

POLITECNICO DI TORINO

Collegio di Ingegneria Chimica e dei Materiali

**Corso di Laurea Magistrale
in Ingegneria dei Materiali**

Tesi di Laurea Magistrale

Studio e caratterizzazione di acciai CorTen impiegati nell'architettura urbana



Relatori

firma dei relatori

Prof.ssa Emma Angelini,
Prof.ssa Sabrina Grassini

.....
.....

Candidato

firma del candidato
Andrè Caprio

.....

Luglio 2020

Sommario

PARTE INTRODUTTIVA	1
1. Introduzione	2
2. Fenomeni di corrosione	4
2.1 Introduzione alla corrosione	4
2.2 Tipologie di corrosione	4
2.3 Corrosione atmosferica	5
3. Gli acciai	9
3.1 Definizione e caratteristiche	9
3.2 Metodi di protezione dalla corrosione	10
3.3 Acciaio CorTen	10
3.3.1 Breve introduzione storica e utilizzi	10
3.3.2 Proprietà meccaniche e ruolo degli elementi	14
3.3.3 Resistenza alla corrosione atmosferica	16
3.3.4 Formazione della patina protettiva	19
3.3.4.1 Fase di bagnatura	19
3.3.4.2 Fase bagnata	20
3.3.4.3 Fase di asciugatura	21
3.3.5 Meccanismi e condizioni che portano alla formazione dei diversi ossidi ed idrossidi	22
PARTE SPERIMENTALE	25
4. Caso studio: “La Casa degli Alberi”	27
5. Analisi in-situ delle patine di corrosione	29
5.1 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)	29
5.2 Set-up della strumentazione per l’analisi EIS in-situ	31
5.3 Patine analizzate mediante EIS e campionatura della patina di corrosione	33
5.3.1 Lamiere	34
5.3.2 Profilati	37
6. Tecniche di caratterizzazione	40
6.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)	40
6.2 Spettroscopia Raman	43
7. Risultati e discussione	47
7.1 Interpretazione dati provenienti da analisi effettuate nel 2016-2018	47
7.1.1 Lamiera 1	49
7.1.2 Lamiera 4	53
7.1.3 Lamiera 5 e 6	55

7.1.4 Lamiera 7.....	57
7.1.5 Profilato 1.....	59
7.1.6 Profilato 2.....	61
7.1.7 Profilato 3, 4 e 5.....	62
7.2 Spettroscopia Raman.....	64
7.2.1 Analisi degli spettri registrati in situ.....	64
7.2.2 Analisi della lamiera distaccata.....	65
7.3 XRD.....	69
7.4 Discussione.....	73
8. Conclusioni.....	77
Bibliografia.....	78

PARTE INTRODUTTIVA

1. Introduzione

Nei primi capitoli saranno descritti gli aspetti teorici per quanto riguarda la corrosione, focalizzati in particolar modo sulla corrosione atmosferica degli acciai CorTen. Dopo una breve parentesi sulla composizione, ruolo degli elementi e proprietà meccaniche saranno riportate le caratteristiche ed i processi che portano alla formazione di queste sorprendenti patine protettive. Questa tipologia di materiale è stata, dopo la sua scoperta, sempre più utilizzata in vari campi applicativi, i quali variano dall'edilizia al settore artistico-architettonico. Tutto ciò è reso possibile dalle ottime proprietà meccaniche che le recenti formulazioni consentono di ottenere, in aggiunta ad un aspetto cromatico che piace molto perché mutevole col passare del tempo. Tale aspetto risulta essere proprio legato all'avanzare del fenomeno corrosivo, che porta dalla formazione di uno strato passivante il quale evolve se esposto a cicli alternati di bagnatura-asciugatura. Sono proprio questi strati di prodotti di corrosione a far sì che i fenomeni corrosivi vengano rallentati e nel migliore dei casi arrestati col passare del tempo. Le patine di corrosione hanno una colorazione che va dal nero all'arancione, passando per il marrone ed il rosso, in base allo stato di avanzamento dei fenomeni corrosivi.

Dato l'utilizzo di questi acciai è stato indispensabile, se non imperativo, sviluppare tecniche di monitoraggio non distruttive, o comunque poco invasive sui manufatti, per andare a controllare lo stato di avanzamento della corrosione ed il degrado di rivestimenti superficiali, se presenti. Queste necessità sfociano nell'obiettivo di questo lavoro di tesi, che consiste appunto nello studiare e monitorare i fenomeni di corrosione atmosferica che affliggono un edificio costituito per la maggior parte da questa tipologia di acciaio, il complesso residenziale "25 Verde" o "Casa degli Alberi". Il complesso offre il vantaggio di possedere diversi ambienti in cui l'acciaio CorTen è soggetto a corrosione atmosferica, in questo modo sono presenti nello stesso luogo diversi tipi di patina di composizione differente in base al tipo di ambiente d'esposizione.

La campagna di misure effettuate è stata condotta in parte in-situ, e in parte all'interno dei laboratori del Politecnico di Torino. I rilevamenti in-situ sono stati possibili mediante l'utilizzo di uno strumento di misurazione portatile, che consente di eseguire analisi di spettroscopia di impedenza elettrochimica (EIS), accoppiato ad una cella di misura progettata per misure in-situ non invasive. I dati analizzati provengono da misure condotte nel 2016 e 2018, le quali, unitamente a misure di spettroscopia Raman eseguite sulle stesse patine, consentiranno di stabilire lo stato di avanzamento del processo corrosivo. Inoltre, presso i laboratori del Politecnico di Torino sono stati caratterizzati alcuni campioni provenienti da una lastra di ruggine prelevata nella "Casa degli Alberi". In particolare sono state impiegate le tecniche di spettroscopia Raman e di diffrazione da raggi X (XRD). La caratterizzazione così svolta consente di ottenere informazioni per quanto riguarda la composizione delle fasi mineralogiche costituenti i campioni.

2. Fenomeni di corrosione

2.1 Introduzione alla corrosione

Secondo la normativa DIN EH ISO Standard 8044 la corrosione è definita come: *“Interazione fisico-chimica tra un metallo e il suo ambiente cui risulta un cambiamento nelle proprietà del metallo, che può portare a danni significativi delle funzioni del metallo, dell’ambiente, o di un sistema tecnico, o di quello di cui fa parte. Nella maggior parte dei casi questa interazione è di natura elettrochimica, ma può essere anche di natura chimica o metallo-fisica”* [1].

Esistono vari tipi di degrado chimico-fisico per i materiali, la corrosione è un fenomeno di degrado proprio dei materiali metallici. È un fenomeno spontaneo causato dall’interazione chimica o elettrochimica con l’ambiente che porta ad un danneggiamento irreversibile del materiale.

Monitorare e studiare l’evoluzione di questo fenomeno è di enorme importanza per ragioni economiche, di sicurezza e di conservazione. Ad esempio, si stima che il 3,1% del PIL statunitense faccia parte dei costi relativi alla corrosione che possono essere diretti o indiretti.

2.2 Tipologie di corrosione

In base al tipo di ambiente e di mezzo corrosivo è possibile effettuare una prima distinzione tra:

- corrosione chimica;
- corrosione microbiologica;
- corrosione elettrochimica.

La corrosione chimica è quel tipo di corrosione che avviene senza la presenza di un elettrolita liquido; è determinata dal trasferimento di elettroni fra metallo e particelle reagenti, garantito dal contatto diretto con queste ultime. Esempi di questo tipo di corrosione sono le reazioni che avvengono ad alte temperature in atmosfere reattive, come ad esempio l’ossidazione, detta anche corrosione a secco.

La corrosione microbiologica si sviluppa in presenza di attività microbiologica, intensificata dalla presenza di acqua stagnante, suolo e prodotti organici. Questo tipo di corrosione produce sostanze ossidanti per i metalli, come solfuri e acidi.

La corrosione elettrochimica o ad umido è un processo corrosivo che si manifesta in presenza di un contatto tra metallo ed elettrolita liquido. Questo tipo di fenomeno va a generare due aree elettricamente attive chiamate catodo ed anodo, caratterizzate da una differenza di potenziale [2].

Un altro tipo di distinzione che può essere effettuata consiste nell’identificare le principali forme di corrosione:

- corrosione uniforme: si manifesta su di un'ampia superficie del metallo ed è caratterizzata dalla presenza di uno spessore uniforme. Tali caratteristiche sono garantite dall'uniformità metallurgica e composizionale del metallo;
- corrosione galvanica: causata dalla presenza di un elettrolita conduttivo che consente la generazione di un flusso di elettroni tra un metallo o lega carico positivamente (catodo) ed un metallo o lega carico negativamente (anodo) il quale si corroderà preferenzialmente;
- pitting (vaiolatura): è un tipo di corrosione "locale" durante la quale si formano piccole cavità molto profonde che portano al cedimento del componente malgrado la piccolissima perdita di materiale;
- corrosione interstiziale: si sviluppa in seguito alla penetrazione di piccole quantità di soluzione aggressiva negli interstizi;
- corrosione filiforme: corrosione che intacca metalli rivestiti da patine organiche (vernici);
- stress Corrosion Cracking (SCC): sviluppo e crescita di una cricca per effetto combinato di ambiente corrosivo e sforzi di tensione nel metallo (applicati o residui);
- corrosione intergranulare: causata dalla presenza di segregazioni reattive a bordo grano che porta alla generazione di una frattura intergranulare;
- infragilimento da idrogeno: favorisce la frattura intergranulare a causa del suo accumulo a bordo grano durante lavorazioni ad alta temperatura [3].

2.3 Corrosione atmosferica

La corrosione atmosferica è il fenomeno che ha portato alla formazione delle patine di ossidi di varia natura che sono state analizzate in questo lavoro di tesi. Il nome di questo tipo di corrosione deriva appunto dall'interazione tra la superficie del metallo con l'ambiente circostante. Essa ha origine in seguito alla deposizione di umidità atmosferica sul metallo, che porta alla formazione di un sottile velo di elettrolita. Lo strato di elettrolita reagendo col metallo tende a corroderlo generando ossidi. La velocità con il quale la corrosione atmosferica avanza è influenzata non solo dall'umidità relativa, ma anche da altri parametri quali il pH dell'elettrolita, il tempo di bagnatura, la temperatura, la presenza di elementi contaminanti come NH_3 , NO_2 , CO_2 , SO_2 e la presenza di particelle solide presenti nell'atmosfera [4].

Conoscere in dettaglio come agiscono tali fattori riveste un'importanza fondamentale per lo studio di questo fenomeno e consente di progettare componenti in materiale metallico che, anche in caso di esposizione per tempi lunghi, riescano a resistere ai fenomeni corrosivi.

Il vapore acqueo presente nell'ambiente, ad una data temperatura, viene generalmente indicato utilizzando il termine "Umidità relativa" o "RH (Relative Humidity)". Questo parametro è essenziale per lo studio della corrosione atmosferica, in quanto permette di determinare lo spessore dello strato di elettrolita presente sul metallo. La corrente di riduzione dell'ossigeno è inversamente proporzionale allo spessore dello strato di elettrolita, per cui maggiore è lo spessore di quest'ultimo minore sarà la velocità di corrosione. Legato all'Umidità relativa e il "Tempo di bagnatura" o "TOW (Time Of Wetness)", un parametro molto importante, che viene

definito come il tempo durante il quale una superficie viene interamente ricoperta da un film di elettrolita ad una temperatura di 0°C ed una RH < 80%.

Per quanto riguarda la temperatura, da un punto di vista termodinamico, ad un suo innalzamento corrisponde in genere un aumento della velocità di formazione dello strato di ossido superficiale; non sempre il fenomeno ha un andamento lineare o direttamente proporzionale. Infatti, in alcuni casi al crescere della temperatura diminuisce l'energia liberata dal metallo durante il processo corrosivo, e di conseguenza un minor numero di molecole di ossigeno riuscirà a dissociarsi in ossigeno atomico e legarsi agli atomi metallici.

La concentrazione delle sostanze all'interno dello strato di elettrolita è funzione del luogo nel quale si trova il componente, cioè del tipo di ambiente, e dell'attività umana. Le principali, come accennato in precedenza, sono:

- ammoniaca (NH₃), che malgrado sia una sostanza basica è in grado di generare composti fortemente acidi e solfati di ammonio i quali agiscono negativamente sul processo corrosivo;
- anidride carbonica (CO₂), che una volta disciolta nell'elettrolita genera ioni carbonato, anch'essi dannosi per i metalli;
- anidride solforosa (SO₂), uno dei gas corrosivi più dannosi, che è estremamente solubile in acqua ed in grado di formare acido solforico (H₂SO₄);
- diossido di azoto (NO₂), che reagendo col radicale ossidrilico (OH) porta alla generazione di acido nitrico (HNO₃), facilmente solubile in acqua;
- particelle solide come cloruri e solfuri che possiedono caratteristiche igroscopiche, cioè in grado, una volta depositatesi sulla superficie del metallo, di trattenere lo strato di liquido. Di cloruri ne sono particolarmente ricche le zone marittime, ma anche non, in quanto il cloruro di sodio (NaCl) è utilizzato come misura antighiaccio sul manto stradale durante i periodi invernali. Per quanto riguarda i solfuri essi si formano attraverso reazioni secondarie a partire dall'anidride solforosa (es. (NH₄)₂SO₄) e sono maggiormente presenti in ambienti industrializzati.

L'alternarsi degli agenti atmosferici può avere una duplice funzione. In alcuni casi, può portare effetti benefici in quanto garantisce la crescita di patine di corrosione compatte che vanno a proteggere la superficie dall'avanzamento del fenomeno. Le precipitazioni possono avere un effetto dilavante riducendo così la velocità di corrosione attraverso la rimozione di ioni, oppure possono apportarli e di conseguenza velocizzare la corrosione o ancora essere in grado di ridurre lo strato protettivo [2], [4], [5].

I vari tipi di atmosfera sono stati classificati e tabulati per quanto concerne la loro corrosività. La normativa che contiene questa classificazione è la BS EN ISO 9224:2012 (*tabella 2.1*). La classificazione prende in considerazione la velocità di corrosione media per il periodo iniziale di esposizione (fino a 10 anni) e per lo stato stazionario (oltre i 10 anni fino ai 30 anni) per diverse classi di metalli [6].

Tabella 2.1 *Classificazione BS EN ISO di corrosività delle atmosfere per gli acciai al carbonio nel periodo iniziale (r_{av}) e per lo stato stazionario (r_{lin}). tabella modificata da [6].*

Classi	r_{av} [$\mu\text{m} \cdot \text{anno}$]	r_{lin} [$\mu\text{m} \cdot \text{anno}$]
C1	$r_{av} \leq 0,4$	$r_{lin} \leq 0,3$
C2	$0,4 < r_{av} \leq 8,3$	$0,3 < r_{lin} \leq 4,9$
C3	$8,3 < r_{av} \leq 17$	$4,9 < r_{lin} \leq 10$
C4	$17 < r_{av} \leq 27$	$10 < r_{lin} \leq 16$
C5	$27 < r_{av} \leq 67$	$16 < r_{lin} \leq 39$
CX	$67 < r_{av} \leq 233$	$39 < r_{lin} \leq 138$

La corrosione atmosferica ha luogo in seguito alla coesistenza di innumerevoli processi chimici, fisici ed elettrochimici. Tali processi avvengono all'interfaccia tra la fase solida, liquida e gassosa. Il processo totale può essere suddiviso come segue:

- stadio iniziale: il vapore acqueo presente nell'ambiente interagisce con la superficie metallica, reagendo con essa e portando alla formazione di uno strato di ossidrilici. Col passare del tempo le molecole di acqua smettono di dissociarsi sulla superficie ed iniziano ad adsorbirsi in forma molecolare, così facendo danno vita ad una struttura sempre più amorfa man mano che ci si allontana dalla superficie metallica. A causa della non regolarità della superficie, alcune zone diventeranno anodiche ed altre catodiche consentendo lo sviluppo delle semi reazioni che guidano la corrosione;
- stadio intermedio: lo strato acquoso consente inoltre agli inquinanti contenuti nell'atmosfera di disciogliersi al suo interno passando in soluzione, e di dar vita a prodotti che alterano il pH dell'elettrolita. Così facendo gli ioni metallici che passano in soluzione aumentano ed una volta raggiunta la condizione di sovrasaturazione precipiteranno in fase solida;
- stadio finale: i nuclei metallici precipitati aumentano il proprio volume e si uniscono ricoprendo la superficie del metallo. Tutte le proprietà dello strato formatosi (composizione, cristallinità, microstruttura, ecc.) dipendono dalle condizioni di esposizione, in particolare dall'elettrolita e dai cicli di dissoluzione-coordinazione-precipitazione del metallo. Col tempo si è osservato un cambiamento per quanto riguarda la struttura che passa da amorfa a sempre più cristallina, fino a raggiungere una condizione stazionaria, nel quale spessore e velocità dei fenomeni corrosivi diventano costanti nel tempo [7].

3. Gli acciai

3.1 Definizione e caratteristiche

Come precedentemente scritto i materiali metallici sono i materiali che maggiormente degradano a causa della corrosione atmosferica, tuttavia grazie ai loro costi di produzione contenuti, unitamente alle buone proprietà meccaniche e di lavorabilità, vengono tutt'ora impiegati per applicazioni strutturali. In questo senso gli acciai al carbonio, leghe contenenti principalmente ferro e carbonio, rivestono un ruolo fondamentale. Il ferro è l'elemento presente maggiormente in questo tipo di leghe. Per quanto riguarda il carbonio, esso è presente in quantità differenti che variando determinano un cambiamento nella microstruttura delle fasi presenti (Figura 3.1).

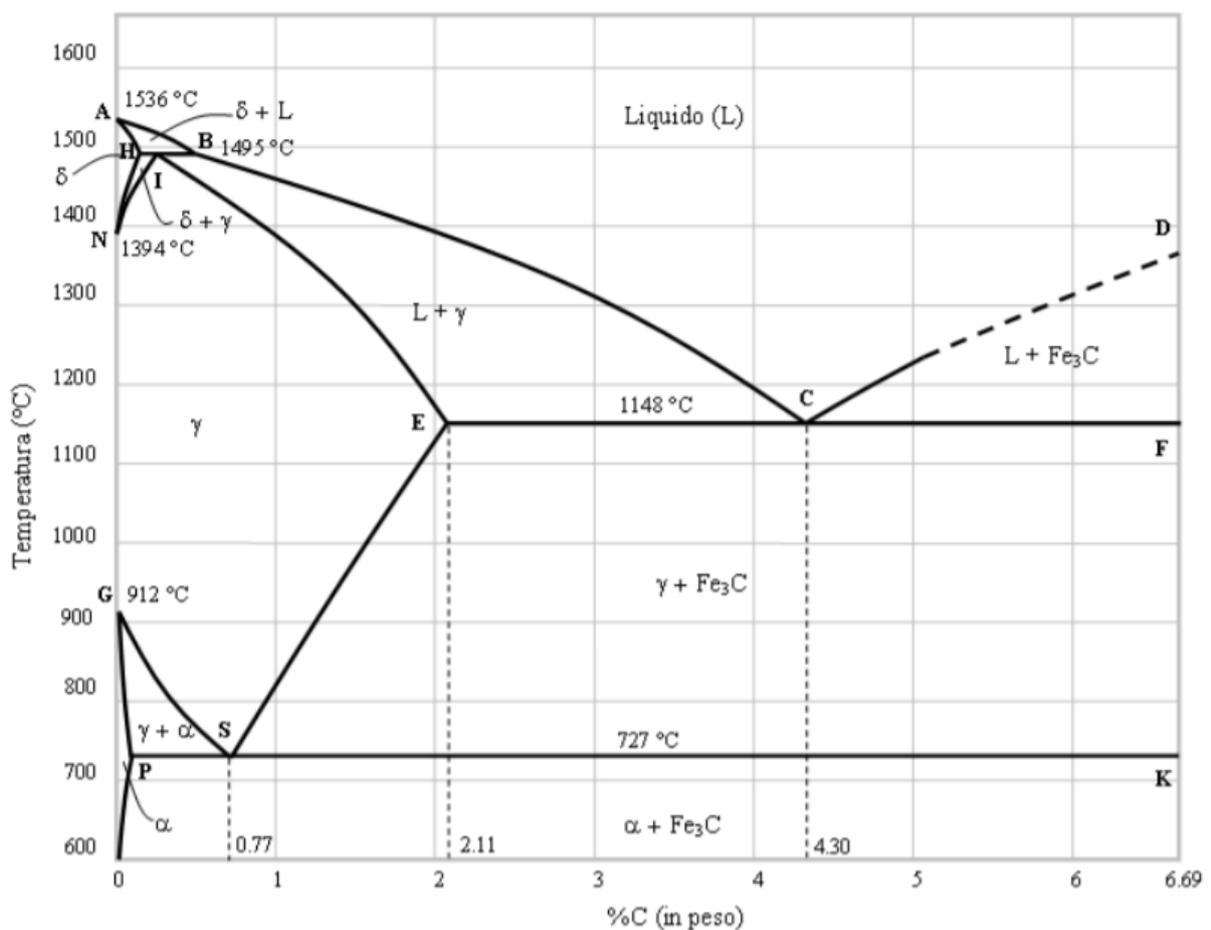


Figura 3.1 Diagramma di stato Fe-C con indicate le fasi presenti nei diversi campi di esistenza, tratto da [8].

Prendono il nome di acciai al carbonio se contenenti $0,03\% < C < 2\%$; superato questo valore, che rappresenta il limite superiore della soluzione solida interstiziale del C nel reticolo del Fe, queste leghe prendono il nome di ghise [9].

Generalmente gli acciai contengono anche altri elementi, costituiti da impurezze indesiderate ma anche da elementi aggiunti volutamente, per apportare specifiche proprietà alla lega date le

modeste proprietà meccaniche degli acciai al carbonio. Queste leghe prendono il nome di acciai legati in cui elementi alliganti come Cr, Mn, Mo e P formano composti, in particolare carburi. In base alla composizione vengono così suddivisi [10]:

- acciai al carbonio;
- acciai basso legati se gli elementi in lega sono presenti in quantità minore o uguale all'8%;
- acciai alto legati se gli elementi in lega sono presenti in quantità maggiore dell'8%.

3.2 Metodi di protezione dalla corrosione

La corrosione atmosferica è un processo elettrochimico che porta al degrado di un oggetto metallico. Durante questo processo esso costituisce l'anodo, su cui avviene la semi-reazione di ossidazione, e gli altri ingredienti indispensabili perché il processo avvenga sono un'atmosfera aggressiva, un mezzo elettro conduttivo che consenta il passaggio di elettroni ed un catodo su cui avviene la semi-reazione di riduzione. Per limitare questi fenomeni è necessario conoscere a fondo i meccanismi che stanno alla base di questo processo, così da poter rallentare o addirittura inibire gli effetti di degrado. Di seguito vengono elencati i 4 metodi più utilizzati per la protezione dei materiali metallici [11], [12]:

- elementi di lega: se inseriti nella lega consentono la formazione di composti, durante la solidificazione, che si dispongono a bordo grano e possono migliorare le caratteristiche di resistenza alla corrosione;
- rivestimenti (coating): costituiscono una barriera protettiva fisica con l'ambiente esterno, inoltre possono contenere elementi che inibiscono la corrosione. I rivestimenti possono essere di natura organica (es. resine polimeriche o vernici), inorganica (es. smalti o foderi vetrosi) o metallica (in grado di fornire protezione catodica in caso di danneggiamento del substrato);
- protezione galvanica: si sfrutta il meccanismo base della corrosione galvanica, secondo cui quando due metalli vengono accoppiati quello con potenziale maggiore si comporta da catodo e quello con potenziale minore da anodo, corrodendosi preferenzialmente rispetto al catodo. In questo caso, accoppiando un metallo a potenziale minore rispetto al metallo da proteggere, si garantisce un rallentamento del processo corrosivo;
- trattamenti meccanici: attraverso modifiche della microstruttura è possibile, in qualche caso (shot peening), migliorare la resistenza alla corrosione.

3.3 Acciaio CorTen

3.3.1 Breve introduzione storica e utilizzi

Questo acciaio è stato sviluppato negli USA a causa di una pressante richiesta delle aziende ferroviarie americane, che necessitavano di acciai performanti per la costruzione dei loro vagoni per il trasporto di merci, vagoni-cisterna e containers per il trasporto di carbone. Per ottenere il primo antenato del CorTen ci volle solamente un anno dalla scoperta, fatta analizzando acciai con più alta concentrazione di rame (0,07%), nel 1910. Tale concentrazione permetteva a questi acciai di resistere meglio e per un tempo maggiore alla corrosione atmosferica rispetto agli

equivalenti con tenore di Cu inferiore. I tre ambienti in cui sono state eseguite le prove furono quello rurale, marino ed industriale. La prima azienda a produrre questi acciai fu la US Steels che commercializzò un acciaio con un tenore di Cu superiore al 0,25%.

Il principale problema a cui bisognava far fronte era relativo agli alti costi di manutenzione che affliggevano e affliggono le ferrovie, causati anche della loro considerevole estensione. Era quindi imperativo l'utilizzo di acciai che richiedessero meno manutenzione possibile. Nel 1912 si scoprì che aumentando il tenore di Cu oltre allo 0,15% in peso, le proprietà di resistenza alla corrosione della lega rimanevano pressoché inalterate. Dopo la prima guerra mondiale la United States Steel Corporation presentò il primo WS (e anche HSLA high-strength low alloy) e nel 1933 venne brevettato il CorTen, il primo acciaio della categoria, ad uso commerciale. Gli incrementi delle proprietà meccaniche erano sorprendenti, soprattutto per quanto riguarda il carico di snervamento che aumentava del 30% circa rispetto ai normali acciai al carbonio [13].

Negli anni seguenti lo studio sulle proprietà fornite dalle impurezze inserite in questo tipo di acciai (Rame, Cromo, Nichel, Fosforo e Vanadio) portò alla commercializzazione di Weathering steels con composizioni idonee per specifiche applicazioni. Gli acciai CorTen ora disponibili possono essere suddivisi in tre famiglie, chiamate A, B e C.

Il CorTen A, detto anche al Fosforo, viene impiegato in ambito architettonico ed è il più resistente alla corrosione atmosferica. Il più rappresentativo della categoria è l'ASTM A-242.

Il CorTen B, comunemente denominato al Vanadio, si utilizza soprattutto per realizzare strutture fortemente sollecitate. Presenta una buona saldabilità ed è attualmente il WS più in uso e con più varianti rispetto alle altre due famiglie. In questo caso il più rappresentativo ha sigla ASTM A-588.

Il CorTen C è il più recente tra queste tipologie di acciai, possiede caratteristiche meccaniche migliorate rispetto al tipo B ed è per questo motivo che ha le stesse applicazioni. La resistenza alla corrosione rimane però inalterata rispetto alla precedente famiglia. Il principale tra i CorTen C ha sigla A-871-65 e nel 1996 apparve per la prima volta sull'ASM Specialty Handbook – Carbon and Alloy Steels [13], [14], [15].

Nella seguente tabella sono mostrati i range composizionali corrispondenti ai vari elementi presenti in queste tre famiglie di acciai (Tabella 3.2).

Tabella 3.2 Range composizionale famiglie acciai CorTen ad uso commerciale, tratta da [13].

Famiglia	C	Si	Mn	P	S	Cu	Ni	Cr	V
A	\leq 0,12	0,25 - 0,75	0,20 - 0,50	0,07 - 0,15	\leq 0,05	0,25 - 0,55	\leq 0,65	0,50 - 1,25	-
B	\leq 0,19	0,30 - 0,65	0,80 - 1,25	\leq 0,04	\leq 0,05	0,25 - 0,40	\leq 0,40	0,40 - 0,65	0,02 - 0,10
C	\leq 0,19	0,30 - 0,65	0,80 - 1,35	\leq 0,04	\leq 0,05	0,25 - 0,40	\leq 0,40	0,40 - 0,70	0,04 - 0,10

Sebbene questo tipo di acciaio sia nato per un concreto problema del settore ferroviario, inerente alla manutenzione dei vagoni, trovò anche altri utilizzi nello stesso settore. In particolare è utilizzato per realizzare pali per le linee ferroviarie elettrificate al posto dei più tradizionali acciai zincati, che possiedono una protezione dalla corrosione di tipo sacrificale (Figura 3.2). Sebbene questo secondo tipo di pali sia ancora utilizzato, data la propensione a resistere oltre

che alla corrosione atmosferica anche ad ambienti perennemente acquosi o ricchi di cloruri, per ambienti non così estremi sono preferiti, per motivi economici, gli acciai CorTen. I cloruri infatti rovinano e distruggono la pellicola passivata che i cicli di bagnatura-asciugatura formano su questo materiale.



Figura 3.2 A sinistra deposito di pali da elettrificazione ad uso ferroviario, notare come siano presenti sia elementi in CorTen che in acciaio zincati. A destra pali da elettrificazione in acciaio Corten durante l'utilizzo. Notare come non si tratti di una stazione, tratte da [16].

L'acciaio CorTen è inoltre ampiamente utilizzato nella costruzione di ponti e nell'edilizia. Il primo ponte fu realizzato nel 1997 in Nebraska (*Figura 3.3*) e poco dopo ne sorsero altri in tutto il mondo, soprattutto Europa e Giappone. La prima applicazione in edilizia risale al 1964 con la realizzazione del centro direzionale della John Deere and Co, in Illinois (*Figura 3.4*) [16], [17].



Figura 3.3 Pont Trencat sul fiume Tordera St. M. de Palautodera, Spagna, tratta da [17].



Figura 3.4 Centro direzionale della John Deere and Co in Illinois, progetto dell'architetto Eero Saarinen, tratta da [16].

Un altro importante utilizzo è in architettura e nella realizzazione di opere artistiche di arte moderna, come ad esempio le sculture di Eduardo Chillida o ancora quella di Agapito Miniucchi (Figura 3.5), questa scelta è determinata anche delle tipiche colorazioni assunte, che risultano simili al legno e quindi molto gradevoli alla vista. A causa del continuo sviluppo dello strato di corrosione, che ne determina un cambiamento di colore, è importante monitorare l'evolversi nel tempo del fenomeno. Un ultimo impiego consiste nella scelta di questo acciaio in un ambito molto delicato, cioè il restauro e la messa in sicurezza di edifici dal grande valore artistico, campo in cui gli altri tipi di acciai trovano scarso abbinamento cromatico [18], [19].



