, presenza di un'interfaccia liquido - aria) determina differenti meccanismi di rottura (corrosione tipo pitting, infragilimento da idrogeno, corrosione sotto sforzo). Monitorando alcune prove tramite un dispositivo di rilevamento di segnali di emissione acustica, si è altresì verificato che la tipologia di emissione si differenzia in base ai fenomeni corrosivi, che hanno luogo durante le prove.

Parole chiave: tensocorrosione, pitting, emissione acustica

## INTRODUZIONE

Nelle strutture in cemento armato precompresso, vengono normalmente utilizzati acciai ad elevato limite elastico, prodotti tramite trafilatura a freddo, al fine di garantire alte prestazioni, quando il calcestruzzo è soggetto a condizioni di carico severo. Questa tipologia d'acciai è tuttavia esposta agli stessi fenomeni corrosivi che caratterizzano le armature lente. L'attacco indotto su tali acciai ad esempio dall'azione dei cloruri è però più rapido, poiché le armature da precompresso, nella forma di fili, barre o trefoli, hanno sezione alquanto piccola. Inoltre tali acciai, in specifiche condizioni ambientali, possono essere soggetti ad un particolare attacco corrosivo, chiamato corrosione sotto sforzo (tensocorrosione o Stress Corrosion Cracking, SCC), a causa del quale si osserva una rottura di tipo fragile. A differenza del calcestruzzo armato ordinario, dove il danneggiamento provocato dalla corrosione è evidenziato dalla formazione di fessure sul calcestruzzo, talvolta accompagnate da macchie d'ossido, la rottura per tensocorrosione ha luogo improvvisamente, poiché la formazione di cricche sul metallo non richiede un intenso attacco corrosivo, che provochi forte perdita di materiale. In passato, si sono avuti numerosi esempi di crolli di strutture dovuti allo SCC. Il caso più eclatante è stato probabilmente il crollo della copertura del Salone dei Con-

gressi di Berlino, nel 1980 1). A causa d'errori progettuali e dell'utilizzo di calcestruzzo scadente, alcuni cavi, non adeguatamente protetti da guaine, si sono improvvisamente rotti. La rottura è stata collegata al fenomeno di infragilimento da idrogeno (HISCC Hydrogen Induced Stress Corrosion Cracking) 2), che può essere così spiegato. Si consideri un processo elettrochimico, caratterizzato dalla seguente reazione catodica:



Tali atomi adsorbiti si accumulano sulla superficie metallica, soprattutto in presenza di talune sostanze dette promotori (tiocianati, cianuri, solfuri ecc.), che impediscono la ricombinazione degli atomi adsorbiti nella forma gassosa H<sub>2</sub>. Sono possibili allora due reazioni:



In tal modo una parte d'idrogeno penetra nell'acciaio per diffusione interstiziale con dei coefficienti elevati anche a temperatura ambiente, inserendosi all'interno della maglia cristallografica cubica a corpo centrato. La solubilità dell'idrogeno viceversa è alquanto bassa, per cui l'idrogeno interstiziale ha una tendenza a segregare nei siti microstrutturali (fessure, cavità). Le differenti tipologie di degrado (infragilimento da idrogeno) sono la formazione di molecole di H<sub>2</sub> per effetto di una ricombinazione a livello dei difetti, con conseguente forte pressione interna, oppure la formazione d'idruri (fasi fragili), od anche l'indebolimento delle energie di coesione della rete metallica.

Inoltre, il danneggiamento da idrogeno può collegarsi con la deformazione plastica, dovuta localmente alla concentrazione di sforzi all'apice di una cricca od al fondo di un pit. Si

E. Proverbio, P. Longo

Università di Messina, Facoltà di Ingegneria,  
Dipartimento di Chimica Industriale e Ingegneria dei Materiali

L. Gaillet

Laboratoire Central de Ponts et Chaussées, Division MACOA, Nantes, France

Memoria presentata alle Giornate Nazionali Corrosione e Protezione organizzate da AIM, Senigallia, 29 giugno-1 luglio 2005

menzionano due modelli: "hydrogen enhanced localised plasticity" 3), che si basa su un aumento della plasticità al fondo di una cricca a causa della presenza di atomi di idrogeno (interazione H – dislocazioni) e il modello "corrosion enhanced plasticity model" 4) che postula invece che le vacanze create dalla dissoluzione anodica e l'idrogeno favoriscono la mobilità di dislocazioni, qui si vanno ad impilare su dei piani fino a raggiungere lo sforzo critico, formando così una cricca. L'energia di coesione dei piani cristallografici diminuisce per effetto della presenza di atomi di idrogeno. A causa della microstruttura disomogenea dell'acciaio, si osserva una propagazione discontinua delle cricche di tipo transgranulare.

Riguardo ai meccanismi di propagazione, ancora è aperta la questione se gli acciai ad alta resistenza possono subire in fragilimento da idrogeno in presenza di cloruri o se la rottura in tal caso si deve esclusivamente alla formazione di pits di corrosione.

Secondo alcuni autori 5), gli ioni Cl<sup>-</sup> provocano un'importante riduzione di sezione, conseguente a pitting o crevice, senza formazione di cricche. Altri esperimenti hanno dimostrato l'esistenza di una dipendenza tra il meccanismo di attacco dei cloruri ed il pH, per cui in ambiente poco alcalino la rottura è dovuta a tensocorrosione, mentre a pH basico, la rottura si deve a pitting 6). Dunque, la sinergia tra sollecitazione meccanica ed ambiente modifica il tipo di danneggiamento.

Prove di trazione lenta su acciai eutettoidici in soluzioni contenenti Ca(OH)<sub>2sat</sub> e Cl<sup>-</sup> a differenti potenziali di polarizzazione, hanno dimostrato l'esistenza di tre regioni di potenziale 7), dove l'acciaio presenta un comportamento differente:

- Al di sotto di -900 mV SCE si ha chiaramente in fragilimento da idrogeno.
- Tra -900 mV SCE e -600 mV SCE, l'acciaio non è suscettibile a tensocorrosione, mostrando un comportamento analogo a quanto esibito in ambiente inerte.
- A potenziali più anodici di -600 mV SCE, si osserva un meccanismo di fessurazione differente con dissoluzione preferenziale della ferrite nella struttura perlitica.