Figura 3.5 A sinistra "Reditus ad Origines" situato nel polo scientifico e tecnologico università di Ferrara, tratta da [18]. A destra "Buscando la luz IV", situato a Plaza de la Convivencia, Bilbao, tratto da [19].

3.3.2 Proprietà meccaniche e ruolo degli elementi

Il nome CorTen è un nome composto che ha origine dalle parole corrosione (COR) e tensile strength (TEN). Le due proprietà che lo caratterizzano sono appunto la resistenza alla corrosione e l'elevata resistenza allo snervamento. A temperatura ambiente possiede una struttura ferritico-perlitica, fa parte degli HSLC (high strength low carbon) e viene definito anche WS (weathering steel). Un'ulteriore categoria a cui è spesso associato è quella degli acciai patinati, questo grazie allo strato coerente di ossidi che si forma in superficie se esposto agli agenti atmosferici. Come precedentemente scritto questi acciai si possono dividere in tre famiglie A, B e C ognuno possedente diverse proprietà meccaniche (Tabella 3.3) [13].

Tabella 3.3 Proprietà meccaniche acciai CorTen, tratta da [14].

Classe	Tensione di snervamento (MPa)	Tensione a rottura (MPa)	Allungamento a rottura %	
A	350	490	18	22
B	350	490	18	21
C	420	560	16	21

L'allungamento a rottura percentuale presentato in tabella è stato indicato utilizzando due valori, che rappresentano il limite inferiore e superiore di questa proprietà. Per misurare il limite inferiore i provini utilizzati hanno diametro 200mm (colonna di sinistra), mentre mediante provini dal diametro di 50mm si sono ottenuti i valori di limite superiore (colonna di destra). Come mostra la tabella precedente sebbene i CorTen classe A e B abbiano composizione chimica differente mostrano un allungamento a rottura leggermente diverso l'uno dall'altro. Tutto ciò può essere giustificato dallo stesso intorno di valori del carico di snervamento e carico di rottura. Un'altra differenza di notevole interesse è il fatto che, sebbene le proprietà dei CorTen C siano maggiori rispetto alla famiglia B, l'allungamento a rottura percentuale è circa il medesimo. La spiegazione di questi valori può essere ottenuta prendendo in considerazione la difficoltà di misurazione durante queste prove, avvalorata dall'utilizzo di due diametri differenti per ottenere limiti inferiori e superiori. Considerata quindi un'incertezza sempre uguale, unita al fatto che al diminuire del diametro del provino di prova diminuisce anche l'allungamento misurato, l'individuazione di piccoli discostamenti, malgrado la loro presenza, è complessa da visualizzare [14].

È importante analizzare nel dettaglio le caratteristiche fornite dai vari alliganti che compongono queste leghe, soprattutto per quanto riguarda la loro influenza sulle patine di corrosione. I primi acciai CorTen contenevano principalmente Cu, Cr e P, ai quali in seguito sono stati aggiunti Ni, Mn e V nelle formulazioni. Di seguito si riporta una descrizione specifica degli effetti di ogni elemento:

- Rame (Cu): come riportato in letteratura è stato il primo elemento a caratterizzare questa tipologia di acciai. Come precedentemente detto nel 1911 gli studi mostrarono che la resistenza alla corrosione atmosferica poteva essere sensibilmente migliorata con una concentrazione, a partire dallo 0,07% in peso, fino ad un massimo beneficio raggiungendo lo 0,25%. Gli studi condotti nel 1913 svelarono che, superato però lo 0,15%, le suddette proprietà variavano in modo pressoché ininfluenza. Nelle moderne composizioni si cerca di mantenere il contenuto di Cu intorno allo 0,25% per non alterare la saldabilità della lega. Il Cu ha inoltre un effetto benefico sulla resistenza alla corrosione che aumenta in presenza di S, con il quale reagisce per evitare la formazione di solfuri di ferro. In ambiente acido i solfuri di ferro possono reagire e formare H₂S,

composto molto corrosivo. Ambienti ricchi di zolfo sono ad esempio quelli rurali o industriali in cui è presente inquinamento. La presenza di S permette inoltre la formazione di H_2SO_4 il quale guida gli ioni Cu^{2+} a dissolversi maggiormente in soluzione acquosa. Essi sono catalizzatori preziosi per la formazione di δ -FeOOH, composto amorfo che si forma sulla superficie metallica e garantisce un effetto protettivo dato dalla sua compattezza [13], [20].

- Fosforo (P): questo elemento è presente in quantitativo maggiore nei CorTen A rispetto ai B e C, questo gli conferisce il nome di acciai al fosforo. Il contenuto di fosforo non può eccedere un limite soglia a causa della sua alta solubilità e bassa diffusività che, durante i trattamenti ad alta temperatura o saldatura, lo portano a segregare a bordo grano come Fe_3P infragilendo l'acciaio. Inoltre all'aumentare del quantitativo di fosforo aumenta la temperatura di transizione duttile-fragile. Questo è il motivo principale per cui i CorTen B e C sono preferiti per applicazioni strutturali anche se possiedono una minore resistenza alla corrosione. Infatti i benefici apportati da questo elemento riguardano sia le proprietà meccaniche, aumentando la resistenza a rottura e snervamento, che le proprietà di resistenza alla corrosione. Come il Cu, anche il P in ambienti inquinati (SO_2) forma maggiormente PO_4^{3-} che catalizzano la formazione di uno strato protettivo compatto di δ -FeOOH sulla superficie del substrato metallico [13], [21].
- Cromo (Cr): tra il 1913 ed il 1915 emersero le caratteristiche che questo elemento poteva apportare se utilizzato come alligante nelle leghe. Il New York Times nel 1915 pubblicò il primo articolo riguardante gli acciai inox con le loro incredibili qualità date appunto dalla presenza di Cr. Questo elemento aggiunto in lega è in grado di creare ossidi stabili e unitamente al C va ad aumentare il carico di snervamento ed è un materiale economico da utilizzare. Per via del suo basso tenore, a differenza degli acciai inox sui quali si crea istantaneamente una patina di ossido superficiale, nei WS la presenza di Cr guida, lentamente, la formazione di uno strato di ossido meno compatto ma comunque in grado di impedire la corrosione all'interno del componente. Gli studi di Yamashita et al. hanno evidenziato che gli strati interni della ruggine sono per la maggior parte costituiti da γ -FeOOH durante i primi stadi del processo corrosivo. Questo composto si trasforma, attraverso uno stadio intermedio, in uno strato stabile e protettivo costituito da α -FeOOH Cr-sostituita nano-cristallina che mitiga gli effetti di dissoluzione del metallo e la riduzione da parte dell'ossigeno per lunghi periodi di esposizione atmosferica (decadi). La presenza di Cr risulta essere nociva in ambienti marini, a causa dell'abbassamento del pH sulla superficie metallica, dovuta alla reazione di idrolisi guidata dagli ioni Cr^{3+} [21], [22].
- Nichel (Ni): insieme al Cr ed al P rende la resistenza alla corrosione atmosferica di circa 4 volte superiore rispetto ad un normale acciaio al carbonio, in particolare in ambiente marino, ed inoltre la sua presenza riduce l'infragilimento causato dai processi di laminazione a caldo. Analogamente al Cr, anche il Ni in forma ionica Ni^{2+} favorisce la selettività anionica, limitando la penetrazione nella patina di ioni Cl^- , e la formazione di uno strato compatto di α -FeOOH, che consente di rallentare fortemente il processo di corrosione. Grazie agli studi condotti nel 1992 dalla US Federal Highway Administration, dalla Marina degli Stati Uniti e dall'American Steel Institute, si arrivò a capire l'importanza della presenza di questo elemento nella lega e alla creazione di un acciaio specifico per la costruzione di ponti resistenti alla corrosione atmosferica ed al salt spray marino. Il tutto portò alla realizzazione del primo ponte di acciaio CorTen in Nebraska nel 1997 [13], [21], [23].

- Manganese (Mn): la sua concentrazione è stata aumentata per far fronte al ridotto utilizzo di carbonio, zolfo e fosforo che altrimenti peggiorerebbero le proprietà di saldabilità della lega. Il manganese va a rafforzare per soluzione solida l'acciaio migliorandone le proprietà meccaniche, in particolare aumentando il carico di rottura ed il carico di snervamento. L'utilizzo di questo alligante mantiene comunque inalterate le proprietà di resistenza alla corrosione mediante formazione della patina protettiva che caratterizza questo tipo di acciai [13].
- Vanadio (V): è presente solamente nei CorTen B e C. Malgrado le basse percentuali si è osservato un miglioramento delle prestazioni. In particolare i cordoni di saldatura di questi acciai sono più performanti. Gli acciai CorTen contenenti vanadio vengono utilizzati soprattutto per la realizzazione di strutture fortemente sollecitate [21], [24].

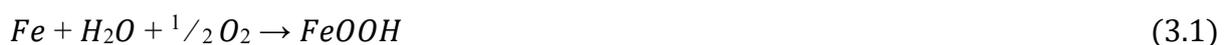
3.3.3 Resistenza alla corrosione atmosferica

Come detto nelle sezioni precedenti la principale peculiarità degli acciai CorTen è quella di auto-protegersi dalla corrosione atmosferica attraverso un lento processo che porta alla formazione di uno strato superficiale costituito da ossidi ed ossi-idrossidi di ferro. Questo strato di ruggine è abbastanza compatto da determinare un forte rallentamento del processo corrosivo altrimenti dannoso per il materiale. Lo strato protettivo riesce a formarsi solo se la lega è esposta all'atmosfera con alternanza di cicli di bagnatura-asciugatura. In caso contrario l'acciaio CorTen si comporta come un comune acciaio al carbonio, nel quale la patina superficiale risulta essere porosa e poco compatta, non in grado di inibire l'avanzare della corrosione. Di seguito sono elencate le principali cause di fallimento per quanto riguarda la formazione dello strato di passivazione:

- presenza di ristagni e/o contatti permanenti con acqua;
- ambienti ricchi di cloruri o in presenza di acqua di mare;
- schermature;
- utilizzo di pitture o cere protettive.

Bisogna quindi valutare bene le condizioni ambientali prima di selezionarlo come materiale idoneo alla realizzazione di qualsivoglia opera, in quanto il contenuto di fosforo (maggiore nei CorTen A) rende questo metallo inutilizzabile in un clima troppo freddo, perché lo renderebbe fragile. Per quanto concerne invece un clima tropicale, se fosse umido impedirebbe alla superficie di asciugare, oppure se arido impedirebbe alla superficie di bagnarsi, ed in entrambi i casi questa lega si comporterebbe come un semplice acciaio a basso tenore di carbonio [13].

Il processo di corrosione atmosferica è di natura elettrochimica e presenta un meccanismo tipico degli acciai basso legati:



Questa reazione globale può essere divisa in due semi reazioni, che avvengono una nell'area anodica, cioè carica negativamente, ed una in quella catodica, carica positivamente, del sistema:



Affinché avvenga il processo di corrosione elettrochimica è però necessario che siano rispettate alcune condizioni di carattere cinetico e termodinamico. Le condizioni cinetiche ci informano sulla velocità del processo, mentre quelle termodinamiche indicano la possibilità o meno che tale processo abbia luogo.

Analizzando il processo dal punto di vista termodinamico, il flusso di elettroni generato dalle due semi reazioni ha luogo solo se si ha una variazione dell'energia libera di Gibbs, la cui formula è:

$$G = H + TS \quad (3.4)$$

Passando in forma differenziale e sostituendo l'entalpia con i due lavori a cui è soggetto il sistema, ossia meccanico (PV) ed elettrico (W), la precedente equazione può essere riscritta come:

$$\Delta G = -S\Delta T + V\Delta P - \Delta W \quad (3.5)$$

in cui il segno “-“ indica per convenzione che il lavoro elettrico è svolto dal sistema. L'andamento del processo può variare quindi secondo il valore di dG:

- $\Delta G < 0$, la reazione procederà spontaneamente;
- $\Delta G = 0$, la reazione si trova in una condizione di equilibrio;
- $\Delta G > 0$, la reazione avviene solo fornendo energia al sistema.

Nel caso del processo corrosivo, la spontaneità della reazione è garantita dalla condizione di “corrosione”, che si verifica se il potenziale elettrochimico del catodo risulta essere maggiore di quello dell'anodo in condizioni di reversibilità.

$$E_{revC} > E_{revA} \quad (3.6)$$

La disequazione (3.6), ricavata utilizzando l'equazione di Nerst e la prima disuguaglianza dell'elenco sopra riportato ($dG < 0$), cioè quella che permette ad una reazione di procedere spontaneamente, esprime la f.e.m. di un sistema corrosivo.

Solo l'aspetto termodinamico non è sufficiente affinché il processo corrosivo abbia luogo, anche quello cinetico riveste notevole importanza. Durante il processo corrosivo si ha un flusso di corrente che dall'anodo si dirige verso il catodo. Quest'ultimo si consuma man mano che il processo avanza.

$$I_A = -I_C = I_{corr} \quad (3.7)$$

In questa uguaglianza (3.7), I_A rappresenta la corrente anodica, I_C la corrente catodica ed I_{corr} la corrente di corrosione. Esse sono correlate ai rispettivi potenziali definendo il potenziale di corrosione E_{corr} . Il valore di equilibrio del potenziale cambia durante lo svolgersi delle reazioni anodiche e catodiche a causa del passaggio di corrente elettrica: tale parametro viene definito sovra voltaggio (η). Esso è funzione dei vari stadi del processo elettrochimico ed il suo valore è influenzato dalla temperatura, dalla composizione, dalla diffusività della specie ed eventuali trasformazioni chimiche che potrebbero avvenire. Se il sovra voltaggio è abbastanza grande

utilizzando i diagrammi di Evans si è in grado di ricavare sia il potenziale (E_{corr}) che la corrente di corrosione (I_{corr}), parametri indispensabili per misurare la velocità con la quale il processo sta avendo luogo [3], [4].

Il processo viene così brevemente indicato utilizzando le due precedenti semi reazioni (3.2, 3.3), durante le quali il ferro viene ossidato dall'ossigeno all'interno di un velo d'acqua, che costituisce l'elettrolita; il tutto porta alla formazione della patina di ruggine. Le diverse caratterizzazioni effettuate su questa patina hanno però mostrato che è costituita da diversi composti di ossidazione, i quali rendono la patina più complessa rispetto a quanto descritto dalla reazione. Tali composti sono per la maggior parte ossidi ed idrossidi, con strutture e colori differenti gli uni dagli altri (*Tabella 3.4*). Il colore di ciascuno di questi prodotti di corrosione è molto utile, in quanto consente di individuare la fase principale costituente la patina, e di conseguenza, lo stadio di avanzamento del processo corrosivo (*figura 3.6*). Per questo motivo è norma monitorare i cambiamenti estetici delle opere realizzate con questo tipo di acciai. I parametri ambientali che vanno ad influire fortemente sull'intero processo sono la Relative Humidity (RH) e il Time Of Wetness (TOW) che definisce la durata del processo elettrochimico. Il processo di corrosione atmosferica ha generalmente inizio ad un valore di RH nell'intorno del 60%, con una bassa velocità di progresso, ma che si accresce considerevolmente quando $80\% \leq \text{RH} < 100\%$ [25], [26].

Tabella 3.4 *Composizione e colore dei principali ossidi ed idrossidi che è possibile trovare all'interno della patina di corrosione di un acciaio CorTen, modificata da [21].*

OSSIDI	COMPOSIZIONE	COLORE
Ematite	$\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Rosso
Maghemite	$\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$	Marrone rossastro scuro
Magnetite	Fe_3O_4	Nero
Ferridrite	$\text{Fe}_5\text{OH}_8 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$	Rosso-marrone
IDROSSIDI		
Goethite	$\alpha\text{-FeOOH}$	Giallo-marrone
Akaganeite	$\beta\text{-FeOOH}$	Giallo-marrone
Lepidocrocite	$\gamma\text{-FeOOH}$	Arancione
Feroxyhyte	$\delta\text{-FeOOH}$	Rosso-marrone

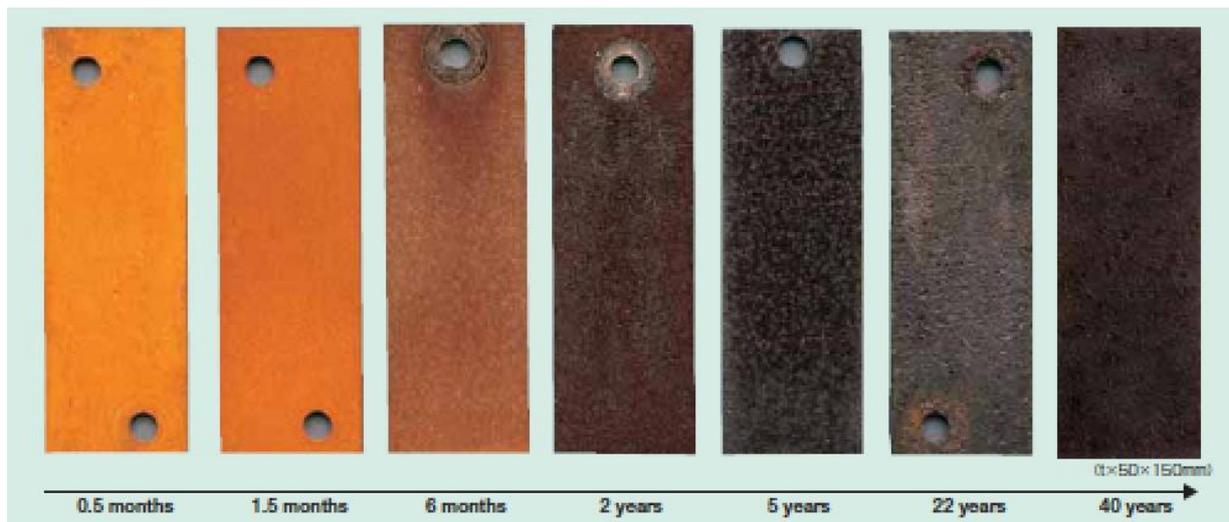


Figura 3.6 Variazione di colore dell'acciaio CorTen in funzione del tempo [16].

3.3.4 Formazione della patina protettiva

Nella parte introduttiva riguardante la corrosione atmosferica sono state accennati le fasi che portano alla formazione della patina di corrosione. Il comportamento dell'acciaio CorTen può essere descritto nel dettaglio attraverso un modello sviluppato da Dilmann [27]. Secondo questo modello le variazioni di temperatura e umidità portano alla comparsa di periodi alternati di bagnatura-asciugatura, fasi in cui il meccanismo di corrosione cambia considerevolmente rispetto ad un ambiente totalmente acquoso. In questo caso il tasso di corrosione e la crescita dello strato di ruggine sono correlate al numero ed alla frequenza dei cicli di bagnatura-asciugatura. Le fasi considerate per questo fenomeno sono tre. Inizialmente durante la fase di bagnatura, la dissoluzione anodica del ferro è bilanciata principalmente dalla riduzione delle specie ferriche contenute nello strato di ruggine e molto poco dall'ossigeno ridotto. Segue poi la fase bagnata, che ha inizio quando le specie riducibili sopracitate sono terminate, durante la quale è l'ossigeno il protagonista della reazione catodica di riduzione. Infine il ciclo termina con la fase di asciugatura in cui le specie ferriche ridotte nella prima fase ed altri prodotti di corrosione ferrosi vengono riossidati dall'ossigeno. Nei successivi paragrafi vengono esaminate nel dettaglio queste tre fasi.

3.3.4.1 Fase di bagnatura

La fase di bagnatura dà il via alla dissoluzione del ferro, e prevede la formazione di uno strato di elettrolita che si accumula sulla superficie. Il ferro, ossidandosi, libera elettroni in soluzione che devono essere consumati da una reazione di riduzione. In questa fase non è l'ossigeno l'agente ossidante protagonista ma la Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), presente nello strato di ruggine (Figura 3.7). L'ossigeno non viene ridotto in questa fase sia per via della piccola area di superficie metallica a contatto con l'elettrolita (tra l'elettrolita e il metallo è infatti presente ruggine) sia per via della difficoltà che ha l'ossigeno di transire attraverso i pori nanometrici dello strato di ruggine stesso. La reazione di riduzione della Lepidocrocite è la seguente:



La Lepidocrocite ridotta così ottenuta possiede la stessa struttura cristallina della Lepidocrocite tradizionale, ma drogata con ione Fe^{2+} , che la trasformano in un conduttore ionico. La percentuale di ioni Fe^{2+} non deve superare però il 4% circa, altrimenti il composto evolverebbe in magnetite. Questo è il motivo per cui la velocità di corrosione durante la fase bagnata è così

alta. Essa continuerà ad estendersi su tutta la superficie in funzione del numero e dimensione dei pori ed il contenuto di Lepidocrocite [25], [27].

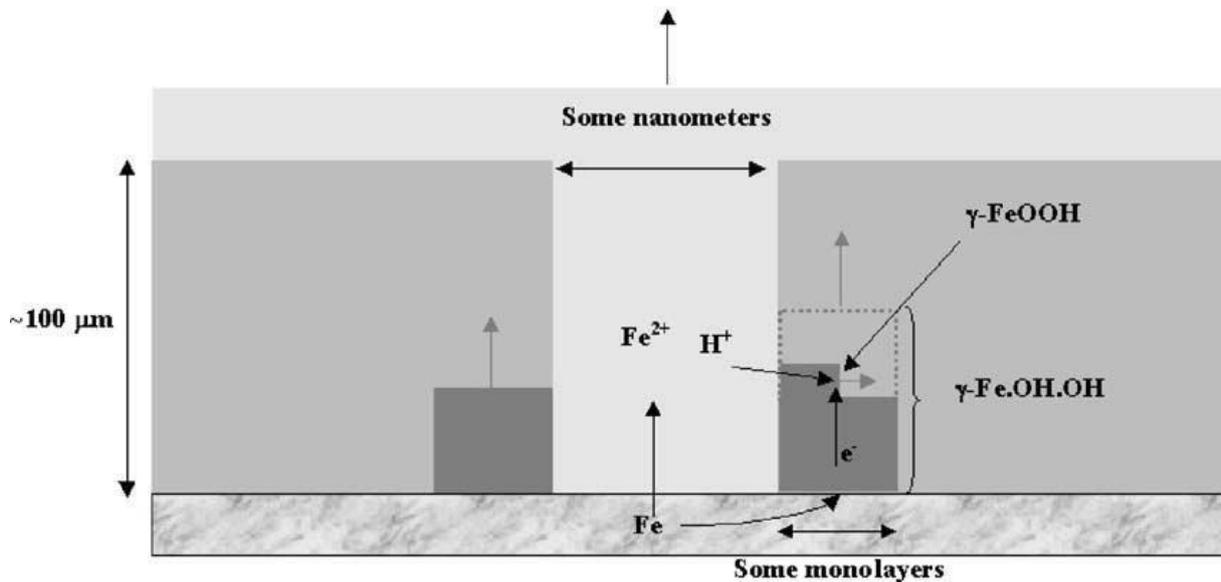


Figura 3.7 Rappresentazione schematica della fase di bagnatura, tratta da [27].

3.3.4.2 Fase bagnata

Man mano che la Lepidocrocite reagisce, uno strato di Lepidocrocite ridotta si deposita sulla superficie metallica (Figura 3.8). Lo strato di ruggine formatosi è poroso e sulla sua superficie il composto agisce come area catodica, separato invece dall'area anodica, che si trova alla base dei pori, nel punto di incontro tra la superficie metallica e l'elettrolita. L'ossidazione del ferro avviene quindi solo alla base dei pori, mentre in questa seconda fase la riduzione dell'ossigeno diventa la reazione catodica:



In questa fase la velocità di dissoluzione del metallo è funzione della densità di corrente di riduzione dell'ossigeno sulla superficie dei pori. Sperimentalmente si è osservato che la corrente è inversamente proporzionale allo spessore di elettrolita, cioè subisce una crescita quando lo strato di elettrolita decresce. Tale comportamento avviene fino a quando lo spessore di elettrolita è maggiore di 10 μm. Questa dipendenza ha suggerito che la riduzione di ossigeno avviene in gran parte sulla superficie esterna dello strato di ruggine. Ciononostante il dibattito per quanto riguarda la riduzione dell'ossigeno su vecchi e spessi strati di ruggine è ancora aperto, in quanto le misurazioni sono state effettuate su strati di ruggine fresca, quindi non dotate di uno spessore importante (< 100 μm). A rendere il tutto ancora poco chiaro si aggiunge il fatto che il meccanismo di riduzione dell'ossigeno in presenza di ossidi di ferro non è ancora stato ben compreso, a causa del complesso susseguirsi di reazioni. Esistono quindi diverse teorie che propongono ne eguali fasi di processo ne numero di elettroni scambiati durante queste fasi [27].

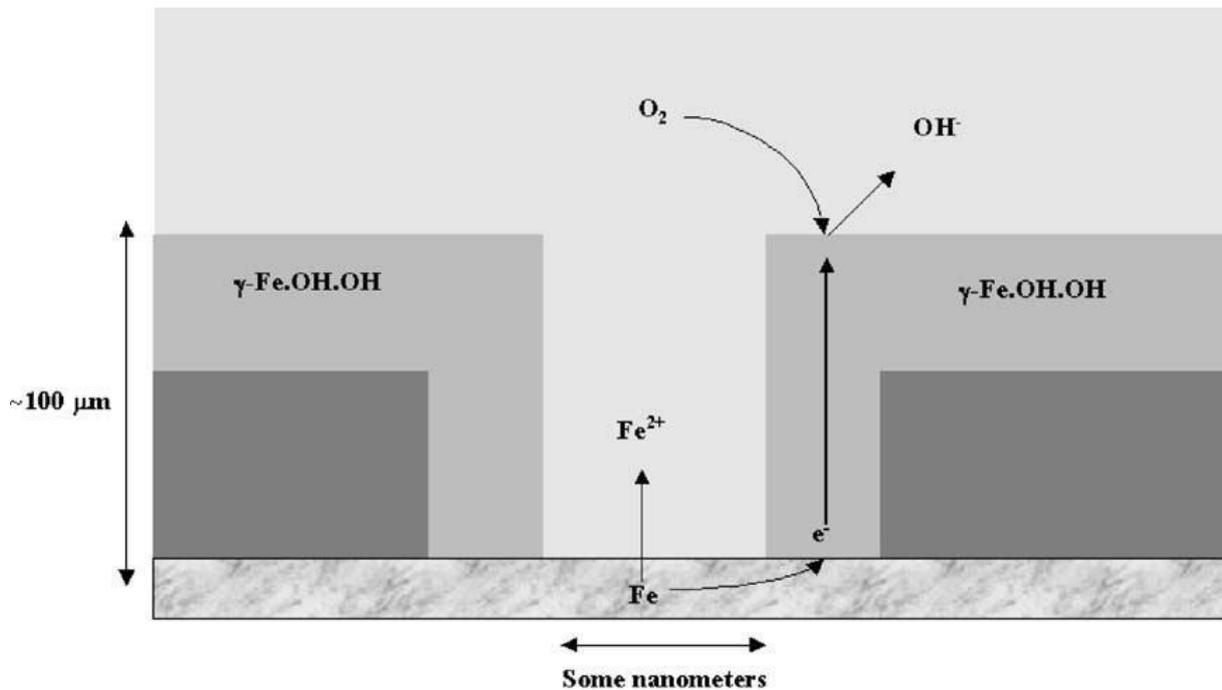


Figura 3.8 Rappresentazione schematica della fase bagnata, tratta da [27].

3.3.4.3 Fase di asciugatura

La terza fase del processo corrosivo vede lo strato di elettrolita assottigliarsi fino alla sua completa scomparsa (Figura 3.9). La corrente di riduzione inoltre, si riduce drasticamente per spessori del film minori di $10\ \mu\text{m}$. Le possibili spiegazioni a questo andamento sono molteplici, la prima potrebbe essere causata dalla solvatazione dell'ossigeno e non dalla diffusione, in quanto è stato osservato che sul ferro puro la corrente di riduzione diventa costante per tali riduzioni di spessore. Alcuni studiosi hanno proposto che in seguito all'essiccazione della superficie, le specie disciolte nell'elettrolita aumentano la propria concentrazione fino a precipitare sullo strato di ruggine. Questo porta ad una riduzione delle aree anodiche e catodiche e di conseguenza la corrente anodica è limitata dal blocco dei siti anodici. Inoltre, lo spessore ridotto di elettrolita aumenta il flusso di elettroni della reazione catodica, spostando il potenziale verso valori più anodici. Questo tipo di meccanismo è dunque legato alla passivazione della superficie, fenomeno che, come terza ipotesi, alcuni autori sostengono verificarsi per via del potenziale che diventa maggiormente anodico grazie alla riduzione dell'ossigeno che porta il pH verso valori più alcalini. In realtà si presume che tutti questi fenomeni avvengano, in diversi momenti, durante la fase di asciugatura [27].

Ricapitolando ciò che avviene durante questa fase è che le specie ferrose, a causa dell'aumento della corrente catodica che polarizza lo strato di ruggine, vengono ossidate. In particolare la Lepidocrocite ridotta ritorna nella forma di Lepidocrocite con una reazione inversa rispetto alla 3.8, che permetterà poi ad un ciclo successivo di ridurla nuovamente. La diminuzione dei siti superficiali contenenti Lepidocrocite ridotta comporta un decremento dell'area catodica e della sua corrente. Inoltre la precipitazione di $\text{Fe}(\text{OH})_2$ può portare anche alla formazione di Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), composto compatto che va ad incrementare il proprio quantitativo ed a migliorare la capacità protettiva della ruggine ciclo dopo ciclo [27].