Sono state altresì realizzate delle prove di trazione lenta su acciai eutettoidici a basso grado di trafilatura utilizzando una soluzione basica analoga, con differenti concentrazioni di ioni Cl<sup>-</sup> e variando il potenziale di polarizzazione 8). Si è dimostrato che per ogni concentrazione esiste un valore critico di potenziale, al di sotto del quale l'acciaio si trova in condizioni di passività (a meno che non si provochi in fragilimento da idrogeno dovuto a sovrapprotezione catodica). Per valori più anodici di potenziale, prossimi al potenziale libero di corrosione, i cloruri innescano l'attacco, con formazione di cricche che, propagandosi, possono provocare la rottura fragile dell'acciaio. In tal caso, sulla superficie di rottura sono stati riscontrati dei piani di clivaggio tipici dell'in fragilimento da idrogeno. Infine, potenziali troppo anodici inducono un attacco corrosivo molto intenso con rapida perdita di materiale fino a rottura.

È ancora aperto il dibattito sull'esistenza di una chiara distinzione tra tensocorrosione ed in fragilimento da idrogeno, o sull'esistenza di un meccanismo misto durante l'innescamento e la propagazione delle cricche.

In effetti, da un punto di vista termodinamico, l'adsorbimento d'idrogeno è possibile se il potenziale degli acciai è inferiore al valore d'equilibrio della reazione indicata nell'equazione (1). Tale potenziale è legato al pH dalla legge di Nernst:

$$E_{eq} = E_{eq}^0 - 59pH \quad (\text{mV SCE}) \quad (4)$$

Poiché  $E_{0eq}$ , ovvero il potenziale a condizioni standard è -241 mV SCE, per un pH basico di 12, in teoria, il fenomeno può avere luogo in condizioni di sovrapprotezione catodica ( $E_{eq}$  al di sotto di -950 mV SCE). Ne consegue che nelle

zioni anodiche si parla di caduta ohmica all'apice della cricca, correlata alla pressione parziale di idrogeno, che permette così, per valori anodici di potenziale, la reazione di riduzione degli ioni d'idrogeno allo stato adsorbito 9).

Per quanto concerne l'effetto degli ioni solfato sullo SCC, si ricordano delle prove di trazione lenta eseguite su provette d'acciaio trafilato, in una soluzione alcalina contenente K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0,2 M, a differenti potenziali di polarizzazione 10). Per valori anodici, compresi tra -100 e +200 mV SCE, si è osservata una sensibile diminuzione di strizione rispetto alla prova di trazione in aria, associata a formazione di cricche transgranulari. Sulla superficie di rottura, si è rilevato un meccanismo di rottura misto, ovvero zone piane, simili a quelle riscontrate applicando potenziali fortemente catodici, ascritti ad in fragilimento da idrogeno, accoppiate a zone dove si è avuta la dissoluzione preferenziale della ferrite, nella matrice perlitica dell'acciaio.

Secondo l'attuale normativa europea 11), la sensibilità alla tensocorrosione allo SCC è testata in base ai tempi di rottura di un provino soggetto ad un carico costante pari ad 80% del carico di rottura ed immerso in una soluzione contenente tiocianati, alla temperatura di 50 °C. Si può scegliere tra due soluzioni, che presentano rispettivamente una concentrazione elevata ed una concentrazione bassa di tiocianati:

- Soluzione A: soluzione acquosa di tiocianato d'ammonio preparata sciogliendo 200 g di NH<sub>4</sub>SCN in 800 ml d'acqua distillata.
- Soluzione B: soluzione acquosa di solfato di potassio, di cloruro di potassio e di tiocianato d'ammonio, preparata diluendo 5g di SO<sub>4</sub><sup>=</sup>, 0,5 g di Cl<sup>-</sup> ed 1 g di SCN<sup>-</sup> in 1 l d'acqua distillata.

La soluzione A permette d'ottenere dei tempi di rottura molto brevi, a causa dell'in fragilimento da idrogeno che interessa globalmente l'acciaio. Il tiocianato agisce da promotore dell'idrogenazione, impedendo la ricombinazione degli atomi d'idrogeno, provenienti dall'idrolisi dello ione ammonio, sotto forma molecolare. La grande quantità d'idrogeno atomico in tali condizioni provoca la rapida rottura per in fragilimento dell'acciaio. Tale soluzione ha il limite di creare delle condizioni troppo severe, che non sono rappresentative delle reali condizioni di servizio.

La soluzione B è al contrario una miscela di componenti aggressivi aventi concentrazioni che talvolta si sono riscontrati in condizioni reali. Ad esempio, si è visto che le acque contenute nelle guaine di protezione dei cavi di postensione possono avere tenori simili di cloruri e solfati, nel lasso di tempo che intercorre tra il getto del calcestruzzo e l'iniezione delle malte all'interno delle guaine 12). La soluzione B dà un debole apporto d'idrogeno, provocando un tipo di rottura più rappresentativa di quella ottenuta in condizioni di servizio. Tuttavia, la durata delle prove è troppo elevata (dell'ordine dei 10 mesi). Inoltre, le due soluzioni hanno un valore di pH acido, distante dal valore basico che in generale caratterizza le condizioni reali in cui si trovano le armature da precompresso.

Gli sforzi attuali in ambito scientifico sono attualmente diretti ad individuare degli esperimenti alternativi a quelli indicati dalle norme, cercando di assumere delle condizioni di laboratorio che simulino al meglio le condizioni di servizio, senza richiedere tempi di rottura troppo lunghi.

Un altro campo di ricerca è lo sviluppo di tecniche non distruttive per il monitoraggio di strutture esposte ad attacco corrosivo. Tra queste, si menziona la tecnica di Emissione Acustica (*Acoustic Emission*, AE) che si basa sul rilevamento di onde elastiche transitorie, prodotte da microspostamenti interni, conseguenti fenomeni di deformazione plastica o di propagazione di cricche. Con l'ausilio di adeguati trasduttori, tali onde vengono trasformate in segnali elettrici, soggetti ad amplificazione e filtraggio, prima di essere analizzati.

L'AE si è mostrata in numerose applicazioni uno strumento

affidabile per caratterizzare fenomeni corrosivi, perché la natura dei segnali (di tipo discreto o continuo) e la loro intensità varia, secondo la natura della sorgente emissiva. Nel caso d'acciai ad alta resistenza, si è visto che l'attività acustica è debole qualora la propagazione di cricche sia provocata da dissoluzione anodica, al contrario di meccanismi di rottura, dovuti ad infragilimento da idrogeno [13]).

Scopo del presente lavoro è testare la suscettibilità alla tenso corrosione di un acciaio trafilato ad alta resistenza d'uso commerciale, utilizzando una soluzione di prova, che deriva dalla soluzione B della norma ISO15630-3, definendo le condizioni elettrochimiche, che provocano corrosione sotto sforzo, infragilimento da idrogeno oppure corrosione localizzata (*pitting* o *crevice corrosion*). Alcuni test sono monitorati tramite emissione acustica, con l'intento di trovare una correlazione tra la tipologia dei segnali registrati ed i fenomeni elettrochimici, che si manifestano durante le prove.

**METODOLOGIA SPERIMENTALE**

Gli esperimenti sono stati eseguiti su un acciaio eutettoide trafilato, fornito sotto forma di trefoli a 7 fili da 1/2". In tabella 1 se ne riportano composizione chimica nominale e proprietà meccaniche.

La micrografia della sezione longitudinale, riportata in Fig. 1, mostra la struttura completamente perlitica dell'acciaio. Nella Tabella 2 si riporta la composizione delle soluzioni ba-

Comp. Chimica	(% peso)	Proprietà meccaniche
C	0,81	Carico di snervamento (MPa) 1808,52
Mn	0,52	
Si	0,23	Carico di rottura (MPa) 1968,80
P	0,017	
S	0,018	% Allungamento a rottura 4,13

Tabella 1 – Composizione chimica e proprietà meccaniche dell'acciaio utilizzato.

Table 1 – Chemical composition and mechanical properties of the prestressing steel used.

Soluzione	KCl (g/l)	K <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (g/l) <sup>4</sup>	KSCN (g/l)	KOH (g/l)
1	39,08	9,11	1,70	0,80
2	/	9,11	1,70	0,80

Tabella 2 – Composizione chimica delle soluzioni di prova.

Table 2 – Chemical composition of the test solutions.

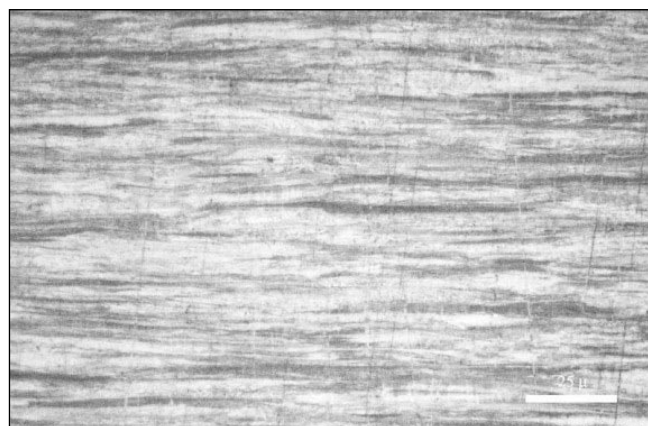


Fig. 1 – Microstruttura dell'acciaio trafilato (attacco Nital 4%).

Fig. 1 – Microstructure of cold drawn steel (4% Nital etch).

siche utilizzate (pH nominale 12,5). Le due soluzioni si distinguono per la presenza dei cloruri, di cui si è cercato di valutare l'esclusiva incidenza nel processo corrosivo.

I trefoli d'acciaio, aventi una lunghezza complessiva di 1,20 m, sono stati introdotti in una cella di Plexiglas® (avente una capacità di 1,7 l circa), in modo da esporre una superficie metallica, di lunghezza pari a 32 cm.

In generale le prove sono state eseguite a potenziale libero di corrosione. Altresì l'acciaio in alcuni casi era polarizzato con l'ausilio di un potenziostato. Il controlettrodo era costituito da una maglia di titanio platinato all'interno della cella. Per controllare il potenziale di polarizzazione, si è utilizzato un elettrodo a calomelano.

Le prove sono state eseguite a temperatura ambiente. Durante alcuni esperimenti, le soluzioni sono state aerate tramite l'uso di una pompa ad aria. Talvolta, la cella non veniva completamente riempita, così da creare un'interfaccia tra la soluzione e l'aria, nella parte superiore della cella.

La cella veniva inserita all'interno della macchina di trazione, utilizzando un sistema boccia - manico come ancoraggio. Tramite l'uso di un martinetto idraulico, il trefolo era mantenuto ad una deformazione costante, corrispondente ad 80% del carico di rottura.

L'apparato d'acquisizione d'emissione acustica era costituito da un sistema a 4 canali, che permetteva di monitorare 2 prove contemporaneamente. Due trasduttori (tipo MICRO 80, con frequenza di risonanza a 325 KHz), sono stati collocati alle estremità di ciascun trefolo. Per l'accoppiamento è stata utilizzata una colla tipo HBM.

In Fig. 2 si riporta la macchina di trazione, mentre un dettaglio della cella elettrochimica, in cui si può altresì osservare il posizionamento dei trasduttori, è riportato in Fig. 3.

Durante le prove, sono state eseguite misure di pH e di potenziale. La fine del test corrispondeva alla rottura di almeno uno dei fili del trefolo: il controllo d'emissione acustica



Fig. 2 – Macchina di trazione per prove a deformazione costante.

Fig. 2 – Constant deformation testing equipment.



Fig. 3 – Dettaglio della cella elettrochimica.

Fig. 3 – Detail of the electrochemical cell.

permetteva di determinare con esattezza il tempo di rottura. Terminata la prova, alcuni spezzoni di filo sono stati tagliati in corrispondenza della superficie di rottura ed osservati al microscopio ottico, per rilevare la presenza di pits o cricche sulla superficie dell'acciaio.

Prima dell'analisi al microscopio elettronico a scansione (SEM), si procedeva alla rimozione dei depositi di corrosione, tramite decapaggio in soluzione al 30% di HCl, contenente 3 g di un inibitore, ovvero esametilentetrammina  $(CH_2)_6N_4$ .

Per eseguire invece l'analisi metallografica, alcuni campioni, dopo essere stati inglobati in una resina termoplastica, venivano lappati con carta abrasiva, di finezza crescente fino a 1200 grit, ed infine lucidati con pasta di diamante (sospensione da 1  $\mu m$ ).

### RISULTATI

Una prima serie di prove è stata eseguita in condizioni aeree e riempimento parziale della cella, in modo da creare un'interfaccia tra la soluzione e l'aria presente nella parte superiore della cella.

A potenziale libero di corrosione, il tempo di rottura relativo alla prova eseguita nella soluzione 1, è stato leggermente inferiore (14 giorni) rispetto a quello realizzato nella soluzione senza cloruri (17 giorni). Lungo la superficie si sono rilevati numerosi siti di corrosione, raggruppati soprattutto nelle zone di contatto interfilare. Per effetto dei cloruri, l'attacco è risultato più intenso.