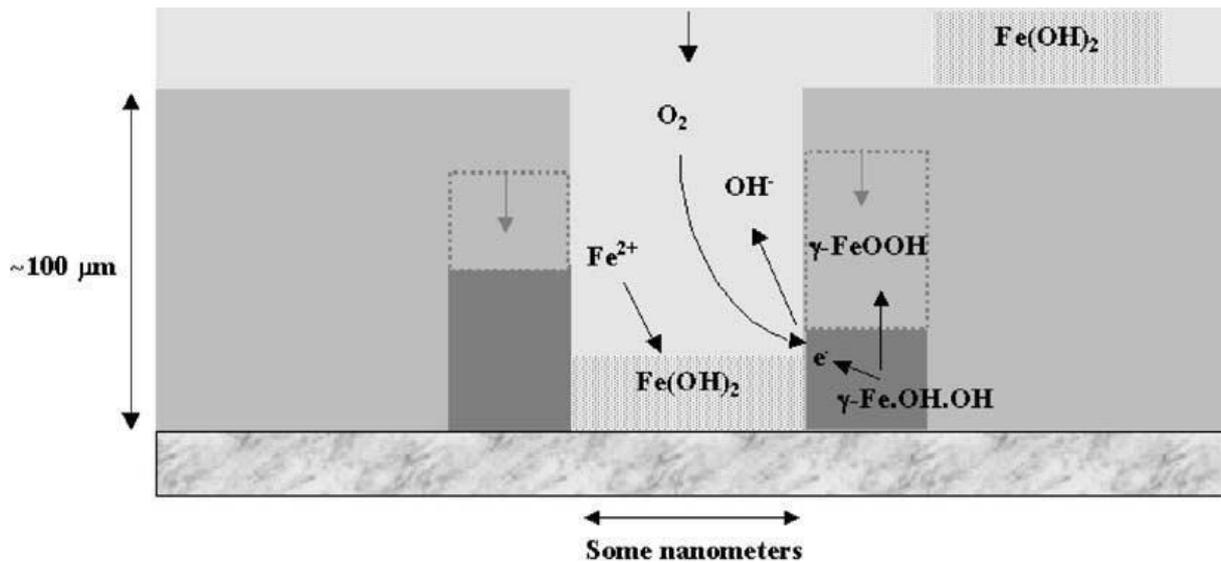


Figura 3.9 Rappresentazione schematica della fase di asciugatura, tratto da [27].

3.3.5 Meccanismi e condizioni che portano alla formazione dei diversi ossidi ed idrossidi

La velocità di corrosione durante la fase di asciugatura, per quanto concerne la dissoluzione del metallo, è molto più elevata rispetto alle altre fasi, tanto da renderla dominante rispetto all'intero ciclo di bagnatura-asciugatura. In questa fase si ha, oltre che la rigenerazione di Lepidocrocite (γ -FeOOH), l'eventuale comparsa di un'altra fase, la Goethite (α -FeOOH), la cui formazione avviene in seguito ad un abbassamento di pH causato dalla presenza di impurità come SO_2 (Figura 3.10, 3.11) [7], [28].

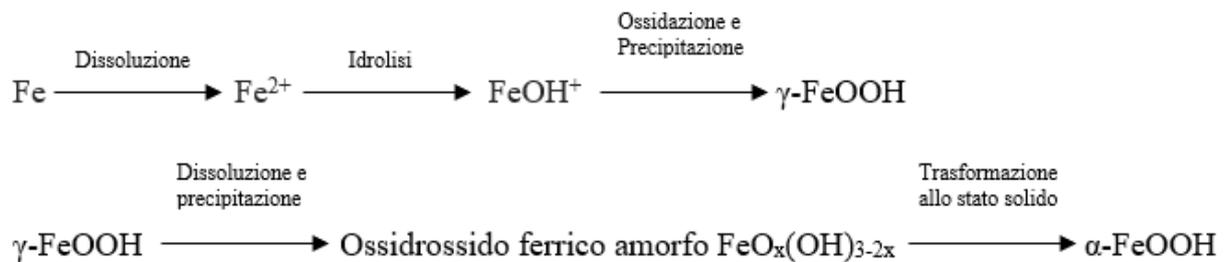


Figura 3.10 Reazioni chimiche che conducono alla formazione della patina protettiva [28].

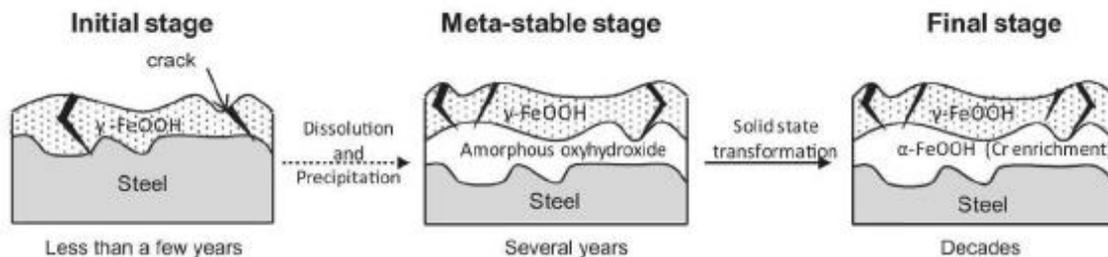


Figura 3.11 Step di crescita patina protettiva su un acciaio CorTen, tratta da [28].

Alla fine della fase di asciugatura il velo di elettrolita si è esaurito e questo comporta un arresto del processo corrosivo, il quale riprenderà il suo avanzamento una volta che un nuovo strato di elettrolita si sarà formato sulla superficie dell'acciaio. È proprio questo alternarsi di cicli che consente alla patina di corrosione, caratterizzante il CorTen, di prendere forma. Questa patina può essere costituita da diversi composti la cui formazione è fortemente dipendente dalle

condizioni ambientali nelle quali il processo di corrosione si manifesta. Il ferro che inizialmente passa in soluzione forma in base al valore del pH alcuni composti intermedi:

- Una soluzione alcalina ($\text{pH} \geq 7$) porta alla formazione di ossido ferroso ($\text{Fe}(\text{OH})_2$), che, nel caso in cui la soluzione sia fortemente basica, forma Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) per reazione con l'ossigeno. Invece per soluzioni leggermente basiche la reazione del ferro con l'ossigeno porta alla formazione di Magnetite (Fe_3O_4). In queste circostanze è possibile trovare un terzo composto, la Feroxyhyte ($\delta\text{-FeOOH}$), ottenuta nel caso in cui H_2O_2 si presenti come prodotto intermedio di reazione;
- Una soluzione neutra o leggermente acida ($\text{pH} < 7$) permette di generare complessi acquosi di coordinazione del Fe^{2+} , che una volta ossidati danno origine a Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). I composti intermedi di questo processo sono chiamati “ruggini verdi”, nome dato proprio dal colore verde che le caratterizza. Esse si dividono in due famiglie, le “ruggini verdi I” presenti in ambienti ricchi di ioni Cl^- , che per lenta ossidazione danno Fe_3O_4 , e le “ruggini verdi II”, che nascono in ambienti urbani ricchi di SO_2 , le quali per ossidazione formano Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) [29], [20].

Nel caso in cui l'atmosfera sia ricca di ioni Cl^- si è osservata la precipitazione in soluzione leggermente acide di idrossi-cloruro ferroso ($\beta\text{-Fe}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$). Durante la fase di asciugatura questi composti ossidano e precipitano sulla patina portando alla formazione di Akaganeite ($\beta\text{-FeOOH}$). È facile trovare massiccia presenza di queste sostanze su patine sviluppate in località marittime o anche luoghi soggetti alla presenza di sali utilizzati per l'eliminazione del ghiaccio. La presenza di tali composti è indice del fatto che l'acciaio CortTen in questione non è più in grado di resistere alla corrosione atmosferica, ciò è dovuto alla porosità ed incoerenza che possiede lo strato di questo ossido [30].

Ricapitolando, il susseguirsi di reazioni che avvengono durante il meccanismo di formazione della patina di ruggine portano alla formazione negli stadi iniziali di Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$), composto che evolve col tempo cambiando la propria struttura in quella della più compatta Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$). Tutto questo per quanto riguarda composizione interna della patina. Sulla superficie invece, negli stadi avanzati del fenomeno e per ambienti particolarmente inquinati come quelli urbani, gli idrossidi, attraverso fenomeni di dissoluzione e riprecipitazione in presenza di ioni Fe^{2+} , originano prima Magnetite (Fe_3O_4), la quale ossidandosi successivamente in aria diventano Ematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) o Maghemite ($\gamma\text{-Fe}_2\text{O}_3$) [21], [26], [31].



PARTE SPERIMENTALE

4. Caso studio: “La Casa degli Alberi”

Il caso di studio di questo lavoro di tesi è il progetto “25 Verde”, conosciuto anche come “Casa degli Alberi”, un condominio che rappresenta l’unico esempio di “design eco-green” nella città di Torino (*Figura 5.1*), ma anche la conferma che è possibile far convivere in sintonia innovazione, ecosostenibilità e prestazioni energetiche. Questo complesso residenziale fu concepito e realizzato dall’architetto Luciano Pia. I tempi di costruzione furono di circa 5 anni e nel 2014 venne ufficialmente inaugurato. L’edificio è situato in via Chiabrera, vicino al Parco del Valentino, ed è costituito da 63 unità abitative disposte su 6 piani che, insieme al giardino-corte interno, coprono un’area di circa 7500 m². La costruzione è stata concepita come una vera e propria casa sugli alberi, in quanto la ricca vegetazione è situata oltre che nel giardino-corte interno anche sulla facciata del palazzo, mediante l’utilizzo di ampie fioriere, e sui tetti-giardino situati all’ultimo piano. Durante la realizzazione di questo progetto si è cercato di massimizzare l’aspetto “green” dell’edificio adottando soluzioni impiantistiche che garantissero il massimo per quanto riguarda gli standard energetici e la qualità della vita dei suoi condomini. L’acqua piovana viene raccolta e sfruttata per irrigare la ricca vegetazione, che conta più di 200 alberi ad alto fusto divisi tra quelli presenti nelle fioriere, costituenti una sorta di giardino verticale, e quelli situati nel giardino interno. La presenza di così tanta vegetazione è fortemente impattante sulla vita dei condomini, in quanto garantisce una protezione dal rumore della città, mitiga gli sbalzi termici durante le stagioni e offre un livello di purezza dell’aria notevole, garantito dalla ricca produzione di ossigeno [32].



Figura 5.1 Facciata interna del condominio “25 Verde”, tratta da [32].

L’acciaio CorTen oggetto di studio è stato abbondantemente impiegato nella realizzazione di quest’opera (*Figura 5.2*). La scelta è stata effettuata prendendo in considerazione l’aspetto cromatico fornito da tale materiale, il quale ricorda fortemente il tronco di un albero, unitamente alle proprietà meccaniche che esso possiede e lo rende idoneo all’impiego nel settore edile. Le sue forme più utilizzate sono state i profili HEB300 e UPN300 come elementi portanti. Mediante taglio laser sono stati inoltre ricavati dei fogli di lamiera sagomati che, mediante accoppiamento con piatti disposti trasversalmente, vanno a costituire le sagome di un albero. Tali elementi fungono da supporti per il sostegno dei balconi e le parti in calcestruzzo armato.

Tutte le caratteristiche sopracitate rendono questo edificio unico nel suo genere e motivo di vanto per una città come Torino, altamente urbanizzata e con un livello di inquinamento elevato [32].



Figura 5.2 Particolari di alcuni elementi strutturali in CorTen, tratta da [32].

5. Analisi in-situ delle patine di corrosione

5.1 Spettroscopia ad impedenza elettrochimica (EIS)

La spettroscopia ad impedenza elettrochimica consente di effettuare misure di impedenza, le quali consistono nell'applicazioni di una corrente alternata ad una soluzione elettrolitica, contenente due elettrodi immersi, di cui uno è il provino in analisi. Il concetto di impedenza nasce dall'impossibilità di utilizzare la resistenza ideale, che compare nella legge di Ohm:

$$E = R \cdot I \quad (6.1)$$

Il motivo per cui questo accade è dovuto al fatto che nel mondo reale gli elementi circuitali sono molto più complessi rispetto ad un circuito ideale. L'impedenza comunque, come la resistenza, è una misura della capacità di un materiale a resistere al flusso di corrente elettrica. Essa viene misurata applicando un potenziale CA sinusoidale attraverso la cella, il quale darà origine ad una corrente di risposta, che nel sistema in esame considerato lineare può essere rappresentato come una somma di funzioni sinusoidali, ma sfasata di un certo valore ϕ rispetto al potenziale (Figura 5.1). La linearità del sistema è garantita dall'applicazione di bassi incrementi del valore di potenziale durante la misura, nel range da 1 mV a 10 mV. Nelle formule dei segnali in ingresso e di uscita compare la frequenza radiale ω espressa in radianti al secondo, la quale è legata alla frequenza f tramite un fattore 2π :

$$\omega = 2 \cdot \pi \cdot f \quad (6.2)$$

$$E_t = E_0 \cdot \sin(\omega t) \quad (6.3)$$

$$I_t = I_0 \cdot \sin(\omega t + \phi) \quad (6.4)$$

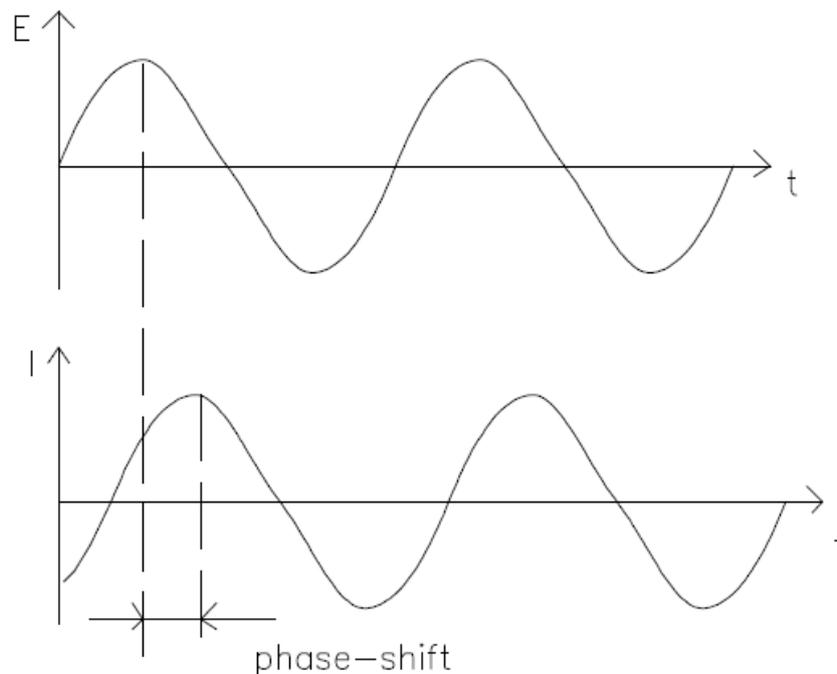


Figura 5.1 Potenziale sinusoidale applicato e corrente di risposta in un sistema lineare, tratta da [33].

L'impedenza si calcola come rapporto tra le formule 6.3 e 6.4, e sfruttando la relazione di Eulero è possibile rappresentarla anche come una funzione complessa:

$$Z = \frac{Et}{It} = Z_0 \frac{\sin(\omega t)}{\sin(\omega t + \phi)} \quad (6.5)$$

$$Z(\omega) = \frac{Et}{It} = Z_0 \exp(j\omega) = Z_0 \cdot (\cos \phi + j \sin \phi) \quad (6.6)$$

Attraverso l'equazione 6.6 è possibile tracciare il valore di impedenza su di un grafico chiamato diagramma di Nyquist (*Figura 5.2*), nel quale l'asse delle ordinate rappresenta la parte immaginaria, negativo per convenzione, mentre l'asse delle ascisse rappresenta la parte reale. Ogni punto del grafico individua un valore di impedenza che ha valore eguale al modulo del vettore che lo congiunge all'origine degli assi. L'angolo ϕ è l'angolo che il vettore in esame genera rispetto all'asse delle ascisse, il cui valore è pari all'argomento di Z . Inoltre i valori di frequenza hanno un andamento decrescente allontanandosi dall'origine degli assi. Il diagramma della figura 6.2 si riferisce al modello circuitale più semplice, composto da un resistore ed un capacitore in parallelo. Il diagramma varia la propria forma in base al circuito al quale si riferisce, che può essere rappresentato da un modello nel quale resistori (R), induttori (L) e capacitori (C) sono disposti in serie o in parallelo [33].

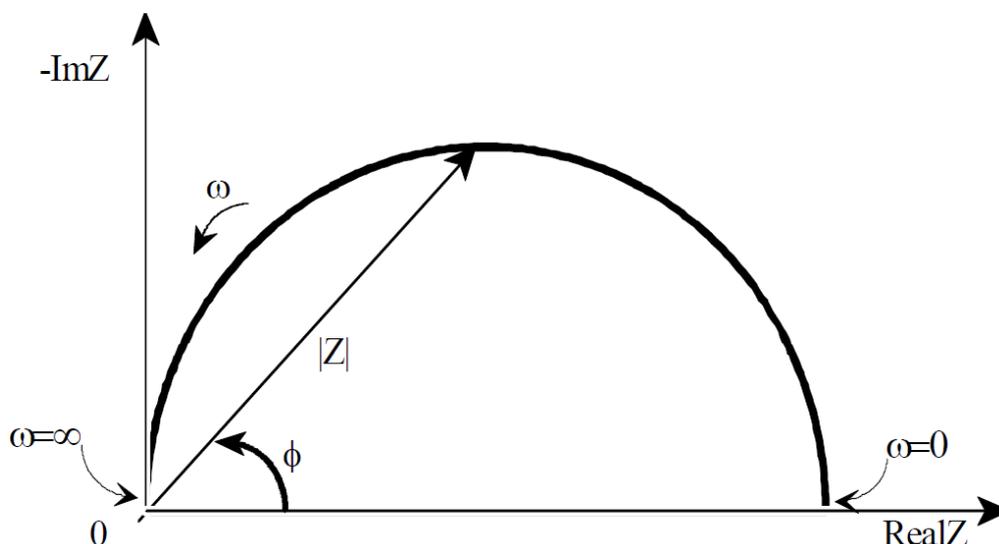


Figura 5.2 Diagramma di Nyquist di un circuito equivalente con una sola costante di tempo, tratta da [33].

Un difetto che tale diagramma possiede consiste nell'impossibilità di conoscere ω per ciascun valore di impedenza rappresentato. Esiste tuttavia un altro metodo grafico molto usato per rappresentarla, il diagramma di Bode (*Figura 5.3*), nel quale viene rappresentato il logaritmo del modulo dell'impedenza ($|Z|$) e l'andamento dell'angolo di fase (ϕ) in funzione del logaritmo della frequenza.

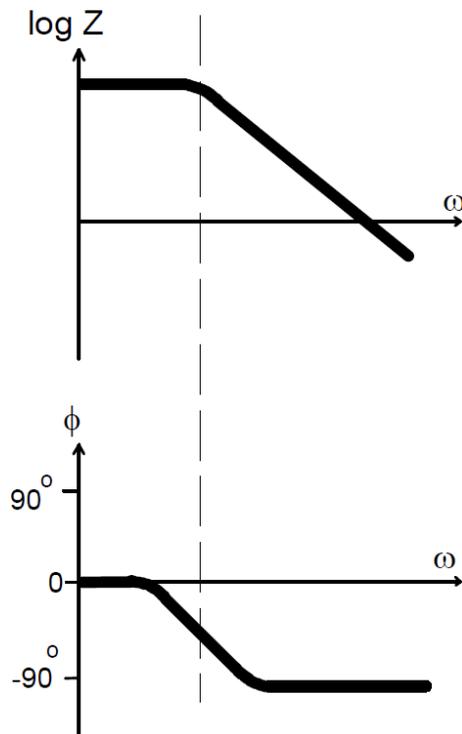


Figura 5.3 Diagramma di Bode di un circuito equivalente con una sola costante di tempo, tratta da [33].

Lo strumento generalmente utilizzato in questo tipo di prove è un potenziostato da banco (componente hardware), che fornisce il segnale di eccitazione ed analizza il segnale di output. Mediante l'utilizzo di un software i dati ottenuti vengono rielaborati in forma grafica e ed interpolati con un circuito elettrico equivalente al sistema fisico in esame comparando la risposta del circuito con lo spettro d'impedenza registrato sul campione in esame. Nella configurazione da laboratorio si utilizza una cella elettrolitica a tre elettrodi:

- elettrodo di lavoro (working), costituito dal metallo in esame;
- elettrodo di riferimento (reference), con un potenziale stabile e non polarizzabile;
- elettrodo ausiliario o contro elettrodo (counter), il quale risulta essere inerte nell'elettrolita.

Come detto si applica una corrente alternata modesta (10-20 mV) al metallo in esame e la cella consente di registrare i valori di analisi in un intervallo di frequenze tra i 100 mHz e i 50 KHz.

5.2 Set-up della strumentazione per l'analisi EIS in-situ

Per la campagna di analisi in-situ è stata utilizzata una cella due elettrodi progettata per consentire di effettuare le misure in situ, su superficie di diversa orientazione. Mediante una stampante 3D (Figura 5.4) si sono realizzate due tipologie di celle in ABS (Figura 5.5), entrambe di forma cilindrica con diametro esterno di 30 mm ed una superficie esposta di circa 1 cm². Queste celle prevedono l'utilizzo di due elettrodi, il counter, costituito da un filamento di platino (Pt), ed il metallo in analisi, che funge da working. L'approccio utilizzato tiene conto della bassa conducibilità della soluzione elettrolitica e della sua resistenza, in questo modo è possibile evitare l'utilizzo dell'elettrodo di riferimento. Una tipologia di cella è costituita da un cilindro cavo, al cui interno viene versato l'elettrolita che è a contatto sia col working che con un filo di platino, il quale entra in contatto con la soluzione passando attraverso un piccolo foro praticato sul lato del cilindro. Questa configurazione è stata ideata per effettuare misure su

superfici piane. La seconda tipologia di cella invece viene utilizzata per misurare l'impedenza su superfici disposte verticalmente, ed è costituita da un cilindro dotato di una camera interna, aperta dal lato di applicazione alla parete, in cui viene inserito l'elettrolita mediante un tubo di ingresso, che entra in contatto col working e col filo di platino esattamente nello stesso modo della prima cella. È presente inoltre un tubo di uscita che consente la fuoriuscita di tutta l'aria per favorire il totale riempimento della cella. Per far aderire entrambe le celle anche a superfici non perfettamente piane si utilizza un disco di poliuretano dello spessore di 2-3 mm, che viene fissato all'artefatto mediante uno strato di bi-adesivo dello spessore di circa 0,3 mm. L'adesivo consente di mantenere adesa la cella alla superficie senza permettere la fuoriuscita dell'elettrolita e senza alterare la superficie stessa. L'elettrolita utilizzato è una soluzione di solfato di sodio (Na_2SO_4) 0,1 M ed è inserita all'interno della cella servendosi di una pipetta.

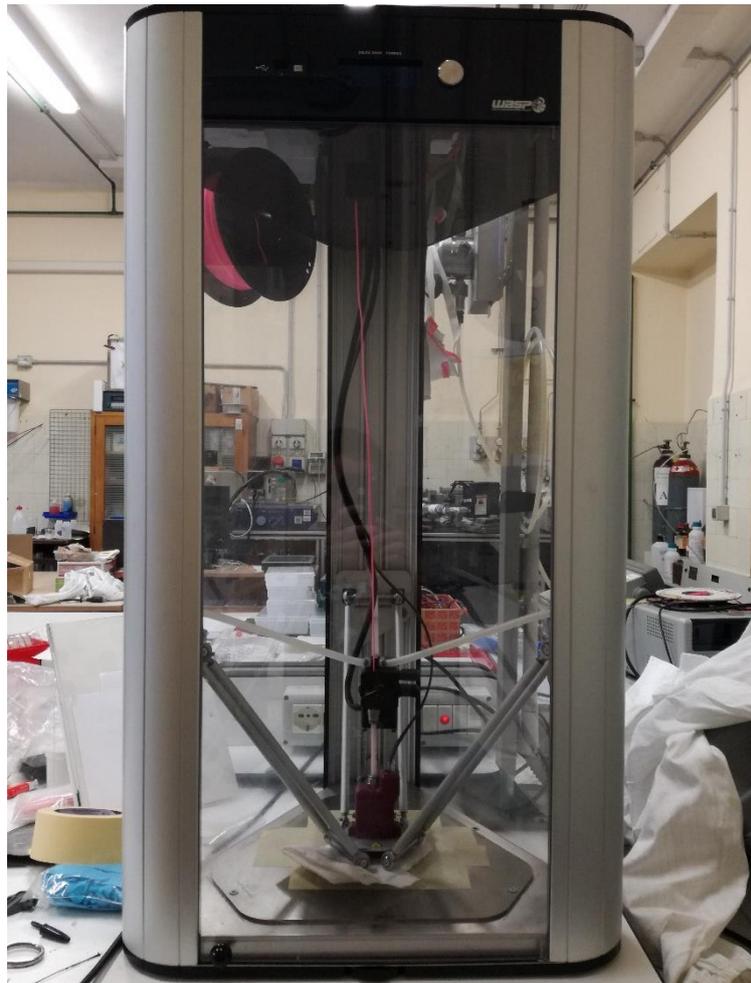


Figura 5.4 Stampante 3D modello “DELTA 2040 TURBO 2” utilizzata per realizzare le celle impiegate in questo lavoro di tesi.



Figura 5.5 Celle di misura realizzata in ABS mediante l'utilizzo della stampante 3D, a sinistra la cella rosa progettata su superfici piane, a destra quella progettata per pareti verticali.

Il dispositivo portatile di misurazione collegato alla cella è un potenziostato commercialmente disponibile (*Ivium-CompactStat.e 10800*), capace di misurare valori d'impedenza in un intervallo compreso tra 10Ω e $1 T\Omega$, con un errore inferiore al 5% per l'impedenza e del 3% per la fase. Il dispositivo è in grado di lavorare autonomamente ed immagazzinare i dati raccolti nella propria memoria oppure mostrare lo svolgersi delle misurazioni di impedenza se collegato ad un computer portatile. Lo spettro d'impedenza viene registrato nell'intervallo di frequenza compreso tra 0.01 Hz e 100 kHz, attraverso la stimolazione del campione tra i 10 mV ed i 100 mV [34], [35], [36].

5.3 Patine analizzate mediante EIS e campionatura della patina di corrosione

Questo capitolo mostra i vari punti della struttura presi in considerazione per effettuare le misure del modulo d'impedenza, indicandone posizione, grado di esposizione e caratteristiche morfologiche. Le patine analizzate appartengono sia a lamiere che a profilati impiegati nella costruzione del complesso residenziale "25 Verde".

Sono stati individuati 18 punti di analisi posti su 12 diversi elementi strutturali situati al piano terra, in zone più e meno esposte, al 5° piano e sul tetto. Al piano terra sono stati individuati 8 punti di analisi, su 5 diverse lamiere, e 3 punti di analisi su 2 diversi profilati (*Figura 5.6*). Al 5° piano sono stati effettuati 3 punti di analisi su 3 diversi profilati, uno dei quali interno ad un appartamento (*Figura 5.7*), mentre sul tetto i punti analizzati sono 2 e sono collocati sulla stessa lamiera. Infine la lastra, da cui sono stati ottenuti i campioni per le analisi in laboratorio, appartiene ad un laminato del piano terra. La scarsa adesione su di esso ne ha causato il distacco.

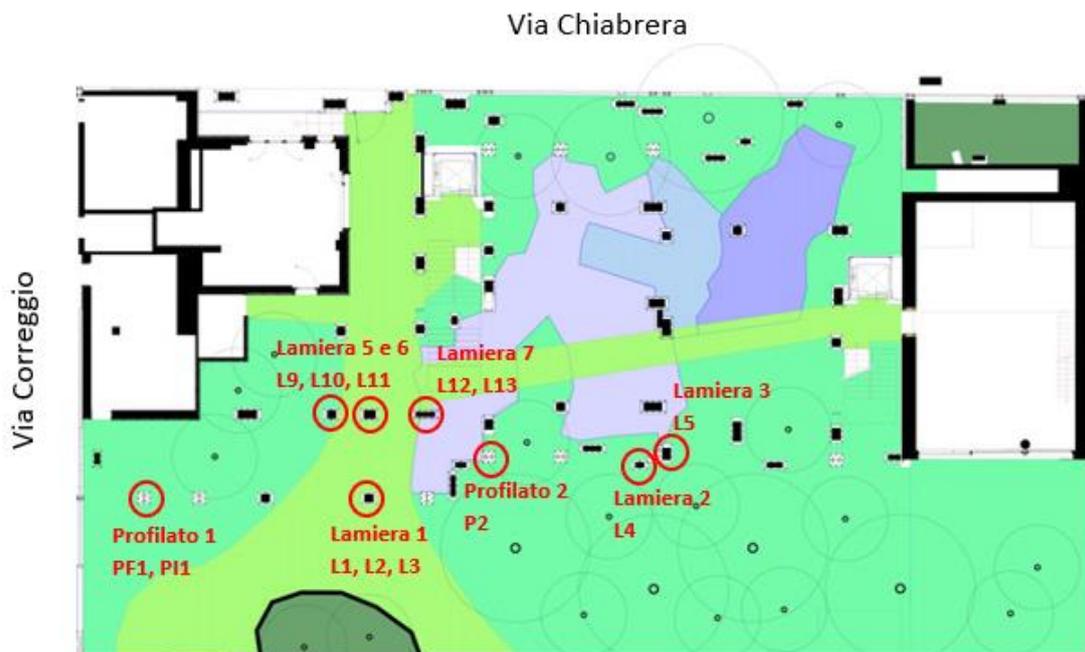


Figura 5.6 Particolare di pianta del piano terra del complesso 25 Verde con elementi analizzati con EIS (in rosso), tratta e modificata da [37].

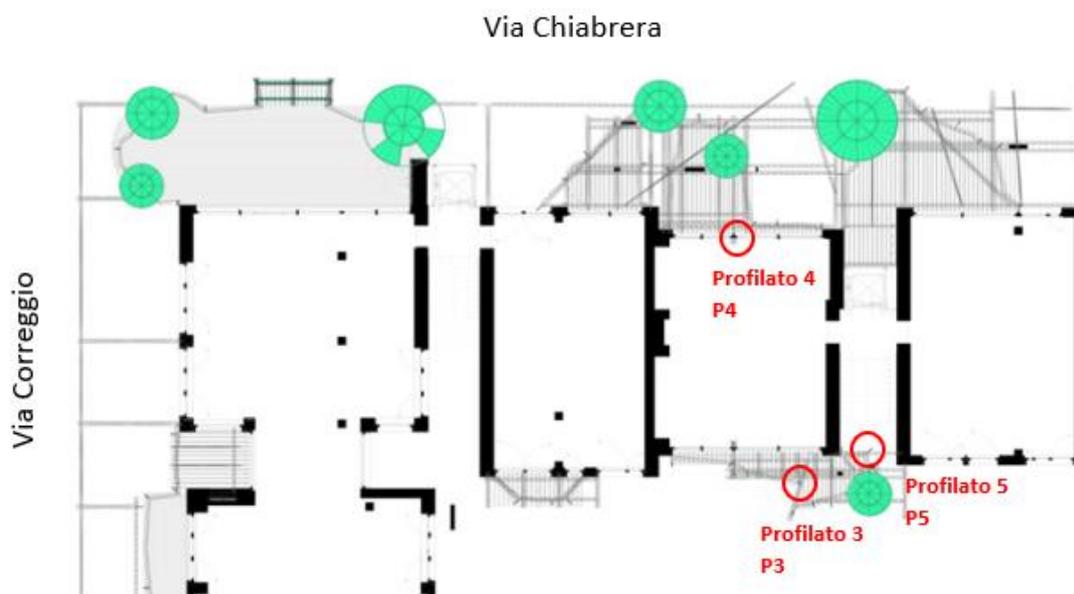


Figura 5.7 Particolare di pianta del 5° piano del complesso 25 Verde con elementi analizzati con EIS (in rosso), tratta e modificata da [37].

5.3.1 Lamiere

La prima lamiera analizzata, denominata “Lamiera 1”, è situata al piano terra. Su di essa sono stati analizzati tre punti: “L1”, “L2”, “L3” (Figura 5.8). Tale lamiera è posizionata in modo tale da risultare parzialmente esposta agli agenti atmosferici. “L1” è situato nella parte inferiore vicino al bordo, dove la patina risulta ben compatta ed adesa, con una colorazione rosso-bruna. “L2” invece è posto al centro, dove si ha una zona che presenta delaminazione ed una superficie

granulosa di colore scuro. Infine “L3” è individuato nella parte centrale destra e presenta una colorazione analoga a “L2” ma con superficie liscia e senza residui

La seconda lamiera analizzata, denominata “Lamiera 2”, è situata anch’essa al piano terra in una zona esposta e circondata da una fitta vegetazione (*Figura 5.8*). Il punto analizzato “L4” è posto su di una superficie completamente liscia di colore scuro, che evidenzia significativi fenomeni di delaminazione.



Figura 5.8 Punti di analisi (in rosso) sulla “Lamiera 1” (sinistra) e sulla “Lamiera 2” (destra), tratte da [37].

Il punto di analisi “L5” è individuato su di un’altra lamiera (“Lamiera 3”) situata sempre ai bordi delle vasche d’acqua presenti al piano terra, in una zona rientrante della struttura, circondata da vegetazione (*Figura 5.9*). La sua posizione la colloca tra i manufatti parzialmente esposti e la superficie appare alla vista granulosa e di colore arancione scuro, maggiormente compatta nella zona inferiore rispetto a quella superiore.

“L6” ed “L7” invece appartengono ad una lamiera piatta (“Lamiera 4”) impiegata come rivestimento per i comignoli dell’impianto di riscaldamento; è posta sul tetto ed è quindi completamente esposta agli agenti atmosferici. La patina appare granulosa di colore arancione chiaro, con una superficie compatta ed omogenea (*Figura 5.9*).



Figura 5.9 Punti di analisi sulla “Lamiera 3” (sinistra) e sulla “Lamiera 4” (destra), tratte da [37].

I punti di analisi “L9”, “L10”, “L11” sono posizionati su due laminati adiacenti (Lamiera 5, Lamiera 6) situati al piano terra e poco esposti agli agenti atmosferici. La patina in questione possiede colorazione differente, in questo modo è possibile correlare colore e comportamento elettrochimico confrontando le misure d’impedenza. La figura 5.10 mostra i punti di applicazione dell’elettrodo “L9” ed “L10” su di una patina rispettivamente arancione e una di colore molto scuro. “L11” invece è posizionato su di un laminato che presenta una patina rosso chiara e poco adesiva (Figura 5.10).



Figura 5.10 Punti di analisi sulla “Lamiera 5” (sinistra) e sulla “Lamiera 6” (destra), tratte da [37].

Infine “L12” ed “L13” sono posti rispettivamente sulla faccia esterna ed interna del “Laminato 7”, anch’esso situato al piano terra dell’edificio. La patina interna appare poco adesa e di colore arancione mentre quella esterna, di colore rosso scuro, è più compatta (Figura 5.11).

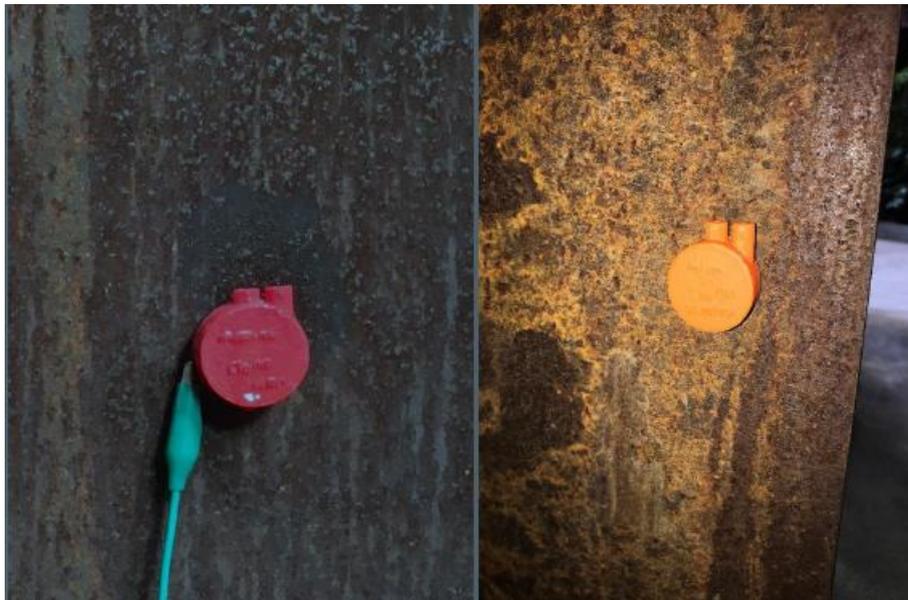


Figura 5.11 Punti di analisi sulla “Lamiera 7”, “L12” (sinistra) ed “L13” (destra), tratte da [37].

5.3.2 Profilati

Il primo profilato analizzato, denominato “Profilato 1”, si trova in una zona laterale all’atrio appena dopo l’ingresso (Figura 5.12). Esso non è circondato da vegetazione, né esposto agli agenti atmosferici. I punti di analisi sono stati in questo caso 2, sulla faccia frontale “PF1” ed interna “PI1”. La prima presenta una patina striata di colore arancione, striature imputate alla frequente colatura di acqua, invece la seconda appare compatta e parzialmente granulosa di colore più scuro rispetto alla precedente.

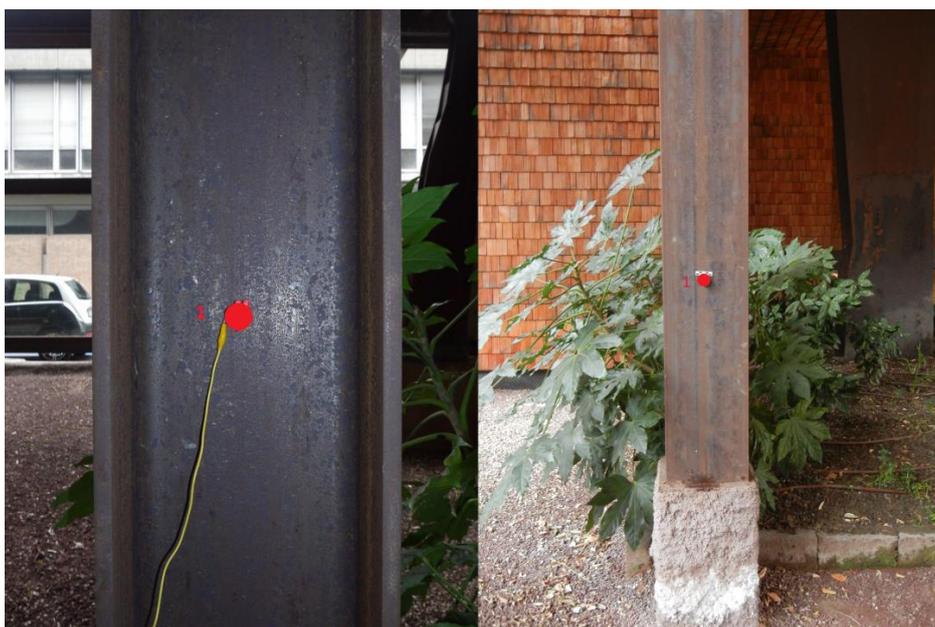


Figura 5.12 Punti di analisi sul “Profilato 1”, “PI1” (sinistra) e “PF1” (destra), tratte da [37].

Il secondo profilato in analisi “Profilato 2” è a doppia T ed alloggia in una zona limitrofa alle vasche d’acqua presenti nell’edificio e vicina ad una zona ricca di vegetazione (*Figura 5.13*). Lo si può inserire tra manufatti analizzati parzialmente esposti agli agenti atmosferici. Il punto analizzato “P2” si trova su una striatura di colore arancione.



Figura 5.13 Punto di analisi sul “Profilato 2” con ingrandimento sulla striatura arancione analizzata, tratte da [37].

Il “Profilato 3” funge da cosciale della scala, ed è situato su di un balcone con vista sul giardino interno. Si trova al 5° piano ed è sagomato a C. La sua posizione lo colloca tra i punti di analisi completamente esposti e prende il nome di “P3”. Su di esso la patina appare compatta e granulosa di colorazione rosso-bruno (*Figura 5.14*). Un'altra patina analizzata su questo piano si trova internamente ad un alloggio non ancora ultimato, risulta quindi essere al riparo dagli agenti atmosferici. Il punto in questione “P4” è collocato ai piedi del profilato, il quale presenta una superficie scura, perfettamente liscia (*Figura 5.14*)

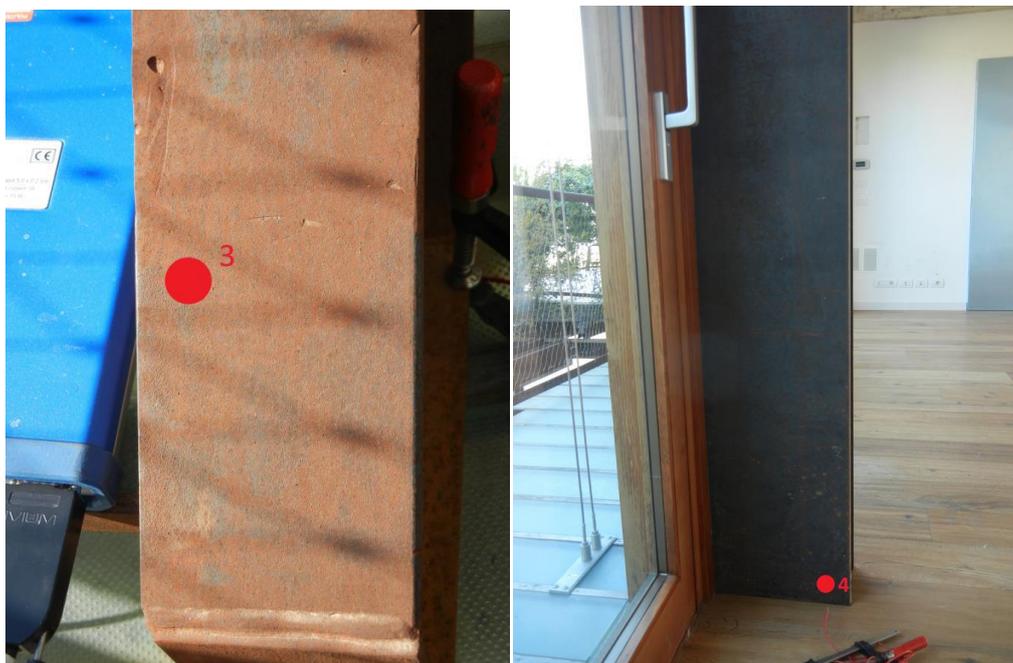


Figura 5.14 Punto di analisi “P3” sul “Profilato 3” (sinistra) e “P4” sul “Profilato 4” (destra), tratte da [37].

L'ultimo profilato analizzato, denominato "Profilato 5", è situato nel vano scala del 5° piano, all'esterno degli appartamenti (*Figura 5.15*). Malgrado la presenza di elementi coprenti per questo profilato, sembrano essersi verificate colate d'acqua sul manufatto. La superficie su cui si è scelto di collocare l'elettrodo è liscia e di colore scuro.



Figura 5.15 Punto di analisi "P5" sul "Profilato 5", tratta da [37].

6. Tecniche di caratterizzazione

Le due tecniche di caratterizzazione di seguito elencate sono state impiegate per effettuare un'analisi composizionale su una serie di campioni prelevati in situ, distaccatisi da un laminato a causa della loro scarsa adesione ad esso. I campioni analizzati sono 6, due massivi e quattro sotto forma di polveri. Essi provengono da 4 frammenti della stessa lastra e per semplicità li chiameremo A, B, C e D (*Figura 6.1*). I frammenti sono stati ridotti in polvere, fatta eccezione per i campioni A e B che si è scelto di analizzare anche in forma massiva, essi verranno identificati come 1A e 1B. La riduzione di taglia è stata ottenuta manualmente, mediante l'utilizzo di un mortaio di agata (*Figura 6.2*).



Figura 6.1 Campioni prelevati da una lastra per le analisi chimiche e microstrutturali.



Figura 6.2 Mortaio utilizzato per la l'ottenimento delle polveri.

6.1 Diffrazione di Raggi X (XRD)

La tecnica di caratterizzazione che è stata utilizzata, all'interno dei laboratori del Politecnico di Torino, per questo lavoro di tesi, si basa sulla scoperta secondo il quale qualsiasi radiazione elettromagnetica è capace di reagire con la materia mediante due fenomeni, i quali sono l'assorbimento e la diffusione. Nel caso in cui si verifichi l'assorbimento, la radiazione elettromagnetica cede tutta o parte della propria energia al materiale, riscaldandolo o determinando una transizione ad uno stato eccitato. Per quanto riguarda la diffusione

(scattering) la radiazione si diffonde all'interno della materia e le onde elettromagnetiche avanzando all'interno del materiale cambiano direzione di propagazione interagendo con gli atomi. Ogni variazione della loro traiettoria è legata ad uno scambio o meno di energia tra l'onda elettromagnetica e la materia. Nel primo caso lo scattering si definisce anelastico, nel secondo elastico. La tecnica di diffrazione di raggi X ricade nella seconda tipologia di interazione, sfrutta cioè la diffusione, in particolare lo scattering elastico, fornendo un aiuto fondamentale per lo studio dei solidi mono e policristallini. Possono solo essere studiati infatti solo solidi possedenti un ordine reticolare, questo perché il fenomeno di diffrazione ha origine dalla somma coerente di tutte le onde elettromagnetiche diffuse dagli atomi che si trovano lungo una stessa famiglia di piani reticolari. Mediante una variazione di questo strumento è possibile inoltre analizzare sostanze allo stato liquido, ma i più comuni impieghi di questa tecnica prevedono l'analisi di una sostanza sotto forma di cristallo singolo (SC-XRD) o di polveri (XRPD). Data la difficoltà di ottenere un campione monocristallino, la prima tecnica è meno usata rispetto alla seconda, che è appunto quella impiegata per analizzare i campioni di CorTen prelevati dalla "Casa degli Alberi". Comunque in generale entrambe le tecniche consentono di ottenere alcune informazioni importanti:

- gruppo spaziale della sostanza;
- caratteristiche dell'unità di ripetizione del reticolo cristallino di una sostanza;
- moto termico degli atomi o ioni;
- connettività chimica dell'unità asimmetrica.

In particolare la tecnica che analizza un campione sottoforma di polveri (XRPD) consente inoltre di riconoscere le fasi e quantificarle, studiare la granulometria del campione e studiare transizione di fase riguardanti grandi variazioni strutturali.

La polvere cristallina è costituita da una moltitudine di micro-cristalli disposti casualmente, ed è proprio questa orientazione che, durante l'irraggiamento, porta i raggi diffranti a diventare dei coni con centro nell'origine ed asse nella direzione del fascio incidente (coni di Debye-Scherrer). Il diffrattometro è costituito da un tubo radiogeno, due slitte, un porta-campione ed un rivelatore. I raggi X vengono generati dal tubo radiogeno ed inviati sul campione. Fra il tubo radiogeno ed il campione e fra il campione ed il rivelatore si posizionano le slitte, che hanno il compito di collimare il fascio e renderlo quanto più possibile rettilineo. La geometria appena spiegata prende il nome di Bragg-Brentano (*Figura 6.3*). Il rivelatore è composto da un contatore montato su un cerchio 2θ , il quale ruotando verso valori 2θ crescenti o decrescenti, raccoglie tutte le diffrazioni. I dati raccolti sono le intensità e gli angoli di diffrazione, rappresentati anche sull'out-put bidimensionale che il computer collegato alla macchina genera coi dati acquisiti dal rivelatore. Questo perché ogni picco dello spettro costituisce la traccia di un nodo del reticolo reciproco tridimensionale del materiale in esame [38], [39].

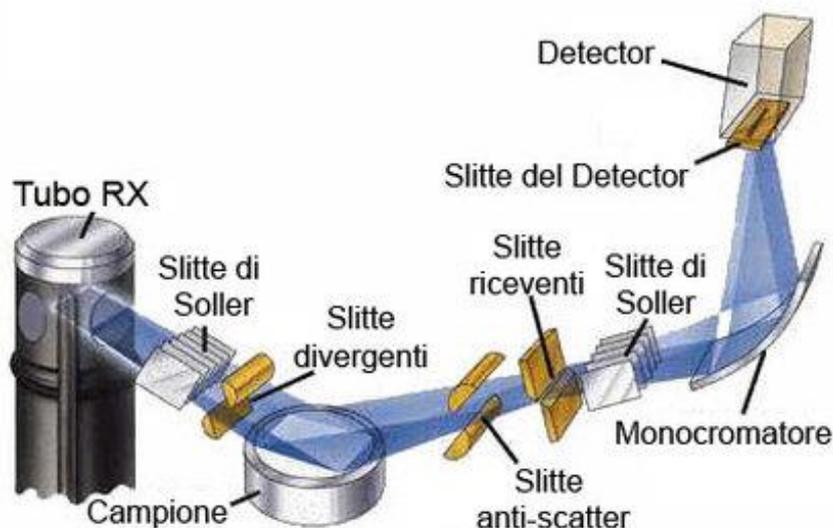


Figura 6.3 *Diffrattometro con geometria di focalizzazione Bragg-Brentano, tratta da [38].*

Per ogni analisi i campioni sono stati posizionati su un porta-campione costituito da un telaio cilindrico cavo nel quale viene fissato, mediante una molletta metallica, un dischetto di silicio, materiale scelto per non generare interferenza col fascio incidente e non comparire nell'output. Sia la molletta che il telaio sono fatti in alluminio. Il posizionamento delle polveri sul porta-campione costituisce uno step fondamentale del processo di analisi in quanto è necessario stenderle in modo da ottenere un campione più piano possibile e di conseguenza una migliore analisi, ciò è stato possibile mediante l'utilizzo di una spatola (*Figura 6.4*). Per quanto riguarda invece i campioni massivi è bastato posizionarli sul porta-campione ed inserirli all'interno dello strumento.



Figura 6.4 *Componenti del porta-campione e spatola.*

Lo strumento utilizzato per questa analisi è un PANANALYTICAL X'PERT PRO capace di ruotare sia il detector che la fonte di raggi X (*Figura 6.6*). Per ogni misura sono stati impostati gli stessi parametri:

- angolo inizio scansione: 10,010°;

- angolo fine scansione: 90,000°;
- ampiezza scansione: 0,026°;
- tempo per scansione: 140,250 s;
- tempo netto per scansione: 137.190 s;
- velocità di scansione: 0.047746 °/s;
- contatore per-impostato: 1000;
- somma delle scansioni: 3046;
- tempo totale di scansione: 00:29:10.
-



Figura 6.5 *Diffrattometro PANANALYTICAL X'PERT PRO utilizzato in questo lavoro di tesi.*

6.2 Spettroscopia Raman

La spettroscopia Raman è una tecnica di spettroscopia molecolare che sfrutta l'interazione della luce con la materia per ottenere informazioni sulla struttura o sulle caratteristiche di un materiale. Quando la materia, allo stato solido, liquido o aeriforme, entra in contatto con la luce, la maggior parte dei fotoni vengono dispersi o diffusi mantenendo la stessa energia dei fotoni incidenti ed in questo caso la diffusione è detta elastica o di Rayleigh, ma una piccola quantità di fotoni dopo la diffusione ha una frequenza vibrazionale ed energia diversa da quella dei fotoni incidenti. Questo processo è conosciuto come effetto Raman o scattering anelastico. I fotoni interagenti con una molecola ne provocano l'eccitazione promuovendola ad un livello energetico superiore. Durante questa transizione la molecola non è stabile e può ricadere in un livello energetico più basso, ma diverso a quello iniziale, che porta alla produzione di un fotone con differente energia. La differenza di energia tra il fotone incidente e quello diffuso è chiamata "Raman shift". Se l'energia del fotone diffuso è inferiore rispetto a quella del fotone incidente, il fenomeno è chiamato diffusione di Stokes, mentre se l'energia del fotone è superiore di quella del fotone incidente il fenomeno viene denominato diffusione di anti-Stokes (Figura 6.6) [40].

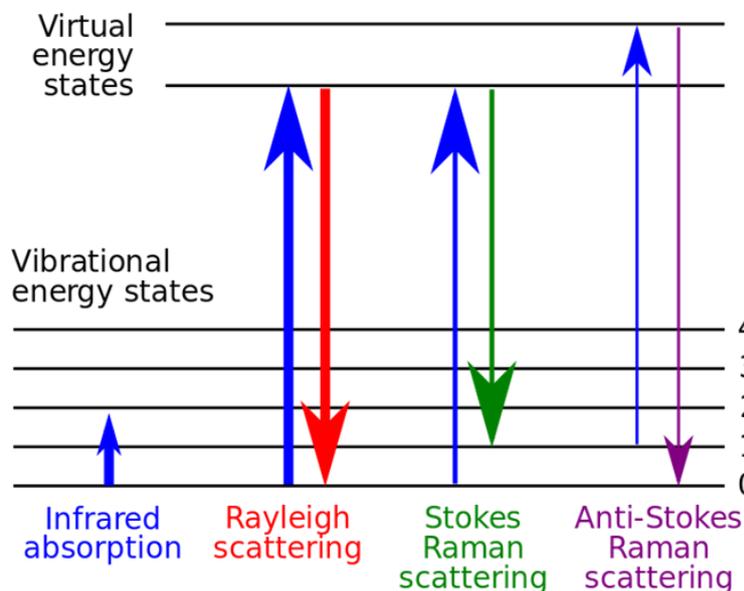


Figura 6.6 *Rappresentazione dei possibili andamenti energetici di un elettrone e seguito dell'interazione con la luce, tratta da [38].*

Lo strumento per la spettroscopia Raman va proprio a misurare la variazione di polarizzabilità dei legami molecolari, che è appunto una deformazione della nube elettronica data dall'interazione della materia coi fotoni. Le applicazioni fondamentali di questa tecnica vertono sull'analisi di:

- processi di cristallizzazione;
- reazioni di polimerizzazione;
- chimica di flusso;
- monitoraggio di bioprocessi;
- reazioni di sintesi;
- campioni caratterizzati da modi a frequenze inferiori (ad esempio ossidi inorganici);
- reazioni in mezzi acquosi;
- materiali i cui legami presenti sono difficili da vedere con le altre tecniche di spettroscopia.

Per eccitare i campioni si utilizzano sorgenti monocromatiche continue, come diodi laser a stato solido di Ar^+ o Kr^+ , che producono luce con lunghezza nella regione del visibile. Le tipiche lunghezze d'onda utilizzate sono 532 nm, 785 nm e 1064 nm. Siccome l'effetto Raman è debole, è fondamentale combinare bene tra loro i componenti ottici. Lo strumento è composto quindi da una sorgente laser, utilizzata come sorgente di eccitazione per provocare la diffusione Raman, un cavo di fibra ottica che collega la sorgente ad un rivelatore, il quale catturando la luce produce lo spettro della diffusione Raman. Per eliminare la diffusione di Rayleigh e anti-Stokes la luce, prima di giungere al rivelatore, viene fatta passare attraverso un filtro edge o un filtro elimina banda. Quindi la luce restante, che ha subito diffusione Stokes, viene fatta passare

attraverso un elemento di dispersione, per amplificarne il segnale, prima di giunger al rilevatore [40].

In questo lavoro di tesi lo strumento utilizzato è uno spettrometro “i-Raman Plus” modello BWS465, progettato per essere trasportato comodamente ed effettuare spettroscopie Raman in ogni situazione (*Figura 6.7*). I parametri di sistema più importanti sono:

- lunghezza d'onda della sorgente laser: 532 nm;
- full laser power at probe (mW): 30
- produttività laser della sonda (%): 75%;
- risoluzione Raman (cm^{-1}): 4,5;
- intervallo spettrale (cm^{-1}): 65 – 4200.

I campioni sotto forma di polveri, per essere analizzati, sono stati inseriti all'interno di un cilindro di sezione circolare del diametro di 3mm (*Figura 6.8*). I vari campioni, compresi quelli in forma massiva, sono stati posizionati alla base di un piedistallo sul quale viene fissata la sorgente laser. È fondamentale che la sorgente sia a contatto diretto con i campioni per evitare interferenze con la luce dell'ambiente.

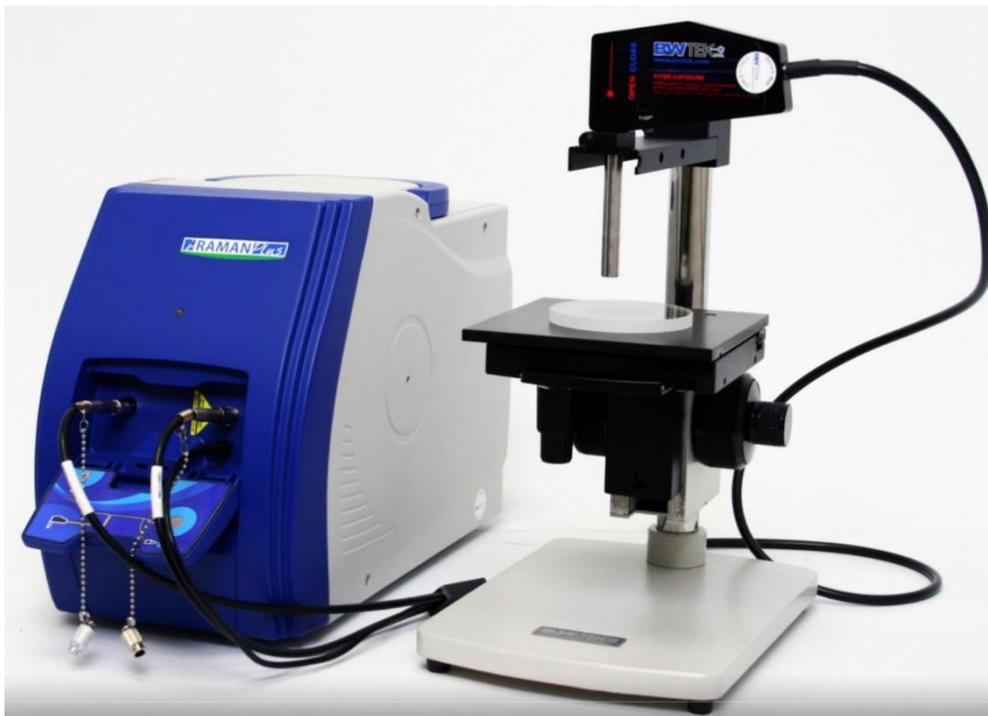


Figura 6.7 Spettrometro Raman utilizzato in questo lavoro di tesi, tratta da [41].



Figura 6.8 *Contenitore per il campione A di polveri e cilindro in cui sono state inserite le polveri per analizzarle con lo spettrometro i-Raman Plus.*

7. Risultati e discussione

7.1 Interpretazione dati provenienti da analisi effettuate nel 2016-2018

Gli spettri d'impedenza registrati in corrispondenza dei punti di analisi scelti sono stati elaborati ed analizzati mediante il software *Ivium*, che permette di gestire l'acquisizione degli spettri d'impedenza, e che inoltre consente di eseguire l'interpolazione (fitting) dello spettro ottenuto mediante un opportuno circuito elettrico equivalente (*Figura 7.1*), fornendo i valori per i vari elementi circuitali.