In entrambi i casi, la rottura si è avuta all'interfaccia liquido-aria. La cricca principale si è formata nella zona esposta all'attacco corrosivo, in un piano normale all'asse del filo (Fig. 4-A). La cricca si è quindi propagata in direzione longitudinale. Pertanto, a causa dell'anisotropia dell'acciaio in-

dotta dalla trafilatura, l'iniziale crescita in modo I si evolve in modo misto I – II. Quando la cricca raggiunge una lunghezza critica, a causa del carico imposto, s'innesca una brusca propagazione di tipo meccanico, con macrocricche radiali, che indicano a direzione seguita localmente dalla cricca, durante l'attraversamento della sezione. Si può infine osservare una zona periferica, con piani inclinati a 45° rispetto alla sezione del filo, dove si manifesta la rottura finale per taglio. La rottura è tipo fragile, giacché non si rileva apprezzabile strizione.

La superficie di frattura del provino testato nella soluzione contenente cloruri presenta una morfologia mista, con isolate zone di clivaggio distribuite in una regione caratterizzata dai dimples, propri di un meccanismo di rottura duttile (Fig. 4-B). Nell'altro caso, la regione centrale presenta zone a duttilità limitata, poiché le "cupole" sono meno allungate. Osservando le sezioni metallografiche, si è notata una fitta distribuzione di cricche trasversali, in gran parte incubatesi a partire da pits di corrosione (Fig. 4-C), in presenza di cloruri. Nel caso della soluzione contenente soltanto solfati e tiocianati, si sono riscontrate invece delle cricche alquanto superficiali (Fig. 5).

Per valutare in quali condizioni il meccanismo di rottura è influenzato dall'infragilimento da idrogeno o dalla corrosione localizzata, sono state eseguite due prove di tensocorrosione nella soluzione 1, applicando un potenziale di polarizzazione costante.

I valori di potenziale prescelti sono stati:

- -1300 mV SCE (polarizzazione catodica).
- -400 mV SCE (polarizzazione anodica).

A regime catodico, il tempo di rottura è stato di 7 giorni. La superficie non presenta segni di corrosione, tranne che a livello dell'interfaccia liquido/aria, dove si è avuta la rottura, né si sono riscontrate cricche trasversali. Osservando la superficie di frattura (Fig. 6-A), si nota che una zona alquanto ristretta, in cui si ha la propagazione sub-critica della cricca, seguita da una zona di propagazione caratterizzata da un andamento a gradini, con estese zone di clivaggio (Fig. 6-B), fino al raggiungimento della rottura, senza riduzione di sezione.

La polarizzazione anodica ha invece provocato un attacco intenso e generalizzato, generando profondi pits di corrosione (Fig. 7-A). La conseguente importante perdita di materiale ha portato rapidamente a rottura il filo, dopo appena un giorno di prova. La zona di rottura è avvenuta all'interno della cella nella parte bassa del trefolo, in una zona dove si è avuto un accumulo dei prodotti di corrosione. Si è evidenziato oltremodo un meccanismo di rottura essenzialmente duttile (Fig. 7-B).

I test di tensocorrosione, appena menzionati, sono stati monitorati con il sistema d'emissione acustica. In tal caso, si è prescelta una tensione soglia di 39 dB, al fine d'eliminare il rumore di fondo indotto dall'insufflaggio d'aria. I segnali registrati sono stati ulteriormente filtrati, al fine di eliminare parassiti di natura elettrica e meccanica. Il numero d'eventi analizzati dopo il filtraggio è riportato in Tabella 3.

L'analisi dei segnali, successiva al filtraggio, è stata eseguita considerando alcuni parametri rappresentativi, quali:

Prova	Numero di Eventi
$E_{corr}$ (soluzione 1 con Cl <sup>-</sup> )	1749
$E_{corr}$ (soluzione 2 con Cl <sup>-</sup> )	628
$E = -1300$ mV SCE	3722
$E = -400$ mV SCE	43

Tabella 3 – Numero d'eventi registrati durante i test di tensocorrosione.

Table 3 – Number of the AE events recorded during stress corrosion tests.

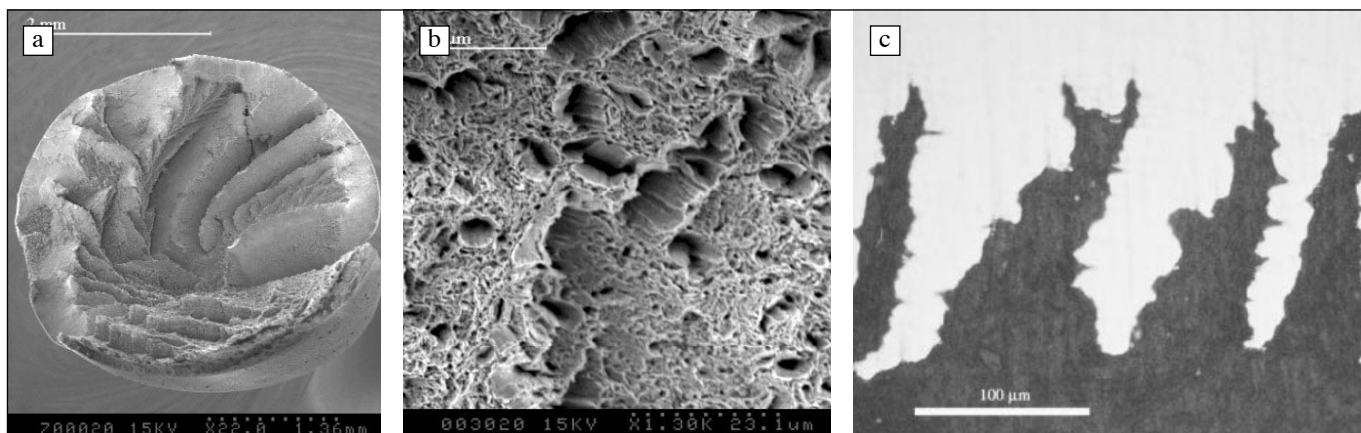


Fig. 4 – Prova di tensocorrosione nella Soluzione 1,  $E_{corr}$ . (a) Superficie di frattura. (b) Isolate zone di clivaggio. (c) Cricche secondarie trasversali.

Fig. 4 – Stress corrosion cracking test in solution number 1,  $E_{corr}$ . a) Fracture surface; b) Isolated cleavage area; c) Transversal secondary cracks.

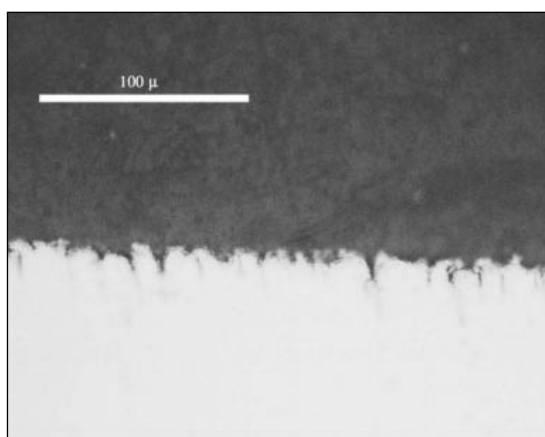


Fig. 5 – Prova di tensocorrosione nella Soluzione 2,  $E_{corr}$ . Cricche superficiali secondarie.

Fig. 5 – Stress corrosion cracking test in solution number 2,  $E_{corr}$ . Transversal secondary cracks.

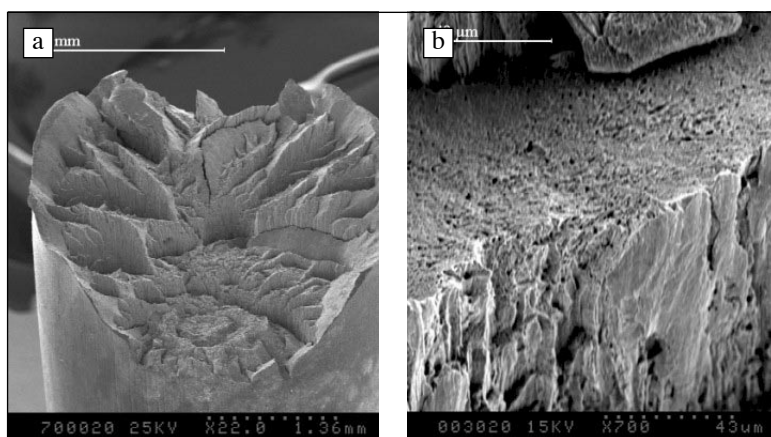


Fig. 6 – Prova di tensocorrosione nella soluzione 1,  $E = -1300$  mV SCE. (a) Superficie di rottura. (b) Superficie a gradini.

Fig. 6 – Stress corrosion cracking test in solution number 1,  $E = -1300$  mV SCE. a) Fracture surface; b) Step wise fracture surface.

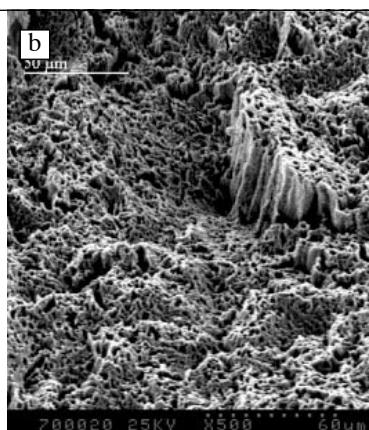


Fig. 7 – Prova di tensocorrosione nella Soluzione 1,  $E = -400$  mV SCE. (a) Pits di corrosione. (b) Meccanismo di rottura duttile (dimples).

Fig. 7 – Stress corrosion cracking test in solution number 1,  $E = -400$  mV SCE. a) Corrosion pits; b) Ductile fracture mechanism (dimples).

- Ampiezza massima: valore massimo raggiunto all'interno di un segnale.
- Conteggi: numero di volte che viene raggiunta o superata la tensione soglia.
- Durata: intervallo temporale tra il primo e l'ultimo superamento della tensione di soglia.
- Energia: energia totale dell'emissione definita in base alla seguente espressione:

$$E = \int V(t)dt \quad (6)$$

Dove  $V(t)$  rappresenta il valore istantaneo della tensione.

In Fig. 8 si riporta l'andamento nel tempo dell'attività emissiva, espresso in funzione dei conteggi cumulativi. Si può osservare che, a potenziale libero di corrosione ed in condizioni di regime catodico, l'attività emissiva ha un incremento iniziale, per poi stabilizzarsi, durante la gran parte delle prove. L'attività subisce quindi una nuova crescita, che è più brusca a -1300 mV SCE. Il tratto finale, pressoché verticale, è correlato ai segnali prossimi alla rottura di tipo meccanico. A regime anodico invece si sono registrati solo eventi, scaturiti dalla rottura di tipo meccanico.

La distribuzione cumulativa delle ampiezze, riportata in Fig.

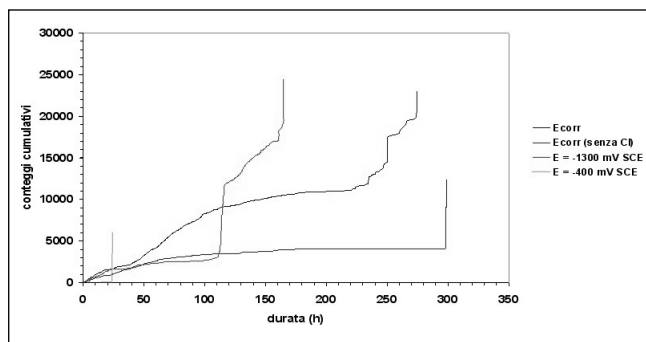


Fig. 8 – Attività di AE in funzione del tempo.

Fig. 8 – AE activity versus time.

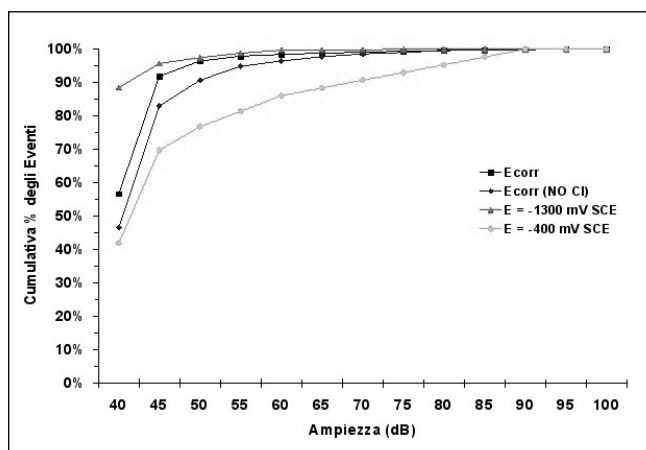


Fig. 9 – Distribuzione cumulativa delle ampiezze dei segnali.

Fig. 9 – Cumulative distribution of the AE signal amplitude.

9, evidenzia che a regime catodico la dispersione è trascurabile, visto che il 90% dei segnali hanno un'ampiezza non superiore a 40 dB. Entrambi i test eseguiti a potenziale libero di corrosione hanno una distribuzione simile, mentre la dispersione è rilevante nel caso dell'applicazione della polarizzazione anodica, nonostante l'esiguo numero d'eventi registrati.