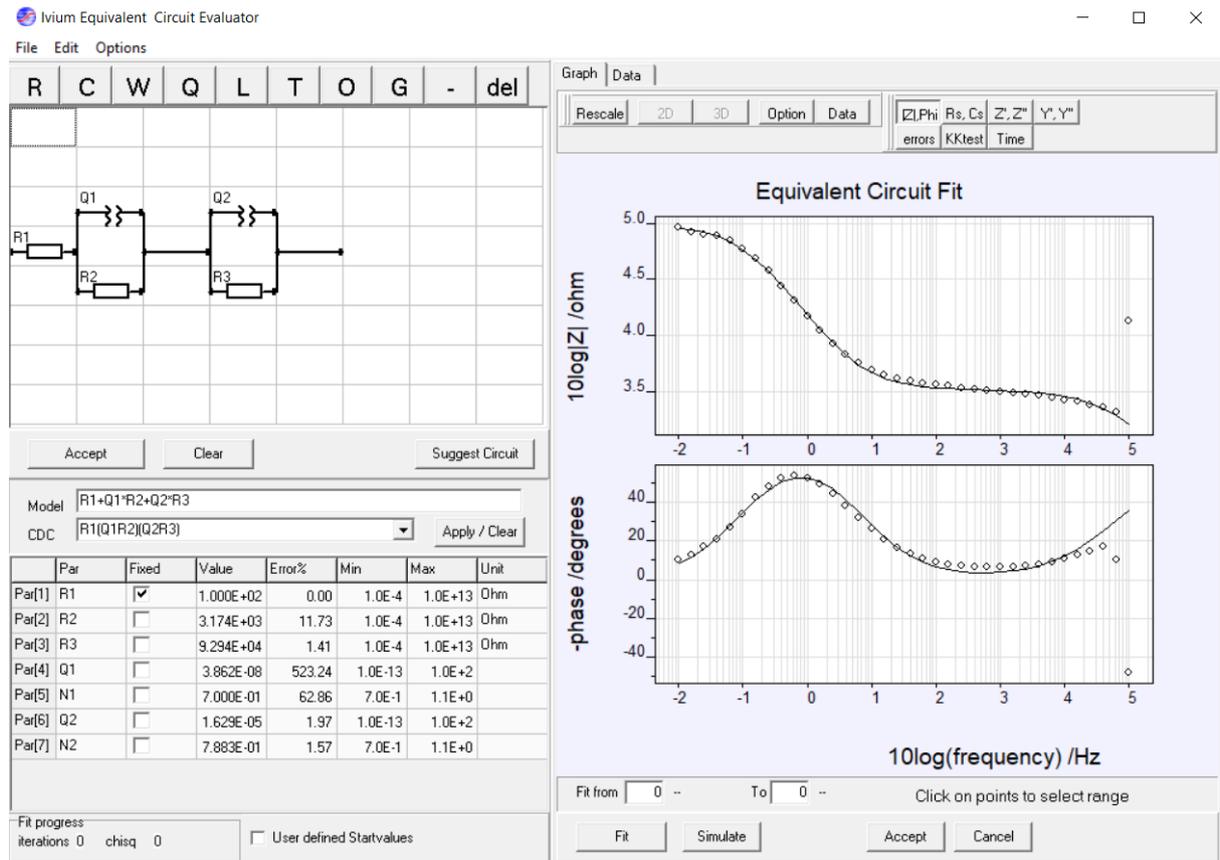


Figura 7.1 Schema del software di analisi "Ivium".

La procedura d'interpolazione è svolta grazie all'ausilio di un algoritmo, il quale suggerisce valori adeguati per i singoli elementi del circuito equivalente per ottenere una curva sovrapponibile a quella delle misure effettuate. Per l'interpolazione degli spettri d'impedenza sono stati utilizzati due circuiti che hanno il compito di descrivere il comportamento fisico delle patine.

Il primo circuito mostra in serie al resistore, rappresentante la resistenza dell'elettrolita (R_s), due celle R-C poste in serie tra loro (*Figura 7.2*). Esse rappresentano le interfacce del sistema. La prima cella modella il rivestimento, in cui compare la capacità della patina (C_c) in parallelo a R_p , che rappresenta la resistenza dei canali conduttivi ionici che si sono creati nel rivestimento. La seconda cella R-C modella l'interfaccia metallo-elettrolita che si genera al di sotto del rivestimento. I componenti che ne fanno parte rappresentano rispettivamente la resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}), che può essere considerata la resistenza del

rivestimento, e la capacità del doppio strato elettrico formatosi in seguito all'adsorbimento di ioni della soluzione sulla superficie del metallo.

Il secondo circuito utilizzato possiede la prima parte, composta dalla resistenza dell'elettrolita (R_s) e dal primo circuito R-C (C_c - R_p), uguale al precedente (Figura 7.3); mentre per quanto riguarda la seconda cella R-C compare un nuovo componente, chiamata elemento di Warburg. Il motivo del posizionamento in serie di R_{ct} e dell'elemento di Warburg consiste nella presenza combinata di processi cinetici e diffusivi all'interno della patina. La tabella 7.1 mostra a cosa si riferiscono i vari elementi dei circuiti equivalenti ricavati da questa analisi.

Solitamente, i processi chimici mostrano un comportamento complesso tale che un capacitore ideale non risulta essere in grado di modellizzare gli spettri EIS, per esempio nel caso di una patina non uniforme, in presenza di rugosità superficiale o distribuzione della corrente disomogenea; pertanto alcuni elementi elettrici specializzati sono stati introdotti per ovviare questa mancanza. L'esempio più importante è l'elemento a fase costante (CPE), che è stato introdotto al posto dei condensatori nei circuiti utilizzati ed è rappresentato da:

$$Z = \frac{1}{(j \cdot 2\pi f C)^\alpha} \quad (7.1)$$

Dove α è un coefficiente compreso tra 0 e 1. Questo elemento equivale ad un condensatore ideale quando $\alpha = 1$, quando $\alpha = 0$ il CPE equivale ad un resistore, mentre quando $\alpha = -1$ è equivalente ad un induttore.

Infine, nel caso in cui siano presenti processi diffusivi che avvengono all'interno dei pori della patina, è richiesta l'introduzione dell'impedenza di Warburg (Z_w) che solitamente appare in serie ad un R_{ct} ed è definita dalla seguente equazione:

$$Z = \sigma \omega^{-1/2} (1 - j) \quad (7.2)$$

Dove σ è il coefficiente dell'impedenza di Warburg ($\Omega \cdot s^{1/2}$). Alle alte frequenze, l'impedenza di Warburg è piccola poiché i reagenti non diffondono lontano. Alle basse frequenze, i reagenti devono diffondersi ulteriormente, aumentando l'impedenza di Warburg; sul grafico di Bode mostrano uno sfasamento di 45° [33].

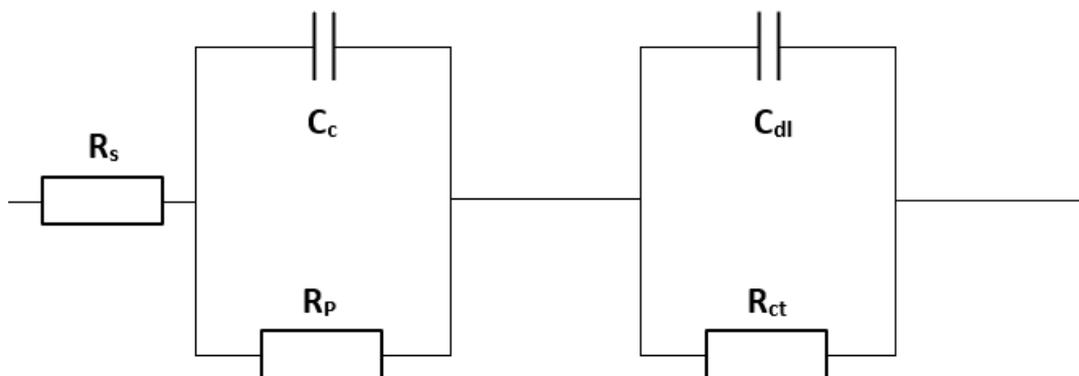


Figura 7.2 Circuito elettrico equivalente utilizzato per l'interpolazione degli spettri di impedenza.

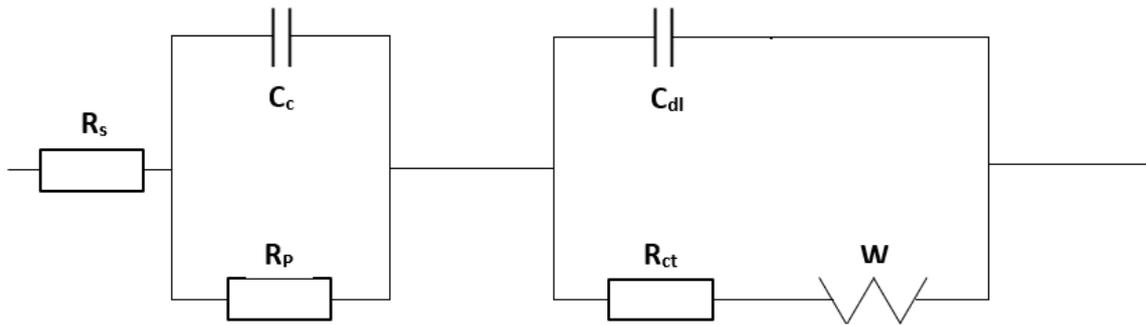


Figura 7.3 Circuito elettrico equivalenti utilizzato per l'interpolazione degli spettri di impedenza.

Tabella 7.1 Corrispondenza tra gli elementi dei circuiti equivalenti e il sistema patina-elettrolita.

Elemento del circuito	Corrispondenza nella patina
R_s	Resistenza della soluzione
R_p	Resistenza data dalla porosità della patina
R_{ct}	Resistenza al trasferimento di carica riferita all'interfaccia metallo-elettrolita
C_c (CPE)	Capacità dello strato superficiale
α_1	Esponente del CPE (C_p) che compare nella formula $Z = \frac{1}{(j \cdot 2\pi f C)^\alpha}$
C_{dl} (CPE)	Capacità di doppio strato
α_2	Esponente del CPE (C_{dl})
W	Elemento di Warburg

7.1.1 Lamiera 1

I punti di analisi sulla “Lamiera 1” sono diversi, ma un'interpolazione ottimale è stata possibile solo per il punto “L1” ed “L3”, del primo è però possibile effettuare un confronto sull'evoluzione del processo corrosivo e della capacità protettiva dello strato superficiale, in quanto la misura è stata effettuata nel 2016 e nuovamente nel 2018.

Analizzando il grafico di Bode per il punto L1 (Figura 7.4) si può notare come l'andamento della fase alle basse frequenze denoti la presenza di fenomeni diffusivi all'interfaccia patina-elettrolita per la misura effettuata nel 2018. Il comportamento del sistema è prevalentemente resistivo, con valori modesti di resistenza. Il valore d'impedenza alle basse frequenze dalla prima misura alla seconda è aumentato di circa un ordine di grandezza indice del fatto che la patina è cresciuta. Si può quindi concludere che la patina presente è diventata maggiormente protettiva nel corso del tempo, aumentando anche il suo spessore, ma che il fenomeno è ancora in evoluzione a causa della presenza di processi diffusivi.

Per lo spettro misurato nel 2016 sul punto “L1” è stato utilizzato il circuito riportato in figura 7.2, invece per lo spettro nel 2018 è risultato più idoneo il circuito riportato in figura 7.3. La differenza nei circuiti utilizzati per interpolare gli spettri è dovuta al valore dell'angolo della

fase alle basse frequenze (45°) che suggerisce la presenza di fenomeni diffusivi nella misura del 2018.

Analizzando i valori dei vari elementi circuitali (*Tabella 7.2*) si evidenzia come il valore dell'esponente di C_c , tendente ad 1, sia rimasto costante nel corso del tempo, indicando un comportamento tendente ad un condensatore. Invece, il valore di R_p è diminuito di un ordine di grandezza, indice del fatto che la patina è cresciuta in modo compatto e coerente con il substrato sottostante. Per quanto riguarda l'interfaccia metallo-elettrolita, essi presentano un incremento del valore di R_{ct} ed un esponente α_2 che tende sempre più ad 1. Inoltre la presenza dell'elemento di Warburg (W) conferma la presenza di fenomeni diffusivi e quindi si è in presenza di una patina di corrosione spessa ma che deve ulteriormente svilupparsi.

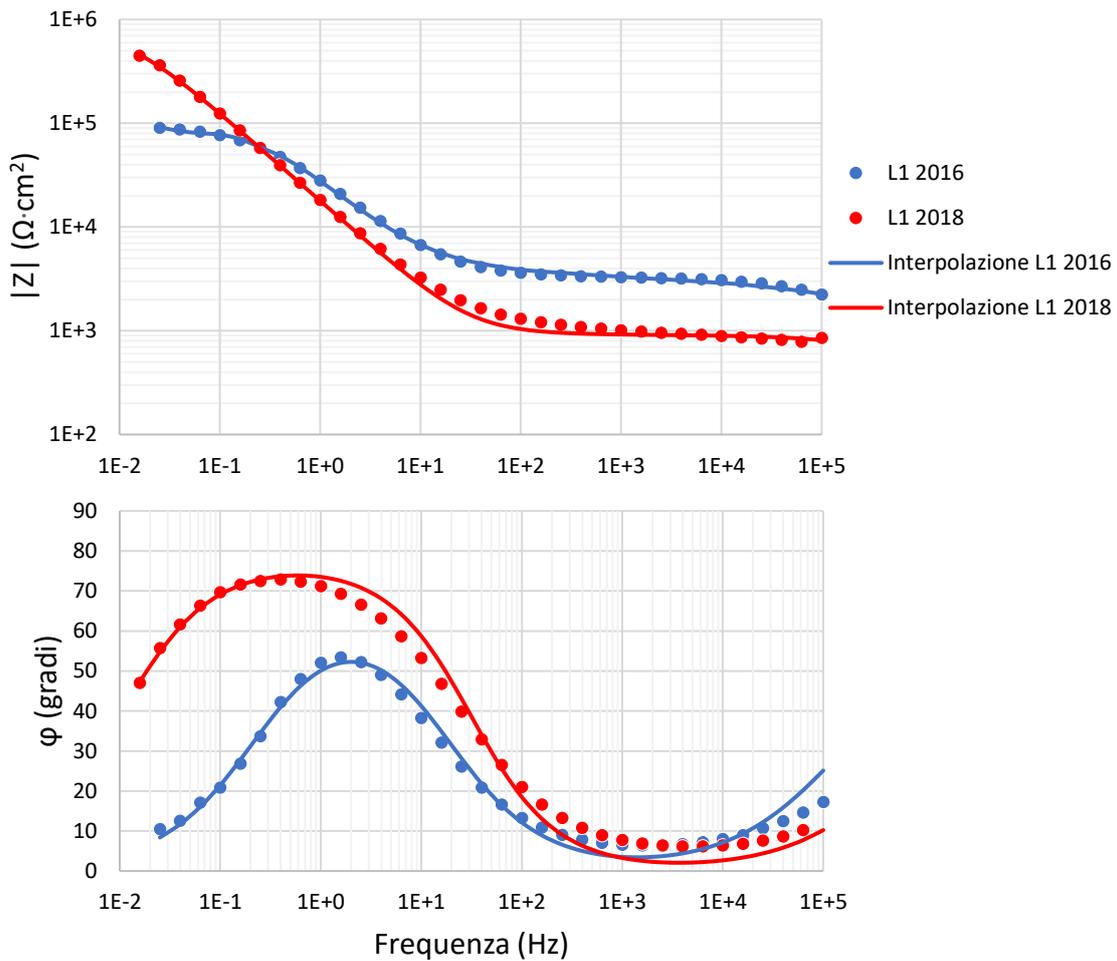


Figura 7.4 Rappresentazione di bode degli spettri d'impedenza dell'analisi EIS in situ ottenuti nel punto L1 nel 2016 e nel 2018.

Tabella 7.2 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per il punto di analisi L1 nel 2016 e nel 2018.

L1 2016		L1 2018	
Componente	Valore	Componente	Valore
R_s	$10^2 \Omega$	R_s	$10^2 \Omega$
R_p	$3.19 \cdot 10^3 \Omega$	R_p	$8.14 \cdot 10^2 \Omega$
R_{ct}	$9.29 \cdot 10^4 \Omega$	R_{ct}	$8.46 \cdot 10^5 \Omega$
C_c	$3.89 \cdot 10^{-8}$	W	$5.54 \cdot 10^{-5} 1/\Omega$
α_1	$7 \cdot 10^{-1}$	C_c	$2.76 \cdot 10^{-8}$
C_{dl}	$1.63 \cdot 10^{-5}$	α_1	$7 \cdot 10^{-1}$
α_2	$7.89 \cdot 10^{-1}$	C_{dl}	$1.16 \cdot 10^{-5}$
		α_2	$8.61 \cdot 10^{-1}$

Analizzando l'andamento del grafico di Bode per il punto L3 (*Figura 7.5*), è possibile notare come il valore di impedenza alle basse frequenze sia simile a quello registrato per L1 nel 2018, quindi abbastanza elevato (circa $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$), ma con una fase compresa tra 70° ed 80° indice del fatto che lo strato in questione è capacitivo, con una funzione protettiva per il metallo e ben adeso al substrato.

Per questo punto di analisi si è rivelato efficace l'utilizzo del circuito equivalente mostrato in figura 7.2. I valori dei vari elementi circuitali (*Tabella 7.3*) evidenziano come i componenti riferiti al rivestimento mostrino l'esponente di C_c che tende ad 1, indicando un comportamento simile ad un condensatore, e valore di R_p elevato. Le stesse considerazioni sono valide anche per i componenti riferiti all'interfaccia metallo-elettrolita indicando la presenza un'interfaccia puramente capacitiva.

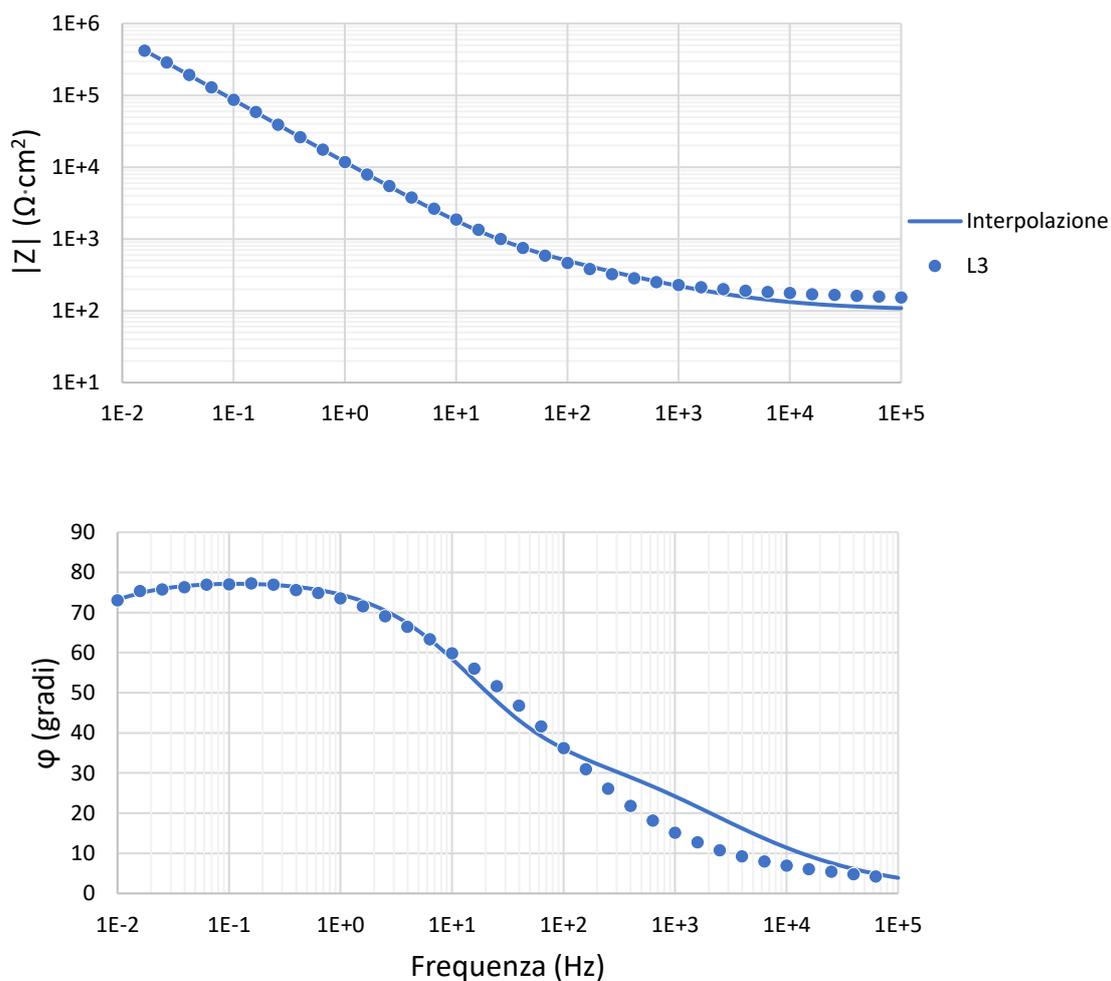


Figura 7.5 Rappresentazione di bode degli spettri d'impedenza dell'analisi EIS in situ ottenuti nel punto L3 nel 2016.

Tabella 7.3 Valore dei vari elementi circuitali per il punto di analisi L3.

Componente	Valore
R_s	$10^2 \Omega$
R_p	$3.06 \cdot 10^5 \Omega$
R_{ct}	$4.11 \cdot 10^7 \Omega$
C_c	$3.18 \cdot 10^{-5}$
α_1	$8.37 \cdot 10^{-1}$
C_{dl}	$1.33 \cdot 10^{-4}$
α_2	$9.74 \cdot 10^{-1}$

7.1.2 Lamiera 4

Analizzando l'andamento del grafico di Bode per il punto "L6" ed "L7" è possibile notare come questi due punti analizzati, nonostante si trovino sullo stesso laminato completamente esposto, presentino andamento opposto tra loro sia per quanto riguarda la fase che l'impedenza (*Figura 7.6*). Per il punto L6 si riscontra un andamento che conduce ad un plateau con elevati valori d'impedenza ($10^7 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ed una fase che cade a circa 0° a partire dalle medie frequenze, indice di un comportamento resistivo del sistema. Questo fatto può essere spiegato dalla presenza di un sottile strato di ossido conduttivo in superficie. Il punto "L7" invece mostra un valore d'impedenza che rimane costante fino alle medie frequenze per poi crescere, verso valori medio-alti ($10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$), alle basse frequenze. L'angolo di fase è riconducibile alla presenza di modesti fenomeni diffusivi. Tutto ciò suggerisce la presenza di una spessa patina di corrosione sul laminato, che risulta essere più compatta e sviluppata per il punto "L6", mentre in uno stadio evolutivo arretrato per il punto "L7".

Il circuito utilizzato per il punto di misura "L6" è mostrato in figura 7.2, mentre quello utilizzato per il punto "L7" appare in figura 7.3. Analizzando i valori degli elementi circuitali per il punto di analisi "L6" (*Tabella 7.4*) si può notare come C_c abbia esponente α_1 che tenda ad 1, quindi l'elemento CPE presenta comportamento di tipo capacitivo, che insieme al valore di R_p elevato, suggerisce la presenza di una patina molto protettiva. Il valore di C_{dl} risulta essere trascurabile, quindi nel complesso è possibile considerare solo i componenti riferiti rivestimento.

I valori dei diversi componenti circuitali per il punto L7 mostrano come l'esponente di C_c , riferito al rivestimento, tenda a 0 ed unitamente ad un valore di R_p modesto, sono indice del fatto che la patina risulta essere in uno stadio intermedio del suo processo di sviluppo e quindi non ancora perfettamente protettiva. L'interfaccia metallo-elettrolita presenta esponente α_2 con valore tendente ad 1, quindi C_{dl} ha comportamento capacitivo. La presenza di W unitamente al valore di R_{ct} intermedio confermano la presenza di processi diffusivi visibili dall'angolo della fase sul diagramma di Bode.

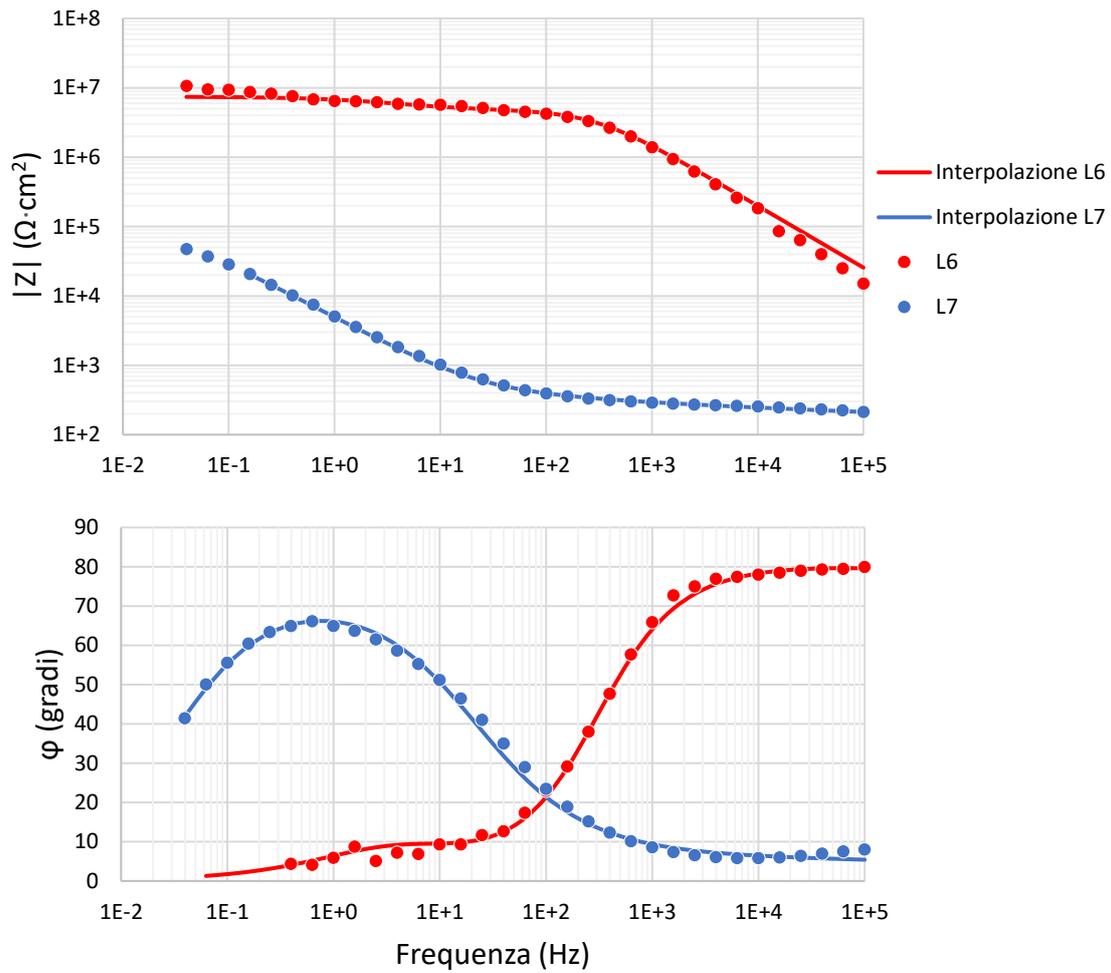


Figura 7.6 Diagrammi di Bode per i punti L6 ed L7.

Tabella 7.4 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per i punti di analisi L6 ed L7.

L6		L7	
Componente	Valore	Componente	Valore
R_s	$10^2 \Omega$	R_s	$10^2 \Omega$
R_p	$2.82 \cdot 10^6 \Omega$	R_p	$7.37 \cdot 10^3 \Omega$
R_{ct}	$4.65 \cdot 10^6 \Omega$	R_{ct}	$8.29 \cdot 10^4 \Omega$
C_c	$2.39 \cdot 10^{-10}$	W	$6.38 \cdot 10^{-4} 1/\Omega$
α_1	$9.04 \cdot 10^{-1}$	C_c	$1.92 \cdot 10^{-3}$
C_{dl}	$4.73 \cdot 10^{-8}$	α_1	$1.13 \cdot 10^{-1}$
α_2	$7 \cdot 10^{-1}$	C_{dl}	$4.57 \cdot 10^{-5}$
		α_2	$8.26 \cdot 10^{-1}$

7.1.3 Lamiera 5 e 6

I punti di analisi “L9”, “L10” ed “L11” sono situati su due laminati adiacenti, che presentano medesime condizioni di esposizione. Un’interpolazione soddisfacente ha permesso di ottenere il grafico di Bode mostrato in figura 7.7. Analizzando l’andamento delle curve di fase ed impedenza è possibile vedere come per “L9”, “L10” ed “L11” le proprietà della patina siano le medesime. Al diminuire della frequenza le curve portano ad un plateau con elevati valori d’impedenza, cioè maggiore di $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, ed una fase che sfiora gli 0° . Le patine hanno dunque un comportamento completamente resistivo, che potrebbe essere imputato alla presenza di uno strato sottile di ossido conduttivo. Analizzando nel dettaglio i valori d’impedenza misurati si nota come “L9” possieda il valore d’impedenza più elevato, malgrado la colorazione più chiara e la minor esposizione rispetto a “L11”, indice della presenza di una patina maggiormente protettiva rispetto alle altre. “L11” mostra in realtà il modulo d’impedenza minore tra queste tre. Si conclude questa analisi ipotizzando che, anche se la colorazione potrebbe indurre in inganno, i valori ottenuti indicano chiaramente che la patina sulla lamiera più esposta è meno protettiva per via della scarsa adesione mostrata, la quale potrebbe essere causata proprio dalla posizione del laminato o da un ristagno di umidità sulla sua superficie.

Per questi tre punti di misura è stato utilizzato il circuito mostrato in figura 7.2. Analizzando i valori degli elementi circuitali, raccolti in tabella 7.5, è possibile notare come tutte presentino l’elemento C_c , riferito alla patina, con esponente α_1 che tende ad 1, indice di un comportamento dell’elemento CPE completamente capacitivo, che unito ai valori di resistenza R_p elevati, indicano la presenza di una patina protettiva. Il più alto valore di R_p si presenta per il punto di analisi “L9”, il che giustifica il maggior valore d’impedenza misurato sperimentalmente.

Anche i componenti riferiti all’interfaccia metallo-elettrolita presentano valore dell’esponente di C_{dl} con comportamento assimilabile ad un condensatore, ma per L9 il valore dell’esponente α_2 tende a 0,5, indice della presenza di fenomeni diffusivi.

Complessivamente si può quindi affermare che tutte le patine analizzate siano protettive, ma che quella di colorazione più chiara (L9) lo sia maggiormente e ed oltre a ciò sembra essere anche la più attiva dal punto di vista elettrochimico, mentre le patine più scure (L10, L11), malgrado la colorazione forviante, risultano esserlo leggermente meno.