È stato successivamente eseguito un altro set di prove, per le quali si è proceduto al riempimento totale della cella. In alcuni test non si è insufflata aria, in modo da creare delle condizioni stagne, nelle quali l'ossigeno presente in soluzione, si consuma a seguito delle reazioni elettrochimiche che avvengono all'interno della cella. In altri test si è viceversa insufflato aria in condizioni di turbolenza, in modo da stimolare la rapida neutralizzazione del pH della soluzione ed accelerare l'attacco corrosivo.

Prova	Durata (giorni)
Soluzione 1 con Cl <sup>-</sup> E <sub>corr</sub> , condizioni stagne	110
Soluzione 2 senza Cl <sup>-</sup> , E <sub>corr</sub> , condizioni stagne	110
Soluzione 1 con Cl <sup>-</sup> E <sub>corr</sub> , iniezione d'aria (turbolenza)	90
Soluzione 1 con Cl <sup>-</sup> E = -1300 mV SCE, iniezione d'aria (turbolenza)	78

Tabella 4 – Durata delle prove di tensocorrosione senza interfaccia.

Table 4 – Time duration of the stress corrosion tests without air/solution interface

In nessun caso si è ottenuta la rottura. La durata delle prove, riportata nella Tabella 4, risulta di gran lunga superiore rispetto alle prove eseguite nelle medesime condizioni elettrochimiche, ma con la presenza di un'interfaccia.

## DISCUSSIONE

I test eseguiti a potenziale libero di corrosione nelle due soluzioni di prova hanno evidenziato che l'acciaio esaminato è suscettibile a tensocorrosione. I cloruri accelerano la fase d'innesco, incrementando le zone d'attacco localizzato lungo la superficie del trefolo ed influenzando la fase di propagazione, come dimostrato dalla maggiore profondità delle cricche trasversali.

Il comportamento a potenziale libero di corrosione, che è il valore assunto dall'acciaio nelle condizioni di servizio, è stato quindi messo a confronto con due situazioni estreme: il regime anodico ed il regime catodico. La polarizzazione catodica è associata all'ingravidimento da idrogeno (HISC), mentre, applicando la polarizzazione anodica, il processo è governato da dissoluzione anodica localizzata. La distinzione tra i due meccanismi non è invero chiara, poiché le condizioni elettrochimiche, all'apice della cricca, possono differire da quelle relative all'ambiente. Per esempio, durante la prova di tensocorrosione a -1300 mV SCE, la rottura si è manifestata all'interfaccia liquido/aria, precisamente nella zona non direttamente esposta al flusso d'aria. Pertanto si è attivato localmente un fenomeno di pila d'aerazione differenziale, perché si è creata una zona povera di ossigeno. L'abbassamento del potenziale misto associato alla reazione catodica di riduzione d'ossigeno ha favorito in tale zona l'innesco dell'attacco corrosivo. Di conseguenza, la dissoluzione anodica localizzata svolge un ruolo dominante nella fase d'innesco della cricca. L'idrogeno governa invece il meccanismo di propagazione, come testimoniato dall'andamento a gradini della cricca principale, con improvvise deviazioni di direzione. A causa dell'anisotropia dell'acciaio trafilato, gli atomi d'idrogeno, diffusi all'interno del reticolo metallico, tendono ad accumularsi all'interfaccia tra la fase ferritica e la cementite, inducendo rottura per delaminazione tra le due fasi. Quando la cricca, in fase d'avanzamento incontra un difetto, come ad esempio una pseudocolonia perlitica, si osserva una deviazione quasi a 90° del suo percorso (14).

La dissoluzione anodica è responsabile dell'incubazione delle cricche nelle altre prove, ma il meccanismo di rottura è differente.

Applicando il potenziale di -400 mV SCE, l'intera superficie è soggetta ad un attacco alquanto intenso, ma la rottura si manifesta nella parte immersa, dove si assiste all'accumulo dei prodotti di corrosione. In tali condizioni, è favorito l'attacco per crevice, poiché negli strati sottostanti, la soluzione s'impoverisce d'ossigeno, permettendo l'attacco corrosivo.

A potenziale libero di corrosione, le cricche s'innescano al fondo di pits, dove si osserva un fenomeno locale di acidificazione, che determina il rilascio di magnetite e ioni H<sup>+</sup>. Tali atomi migrano a fondo pits, dove si concentrano i massimi sforzi di trazione, passano allo stato adsorbito e diffondono all'interno del reticolo metallico, attivando il processo di degrado del materiale. L'intrappolamento dell'idrogeno nel reticolo metallico è testimoniato dall'individuazione, nella zona periferica, soggetta all'attacco corrosivo, di una particolare morfologia anulare, in corrispondenza di inclusioni non metalliche, che può assimilarsi ad un "fish eye", come evidenziato in Fig. 10.

L'evoluzione temporale dell'emissione acustica dipende dai fenomeni che hanno luogo durante le prove. Chiaramente, la sorgente emissiva predominante è la propagazione a rottura della cricca principale, il cui innesco è rilevato dall'incremento regolare del numero di eventi. Invero la moderata cor-

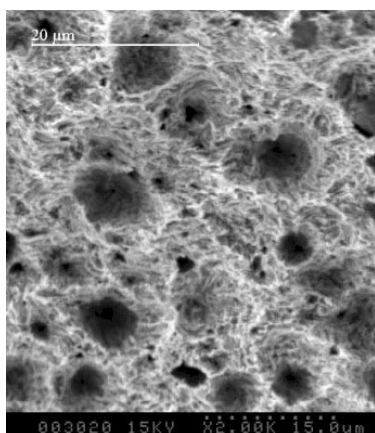


Fig. 10 – “Fish eye” riscontrato nella zona soggetta ad attacco corrosivo (Soluzione 1,  $E_{corr}$ ).

Fig. 10 – Fish eyes observed in the area subjected to corrosion attack (Test solution n° 1,  $E_{corr}$ ).

Test	$E_{corr}$	$E_{corr}$ (senza Cl <sup>-</sup> )	E=-1300 mV SCE	E=-400 mV SCE
correlazione	0,286	0,687	0,700	0,756

Tabella 5 – Correlazione tra energia assoluta e numero di conteggi.

Table 5 – Correlation between absolute energy and number of counts.

relazione tra il numero di conteggi e l'energia, a potenziale libero di corrosione ed in presenza di cloruri, (Tabella 5), indica la probabile presenza d'ulteriori sorgenti emmissive.

La maggiore attività acustica iniziale può essere probabilmente correlata alla formazione di numerose sorgenti emmissive, quali la formazione di pits, che ricoprono l'intera superficie dell'acciaio. I segnali corrispondenti hanno un moderato tasso d'energia, con basso numero di conteggi e durata (Fig. 11). L'attività acustica si stabilizza, perché tali pits non si propagano. Dopo 200 ore, si registra un sensibile aumento dei conteggi e della durata degli eventi, probabilmente a seguito della propagazione del pit formatosi all'interfaccia liquido - aria, sito d'innescò della cricca principale. Un incremento analogo è stato correlato all'evoluzione di atomi di idrogeno, scaturiti dall'idrolisi dei prodotti di corrosione a fondo pit 15).

La più debole attività acustica, registrata a potenziale libero di corrosione in assenza di cloruri, è conforme all'esiguo numero di pits rilevati lungo la superficie, per cui la principale sorgente emmissiva è la zona d'innescò della cricca principale.

A potenziale catodico, il gran numero d'eventi e l'andamento della curva a gradini, riportato in Fig. 8, è concorde con la morfologia della frattura, correlata all'infragilimento da idrogeno, ovvero la propagazione discontinua di cricche transgranulari, che seguono i piani di clivaggio 16). Nella fase iniziale, si ha un'attività emmissiva più debole rispetto ad entrambe le prove a potenziale libero di corrosione, perché il potenziale catodico impedisce la formazione di pits, per cui l'attacco è confinato esclusivamente all'interfaccia.

Riguardo alla prova di tensocorrosione a -400 mV SCE, l'intensa corrosione ha provocato perdita di materiale, per uniforme esfoliazione, senza formazione di una zona esposta ad attacco localizzato, che funga da sorgente emmissiva. La forte riduzione di sezione ha del resto determinato il rapido deterioramento dell'acciaio, per cui si è potuto rilevare esclusivamente la rottura meccanica.

Confrontando la durata dei test, è evidente il ruolo essenziale svolto dalla presenza di un'interfaccia liquido/aria, in entrambe le soluzioni di prova. Riguardo alle prove in condizioni stagne, in effetti, il livello di corrosione è molto basso, in accordo, nel caso della soluzione contenente cloruri, al diagramma potenziale - pH, nelle soluzioni acquose conte-

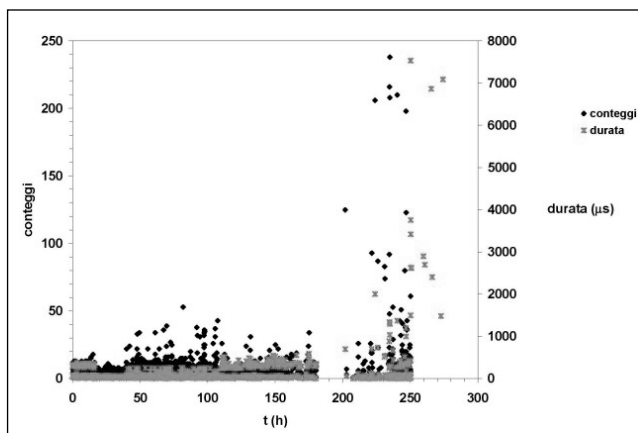


Fig. 11 – Conteggi e durata dei segnali prima della rottura meccanica del filo (Soluzione 1;  $E_{corr}$ ).

Fig. 11 – Counts versus signal time duration before steel wire failure (Test solution n° 1,  $E_{corr}$ ).

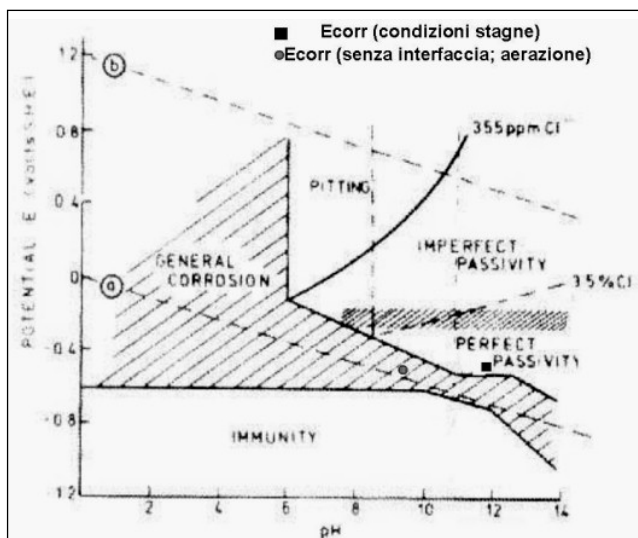


Fig. 12 – Diagramma di Pourbaix del ferro in soluzioni acquose contenenti cloruri.

Fig. 12 – Pourbaix's diagram of iron in chloride containing solutions.

enti cloruri, riportato in Fig. 11.

In effetti, il potenziale libero di corrosione, registrato dopo 2 mesi di prova, si è stabilizzato intorno a -650 mV SCE, che corrisponde, per un valore di pH stabile intorno a 12, al dominio di passività del metallo. Incrementando invece il flusso d'aria, il pH si è stabilizzato intorno a 9,4, che corrisponde, per un valore di potenziale stabilizzato intorno a -660 mV SCE, ad una regione dove è permessa la corrosione generale, come osservato sulla superficie. Non si è tuttavia innescato il fenomeno di pila d'aerazione differenziale, determinante ai fini della rottura dell'acciaio.

Nel regime catodico, la resistenza presentata dall'acciaio è correlabile essenzialmente alla buona finitura stata superficiale dell'acciaio utilizzato, giacché non vi sono intagli od altri difetti superficiali, che possano favorire l'accumulo dell'idrogeno adsorbito sulla superficie. La polarizzazione catodica sembra avere piuttosto un effetto benefico, perché induce il rapido consumo dei cloruri, che si combinano nella forma gassosa. Tale comportamento conferma i risultati di prove di tensocorrosione realizzate su provini in acciaio trafilato, polarizzati catodicamente in condizioni stagne, all'interno di una cella, contenente una soluzione 0,1 M di NaCl a pH 12. In tal caso, si è visto che l'acciaio può infragilirsi a

causa dell'idrogeno, quando è sottoposto a prove di trazione lenta. Viceversa, imponendo una deformazione costante non si è avuta rottura neanche dopo 600 giorni di prova, essendo la corrosione pressoché inesistente 5).