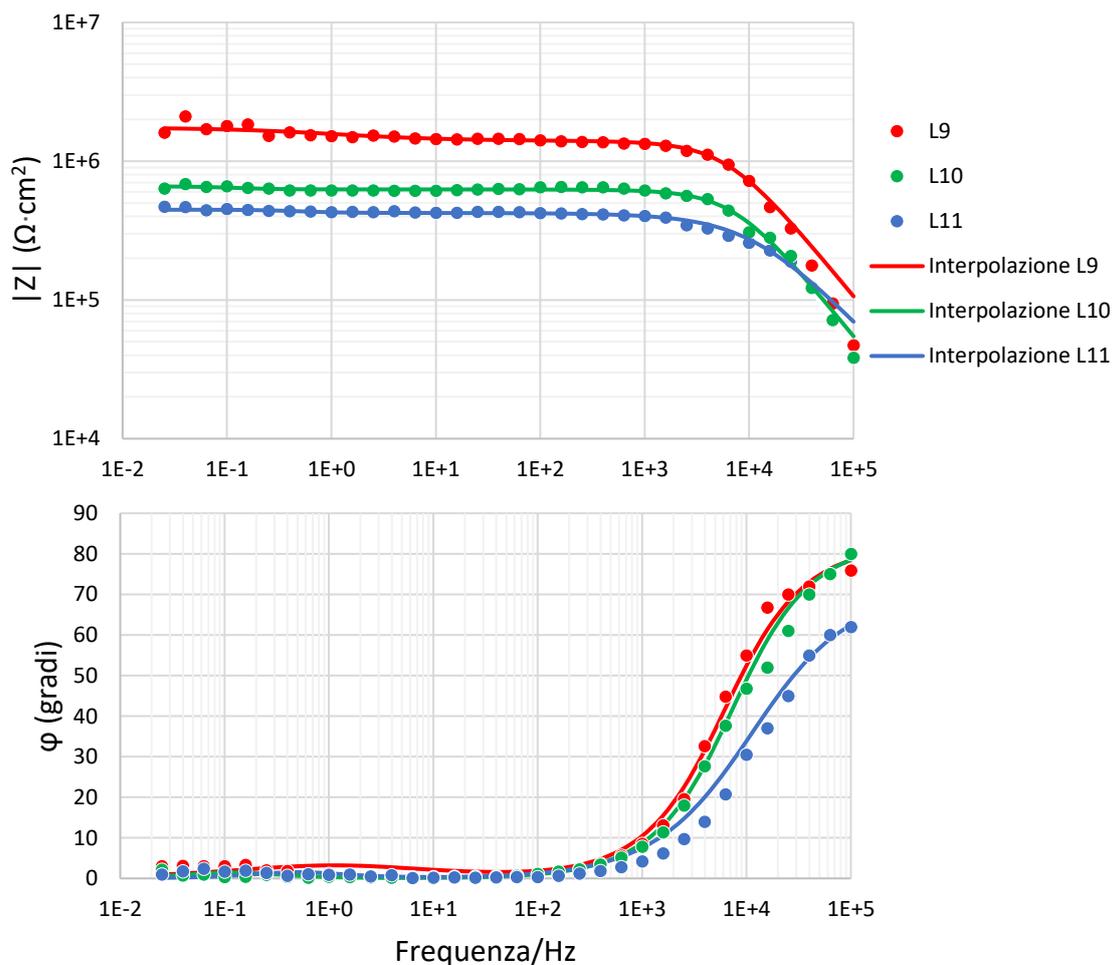


Figura 7.7 Diagrammi di Bode per i punti L9, L10, L11.

Tabella 7.5 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per i punti di analisi L9, L10, L11.

	L9	L10	L11
Componente	Valore	Valore	Valore
R_s	$10^2 \Omega$	$10^2 \Omega$	$10^2 \Omega$
R_p	$3.50 \cdot 10^5 \Omega$	$3.27 \cdot 10^4 \Omega$	$2.31 \cdot 10^4 \Omega$
R_{ct}	$1.40 \cdot 10^6 \Omega$	$6.26 \cdot 10^5 \Omega$	$4.24 \cdot 10^5 \Omega$
C_c	$4.23 \cdot 10^{-11}$	$7.37 \cdot 10^{-11}$	$3.28 \cdot 10^{-10}$
α_1	$9.22 \cdot 10^{-1}$	$9.29 \cdot 10^{-1}$	$7.96 \cdot 10^{-1}$
C_{dl}	$1.02 \cdot 10^{-6}$	$4.18 \cdot 10^{-5}$	$1.41 \cdot 10^{-5}$
α_2	$5.92 \cdot 10^{-1}$	$9.94 \cdot 10^{-1}$	1

7.1.4 Lamiera 7

I punti di analisi su questa lamiera sono 2 e per semplicità sono mostrati nello stesso grafico di Bode (*Figura 7.8*). Analizzando l'andamento del grafico per il punto "L12" si può riscontrare come per le basse frequenze il comportamento del sistema sia prevalentemente resistivo, con valori modesti di resistenza. L'angolo di fase alle basse frequenze suggerisce la presenza di fenomeni diffusivi che portano ad un'impedenza elevata, circa $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$. Questo è indice del fatto che lo strato di corrosione formatosi sia abbastanza compatto. Il secondo punto di analisi sulla "Lamiera 7" (L13) presenta grafici di modulo e fase molto simile a "L9", cioè un andamento che porta rapidamente ad un plateau con elevati valori d'impedenza (maggiore di $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$) ed una fase con valore 0° , dalle medie alle basse frequenze. Si ipotizza la presenza di una patina spessa e protettiva, ma ricoperta da uno strato di ossido conduttivo, motivo di tale andamento.

Analizzando i valori degli elementi circuitali raccolti in tabella 7.6, è possibile notare come il punto "L12" presenti un valore dell'esponente α_1 che si avvicina a 0,5, e resistenza (R_p) molto bassa, valori caratterizzanti una patina compatta e protettiva, ma ancora in fase di crescita. L'interfaccia metallo-elettrolita mostra un valore di R_{ct} elevato e la presenza dell'elemento di Warburg consente di ipotizzare la presenza di fenomeni diffusivi, giustificati anche dall'angolo dello spettro della fase alle basse frequenze.

Il punto L13 mostra esponente del componente riferito alla patina C_c che tende a 0, indice di un comportamento tipo resistore, che unito ad un elevato valore di R_p indica la presenza di una patina di corrosione più spessa rispetto al punto precedente. Per quanto riguarda l'interfaccia metallo-elettrolita il valore dell'esponente α_2 porta C_{dl} ad assumere comportamento prettamente di tipo capacitivo, con un R_{ct} elevato, ma dato il bassissimo valore di C_{dl} questa cella può essere trascurata, si considera quindi solo il circuito riferito al rivestimento, un circuito R-C in parallelo tipico dei metalli rivestiti.

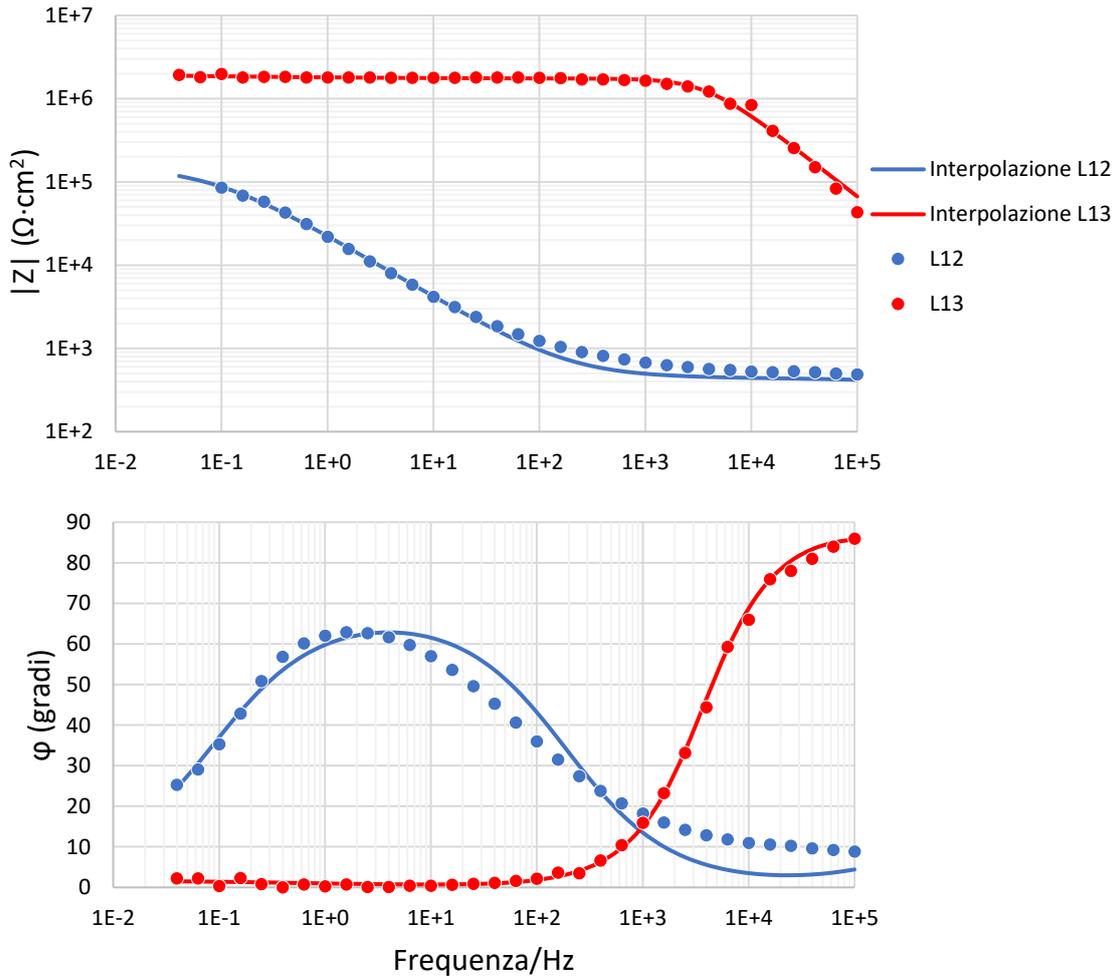


Figura 7.8 Diagrammi di Bode per i punti L12 ed L13.

Tabella 7.6 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per i punti di analisi L12 ed L13.

L12		L13	
Componente	Valore	Componente	Valore
R_s	$10^2 \Omega$	R_s	$10^2 \Omega$
R_p	$3.39 \cdot 10^2 \Omega$	R_p	$4.02 \cdot 10^5 \Omega$
R_{ct}	$1.53 \cdot 10^5 \Omega$	R_{ct}	$1.73 \cdot 10^6 \Omega$
W	$8.90 \cdot 10^{-4} 1/\Omega$	C_c	$6.11 \cdot 10^{-6}$
C_c	$1.52 \cdot 10^{-7}$	α_1	$3.22 \cdot 10^{-1}$
α_1	$6.43 \cdot 10^{-1}$	C_{dl}	$2.55 \cdot 10^{-11}$
C_{dl}	$3 \cdot 10^{-5}$	α_2	$9.96 \cdot 10^{-1}$
α_2	$7.60 \cdot 10^{-1}$		

7.1.5 Profilato 1

Sul primo dei 5 profilati analizzati sono individuati due punti, uno posto sulla faccia frontale, denominato "PF1", ed uno sulla faccia interna, denominato "PI1". I grafici di Bode per quanto riguarda il modulo dell'impedenza in questo caso sono praticamente sovrapposti, con valori di picco intermedi tra 10^5 e $10^6 \Omega \cdot \text{cm}^2$ (Figura 7.9). Mentre la situazione è differente per il valore assunto dall'angolo dalla fase alle basse frequenze, che evidenzia la presenza di fenomeni diffusivi per la patina sulla faccia interna. Si può quindi concludere che entrambe le patine siano protettive, ma quella sulla faccia frontale, proprio grazie ad una maggiore esposizione, sia più spessa e più attiva.

Entrambe le curve sono state interpolate utilizzando il circuito elettrico mostrato in figura 7.3. Analizzando i valori degli elementi circuitali riferiti alle patine (Tabella 7.7) si nota come R_p risulti essere maggiore di un ordine di grandezza per il punto "PF1" rispetto al punto "PI1". L'esponente α_1 per "PF1" tende a 0,5, cioè il CPE mostra comportamento simile ad un elemento di Warburg, mentre per "PI1" risulta essere simile ad un condensatore, dato che l'esponente di C_c tende ad 1.

I componenti riferiti all'interfaccia metallo-elettrolita presentano comportamenti opposti rispetto ai precedenti, in quanto la faccia interna del profilato mostra un esponente di C_{dl} (α_2) inferiore a 0,5, mentre il CPE per la patina frontale ha esponente che tende ad un condensatore. I valori di R_{ct} aumentano di un ordine di grandezza tra "PI1" e "PF1".

Tutto ciò indica che la patina sviluppatasi sulla faccia frontale sia più spessa, ma meno compatta, rispetto a quella sulla faccia interna e che presenti fenomeni diffusivi più marcati. La patina meno esposta quindi risulta essere più sottile e compatta rispetto alla precedente, ma in uno stadio intermedio di sviluppo.

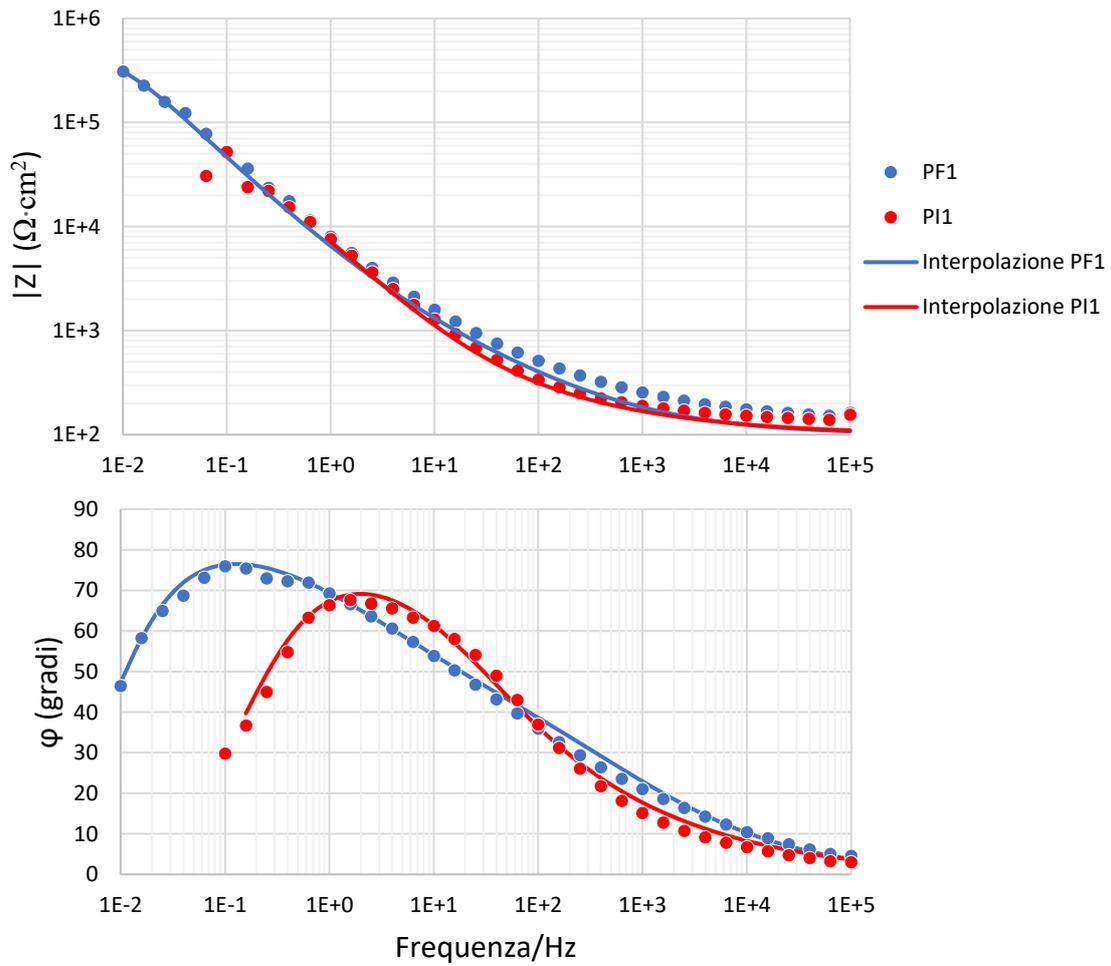


Figura 7.9 Diagrammi di Bode per i punti PF1 e PI1.

Tabella 7.7 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per i punti di analisi PF1 e PI1.

	PF1	PI1
Componente	Valore	Valore
R_s	$10^2 \Omega$	$10^2 \Omega$
R_p	$1.56 \cdot 10^5 \Omega$	$1.23 \cdot 10^3 \Omega$
R_{ct}	$4.40 \cdot 10^5 \Omega$	$3.72 \cdot 10^4 \Omega$
W	$1.47 \cdot 10^{-3} 1/\Omega$	$7.86 \cdot 10^{-5} 1/\Omega$
C_c	$1.42 \cdot 10^{-4}$	$2.65 \cdot 10^{-5}$
α_1	$4.91 \cdot 10^{-1}$	$9.15 \cdot 10^{-1}$
C_{dl}	$3.95 \cdot 10^{-5}$	$4.37 \cdot 10^{-4}$
α_2	$9.84 \cdot 10^{-1}$	$3.93 \cdot 10^{-1}$

7.1.6 Profilato 2

Il grafico di Bode per il punto P2 (*Figura 7.10*) mostra un'impedenza leggermente inferiore rispetto a quelle sin qui analizzate ed il valore raggiunto dall'angolo della fase alle basse frequenze mostra la presenza di fenomeni diffusivi di modesta entità. La patina formata dalla colatura d'acqua su questo profilato risulta quindi essere non spessa e mediamente protettiva, indice di un non corretto alternarsi dei cicli di bagnatura-asciugatura.

I valori suggeriti dal software per i componenti del circuito elettrico equivalente (*Figura 7.3*), mostrati in tabella 7.8, vanno a confermare ciò che è stato detto pocanzi. Per i componenti riferiti alla patina R_p presenta valore modesto e l'esponente di C_c (α_1), poco più alto di 0,5, conferma quindi la presenza di una patina scarsamente protettiva e poco sviluppata, con fenomeni diffusivi all'interno.

Analizzando i valori per i componenti riferiti all'interfaccia metallo-elettrolita si evidenzia come l'esponente di C_{dl} (α_2) presenti un valore intermedio tra un condensatore ed un Warburg che, unito alla presenza dell'elemento di Warburg ed un R_{ct} modesto, confermano la presenza di fenomeni diffusivi indicanti che la patina fino ad ora non ha subito una crescita ottimale e che ha bisogno di ulteriori cicli di bagnatura- asciugatura per ultimare il proprio sviluppo.

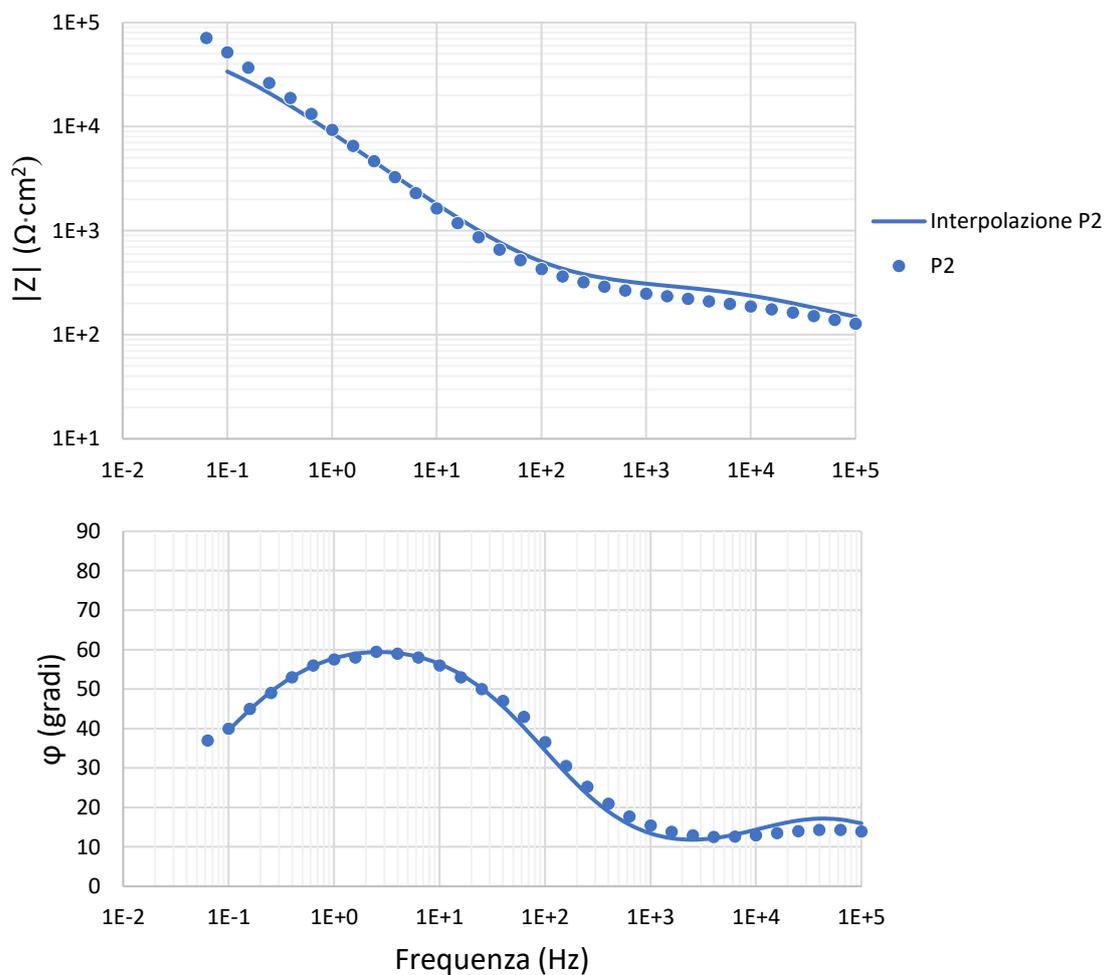


Figura 7.10 Grafici di Bode per del punto P2 situato sul profilato 2.

Tabella 7.8 Valori degli elementi circuitali del modello ottenuti per il punto di analisi P2

Componente	Valore
R_s	$10^2 \Omega$
R_p	$1.95 \cdot 10^2 \Omega$
R_{ct}	$6.55 \cdot 10^4 \Omega$
W	$3.42 \cdot 10^{-4} 1/\Omega$
C_c	$2.90 \cdot 10^{-6}$
α_1	$6.35 \cdot 10^{-1}$
C_{dl}	$2.85 \cdot 10^{-5}$
α_2	$7.35 \cdot 10^{-1}$

7.1.7 Profilato 3, 4 e 5

Gli ultimi tre profilati analizzati mostrano un andamento dei grafici di Bode molto simili tra loro (Figura 7.11). Essi si riferiscono ai punti di analisi “P3”, “P4” e “P5”, patine che presentano la medesima colorazione rosso-bruna. In particolare è possibile notare un andamento di fase che assume il valore di 0° , già a partire dalle alte frequenze, e modulo d’impedenza che raggiunge un plateau che conduce a valori elevati (maggiore di $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$) per i punti “P4” e “P5”, con “P4” mostrante un valore di $|Z|$ leggermente superiore a “P5”. Per quanto riguarda “P3”, anch’esso mostra per la curva del modulo d’impedenza il raggiungimento di un plateau, ma con valore che si avvicina a $10^5 \Omega \cdot \text{cm}^2$, cioè inferiore agli altri due. L’unica diversità riscontrata nella fase risulta essere l’andamento alle basse frequenze, in quanto per il punto “P3” si ha un valore di fase di circa 0° per tutto il tratto delle basse frequenze, mentre per “P4” e “P5” la fase subisce un incremento fino a raggiungere 30° . Tale fenomeno potrebbe essere legato alla superficie della patina che per “P3” appare al tatto granulosa, mentre per “P4” e “P5” liscia, quindi dovuta ad un’interazione elettrochimica differente nei due casi. Nel complesso i grafici mostrano la presenza di patine protettive e compatte, con elevati valori del modulo d’impedenza e comportamento resistivo. L’andamento degli spettri suggerisce inoltre la presenza di un sottile strato di ossido conduttivo in superficie.

Il circuito elettrico utilizzato per le misure in questi punti è quello mostrato in figura 7.2. Analizziamo ora i valori attribuiti dal software ai singoli elementi del circuito, raccolti in tabella 7.9. I componenti riferiti alla patina presentano, per punti “P4” e “P5”, un valore elevato di R_p . Il valore dello stesso componente risulta essere più modesto per “P3”, indice del fatto che le patine sono più spesse nei primi due casi rispetto a quest’ultimo. C_c ha esponente α_1 tendente ad 1 per “P3” e “P5”, cioè comportamento del CPE tendente ad un condensatore, mentre è intermedio tra un condensatore ed un elemento di Warburg per “P4”.

I componenti riferiti all’interfaccia patina-elettrolita mostrano tutti valori dell’esponente di C_{dl} tendente ad 1, ma con valori del CPE trascurabili in tutti i casi, e R_{ct} molto elevati per “P4” e “P5”, indice che qualcosa potrebbe aver falsato le misure. Nel complesso comunque i sistemi possono essere descritti efficacemente da un circuito RC in parallelo, che descrive tipicamente i metalli rivestiti.

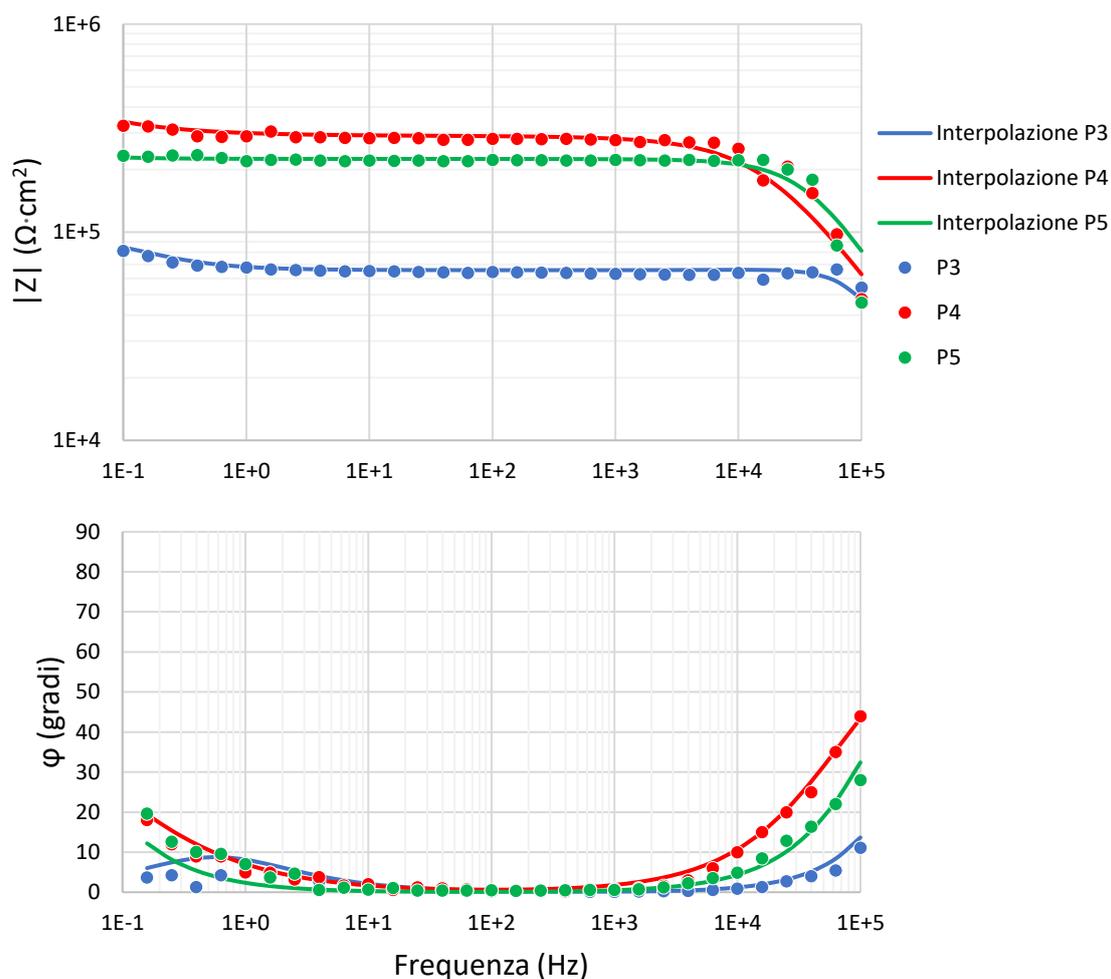


Figura 7.11 Diagrammi di Bode degli spettri d'impedenza e fase per i profilati 3,4 e 5 rispettivamente nei punti "P3", "P4" e "P5".

Tabella 7.9 Valori assegnati dal software ai vari elementi circuitali per i punti di analisi "P3", "P4" e "P5".

	P3	P4	P5
Componenti	Valore	Valore	Valore
R_s	$10^2 \Omega$	$10^2 \Omega$	$10^2 \Omega$
R_p	$3.38 \cdot 10^4 \Omega$	$2.90 \cdot 10^5 \Omega$	$2.25 \cdot 10^5 \Omega$
R_{ct}	$6.56 \cdot 10^4 \Omega$	$2.87 \cdot 10^7 \Omega$	$1.52 \cdot 10^7 \Omega$
C_c	$3.95 \cdot 10^{-5}$	$1.65 \cdot 10^{-5}$	$7.05 \cdot 10^{-5}$
α_1	$8.13 \cdot 10^{-1}$	$6.59 \cdot 10^{-1}$	$9.17 \cdot 10^{-1}$
C_{dl}	$1.13 \cdot 10^{-11}$	$2.66 \cdot 10^{-10}$	$3.75 \cdot 10^{-11}$
α_2	1	$8.17 \cdot 10^{-1}$	$9.44 \cdot 10^{-1}$

7.2 Spettroscopia Raman

7.2.1 Analisi degli spettri registrati in situ

Le analisi Raman svolte in situ sono state effettuate su tre patine poste su laminati differenti, più precisamente sulla “Lamiera 1”, “Lamiera 6” e “Lamiera 7”. Lo spettro Raman della patina presente sulla “Lamiera 1” (Figura 7.12) evidenzia la presenza di picchi riferiti sia ad idrossidi che ossidi ferrosi. In particolare sono presenti i picchi caratteristici dell’Ematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) a 245 e 1315 cm^{-1} , della Magnetite (Fe_3O_4) a circa 670 cm^{-1} , della Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$) a 380 cm^{-1} e Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$) a 245 cm^{-1} . I prodotti di corrosione presenti e le intensità relative suggeriscono che la patina si trova ancora in uno stadio intermedio del suo processo di sviluppo, ciò potrebbe essere causato dal punto in cui è situata la lamiera che non consente un’ottimale esposizione del manufatto agli agenti atmosferici.