CONCLUSIONI

Sono state eseguite prove a deformazione costante a temperatura ambiente su un acciaio trafilato eutettoide d'uso commerciale, per valutarne la suscettibilità alla tensocorrosione in due soluzioni alcaline, contenenti entrambe tiocianati e solfati, con aggiunta o meno di cloruri. In condizioni aerate e creando un'interfaccia tra la soluzione e l'atmosfera all'interno della cella, entrambe le soluzioni provocano corrosione sotto sforzo a potenziale libero di corrosione. Sulla superficie si sono infatti riscontrate delle cricche trasversali, incubatesi in corrispondenza di zone soggette a corrosione localizzata (crevice o pitting). Gli ioni  $Cl^-$  incrementano i siti d'innescio, ma la rottura ha luogo all'interfaccia liquido - aria, a causa dell'attivazione di una pila d'aerazione differenziale.

Confrontando la durata delle prove, dove si sono considerate condizioni sperimentali diverse (livello di flusso d'aria ed assenza di un'interfaccia), l'interfaccia sembra svolgere un ruolo essenziale nel meccanismo di rottura, per lo stato tensionale applicato.

Nel caso della soluzione contenente cloruri, il comportamento dell'acciaio a potenziale libero di corrosione è stato messo a confronto con due situazioni estreme, ovvero il regime catodico ed anodico, che hanno indotto rispettivamente infragilimento da idrogeno e corrosione per crevice. Il monitoraggio di tali test con un sistema di rilevamento dell'emissione acustica, ha evidenziato che i segnali variano, in relazione ai fenomeni elettrochimici che comportano la rottura del materiale.

BIBLIOGRAFIA

- 1) B. ISECKE, Proc. 3rd Symposium on Stress Corrosion of Prestressing Steel, Madrid, 20 - 23 September 1981.
- 2) U. NÜRNBERGER, Forschung, Straßenbau und Straßenverkehrstechnik, 308, 1 - 95, (1980).
- 3) H. K. BIRNBAUM, Environnement Sensitive Fracture of metals and alloys, Office of naval research, R.P. Wey, D.J. Duquette Eds., Arlington, VA., (1987), 105.
- 4) T. MAGNIN, R. CHIERRAGATTI, R. OLTRA, Acta Metall., 38, (1990), 1313.
- 5) W. CHERRY, S. PRICE, Corros. Sci., 20, (1980), 1163.
- 6) K.F. MGUINN, M. ELICES, Brit. Corr. J., 20, 3, (1987), 187.
- 7) R.N. PARKINS, M. ELICES, V. SANCHEZ - GALVEZ, L. CABALLERO, Corr. Sci., 22, 5, (1982), 379 -405.
- 8) J. FULLEA, C. ALONSO, C. ANDRADE, P. LONGO, "Anales de Mecànica de la Fractura", 19, (2002), 31.
- 9) R. LI, M.G.S. FERREIRA, Corr. Sci., 10, 8, (1990), 955.
- 10) M. ACHA, C. ALONSO, C. ANDRADE, Hormigòn y Acero, ATEP. N° 175, (1990), 89 - 94.
- 11) ISO 15630 - 3:2002, Steel for Reinforcement and Prestressing of Concrete - Test Methods - Part 3: Pre-stressing Steel, Int. Org., Geneva, Switzerland, 2002.
- 12) G. REHM, U. NÜRNBERGER, U. FREY, Werkst. Korros., 32, (1981), 211.
- 13) H. OKADA, K. I. YUKAWA, H. TAMURA, Corrosion, 30, 7, (1974), 255.
- 14) J. TORIBIO, E. OVEJERO, Mat. Sci. And Eng., A319-321, (2001), 540.
- 15) Y.P. KIM, M. FREGONESE, H. MAZILLE, D. FÉRON, G. SANTARINI, NDT&E Int., 36, (2003), 553 - 562.
- 16) N.K. MUKHOPADHYAY, G. SRIDHAR, N. PARIDA, S. TARAFDER, V.R. RANGANATH, Eng. Fail. An., 6, (1999), 253 - 265.

A B S T R A C T

MONITORING OF HIGH STRENGTH STEEL STRESS CORROSION CRACKING BY ACOUSTIC EMISSION

**Key words: stress corrosion, cracking, pitting, acoustic emission**

High strength steel, obtained by cold drawing, is commonly used in prestressed concrete structure where high performances under sever load condition are required. Such type of steel is subjected to the same corrosion phenomena observed on normal reinforcing bars. The effect of localized corrosion is however more dangerous since prestressing steel elements in the wire, strand or bar configuration have a reduced cross section if compared to normal steel reinforcement. Furthermore such type of steel under specific environmental condition could be subjected to a particular type of corrosion known as Stress Corrosion Cracking (SCC) responsible of a brittle like behaviour.

The collapses of prestressed structures due to Stress Corrosion Cracking are very dangerous, since they happen without prediction, on the contrary in normally reinforced concrete structures the presence of corrosion phenomena can be recognized by concrete cracking and by rust traces on concrete surface.

According the actual European standard, the susceptibility to SCC is evaluated by the time to failure of steel specimens, maintained under constant tensile load, equal to the 80% U.T.S., plunged in two solutions, at high and low concentration of thiocyanates. However, the solution containing 250 g/l  $NH_4SCN$  induces a massive embrittlement of steel bulk, giving a time to failure too short (about 10 h). Such solution is not representative of service conditions. The other solution, a mix of

$SCN^-$ ,  $SO_4^{2-}$  and  $Cl^-$  at low concentrations is more representative of service conditions, since it has been seen that the water present in the ducts of wires can contain the same concentration of chlorides and sulphides. However the duration of tests is too long.

Therefore the actual scientific efforts attempt to individuate laboratory solutions, that well simulate the real environmental conditions, without requiring a too long duration.

Another research field is the monitoring of SCC phenomena by acoustic emission (AE). Such non destructive technique is based to the detection of transient elastic waves, produced by internal micro placement, consequent to plastic deformation or cracks propagation. By means of transducers such elastic waves are transformed in electric signals, which, through an amplification and filters system, can be analysed.

Many applications in literature demonstrated that AE is a reliable method to characterize corrosive phenomena, since the nature of signals (burst type or continuous) and their intensity varies, depending from the nature of the emissive source. In the case of high strength steels, it has been seen that if the cracks propagation is due to anodic dissolution the acoustic activity is weak, while it becomes important during failure mechanisms due to hydrogen embrittlement.

Aim of the present work was to test the susceptibility to SCC of a commercial cold drawn high strength steel, in a test solution, that derives from the Solution B reported in the ISO15630 -3, defining the electrochemical conditions that induce a failure due to pitting or create cracking (Table 2 and 3). The tests have been monitored by acoustic emission, with the aim to find a correlation between the typology of signals recorded and the corrosive phenomena, taking place during the tests (Figure 8).