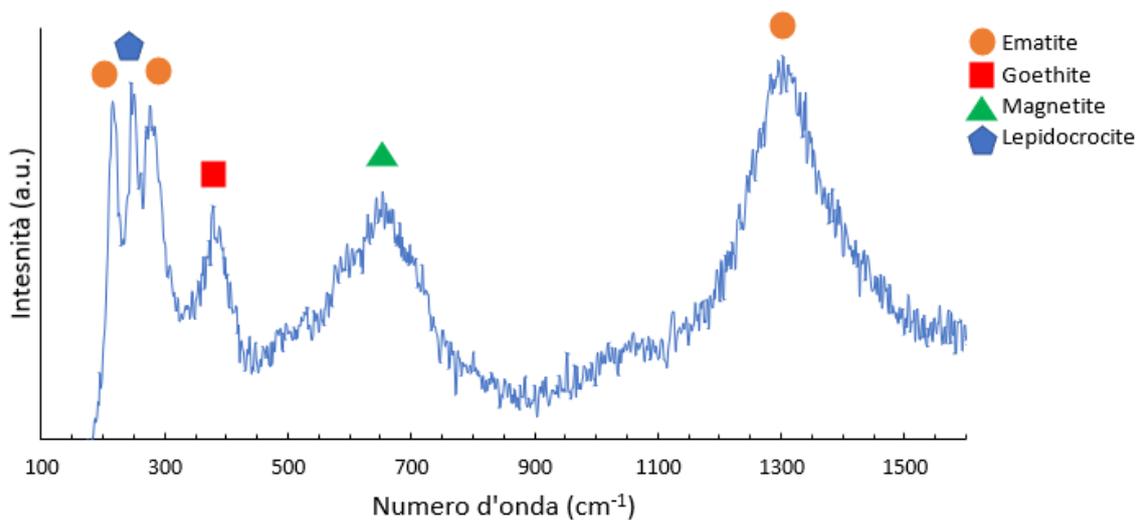


Figura 7.12 Spettro Raman del punti di analisi “L1”.

Sulla patina presente sulla “Lamiera 6” lo spettro Raman mostra i picchi caratteristici appartenenti alla Goethite ($\alpha\text{-FeOOH}$), a circa 380 cm^{-1} , ed Ematite ($\alpha\text{-Fe}_2\text{O}_3$) e Magnetite (Fe_3O_4), posti rispettivamente a circa 220, 280 e 1315 cm^{-1} per l’Ematite e 690 cm^{-1} e per la Magnetite. Gli elementi individuati e le intensità relative sono indice di uno stadio di corrosione avanzato, in quanto i picchi di Ematite e Magnetite sono preponderanti rispetto agli altri. (Figura 7.13).

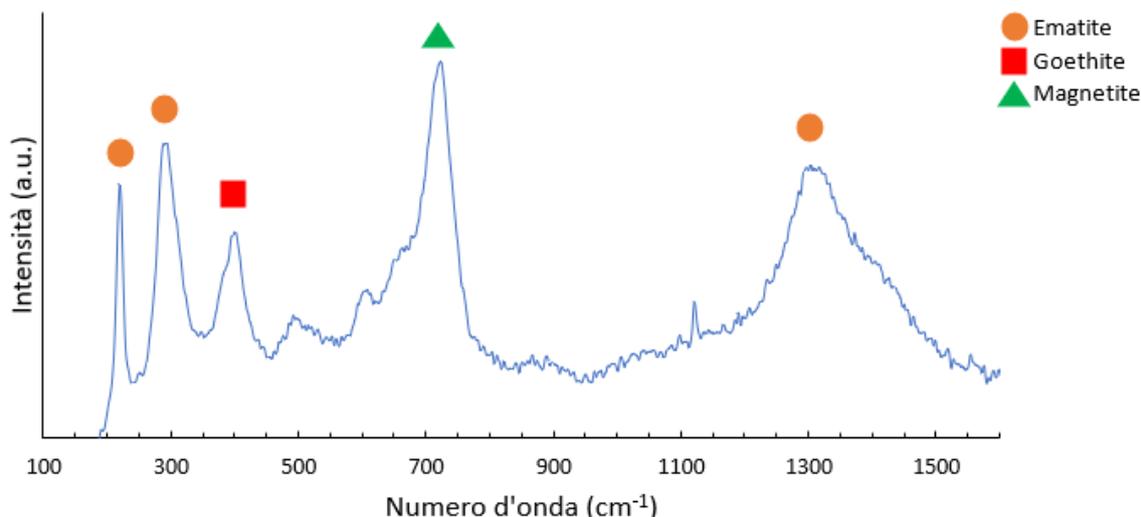


Figura 7.13 Spettro Raman del punto di analisi "L11".

Dallo spettro Raman della patina della "Lamiera 7" si evidenziano i picchi caratteristici che si riferiscono ad idrossidi ferrosi, Goethite (α -FeOOH) e Lepidocrocite (γ -FeOOH), posti circa a 380 e 245 cm^{-1} , e ad ossidi ferrosi (α -Fe₂O₃ e Fe₃O₄), posti a circa 220 e 1315 cm^{-1} per l'Ematite ed a circa 680 cm^{-1} per la Magnetite (Figura 7.14). I picchi appartenenti all'Ematite, molto intensi, suggeriscono che si è in presenza di uno stadio di corrosione avanzato, ma la presenza di Lepidocrocite indica una crescita non avvenuta nel modo corretto.

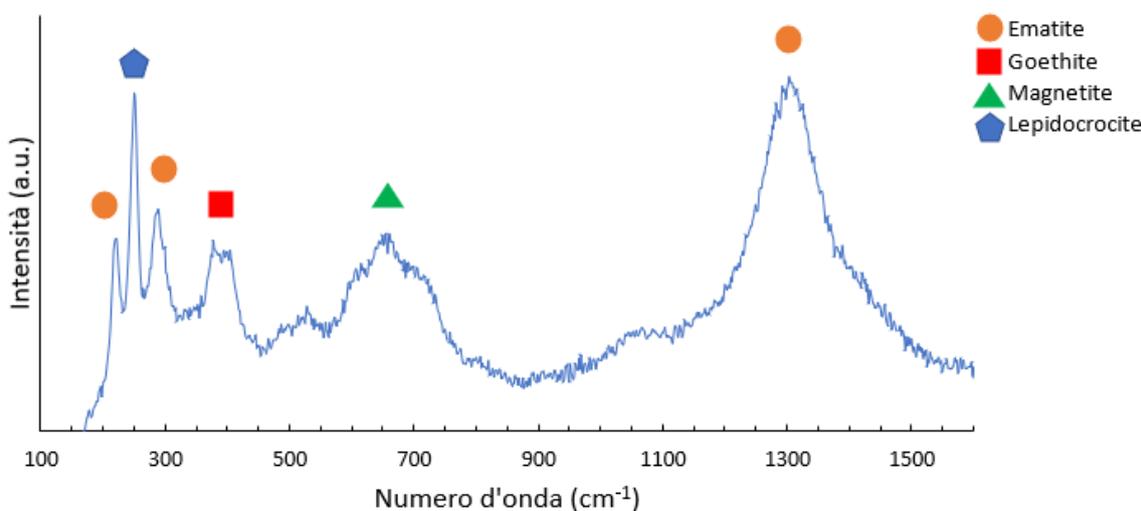


Figura 7.14 Spettro Raman del punto di analisi "L12".

7.2.2 Analisi della lamiera distaccata

I campioni sotto forma di polvere analizzati mostrano la presenza di picchi appartenenti sia ad idrossidi che ossidi ferrosi, l'intensità dei picchi di tali elementi sono simili per i 4 campioni, tuttavia ciascuno spettro mostra alcune caratteristiche che lo differenziano dagli altri:

- lo spettro Raman del campione A mostra picchi appartenenti ad Ematite, posti circa a 300 e 1315 cm^{-1} , Goethite a 400 cm^{-1} , Magnetite a 670 cm^{-1} e Lepidocrocite a 245 cm^{-1} . Fatta eccezione per la Goethite, le intensità relative delle altre fasi mineralogiche sono comparabili tra loro (Figura 7.15).

- lo spettro Raman del campione B è praticamente sovrapponibile al precedente. È importante sottolineare la maggiore intensità relativa del picco caratteristico della Lepidocrocite a 245 cm^{-1} (Figura 7.16).
- lo spettro Raman del campione C purtroppo non consente di effettuare una distinzione di picchi a bassi numeri d'onda, poiché il segnale raccolto è molto rumoroso. Sono stati individuati solamente i picchi di Ematite e Magnetite, posti rispettivamente a 1315 e 680 cm^{-1} (Figura 7.17).
- lo spettro Raman del campione D mostra picchi riconducibili alla presenza di Ematite e Magnetite, a 1315 e 680 cm^{-1} , Goethite a 400 cm^{-1} e compare un picco, di intensità relativa minore rispetto ai precedenti, appartenente alla Lepidocrocite a circa 245 cm^{-1} (Figura 7.18).

Le analisi effettuate sui campioni sotto forma di polveri hanno mostrato la presenza di fasi mineralogiche appartenenti ad una patina che sembrerebbe non aver ancora ultimato il suo sviluppo, si è quindi deciso di analizzare anche i due campioni massivi, su entrambi i lati, per verificare questa prima ipotesi. Le figure 7.19 e 7.20 mostrano gli spettri fronte e retro dei campioni 1A e 1B. Le analisi hanno evidenziato la presenza sia di idrossidi ferrosi (Goethite, e Lepidocrocite), che di ossidi ferrosi (Ematite, Magnetite) con la differenza che il lato frontale mostra una preponderante presenza di Lepidocrocite ed Ematite, mentre le intensità relative si invertono nel lato a contatto con il laminato, in cui le intensità di Goethite e Magnetite sono più significative. Da tutto ciò risulta chiaro come la patina superficialmente contenga ancora composti appartenenti ad uno stadio intermedio di sviluppo, evidenziati dalla massiccia presenza di Lepidocrocite, mentre in profondità, nella zona adiacente all'interfaccia patina-laminato, prevale la presenza di prodotti di corrosione come la Goethite che indica l'inizio di una fase di compattazione propria di queste patine. Tuttavia la patina prelevata si è distaccata naturalmente dal proprio laminato, questo suggerisce che non ha subito uno sviluppo tale da renderla abbastanza compatta da mantenerla adesa al laminato. L'ipotesi principale di questo comportamento può essere legata alla posizione del manufatto, il quale non ha garantito il susseguirsi di idonei cicli di bagnatura-asciugatura tali da rendere la patina ben compatta ed adesa.

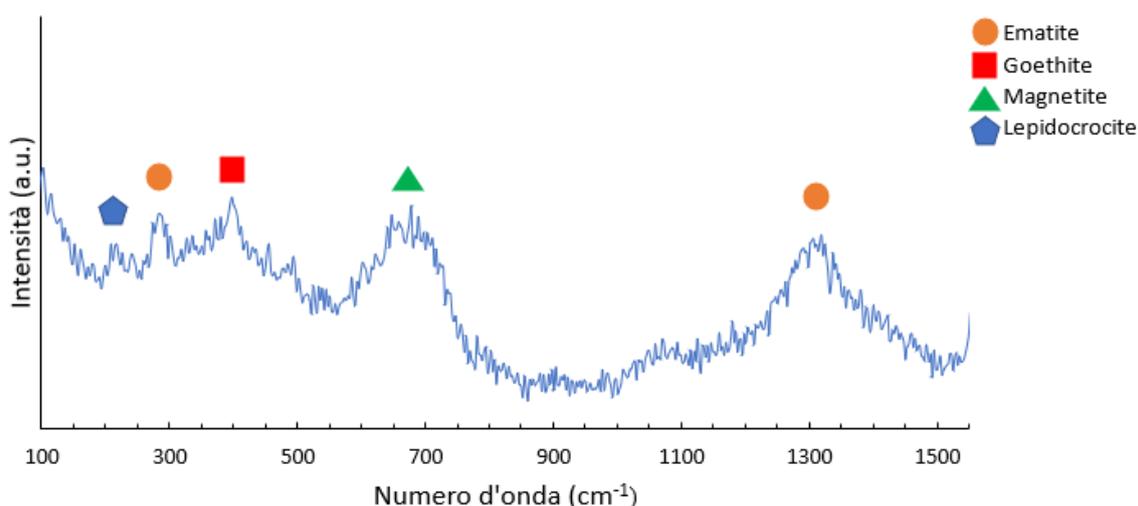


Figura 7.15 Spettro Raman del campione in forma di polveri A.

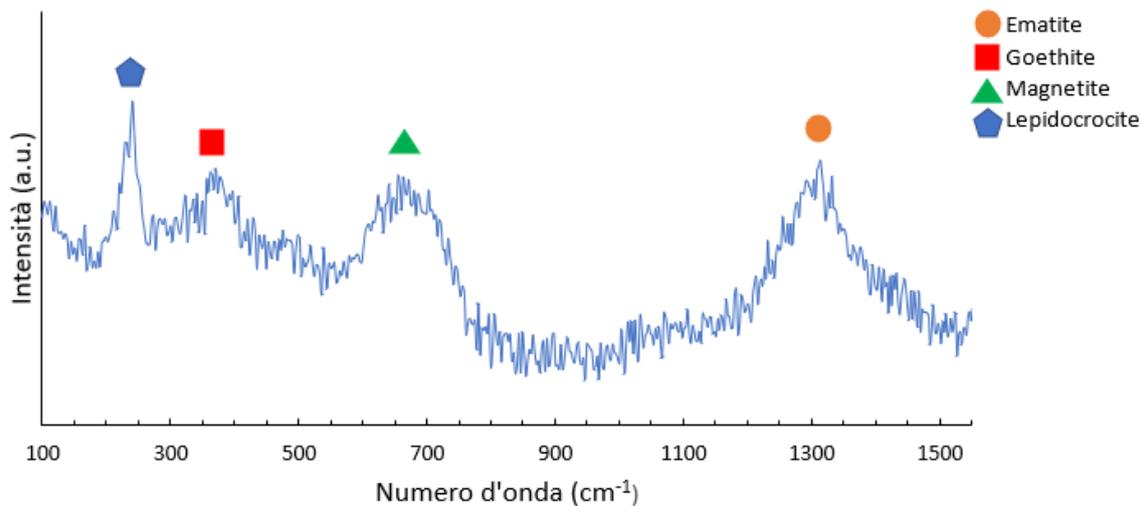


Figura 7.16 Spettro Raman del campione in forma di polveri B

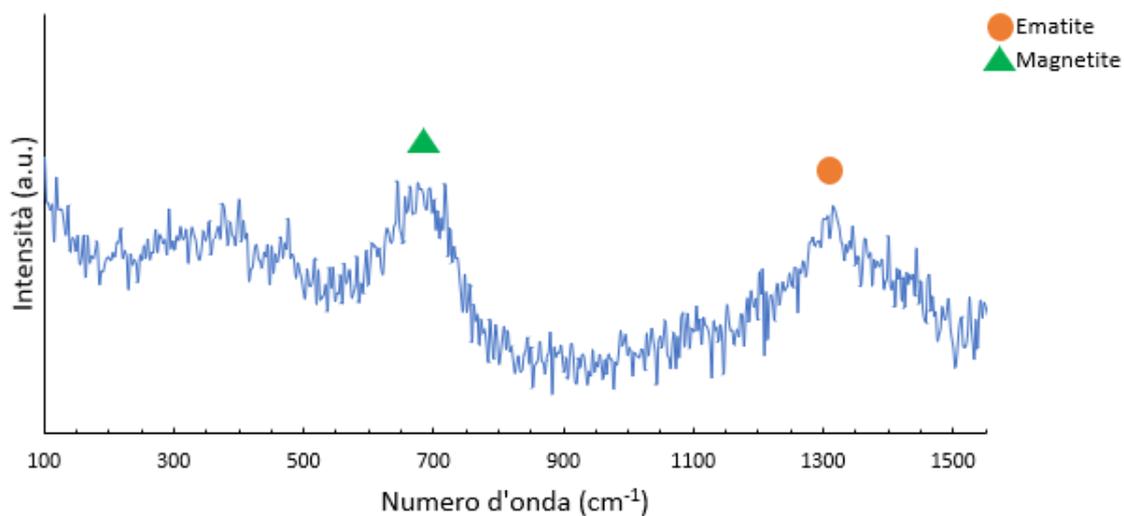


Figura 7.17 Spettro Raman del campione in forma di polveri C.

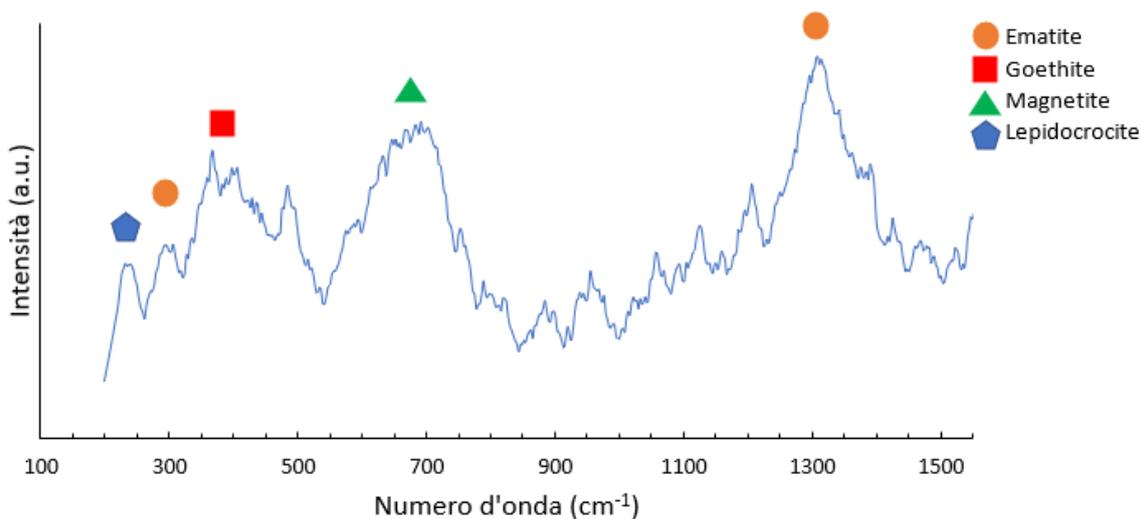


Figura 7.18 Spettro Raman del campione in forma di polveri D.

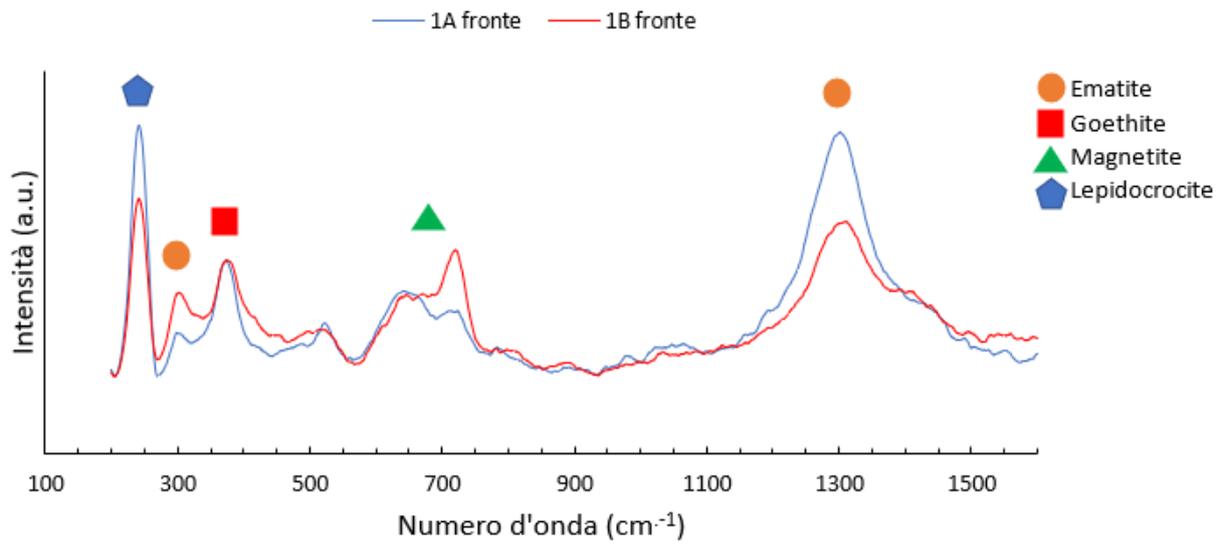


Figura 7.19 Spettro Raman della faccia frontale dei campioni in forma massiva 1A e 1B.

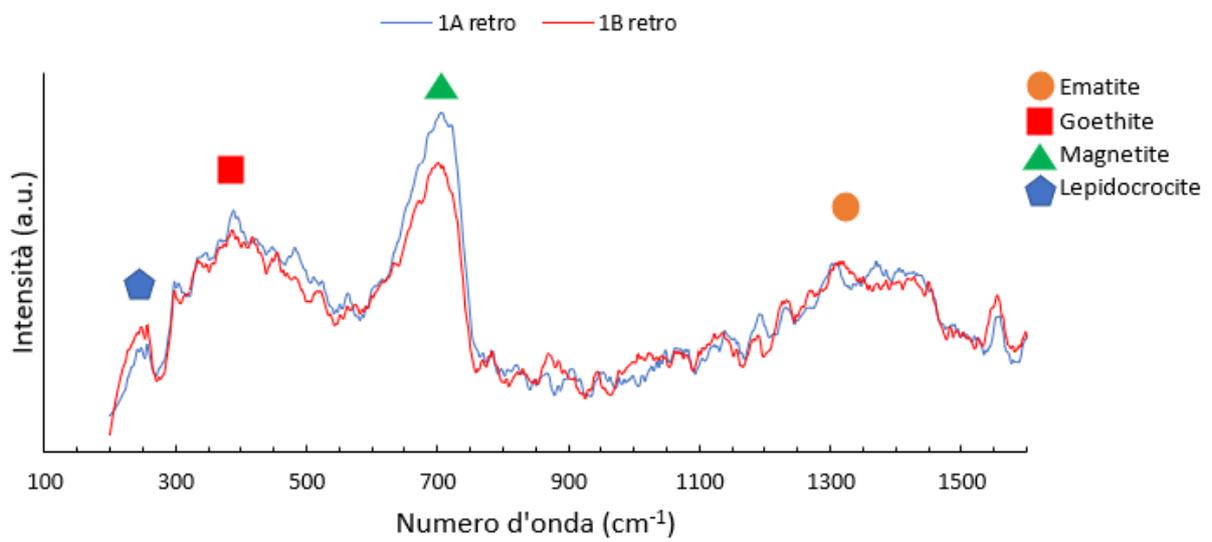


Figura 7.20 Spettro Raman dei campioni in forma massiva 1A e 1B capovolti.

7.3 XRD

La tecnica di diffrazione di raggi X è stata utilizzata con lo scopo di identificare le fasi mineralogiche presenti nei campioni di patina di corrosione prelevati dalla “Casa degli Alberi”. I diffrattogrammi ottenuti sui quattro campioni ridotti in polvere (*Figura 7.21, 7.22, 7.23, 7.24*) sono caratterizzati dalla presenza di picchi di diffrazione con la stessa posizione angolare. Questo indica la presenza dello stesso tipo di fasi mineralogiche identificate come Ematite (Fe_2O_3), Magnetite (Fe_3O_4) e Lepidocrocite ($\gamma\text{-FeOOH}$). Come descritto in precedenza, queste fasi sono generalmente i costituenti delle patatine di corrosione degli acciai CorTen. La loro identificazione è stata possibile attraverso un confronto con i diffrattogrammi dei singoli ossidi ed idrossidi presenti in letteratura e nel database del software *HighScore Plus*.

Il risultato ottenuto è ulteriormente confermato sia dal colore della patina, che rispecchia quello dei composti individuati, che dallo stadio di avanzamento del fenomeno. Infatti, come mostrano i dati presenti in letteratura, per stadi avanzati di corrosione in un ambiente urbano, gli idrossidi reagiscono con il ferro presente in soluzione durante la fase bagnata e con l’ossigeno durante la fase di asciugatura per formare superficialmente Ematite (Fe_2O_3) e Magnetite (Fe_3O_4) [21].

Leggermente diverso appare l’output dell’analisi del campione 1A, cioè quello in forma massiva, nel quale compaiono, oltre che i picchi caratteristici dei tre ossidi sopra citati, quattro picchi di diffrazione molto intensi e stretti, caratteristici dell’alluminio (*Figura 7.25*). L’apparizione di questo elemento potrebbe essere legata al fatto che il campione massivo fosse così sottile da consentire ai raggi X di passarvi attraverso ed interagire con la molletta costituente il porta-campione. Le posizioni dei picchi più importanti di questi spettri sono state tabulate per facilitarne l’individuazione (*Tabella 7.10, 7.11*).

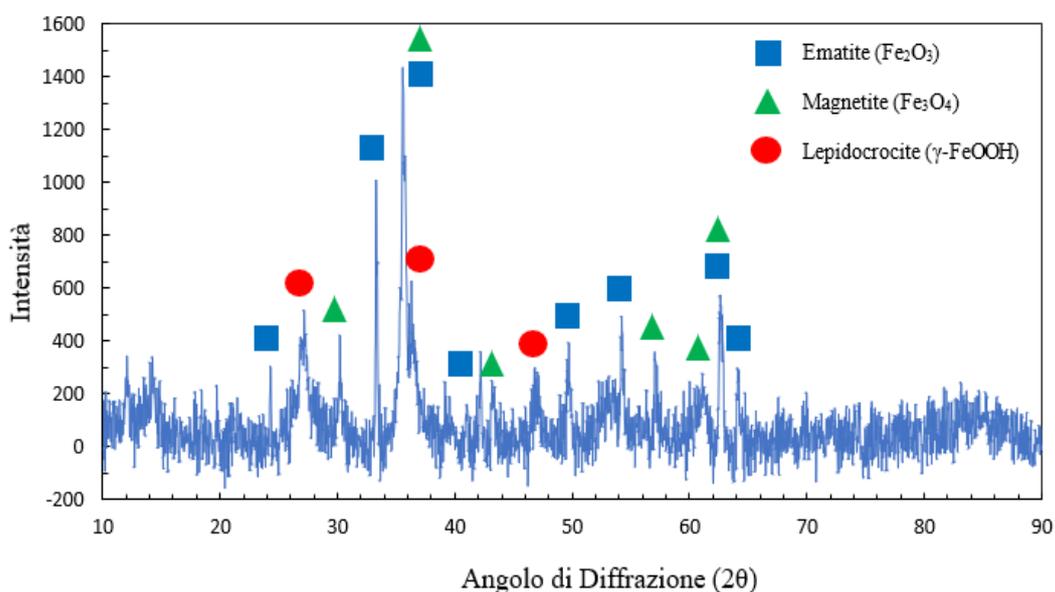


Figura 7.21 Diffrattogramma da raggi X del campione in forma di polveri A.

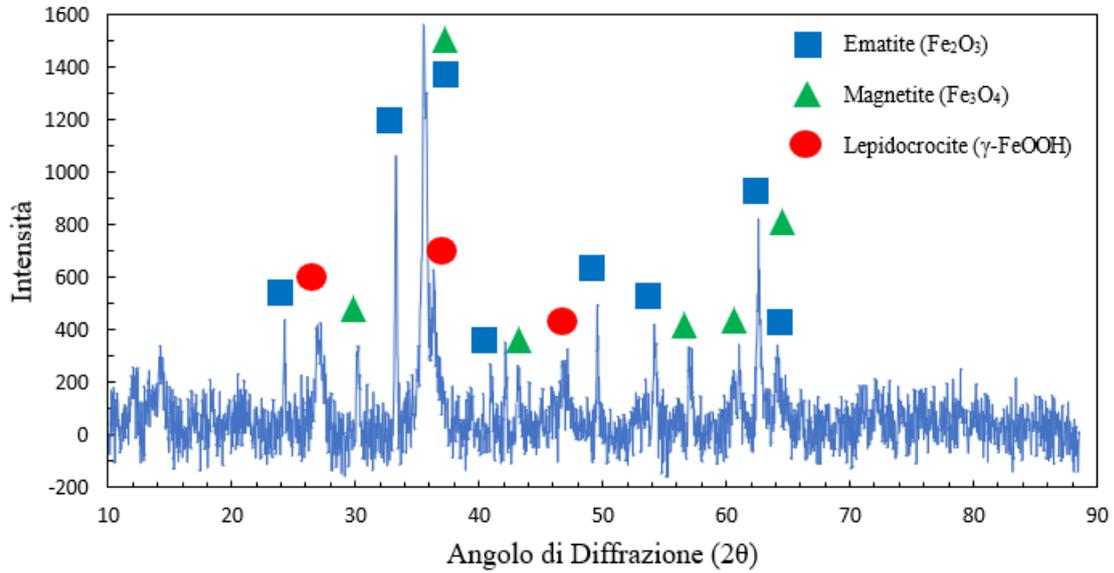


Figura 7.22 *Diffratogramma da raggi X del campione in forma di polveri B.*

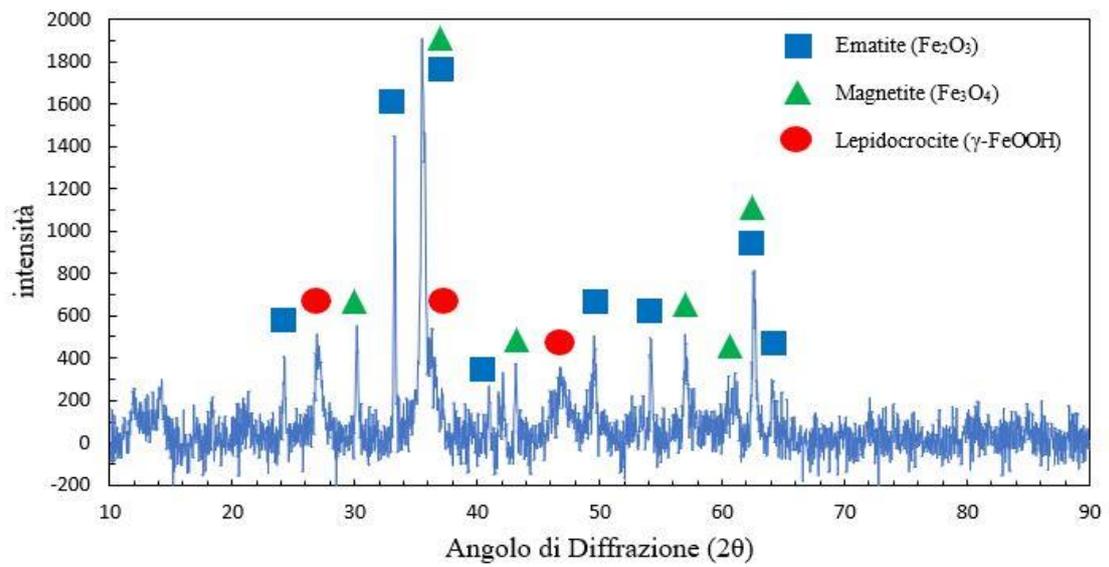


Figura 7.23 *Diffratogramma da raggi X del campione in forma di polveri C.*

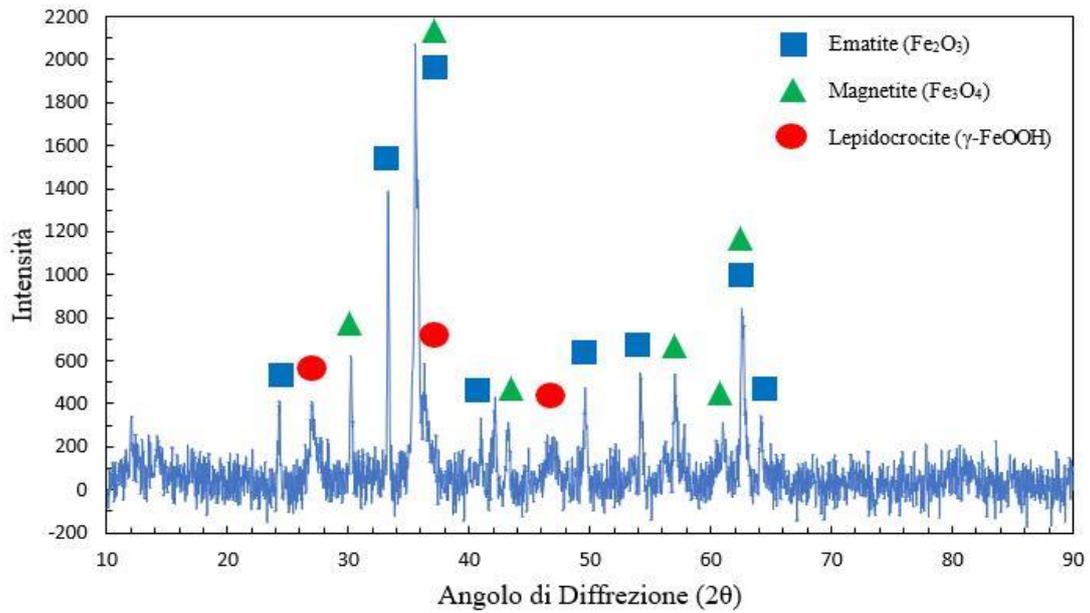


Figura 7.24 *Diffratogramma da raggi X del campione in forma di polveri D.*

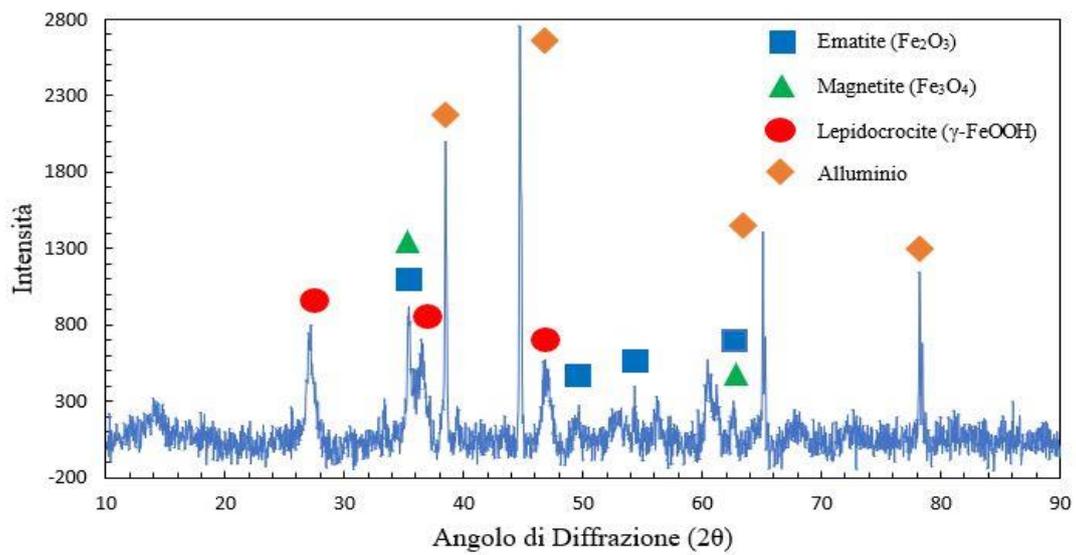


Figura 7.25 *Diffratogramma da raggi X del campione in forma massiva 1A.*

Tabella 7.10 Posizione picchi di diffrazione ed elementi ai quali appartengono per analisi XRD dei campioni A, B, C e D.

Numero	Picchi (2 θ)	Ematite	Magnetite	Lepidocrocite	Alluminio
1°	27			X	
2°	35,25	X	X		
3°	38,4			X	
4°	39,4				X
5°	44,7				X
6°	47			X	
7°	49,7	X			
8°	54,3	X			
9°	62,6	X	X		
10°	65				X
11°	79,3				X

Tabella 7.11 Numero e posizione dei picchi di diffrazione ed elementi ai quali essi appartengono per analisi XRD del campione 1A.

Numero	Picchi (2 θ)	Ematite	Magnetite	Lepidocrocite
1°	24,2	X		
2°	27			X
3°	30,2		X	
4°	33,25	X		
5°	35,5	X	X	
6°	36,2			X
7°	40,9	X		
8°	43,20		X	
9°	47,2			X
10°	49,6	X		
11°	54,17	X		
12°	57		X	
13°	61		X	
14°	62,6	X	X	
15°	64,3	X		

7.4 Discussione

In questo capitolo verranno confrontati i risultati ottenuti grazie le diverse tecniche precedentemente esposte prendendo in considerazione anche i valori di resistenza al trasferimento di carica (R_{ct}) tra le diversi punti di analisi (Tabella 7.12). È possibile fare un'analisi di tipo temporale solo per il punto di misura "L1" sulla "Lamiera 1", in quanto solo in questo caso le misure del 2016 ed il 2018 sono state efficacemente interpolate dai circuiti equivalenti presenti in figura 7.2 e 7.3. Quindi per gli altri punti verrà effettuata una comparazione tra le patine basandosi sull'ambiente nel quale sono situate. Per semplicità si riportano di seguito le immagini indicanti la locazione dei diversi punti (Figura 7.26, 7.27).

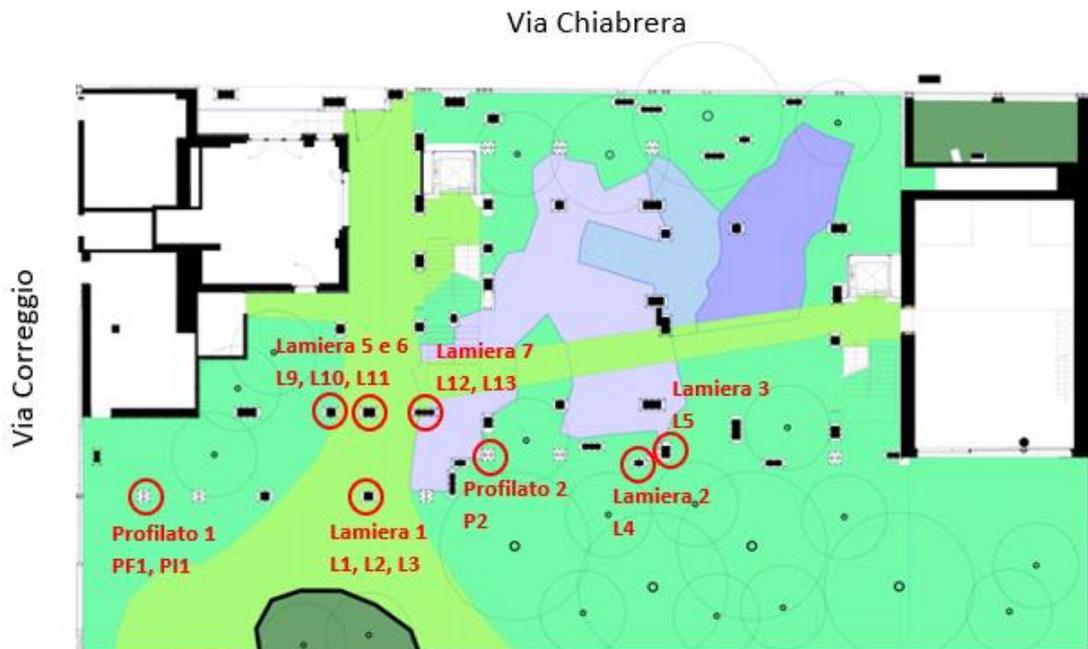


Figura 7.26 Particolare di pianta del piano terra del complesso 25 Verde con elementi analizzati con EIS (in rosso), tratta e modificata da [37].

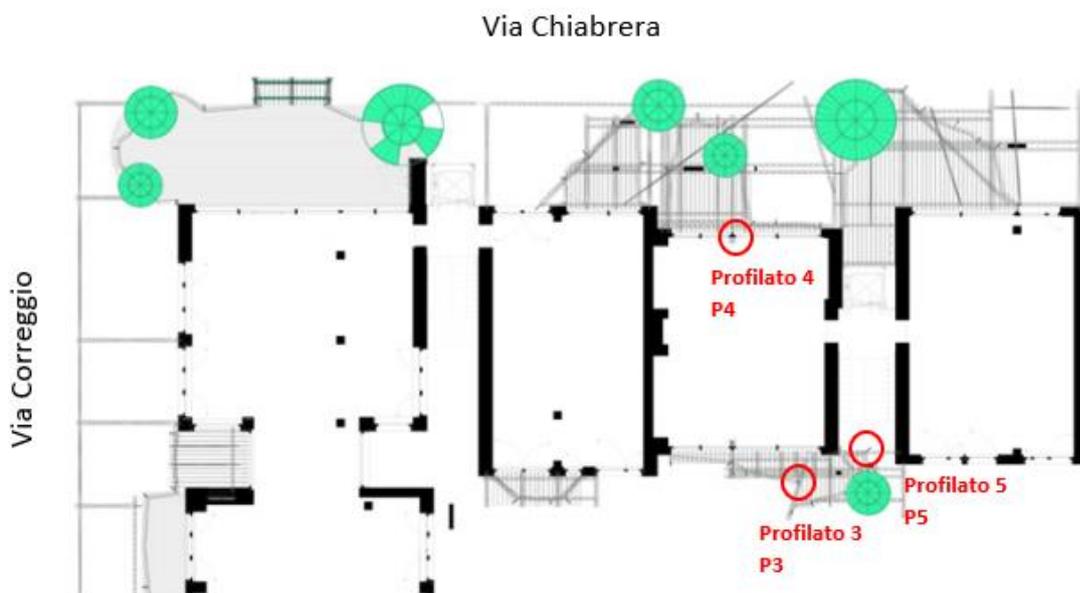


Figura 7.27 Particolare di pianta del 5° piano del complesso 25 Verde con elementi analizzati con EIS (in rosso), tratta e modificata da [37].

Il punto “L1” è posto su di una lamiera situata al piano terra in una zona poco esposta agli agenti atmosferici. La patina analizzata nel 2016 mostrava una colorazione più chiara rispetto all’analisi condotta due anni dopo. Ci si aspetta che la patina quindi abbia aumentato il suo spessore e la sua compattezza progredendo nel processo evolutivo e mutando verso un comportamento sempre più capacitivo. I valori di R_{ct} confermano quanto supposto, in quanto il valore di questo parametro è aumentato di un ordine di grandezza nel corso del tempo. Tuttavia la patina non sembra aver ancora ultimato il suo sviluppo, come mostrano i grafici di Bode, i quali indicano la presenza di uno strato di corrosione non ancora totalmente capacitivo che mostra la presenza di fenomeni diffusivi. Un’ulteriore conferma si ha consultando lo spettro Raman per questo punto, registrato nel 2018. I prodotti di corrosione individuati e le intensità relative suggeriscono che la patina si trova ancora in uno stadio intermedio del suo processo di sviluppo, ciò potrebbe essere causato dal punto in cui è situata la lamiera che non consente un’ottimale esposizione del manufatto agli agenti atmosferici.

È possibili individuare 3 differenti condizioni di esposizione agli agenti atmosferici per i laminati ed i profilati:

- poco/per nulla esposti;
- parzialmente esposti, situati in zone limitrofe alle vasche d’acqua e alla vegetazione;
- Esposti completamente.

Punti di misura posti in condizioni simili, cioè non esposti agli agenti atmosferici sono:

- “L3” posto sulla “Lamiera 1”;
- “L9”, “L10” e “L11” posti rispettivamente sulle “Lamiere 5 e 6”;
- “PF1” e “PI1” sul “Profilato 1”
- “P4” sul “Profilato 4”.

Le superfici di questi punti di analisi non sono simili e si differenziano principalmente in due gruppi, di colore arancione-rosso granulosa (L9, L11, PF1) e più scura e liscia (L3, L10, PI1, P4). Ci si aspetterebbe che le patine più scure e lisce siano protettive e compatte, con un valore di R_c più elevato rispetto alle altre e che mostrino tutte comportamento capacitivo come “L3”, invece sono presenti sostanziali differenze, sia per quando riguarda R_{ct} che l’andamento del grafico di Bode. I punti di misura “L10” ed “P4” mostrano un valore di R_{ct} abbastanza elevato, ma un andamento di Bode che subito raggiunge un plateau per modulo d’impedenza e la fase (0°), indicanti una patina completamente resistiva. La spiegazione potrebbe essere legata al fatto che sulle loro superfici i cicli di bagnatura-asciugatura non si siano svolti in modo regolare, a causa della loro posizione, e questo abbia portato la formazione di patine molto sottili e protettive, con superficialmente uno strato di ossido conduttivo, motivo dell’andamento dei grafici di Bode. Il punto “PI1” mostra anch’esso comportamento resistivo, ma senza la caduta di fase a partire dalle alte frequenze e basso valore di R_{ct} , indice della presenza di una patina differente dalle precedenti, sopra la quale sembra essere assente lo strato di ossido conduttivo.

Anche le patine arancione-rosso granulose hanno un andamento degli spettri misurati diverso da quello che ci si aspettava, cioè uguale a quello mostrato dal punto “PF1”. Esso mostra un valore di R_{ct} modesto e dell’angolo della fase (45°) indicante la presenza di fenomeni diffusivi, il tutto indica la presenza di una patina ancora in fase di sviluppo e poco compatta. Tuttavia, le misure “L9” ed “L11” mostrano valore di R_{ct} elevato e la presenza di una patina completamente resistiva come nel punto “L10”.

L'analisi XRD condotta in laboratorio ha confermato la presenza di fasi mineralogiche indicanti che lo strato di ruggine rosso-arancione in queste zone poco esposte non ha subito un processo di crescita omogeneo per l'ottenimento di una spessa patina protettiva, anzi la lastra analizzata si è distaccata naturalmente dal laminato, indice di scarsa adesione. Le analisi Raman sui campioni hanno mostrato la presenza ossidi ed idrossidi ferrosi presenti tipicamente in queste patine, in particolare di Lepidocrocite (γ -FeOOH), fase mineralogica appartenente agli stadi primordiali del processo di crescita, in cui possiede un ruolo da protagonista.

Invece la spettroscopia Raman effettuata sulla "Lamiera 6" ha confermato l'ipotesi della presenza di uno strato di ossido conduttivo superficiale, che può essere imputato alla considerevole intensità relativa dei picchi corrispondenti all'Ematite, ritenuta responsabile dei fenomeni precedentemente enunciati.

I punti posti in zone più esposte delle precedenti, cioè situati nei pressi delle vasche d'acqua e della vegetazione del complesso, sono "P2" sul "Profilato 2", "P5" sul "Profilato 5" ed "L12" e "L13" sulla "Lamiera 7". Tutti queste patine hanno in comune il fatto di trovarsi in zone più umide rispetto alle precedenti, e questo causa ovviamente un non omogeneo alternarsi delle fasi di bagnatura-asciugatura. I punti di misura "P2" e "P5" sono posti su evidenti colature d'acqua che hanno portato alla formazione di striature arancioni sui profilati. Tra i due però solo "P2" si trova vicino ad una vasca d'acqua ed è quello che presenta basso R_{ct} e diagrammi di Bode come quelli che ci si aspettava, cioè mostranti comportamento tendente ad un resistore con presenza di fenomeni diffusivi dati dal valore dell'angolo della fase registrato alle basse frequenze. Invece "P5", mostrando anch'esso modesto valore di R_{ct} , ha andamento dei diagrammi di Bode rappresentativi di una patina completamente resistiva come accadeva per il punto di misura "L10".

L'unico laminato analizzato inserito in questo gruppo è la "Lamiera 7" su cui sono individuati i punti "L12", su di una patina poco adesa ed arancione, ed "L13" su di patina di colore rosso scuro più compatta. In questo caso la patina più scura ha valore di R_{ct} maggiore di un ordine di grandezza rispetto a quella chiara, indice di uno spessore e compattezza maggiori rispetto a quest'ultima. I grafici di Bode per questi punti mostrano come la presenza di umidità non abbia consentito alle patine di crescere in modo compatto e di completare il processo evolutivo, considerazione avvalorata anche dalla loro colorazione e dalla loro compattezza. Per il punto "L12" si denota la presenza di fenomeni diffusivi confermando lo stato di sviluppo precedentemente supposto, invece per il punto "L13" si suppone l'esistenza di un sottile strato di ossido conduttivo superficiale, la cui presenza è già stata accennata per alcuni punti analizzati in precedenza.

Infine alla terza categoria appartengono le lamiere ed i profilati completamente esposti. Ad essa appartengono la "Lamiera 4" posta sul tetto, ed il "Profilato 3". La colorazione di queste patine è rosso-bruna ed appaiono compatte e granulose, indice di uno sviluppo avanzato, ma non ancora ultimato. Date le caratteristiche e la posizione favorevole allo svolgimento del processo di crescita, ci si aspetta che queste patine si rivelino le più attive dal punto di vista elettrochimico, mostrano comportamento capacitivo, e con elevati valori di R_{ct} . Invece i punti di misura "L6" e "P3" mostrano comportamento completamente resistivo, con valori simili quelli visti in precedenza, e rispettivamente valore di R_{ct} modesto nel secondo caso rispetto al primo. Le patine sono quindi protettive e compatte e l'andamento degli spettri suggerisce anche in questo caso la presenza di uno strato di ossido conduttivo. Il punto di misura "L7" invece mostra la presenza di modesti fenomeni diffusivi ed un valore del modulo d'impedenza minore rispetto al punto di misura sullo stesso laminato "L6". La spiegazione potrebbe essere data dallo sviluppo della patina, più arretrata in questo secondo punto.

Tabella 7.12 Valore del componente R_{ct} suggerito dal software Iviium per tutti i punti di analisi presentati in questo lavoro di tesi.

Punto di analisi	R_{ct}
L1 2016	$9.29 \cdot 10^4 \Omega$
L1 2018	$8.46 \cdot 10^5 \Omega$
L3a	$4.11 \cdot 10^7 \Omega$
L6c	$4.65 \cdot 10^6 \Omega$
L7c	$8.29 \cdot 10^4 \Omega$
L9a	$1.40 \cdot 10^6 \Omega$
L10a	$6.26 \cdot 10^5 \Omega$
L11a	$4.24 \cdot 10^5 \Omega$
L12b	$1.53 \cdot 10^5 \Omega$
L13b	$1.73 \cdot 10^6 \Omega$
PF1a	$4.40 \cdot 10^5 \Omega$
PI1a	$3.72 \cdot 10^4 \Omega$
P2b	$6.55 \cdot 10^4 \Omega$
P3c	$6.56 \cdot 10^4 \Omega$
P4a	$2.87 \cdot 10^7 \Omega$
P5b	$1.52 \cdot 10^7 \Omega$

8. Conclusioni

Lo scopo di questo lavoro di tesi è stato quello di analizzare le patine di corrosione create su alcuni laminati e profilati in CorTen utilizzati per la realizzazione del complesso abitativo 25 Verde.

L'acciaio COR-TEN fa parte della categoria degli acciai basso legati definiti patinabili, in quanto in grado di autoprotgersi dalla corrosione, mediante la formazione di una patina superficiale compatta passivante costituita dagli ossidi dei suoi elementi di lega, tale film varia di tonalità col passare del tempo, solitamente ha una colorazione bruna.

Mediante tecnica EIS si sono effettuate le differenti misure d'impedenza di queste patine nel 2016 e 2018. I fenomeni di corrosione in ambiente urbano per tutti i manufatti, sono caratterizzati da diverso grado di esposizione agli agenti atmosferici ed alla vicinanza a zone ricche di umidità. Le misure effettuate sono state interpolate mediante l'utilizzo di un software per ricercare circuiti elettrici equivalenti che meglio rappresentassero lo stato reale delle patine analizzate. Le interpolazioni avvenute con successo sono state svolte mediante l'utilizzo di due differenti circuiti elettrici, in base alla presenza o meno di una più importate attività elettrochimica mostrata dalle patine. La correlazione ricercata tra la colorazione delle patine e il grado di esposizione ha portato a risultati differenti da quelli sperati per quanto riguarda in particolare i punti di misura totalmente esposti. Le patine, benché appaiano spesse, ben compatte e molto protettive, mostrano un comportamento resistivo.

Lo stesso comportamento si è riscontrato anche per alcune delle patine poste su manufatti poco esposti o limitrofi a zone ricche di umidità, ma con la differenza che le prime in questo secondo caso appaiono sottili, di colorazione scura e con valori del modulo d'impedenza simili ai precedenti; mentre le seconde appaiono ricoperte da una patina arancione e poco adesa al manufatto.

Dall'andamento degli spettri EIS di questi punti meno esposti di colorazione scura si evidenzia la presenza di un sottile strato di ossido conduttivo, non poroso, che risulta essere protettivo nei confronti del substrato metallico. Tale fase mineralogica, a seguito di analisi Raman svolte in situ, si presuppone essere Ematite. Tale composto sembrerebbe essere presente anche sulle patine più spesse e compatte presenti sui manufatti completamente esposti.

Invece le analisi effettuate su di una lastra distaccata hanno mostrato che le patine chiare e poco adese, dato il non ottimale susseguirsi dei cicli di bagnatura-asciugatura, sono costituite da ossidi ed idrossidi ferrosi le cui intensità relative suggeriscono che il processo di crescita si trova ancora agli stadi iniziali.

Le misure di impedenza si rivelano efficaci nel caratterizzare in modo non distruttivo le patine generate per interazione con l'atmosfera sull'acciaio CORTEN.

Bibliografia

- [1] International Organization for Standardization, "ISO 8044, Corrosion of metals and alloys - Basic terms and definitions," Geneva, 2015.
- [2] E. Angelini and S. Grassini, Materiale di studio del corso "Corrosione e protezione dei materiali", Laurea Magistrale in Ingegneria dei Materiali, Politecnico di Torino, 2018-2019.
- [3] B. N. Popov, "Evaluation of corrosion," in "Corrosion Principles and Solved Problems", Amsterdam, Elsevier, 2015, pp. 1-26.
- [4] Z. Ahmad, "Evaluation of Corrosion," in Principles of Corrosion Engineering and Corrosion Control, Oxford, Butterworth-Heinemann, 2006, pp. 57-118.
- [5] S. Oesch, "The effect of SO₂, NO₂, NO and O₃ on the corrosion of unalloyed carbon steel and weathering steel - The results of laboratory exposures," Corros. Sci., vol. 38, no. 8, pp. 1357-1368, 1996.
- [6] British Standard BS EN ISO 9223, Corrosion of metals and alloys - Corrosivity of atmospheres - Classification, determination and estimation, London, 2015.
- [7] C. Leygraf, I. Odneval Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, A Conceptual Picture of Atmospheric Corrosion, in "Atmospheric Corrosion, 2nd Edition", Hoboken, New Jersey: John Wiley & Sons, 2016, pp. 7-20.
- [8] "www.quintocb.altervista.org," [Online].
- [9] W. F. Smith, Materiali Metallici, in "Scienza e Tecnologia dei Materiali", Milano: McGraw-Hill Libri Italia srl, 1995, pp. 273-359.
- [10] American Society for Metals, Microstructure, Processing and Properties of Steels, in "ASM Handbook, Volume 1, Properties and Selection: Irons, Steels, and High-Performance Alloys", ASM International, 1990.
- [11] American Society of Metals, Introduction to Methods of Corrosion Protection, in "ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection", ASM International, 2003.
- [12] American Society for Metals, Introduction to Corrosion Resistance of Bulk Materials, in "ASM Handbook, Volume 13A, Corrosion: Fundamentals, Testing, and Protection", ASM International, 2003.
- [13] M. Morcillo, B. Chico, I. Diaz, H. Cano and D. De la Fuente, "Atmospheric corrosion data of weathering steels. A review," pp. 6-24, 2013.
- [14] "www.nipplesteel.com," [Online].
- [15] E. Tripp, "Material Handbook," 1942.
- [16] "<https://misfitsarchitecture.com/2013/05/26/cor-ten-steel/>," [Online].
- [17] "<https://constructalia.arcelormittal.com/>," [Online].
- [18] E. Angelini, S. Grassini, M. Parvis and F. Zucchini, "An in situ investigation of the corrosion behaviour of a weathering steel work of art, Surface and Interface Analysis," pp. 942-946, 2012.

- [19] J. Aramendia, L. Gomez-Nubla, D. Vega, A. Sanz Lòpez de Heredia, A. Garcia Ibanez de Opakua and J. M. Madariaga, "The conservation of weathering steel sculptures, a comparative study of Chillida's sculptures exposed in Bilbao," 2011.
- [20] T. Misawa, T. Kyuno, W. Suetaka and S. Shimodaira, The mechanism of atmospheric rusting and the effect of Cu and P on the rust formation of low alloy steels, vol. 11, 1971, pp. 35-48.
- [21] M. Morcillo, I. Diaz, B. Chico, B. Cano and D. De la Fuente, Weathering steels: From empirical development to scientific design. A review, 2014.
- [22] G. Caprio, Gli acciai inossidabili, Hoepli, 2003.
- [23] X. Q. Cheng, Y. W. Tian, X. G. Li and C. Zhou, "Corrosion behavior of nickel-containing weathering steel in simulated marine atmospheric environment.," vol. 65, pp. 1033-1037, 2014.
- [24] H. E. Townsend, "Effects of Alloying Elements on the Corrosion of Steel in Industrial Atmospheres.," vol. 57, 2001, pp. 497-501.
- [25] M. Stratmann, "The Atmospheric Corrosion of Iron — A Discussion of the Physico-Chemical Fundamentals of this Omnipresent Corrosion Process," Berichte der Bunsengesellschaft, vol. 94, pp. 626-639, 1994.
- [26] R. Cornell and U. Schwertmann, The Iron Oxides: Structure, Properties, Reactions, Occurrences and Uses, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, 2003.
- [27] S. Hoerlé, F. Mazaudier, P. Dillmann and G. Santarini, "Advanced in understanding atmospheric corrosion of iron II. Mechanistic modelling of wet-dry cycles.," vol. 6, pp. 1431-1465, 2004.
- [28] C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tibald and T. Graedel, Advanced Stages of Corrosion, in "Atmospheric Corrosion, 2nd Edition, Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016, pp. 121-148.
- [29] T. Misawa, K. Asami, K. Hashimoto and S. Shimodaira, "The mechanism of atmospheric rusting and the protective amorphous rust on low alloy steel," Corrosion Science, vol. 4, pp. 279-289, 1974.
- [30] Y. Waseda and S. Suzuki, "Characterization of Rust Layers on a Plain-Carbon Steel and Weathering Steels Exposed to Industrial and Coastal Atmosphere for Years," in Characterization of Corrosion Products on Steel Surfaces, Berlin, Springer, 2006, pp. 159-197.
- [31] C. Leygraf, I. Odnevall Wallinder, J. Tidblad and T. Graedel, Corrosion in Outdoor Exposures, in "Atmospheric Corrosion, 2nd Edition", Chap. 8, Hoboken New Jersey: John Wiley & Sons, Inc., 2016, pp. 100-118.
- [32] "<http://www.cortensafe.it/2017/11/23/condominio-foresta-a-torino-bioarchitettura-acciaio-corten-ed-ecosostenibilita/>," [Online].
- [33] "Basics of Electrochemical Impedance Spectroscopy, www.gamry.com," [Online].
- [34] E. Cano, D. Lafuente and D. Bastidas, "Use of EIS for the evaluation of the protective properties of coatings for metallic cultural heritage," in J. Solid State Electrochem., 2010, pp. 381-391.

- [35] S. Grassini , E. Angelini, S. Corbellini, M. Parvis and F. Zucchi, "An in situ investigation of the corrosion behaviour of a weathering steel work of art," Surf. Interface Anal., vol. 8, pp. 942-946, 2012.
- [36] S. Grassini , E. Angelini, S. Corbellini , M. Parvis and F. Zucchi, "An EIS solution for the in situ characterisation of metallic heritage artefacts," in 1st International Conference on Metrology for Archaeology, Benevento, 2015.
- [37] A. Busetto, "Interazione di lungo periodo materiale-ambiente: il caso dei weathering steel nell'architettura urbana. Tesi di laurea triennale, Politecnico di Torino.," 2016.
- [38] "http://www.chimdocetinorganica.it/SITO_ESERCIZI/Complementi/COMP1/DIFFRAZIONE_RX.PDF," [Online].
- [39] "<https://www.doitpoms.ac.uk/tlplib/xray-diffraction/powder.php>," [Online].
- [40] M. Besli and K. Carron, "Introduction to Raman Spectroscopy," Metrohm.
- [41] "<https://bwttek.com/products/i-raman-plus/>," [Online].